

碳化硅载流子浓度的拉曼光谱表征研究

Research on the Raman Characterization of Carriers

Concentration of Silicon Carbide

学科专业: 仪器科学与技术

作者姓名: 刘涛

指导教师: 徐宗伟

答辩日期	2020 年 12 月 21 日		
答辩委员会	姓名	职称	工作单位
主席	张俊杰	教授	哈尔滨工业大学
委员	张效栋	教授	天津大学
	李楠	高级工程师	中船重工集团第七〇七研究所
	赖敏	讲师	天津大学
	刘现磊	讲师	天津大学

天津大学精仪学院

二〇二〇年十二月

摘要

碳化硅(SiC)因具有高热导率和高化学稳定性等优良物理化学性质而受到广泛关注，在微电子行业有着广阔的应用前景。碳化硅外延层的质量对碳化硅元器件性能有着重要的影响，外延层的载流子浓度是制备过程中需要重点考虑的电学参数之一。因此，需要一种高效可靠的测试方法对碳化硅外延层的载流子浓度进行精确测量。拉曼光谱作为一种非接触式的光学测量手段，可以对碳化硅样品的电学性质和多层结构进行深入分析。基于共聚焦拉曼光谱的优良特性，本文开展的主要研究工作如下：

(1)首先，基于拉曼光谱测试对纵向光学声子与等离子体激元耦合模(LOPC)和与 Fano 干涉密切相关的折叠横向声子模(FTA)的拉曼峰型进行了研究，理论分析了两种峰型随碳化硅载流子浓度升高而产生畸变的原理，为后续的表征实验提供理论支撑。

(2)其次，对具有多层结构的 4H-SiC 样品深度结构进行了分析和研究。通过使用共聚焦显微拉曼光谱测试系统对 4H-SiC 样品进行了深度扫描测试。对比分析了 LO 模和 LOPC 模拉曼峰相对强度随焦平面深度的变化关系，明确了 LO 模和 LOPC 模对应的拉曼信号分别来自 4H-SiC 样品的外延层和重掺杂基底层。并且通过对 LOPC 模拉曼峰实验数据与理论强度公式进行拟合，确定了重掺杂基底层的载流子浓度范围为 $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 至 $4.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。

(3)然后，对 4H-SiC 样品的低载流子浓度外延层进行了分析和研究。通过使用紫外激光显微拉曼光谱测试系统，将拉曼光谱表征与光生载流子现象有机结合起来，成功检测了具有低载流子浓度外延层 4H-SiC 样品的载流子浓度数值，为低载流子浓度 4H-SiC 的电学性质检测提供了一种高效可靠的光谱检测方法。

(4)最后，基于紫外激光显微拉曼光谱测试系统，研究分析了具有离子注入改性层的 4H-SiC 样品的电学性质及其缺陷分布。针对具有不同种类注入离子和注入剂量离子改性层的 4H-SiC 样品，通过在紫外激光照射条件下研究其 LOPC 模拉曼峰位的频移大小，定性判断了离子改性层对 4H-SiC 样品电学性质的影响。此外，结合 SRIM 程序对离子注入 4H-SiC 样品中的空位缺陷分布进行了模拟分析，明确了大量空位缺陷的存在会对 4H-SiC 的电学性质产生消极影响。

关键词： 4H-SiC，载流子浓度，离子注入，拉曼光谱

ABSTRACT

Silicon carbide has received wide attention due to its brilliant physical and chemical properties such as high thermal conductivity and high chemical stability, and it has been used broadly in the industry of microelectronics. The quality of the silicon carbide epitaxial layer has an important influence on the performance of silicon carbide components, and the carrier concentration of the epitaxial layer is one of the electrical parameters that need to be considered during the preparation process. As a result, an efficient and reliable test method is required to accurately measure the carrier concentration of the silicon carbide epitaxial layer. Raman spectroscopy, a non-contact optical measurement method, can conduct in-depth analysis of the electrical properties and multilayer structure of silicon carbide samples. Based on the excellent characteristics of confocal Raman spectroscopy, the main work researched in this paper has been shown as follows:

(1) Firstly, the Raman peak shape of the longitudinal optical phonon and plasmon coupling mode (LOPC) and the folded transverse phonon mode (FTA) that is closely related to the Fano interference based on the Raman spectrum test are studied. The principle of the distortion of the two peak shapes as the carrier concentration of silicon carbide increasing is analyzed, which provides theoretical support for subsequent characterization experiments.

(2) Secondly, the deep structure of 4H-SiC samples with multilayer structure was analyzed and studied. The 4H-SiC samples were deeply scanned and tested by using a confocal Raman microscope test system. The relationship between the relative intensity of the Raman peak of the LO mode and the LOPC mode with the focal plane depth is compared and analyzed, and it is clear that the Raman signals corresponding to the LO mode and the LOPC mode come from the epitaxial layer and the heavily doped base layer of the 4H-SiC sample respectively. By fitting the experimental data of the LOPC mode Raman peak with the theoretical intensity formula, it is determined that the carrier concentration range of the heavily doped base layer is in the range from $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ to $4.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

(3) Then, the low carrier concentration epitaxial layers of 4H-SiC samples were analyzed and studied. By using the UV laser microscopic Raman spectroscopy test system, the Raman spectroscopy characterization and the photo-generated carrier

phenomenon are combined, and the carrier concentration value of the 4H-SiC sample with a low carrier concentration epitaxial layer is successfully detected. The electrical property detection of 4H-SiC with low carrier concentration provides an efficient, reliable and non-damage spectroscopy detection method.

(4) Finally, based on the UV laser micro-Raman spectroscopy test system, the electrical properties and defect distribution of 4H-SiC samples with ion implantation modified layers were studied and analyzed. For 4H-SiC samples with different types of implanted ions and implanted dose ion modified layers, it is qualitatively judged that the ion modified layer can affect the electrical properties of the 4H-SiC sample by studying the frequency shift of the Raman peak position of the LOPC mode under ultraviolet laser irradiation. In addition, a simulation analysis of the distribution of vacancy defects in ion implanted 4H-SiC samples was carried out with the SRIM program, and it was clear that the electrical properties of 4H-SiC can be deteriorated because of the existence of a large number of vacancy defects.

KEY WORDS: 4H-SiC, Carrier concentration, Ion implantation, Raman spectrum

目录

摘要.....	I
ABSTRACT.....	III
目录.....	V
第1章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 碳化硅晶体材料的概述.....	2
1.3 碳化硅载流子浓度的电学测试方法.....	3
1.4 拉曼光谱基本原理简介.....	4
1.4.1 拉曼散射.....	4
1.4.2 晶体中的拉曼散射.....	5
1.4.3 碳化硅晶体的拉曼活性模.....	6
1.5 主要研究内容.....	8
第2章 拉曼光谱检测碳化硅载流子浓度的原理.....	9
2.1 LOPC 模分析	9
2.2 FTA 模分析	11
2.3 本章小结.....	13
第3章 共聚焦显微拉曼系统对 4H-SiC 深度结构的分析.....	15
3.1 实验仪器及实验样品.....	15
3.2 532 nm 激光共聚焦拉曼光谱对 4H-SiC 样品的表征及分析	18
3.3 532 nm 激光共聚焦拉曼光谱对样品深度结构的表征实验及分析	20
3.4 本章小结.....	21
第4章 紫外拉曼光谱对铝离子注入 4H-SiC 的载流子浓度表征.....	23
4.1 实验仪器及实验样品.....	23
4.2 4H-SiC 中的光生载流子现象	25
4.3 325 nm 拉曼光谱结合光生载流子效应对外延层载流子浓度	26
4.3.1 对 epi 样品的紫外拉曼表征实验与分析.....	26
4.3.2 对 PX 样品的紫外拉曼表征实验与分析.....	29
4.4 本章小结.....	32
第5章 离子注入改性层对 4H-SiC 电学性质的影响分析.....	33
5.1 离子注入掺杂及 SRIM 软件简介.....	33
5.2 使用紫外拉曼光谱分析离子改性层对 4H-SiC 样品光生载流子能力的影	

响.....	36
5.3 使用 SRIM 软件模拟分析离子注入对 4H-SiC 产生光生载流子能力的影 响.....	38
5.4 小结.....	42
第 6 章 总结与展望.....	43
6.1 课题研究总结.....	43
6.2 课题研究展望.....	44
参考文献.....	45
发表论文和参加科研情况说明.....	53
致谢.....	55

第1章 绪论

1.1 引言

随着半导体材料制备工艺的快速发展，人类所生活的世界发生了翻天覆地的变化。无论是日常使用的 3C（Computer, Communication, Consumer）产品，还是科技前沿的高精尖设备，处处都能发现半导体材料的身影^[1]。半导体材料和元器件的制备是半导体行业中的重要环节。随着制备工艺的不断发展，半导体元器件的使用价值和计算性能都取得了阶段性的突破。人类科技水平的高速发展，对半导体材料的基础研究提出了更高的要求^[2]。

硅（Si）和锗（Ge）是第一代半导体材料的杰出代表^[3, 4]。作为微电子行业的基本材料，硅材料已经在集成电路中获得了广泛的运用。虽然硅材料的用途十分广泛，但是其较窄的禁带宽度（仅为 1.1 eV），较低的热导率以及高温化学不稳定性，使得硅材料做成的半导体元器件无法满足在高频、高功率等条件下的使用要求。

随着科技水平的发展，第二代半导体材料逐渐走进大众视野。第二代半导体材料磷化铟（InP）和砷化镓（GaAs）具有更高的载流子迁移率，半导体元器件的工作频率也随之提高，目前已经广泛应用于高频和发光器件^[5, 6]。但是第二代半导体材料因其较低的抗击穿电压和热导率，在高温、高功率等工作条件下仍显得捉襟见肘。

第三代半导体材料的出现弥补了半导体材料在高温、高压等极端工作条件下的不足，极大促进了半导体材料及其相关技术研究成果的实用化进程。目前常用第三代半导体材料主要包括：碳化硅（SiC）、氮化镓（GaN）和金刚石等半导体材料^[7-10]。

碳化硅具有高击穿电压，高饱和载流子浓度，高硬度和高热导率等优良理化性质，因此近年来围绕碳化硅材料的生长、加工、表征和功能性器件制备受到科研人员的广泛研究^[11, 12]。碳化硅材料已经广泛应用于诸多工业设备中，例如：高压功率调节电子器和高功率微波器等^[13-16]。碳化硅晶体家族由多种（约 250 种）具有不同晶体结构和物理性质的多型体构成。不同多型体之间具有相同的化学组成，但沿主晶轴却呈现不同的堆叠顺序^[17, 18]。两种重要的碳化硅多型 4H 和 6H 都具有 C_{6v} 的空间群特征^[19]。在晶格 a 方向上，4H-SiC 和 6H-SiC 几乎相同（变

化小于 1%); 然而在 c 方向上, 4H-SiC 多型由四个单元组成, 而 6H-SiC 多型由六个单元组成。4H-SiC 多型因其相较于 6H-SiC 多型具有更弱的各向异性, 在半导体器件制备方面显现出更强的应用价值^[20, 21]。

在单晶 4H-SiC 衬底层材料中, 除了同素异形体缺陷之外, 仍有如堆垛层错 (Stacking Faults), 微管 (Microprobes), 贯穿刃型位错 (Through Edge Dislocation, TED) 和基矢面位错 (Base vector Plan Dislocation, BPD) 等结构性缺陷, 这些缺陷会严重影响半导体元器件性能^[22-25]。研究发现通过在 4H-SiC 衬底层上同质外延生长 4H-SiC 外延层可以明显改善上述缺陷问题。此外, 通过调整外延生长腔室内的气体浓度和生长时间, 可以实现对目标样品掺杂浓度和厚度尺寸的精确调控^[26, 27]。一般来说, 六方碳化硅是采用同质外延方式生长的, 而立方碳化硅是采用异质外延方式生长的。

1.2 碳化硅晶体材料的概述

碳化硅又名金刚砂, 化学式为 SiC, 熔点较高, 可达 2700 °C, 密度约为 3.21 g/cm³, 莫氏硬度约为 9.5 级^[28, 29]。碳化硅材料因具有高热导率, 高载流子迁移率和高化学稳定性等优良性质, 适用于在高温, 高功率等极端工况下工作, 近年来被各国研究人员广泛研究^[30-32]。

碳化硅材料是一个庞大的家族, 它的所有成员都有着相同的化学组成。从结构出发, 碳化硅材料大致可以分为两类: 一类是碳化硅晶体, 另一类是碳化硅陶瓷材料。近年来, 碳化硅陶瓷基复合材料得到了迅速发展, 成为有着广泛应用前景的材料体系^[33]。

在结晶学中, 具有相同结构的晶体被称为这类晶体的一种多型体或同质异构体。对于同类晶体的多种多型, 由于晶体结构不同, 他们的结晶形态乃至物理化学性质都有很大的差异。碳化硅晶体的每种多型都有着相同的化学成分, 即有 50% 的原子为硅原子, 50% 的原子为碳原子。在 Ramsdell 符号体系中, 不同多型碳化硅晶体的晶体结构一般用一个阿拉伯数字和一个英文字母表示^[34]。英文字母表示指定多型所属的晶系, 阿拉伯数字表示一个晶胞中沿 z 轴方向所含有碳硅双原子层的层数。例如, 4H-SiC 属于六方晶系, 并且沿着 z 轴方向上有 4 个碳硅双原子层^[35]。目前, 常见的碳化硅多型有 2H, 3C, 4H, 6H 和 15R, 其晶格排列方式如图 1-1 所示。在图 1-1 中分别用 k₁ 和 k₂ 表示 6H-SiC 中两个不等价的立方格点。立方格点和六方格点也可以对应到碳硅配位四面体的组成情况上, 以 4H-SiC 为例: 4H-SiC 虽然属于六方晶系, 但是 4H-SiC 中的碳硅配位四面体并不都是六方对称配位四面体, 而是只有 50% 为六方对称配位四面体, 剩下的一半为立方对

称配位四面体。

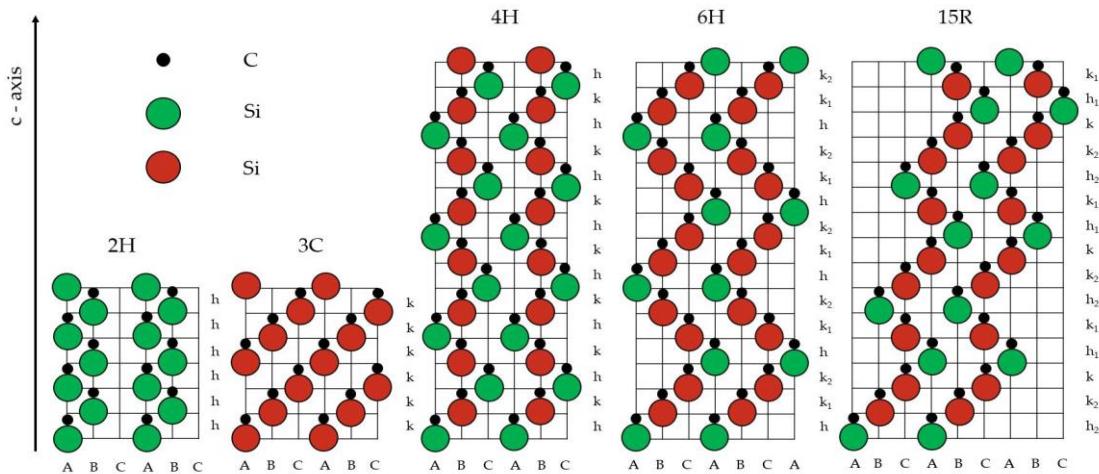


图 1-1 2H-SiC、3C-SiC、4H-SiC、6H-SiC 和 15R-SiC 碳硅双原子层堆垛结构图

1.3 碳化硅载流子浓度的电学测试方法

碳化硅及其他半导体材料载流子浓度的常用测试方法包括电容电压测试法 (Capacitance-Voltage test)，霍尔效应测试法 (Hall-Effect test) 和二次离子质谱法 (Secondary Ion Mass Spectroscopy, SIMS) 等^[36]。接下来简要介绍以上三种载流子浓度测试方法的测试原理。

电容电压测试法简称 C-V 测试法^[37]。测量半导体外延层载流子浓度时，一般采用液态金属汞 (Hg) 与外延层接触形成肖特基势垒，其中汞探针直径最小可达 $7 \mu\text{m}$ 。样品的载流子浓度通过 C-V 曲线的斜率 dC/dV 或通过 $1/C^2\text{-}V$ 曲线的斜率 $d(1/C^2)/dV$ 求出。

霍尔效应测试法是一种用途广泛的电学测试法，它除了可以测量载流子浓度，还可以测量载流子的类型和迁移率^[36]。霍尔效应指的是当带电粒子垂直于磁场方向进行移动时，其运动轨迹因受洛伦兹力而发生变化，使得材料两端面产生电势差的现象。当系统达到稳态时洛伦兹力与电场力相平衡，即：

$$Bqv = Eq \quad (1-1)$$

此时半导体内部的电场叫霍尔电场，场强为 E。两端面间的电势差即为霍尔电压 V，所以：

$$V = ES = BvS \quad (1-2)$$

其中 S 为样品宽度，B 为磁场强度，则横截面为矩形的半导体电子漂移速度为：

$$K = \frac{J}{qn} = \frac{I}{qnSW} \quad (1-3)$$

其中 J 为电流密度, q 载流子所带电荷量, W 为样品厚度, 所以

$$V = R \frac{IB}{W} \quad (1-4)$$

其中 R 为霍尔系数, I 为所加的电流。故可以计算出载流子密度为:

$$n = \frac{IB}{qWV} \quad (1-5)$$

如果参数 I 、 B 和 q 已知, 通过测量霍尔电压 V 即可计算得到半导体材料中的载流子浓度 n 的精确数值^[38]。

二次离子质谱法 (SIMS) 是通过对一次离子轰击被测样品表面溅射出的二次离子进行分析, 得到被测固体表面的元素及其同位素的组成情况^[39]。SIMS 还具有高灵敏度, 能获取样品表层分布信息和深度方向上的结构组成等优点, 但同时 SIMS 也是一种会对被测样品造成破坏的测试方法, 因为轰击到被测样品表面的高能量一次离子会在样品表面留下轰击坑。值得注意的是, SIMS 得到的是被测样品内部杂质粒子的浓度而非载流子浓度。因此对于未经退火处理的离子注入样品, 其电激活率较低, 上述样品的 SIMS 结果会与电学测量结果有较大差异。而对于电激活率高的样品, SIMS 和电学测试结果相差不大^[40]。

以上介绍的是三种常用的碳化硅载流子浓度测试方法。因为需要探针与被测样品表面接触或离子注入到被测样品内部, 上述方法都会对被测样品造成不可逆的损伤破坏。随着光学检测技术的发展, 非接触且无损伤的光谱检测技术已经得到了广泛的应用。围绕碳化硅载流子浓度检测这一问题, 本文着重介绍拉曼光谱在这一领域的应用^[41]。

1.4 拉曼光谱基本原理简介

1.4.1 拉曼散射

瑞利散射和拉曼散射光子的能量变化过程如图 1-2 所示。瑞利散射过程中散射光光子能量不发生改变。拉曼散射又称拉曼效应, 由印度科学家 C.V. Raman 在研究液体散射光谱实验时发现的^[42]。拉曼散射是指入射光子与接触物质分子发生非完全弹性碰撞作用。与瑞利散射不同的是, 拉曼散射光的波长与入射光波长不同。这是因为在非弹性碰撞过程中, 既可能发生光子把一定的能量输送给分子,

也可能发生分子把一部分能量输送给光子，从而使散射光的光子频率发生了改变。如果入射光子的一部分能量被分子吸收，则此散射光的光子能量减小，频率降低。这种频率稍低的散射光子形成的光谱线称为反斯托克斯线^[43]。接触物质分子把从光子处得到的能量转化为不同种类和不同程度的分子振动或转动（化学键的振动和转动，内部原子的振动和转动），使光子处于激发态，如图 1-2(b)所示，分析可知此类散射光的频率为 $(\nu_0 - \Delta\nu)$ 。反之，若分子已经处于激发态，入射光子从分子中直接获得能量，则散射光的光子能量升高，频率也升高。这种频率稍高的散射光子形成的光谱称为斯托克斯线，由图 1-2(b)分析可知此类散射光的频率为 $(\nu_0 + \Delta\nu)$ 。

