

n-SiC 的电子拉曼散射及二级拉曼谱研究^{*}

韩 茹[†] 杨银堂 柴常春

(西安电子科技大学微电子学院, 宽禁带半导体材料与器件教育部重点实验室, 西安 710071)

(2007 年 8 月 6 日收到, 2007 年 9 月 27 日收到修改稿)

研究了利用离子注入法得到的掺氮 n-SiC 拉曼光谱. 理论线形分析表明, 与 4H-SiC 相比, 6H-SiC 中 LO 声子等离子体激元耦合模 (LOPC 模) 拉曼位移随自由载流子浓度变化较小. 514.5 nm 激发光下得到的电子拉曼散射光谱表明, k 位处由 $1s(A_1)$ 到 $1s(E)$ 的能谷轨道跃迁带来的拉曼谱 6H-SiC 中有四条, 4H-SiC 中有二条. 高频 630.3 及 635 cm^{-1} 处观察到的谱线被认为与深能级缺陷有关. 最后, 利用纤锌矿型结构二级拉曼散射选择定则指认了 6H-及 4H-SiC 二级拉曼谱.

关键词: 碳化硅, 电子拉曼散射, 轨道能谷分裂, 倍频谱

PACC: 7280J, 3220F

1. 引 言

近年来, 碳化硅 (SiC) 材料以其能够实现高功率、高温、高速器件的特点正日益在微电子领域体现其重要性, 成为当前半导体科学领域研究的热点. 半导体材料可靠的电学特性对器件制造中的工艺控制以及器件的退化研究十分重要. 光学方法作为一种非接触、无损伤的测量手段, 被广泛应用于半导体材料研究^[1-3]. 很多学者都研究了不同晶型 SiC 的拉曼特性^[4-7]: 一级拉曼谱、二级拉曼谱^[8], 并根据 LO 声子等离子体激元耦合模 (LOPC 模) 研究了材料的电学特性^[9,10].

本文通过拉曼散射光谱计算了掺氮 (N) 的 4H-及 6H-SiC 中两种电学特性参数, 分析了 N 施主在不等效施主位处的电子拉曼散射, 并利用纤锌矿型结构二级拉曼散射选择定则指认了其二级拉曼谱中的倍频谱及合频谱.

2. 实 验

实验使用的材料是从德国 SiCrystal AG 公司购买的单晶 4H-SiC (晶向偏离 $\{0001\}$ 面 8 度左右) 及 6H-SiC 体材料, 厚度均为 430 μm 左右, 导电类型为

掺氮的 n 型, Si 面抛光, 掺杂浓度分别为 4H-SiC: $8.0 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$, 6H-SiC: $5.0 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$. 为了研究 N 在 SiC 中的电子拉曼散射, 对 1[#] 及 2[#] 4H-SiC 样片利用离子注入形成 N 区. 经过离子注入模拟软件 TRIM 的仿真, 实际注入设计为三次, 注入的能量和剂量分别为

第一次注入: 离子注入能量 110 keV; 剂量: 1[#] $6.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, 2[#] $8.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$.

第二次注入: 离子注入能量 70 keV; 剂量: 1[#] $4.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, 2[#] $6.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$.

第三次注入: 离子注入能量 40 keV; 剂量: 1[#] $3.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$, 2[#] $6.0 \times 10^{13} \text{cm}^{-2}$.

两样片三次注入对应的束流强度分别为 0.4, 0.3 和 0.2 μA , 注入深度均为 0.179 μm , 总剂量为 1[#] 样片 $1.3 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 2[#] 样片 $2.0 \times 10^{14} \text{cm}^{-2}$, 设计浓度 = 总剂量/注入深度, 因此设计注入浓度分别为 1[#] 样片 $7.26 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 2[#] 样片 $1.12 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$. 退火设备采用中科院上海硅酸盐研究所的高温退火炉 (最高工作温度 $\geq 2200^\circ\text{C}$, 炉温均匀性: $\pm 5^\circ\text{C}$), 退火温度为 1600 $^\circ\text{C}$, 采用高纯氩气保护, 时间一个小时.

