

分 类 号： TB3

学校代码： 10109

密 级： 公 开

太原科技大学硕士学位论文

(学术型)

学位论文题目： 4H-SiC 辐照缺陷的低温光致发光光谱
研究

英 文 题 目： Low Temperature Photoluminescence
of Irradiated Defects in 4H-SiC

研 究 生 姓 名： 王慧军

导师姓名及职称： 王凯悦 副教授

培 养 单 位： 材料科学与工程学院

学 科 专 业： 材料科学与工程专业

论文提交日期： 2019 年 4 月 10 日

论文答辩日期： 2019 年 6 月 1 日

答辩委员会主席： 黄平 教授

论文独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文，是本人在导师指导下，独立进行研究所取得的成果。除文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他个人或集体已经发表或撰写的研究成果。对本研究所做的任何贡献的个人或集体均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。本声明产生的法律责任由本人承担。

论文作者签名：_____日期：_____

中文摘要

碳化硅(SiC)具有宽禁带、高热导率、高载流子迁移率、高击穿电场等性质,被认为是制造光电子器件、大功率电力电子器件、固态微波功率器件理想的半导体材料,在雷达、5G 通信、轨道交通、新能源汽车等领域都有广泛应用。正是由于 SiC 材料具有重要的军事价值和广阔的市场前景,美国对我国进行了技术封锁和产品禁运。“十二五”以来,我国投入大量科研经费开展研发布局,部分解决了 SiC 材料和器件制备的关键技术问题。“十三五”开局之年,国家多个部委出台政策,以应用为牵引,带动基础材料研究的快速进步, SiC 材料的研究也进入了快车道。

目前市场上经常采用电子辐照在 SiC 材料中引入本征缺陷,以调控其半导体特性,然而关于 SiC 材料辐照缺陷结构及性质的研究报道较少。本论文利用低温光致发光光谱对 4H-SiC 晶体辐照缺陷进行了表征,并分析研究了辐照缺陷对测试温度、激发功率、辐照时间、退火温度的依赖性,以及它们在晶体中的空间分布情况。

结果表明,在 10MeV 能量辐照 3t 时,4H-SiC 晶体可在保持原有晶体结构的前提下成功引入碳反位-空位对缺陷($V_C C_{Si}$)⁺与中性 Si 空位缺陷。 $(V_C C_{Si})^+$ 缺陷具有 C_{3v} 对称性的 hh/kk 的轴向构型和 C_{1h} 对称性的 hk/kh 基面构型,不同构型需要的激发能量不同,造成了沿深度方向的分布也有差异。其中 A1 强度最大值出现在表面处,可延伸至 60 μm 深度;而 B3 强度最大值位于表面以下 30~40 μm 处,可延伸至 75 μm 深度。Si 空位在 500 $^{\circ}C$ 强度达到最高而在 700 $^{\circ}C$ 后消失,一是辐照产生的间隙原子移动至 Si 空位处复合引起的,二是 Si 空位周围的 C 原子占据空位,形成了 $(V_C C_{Si})^+$ 缺陷。

关键词: 4H-SiC; 缺陷; 电子辐照; 光致发光

ABSTRACT

Due to its wide bandgap, high thermal conductivity, high carrier mobility and high breakdown electric field, silicon carbide (SiC) is considered to be an ideal semiconducting material for optoelectronic devices, high-power electronic devices and solid-state microwave power devices that have been widely used in radar, 5G communications, rail transit, new energy vehicles and other fields. It is precisely because of the important military value and broad market prospects of SiC materials that the United States imposed a technical blockade and product embargo on China. During the Twelfth Five-Year Plan, China has invested a lot of scientific research funds to develop R&D layout, partially solving the key technical problems of SiC materials and devices. At the beginning of the Thirteenth Five-Year Plan, many ministries and commissions issued policies to promote the rapid progress of research and development of basic materials, and the research of SiC materials has entered the fast lane.

At present, electron irradiation is often employed to introduce intrinsic defects into SiC materials in order to adjust their semiconducting properties. However, there are few reports on the structure and properties of irradiated defects in SiC materials. In this paper, the irradiated defects of 4H-SiC crystals were studied by low temperature photoluminescence spectroscopy, and the dependence of irradiated defects on test temperature, laser power, irradiation time, annealing temperature and their spatial distribution in crystals were also investigated and analyzed.

Results showed that after irradiation with 10 MeV energy for 3t holding time, the carbon vacancy-carbon antisite pair defects ($V_C C_{Si}$)⁺ and neutral Si vacancies were successfully introduced into 4H-SiC crystal with maintaining the original crystal structure. The axial configuration of hh/kk with C_{3v} symmetry and hk/kh basal surface configuration with C_{1h} symmetry had different excitation energies for different configurations, resulting in different distribution along depth direction. Among them, the maximum of A1 strength appeared at the surface and extended to the depth of 60 μ m, while the maximum of B3

strength located at the depth of 30-40 μm below the surface and extended to the depth of 75 μm . The strength of Si vacancies reached their maximum at 500 °C and disappeared after 700 °C atoms. The reason was that the interstitials, created by irradiation recombined with Si vacancies. In addition, the C atoms around the Si vacancies moved into the position of vacancies to produce the $(V_{\text{C}}\text{C}_{\text{Si}})^+$ defects.

Key words: 4H-SiC; Defects; Electron irradiation; Photoluminescence

目 录

中 文 摘 要.....	I
ABSTRACT.....	I
第一章 引 言.....	1
1.1 SiC 的发展历史.....	1
1.2 SiC 的结构.....	1
1.3 SiC 的性能.....	3
1.3.1 SiC 的物理性能.....	3
1.3.2 SiC 的化学性能.....	4
1.3.3 SiC 的电学性能.....	4
1.3.4 SiC 的光学性能.....	5
1.4 SiC 的用途.....	5
1.4.1 耐磨、耐火、耐腐蚀材料.....	5
1.4.2 器件材料.....	6
1.4.3 宝石材料.....	7
1.5 SiC 的合成与制备.....	8
1.5.1 体相生长.....	8
1.5.2 外延生长.....	9
1.6 SiC 的缺陷.....	12
1.6.1 扩展缺陷.....	12
1.6.2 点缺陷.....	13
1.7 电子辐照.....	14
1.8 研究意义.....	14
第二章 理论与实验.....	15
2.1 理论.....	15
2.1.1 晶格.....	15
2.1.2 晶胞.....	15
2.1.3 布里渊区.....	15
2.1.4 能带理论.....	16
2.1.5 光致发光.....	18
2.2 实验.....	18