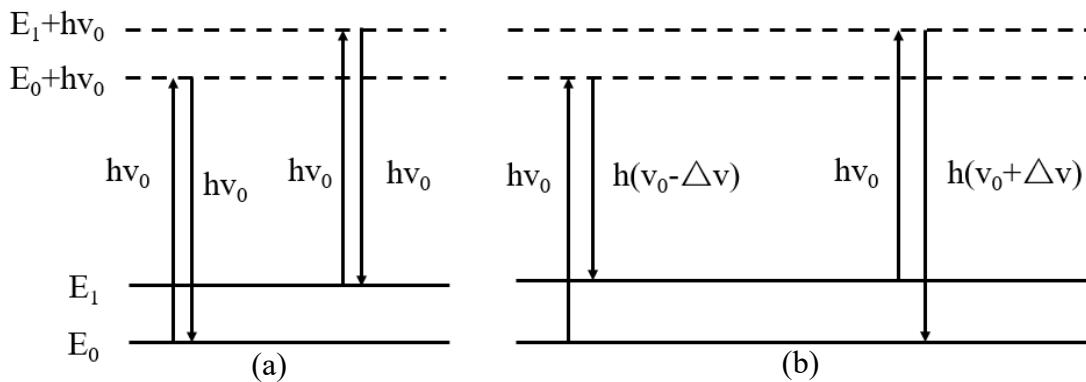


图 1-2(a) 瑞利散射；(b)拉曼散射

物质的拉曼散射线一般都是成对出现。每一对都是由一条斯托克斯线和一条反斯托克斯线组成。目前拉曼光谱仪测得的拉曼光谱一般都是斯托克斯线，因为斯托克斯线的强度相对反斯托克斯线的强度更强，更容易反映出物质对应的拉曼光谱信息。排除反斯托克斯线的干扰可以通过在光路中加装一个边带（Edge）滤光片得以实现。拉曼散射光频率由散射物质本身性质决定，不同化学键的振动方式是唯一的，因此每种物质具有特定频率的散射光。因其对应的唯一性，拉曼光谱又被称为“指纹光谱”，可以用来快速区分不同物质。此外，相较于瑞利散射，拉曼散射光强要弱很多。通常认为拉曼散射光强度是瑞利散射光强度的百万分之一。所以在激光器发明之前纯净的拉曼散射光谱往往很难得到。

1.4.2 晶体中的拉曼散射

晶体是由大量格位粒子构成的，每个格位粒子又由原子核和外层电子组成。每个格位粒子之间存在相互作用力，他们之间相互影响，在晶体中形成各种模式的振动波。只有在振动较为微弱，忽略格位粒子之间的非简谐振动的条件下，这

些模式才可以看作是相互独立的。

在固体物理理论中，一般把声子视为具有一定动量和能量的“粒子”。声子所包含的能量为 $\hbar\omega$ ，其中 ω 是振动模的角频率，而动量则为由色散关系所决定的格波波矢 q 与 \hbar 的乘积 $\hbar q$ 。这样晶格振动的总体就可以视为是声子组成的系统。格位粒子之间的相互作用看作是可忽略项。当光子射入到晶格内部时，由光子引起的对晶格振动的影响可以看做是光子与声子进行碰撞及能量交换的过程。交换的能量以声子能量 $\hbar\omega$ 为最小单元。若晶格从光子中获得 $\hbar\omega$ 的能量，则可认为晶格得到了一个声子，声子数加 1；若光子从晶格中获得 $\hbar\omega$ 的能量，则可认为晶格失去了一个声子，声子数减 1。

晶体拉曼光谱的基本参数能提供被测物质的相关信息如下：(1) 拉曼光谱的峰位组成可以确认所测样品的物质组成；(2) 拉曼光谱峰的整体性左移或右移可以确认所测样品内部的应力和温度情况。一般来说，拉曼光谱整体左移是因为所测样品内部存在张力，整体右移是因为样品内部存在压力；(3) 拉曼光谱峰的偏振性可以确定所测样品的晶轴对称情况；(4) 拉曼光谱峰的半高宽，常被记做 FWHM (Full Width at Half Maximum)，其数值可以用来确定晶体的结晶质量。结晶质量越好，拉曼峰越尖锐，半高宽越小。反之，结晶质量越差。若被测样品内部已经出现非晶化，这时测出的拉曼峰形状会变得矮胖，因其形状扁平，又称“馒头峰”；(5) 拉曼峰的相对强度数值与所测物质的总量大小成正比关系。

1.4.3 碳化硅晶体的拉曼活性模

六方晶系的碳化硅多型一般表示为： $MH\text{-SiC}$ ， M 表示沿晶轴 z 方向上单个晶胞中的碳硅双原子层数。每种碳化硅晶体多型原胞中含有的原子数也可以用 M 来表示。六方晶系的碳化硅晶体多型晶胞中含有 $2M$ 个原子，每个三方晶系中的碳化硅晶体多型单个晶胞中含有 $2M/3$ 个原子。

碳化硅晶体多型在第一布里渊区的中的活性模都属于长波长振动模。它们在大区域中成列出现。在拉曼光谱中，一般把半高宽为 4 cm^{-1} 左右的谱线归入样品的第一级拉曼散射，其他的则归入样品的第二级拉曼散射。在第一级拉曼散射中，不同碳化硅晶体多型的声子模可分为两类：一类是强声子模，对应于碳化硅晶体中硅原子次晶格和碳原子次晶格的振动，表现为强的红外吸收，不同的多型有着相同的频率。这类声子模又可分为纵波 (Longitudinal Wave) 和横波 (Transverse Wave)。另外一类是弱声子模，根据原子运动的方向，弱声子模又可分为轴向模 (Axial Mode) 和平面模 (Plane Mode)。轴向模对应格位粒子的振动方向与晶体 z 轴方向平行，平面模对应格位粒子振动方向与晶体 z 轴垂直。拉曼光谱中，平

面模一般是成对出现的。

图 1-3 展示了 4H-SiC 多型中，轴向模（也称纵向模）和平面模（也称横向模）对应的格位粒子运动状态示意图。从图中可以观察得到，对于轴向模 A_1 ，格位粒子上的硅原子和碳原子的运动方向都与晶体 z 轴方向平行，而且同种原子的运动方向相同，不同种原子的运动方向相反。对于平面模 E_1 ，硅原子和碳原子的运动方向垂直于晶体 z 轴，并处在同一平面内，且同种原子的运动方向相同，不同种原子的运动方向相反。对于平面模 E_2 ，硅原子和碳原子的运动方向也垂直于晶体 z 轴，并处在同一平面内，与 A_1 和 E_1 不同的是，距离最近的两个同种粒子的运动方向相反。图 1-3 中平面模 E_2 （低），位于同一硅碳双原子层中的硅原子与碳原子运动方向相同，位于相近的两个硅碳双原子层中硅原子与碳原子运动方向则相反^[44]。图 1-3 中平面模 E_2 （高），位于同一硅碳双原子层中硅原子与碳原子的运动方向相反，位于相近的两个硅碳双原子层中硅原子与碳原子运动方向相同^[44]。

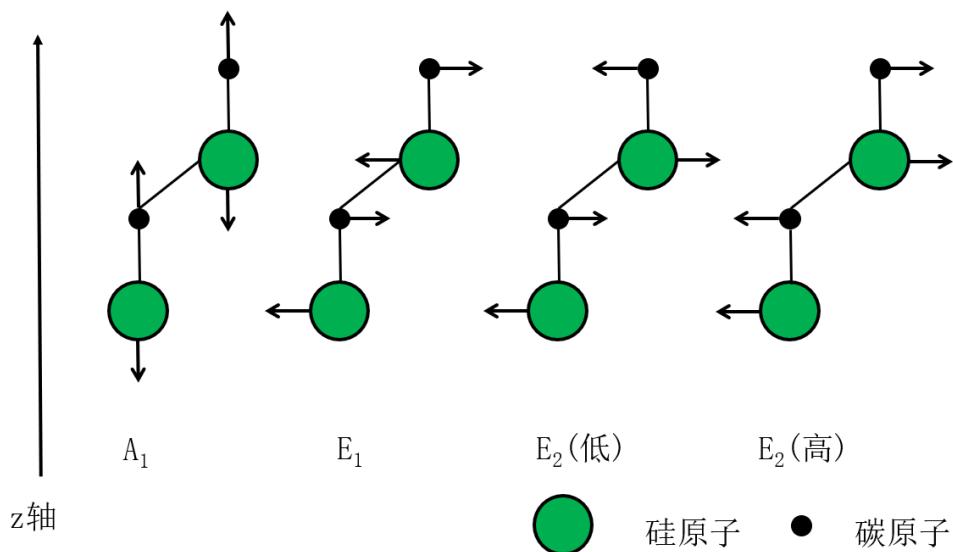


图 1-3 在 4H-SiC 六方晶系多型中，轴向模和平面模对应的格位粒子示意图

对于 4H-SiC 多型晶体，它的 M 值等于 4，每个晶胞含有 $2M = 8$ 个格位粒子，简约波矢 x 的值分别为 0、0.5 和 1，其中 $x=0.5$ 这一取值与 HTC 数值相同。HTC 代表在某种碳化硅多型中，六方对称配位四面体数占全部碳硅配位四面体数的百分比。在 D.W.Feldman 等测定的 4H-SiC 多型室温拉曼光谱中，在 $x = 0$ 处，有一支平面光学模 E_1 （对应拉曼位移 798 cm^{-1} ）和一支轴向光学模 A_1 （对应拉曼位移 967 cm^{-1} ）；在 $x=0.5$ 处，有一支成对出现的平面声学模 E_2 （对应的拉曼位移为 196 cm^{-1} 和 204 cm^{-1} ）和一支没有成对出现的平面光学模 E_2 （对应的拉

曼位移为 776 cm^{-1} ；在 $x = 1$ 处，有两支轴向光学模 A_1 （对应拉曼位移分别为 838 cm^{-1} 和 610 cm^{-1} ）和一支没有对称出现的平面声学模 E_1 （对应拉曼位移为 266 cm^{-1} ）。在理论上预测 4H-SiC 多型的拉曼活性模有三支轴向模 A_1 、三支平面模 E_1 和四支平面模 E_2 ，但是在 D.W.Feldman 等人的实际测验中只检测到三支轴向模 A_1 、两支平面模 E_1 和四支平面模 E_2 。

1.5 主要研究内容

本课题基于紫外激光共聚焦显微拉曼光谱仪，结合了半导体材料中的光生载流子效应，对低浓度 4H-SiC 样品的载流子浓度信息进行了表征分析。此外，研究了离子注入改性薄层对被注入的 4H-SiC 样品电学性质的影响情况，并基于蒙特卡洛模拟 SRIM 程序，对离子注入层中的缺陷分布进行了分析。

本文总共分为六章。

第一章绪论部分简单介绍了碳化硅材料性质，半导体材料载流子浓度的常用测试方法，拉曼散射的基本原理。

第二章主要介绍了使用碳化硅 LOPC 模和 FTA 模的拉曼光谱对其载流子浓度进行检测的基本原理。

第三章主要介绍了使用可见激光显微共聚焦拉曼光谱仪和高精度三维位移平台，对 4H-SiC 多层结构进行了深度分析。

第四章主要介绍了使用将半导体中的光生载流子效应与紫外激光拉曼光谱检测相结合的方法，对具有低浓度外延层 4H-SiC 的载流子浓度信息进行拟合计算，所得到的结果与电学测试方法得到的结果有很好的一致性。

第五章主要介绍了对离子注入改性薄层对 4H-SiC 电学性质，尤其是其产生光生载流子能力影响的定性分析。并借助蒙特卡洛模拟 SRIM 程序对注入离子在 4H-SiC 样品内部产生的缺陷分布进行了模拟分析。

第六章是总结和展望。

第 2 章 拉曼光谱检测碳化硅载流子浓度的原理

本章主要介绍使用碳化硅拉曼光谱中 LOPC 模和 FTA 模对应的拉曼峰计算其载流子浓度的基本原理和计算流程。

2.1 LOPC 模分析

LOPC 模（Longitudinal Optical Phonon Coupled Mode）的全称是纵向光学声子与等离子体激元耦合模，它是由极性半导体中纵向光学声子与等离子体激元宏观电场的相互耦合产生，其拉曼峰信息可被用于检测极性半导体材料的电学和结构性质^[45, 46]。

等离子体激元与声子的耦合模最早由 B.B.Varga 在 1965 年提出，他指出在极性半导体中，载流子电子与晶格振动之间的相互作用在纵向光学模式下最强。当电子通过掺杂进入导带时，纵向声子模的性质将会发生改变，因为这种声子模的纵向电场会与电子气的电荷密度涨落强烈耦合^[47]。这种耦合效应在等离子体频率接近纵向声子模频率时十分明显，当载流子处于简并状态时，电荷密度的波动频率与光学声子模的频率十分相近，约为 $5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$ 。对于 III-IV 族半导体化合物来说，只有载流子浓度大于 10^{18} cm^{-3} 量级的时候，才会达到简并状态。金属中的等离子体频率和电子气密度相较于半导体材料要高很多，所以上述耦合效应可以忽略不计^[48]。

Mooradian 和 Wright 二人在 1966 年首先在 GaAs 材料中观察到上述耦合模，从实验角度证实了 LOPC 模的存在^[49, 50]。1972 年 Hon 和 Faust 与 Klein 分别在 GaP 和 SiC 材料中观察到对应的耦合模^[51, 52]。

LOPC 模的拉曼散射线型在宽带隙，低载流子迁移率的半导体材料中，主要由畸变能机制（Deformation Potential mechanisms, DP）和电光机制（Electro-Optical mechanisms, EO）决定，电荷密度波动机制（Charge Density Fluctuation mechanisms, CDF）对 LOPC 模的拉曼线型贡献不大^[53, 54]。其中畸变能机制反映了原子位移导致的光极化调制，电光机制反映了电场极化调制^[55, 56]。

一般来说，半导体拉曼光谱的 LOPC 模可以观察到 L+ 和 L- 两个分支，它们的能量强度由经典介电函数实部的零点部分得到^[57, 58]。但由于碳化硅本身具有宽带隙和低迁移率的特性导致过度阻尼现象的存在，L- 支过度展宽而不可见^[45, 59]。

碳化硅 LOPC 模拉曼峰强度公式为^[51, 60-62]:

$$I(\omega) = SA(\omega) \text{Im}\left(\frac{-1}{\varepsilon(\omega)}\right) \quad (2-1)$$

其中 ω 代表拉曼位移, S 代表无单位的比例常数, $\varepsilon(\omega)$ 代表经典介电函数, 式(2-1)中 $A(\omega)$ 表示为:

$$A(\omega) = 1 + \frac{2C\omega_T^2[\omega_P^2\gamma(\omega_T^2 - \omega^2) - \omega^2\Gamma_T(\omega^2 + \gamma^2 - \omega_P^2)]}{\Delta} + \left(\frac{C^2\omega_T^4}{\Delta}\right) \times \quad (2-2)$$

$$\{\omega_P^2[\gamma(\omega_L^2 - \omega_T^2) + \Gamma_T(\omega_P^2 - 2\omega^2)] + \omega^2\Gamma_T(\omega^2 + \gamma^2)\}/(\omega_L^2 - \omega_T^2)$$

其中, ω_T 代表横光学声子(TO)模频率, ω_L 代表未耦合的纵向光学声子(LO)模频率, ω_P 代表等离子体频率, γ 代表等离子体衰减系数, Γ_T 代表横光学声子模的衰减系数, Δ 可以表示为:

$$\Delta = \omega_P^2\gamma \left[(\omega_T^2 - \omega^2)^2 + (\omega\Gamma_T)^2 \right] + \omega^2\Gamma_T(\omega_L^2 - \omega_T^2)(\omega^2 + \gamma^2) \quad (2-3)$$

其中, C 代表 Faust-Henry 常数, 它的数值与碳化硅晶体中纵向光学声子模与横向光学声子模的拉曼强度比相关^[63]。

$$\frac{I_{LO}}{I_{TO}} = \left(\frac{\omega_1 - \omega_L}{\omega_1 - \omega_T} \right)^4 \frac{\omega_T}{\omega_L} \left(1 + \frac{\omega_T^2 \omega_L^2}{C \omega_T^2} \right)^2 \quad (2-4)$$

其中, ω_1 代表入射光频率, 经典介电函数由声子和等离子体激元组合得到:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(1 + \frac{\omega_L^2 - \omega_T^2}{\omega_T^2 - \omega^2 - i\omega\Gamma_T} - \frac{\omega_P^2}{\omega(\omega + i\gamma)} \right) \quad (2-5)$$

其中, ε_∞ 代表光学介电常数, i 是虚数符号。等离子体频率值可以由下式得到:

$$\omega_P = \left(\frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2-6)$$

其中, n 代表载流子浓度, e 代表元电荷, m^* 代表电子有效质量。使用拉曼光谱表征手段检测 n 型掺杂 4H-SiC 载流子浓度的适用范围已经被 Harima 和 Sun 等人深入研究过^[60, 64]。上述方法适用检测碳化硅载流子浓度的范围是 $1.6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, 但是对于更低载流子浓度的样品, 上述方法的计算结果会出现较大误差。此外, Nakashima 等人研究发现对于载流子浓度在 $2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的碳化硅, 其载流子浓度与 LOPC 模拉曼峰位具有线性关系^[57, 65]。

M. Chafai 等人对 Γ_T , γ , ω_P 三个拟合参数对于理论公式峰型信息的影响进行了深入研究: 当载流子浓度较低 (小于 10^{17} cm^{-3} 量级) 时, LOPC 模的拉曼峰位只与参数 ω_P 相关, 从另一个角度证实了 Nakashima 等发现在一定浓度范围内,

碳化硅载流子浓度与 LOPC 模拉曼峰位具有线性关系的正确性^[66]。但是当载流子浓度较高（约 10^{19} cm^{-3} 量级）时，LOPC 峰型的变化与参数 Γ_T 和 γ 有强烈的相关性，此时 LOPC 模峰形的展宽和右半部分出现的不对称翘曲现象都是由以上两衰减系数贡献的^[45, 60]。

本文使用数学分析软件 Matlab R2018a 对实验数据与理论公式进行了拟合分析。在拟合过程中，将参数 S , Γ_T , γ , ω_P 视为可调整的参数进行处理，以上参数的拟合数值将由 Matlab 拟合程序的结果得到。最终载流子浓度由公式(2-6)计算得到。拉曼光谱实验数据与理论公式拟合过程中使用到的 4H-SiC 材料常数详见表 2-1。

表 2-1 4H-SiC 材料常数数值

材料参数	数值
纵向光学声子模频率 $\omega_L (\text{cm}^{-1})$	964.2
横光学声子模频率 $\omega_T (\text{cm}^{-1})$	777.0
Faust-Henry 常数 C	0.43
光学介电常数 ϵ_∞	6.78
载流子有效质量 m^* (kg)	$0.48m_0 (m_0=9.11\times 10^{-31} \text{ kg})$

上述借助 LOPC 模拉曼光谱信息对碳化硅电学性质进行分析的方法只适用于 n 型碳化硅。对于 p 型碳化硅，由于空穴载流子与纵向光学声子之间形成的是弱耦合，因此不会形成 LOPC 模，即只有未耦合的 LO 模出现，LO 模的拉曼特征峰不会随着空穴浓度的增加而出现相同的变化趋势。所以对于 p 型碳化硅，借助 LOPC 模拉曼光谱信息分析其电学性质是不可行的。近年来的研究结果表明低波数段 FTA 模拉曼特征峰会随着 p 型碳化硅载流子浓度的增加而出现变化，此外对于超高载流子浓度的 n 型碳化硅（大于 $5\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）也有类似的现象出现。下面介绍使用 FTA 模分析碳化硅载流子浓度的相关信息。

2.2 FTA 模分析

FTA 模（Folded Transverse Acoustic Phonon Mode）的全称是折叠横向声子模^[67]。4H-SiC 的 FTA 模在拉曼光谱中对应一对低波数的拉曼峰，其峰位分别是 196.4 cm^{-1} 和 204.1 cm^{-1} ，其中的低 FTA 频模标记为 FTA (-)，高频 FTA 模标记为 FTA (+)。当 4H-SiC 晶体掺杂较高（高于 $5\times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ）时，FTA 模的拉曼峰型发生不对称变形，且峰位向低波数端方向移动，这是由于 Fano 干涉引起的^[68, 69]。Fano 干涉是一种非对称的散射共振现象，即当较宽的电子连续态和不

连续的声子态互相重叠时，二者的对称性和能量发生了交叉耦合，使得从不连续能级到连续能级的无辐射跃迁现象得以发生^[70]。

4H-SiC 中 FTA 双模的拉曼强度表达公式是^[67, 71]:

$$I = I(-) + I(+) = (q_+ + \epsilon_-)^2 / (1 + \epsilon_-^2) + (q_- + \epsilon_+)^2 / (1 + \epsilon_+^2) \quad (2-7)$$