拉曼散射测量在英国 Renishaw 公司生产的 InVia 型显微激光拉曼光谱仪上进行, 激发光为 Ar^+ 激光的 514.5 nm 线, 激发功率为 20 mW, 聚焦后垂直样品表面入射. 测试在室温下进行, 扫描范围为

^{*} 国家部委预研资助项目 (批准号 51308030201) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: hr526@tom.com

100—2000 cm⁻¹,测试精度为 1 cm⁻¹.

3. 实验结果及分析

分别对原始 4H-SiC,6H-SiC 样片以及 1[#] 及 2[#] 4H-SiC 样片进行拉曼散射测量,实验得到的 SiC 一级拉曼谱如图 1 所示.就背散射几何而言,根据拉曼散射选择定则,理论计算得到的谱线^[11] 4H-SiC 为 10 条(3A₁ + 3E₁ + 4E₂) 6H-SiC 为 16 条(5A₁ + 5E₁ + 6E₂) 但实验后所观察到的谱线 4H-SiC 实际只有 6 条,6H-SiC 有 9 条(这主要是由于分光计不能够很精确的分离能量相近的模,且在背散射几何中实际观察不到 6H-SiC 的 E₁ 对称峰^[12]).由图可看出,一些拉曼峰在合适的掺杂浓度及激发光条件下发生了 Fano 共振,4H-SiC 中 200 cm⁻¹附近的拉曼峰就是一个典型的 Fano 共振的例子(由较宽的电子态和离散的声音态之间的交叠及干涉引起的不对称和扭曲).表 1 给出了掺 N 浓度为 5.0 × 10¹⁸ cm⁻³ 的 6H-SiC 及掺 N 浓度为 1.12 × 10¹⁹ cm⁻³ 的 2[#] 4H-SiC 在 514.5 nm 激发光下得到的 Raman 光谱(B₁ 模不具有拉曼活性).

3.1.SiC 电学参数的拉曼特性

利用非接触的拉曼光谱显微法能够测得半导体内的非均匀自由载流子浓度及迁移率.通过纵光学声子与自由载流子的集体运动模式——LOPC 模的光谱行为来提取这两种参数.

理论上 LOPC 模的线形由下式给出:

$$I = A(\omega) \text{Im}[-1/\epsilon_m(\omega)]. \tag{1}$$

本文采用修正的介电方程(m-CDF)^[10]

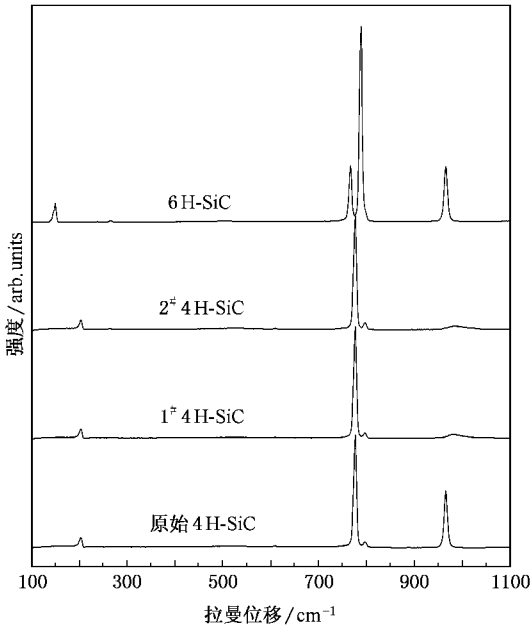
$$\epsilon_m(\omega) = \epsilon_\infty \left[\frac{\omega_L^2 - \omega^2 - i\Gamma_L\omega}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\Gamma_T\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right], \tag{2}$$


图 1 n-SiC 的 Raman 谱

$\omega_p = \sqrt{4\pi ne^2/(\epsilon_\infty m^*)}$, $\gamma = e/(m^* \mu)$, (3) 其中,ε_∞ 为高频介电常数;ω_T 及 ω_L 分别为 TO 与 LO 声子频率;ω_p 为等离子体激元频率;γ 为等离子体激元的阻尼常数;Γ_L,Γ_T 分别为 LO 与 TO 声子衰减系数;e,n,m^{*} 分别为电子电量,电子密度及电子有效质量;μ 为电子迁移率.A(ω)由文献[10]给出.将 ω_p,γ,Γ_L 作为拟合参数,利用理论公式(1)对 LOPC 谱峰进行拟合可以导出自由载流子浓度 n 及迁移率 μ,如(3)式.