2.2.1 SiC 晶体的制备.....	18
2.2.2 SiC 晶体处理.....	19
2.2.3 辐照实验.....	19
2.2.4 低温光致发光光谱.....	20
2.2.5 退火.....	20
第三章 4H-SiC 碳反位-空位的低温光致发光光谱研究.....	21
3.1 引言.....	21
3.2 Raman 峰的特性.....	22
3.3 4H-SiC 的 AB 零声子线.....	24
3.4 测试温度对 AB 零声子线的影响.....	24
3.5 激光功率对 AB 零声子线的影响.....	27
3.6 AB 零声子线在深度方向的分布情况.....	27
3.7 辐照时间对 AB 零声子线的影响.....	28
3.8 退火对 AB 零声子线的影响.....	29
3.9 结果讨论.....	30
3.10 本章小结.....	32
第四章 4H-SiC 硅空位的低温光致发光光谱研究.....	33
4.1 测试温度对 Si 空位的影响.....	33
4.2 激光功率对 Si 空位的影响.....	35
4.3 Si 空位深度方向的分布情况.....	36
4.4 辐照时间对 Si 空位的影响.....	36
4.5 退火对 Si 空位的影响.....	38
4.6 850~950nm 范围的其他零声子线.....	39
4.7 结果讨论.....	42
4.8 本章小结.....	42
第五章 结论.....	43
参考文献.....	45
致谢.....	49
攻读学位期间的学术成果.....	51

第一章 引言

1.1 SiC 的发展历史

碳化硅（SiC），俗称金刚砂。180 多年前，瑞典科学家 Berzelius 在人工合成金刚石的过程中首先观察到了 SiC 的存在，但由于天然存在的 SiC 极少，因此人们对其性质了解甚少。1892 年，Acheson 通过电炉熔炼技术（包括固体碳和硅酸盐熔体）再次观察到了这种物质^[1]。该工艺最初是为了寻找金刚石的廉价替代物，但后来被广泛用于硬质、磨蚀性强碳基化合物的研制方法。SiC 具有很高的硬度，莫氏硬度可高达 9.2-9.5，是一种优质的高效磨料材料，因此能否实现 SiC 的工业化生产成为其发展的关键。

20 世纪初，诺贝尔奖得主化学家 Henri Moissan 首次发现了天然存在的 SiC，这更加引起了人们的关注。他在亚利桑那州的迪亚布洛峡谷（Canyon Diablo）发现了非常小的六角形晶体，据考证这些晶体来源于流星岩石样本，并且在此之前任何天然的陆地标本中都没有发现该物质，因此认为 SiC 是一种外来材料。然而到了 20 世纪 50 年代后期，随着全球各地在自然界中都发现了 SiC 的存在，证明了以上推论是错误的。即便如此，SiC 在自然界中仍然是十分罕见的。

早期研究发现 SiC 具有很多优异的光学特性^[2]，在 SiC 晶体上施加电压时，会出现发光现象，这被称为电致发光；Genina 等制成了第一个完全由 SiC 组成的发光二极管（LED）^[3]。尽管该材料最终被其他更有效、更直接的带隙材料所取代，但是目前对基于 SiC 发光器件的研究仍在不断进行中。

1955 年之后，随着 SiC 晶体生长工艺的不断优化，所获得的晶体质量有了很大提高，这时迎来了 SiC 的快速发展。1958 年，在马萨诸塞州波士顿举办了第一次 SiC 国际会议，接着出现了一系列 SiC 研究和技术的会议与展览。对 SiC 材料的研究热点一直持续到了 20 世纪 80 年代；直到 90 年代早期随着高质量单晶 SiC 晶片的出现，SiC 研究呈现爆炸式增长，1991 年 Cree Research Inc 生产出了第一个商用晶圆，并持续至今一直处于商用 SiC 晶片的最前沿。2001 年德国 Infineon 公司率先推出 SiC 二极管产品，美国 Cree 和意法半导体等厂商也紧随其后推出了 SiC 二极管产品，到 2012 年九月，Infineon 公司已经发布了第五代 SiC 二极管产品。2013 年 3 月美国 Cree 发布第 2 代 SiC MOSFET。与第 1 代产品相比，通过缩小芯片面积等手段压缩了成本。以耐压为 1.2kV 的品种为例，第 2 代芯片面积比第 1 代缩小了约 40%。过去的五年内，国内的厂商也开始进入 SiC 器件的研究领域，2018 年五月，第一片国产 6 英寸 SiCMOSFET 晶圆于临港科技城园区企业上海瞻芯电子科技有限公司诞生。

1.2 SiC 的结构

SiC 属于 IV-IV 二元化合物，它的晶体结构中拥有两个 IV 族原子（即碳和硅）。作为 C 与 Si 的唯一稳定化合物，SiC 的晶格结构是由紧密排列的两个亚晶格组成，每个结构单元是由 4 个 C 原子和 1 个 Si 原子通过共价键结合形成的正四面体结构^[4-5]。Si 原子位于四面体的中心位置，每个 Si 原子周围有 4 个 C 原子。Si-C 键通过强的 sp^3 杂化结合，相邻的两个四面体之间通过共点连接。Si-C 键长约为 1.89\AA ，C-C 键长约为 3.08\AA 。SiC 晶体的原子键结合力很强，从而导致了它的德拜温度很高。通过科学家的验证，SiC 晶体的德拜温度约为 $1200\sim 1430\text{K}$ ，因此，SiC 晶体的熔点很高，这使得 SiC 在机械加工、化工医药等领域拥有无与伦比的优越性^[6]。