其中， q_{\pm} 代表不对称系数， $\epsilon_{\pm} = (\omega_{\pm} - \Omega_{\pm} - \delta\Omega_{\pm}) / \Gamma_{\pm}$ ，且 ω_{\pm} 代表拉曼位移， Ω_{\pm} 代表未受干涉的声子频率， $\delta\Omega_{\pm}$ 代表干涉引起的峰位移动， Γ_{\pm} 代表干涉引起的峰型拓宽。以上 Fano 参数的下标+和-，分别对应 FTA (+) 模和 FTA (-) 模。

$$\delta\Omega_{\pm} = V_{\pm}^2 R(\omega) \quad (2-8)$$

$$\Gamma_{\pm} = \pi V_{\pm}^2 \rho(\omega) \quad (2-9)$$

$$q_{\pm} = (V_{\pm} T_p / T_e + \delta\Omega_{\pm}) / \Gamma_{\pm} \quad (2-10)$$

其中， T_p 和 T_e 分别是声子和电子在基态和激发态之间的拉曼矩阵元素， V_{\pm} 是电声耦合的矩阵元素。函数 $\rho(\omega)$ 和 $R(\omega)$ 分别是电子激发的密度及其 Hilbert 转换。虽然函数 $\rho(\omega)$ 和 $R(\omega)$ 通常取决于电子的能量，但是对于表现出宽电子连续谱带的重掺杂 4H-SiC，可以把它们视为常数。所以在将拉曼测试得到 FTA 模数据与其理论强度公式进行数学拟合时，只需要把 Fano 参数 $\delta\Omega$ ， Γ 和不对称系数 q 作为可调整的参数进行处理。

Hairma 等人首次对 p 型掺杂 6H-SiC 中的 Fano 干涉进行了研究并发现：对于 p 型掺杂碳化硅的拉曼光谱，低频区域出现连续的拉曼谱带，并且其强度随着空穴浓度增加而明显增加。在重掺杂的样品中，在连续和尖锐声子线之间出现了明显的 Fano 干涉现象，即随着空穴浓度的增加 FTA 双模的拉曼峰位向低频方向移动并出现展宽，且不对称程度上升^[67]。

T. Mianti 和 P. Kwasnicki 分别对 n 型和 p 型 4H-SiC 中的 Fano 干涉进行了系统研究^[71-74]。T. Mianti 发现，FTA (+) 模和 FTA (-) 模的拉曼峰位差 $\Delta\omega$ 可以用来计算重掺杂至 10^{20} cm^{-3} 量级的 n 型 4H-SiC 载流子浓度值，并且 FTA (-) 模与 FTA (+) 模拉曼强度的比值随着被测样品载流子浓度的增加而明显增加^[71]。对于 p 型 4H-SiC，虽然 LOPC 模的峰位不会随着空穴浓度的增加而增加，但是 LOPC 峰的半高宽会随着空穴浓度的增加而有近似线性增加的关系，并且 FTA (+) 模和 FTA (-) 模的拉曼峰位均可与空穴浓度建立计算关系^[72]。P. Kwasnicki 进一步研究了上述实验结果，他发现使用不对称参数 q 去确定 p 型 4H-SiC 空穴浓度时，只能空穴浓度大于 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 的样品有较准确的判断^[73, 74]。

此外，拉曼光谱并非是能够对 4H-SiC 的载流子浓度进行无损检测的唯一方法。低温荧光光谱 (Low Temperature Photoluminance, LTPL) 也可以对 4H-SiC 载流子浓度进行表征^[75, 76]。LTPL 主要是通过比较氮束缚激子线 (Q_0) 与本征声子线 (I_{77} , P_{77}) 间的强度比值和 Q_0 线的能量位置，对 4H-SiC 的载流子浓度进行定

性表征^[77, 78]。相较于拉曼光谱，LTPL 具有更广的适用范围。对于载流子浓度低于 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的 4H-SiC 样品，LTPL 检测具有独特的优势，因为 LOPC 模的拉曼峰在此浓度量级不会产生明显的峰位移动^[79]。对于 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 浓度范围时，LTPL 和拉曼光谱的 LOPC 模二者都可以很好的检测 4H-SiC 的载流子浓度。但当载流子浓度上升至 10^{19} cm^{-3} 量级时，LOPC 模因为过耦合现象而湮灭不可见，此时 LTPL 和拉曼光谱的 FTA 双模可以用来提供载流子浓度的精确信息^[80]。当载流子浓度大于 $2 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 时，由于 LTPL 校准曲线的限制，上述方法不再能够对 4H-SiC 的载流子浓度进行有效检测，在此浓度范围内，只有拉曼光谱的 FTA 双模法适用^[81]。

总的来说，LTPL 能够对更大浓度范围的 4H-SiC 载流子浓度进行检测，但是 LTPL 需要在 5K 液氦冷却环境下进行，实验条件较为苛刻。所以在 4H-SiC 载流子浓度的无损检测问题上，拉曼光谱检测法和低温荧光检测法各具优势，有一定的互补性。

2.3 本章小结

本章主要介绍了使用拉曼光谱对碳化硅载流子浓度进行分析的两种方法：基于纵向光学声子和等离子体激元耦合作用的 LOPC 模和在 Fano 干涉下产生不对称变形的 FTA 模。两种模态的拉曼峰随载流子浓度变化的机理不同，并且适用的载流子浓度检测范围也不同。因此，在实际的检测分析中，要根据被测碳化硅样品的载流子浓度和类型选择合适的拉曼模态进行分析。此外，使用 LTPL 也可以对碳化硅的载流子浓度进行无损且可靠的检测。

第3章 共聚焦显微拉曼系统对4H-SiC深度结构的分析

本章主要介绍了4H-SiC样品的深度结构分析。通过使用装载了高精度三维位移平台的激光显微共聚焦拉曼光谱测试系统，对在深度方向上具有多层结构，且每层结构具有不同拉曼信号的4H-SiC样品进行深度方向上的逐层扫描测试。

3.1 实验仪器及实验样品

本章实验使用了Horiba公司生产的Horiba Xplo RA PLUS型显微共聚焦拉曼光谱仪。光谱仪焦长为250 mm，配备的CCD（Charge Coupled Device）探测器像元尺寸为16 μm，冷却方式为半导体制冷。光谱仪配备有激光波长为532 nm Nd:YAG（掺钕钇铝石榴石晶体）SHG（二阶谐波）半导体激光器，最大激光输出功率为10 mW，通过调整激光光路中的衰减片来实现改变到达样品表面的激光功率，可选用的衰减片有100%，50%，25%，10%，5%，1%，0.1%和0.01%。测试中使用50倍长焦物镜，其数值孔径NA=0.5。光谱仪可选用的光栅刻线密度有600 gr/mm，1200 gr/mm，1800 gr/mm和2400 gr/mm。光谱仪测试场景如图3-1所示。

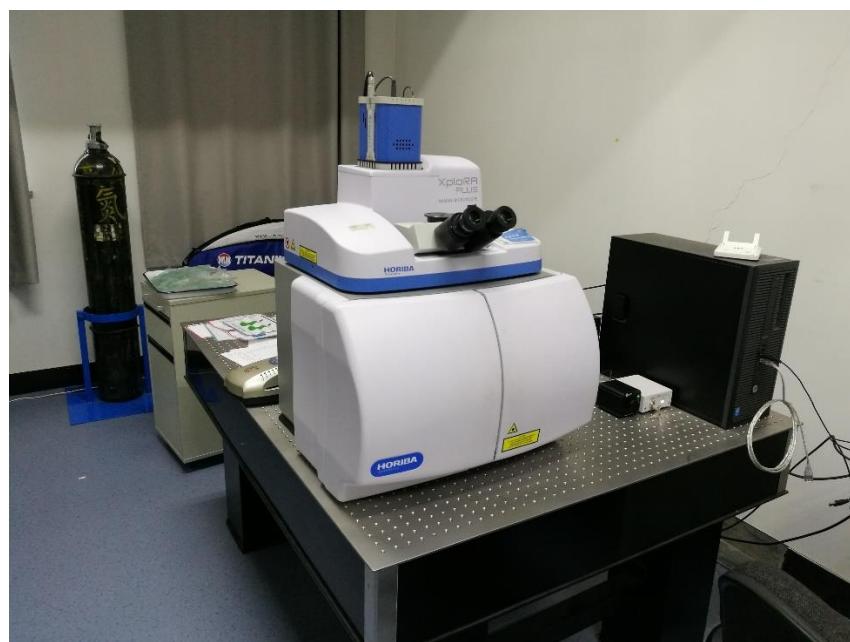


图3-1 光谱仪测试场景实拍图

另外，此光谱仪具有针孔共聚焦模式，通过调节共聚焦针孔直径的大小来改变样品信号采集区域的体积和深度。可选择的共聚焦针孔直径有：100 μm , 300 μm 和 500 μm 。实验中通常选用最小的针孔直径（100 μm ）来保证所探测样品体积尽可能接近聚焦平面。三维高精度位移平台是通过机械马达驱动样品台以调整焦平面位置，样品台在深度 z 方向上的空间分辨率约为 0.1 μm ，本章进行的拉曼光谱深度扫描实验都是通过对样品台高度进行精确调整得以实现的。实验前通过单点测试单晶硅片的一阶拉曼单峰峰位（520.7 cm^{-1} ）进行校准，所有实验均在室温条件下（ $25\pm1^\circ\text{C}$ ）进行。本章拉曼散射实验使用的几何配置是背散射模式，即入射激光方向与收集的散射光方向夹角为 180° 。

光谱分辨率是在拉曼测试过程中需要考虑的重要参数，它是指拉曼光谱仪对被测材料光谱特征峰进行辨析的能力。光谱分辨率太低会丢失光谱峰细节信息，某些较弱的特征峰有可能被淹没在主峰内，会妨碍正确地识别和表征样品。相反地，光谱分辨率太高会导致总的测量时间将会远远超过必须的测试时间，造成不必要的时间浪费。因此，实验测试前需要选择合适的光谱分辨率。

拉曼光谱仪的光谱分辨率主要有以下四个参数决定：光谱仪的焦距长度，衍射光栅刻线密度，激光波长和探测器像元尺寸。实际操作过程中，光谱仪焦长和探测器像元尺寸在不更换光谱仪内部硬件的条件下是无法改变的，实验中可通过选择不同的衍射光栅刻线密度和激光波长这两个参数来调整光谱分辨率的大小。光谱仪焦长是影响拉曼光谱仪光谱分辨率的首要因素。一般来说可选择的光谱仪焦长有 250 mm（Horiba Xplo RA PLUS），550 mm（Horiba iHR550）和 800 mm（Horiba HR800）。光谱分辨率随入射激光波长的增加而下降。例如，在近红外激光激发下使用的是 1200 gr/mm 的光栅，那么使用紫外激光时，就需要 2400 或 3600 gr/mm 的光栅以求达到相当的光谱分辨率。

本章实验使用的 4H-SiC 样品由合作单位德国弗劳恩霍夫协会的集成系统与设备技术研究所（IISB）提供。样品由在重掺杂基底层和在基底层上经过外延生长工艺得到的外延层组成，且偏离 c 轴的角度为 4° 。相较于重掺杂基底层，样品外延层的载流子浓度较低。Q 系列样品和 A 系列样品还经过 Al 或 N 离子注入改性加工流程，且离子注入改性薄层的厚度大约为 300 nm。为了恢复由离子注入过程造成的晶格损伤并且提高注入杂质离子的电激活率，上述样品都在 1700°C 高温环境进行 30 min 的退火处理。样品编号，改性层信息，外延层（Epi layer）厚度等参数在表 3-1 中列出，其中载流子浓度数值（Surface concentration）是 IISB 研究所通过 C-V 测试法得到的。各样品的实拍图及其在深度方向的结构示意图如图 3-2(a)(b) 所示。

表 3-1 4H-SiC 样品详细加工参数

Label	Implantation parameter		Annealing conditions		Epi layer	
	Element	Surface concentration	Temperature	Time	Thickness	Concentration
epi	N	-	1700 °C	30 min	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Q1	Al	$5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$	1700 °C	30 min	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Q4	Al	$5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$	1700 °C	30 min	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
Q3	Al	$1.0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$	1700 °C	30 min	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$
A-N	N	$5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	1700 °C	30 min	7.5 μm	$\approx 1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$
A-P	Al	$5.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$	1700 °C	30 min	7.5 μm	$\approx 1.4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$

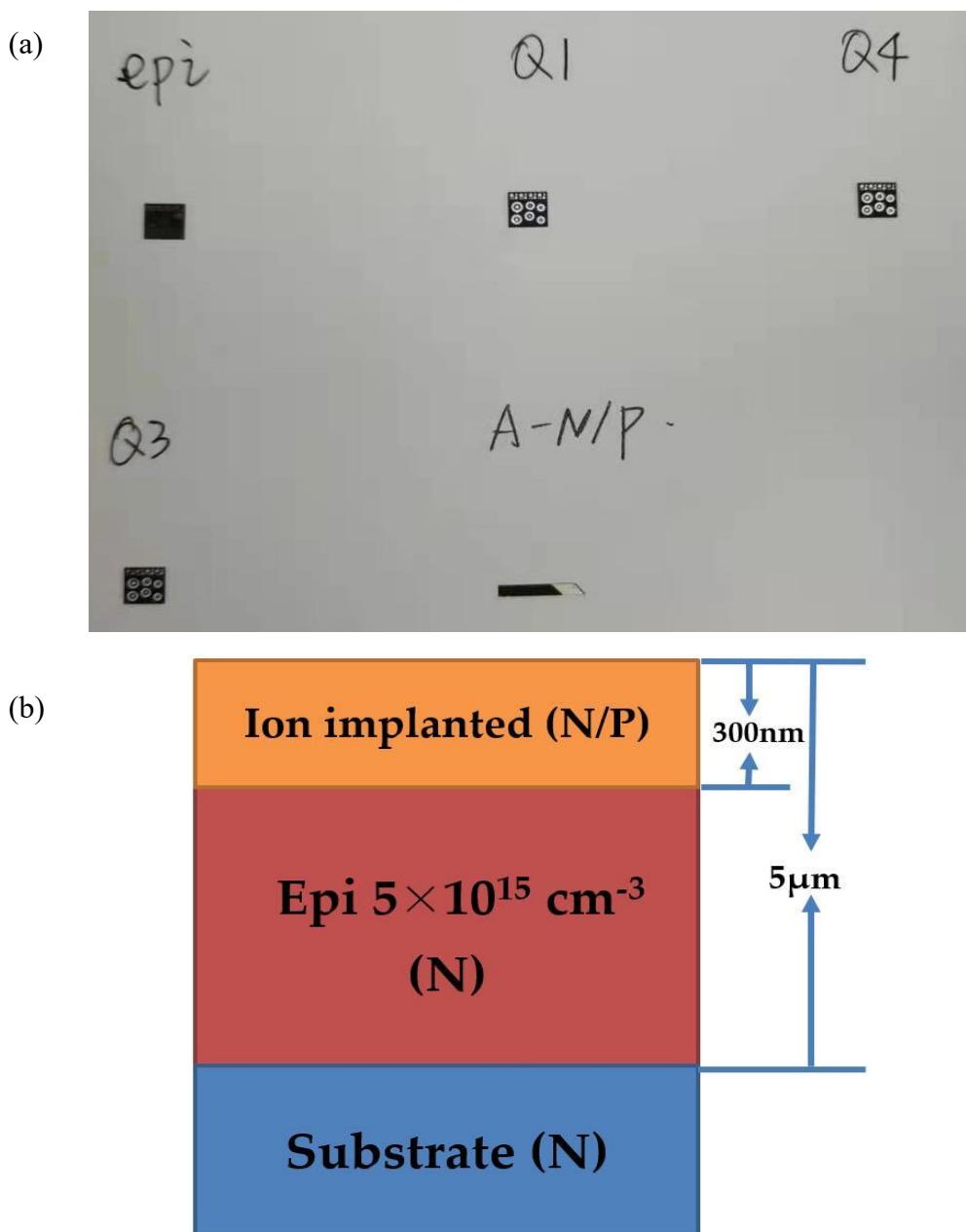


图 3-2(a) 4H-SiC 样品实拍图; (b) 4H-SiC 样品深度分布

3.2 532 nm 激光共聚焦拉曼光谱对 4H-SiC 样品的表征及分析

由于单晶 4H-SiC 存在明显的各向异性，所以当使用不同的几何配置测量其拉曼光谱时的拉曼峰位信息会存在较大差异，相同的结果在氮化镓（GaN）的拉曼测试中也可以观察到。Harima 等人对 4H-SiC 轴向模（平行 z 轴）和平面模（垂直 z 轴）的差异进行过深入的分析，本文拉曼测试只采用了背散射模式这一种几何配置，只研究了 4H-SiC 轴向模（平行 z 轴）的拉曼峰信息。

使用 532 nm 激光对单晶 4H-SiC 样品 Q1、Q3 和 Q4 进行拉曼光谱测试的结果谱图，如图 3-3 所示。

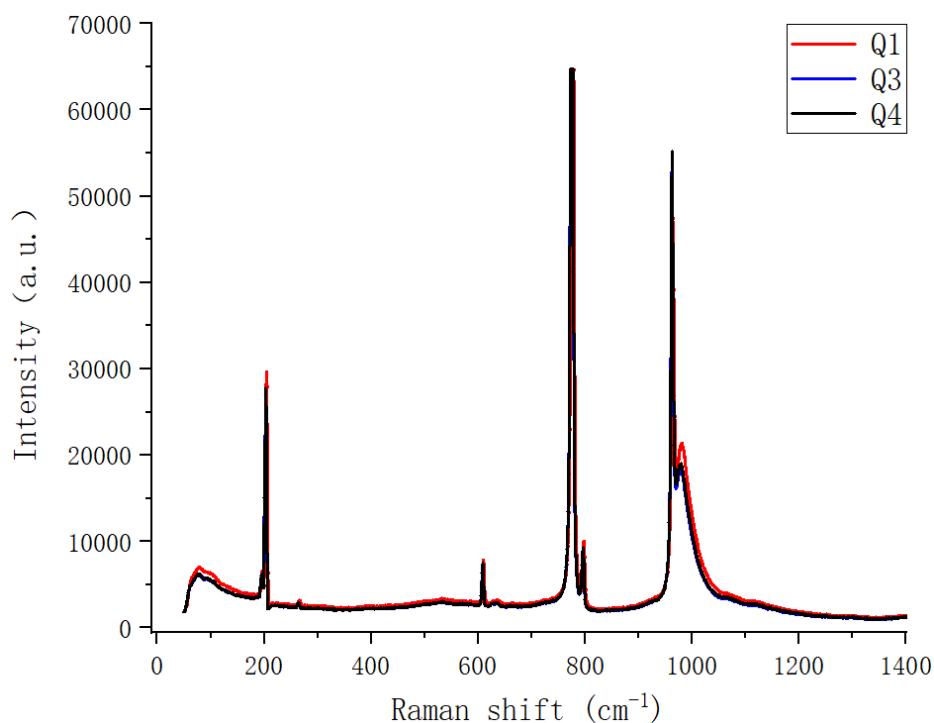


图 3-3 单晶 4H-SiC 样品 Q1、Q3 和 Q4 的拉曼测试谱图

单晶 4H-SiC 各拉曼散射峰峰位和其对应的晶格振动模态和对称性如表 3-2 所示^[55]。

表 3-2 4H-SiC 拉曼各峰位的分布情况

晶格振动模类型及对称性	拉曼峰位
FTA, E ₂	203 cm ⁻¹
FLA, A ₁	610 cm ⁻¹
FTO, E ₂	776 cm ⁻¹
FTO, E ₁	796 cm ⁻¹
FLO, A ₁	964 cm ⁻¹

对于n型掺杂的4H-SiC晶体，其 203 cm^{-1} 附近的FTA模拉曼双峰会发生畸变， 964 cm^{-1} 附近的FLO模拉曼峰会发生不对称展宽，其原理已在第二章中进行了解释说明^[55]。