掺杂浓度不同的 4H-SiC 样品的拉曼光谱(LOPC 谱)如图 2 所示,图中标出了由拟合数据导出的 n 及 μ 值(根据 SiC 中的载流子冻析效应,按照 25% 的离化率由 n 值计算可知 2[#] 样片的实际掺杂浓度为

表 1 SiC 拉曼峰对应的声子模及其简约波矢、对称性

分支	4H-SiC			6H-SiC			
	x = 0.0	x = 0.5	x = 1.0	x = 0.0	x = 0.33	x = 0.67	x = 1.0
LO	A ₁ 984.1 cm ⁻¹	B ₁	A ₁	A ₁ 964.8 cm ⁻¹	B ₁	A ₁ 885.6 cm ⁻¹	B ₁
TO	E ₁ 797.5 cm ⁻¹	E ₂ 776.2 cm ⁻¹	E ₁	E ₁	E ₂ 787.7 cm ⁻¹	E ₁	E ₂ 766.4 cm ⁻¹
LA	—	B ₁	A ₁ 608.6 cm ⁻¹	—	B ₁	A ₁ 504.1 cm ⁻¹ 512.5cm ⁻¹	B ₁
TA	—	E ₂ 202.2 cm ⁻¹	E ₁ 266.0 cm ⁻¹	—	E ₂ 149.5 cm ⁻¹	E ₁ 237.2 cm ⁻¹	E ₂ 265.1 cm ⁻¹

$1.028 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, 与设计浓度基本一致). 由图可看出 LOPC 谱随 n 的增大而展宽, 并向高频方向移动. 当 n 由 $5.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $2.57 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, LOPC 谱峰移动了 17.2 cm^{-1} (967.8 cm^{-1} 移动到 985.0 cm^{-1}). 而对 6H-SiC 来说, 较大的电子有效质量 ($m^* = 1.4 m_0$) 使其中等离子体激元频率 ω_p 相对较小, 进而使得 6H-SiC 中 LOPC 谱随载流子浓度变化较小. 由模拟可知, 当 n 也由 $5.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $2.57 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 时, 其 LOPC 谱峰只有 8.2 cm^{-1} 的波动 (966.9 cm^{-1} 移动到 975.1 cm^{-1}), 不到 4H-SiC 的 $1/2$, 示于图 3.

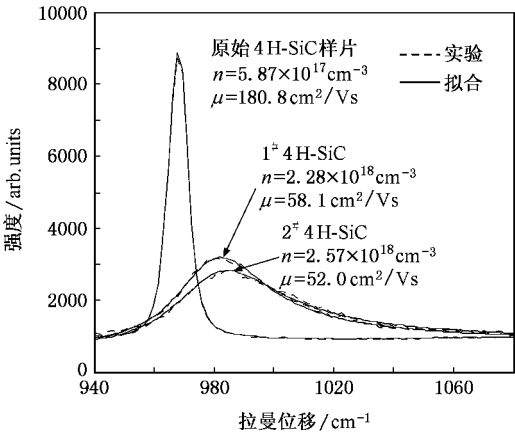


图2 不同掺杂浓度 4H-SiC 的 LOPC 谱

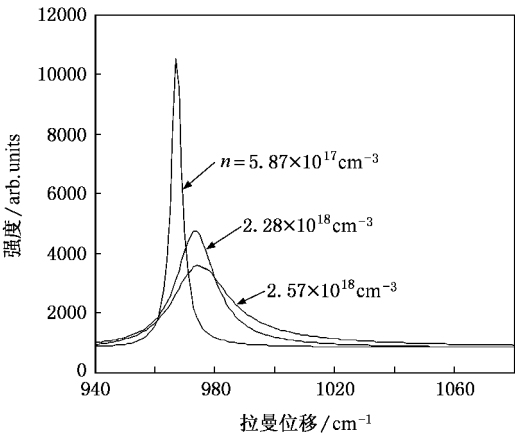


图3 不同掺杂浓度 6H-SiC 的 LOPC 谱

3.2.N 在 SiC 中的电子拉曼散射

声子拉曼散射能够研究有关材料结构方面的信息, 而电子拉曼散射能够确定电子能级子带间的电子跃迁. 两者的根本区别在于声子拉曼散射过程中

电子态不发生变化, 而电子拉曼散射前后电子态发生了变化. 本文仅关注 $1s$ 基态能谷分裂的电子拉曼信号.