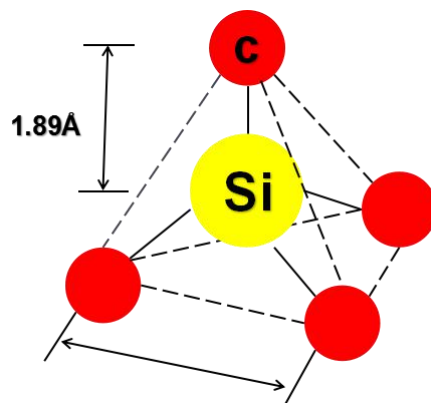


图 1.1 SiC 的正四面体结构

Figure 1.1 Tetrahedron structure of SiC

SiC 在晶体结构方面最突出的特点就是具有多种同质异构体，目前已发现 200 多种多晶型物。由于致密堆积的形式不同，SiC 大致可分为两类。一种是立方晶型（也称为 β -SiC），这种晶型具有闪锌矿结构；另一类是六方晶系（也称为 α -SiC），这种晶型属于纤锌矿结构，包括六角形和菱形的 SiC。

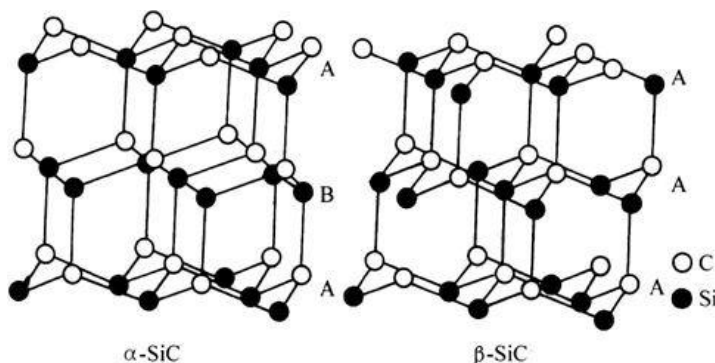


图 1.2 α -SiC 和 β -SiC 的原子结构

Figure 1.2 Atomic structure of α -SiC and β -SiC

目前普遍采用 Ramsdell 符号来描述各种晶型的 SiC 晶体^[7], 该符号使用与重复堆叠序列中出现 Si-C 单元的总数量, 后跟一个字母, 表示其晶体结构 (立方体、六角形或菱形分别用 C、H 或 R 表示)。例如立方结构 (3C-闪锌矿结构) 和六边形 (2H 纤锌矿、4H 和 6H) 和菱形多晶型 (15R, 21R)。事实上, 2H 晶体结构并不是一种常见的晶型, 因为它只能以非常小的晶须形式生长, 而 SiC 一般更倾向于结晶形成高阶的六方结构, 其中 4H 和 6H 是最常见的, 目前也 4H-SiC 与 6H-SiC 才有商业价值并广泛应用于半导体器件中, 而本次实验所使用的正是 4H-SiC。

SiC 双层是堆积的基本单位, 分别由 A、B 和 C 表示原子堆积平面。闪锌矿结构堆垛的顺序为 ABC-ABC, 这也就是我们目前常说的 3C-SiC 结构; 在六晶体系统中, C 轴垂直于三个等轴, 相互夹角为 120° 的 A 轴, B 和 D。由于同一层的不同堆叠顺序, 每个结构在轴向上都有其特定的重复周期纤锌矿结构以 AB-AB 的顺序堆叠, 为 2H-SiC; 以 ABAC-ABAC 和 ABCACB-ABCACB 堆垛顺序, 则为 4H-SiC 和 6H-SiC^[8]。图 1.3 说明了 SiC 晶体 2H, 3C, 4H 和 6H 等主要晶型的堆叠次序, 图中字母 h 和 k 分别表示六边形或立方体的晶格点, 平面对应于六边形晶体中的 $(11\bar{2}0)$ 平面和立方体形式的 (111) 平面。

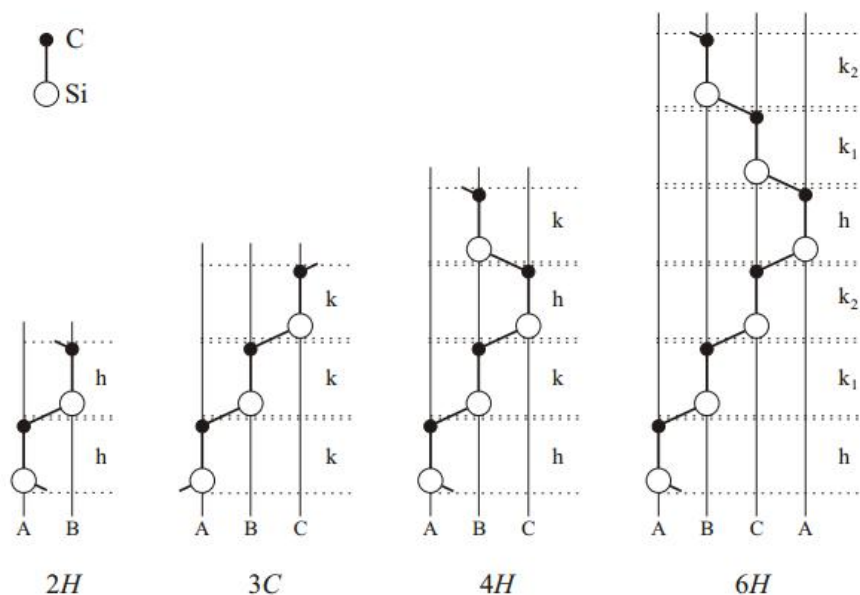


图1.3 双分子层的堆垛次序

Figure 1.3 Stacking order of bilayer

1.3 SiC 的性能

1.3.1 SiC 的物理性能

纯 SiC 是一种无色透明的晶体，工业 SiC 因含杂质的种类和含量不同，而呈浅黄、绿、蓝乃至黑色，透明度随其纯度不同而异。目前我国工业生产的 SiC 分为黑色 SiC 和绿色 SiC 两种。