由于拉曼光谱对温度较为敏感，即被测样品温度的升高或降低会引起各个模态对应的拉曼峰位整体向低波数段或高波数段位移的情况，因此需要考虑 532 nm 激光照射4H-SiC样品时所产生的热效应^[82]。已知4H-SiC的热导率为 $490\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$ ，本章实验所用4H-SiC样品的几何尺寸为 $5\text{ mm}\times 5\text{ mm}\times 1\text{ mm}$ ， 532 nm 激光器最大输出功率为 10 mW 。当有 10 mW 的 532 nm 激光照射到厚度为 1 mm 的4H-SiC样品上时，被激光照射样品的温度变化量 $\Delta T = 10\text{ mW} / (1\text{ mm} \times 490\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}) = 0.02\text{ K}$ 。由此可见导热性良好的4H-SiC在被 10 mW 的 532 nm 激光辐照时所产生的温度变化很小。Bauer和Wang等人研究了4H-SiC样品的温度变化对其各个拉曼模态对应的拉曼峰位置的影响情况^[83, 84]。他发现当4H-SiC样品从 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热至 $112\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时，4H-SiC各个拉曼模态对应的拉曼峰位均向低波数段发生约 $0.2\text{--}2.5\text{ cm}^{-1}$ 的位移。换句话说，当4H-SiC样品温度每升高 1 K ，其各个拉曼模态对应的拉曼峰位向低波数段位移约 $0.0018\text{ cm}^{-1}\text{--}0.0182\text{ cm}^{-1}$ ，这个位移数量相较于拉曼光谱仪的光谱分辨率来说是很小的。对应本章实验所用4H-SiC样品，当它被 10 mW 的 532 nm 激光照射到表面时温度升高约 0.02 K ，上述温升反应到拉曼光谱中对应4H-SiC各个拉曼模态的拉曼峰位约向低波数段位移 $3.6\times 10^{-5}\text{ cm}^{-1}\text{--}3.6\times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$ ，这个量级的拉曼峰位移动对于目前可获得的拉曼光谱仪来说是无法探测到的，所以，4H-SiC被 532 nm 激光照射时产生的样品局部热效应是可以忽略不计的。

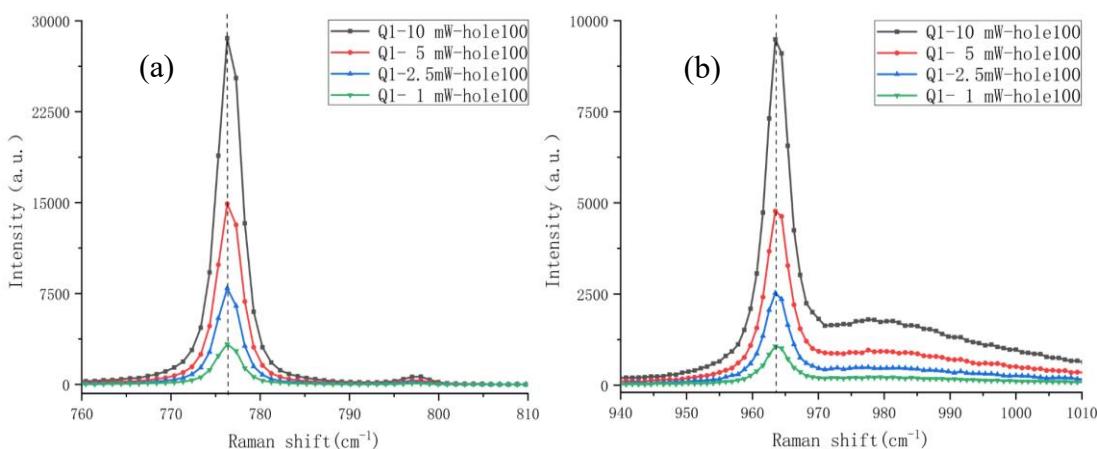


图3-4 532 nm激光照射Q1样品的拉曼测试谱图，(a) $760\text{--}810\text{ cm}^{-1}$ ；(b) $940\text{--}1010\text{ cm}^{-1}$

图3-4(b)中 $960\text{--}990\text{ cm}^{-1}$ 拉曼位移范围内，出现了两个拉曼峰，其一峰位为 964.2 cm^{-1} ，对应LO模；另一峰峰位大约在 980.0 cm^{-1} 左右，但是此峰没有相应

的晶体振动模态与之对应，其来源还需要深入研究。以上两拉曼峰同时出现的现象在之前的研究中并不常见，明确其各自来源有比较重要的研究意义。

考虑到入射激光在 4H-SiC 晶体中穿透深度的问题，上述“双峰共存”的现象可以得到较好的解释：由于 532 nm 激光穿透深度较大，大于样品上层结构外延层的厚度，导致其背散射光所携带的拉曼信号中既有上层结构外延层的拉曼信号，又有下层重掺杂基底层的拉曼信号^[85]。有关不同波长激光在单晶碳化硅中的穿透深度问题，徐宗伟等也进行过深入研究：激光在单晶碳化硅中的穿透深度会随着激光波长的增加而显著增加，532 nm 激光在 4H-SiC 中的穿透深度大约在 7 mm，远大于被测 Q1 样品的外延层厚度（5 μm），所以认为 980 cm⁻¹ 附近的拉曼信号来自重掺杂基底层有一定的合理性^[86-88]。为明确上述两个拉曼峰的具体来源，本节进行了深度（z 轴方向）扫描分析实验。

3.3 532 nm 激光共聚焦拉曼光谱对样品深度结构的表征实验及分析

Q1, Q3 和 Q4 样品的拉曼深度扫描测试结果如图 3-5 所示。图 3-5 中横坐标代表焦平面的位置，其中负数代表焦平面位于被测样品内部，正数代表焦平面位于被测样品表面以上，0 代表焦平面与样品表面重合。纵坐标代表拉曼峰的相对强度，其中红色线代表 964 cm⁻¹ 附近的 LO 模对应的拉曼峰相对强度的变化曲线，黑色线代表 980 cm⁻¹ 附近的 LOPC_{pc} 模对应的拉曼峰相对强度的变化曲线。

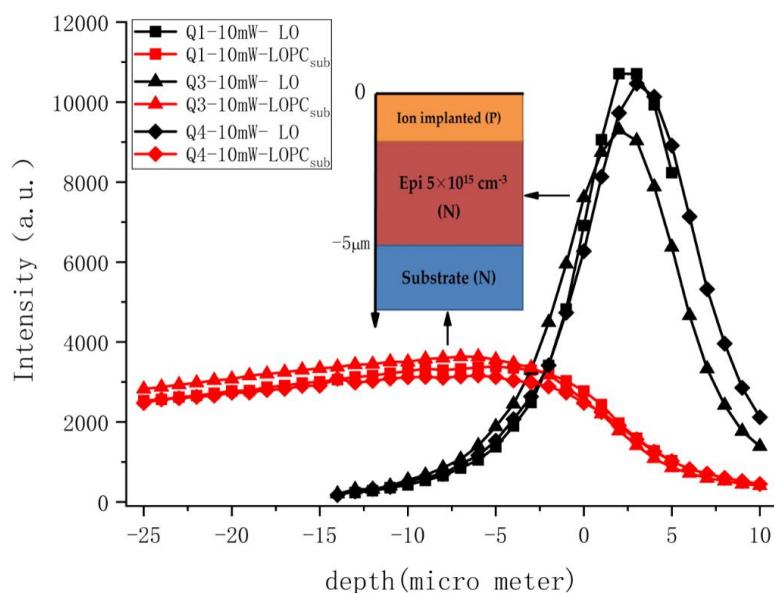


图 3-5 Q1, Q3 和 Q4 样品 LO 模和 LOPC_{pc} 模拉曼峰相对强度随焦平面的变化关系图，实验中采用的共聚焦针孔直径为 100 μm

从图3-5中可以发现：当焦平面位置由-25 μm上升至-5 μm时，LOPC拉曼峰的相对强度较为稳定且略有增强，但当焦平面位置由-5 μm上升至+5 μm时，LOPC拉曼峰的相对强度迅速减弱至较低水平。但是对于LO模对应的拉曼峰，当焦平面位置在-25 μm至-15 μm范围内时，LO拉曼峰根本没有出现。当焦平面位置由-15 μm继续上升至-5 μm时，LO拉曼峰出现，其相对强度虽有所增加但仍维持在较低水平。当焦平面位置由-5 μm上升至0 μm时，LO拉曼峰的相对强度显著增加至高强度水平。随着焦平面位置的继续上升并离开被测样品内部时，LO拉曼峰的相对强度迅速衰减至较低水平。

拉曼峰的强度可以反应被测物质的浓度和物质的量大小，并且被测样品Q1，Q3和Q4的外延层厚度均为5 μm。通过上述拉曼深度测试的结果分析得到：LOPC拉曼峰是来自重掺杂基底层的拉曼信号，为避免混淆，将重掺杂基底层对应的LOPC模记为LOPC_{sub}，而LO拉曼峰是低载流子浓度未经掺杂的外延层的拉曼信号。因此，当多层样品的各层拉曼信号不同时，拉曼光谱的深度扫描测试可以作为分析其深度结构的有效手段。

使用LOPC模理论强度计算公式(2-1)，对Q1，Q3和Q4样品在焦平面位置在-25 μm的LOPC_{sub}模的拉曼峰测试数据进行多次迭代拟合，得到对应的等离子体激元 ω_P 参数的拟合数值，再通过公式(2-6)计算得到Q1，Q3和Q4样品重掺杂基底层的载流子浓度范围： $3.5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ - $4.1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 。通过拉曼光谱实验数据与理论公式相拟合计算得到的载流子浓度与重掺杂基底层的电学测试结果相符合。

但是，将外延层对应的LO模拉曼光谱实验数据与理论公式相拟合时得到的拟合结果却远超合理浓度范围，即无法得到有效结果。显然，将LOPC模的拉曼光谱实验数据与理论强度公式拟合的方法不适用于低载流子浓度的外延层，因为未掺杂外延层的载流子浓度小于上述方法适用浓度范围的最低值。

3.4 本章小结

本章主要介绍了以来自4H-SiC样品外延层和重掺杂基底层的不同拉曼信号为切入点，通过使用共聚焦拉曼光谱仪和高精度三维位移平台对具有双层结构的4H-SiC进行了深度扫描。通过比较LO模和LOPC模拉曼峰的相对强度大小随焦平面与4H-SiC样品表面相对位置的变化情况，明确了LO模拉曼峰是来自上表面的外延层，而LOPC模拉曼峰是重掺杂基底层的拉曼信号。

上述方法也为分析具有多层结构材料的深度分布情况提供了新思路。只要各层材料的拉曼散射信号不是完全相同的，就可以借助高精度三维位移平台和针孔

共聚焦模式，通过对多层材料进行深度方向上的拉曼光谱扫描测试，对测试结果分析后即可得到各个结构层的厚度和对应层的材料组成信息。

通过对 LOPC 模拉曼峰实验数据与其理论强度公式进行数学拟合计算，即可得到 LOPC 模对应的重掺杂基底层的载流子浓度信息，但是上述方法对具有低浓度外延层的载流子浓度无法进行有效测量，第四章介绍了一种结合了光生载流子效应的改进测试方法，以解决上述因适用浓度受限而无法进行有效检测的问题。

第4章 紫外拉曼光谱对铝离子注入4H-SiC的载流子浓度表征

本章主要介绍了借助半导体中的光生载流子效应，将紫外激光拉曼光谱检测与之结合，对低载流子浓度4H-SiC样品的载流子浓度数值大小进行了拟合计算，计算结果与C-V测试法得到的结果有良好的一致性。

4.1 实验仪器及实验样品

本章实验使用了Renishaw公司生产的Renishaw inVia型激光显微拉曼光谱仪。光谱仪焦长为250 mm，配备的CCD探测器像元尺寸为 $26\text{ }\mu\text{m}$ ，冷却方式为半导体冷却。光谱仪配备有激光波长为325 nm He-Cd（氦镉）气体激光器，最大输出激光功率为30 mW，光谱仪内部光路的衰减系数约为0.7。通过调整光谱仪内部光路中的衰减片以改变到达被测样品的激光功率，光谱仪中选用的衰减片有100%，50%，10%和5%。实验中使用物镜的放大倍数是40倍，其数值孔径NA=0.5，可选择的光栅刻线密度有1200 gr/mm，2400 gr/mm和3600 gr/mm。为追求更高的光谱分辨率，本章实验所选用的光栅刻线密度为3600 gr/mm。单晶硅在紫外激光激发下的拉曼信号较弱，所以紫外激光拉曼光谱测试前的校准过程是通过单点测试单晶金刚石的一阶拉曼单峰峰位(1332.0 cm^{-1})进行的。所有实验均在室温条件下($25\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)，使用背散射模式进行。光谱仪测试场景如图4-1所示。



图4-1 光谱仪测试场景实拍图

本章实验所用的样品除了第三章已经介绍的 epi 样品外，还有石家庄普兴半导体有限公司提供的 4 英寸 4H-SiC 晶圆样品 PX。此样品也是由在具有高载流子浓度的 n 型重掺杂基底层和在基底层上经过外延生长工艺得到的低载流子浓度外延层组成，且偏离 c 轴的角度为 4°。此样品未经过离子注入改性加工。PX 样品外延层厚度，退火温度与时间及外延层载流子浓度等参数在表 4-1 中列出，PX 样品实拍图及其在深度方向的结构如图 4-2(a)(b)所示。

表 4-1 本章实验所用的 4H-SiC 样品加工信息

Label	Implantation parameter		Annealing conditions		Epi layer	
	Element	Surface concentration	Temperature	Time	Thickness	Concentration
epi	N	-	1700 [°C]	30 [min]	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$
PX	N	-	1700 [°C]	30 [min]	5.48 μm	$9.56 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$

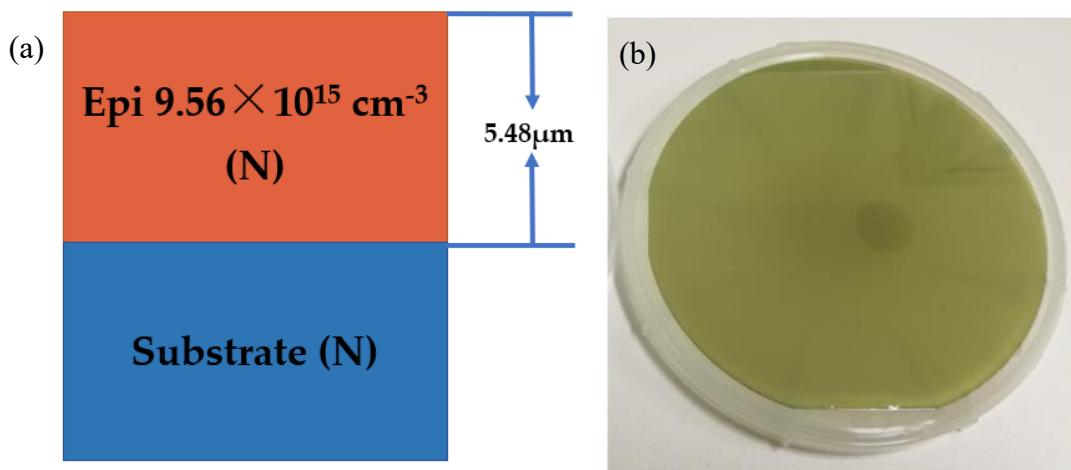


图 4-2 (a) PX 样品深度结构图; (b)PX 样品实拍图

相较于第三章，本章实验采用了具有更高激光功率的紫外激光器进行激发，所以需要再次考虑紫外激光辐照 4H-SiC 样品条件下的热效应情况。4H-SiC 的热导率为 $490 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ，本章实验所用 epi 样品的几何尺寸为 $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ ，PX 样品是直径为 4 英寸的晶圆，厚度为 1 mm。325 nm 激光器最大输出功率为 30 mW。当功率为 30 mW 的 325 nm 激光辐照到厚度为 1 mm 的 4H-SiC 样品上时，被激光照射样品的温度变化量 $\Delta T = 30 \text{ mW} / (1\text{mm} \times 490 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \text{K}^{-1}) = 0.06 \text{ K}$ 。由此可见导热性良好的 4H-SiC 在被 30 mW 的 325 nm 激光辐照时所产生的温度变化量也很小。根据 Bauer 等人的研究结果：4H-SiC 样品温度每升高 1 K，其各个拉曼模态对应的拉曼峰位向低波数段位移约 $0.0018 \text{ cm}^{-1} - 0.0182 \text{ cm}^{-1}$ 。对应本章实验所用 epi 和 PX 样品，当其被 30 mW 的 325 nm 激光照射到表面时温度升高约 0.06 K，上述温升反应到拉曼光谱中对应 4H-SiC 各个拉曼模态的拉曼峰位

约向低波数段位移 $1.1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ - $1.1 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ，虽然相较于上一张 532 nm 激光所产生的拉曼位移量提升了三倍，但是此量级的拉曼峰位移动对于目前可获得的拉曼光谱仪来说仍然是无法检测到的。所以，4H-SiC 被 325 nm 激光照射时产生的样品局部热效应仍是可以忽略不计的。

4.2 4H-SiC 中的光生载流子现象

光生载流子是半导体材料的基本现象之一。光生载流子现象指的是当入射光光子能量大于材料本身禁带宽度时，价带中的电子会吸收入射光子的能量跃迁至导带，形成新的可自由移动的电子空穴对，使材料的导电性即载流子浓度大大增强的现象^[30]。光生载流子现象是由半导体能带结构所导致的，对于 4H-SiC 来说，其禁带宽度为 3.24 eV。不同波长激光的光子能量可以由公式(4-1)计算得到：

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (4-1)$$

对于 325 nm 波长的紫外激光，使用公式(4-1)计算得其光子能量为 3.82 eV，远大于 4H-SiC 禁带宽度，所以当 325 nm 紫外激光照射到 4H-SiC 样品表面时，样品内部会出现光生载流子现象。相反地，可见激光 532 nm 激光光子能量为 2.33 eV，所以当 532 nm 可见激光照射到 4H-SiC 样品上时，不会在 4H-SiC 样品内部产生光生载流子效应。这也是在碳化硅样品拉曼光谱表征过程中，一般都不会选用紫外激光的原因，Harima 等人在之前的相关研究中也指明了这一点^[60]。4H-SiC 中的光生载流子的产生原理如图 4-3 所示。

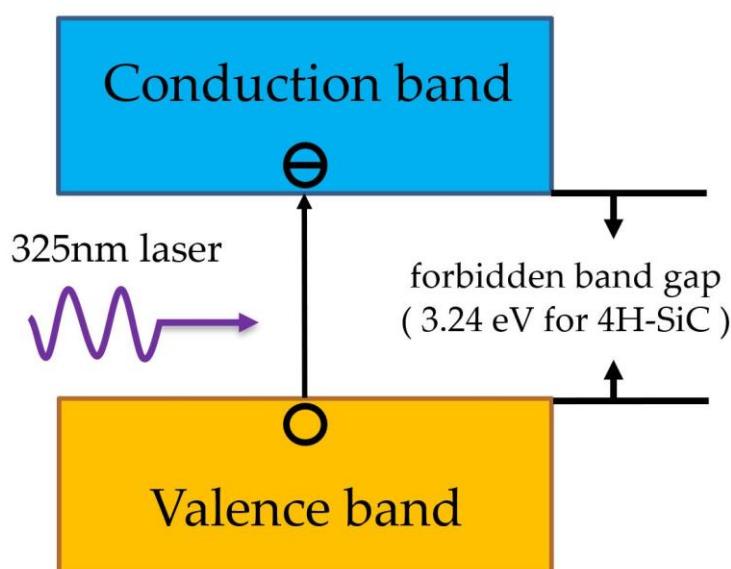


图 4-3 4H-SiC 中产生光生载流子的原理图

4.3 325 nm 拉曼光谱结合光生载流子效应对外延层载流子浓度的表征

使用 325 nm 紫外激光对 4H-SiC 样品进行拉曼测试时，由于光生载流子的引入，被测样品内部的自由载流子浓度显著增加。因此，被测 4H-SiC 样品中的 LO 模与光生载流子产生的等离子体激元耦合形成 LOPC 模。为了与来自基底层的 LOPC_{sub} 信号做出明确区别，将因光生载流子而产生的 LOPC 模记为 LOPC_{pgc}。

不同激光波长在单晶 4H-SiC 的穿透深度的问题在第三章已做说明，对于 325 nm 紫外激光，其在单晶 4H-SiC 内的穿透深度约为 4 μm^[86]。本章使用的 epi 和 PX 样品外延层厚度分别为 5 μm 和 5.48 μm，大于 325 nm 激光在样品内部的穿透深度，所以理论上本章的测试结果不会出现被测样品重掺杂基底层的拉曼信号 LOPC_{sub}。