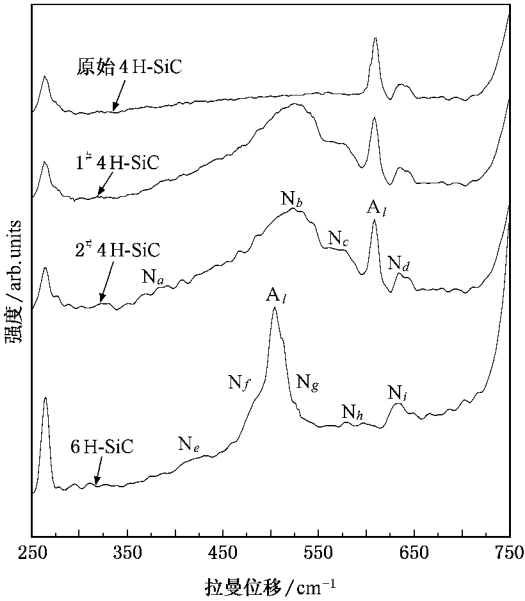


图4 N 在 SiC 中的电子拉曼散射谱

图 4 给出了放大的 $250\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼谱线, 与 Burton^[6] 仅在 785 nm 激发光条件下观察到 N 电子拉曼散射信号这一实验结果不同, 由于 4H-SiC 样片掺杂浓度的提高 (2# 样片高达 $1.1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), 由图 4 可知在 514.5 nm 激发光下, 1# 及 2# 4H-SiC 样片中都观察到了电子拉曼散射现象, 得到了 N 的特征峰, 而原始 4H-SiC 样片由于掺杂浓度较低未观察到该现象. 与半绝缘样片相比, 在这一范围内 Raman 谱中出现了一些额外的谱线结构^[6] 4H-SiC: 395 cm^{-1} (49 meV), 526 cm^{-1} (65.3 meV), 572 cm^{-1} (71 meV), 635 cm^{-1} (78.8 meV), 这里记为 N_a , N_b , N_c , N_d (N_b 拉曼峰最强, 且较宽不对称); 6H-SiC: 422 cm^{-1} (52.4 meV), 488 cm^{-1} (60.6 meV), 512.5 cm^{-1} (63.6 meV), 585 cm^{-1} (72.6 meV), 630.3 cm^{-1} (78.2 meV) 观察到共振增强, 标记为 N_e , N_f , N_g , N_h , N_i . 但是, 4H-SiC 谱线中观察到的 N_a 不如在 785 nm 激发条件下得到的峰值明显, 这是由于 785 nm 激发条件能够增强该处的电子拉曼散射. 同理, 在 6H-SiC 中也未观察到 375 cm^{-1} 处的散射峰, 而 514.5 nm 激发条件下得到的 510 cm^{-1} 拉曼散射峰 (由电子缺陷带来^[13]) 是被 A_1 声子散射给掩盖住了.