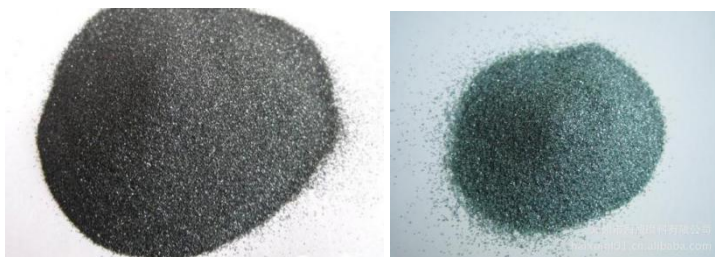


图1.4 黑色SiC与绿色SiC

Figure 1.4 Black SiC and green SiC

SiC 的莫氏硬度达到 9.5 级，仅次于世界上最硬的金刚石（10 级）。SiC 的耐磨性非常好，比金刚石耐磨性都要高，并且造价便宜。此外，导热性良好也是 SiC 的一大特性，SiC 还具有很高的升华温度，大约为 2700°C 。在任何能达到的压力下，它都不会融化，是一种优良的耐火材料。SiC 和 Si 的热膨胀系数基本一致，所以它们之间的热应力非常小，彼此之间可以很好的接触和封装，能够很好地应用于生产工艺中。

1.3.2 SiC 的化学性能

SiC 具有良好的化学稳定性，这与其优异的抗氧化性息息相关。当 SiC 在空气中被加热时会发生氧化，在 1300°C 时会在表面形成一层二氧化硅保护膜，从而阻止其内部继续发生氧化反应。但是随着温度升高，当温度到达 1627°C 以上时，保护膜则会被破坏，因此，我们将 1627°C 定为在氧化环境中 SiC 可以使用的最高温度^[9]。此外，SiC 还具有较强的耐腐蚀性，其耐酸性很强，耐碱性稍弱^[10]。

1.3.3 SiC 的电学性能

SiC 是一种典型的宽禁带半导体，4H 和 6H-SiC 的禁带宽度分别达到了 3.3eV 和 3.0eV ^[11]。与一代和二代半导体材料相比，SiC 作为第三代半导体材料具有很明显的优势。SiC 禁带宽度比 Si 高 1~2 倍，电子漂移速率则高 1.7 倍，击穿场强高 6 倍以上，热导率高出 1.6~2.3 倍。SiC 晶体较大的禁带宽度能提高制作器件的工作温度，据报道称 SiC 材料制备的功率器件能达到 600°C 及以上的工作温度^[12]。而高热导率可以提高器件的散热速率，较大的击穿场强则可以提高材料的极限工作电压，SiC 还具有极高的抗辐射能力，因而更适合与制作高温、高频、抗辐射及大功率器件。

表 1.1 SiC 与他半导体材料的物理性能

Table 1.1 Physical Properties of SiC and Other Semiconducting Materials

材料	Si	GaAs	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	GaN
电子迁移速率 ($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	1350	8400	1100	450	580	890
禁带宽度 (eV)	1.1	1.4	2.4	3.0	3.3	3.4
击穿场强 ($10^6 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	0.29	0.39	2.19	3.90	2.42	5.03
电子漂移速率 ($10^7 \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.9	1.9	2.6	2.6	1.9	1.4
热导率 ($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$)	1.4	0.4	4.8	3.6	4.8	1.2

1.3.4 SiC 的光学性能

在光学方面，SiC 也具有优异特性。长期以来，它被用作高效的发光半导体材料。通过多年研究，科学家已经了解到，SiC 并不是直接带隙半导体，而是一种间接带隙半导体，即电子从一个状态跃迁至另一个状态时必须改变动量。SiC 有效的发光，来自于杂质能级间的间接复合。

科学家对 SiC 能发射蓝光进行了大量研究。利用离子注入的方法，得到了多孔 3C-SiC，结果发现其具有蓝光发射能力，于是科学家得出结论，即量子的尺寸会影响它的发光机理，而且该材料稳定性非常强。科学家为了得到 3C-SiC 薄膜，在真空条件下设置非常高的温度，分解聚酞亚胺到衬底上，通过热处理，3C-SiC 依然能发出蓝光。即使现在对其已经做出了许多研究，对它的发光机理却仍然没有明确的认识。当前，基本提出了两种理论模型：量子限制效应发光模型和硅、氧相关的表面缺陷发光模型。但是前者对一维 SiC 材料叙述的较为完整，而后者更容易解释 3C-SiC 纳米晶。因此，为了深入研究其发光机理，开展 3C-SiC 纳米材料的制备工作也是必不可少的。

1.4 SiC 的用途

1.4.1 耐磨、耐火、耐腐蚀材料

SiC 在耐磨性、耐火性和耐腐蚀性方面具有广阔的应用前景。例如，可用于制造热交换器、热电偶管、高温炉组件、SiC 板、热交换器、铝电解槽、铜熔炉炉衬、蒸馏炉盘、热电偶管、砂轮、砂带、研磨膏、陶瓷产品等。目前，航空航天所需要用到的耐热性材料很多都是 SiC 的复合材料。

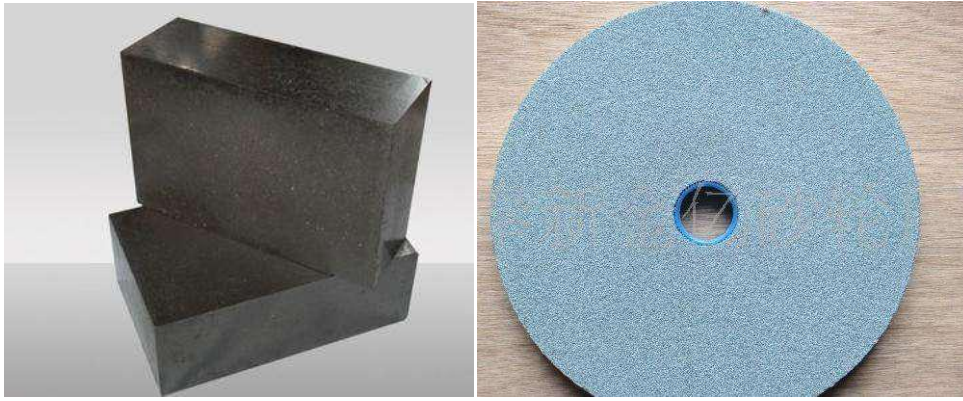


图1.5 SiC耐火砖和SiC砂轮

Figure 1.5 SiC refractory bricks and SiC grinding wheel

1.4.2 器件材料

SiC 可分为半绝缘 SiC 和导电型 SiC，这就决定了其作为器件材料的应用，导电 SiC 晶体主要用于大功率电力电子器件，与传统硅基功率电力电子器件相比，SiC 基功率器件可以大大降低能耗，节约电力；而半绝缘 SiC 晶体则是射频微波器件的理想衬底材料，以之为衬底的微波器件其输出功率密度是砷化镓器件的 10 倍以上，工作频率可达到 100GHz 以上，可以显著提高雷达、通信、电子对抗以及智能武器的整体性能，表 1.2 列出了 SiC 材料在高温和高功率半导体器件中的主要应用。SiC 半导体材料具有高迁移率、饱和漂移速度和高临界击穿场强，并且它还有高工作温度和高热导率，所以，SiC 半导体材料的优势在军工中体现非常明显。