4.3.1 对 epi 样品的紫外拉曼表征实验与分析

图 4-4 展示了不同功率 325 nm 激光激发下的 epi 样品的局部拉曼位移图。其中 4-4(a)图展示了 epi 样品 TO 模在不同功率 325 nm 激光激发下的拉曼位移情况，4-4(b)图展示了 epi 样品 LOPC_{pgc} 模在不同功率 325 nm 激光激发下的拉曼位移情况。图 4-3 中不同颜色的实线分辨代表不同的激光功率激光激发的拉曼位移相对强度线，其中黑色线，红色线，蓝色线和绿色线分别代表到达被测样品表面激光功率为 20 mW，10 mW，2 mW 和 1 mW 的测试结果。

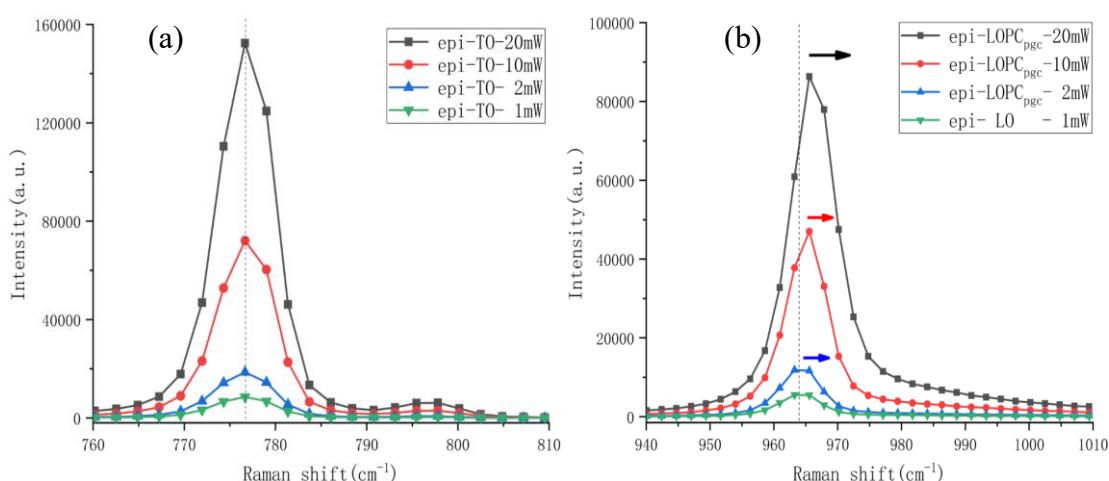


图 4-4 325 nm 激光照射 Q1 样品的拉曼测试谱图，(a)760-810 cm⁻¹；(b) 940-1010 cm⁻¹

从图 4-4 中可以看出：随着激光功率逐渐由 1 mW 增强到 20 mW，epi 样品 TO 模的拉曼峰相对强度成对应比例增加，而拉曼峰位没有出现明显位移。对于

LOPC_{pgc}模，其拉曼峰相对强度也成对应比例增加，但是拉曼峰位却出现明显的右移现象。epi样品TO模和LOPC_{pgc}模的拉曼峰位和激光功率的具体关系如图4-5所示。

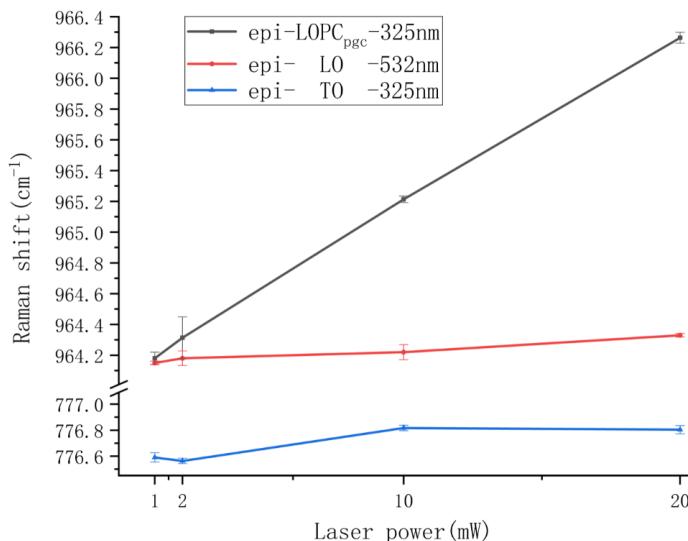


图4-5 325 nm紫外激光测试条件下epi样品LOPC_{pgc}模和TO模，以及532 nm激光激发下LO模拉曼峰位随激光功率增加的变化情况

图4-5中的黑色折线和蓝色折线分别对应325 nm紫外激光测试条件下，epi样品LOPC_{pgc}模和TO模拉曼峰位随激光功率增加的变化情况，红色线代表了epi样品在532 nm激光激发下LO模拉曼峰位随激光功率增加的变化情况。

N. Piluso等人对碳化硅中的光生载流子现象进行过深入的研究^[89-91]。他指出当入射被测样品的激光功率小于或等于1 mW的时候，入射激光激发的载流子由于数量太少，其对LO模贡献的耦合作用不能被拉曼光谱仪探测到^[92]。此外，325 nm和532 nm激光激发条件下测试epi样品的拉曼光谱显示：当激光功率为1 mW时，325 nm激光激发条件下的LOPC_{pgc}拉曼峰位与532 nm激光激发条件下的LO模拉曼峰位几乎一致（详见图4-5），值得注意的是532 nm激光在epi样品内不会激发出光生载流子，上述实验结果支持了N. Piluso的观点。因此，在图4-4(b)中，激光功率为1 mW时，使用LO标记替代LOPC_{pgc}。

325 nm激光激发时，epi样品表面随机选取三个不同测试点的LOPC_{pgc}模和TO模的拉曼峰位具体数值在表4-2内列出。从图4-5中可以看出：在325 nm激光激发的测试条件下，epi样品的LOPC_{pgc}模的拉曼峰位随激光功率增加而近似线性增加，但是TO模的拉曼峰位是稳定的，没有发生明显的拉曼位移。在532 nm激光激发的测试条件下，LO模的拉曼峰位均不会随着激光功率的改变而发生变化，532 nm的测试数据及结果分析详见第三章图3-4。

表 4-2 epi 样品 LOPC_{pgc} 模和 TO 模拉曼峰位随 325 nm 激光功率增加的变化情况

Laser Power (mW)	epi-1-LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	epi-2-LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	epi-3-LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	average value (cm ⁻¹)
1	964.22	964.18	964.14	964.18
2	964.25	964.27	964.47	964.31
10	965.23	965.22	965.19	965.21
20	966.30	966.26	966.23	966.26
Laser Power (mW)	epi-1-TO position(cm ⁻¹)	epi-2-TO position(cm ⁻¹)	epi-3-TO position(cm ⁻¹)	average value (cm ⁻¹)
1	776.62	776.60	776.55	776.59
2	776.57	776.58	776.54	776.56
10	776.81	776.84	776.80	776.82
20	776.78	776.84	776.79	776.80

使用理论计算公式(2-1)对 325 nm 激光激发条件下测试 epi 样品得到的拉曼测试数据进行数学拟合，拟合流程在第二章中已经做出介绍。325 nm 激光激发条件下，不同激光功率与对应激光功率辐照下的 epi 样品载流子浓度的关系，如图 4-6 所示。其中，epi 样品载流子浓度与激光功率的线性关系，如公式(4-2)所示：

$$n = 7.37 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}/\text{mW} \times p - 1.49 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad (4-2)$$

其中 n 代表载流子浓度（单位：cm⁻³），p 代表激光功率（单位：mW），当激光功率 p 设置为 1 mW 时，计算得到 epi 样品载流子浓度为 $5.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，这一计算结果与 C-V 测试法的测试结果 $5.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 十分接近。拉曼光谱测试拟合法的结果相较于电学 C-V 测试法的结果偏大，其误差约 20%。

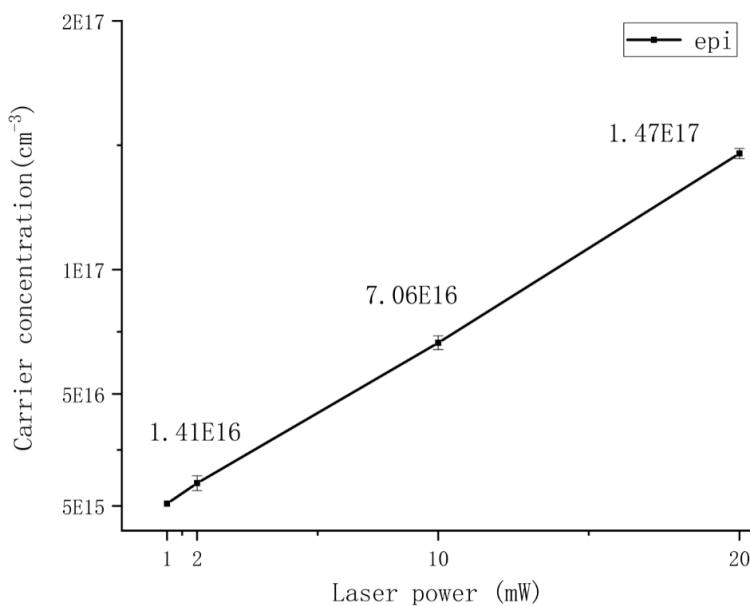


图 4-6 不同激光功率 325 nm 激光激发下 epi 样品载流子浓度的变化情况

以上方法将4H-SiC的LOPC模拉曼光谱测试表征及其共生载流子现象有机结合了起来，将拉曼光谱测试碳化硅载流子浓度的适用范围拓宽至 10^{15} cm^{-3} 数量级，具有一定的实际应用价值。为了验证上述方法的普适性，下一节实验对外延层载流子浓度为 $9.56\times10^{15}\text{ cm}^{-3}$ 的PX样品也进行了拉曼测试。

4.3.2 对PX样品的紫外拉曼表征实验与分析

PX样品与epi样品在材料组成和深度结构方面完全相同，PX样品的外延层载流子浓度及其厚度稍大于epi样品。图4-7展示了不同功率325 nm激光激发下的PX样品的局部拉曼位移图。其中图4-7(a)展示了PX样品TO模在不同功率325 nm激光激发下的拉曼位移情况，图4-7(b)展示了PX样品LOPC_{pgc}模在不同功率325 nm激光激发下的拉曼位移情况。图4-7中不同颜色的实线分辨代表不同的激光功率激光激发的拉曼位移相对强度线，其中黑色线，红色线，蓝色线和绿色线分别代表到达被测样品表面激光功率为20 mW，10 mW，2 mW和1 mW的拉曼测试结果。

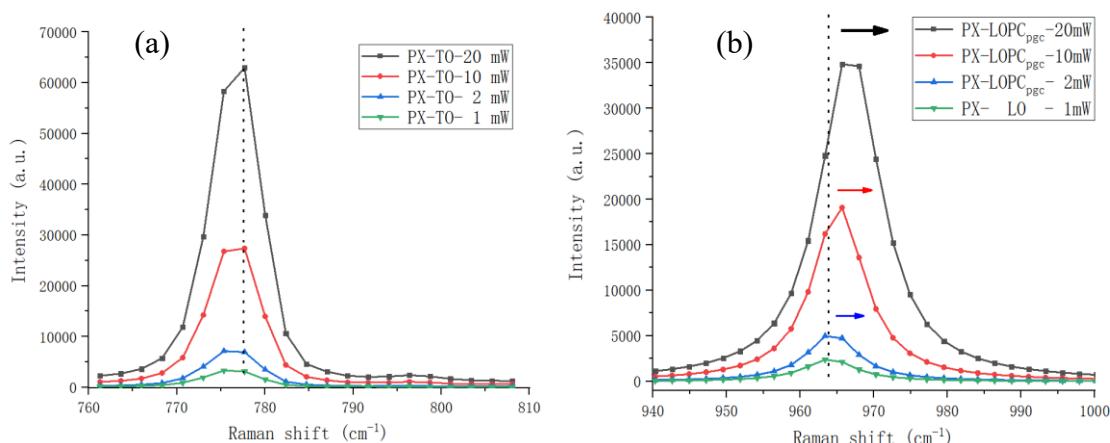


图4-7 325 nm激光照射PX样品的拉曼测试谱图，(a)760-810 cm^{-1} ；(b) 940-1010 cm^{-1}

从图4-7中可以看出：随着激光功率逐渐由1 mW增强到20 mW，PX样品TO模的拉曼峰相对强度成对应比例增加，而拉曼峰位没有出现明显位移。对于LOPC_{pgc}模，其拉曼峰相对强度也成对应比例增加，但是拉曼峰位却出现明显的右移现象。PX样品TO模和LOPC_{pgc}模的拉曼峰位和激光功率的具体关系如图4-8所示。

图4-8中的黑色折线和红色折线分别对应325 nm紫外激光测试条件下，PX样品LOPC_{pgc}模和TO模拉曼峰位随激光功率增加的变化情况，蓝色线代表了PX样品在532 nm激光激发下LO模拉曼峰位随激光功率增加的变化情况。

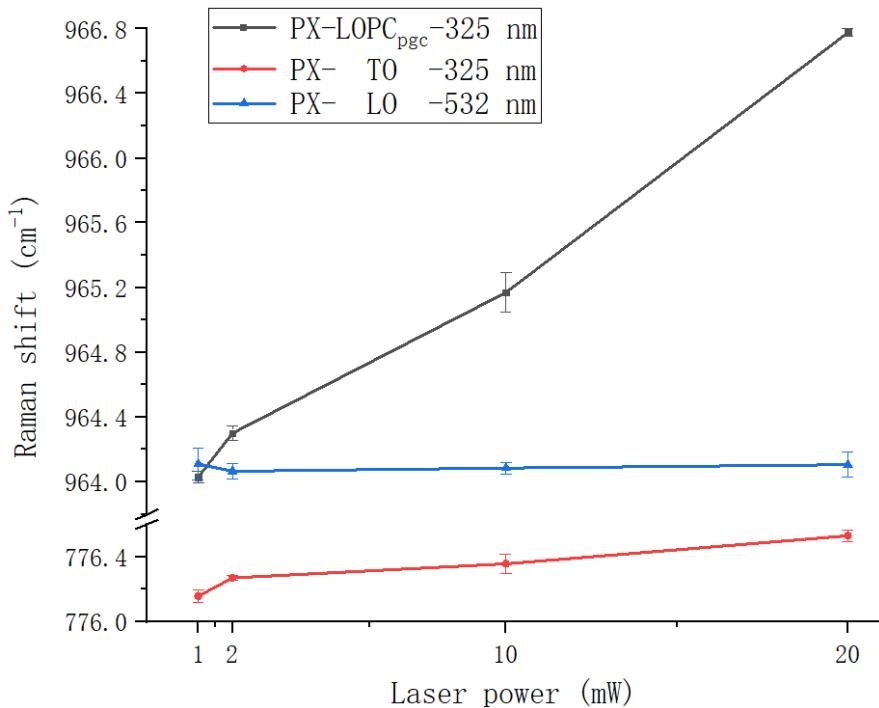


图 4-8 325 nm 紫外激光测试条件下 PX 样品 LOPC_{pgc} 模和 TO 模, 以及 532 nm 激光激发下 LO 模拉曼峰位随激光功率增加的变化情况

325 nm 激光激发时, PX 样品表面随机选取三个测试点的拉曼峰位详细数值在表 4-3 内列出。从图 4-8 中可以看出: 在 325 nm 激光激发的测试条件下, PX 样品的 LOPC_{pgc} 模的拉曼峰位随着激光功率增加而近似线性增加, 但是 TO 模的拉曼峰位是稳定的, 没有发生明显的拉曼位移。

表 4-3 PX 样品 LOPC_{pgc} 模和 TO 模拉曼峰位随 325 nm 激光功率增加的变化情况

Laser Power (mW)	PX-1-LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	PX-2- LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	PX-3- LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	average value (cm ⁻¹)
1	963.99	964.05	964.05	964.03
2	964.26	964.35	964.29	964.30
10	965.03	965.24	965.24	965.17
20	966.75	966.80	966.78	966.78
Laser Power (mW)	PX-1-TO position(cm ⁻¹)	PX-2-TO position(cm ⁻¹)	PX-3-TO position(cm ⁻¹)	average value (cm ⁻¹)
1	776.11	776.18	776.18	776.16
2	776.25	776.28	776.28	776.27
10	776.29	776.40	776.38	776.36
20	776.49	776.55	776.55	776.53

在 532 nm 激光激发的测试条件下, LO 模的拉曼峰位不会随着激光功率的改变而发生变化, 具体测试数据及结果分析详如表 4-4 所示。

表 4-4 PX 样品 LOPC_{pgc} 模拉曼峰位随 532 nm 激光功率增加的变化情况

Laser Power (mW)	PX-1-LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	PX-2- LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	PX-3- LOPC _{pgc} position(cm ⁻¹)	average value (cm ⁻¹)
1	964.18	964.04	964.11	964.11
2	964.03	964.10	964.07	964.07
10	964.11	964.06	964.14	964.10
20	964.05	964.16	964.13	964.11

使用理论计算公式(2-1)对 325 nm 激光激发条件下测试 PX 样品得到的拉曼测试数据进行数学拟合。拟合得到等离子体激元频率 ω_P 数值后，通过计算公式(2-6)计算得到对应激光功率辐照条件下的载流子浓度数值。325 nm 激光激发条件下，不同激光功率与对应激光功率辐照下的 PX 样品载流子浓度的关系，如图 4-9 所示。其中，PX 样品载流子浓度与激光功率的线性关系式，如公式(4-3)所示：

$$n = 9.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}/\text{mW} \times p + 1.4 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \quad (4-3)$$

其中 n 代表载流子浓度(单位: cm^{-3})， p 代表入射的激光功率(单位: mW)，当激光功率 p 设置为 1 mW 时，计算得到 PX 样品载流子浓度为 $9.56 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ ，这一计算结果与 C-V 测试法的测试结果 $9.56 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 十分接近。与 epi 样品的测试结果类似，使用拉曼测试拟合法对 PX 样品载流子浓度的计算结果相较于电学 C-V 测试法的结果也稍微偏大，偏差约 35%。

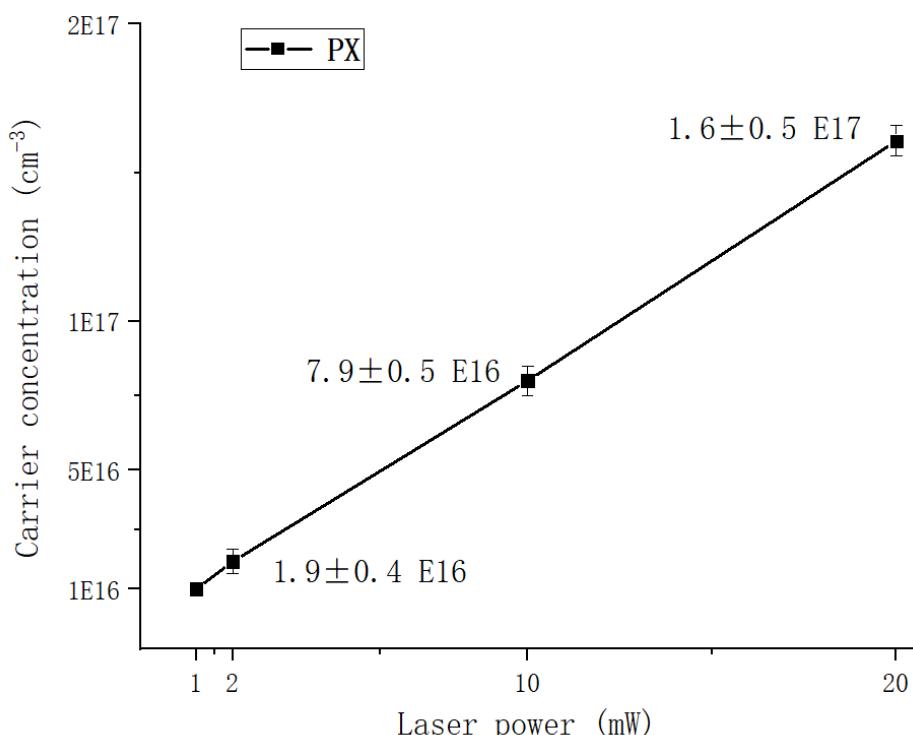


图 4-9 不同激光功率 325 nm 激光激发下 PX 样品载流子浓度的变化情况

4.4 本章小结

本章使用了将拉曼光谱测试表征 4H-SiC 的 LOPC 模与光生载流子相结合的方法，成功检测了低载流子浓度 epi 和 PX 样品外延层的载流子浓度数值，为低载流子浓度 4H-SiC 的电学性质检测提供了一种对样品无损伤的光学检测方法。此外，上述方法能否对更低载流子浓度（如 10^{14} cm^{-3} ）的 4H-SiC 进行无损检测也是值得进行探究的。此外，因为 LOPC 模也可以用于测试其他极性半导体如 GaAs 和 GaP 等的电学性质信息，所以上述方法能否拓展应用到其他半导体材料载流子浓度的检测工作中，也是值得进一步进行研究的。前期的研究人员对离子注入改性薄层对 4H-SiC 电学性质的影响，以及 4H-SiC 受激产生光生载流子能力大小的研究相对较少。下一章将以紫外激光拉曼光谱表征测试为研究手段，将离子注入改性薄层对 4H-SiC 电学性质的影响及其光生载流子能力的大小进行定性研究分析。