Colwell^[14] 的研究表明, 掺氮 6H-SiC 中由三个不等效施主位 (六角位 h , 立方位 k_1 , 立方位 k_2) 处 $1s$

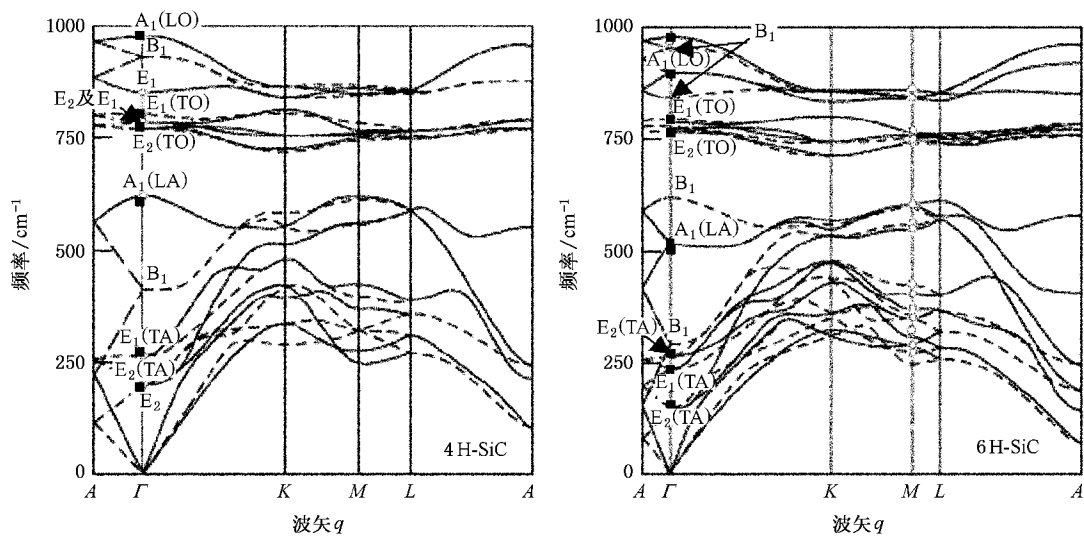


图 5 由 bond-charge 模型计算得到的 4H-及 6H-SiC 的声子色散谱

(A_1)到 $1s(E)$ 的能谷轨道跃迁带来的拉曼谱位于 13.0 meV, 60.3 meV 及 62.6 meV 处. 由此可断定 6H-SiC 中 N_f , N_g 峰与 k 位施主基态轨道能谷分裂^[15]有关. 文献[16]指出掺氮 SiC 中电子拉曼散射信号的数目要大于不等效施主位的数目, 参考 Burton^[6]的研究成果认为 N_c , N_h 也与 k 位施主基态轨道能谷分裂带来, 仍为 SiC 中 N 的特征峰. N_i 的出现可解释为与激活的深能级缺陷有关, 理论预测到的复合缺陷位 $N_C C_{Si}$ ^[17] 由于其内原子相互间位置的变化(N 原子占据 SiC 中的 C 位, 而与之相邻的 C 原子处于 Si 位), 相邻原子与施主之间库仑力交互作用会改变施主基态能谷分裂, 影响其电子分布状态, 进而影响 N 的电子拉曼散射. 而与 h 位轨道能谷分裂有关的拉曼谱位于 7.5 及 13 meV 附近^[13, 14, 18], 由于实验条件的限制, 文中未能得到该拉曼谱线. 通过对 6H-SiC 电子拉曼谱的分析, 相应地将 4H-SiC 中 N_b , N_c 看作是与 k 位施主基态的轨道能谷分裂有关, 而与 h 位轨道能谷分裂有关的拉曼谱位于 7.1 meV 处^[19]. N_d 与 N_i 线形能量基本一致, 认为该谱线与 SiC 晶型无关, 而 Burton^[6]则将 N_a 看作是由 N 原子的局域模带来的.

以上分析表明, 掺氮 SiC 中电子拉曼散射谱与 N 在 SiC 中占据的施主位及其基态轨道能谷分裂有关, 另外高频 630 cm^{-1} 左右处观察到的谱线被认为与深能级缺陷有关.

3.3.6H-及 4H-SiC 的二级拉曼散射谱

由群理论分析可知, 4H-及 6H-SiC 满足 C_{6v}^4 对

称. 文献[20]给出了由 bond-charge 模型计算得到的 4H-及 6H-SiC 的声子色散谱, 如图 5 所示(图中黑点为本文得到的一级拉曼谱, 其他对称性标注取自文献[11, 21]). 下面利用 Siegle^[22] 给出的纤锌矿型结构二级拉曼散射选择定则及 4H-及 6H-SiC 的声子色散谱来分析其二级拉曼谱.