表 1.2 SiC 材料的应用领域

Table 1.2 Application fields of SiC materials

特性	器件	应用
宽带隙	高温电子器件、高温集成电路、短波长发光器件（蓝、绿光）、蓝光激光、紫外光敏二极管	高温环境、全彩色显示、高密度数据存储、发动机检测、控制
高击穿场强	高性能功率器件、高压器件、高密度 IC 封装	各种电子系统、电子控制系统、节能系统、电力电子系统
高电子迁移率	微波器件、高速器件	各种电子系统、通信系统、军用系统、数据处理
高热导率	高集成度 IC、良好热耗散的大功率器件	各种电子系统、卫星、航空系统

短波长发光器件：6H 带隙为 2.9eV，为蓝光波段，3C-SiC 带隙为 2.2eV，绿光波段。高亮度蓝光 LED 可用于全色大面积显示。许多大城市都在大规模生产 SiC 蓝色和绿色 LED，这一器件的销售额预计将大量增加，在未来几年预计达到数十亿美元。

紫外光敏二极管：用于监测汽车、飞机、火箭等发动机的燃烧状态，并用 SiC 高温集成电路形成闭环控制。这样可以大大提高发动机的效率，还可以节约能源，减少排放。这对目前越来越差的大气环境来说无疑是一个好消息。

1.4.3 宝石材料

莫桑石，也叫 carborundum，是 SiC 的一种。天然的莫桑石很稀少，目前大部分都是人工合成。下表比较了莫桑石与其他宝石的特性，莫桑石在许多方面都具有优异的特性，更重要的是它价格相对便宜，尤其是与钻石相比。

表 1.3 莫桑石与其他几种宝石的宝石特性比较

Table 1.3 Comparison of gemstone properties between Mozanite and other gemstones

属性	莫桑石	钻石	红宝石	蓝宝石	绿宝石
亮度（折射率）	2.65-2.69	2.42	1.77	1.77	1.58
火彩（色散）	0.104	0.044	0.018	0.018	0.014
光泽（%）	20.4	17.2	7.4	7.4	4.8
莫氏硬度	9.25	10	9	9	7.5
韧性	优秀	优秀	优秀	优秀	好/差

目前莫桑石已经广泛应用于珠宝行业^[13-14]，下图是莫桑石与钻石的图片比较，以及用莫桑石所制作的戒指。



图1.6 莫桑石钻戒

Figure 1.6 Moissanite ring

1.5 SiC 的合成与制备

在上个世纪,随着技术的进步,晶体生长工艺变得越来越先进,从而能够得到高品质的晶体。如果要在相对无缺陷的材料上制造 SiC 基器件, SiC 晶体生长是一个重要的问题。目前存在的各种 SiC 单晶生长技术,主要的区别在于晶体纯度、表面缺陷、掺杂、生长速率、生长条件和均匀性水平不同。在晶体学上,体相生长和外延生长有一个普遍的区别:体相生长方法通常以相对快的生长速率实现批量生产,而外延生长通常是在基底材料上沉积晶体材料,它是一种高度可控的(并且更可重复的)方法。

1.5.1 体相生长

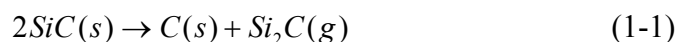
考虑到由于 C 和 Si 材料体系的相平衡,最常见的生长方法是物理气相传输法。一般来说,体相生长方法可以生长出大的单晶 SiC 锭(或柱),其形状为圆柱形(直径十几厘米),长度为几厘米,确切尺寸取决于所用的生长室和方法。圆柱通常被切成小于 1mm 厚的晶片,这些晶片被抛光并用于电子设备的制作。

SiC 体相增长方法最早是由 J.A.Lely 于 1955 年开始使用的,其中 SiC 单晶生长直径约为 0.5cm。与以前 Acheson 方法生长的 SiC 晶体相比,该材料的显著特点是纯度较高,有利于实现 SiC 晶体在新型半导体领域的应用。为了实现这种生长,将 SiC 源粉末装载在石墨坩埚和多孔石墨薄壁内筒之间。在施加非常高的温度(大约 2500℃及以上)时,粉末将发生升华,在反应室中使用氩气作为惰性载气,形成气相传输,并且在几个小时的时间内,在坩埚壁的内侧上形成 SiC 薄片。但是, Lely 方法受到生长表面和生长速率控制不足的限制,导致无法控制多型和晶体厚度。

Tairov 等发现了一种基于 Lely 生长的新方法^[15],主要区别在于在生长阶段使用单晶 SiC 作为籽晶,提供 SiC 气相的接触面使其生长。该方法(也就是现在所说的物理气相传输法)被证明是非常成功的,并且今天使用该技术的变化以实现大量生产。由于使用了单晶 SiC 籽晶,该技术通常被称为种子生长方法,并且在高温(> 2000℃)下能够实现高生长速率(每小时几百微米)。缺点是由于不易控制气相,因此氮会少量掺入。

PVT 生长过程示意图如下图 1.7 所示。该装置主要包括 SiC 源材料和 SiC 单晶籽晶的热绝缘石墨室。这两种材料保持在稍微不同的温度下,使得升华后的 SiC 能够气相传输到种子表面,并在(0001)面上实现沉积和晶体生长。这些腔室充满惰性气体,并且加热由围绕密封容器的 RF 感应线圈提供。

反应室气相中存在的主要物质包括高温分解 SiC 源后的 Si、SiC₂、Si₂C 和 SiC:



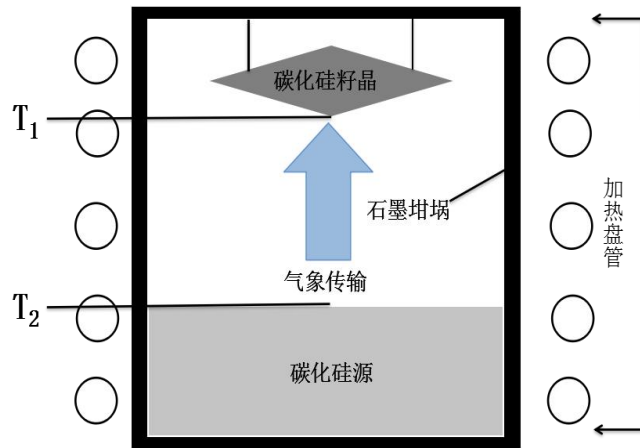


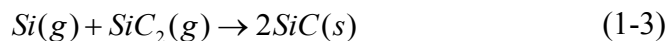
图 1.7 PVT 法生长 SiC 晶体生长原理示意图

Figure 1.7 Schematic diagram of growth principle of SiC crystal grown by PVT method

原料分解获得气相是一个富硅的气相，Si/C 原子比大于 1。在气相传输过程中 Si_2C 和 Si 会继续和原料中的 C 或者石墨坩埚中的 C 元素进行反应。 Si_2C 和原料中的 C 反应会生成 SiC 继续留在原料中，和石墨坩埚中的 C 反应则会生成气相，反应方程式如下：



气相传输至衬底处，该处温度较低，气相就会在衬底上沉积生成 SiC 晶体。沉积过程会发生如下反应：



PVT 方法最初生长速率可高达 1mm/h ^[16]，其随着晶体的生长源与晶体生长前沿之间的温度梯度的降低而显著降低。籽晶的取向对晶型形成至关重要^[17-18]，并且已经有研究证明生长温度、掺杂、室压和 C/Si 比对晶型结果影响不大，而选择(0001)Si 面还是(000 $\bar{1}$)C 面则是主要影响因素^[19]。

1.5.2 外延生长

为了制造 SiC 半导体器件，在衬底材料上外延生长 SiC 层是必不可少的，即需要在 SiC 晶体表面生长一层或数层 SiC 薄膜。为了使商业生产变得可行，这些 SiC 层需要具有良好的品质，也需要大面积均匀、可重复并且无大量缺陷区域。而这些需求通过外延生长都可以得到很好的实现，这些方法可以在工业规模上用于在未来的某个时间大规模生产高级 SiC 材料。外延生长层（外延层）的主要优点是能够很好地控制掺杂、生长速率和相组成，并且获得的材料中结构缺陷的量通常远小于 PVT 生长的 SiC 晶锭。

Larkin 等^[20]研究发现, 通过控制反应物组成 C/Si 比可以控制外延生长 SiC 晶体的 n-型和 p-型掺杂浓度, 这一原理被称为位置竞争外延。在生长过程中, 掺杂物与 C 或 Si 竞争结合到相应的晶格位置。在掺杂过程中, N 原子是占据 C 的晶格位置, 因此增加 C/Si 则意味着 N 会与更多的 C 原子竞争晶格位置, 从而导致了外延晶体中 N 浓度的降低。同理, 该原理也可以解释 p 型掺杂 Al 原子和 C/Si 比之间的关系, 这就意味着即使是高浓度掺杂的 SiC 层, 也可使其能外延生长出低浓度掺杂的 SiC 层。

外延层也可以同质或异质延生长, 过去一直使用异质外延生长是因为同质外延生长需要高质量的 SiC 大单晶做衬底, 而晶体质量、晶片直径和成本等问题的存在, 使得过去 Si 衬底上一般只生长 3C-SiC, 这种方法非常有利于在首次生成 SiC 表面之后去除平面缺陷^[21]。该工艺通过产生非常薄的 SiC 缓冲层, 这样可以克服 SiC 和 Si 之间的晶格失配 (约 20%)。然而, 阶梯控制外延技术的发展和晶体外延生长基板离轴取向的使用^[22], 已经成功实现了高质量 SiC 晶体的同质外延生长。

SiC 的外延生长有很多种, 主要有化学气相沉积法 (CVD)、分子束外延法 (MBE) 和液相外延 (LPE)。其中 CVD 是使用范围最广, 且能生产出最优质的 SiC 晶圆, 将做重点介绍, 其他两种做简单讨论。

1.5.2.1 CVD 法

众所周知, 化学气相沉积 (CVD) 技术能够很好地控制 SiC 薄膜的厚度及掺杂, 因此被认为是最有前途的外延层生长方法^[23]。在工业生产中, CVD 工艺 also 具有良好的产率, 因此也非常适合商业生产。CVD 法使用的温度范围很广, 这主要取决于技术和生长工艺的具体情况。一般来说, CVD 是通过在反应池中加热单晶 SiC 衬底来进行的, 该衬底一般是没有拓扑缺陷、质量良好的 SiC 单晶 (因为缺陷也会随着外延层生长), 反应室内含有 Si 和 C (通常是硅烷和丙烷) 的流动气体发生分解和解离, 进而在 SiC 基板上沉积。为了获得理想的 SiC 晶体生长条件, 可以通过精确地控制气体流速、反应室温度和压力以及衬底取向来实现。

CVD 法分类主要由反应器的水平或垂直定位确定, 即气流是平行还是垂直于晶片衬底表面。加热器的定位将决定晶体是冷壁或热壁沉积。冷壁装置在石墨基座的下侧具有加热器, 基板位于顶部; 在热壁 CVD 中, 基板位于石墨室中, 除了在晶片两端的开口允许气体流动之外, 其四周都被石墨包围, 并通过刚性石墨毡热将基板隔离。Wagner G^[24]给出了对热壁 CVD 技术的全面回顾。图 1.8 显示了用于 SiC 单晶外延生长的四种常见的 CVD 装置, 并突出了基板布置、加热器布局和气流方向的变化。