第 5 章 离子注入改性层对 4H-SiC 电学性质的影响分析

本章基于紫外激光显微拉曼光谱表征技术，定性研究了离子注入改性层对 4H-SiC 样品受激产生光生载流子能力的影响。在此基础上，基于蒙特卡洛模拟利用 SRIM 模拟程序对离子注入改性加工过程在 4H-SiC 内引起的缺陷损伤分布进行了模拟分析。

5.1 离子注入掺杂及 SRIM 模拟软件简介

掺杂是半导体材料和器件加工过程中重要的工艺之一。对于碳化硅材料来说，如果想获得几微米甚至几十微米量级厚的均匀掺杂样品，需要在其外延生长过程中引入杂质原子^[95]。在使用化学气相沉积（Chemical Vapor Deposition, CVD）法生长碳化硅外延层的过程中通入氮气即可对碳化硅实现 n 型气相掺杂，氮原子替换了碳化硅晶格中碳原子的格点位置，实现了施主杂质原子的引入^[96]。通过调整通入的氮气流量和生长环境中的 C/Si 比可以实现对掺氮浓度的调控，目前最高的掺杂浓度可达 10^{19} cm^{-3} 量级^[97]。若想实现 p 型气相掺杂，可以通过在碳化硅生长腔室内通入三甲基铝（Trimethyl Aluminum, TMA）引入受主杂质^[98]。铝原子替换了碳化硅晶格中硅原子的格点位置，所以可以在硅面上实现 p 型的重掺杂，目前最高掺杂浓度可达 10^{20} cm^{-3} 量级。

气相掺杂仅适用在碳化硅的外延生长过程中，如果想对样品的特定区域进行选择性掺杂，上述方法将难以实现。此外，碳化硅的杂质扩散系数很小，通常需要 2000 °C 以上的高温才能得到合理的扩散常数，而在这样的高温下会在样品内产生高密度的深能级和基平面位错滑动，因此使用热扩散法对碳化硅材料掺杂难以实现^[99]。使用离子注入可以解决上述问题，并且注入剂量精确可控。离子注入是指具有一定能量的离子注入到靶材料内部，在注射过程中被注入离子会和靶材料原子之间发生碰撞，并最终停留在靶材料内部。但是，离子注入不可避免的会在靶材料内部产生各种各样的晶格缺陷，因此离子注入后通常需要进行高温（高于 1500 °C）退火处理以修复晶格损伤并提高电激活率^[100]。特别的，如果注入剂量很大，为避免严重的晶格损伤及非晶化现象的出现，通常需要在较高的温度下进行注入^[101]。在碳化硅中选择性制备 n 型掺杂区域，可以通过对该区域注入氮或磷离子得以实现。若想制备 p 型掺杂区域，可以注入铝离子^[102]。氮，磷

和铝原子在碳化硅中的扩散系数很小，所以注入后的碳化硅样品在高温退火过程中都不会发生明显的扩散现象。相反地，硼原子由于原子质量和原子半径较小，其在碳化硅材料内具有较高的扩散系数。硼原子在高温退火过程中会发生明显的向内和向外扩散，上述现象会导致设计的受主杂质深度分布完全失效，因此在制作 p 型掺杂区域时不会选择硼原子作为注入离子^[103]。

使用基于蒙特卡罗方法的 SRIM (Stopping and Range of Ion in Matter) 程序可以有效模拟离子注入到靶材料过程中的行程深度和缺陷分布情况^[104, 105]。本章模拟过程中使用的 SRIM-2013 程序是目前可获得的最新版本。该模拟程序主要由两部分构成：一是“Stopping / Range Tables”模块，此模块可用于模拟一定能量范围内的离子在靶材料中的穿透深度分布情况；另一部分是“Trim Calculation”模块，此模块可用于分析具有指定能量的离子注入到靶材料过程中的路径轨迹，射程和碰撞所产生的损伤缺陷分布^[106]。

使用“Stopping / Range Tables”模块对离子注入靶材料中的射程随能量变化的分布时，需要输入注入离子的种类和注入能量范围，可选择的注入离子最低能量为 10 keV，最高能量为 10 GeV。靶材料的构建可以通过在化合物库(Compound Dictionary)内进行选择，对于化合物库中不包含的材料可以通过添加目标材料的组成元素和及其密度信息进行添加，并且靶材料只可以构建一层。输入注入离子和靶材料的信息后，点击计算按钮即可得到模拟结果。图 5-1 展示了 10 keV - 1 GeV 能量范围内四种不同离子注入碳化硅的深度分布计算结果。从图 5-1 中可以清晰看到：直径小质量轻的离子在具有相同能量的条件下注入深度更深，如 B 和 N 离子，相反地对于直径小大质量重的 Al 和 P 离子在具有相同能量的条件下注入深度更浅，这是因为直径大的离子相较于直径小的离子与靶材料原子之间的碰撞多，碰撞过程中损失的能量多。

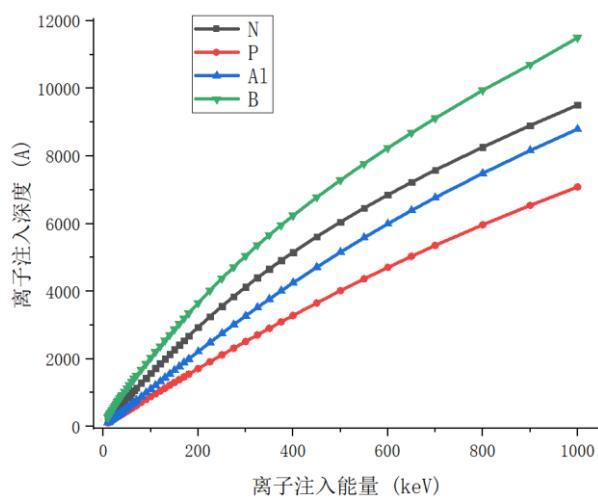


图 5-1 N、P、Al 和 B 离子注入 SiC 的深度分布随注入离子能量的变化情况

使用“Trim Calculation”模块时，注入离子相关信息的设置与“Stopping / Range Tables”模块完全相同。相较于“Stopping / Range Tables”模块，“Trim Calculation”模块可以设置更复杂的靶材料结构，即靶材料可以由多层不同物质组成，且每层厚度可以根据实际情况独立设置。“Trim Calculation”模块还需要根据实际需要选择损伤计算类型，常用的计算类型有两种，分别是离子分布和快速损伤计算（Ion Distribution and Quick Calculation of Damage）和带有完整级联碰撞的全损伤计算（Detailed Calculation with full Damage Cascades）。全损伤计算可以具体计算整个离子注入过程的损伤分布和平均投影射程分布，快速损伤计算可计算整个离子注入过程中的离子平均投影射程分布和整体损伤情况。离子注入过程的损伤分布为本章的主要研究内容，所以损伤计算类型选择后者。

蒙特卡洛方法的本质是统计概率统计模拟，采样点数目越大模拟值就会越接近真实值，在 SRIM 程序中，注入离子个数设置的越大，得到的模拟结果就越接近真实情况，离子射程分布曲线就越圆滑，模拟的精度也就越高，通常认为最少需要 1000 个注入离子才可以大致模拟整个注入过程。为确保模拟结果准确可信，本章中 SRIM 模拟的注入离子数设置均大于 100000 个。

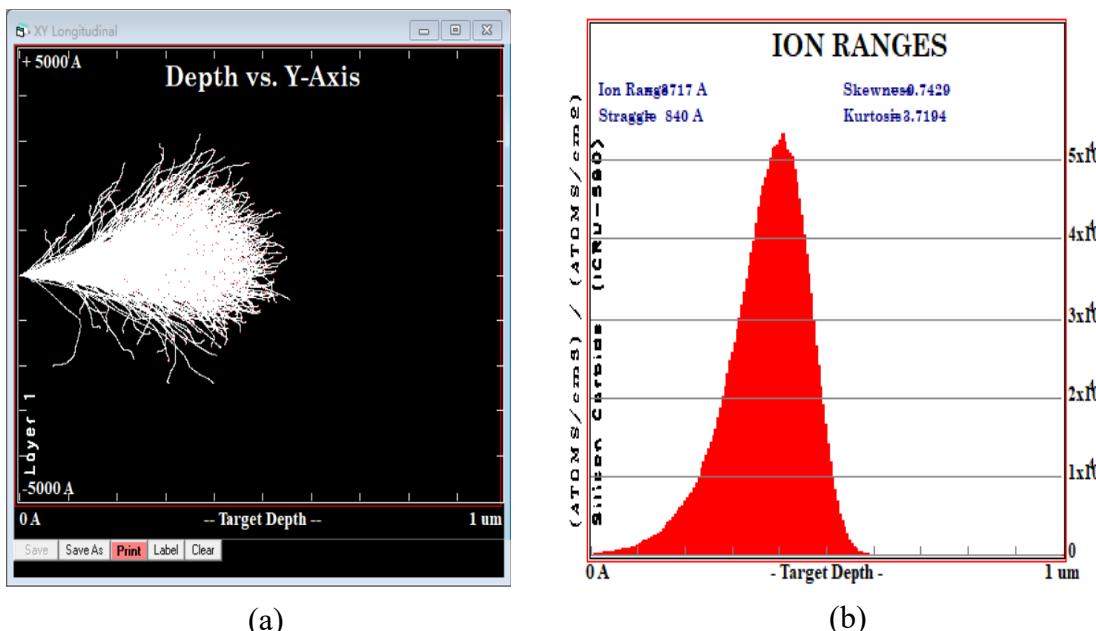


图 5-2 (a)SRIM 中 Al 离子注入 SiC 的运动轨迹；(b)Al 离子的射程分布图

图 5-2(a)(b)分别展示了 350 keV 的 Al 离子注入 1 μm 碳化硅材料后的运动轨迹和射程分布情况，其中(a)图中的白色线代表了 Al 离子注入后的运动路径，离子的注入方向是水平向右且上偏 7°夹角，7°夹角是为了避免离子注入过程中的沟道效应而进行的必要设置。图 5-3(a)中的黑色区域代表了没有注入离子经过碳化

硅材料。图 5-2(b)中横坐标代表了注入深度, 纵坐标的单位是(atoms/cm³) / (atoms/cm²), 纵轴虽没有实际的物理量与之对应, 但它乘以注入剂量后(atoms/cm²)即可代表原子浓度随深度的分布情况(atoms/cm³)。

5.2 使用紫外拉曼光谱分析离子改性层对 4H-SiC 样品光生载流子能力的影响

本章实验使用的拉曼光谱仪及其参数设置与第四章相同。本章实验使用的样品为: epi, Q1, Q4, Q3, A-N 和 A-P, 样品参数如表 5-1 所示。

表 5-1 本章实验所用 4H-SiC 的样品信息

Label	Implantation parameter		Annealing conditions		Epi layer	
	Element	Surface concentration	Temperature	Time	Thickness	Concentration
epi	N	-	1700 [°C]	30 [min]	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$
Q1	Al	$5.0 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$	1700 [°C]	30 [min]	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$
Q4	Al	$5.0 \times 10^{17} [\text{cm}^{-3}]$	1700 [°C]	30 [min]	5 μm	$\approx 5.0 \times 10^{15} [\text{cm}^{-3}]$
A-N	N	$5.0 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$	1700 [°C]	30 [min]	7.5 μm	$\approx 1.4 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$
A-P	Al	$5.0 \times 10^{19} [\text{cm}^{-3}]$	1700 [°C]	30 [min]	7.5 μm	$\approx 1.4 \times 10^{16} [\text{cm}^{-3}]$

为研究 4H-SiC 样品受激产生光生载流子能力, 定义参数 K。其中:

$$K = \frac{n_1 - n_0}{p_1 - p_0} \quad (5-1)$$

表达式中的 n_1 代表被测样品受到紫外激光辐照时的载流子浓度, n_0 代表被测样品没有受到紫外激光辐照时的载流子浓度, p_1 代表辐照到样品表面的激光功率, p_0 为 1 mW。例如, epi 样品的 K 值为 $7.37 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} / \text{mW}$, 其物理意义为当入射到样品表面的激光功率每增加 1 mW 时, 被测 4H-SiC 样品内每 1 cm⁻³ 的空间内产生的光生载流子个数大约增加 7.37×10^{15} 个。

对于 n 型掺杂的 4H-SiC 样品, LOPC 模拉曼峰会随着掺杂浓度的增加而发生显著红移, 并且其峰形会发生展宽现象。但是对于 p 型掺杂的 4H-SiC 样品, 情况却完全不同。Mianti 等人研究发现对于 p 型掺杂的 4H-SiC 样品, LOPC 的拉曼峰会随着掺杂浓度的增加而小幅左移。考虑到对于拥有 p 型离子注入改性层的 Q1, Q4 和 Q3 样品来说, 其 LOPC 模拉曼峰既有外延层的贡献, 又有离子注入层的贡献。当上述样品受紫外激光激发时, 外延层和离子注入层对 LOPC 峰分别有向高波数方向和低波数端方向偏移的贡献, 此时参数 K 无法得到精确的数

值。但是可以类似于参数 K 定义一个新参数 K_1 , 用于定性分析不同离子注入改性层对不同样品光生载流子能力的影响。 K_1 的表达式为:

$$K_1 = \frac{\omega_{PG} - \omega_{LO}}{p_1 - p_0} \quad (5-2)$$

其中, ω_{PG} 是样品受到紫外激光辐照时的 $LOPC_{pgc}$ 模的拉曼峰位, ω_{LO} 是没有受到紫外激光辐照时的 LO 模的拉曼峰位, p_1 是辐照到被测样品表面的紫外激光功率, p_0 为 1 mW。epi, Q1, Q4, A-N 和 A-P 样品的 K_1 值如表 5-2 所示。

表 5-2 epi, Q1, Q4, A-N 和 A-P 样品的 K_1 值

Label	epi	Q1	Q4	A-N	A-P
K_1 ($\text{cm}^{-1} / \text{mW}$)	0.11	0.10	0.08	0.12	0.06

具有不同离子注入改性层样品的 $LOPC_{pgc}$ 模拉曼峰位随入射激光功率增加而向高波数端方向移动数量的差异如图 5-3 所示, 图中黑色点划线代表参数 K_1 的线性拟合情况。

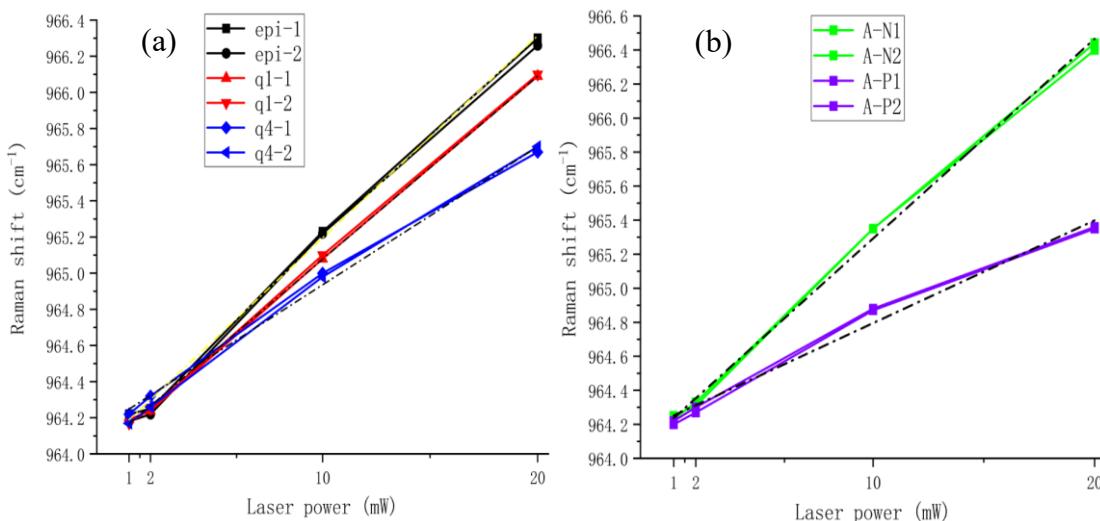


图 5-3 不同离子注入改性层样品的 $LOPC_{pgc}$ 模拉曼峰位随入射激光功率增加的变化情况,
(a) epi, q1 和 q4 样品; (b) A-N 和 A-P 样品

从图 5-3(a)中可以看出, 当入射被测样品表面的紫外激光功率从 1 mW 增大到 20 mW 时, 没有任何离子注入改性的 epi 样品的 $LOPC_{pgc}$ 模拉曼峰位向高波数端方向位移范围最大, 约 2 cm^{-1} , epi 样品对应的参数 K_1 数值约为 $0.11 \text{ cm}^{-1} / \text{mW}$ 。然而, 对于 p 型掺杂铝离子注入改性的样品 Q1 和 Q4 来说, $LOPC_{pgc}$ 模拉曼峰位随着入射激光功率的增加而向高波数端方向移动的现象有所减弱。在激光

功率为 20 mW 时, Q1 和 Q4 样品 LOPC_{pgc} 模的拉曼峰位移动量相较于 epi 样品分别小 0.3 cm^{-1} 和 0.8 cm^{-1} 。当被测样品表面离子注入改性层中的铝离子浓度由 $5.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $5.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 时, 其对应的 K_1 值由 $0.10 \text{ cm}^{-1} / \text{mW}$ 下降到 $0.08 \text{ cm}^{-1} / \text{mW}$ 。从图 5-3(b) 中可以看出, 对于铝离子改性层浓度最高的 A-P 样品, 其 K_1 值为 $0.06 \text{ cm}^{-1} / \text{mW}$, 是所有被测样品中的最小值。相反地, 对于 n 型掺杂氮离子注入改性的样品 A-N 来说, 其 LOPC_{pgc} 模拉曼峰位随着入射激光功率的增加而向高波数方向移动的现象有所增强, 其 K_1 值增强到 $0.12 \text{ cm}^{-1} / \text{mW}$, 是所有被测样品中的最大值。从图 5-3(b) 可以看出, 当激光功率增加到 20 mW 时, A-N 样品 LOPC_{pgc} 模的拉曼峰位相较于 A-P 样品约高了 1 cm^{-1} 。

通过对比不同被测样品的 K_1 值, 可以定性解释离子注入改性层对被测 4H-SiC 样品光生载流子能力的影响。在中和一部分来自 p 型离子注入层的自由空穴后, 样品内部的有效载流子浓度在一定程度上也降低了。另一方面, 铝离子注入会导致晶体内部结合键的断裂和晶格原子的移位现象, 进而在被注入晶体内部产生损伤缺陷, 例如原子空位, 复位, 填隙原子等^[93, 94]。高注入剂量样品内部分布着很多缺陷, 被测样品内部的缺陷对其光生载流子的产生也有反面影响。

为进一步研究样品内部的离子注入过程和缺陷分布情况, 使用 SRIM 软件对 4H-SiC 样品的离子注入改性过程及其缺陷分布进行模拟分析。

5.3 使用 SRIM 软件模拟分析离子注入对 4H-SiC 产生光生载流子能力的影响

通常来说, 如果需要注入离子在靶材料内部在一定深度范围内均匀分布(又叫做深箱式分布), 需要进行多次注入。单次注入后注入离子在靶材料内部的射程分布情况如图 5-2(b) 所示, 即只依靠单次注入是无法使注入离子在靶材料内部一定深度范围内均匀分布的。所以为了在 Q1 和 Q4 样品表面形成具有铝原子均匀分布的 400 nm 薄层, Q1 和 Q4 样品接受了五种不同能量的 Al 离子的多次注入。Al 离子注入 Q1 和 Q4 样品的详细加工参数如表 5-3 所示, 入射偏角为 7° 。

表5-3 Q1和Q4样品的离子注入参数

Q1注入能量	Q1注入剂量	Q4注入能量	Q4注入剂量
350 keV	$1.1 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$	350 keV	$1.1 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$
220 keV	$6.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	220 keV	$6.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
110 keV	$4.0 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	110 keV	$4.0 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
65 keV	$1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	65 keV	$1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$
30 keV	$1.5 \times 10^{11} \text{ cm}^{-2}$	30 keV	$1.5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2}$