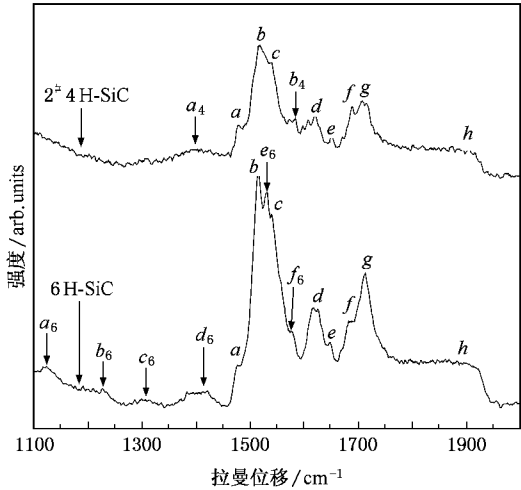


图 6 n 型 SiC 二级拉曼谱

图 6 给出了 SiC 二级拉曼散射谱. 由图可看出 6H-及 4H-SiC 在 1450—1950 cm^{-1} 范围内由光学声子带来的二级拉曼谱基本相同, 对照图 5 可知, 图中观察到二级拉曼谱: a (1478 cm^{-1}) 为 737 cm^{-1} 处 K 点 TO 声子倍频; b (1516 cm^{-1}) 为 758 cm^{-1} 处 L 点 TO 声子倍频; c (1542 cm^{-1}) 为 771 cm^{-1} 处^[23] M 点 TO 声子倍频; f (1688 cm^{-1}), g (1712 cm^{-1}) 为 856 cm^{-1}

处^[20] M 或 L 点 LO 声子倍频;而 h (1920 cm^{-1}) 为 965 cm^{-1} 处 Γ 点 A_1 (LO) 声子倍频;这与 Burton 等人^[8] 的研究一致. 而对 d (1621 cm^{-1}), e (1647 cm^{-1}) 来说, 考虑图 5 所示的声子色散谱, 相应的 816 cm^{-1} 及 824 cm^{-1} 在其中找不到与之对应的频率, 因此该峰不属于倍频谱, 根据文献 [22] 中给出的二级拉曼散射选择定则将其指认为由 K 点 LO 与 TO 声子合频带来. 与谱线 d, e 相似, 4H-SiC 中二级拉曼谱 a_4 (1403 cm^{-1}), b_4 (1577 cm^{-1}) 与 6H-SiC 的 d_6 (1405 cm^{-1}), f_6 (1579 cm^{-1}) 拉曼位移相当, 也不属于倍频谱, 由图 5 可明显看出只有光学声子和声学声子的合频能够带来这些谱线, 至于这些合频具体是由哪些声子合频带来的还有待进一步研究.

另外, 6H-SiC 中 $1100\text{--}1450\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼谱线比 4H-SiC 多出四条, 分别为 a_6 (1123 cm^{-1}), b_6 (1228 cm^{-1}), c_6 (1305 cm^{-1}), 另外还有 1533 cm^{-1} 处的 e_6 . 参照图 5 可看出 a_6 是由 K 点 560 cm^{-1} 处 LA 声子倍频带来, b_6 为 L 点 620 cm^{-1} 处 LA 声子倍频, c_6 应为 M 或 L 点声学声子合频谱, 而 e_6 应为 M 点

在 767 cm^{-1} 处的 TO 声子倍频.

4. 结 论

研究了掺 N 的 n-SiC 拉曼光谱的 LOPC 模与载流子浓度间的关系, N 在 SiC 中的电子拉曼散射谱及二级拉曼散射谱. 理论线形分析表明, LO 声子等离子体激元耦合模 (LOPC 模) 随自由载流子浓度 n 的增大而展宽, 并向高频方向移动;与 4H-SiC 相比, 6H-SiC 中 LOPC 模的拉曼位移随 n 的变化较小. 电子拉曼散射光谱表明, 掺杂浓度的增大使得在 514.5 nm 激发光条件下也观察到了 N 电子拉曼散射; k 位处由 $1s(A_1)$ 到 $1s(E)$ 的能谷轨道跃迁带来的拉曼谱 6H-SiC 中有四条, 4H-SiC 中有二条;高频 630.3 及 635 cm^{-1} 处观察到的谱线被认为与深能级缺陷有关. 最后, 利用纤锌矿型结构二级拉曼散射选择定则及 4H-及 6H-SiC 的声子色散谱指认了 6H-及 4H-SiC 二级拉曼谱中的倍频谱及合频谱.