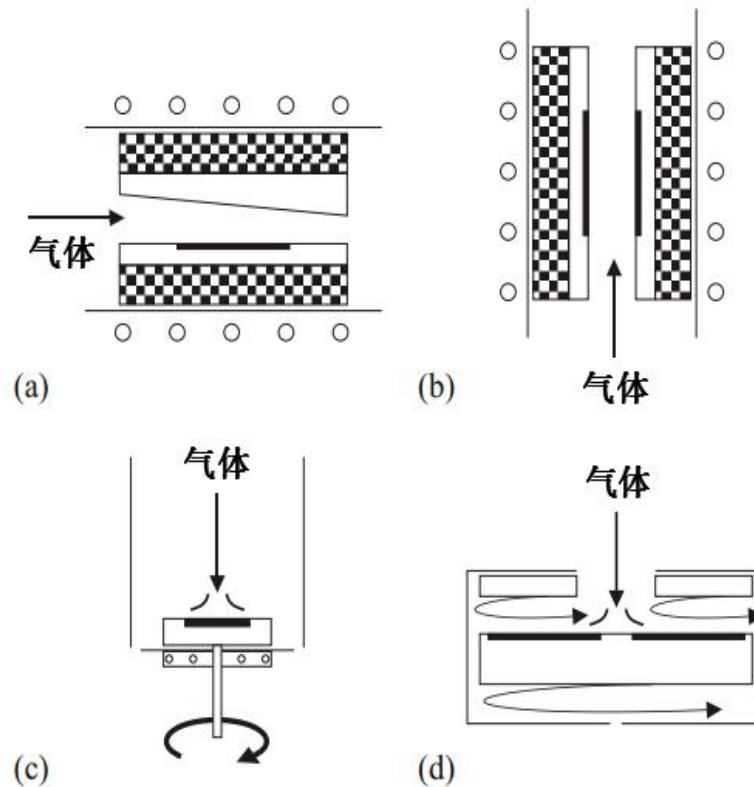


图 1.8 用于 SiC 单晶外延生长的四种常见的 CVD 装置

Fig.1.8 Four common CVD devices for epitaxy growth of SiC single crystals

在所有 CVD 技术中，基座通常涂覆有 SiC 或 TaC，用来保护生长的晶体免受石墨基座中的杂质影响，否则石墨基座中的杂质可能会掺入生长阶段。外延生长的生长速率从每小时几微米到大约 $50\mu\text{m/h}$ 不等，生长阶段的温度通常在 $1500\text{--}1650^\circ\text{C}$ 范围内，具体取决于所采用的 CVD 技术。CVD 系统有时可用于在大气压条件下或在低压条件（1 mbar）下生长 SiC。更先进的商用 CVD 系统通常具有多晶片配置，用于在一次生长运行期间生长若干不同的晶片。

对于 SiC 来说，通常的受主杂质和施主杂质的扩散系数都很低，使得这种技术进行掺杂的效率很低。通常使用离子注入施主和受主来实现掺杂，而这种处理的辐射损伤可能很大，会导致深能级的掺杂，且这种深能级掺杂常常不能通过后期退火来去除，从而会损害器件的性能^[25]。杂质的激活，通常需要超过 1700°C 的高温才能实现。另一种方法是在生长过程中进行掺杂。在 CVD 过程中，虽然氮是不可避免的杂质^[20]，但是还是可以通过向反应室中添加氮气来实现氮掺杂。N 的掺入量可以在一定程度上通过位置竞争外延来控制。为了获得 p 型晶体，在气流中引入三甲基铝（TMA）和二硼烷（ B_2H_6 ）等气体源，分别获得掺杂 Al 和 B 的 SiC 层。

1.5.2.2 MBE 法

如果需要非常平坦或者非常薄的 SiC 层, 分子束外延 (MBE) 是一种理想的方法。由于生长速度非常缓慢, 大约每小时 1nm, 因此该方法可以对生长厚度实现非常精确的控制。该技术还使用相对较低的生长温度。硅源和碳源在高度真空腔室内加热, 直到源材料蒸发成气体。反应物在腔室中沉积到晶体衬底上, 在一定的条件下可以得到单晶 SiC。蒸发的颗粒具有非常大的无均值路径, 因此在蒸发时不会发生任何程度的反应, 而是自行排列在基板上。由于原子层的生长速率缓慢, 甚至可以通过这种方法实现单层原子的生长。通过一定的间隔改变生长参数, 已经实现了不同多晶型的连续单层生长, 从而制备了复杂的多晶结构^[26]。

1.5.2.3 LPE 法

液相外延 (LPE) 的法也叫溶液法, 其生长条件比较宽松。SiC 晶体的生长是在晶体生长前沿处从溶液中析出 SiC 晶体。其生长温度下限为 Si 单质的熔点, 实际生长温度则要比 PVT 法要低很多, 一般在 1800℃ 以下。与其他外延技术相比, LPE 的优点是价格相对便宜, 但它会受到碳在熔体中溶解度的限制。而且由于生长环境的关系, 其杂质浓度也相当高。据报道, 这种技术多用于生产 SiC 蓝色发光二极管^[27], 以及封闭 SiC 微管表面缺陷^[28]。

1.6 SiC 的缺陷

SiC 中可能会存在不同种类的缺陷, 这对其性能和应用会产生一定的影响^[29]。有些缺陷是生长过程造成的, 如微管, 多型变化, 位错和低角晶界; 而有些缺陷是晶格内的点缺陷, 如晶体中的空位和间隙原子可能会进入到深能级中, 从而抑制材料的整体性能。了解缺陷的性质及其形成机制, 以及如何去除、防止或者是利用缺陷来提高 SiC 材料的机械、光学和电子性能是 SiC 研究的重要方向。

缺陷可分为两类种, 一是微米尺度上的大规模扩展缺陷, 这些缺陷与生长过程相关。另一种是点缺陷, 这些缺陷可以在生长过程中引入, 也可以使用粒子辐照等可控的方式大量被引入。

1.6.1 扩展缺陷

1.6.1.1 微管

微管缺陷是 SiC 生长及应用的主要障碍之一。这是一种大直径的类似于空心管一样的缺陷, 在晶体表面经常可以见到。它对材料的性能会产生不利的影响, 完全消除这些缺陷是 SiC 实现商业化的理想条件。Frank 提出这些缺陷是由高伯氏矢量 (几倍于单位