使用SRIM软件，对多次的离子注入过程进行模拟分析。图5-4(a)-(e)分别代表了能量为350 keV, 220 keV, 110 keV, 65 keV和30 keV铝离子注入到碳化硅材料后的射程分布。

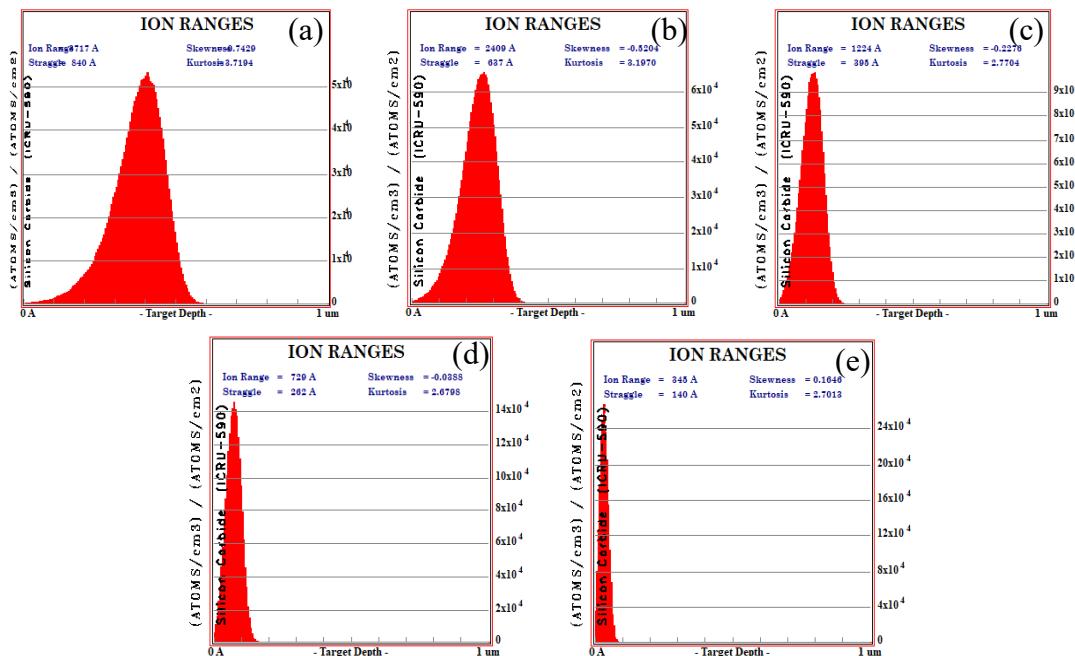


图5-4 不同能量离子注入碳化硅材料后的离子射程分布情况: (a) 350 keV, (b) 220 keV, (c) 110 keV, (d) 65 keV, (e) 30 keV

显而易见，离子射程随着注入能量的降低而减小，使用30 keV等低能量离子可以填补350 keV等高能离子注入后在碳化硅浅层区离子分布过少的问题。经过多次注入后，Q1和Q4样品中Al离子浓度随样品深度变化情况的SRIM模拟结果如图5-5(a)和(b)所示。

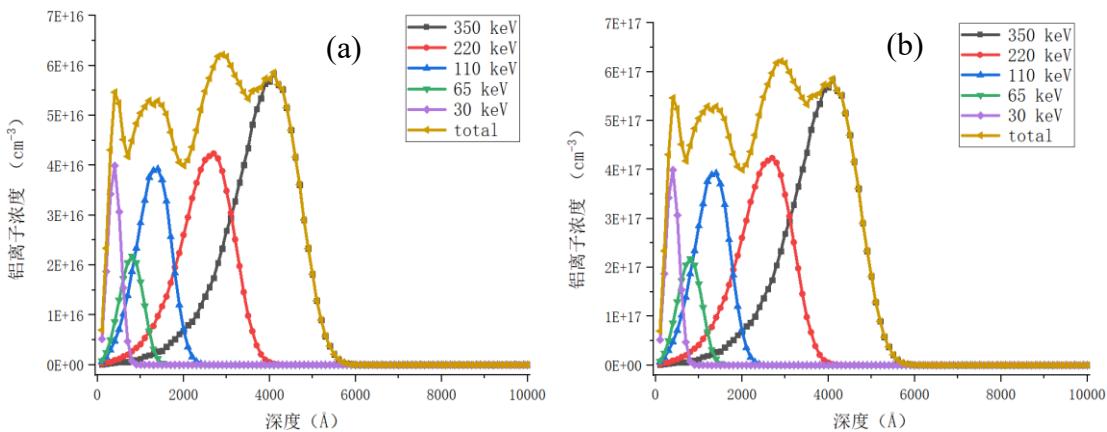


图 5-5 Q1(a)和 Q4(b)样品中 Al 离子浓度随样品深度变化情况的 SRIM 模拟结果图

从图 5-5 (a)(b)中可以清楚看到 Q1 和 Q4 样品内部 Al 离子浓度随样品深度的变化情况。从样品表面至表面以下约 400 nm 的深度范围内，Q1 样品内的 Al 离子浓度在 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 范围内波动。对于 Q4 样品，Al 离子浓度在 $4 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ - $6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 范围内波动。由此可见，多次离子注入可以使注入离子在靶材料内部实现深箱式均匀分布。若想注入离子浓度波动范围更小，即掺杂区域的电学性质更加稳定，可以通过进一步优化离子注入的剂量和能量等参数得以实现。离子注入过程中注入离子不可避免地会与靶材料原子之间发生碰撞并产生空位、填隙原子等缺陷，缺陷的存在会在能带中引入缺陷能级从而影响材料的电学性质，下面重点分析注入离子在靶材料内部产生的缺陷分布情况。

在“Plot”窗口中调用“Damage Events”模块就可以对所有损伤细节进行分析。以 200 keV 铝离子注入碳化硅为例，图 5-6 (a)-(c)分别显示了注入过程中在靶材料内产生的总错位数 (Total Displament)，总空位数 (Total Vacancies)，复位碰撞数 (Replacement Collisions)，靶材料中的碳原子空位数 (C Target Vacancies) 和硅原子空位数 (Si Target Vacancies)。

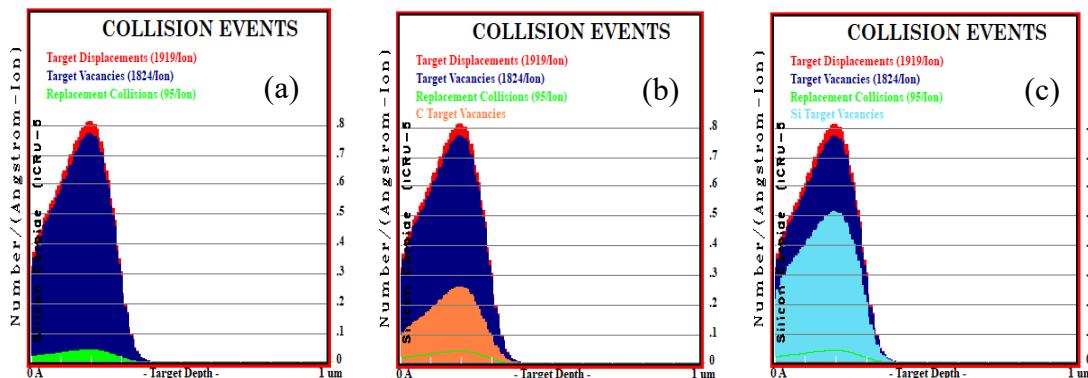


图 5-6: (a)-(c) Al 离子注入过程中产生的缺陷分布信息

图 5-6 中总错位数 (Total Displament) 代表靶材料中被撞击离开其原本晶格位置的全部原子数。总空位数 (Total Vacancies) 代表靶材料晶格中原来为硅原子和碳原子, 离子注入后无任何原子占据其位置的全部空缺数目, 碳原子空位数 (C Target Vacancies) 和硅原子空位数 (Si Target Vacancies) 分别代表晶格中原来为硅原子或碳原子, 离子注入后无任何原子占据其位置的空缺数目。复位碰撞 (Replacement Collisions) 指的是被注入离子撞击后带有一定能量的靶材料原子, 撞击另一个靶原子并在晶格中替代它, 因为是同种元素, 在最终的结果中显示靶材料无变化。在图 5-6(a)中可以看出, 总错位数=总空位数+复位碰撞数, 且空位数占据了总错位数的绝大部分。多次注入后, Q1 和 Q4 样品中的缺陷数量随样品深度分布的 SRIM 模拟结果如图 5-7 所示。

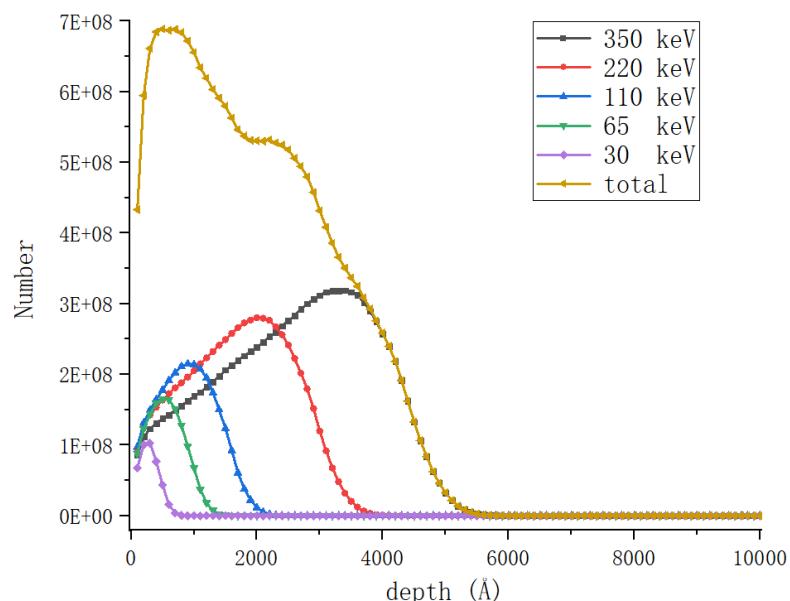


图 5-7 Q1 和 Q4 样品中缺陷数量的分布情况

由图 5-7 可见, 空位缺陷在靶材料表面下 500-1000 Å 范围内数量最多, 在深度大于 1000 Å 的靶材料内空位缺陷数量随样品深度的增加而减小。在靶材料表面以下 5000 Å 及更深处离子注入引起的空位缺陷几乎不存在, 这与 Al 离子的射程深度符合得很好。

通过使用 SRIM 软件, 对 Al 离子注入碳化硅过程中的缺陷分布进行了模拟分析, 发现离子注入过程中会引入一定量的空位缺陷, 并且碳原子空位缺陷数小于硅原子空位缺陷数。空位附近的四个原子各有一个不成对的电子, 形成不饱和共价键, 这些键有吸收电子的趋势, 所以每个空位缺陷都会表现出与受主杂质相近的作用^[30]。所以离子注入过程中引起的空位缺陷, 也会对 4H-SiC 的电学性质,

尤其是其产生光生载流子的能力产生消极影响，因此 Al 离子注入过的 Q1 和 Q4 样品的 K_1 值会小于 epi 样品。

5.4 小结

本章主要介绍了使用紫外激光显微拉曼检测系统，对具有离子注入改性薄层的 4H-SiC 样品的电学性质，尤其是对其受激产生光生载流子的能力进行了研究。对具有不同种类和不同注入剂量的离子注入改性层的 4H-SiC 样品，重点关注了当其受紫外激光照射时 LOPC 拉曼峰位的频移差异，并定义了与此频移相关的参数 K_1 。通过比较具有不同离子注入层 4H-SiC 样品参数 K_1 的数值大小，发现 Al 离子注入引入的自由空穴会在一定程度上中和外延层中的自由电子，使得样品内部的有效载流子浓度降低。另一方面，铝离子注入会导致晶体内部结合键的断裂和晶格原子的移位现象，进而在被注入晶体内部产生损伤缺陷，上述晶格损伤也会对光生载流子的产生具有消极作用。此外，本章还使用了 SRIM 模拟程序，研究了不同种类注入离子在单晶碳化硅中的射程分布，多次离子注入工艺对实现深箱式掺杂的必要性。并对离子注入过程在 4H-SiC 内引起的空位缺陷分布情况进行了模拟分析，明确了大量空位缺陷的存在会对 4H-SiC 电学性质产生负面影响。

第6章 总结与展望

6.1 课题研究总结

碳化硅(SiC)作为杰出的第三代半导体材料，具有硬度高，抗击穿电压高和化学稳定性高等优良理化性质，可以在高温，高压，高功率和高辐射等环境中工作，被认为是微电子领域最具有应用前景的宽禁带半导体材料。碳化硅材料外延层的载流子浓度和厚度大小是影响碳化硅器件性能的重要因素。

本文基于双波长325 nm和532 nm激光显微拉曼光谱测试系统，结合SRIM模拟程序，重点研究了4H-SiC样品的深度结构分布，外延层载流子浓度和离子注入对其电学性质的影响情况，主要研究内容如下：

(1) 介绍了使用拉曼光谱检测碳化硅载流子浓度的原理，明确了基于纵向光学声子与等离子体激元宏观电场耦合产生的LOPC模和基于Fano干涉的FTA双模，二者拉曼峰型随载流子浓度升高而变化的机理。

(2) 使用配备高精度三维位移平台的可见激光拉曼光谱测试系统，对具有多层结构的4H-SiC样品进行深度扫描测试。通过比较两种不同拉曼模态(LO模和LOPC模)对应的拉曼峰相对强度随焦平面与4H-SiC样品表面相对位置的变化情况，证明了LO模和LOPC模拉曼峰分别是来自4H-SiC样品表面的外延层和重掺杂基底层的拉曼信号。通过对LOPC模拉曼峰实验数据与其理论强度公式进行数学拟合计算，得到LOPC模对应的重掺杂基底层的载流子浓度数值。

(3) 将拉曼光谱测试表征4H-SiC的LOPC模与光生载流子现象有机结合起来，成功检测了具有低载流子浓度4H-SiC样品的外延层载流子浓度数值，为检测低载流子浓度4H-SiC的电学性质提供了一种无损伤的光谱学检测方法。相较于单纯使用拉曼光谱检测4H-SiC载流子浓度的方法，上述检测方法适用的载流子浓度范围下限由 10^{16} cm^{-3} 量级拓宽至 10^{15} cm^{-3} 量级。

(4) 使用紫外激光显微拉曼光谱测试系统，对具有离子注入改性薄层的4H-SiC样品受激产生光生载流子的能力进行了研究，重点关注了具有不同种类和不同注入剂量的离子改性层的4H-SiC样品受紫外激光照射时LOPC拉曼峰位的频移差异和参数 K_1 的数值大小。通过比较具有不同离子注入层4H-SiC样品参数 K_1 的数值大小，发现p型离子注入过程中引入的自由空穴会在中和外延层中的自由电子，降低了被测样品的有效载流子浓度。另一方面，离子注入也会导致晶

体内部结合键的断裂和晶格原子的移位现象，从而在晶体内部产生损伤缺陷，上述晶格损伤也会对光生载流子的产生具有消极作用。通过 SRIM 模拟程序，对离子注入过程在 4H-SiC 内引起的空位缺陷分布进行了模拟分析，并明确了大量空位缺陷的存在会对 4H-SiC 电学性质产生消极影响。

6.2 课题研究展望

在本文实验结果的基础上，还有以下几个方面值得进一步的研究：

- (1) 第四章中提出的测试方法已经将使用拉曼光谱检测 4H-SiC 样品载流子浓度的最低下限拓展至 10^{15} cm^{-3} 数量级，对于载流子浓度更低的 4H-SiC 样品如 10^{14} cm^{-3} 量级，上述方法是否仍然可以进行有效检测值得进一步的探究；
- (2) 对于大多数极性半导体如 GaAs, GaP, GaN 等，通过使用拉曼光谱检测其 LOPC 模也可以分析其载流子浓度信息，将光生载流子效应与拉曼光谱检测结合的方法能否应用到上述极性半导体的载流子浓度检测中，值得进一步的探究；
- (3) 由于拉曼光谱仪硬件配置有限，紫外波段只配备了激光波长为 325 nm 的激光器。使用其他波长的激光器如 266 nm，可以进一步探究功率相同但激光波长不同的激光辐照 4H-SiC 时，产生光生载流子能力大小的差异；
- (4) SRIM 模拟只可以简单分析离子注入产生的缺陷分布，但是后续退火工艺的影响无法考虑到。分子动力学是一种结合了多门学科的原子尺度模拟方法。在接下来的研究中可以考虑使用基于分子动力学模拟的 LAMMPS 方法对离子注入掺杂全过程对碳化硅晶体造成的晶格损伤进行更准确的模拟分析，并与 SRIM 模拟的结果进行对比分析。

参考文献

- [1] 李新剑, 江梅霞, 吴红迪. 建国以来中国半导体产业的发展历史与启示[J]. 黄河科技学院学报, 2020, 22(8): 60-66.
- [2] 王宏. 简述半导体材料发展的现状及前景[J]. 南方农机, 2019, 15(1): 231-232.
- [3] Pearson G, Sawyer B. Silicon pn junction alloy diodes[J]. Proceedings of the IRE, 1952, 40(11): 1348-1351.
- [4] Sze S, Gibbons G. Avalanche breakdown voltages of abrupt and linearly graded p-n junctions in Ge, Si, GaAs, and GaP[J]. Applied Physics Letters, 1966, 8(5): 111-113.
- [5] Chow T P , Tyagi R . Wide bandgap compound semiconductors for superior high-voltage unipolar power devices[J]. IEEE Trans Electron Devices, 1994, 41(8):1481-1483.
- [6] Schubert E. Delta doping of III-V compound semiconductors: Fundamentals and device applications[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films, 1990, 8(3): 2980-2996.
- [7] 何钧, 王锡铭, 刘超. 当前碳化硅半导体器件相关材料特征问题探讨[J]. 新材料产业, 2018, 5(1): 55-56.
- [8] 陈硕翼, 张丽, 唐明生. 碳化硅电力电子器件技术发展现状与趋势[J]. 科技中国, 2018, 6(1): 4-7.
- [9] Ueda K, Hiramatsu H, Hirano M, et al. Wide-gap layered oxychalcogenide semiconductors: Materials, electronic structures and optoelectronic properties[J]. Thin Solid Films, 2006, 496(1): 8-15.
- [10] Lebedev A, Chelnokov V. Wide-gap semiconductors for high-power electronics[J]. Semiconductors, 1999, 33(9): 999-1001.
- [11] 武文. 半导体材料的发展现状[J]. 民营科技, 2018, 2(1): 39-39.
- [12] 王境泽. 碳化硅材料特性及其应用浅析[J]. 新材料产业, 2018, 1(1): 47-51.
- [13] 王家鹏, 贺东葛, 赵婉云. 碳化硅材料研究现状与应用展望[J]. 电子工业专用设备, 2018, 271(1): 23-26.
- [14] 葛海波, 夏昊天, 孙冰冰. 碳化硅半导体技术及产业发展现状[J]. 集成电路应用, 2018, 36(12): 16-17.
- [15] 宋维东. 碳化硅半导体材料的研究现状及发展前景[J]. 中国粉体工业, 2020, 02(1): 8-11.
- [16] 余振坤, 郑新. SiC 宽禁带功率器件在雷达发射机中的应用分析[J]. 微波学报,