- [1] Zhang X, Wan S M, Zhang Q L *et al* 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 1152 (in Chinese) [张 霞、万松明、张庆礼等 2007 物理学报 **56** 1152]
- [2] Qin X J, Shao G J, Liu R P *et al* 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 3760 (in Chinese) [秦秀娟、邵光杰、刘日平等 2006 物理学报 **55** 3760]
- [3] Zhang J C, Dai L, Qin G G 2002 *Acta Phys. Sin.* **51** 629 (in Chinese) [张纪才、戴 伦、秦国刚 2002 物理学报 **51** 629]
- [4] Zergioti I, Kontos A G, Zekentes K *et al* 2006 *Proc. of SPIE* **6261** 626135-2
- [5] Nakashima S, Mitani T, Senzaki J *et al* 2005 *J. Appl. Phys.* **97** 123507
- [6] Burton J C, Long F H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2073
- [7] Campos F J, Mestres N, Pascual J *et al* 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 99
- [8] Burton J C, Sun L, Long F H *et al* 1999 *Phys. Rev. B* **59** 7282
- [9] Chafai M, Jaouhari A, Torres A *et al* 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5211
- [10] Nakashima S, Harima H, Ohtani N *et al* 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3547
- [11] Ashraf H 2005 *MSC thesis* (Linköpings University Linköping Sweden)

- [12] Okumura H, Sakuma E, Lee J H 1987 *J. Appl. Phys.* **61** 1134
- [13] Burton J C, Sun L, Pophristic M *et al* 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6268
- [14] Colwell P J, Klein M V 1972 *Phys. Rev. B* **6** 498
- [15] Egilsson T, Ivanov I G, Henry A *et al* 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2028
- [16] Gorban I S, Gubanov V A, Kulakovskii V D *et al* 1988 *Sov. Phys. Semicond.* **30** 928
- [17] Gerstmann U, Rauls E, Frauenheim T *et al* 2003 *Phys. Rev. B* **67** 205202
- [18] Götz W, Schöner A, Pensl G *et al* 1993 *J. Appl. Phys.* **73** 3332
- [19] Nakashima S, Harima H 1997 *Phys. Status Solidi A* **162** 39
- [20] Hofmann M, Zywietz A, Karch K *et al* 1994 *Phys. Rev. B* **50** 13401
- [21] Perez-Rodriguez A, Pacud Y, Calvo-Barrio L *et al* 1996 *Journal of Electronic Materials* **25** 541
- [22] Siegle H, Kaczmarczyk G, Filippidis L *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7000
- [23] Lambrecht W R L, Limpitjumnong S, Rashkeev S N *et al* 1997 *Phys. Stat. Sol. (b)* **202** 5

Electronic Raman scattering and the second-order Raman spectra of the n-type SiC^{*}

Han Ru[†] Yang Yin-Tang Chai Chang-Chun

(Key Laboratory of Ministry of Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices of the Ministry of Education, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 6 August 2007 ; revised manuscript received 27 September 2007)

Abstract

The Raman scattering spectra of the nitrogen doped n-SiC is studied. The theoretical line shape analysis indicates that, compared with 4H-SiC, the shift of the LO phonon-plasma coupled mode in 6H-SiC with free carrier concentration is smaller. From the electronic Raman spectra, which were obtained with laser excitation at 514.5 nm, there are four spectral lines in 6H-SiC and two lines in 4H-SiC, which correspond to the $1s(A_1)$ to $1s(E)$ valley orbit transitions at the inequivalent k site. The explanation of the high-frequency signals of 630.3 and 635 cm^{-1} is that they are related with transitions at active deep level of defect. Finally, the second-order Raman features of 6H- and 4H-SiC are identified using the selection rules for second-order scattering in wurtzite structure.

Keywords : silicon carbide, electronic Raman scattering, valley orbit splitting, overtone spectra

PACC : 7280J, 3220F

^{*} Project supported by the Pre-Research Foundation from the National Ministries and Commissions (Grant No. 51308030201).

[†] Corresponding author. E-mail : hr526@tom.com