- 2007, 23(3): 61-65.
- [17] Cheng C, Needs R, Heine V. Inter-layer interactions and the origin of SiC polytypes[J]. Journal of Physics C: Solid State Physics, 1988, 21(6): 1049.
- [18] Fisher G, Barnes P. Towards a unified view of polytypism in silicon carbide[J]. Philosophical Magazine B, 1990, 61(2): 217-236.
- [19] Kimoto T, Cooper J A. Fundamentals of silicon carbide technology: growth, characterization, devices and applications[M]. 北京: 机械工业出版社, 2014: 78-80.
- [20] Schaffer W J, Negley G, Irvine K, et al. Conductivity anisotropy in epitaxial 6H and 4H SiC[J]. MRS Online Proceedings Library Archive, 1994, 339(1): 114-115.
- [21] Bertilsson K, Nilsson H-E, Hjelm M, et al. The effect of different transport models in simulation of high frequency 4H-SiC and 6H-SiC vertical MESFETs[J]. Solid-State Electronics, 2001, 45(5): 645-653.
- [22] Hong M H, Samant A, Pirouz P. Stacking fault energy of 6H-SiC and 4H-SiC single crystals[J]. Philosophical Magazine A, 2000, 80(4): 919-935.
- [23] Sunagawa I, Bennema P. Observations of the influence of stress fields on the shape of growth and dissolution spirals[J]. Journal of Crystal Growth, 1981, 53(3): 490-504.
- [24] Ohtani N, Katsuno M, Tsuge H, et al. Propagation behavior of threading dislocations during physical vapor transport growth of silicon carbide (SiC) single crystals[J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 286(1): 55-60.
- [25] Dudley M, Wu F, Wang H, et al. Stacking faults created by the combined deflection of threading dislocations of Burgers vector c and $c+a$ during the physical vapor transport growth of 4H-SiC[J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(23): 110-132.
- [26] Matsunami H, Kimoto T. Step-controlled epitaxial growth of SiC: High quality homoepitaxy[J]. Materials Science and Engineering: R: Reports, 1997, 20(3): 125-166.
- [27] Itoh A, Akita H, Kimoto T, et al. High-quality 4H-SiC homoepitaxial layers grown by step-controlled epitaxy[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(11): 1400-1402.
- [28] 薄鑫涛. 碳化硅材料[J]. 热处理, 2018, 33(2): 55.
- [29] Harris G L. Properties of silicon carbide[M]. IEE, 1995.
- [30] 刘恩科, 朱秉生, 罗晋生. 半导体物理学 (第七版) [M]. 北京: 电子工业出版社, 2017: 35-39
- [31] 陈治明. 宽禁带半导体电力电子器件研发新进展[J]. 电力电子技术, 2009, 43(11): 1-4.
- [32] 刘海涛, 陈启秀. 宽禁带半导体功率器件[J]. 半导体技术, 1999, 24(2): 1-4.
- [33] 张立同, 成来飞. 新型碳化硅陶瓷基复合材料的研究进展[J]. 航空制造技术,

- 2003, 8(1): 24-32.
- [34] 施尔畏. 碳化硅晶体生长与缺陷[M]. 北京: 科学出版社, 2012: 55-60.
- [35] 张志学. 基于 SiC 晶体材料的非侵入式测温技术研究[D]. 天津: 天津大学, 2015.
- [36] Siegel W, Kuhnel G, Schneider H A. On the determination of the carrier concentration in large-grain polycrystalline InP, GaAs, and GaP by Hall effect measurements[J]. Physica Status Solidi, 2010, 87(2): 673-681.
- [37] Lehovec K. Determination of impurity and mobility distributions in epitaxial semiconducting films on insulating substrate by C-V and Q-V analysis[J]. Applied Physics Letters, 1974, 25(5): 279-281.
- [38] Dhar S, Haney S, Cheng L, et al. Inversion layer carrier concentration and mobility in 4H-SiC metal-oxide-semiconductor field-effect transistors[J]. Journal of Applied Physics, 2010, 108(5): 112-119.
- [39] Pivovarov A L, Stevie F A, Griffis D P, et al. Optimization of secondary ion mass spectrometry detection limit for N in SiC[J]. Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces & Films, 2003, 21(5): 1649-1654.
- [40] Tanner P, Dimitrijev S, Li H, et al. SIMS analysis of nitrided oxides grown on 4H-SiC[J]. Journal of Electronic Materials, 1999, 28(2): 109-111.
- [41] Dw Feldman J P J, Wj Choyke, L Patrick. Raman Scattering in SiC[J]. Physical Review, 1968,
- [42] Raman C. The scattering of light in amorphous solids[J]. JOSA, 1927, 15(4): 185-189.
- [43] 程光煦. 拉曼布里渊散射[M]. 北京: 科学出版社, 2008: 22-28.
- [44] 吉璐. 6H-SiC-(0001)表面 Graphene 成核的第一原理研究[D]. 湖南: 湘潭大学, 2010.
- [45] Chafai M, Jaouhari A, Torres A, et al. Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes and Hall-effect in n-type silicon carbide 4H-SiC[J]. Journal of Applied Physics, 2001, 90(10): 5211-5215.
- [46] Varga B B. Coupling of Plasmons to Polar Phonons in Degenerate Semiconductors[J]. Physical Review, 1965, 137(6A): A1896-A1902.
- [47] Engelsberg S, Varga B B. One-Dimensional Electron-Phonon Model[J]. Physical Review, 1964, 136(6A): A1582-A1598.
- [48] Singwi K S, Tosi M P. Interaction of Plasmons and Optical Phonons in Degenerate Semiconductors[J]. Physical Review, 1966, 147(2): 658-662.
- [49] Mooradian A, Wright G B. Observation of the Interaction of Plasmons with Longitudinal Optical Phonons in GaAs[J]. Physical Review Letters, 1966, 16(22): 999-1001.

- [50] Irmer G, Wenzel M, Monecke J. Light scattering by a multicomponent plasma coupled with longitudinal-optical phonons: Raman spectra of p-type GaAs:Zn[J]. Physical Review B, 1997, 56(15): 9524-9538.
- [51] Klein M V, Ganguly B N, Colwell P J. Theoretical and Experimental Study of Raman Scattering from Coupled LO-Phonon-Plasmon Modes in Silicon Carbide[J]. Physical Review B, 1972, 6(6): 2380-2388.
- [52] Hon D T, Faust W L. Dielectric parameterization of raman lineshapes for GaP with a plasma of charge carriers[J]. Applied Physics, 1973, 1(5): 241-256.
- [53] 王光红. 碳化硅晶体载流子浓度的分析及多孔碳化硅的制备[D]. 天津: 南开大学, 2007.
- [54] Cardona M, Güntherodt G. Light scattering in solids V[M]. Springer-Verlag, 1989.
- [55] Wang G H, Shi C Y, Feng M, et al. Characterization of the Free-carrier Concentrations in Doped n-type 4H-and 6H-SiC Crystals by Raman Scattering[J]. Journal of Light Scattering, 2007, 19(2): 108-113.
- [56] Burton J C, Sun L, Popovits M, et al. Spatial characterization of Doped SiC Wafers[J]. Journal of Applied Physics, 1998, 84(11): 6268-6273.
- [57] Nakashima S, Harima H, Ohtani N, et al. Raman characterization of local electrical properties and growth process in modulation-doped 6H-SiC crystals[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(7): 3547-3552.
- [58] Nakashima S, Harima H. Spectroscopic analysis of electrical properties in polar semiconductors with over-damped plasmons[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 95(7): 3541-3546.
- [59] Irmer G, Toporov V V, Bairamov B H, et al. Determination of the charge carrier concentration and mobility in n-gap by Raman spectroscopy[J]. physica status solidi (b), 1983, 119(2): 595-603.
- [60] Harima H, Nakashima S-I, Uemura T. Raman scattering from anisotropic LO-phonon-plasmon-coupled mode in n-type 4H- and 6H- and 6H-SiC[J]. Journal of Applied Physics, 1995, 78(3): 1996.
- [61] Yugami H, Nakashima S, Mitsuishi A, et al. Characterization of the free-carrier concentrations in doped β -SiC crystals by Raman scattering[J]. Journal of Applied Physics, 1987, 61(1): 354-358.
- [62] Colwell P J, Klein M V. Raman Scattering from Electronic Excitations in n-Type Silicon Carbide[J]. Physical Review B, 1972, 6(2): 498-515.
- [63] Henry C H, Hopfield J J, Luther L C. Electronic Raman Scattering by Acceptors in GaP[J]. Physical Review Letters, 1966, 17(23): 1178-1180.
- [64] Sun G S, Liu X F, Wu H L, et al. Determination of the transport properties in 4H-SiC wafers by Raman scattering measurement[J]. Chinese Physics B, 2011, 20(3): 335-336.

- [65] Nakashima S, Kitamura T, Kato T, et al. Determination Of Free Carrier Density In The Low Doping Regime Of 4H-Sic By Raman Scattering[J]. Applied Physics Letters, 2008, 93(12): 3547.
- [66] Hu X B, Peng Y, Wei R S, et al. Characterization of Electrical Properties of n-Type 4H-SiC Single Crystals by Raman Spectroscopy[J]. Ecs Journal of Solid State Science and Technology, 2013, 2(8): N3022-N3024.
- [67] Harima H, Hosoda T, Nakashima S. Carrier Density Evaluation in P-Type SiC by Raman Scattering[J]. Materials Science Forum, 2000(2): 338-342.
- [68] Cerdeira F, Fjeldly T A, Cardona M. Effect of Free Carriers on Zone-Center Vibrational Modes in Heavily Doped p-type Si. II. Optical Modes[J]. Physical Review B, 1973, 8(10): 4734-4745.
- [69] Fano U. Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts[J]. Physical Review, 1961, 124(6):1866-1878.
- [70] 王光红. 拉曼光谱研究 n 型 4H- 和 6H-SiC 晶体的载流子浓度[J]. 光散射学报, 2007(02):108-113.
- [71] Mitani T, Nakashima S, Kojima K, et al. Determination of carrier concentration by Fano interference of Raman scattering in heavily doped n-type 4H-SiC[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 112(4): 5.
- [72] Mitani T, Nakashima S, Tomobe M, et al. Carrier Density Dependence of Fano Type Interference in Raman Spectra of p-type 4H-SiC[J]. Materials Science Forum, 2014(2), 778-780.
- [73] Kwasnicki P, Arvinte R, Peyre H, et al. Raman Investigation of Heavily Al Doped 4H-SiC Layers Grown by CVD[J]. Materials Science Forum, 2014, 26(6): 51-55.
- [74] Juillaguet S, Kwasnicki P, Peyre H, et al. Raman Investigation of Aluminum-Doped 4H-SiC[J]. Materials Science Forum, 2013, 25(5): 740-742.
- [75] Juillaguet S, Zielinski M, Balloud C, et al. Dilute Aluminium Concentration in 4H-SiC: from SIMS to LTPL Measurements[J]. Materials Science Forum, 2004, 3(6), 457-460.
- [76] Henry A , Forsberg U , Linnarsson M K , et al. Determination of Nitrogen Doping Concentration in Doped 4H-SiC Epilayers by Low Temperature Photoluminescence[J]. Physica Scripta, 2008, 72(2-3): 254.
- [77] Tsuchida H , Kamata I , Jikimoto T , et al. Growth of thick and low-doped 4H-SiC epitaxial layers in a vertical radiant-heating VPE reactor[J]. Electrical Engineering in Japan, 2010, 138(4):18-25.
- [78] Camassel J, Juillaguet S, Zielinski M, et al. Application of LTPL Investigation Methods to CVD-Grown SiC[J]. Chemical Vapor Deposition, 2006, 12(8-9): 549-556.
- [79] Zimbone M, Litrico G, Chibbaro C, et al. Exciton line temperature evolution in

- 4H-SiC crystals[J]. *Physica Scripta*, 2010, 81(4): 54-58.
- [80] Litrico G, Zimbone M, Musumeci P, et al. Defects annealing in 4H-SiC epitaxial layer probed by low temperature photoluminescence[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2012, 15(6): 740-743.
- [81] Kwasnicki P, Arvinte R, Peyre H, et al. Comparative Study of n-Type 4H-SiC: Raman vs Photoluminescence Spectroscopy[J]. *Materials Science Forum*, 2015, 33(5): 821-823.
- [82] Wima H , Hosoda T , Nakashima S . Temperature measurement in a silicon carbide light emitting diode by raman scattering[J]. *Journal of Electronic Materials*, 1999, 28(3):141-143.
- [83] Bauer M, Gigler A M, Huber A J, et al. Temperature-depending Raman line-shift of silicon carbide[J]. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009, 40(12): 1867-1874.
- [84] Wang H-C, He Y-T, Sun H-Y, et al. Temperature Dependence of Raman Scattering in 4H-SiC Films under Different Growth Conditions[J]. *Chinese Physics Letters*, 2015, 32(4):
- [85] 赵帝舒. 4H-SiC 同质外延材料的拉曼光谱研究[D]. 南宁: 广西大学, 2018.
- [86] Xu Z W, He Z D, Song Y. Topic Review: Application of Raman Spectroscopy Characterization in Micro/Nano-Machining[J]. *Micromachines*, 2018, 9(7):361.
- [87] Derst G, Wilbertz C, Bhatia K L, et al. Optical properties of SiC for crystalline/amorphous pattern fabrication[J]. *Applied Physics Letters*, 1989, 54(18): 1722-1724.
- [88] Ahuja R, Ferreira Da Silva A, Persson C, et al. Optical properties of 4H-SiC[J]. *Journal of Applied Physics*, 2002, 91(4): 2099-2103.
- [89] Privitera S M S, Litrico G, Camarda M, et al. Electrical properties of extended defects in 4H-SiC investigated by photoinduced current measurements[J]. *Applied Physics Express*, 2017, 10(3): 2585-2589.
- [90] Piluso N, Camarda M, Anzalone R, et al. 4H-SiC Defects Analysis by Micro Raman Spectroscopy [J]. *Materials Science Forum*, 2015, 58(1): 821-823.
- [91] Piluso N , Camarda M , Anzalone R , et al. Micro-Raman Characterization of 4H-SiC Stacking Faults[J]. *Materials ence Forum*, 2014, 778(1): 378-381.
- [92] Piluso N, Camarda M, La Via F. A novel micro-Raman technique to detect and characterize 4H-SiC stacking faults[J]. *Journal of Applied Physics*, 2014, 116(16): 1259.
- [93] Ohshima T, Satoh T, Kraus H, et al. Creation of silicon vacancy in silicon carbide by proton beam writing toward quantum sensing applications[J]. *Journal of Physics D-Applied Physics*, 2018, 51(33): 50-53.
- [94] Kraus H, Simin D, Kasper C, et al. Three-Dimensional Proton Beam Writing of Optically Active Coherent Vacancy Spins in Silicon Carbide[J]. *Nano Letters*,

- 2017, 17(5): 2865-2870.
- [95] Larkin D J, Neudeck P G, Powell J A, et al. Site-competition epitaxy for superior silicon carbide electronics[J]. Applied Physics Letters, 1994, 65(13): 1659-1661.
- [96] Larkin D. SiC dopant incorporation control using site-competition CVD[J]. physica status solidi (b), 1997, 202(1): 305-320.
- [97] Forsberg U, Danielsson Ö, Henry A, et al. Nitrogen doping of epitaxial silicon carbide[J]. Journal of Crystal Growth, 2002, 236(1-3): 101-112.
- [98] Yoshida S, Sakuma E, Misawa S, et al. A new doping method using metalorganics in chemical vapor deposition of 6H-SiC[J]. Journal of Applied Physics, 1984, 55(1): 169-171.
- [99] Zippelius B, Suda J, Kimoto T. High temperature annealing of n-type 4H-SiC: Impact on intrinsic defects and carrier lifetime[J]. Journal of Applied Physics, 2012, 111(3): 515-518.
- [100] Schmitt H, Haeublein V, Bauer A J, et al. Influence of Annealing Parameters on Surface Roughness, Mobility and Contact Resistance of Aluminium Implanted 4H SiC[J]. Materials Science Forum, 2011, 12(2): 679-680.
- [101] Wesch W, Heft A, Wendler E, et al. High temperature ion implantation of silicon carbide[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 1995, 96(1-2): 335-338.
- [102] Handy E M, Rao M V, Holland O, et al. Al, B, and Ga ion-implantation doping of SiC[J]. Journal of Electronic Materials, 2000, 29(11): 1340-1345.
- [103] Troffer T, Schadt M, Frank T, et al. Doping of SiC by implantation of boron and aluminum[J]. physica status solidi (a), 1997, 162(1): 277-298.
- [104] W. U. Schröder, Huizenga J R. Treatise on Heavy-Ion Science[M]. Plenum Press, 1985.
- [105] J. P. Biersack, J. F. Ziegler. The Stopping and Range of Ions in Solids[J]. Ion Implantation ence & Technology, 1984, 1(1):51-108.
- [106] Ziegler J F, Ziegler M D, Biersack J P. SRIM-The stopping and range of ions in matter (2010)[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2010, 268(11-12): 1818-1823.

发表论文和参加科研情况说明

发表论文：

- [1] **Tao Liu**, Zongwei Xu, Mathias Rommel, Hong Wang, Ying Song, Yufang Wang, & Fenzhou Fang. Raman Characterization of Carrier Concentrations of Al-implanted 4H-SiC with Low Carrier Concentration by Photo-Generated Carrier Effect[J]. Crystals, 2019, 9(8): 428.
- [2] Ying Song, Zongwei Xu, **Tao Liu**, Mathias Rommel, Hong Wang, Yufang Wang, & Fenzhou Fang. Depth Profiling of Ion-Implanted 4H-SiC Using Confocal Raman Spectroscopy[J]. Crystals, 2020, 10(2): 131.
- [3] Zongwei Xu, Ying Song, Mathias Rommel, **Tao Liu**, Kocher, M., Zhongdu He, & Fenzhou Fang. Raman Spectroscopy Characterization of Ion Implanted 4H-SiC[J]. Materials Science Forum, 2018, 963: 424-428.
- [4] Zhongdu He, Zongwei Xu, Mathias Rommel, Boteng Yao, **Tao Liu**, Ying Song, & Fenzhou Fang. Investigation of Ga ion implantation-induced damage in single-crystal 6H-SiC. Journal of Micromanufacturing, 2018, 1(2): 115-123.

参与的科研项目

- (1) 国家自然科学基金面上项目：基于 SEM 在线纳米切削的加工极限及材料去除机理研究，项目批准号：51575389；
- (2) 国家自然科学基金国际（地区）合作与交流项目：碳化硅金刚石切削加工脆塑转变和材料去除机理研究，项目编号：51761135106；
- (3) 国家自然科学基金国际（地区）合作与交流项目：单晶金刚石切削碳化硅的刀具磨损机理研究，项目批准号：51511130074。

致谢

短暂的硕士阶段如白驹过隙，三年时间转瞬即逝。在这个仍然笼罩在新冠病毒阴云下的毕业季里，我的心里感慨良多，有很多话想在这里对那些教导过我，帮助过我的老师和师兄师姐们说。我仍记得 2017 年 7 月第一次来到天津大学接受房老师导师团面试的场景，虽然面试的具体问题我已经记不清了，但是房老师和蔼可亲的笑容，实验室内和谐友好的氛围给我留下了深刻的印象。我也还记得 2018 年 3 月到微纳制造实验室（MNMT）开展我本科毕业设计时的场景，那时我第一次见到了我的硕士指导老师徐宗伟老师，和徐老师的交谈总能让我感到如沐春风，让我对接下来的实验工作和研究重点有了新的思路和想法。在这三年的时间里让我感动的人和事有太多太多，我只能用短短的一页来表达我内心的感谢！

首先我要感谢我的指导老师徐宗伟老师。徐老师在我的科研学习方面提供了非常大的帮助，每当我实验遇挫的时候，徐老师总会放下手头的工作与我讨论交流，找出下一步改进实验的有效方法。除此以外，徐老师也会尽可能的给我提供学习交流的机会，比如 Horiba 公司举办的光谱学院，北京中科院物理所碳化硅生长的专题培训，还有推荐我在德国 Mathias 教授短期交流活动中做口头报告等，在上述的学习中我获得了许多在书本上很难学到的宝贵知识，并且和业内专家现场交流答疑解惑。2019 年徐老师组织承办了第一届中德“碳化硅器件的缺陷工程制造-原子尺度模拟、表征分析和加工方法”研讨会（DESiC），实验室全体人员参与了大会的组织和承办的全过程，我不仅现场聆听了国际专家报告，还提升了自己的组织协调和应急情况处理的能力。三年的学习生活中，我在徐老师的指导下不仅仅学习了课题相关的专业知识，还在一定程度上提升了个人的综合素质。在这里，我想对我的硕士指导教师徐宗伟老师说一声：谢谢您！

接下来，我想感谢房老师，感谢 MNMT 实验室。实验室和谐融洽的科研氛围让我感到轻松愉悦，在这里学习生活是一件很快乐的事情，实验室的格言“德勤静精”将始终影响着我，无论我走到哪里都会以此为标准，鞭策自己不断努力。

最后，我想感谢帮助过我的师兄师姐（何忠杜、付秀、史长坤、张琨、宋莹、刘磊、罗慧慧、游开元）。是你们手把手地教会我拉曼光谱仪的操作步骤和分析流程，让我能够快速开展课题研究，并且在我实验受挫的时候给予我鼓励和信心。我还要感谢天津工大的王虹老师和分析测试中心的薛涛老师，感谢两位老师的细心讲解，让我对拉曼光谱仪的使用细节和内部工作原理有了更深刻的认识。