胞)的螺型位错引起的,由于与位错相关的应变能正比于伯氏矢量,因此为了降低其应变能,包含微管的晶体去除了位错的核心,从而微管的中心形成空心管状结构^[28]。Cree Research Inc 等研究发现, SiC PVT 生长过程中微管形成的若干因素,例如气相组成和生长面形貌,以及诸如种子制备和污染等工艺处理问题^[19]。微管是难以避免的,如果衬底晶体的表面存在微管,则会沿着外延层生长,从而贯穿整个晶体。液相外延生长法已经用于“封闭”表面的微管以减少它们的影响^[30]。

1.6.1.2 位错

虽然微管被认为与沿生长方向运动并与表面相交的螺型位错有关,但是边缘位错(垂直于 C 轴)也会对 SiC 材料的性质产生重要影响。目前,已经发现边缘位错与螺型位错影响 SiC 材料在各种应用中的性能,例如双极器件的退化^[31]。螺型位错是指边缘或螺型位错,它本质上是线性的,通常可以通过整个晶体扩散。在用熔融 KOH 蚀刻表面后,在 SiC 等材料中往往会看到螺型位错。在 a 面上生长 SiC 层而不是在 c 面,这种技术使得 SiC 材料中的位错密度得到了的巨大改善^[32]。

1.6.1.3 堆垛层错

SiC 具有许多不同的稳定多型体,其堆垛层错能较低。由 1.3 节可知,完整的 SiC 晶体是由许多密排面堆垛而成,如果晶体中局部区域的堆垛顺序出现差错,就会出现堆垛层错的晶体面缺陷。Nakashima 等人已经表明,拉曼散射是分析 SiC 晶体层错的一种有效的非破坏性方法^[33]。

1.6.2 点缺陷

点缺陷是 SiC 晶体中出现可能性很大的缺陷,除去简单的、孤立的点缺陷外,还可能存在由两个或两个以上点缺陷组成的复杂缺陷,这种缺陷可以由多种原子构型。

空位:晶体中最基本的点缺陷就是空位。通常是由于组成原子的晶格阵点是空的,因此造成晶格畸变而导致缺陷特性。在完美的晶体中,只有先形成空位才能形成间隙。由于 SiC 是二元材料,因此由两个子晶格,存在两个单独的简单空位缺陷:碳空位(V_C)和硅空位(V_{Si})。

间隙原子:间隙原子缺陷是由于晶体内的原子占据了晶体中原子阵点以外的位置所形成的缺陷。阵点位置由晶体晶胞结构决定,如果原子占据不对应于正常晶体阵点位置的其他位置,则产生间隙原子。这些缺陷通常以 C_i 的形式写出,代表碳间隙原子,目前已经证明了间隙原子团簇对 SiC 晶体中缺陷的形成非常重要的。

杂质原子:外来杂质原子通过置取代原来晶格中的原子而形成的缺陷被称为杂质原子缺陷。N 和 Al 就是典型的杂质原子,通常故意将其掺入 SiC 中以改变晶体导电性。

1.7 电子辐照

电子辐照是在晶体中引入点缺陷所使用的最广泛的方法，其能量可以很好的控制，并通过改变电子剂量可以产生不同种类的缺陷。比其他粒子（如中子、质子和离子）相比，电子质量小，其与晶格原子碰撞而造成的损伤比较小，这就意味着利用电子作为辐照源引入缺陷可以对缺陷的产量实现很好的控制。另外，离子辐照会导致离子杂质进入晶格，从而形成更加复杂的缺陷^[34]，而电子辐照则不会产生这种烦恼。

电子辐照的能量是很容易确定的，赋予晶体最大的辐照能量应足以超过发生键断裂过程所必需的某个能量值 E_d （阈能），这时候就会产生缺陷。能量越大，置换原子的动能也越大。在电子辐照中一个很重要的效应是电荷沉积，在低能辐照中，尤其是对于近阈能电子辐照，每个原子位移所沉积的电荷量将很高。因为在低能量辐照下，位移量会很低，这会使得辐照区内产生电场，导致载流子扩散出辐照区域，最终载流子可能被缺陷所束缚。如果复合过程释放的能量足以克服该缺陷的扩散势垒，则束缚态的载流子可导致迁移，该过程有时被称为辐射增强迁移并且已在硅中观察到^[35]。

1.8 研究意义

随着信息产业的快速发展和微电子技术的进步，新型电子元器件正在向微型化、高频化、高可靠性、高精度化和高集成化方向发展，传统硅材料逐渐不能满足应用要求。以 SiC 为代表的第三代半导体材料受到了越来越多的关注，成为新材料、新器件研究的热点。由于其具有宽禁带、高热导率、高电子饱和迁移速率、高击穿电场等性质，被认为是制造光电子器件、大功率电力电子器件、固态微波功率器件理想的半导体材料，在雷达、5G 通信、轨道交通、新能源汽车、白色家电等领域有广泛应用。

目前第三代半导体材料引发全球瞩目，美、日、欧等各国积极进行战略部署，并成为半导体技术研究前沿和产业竞争新焦点。由于其具有重要的军事价值和未来广阔的市场前景，美国对我国进行技术封锁和产品禁运，限制了我国 SiC 材料的发展。“十二五”以来，我国投入大量科研经费开展研发布局，部分解决了 SiC 材料和器件制备的关键技术问题。“十三五”开局之年，国家多个部委出台政策，以应用为牵引，带动基础材料研究的快速进步，SiC 材料的研究进入了快车道。

目前市场上经常采用电子辐照在 SiC 材料中引入本征缺陷，以调控其半导体特性，然而关于 SiC 材料辐照缺陷结构及性质的研究报道较少。本论文利用低温光致发光光谱对 4H-SiC 晶体辐照缺陷进行了表征，并分析研究了辐照缺陷对测试温度、激发功率、辐照时间、退火温度的依赖性，以及它们在晶体中的空间分布情况。

第二章 理论与实验

2.1 理论

2.1.1 晶格

晶格是描述固体结构中原子在晶体中排列规律的一种空间格子，在每个晶格点处，可以存在原子或者原子团，利用晶格可以更好地理解和解释固体的性质。为了描述晶格，定义了三个基本晶格矢量。沿这三个矢量方向上，任意整数倍的平移能够使得周围的晶体不发生变化，即平移不变性。用式 2-1 表示：

$$\vec{r'} = \vec{r} + u_1 \vec{a} + u_2 \vec{b} + u_3 \vec{c} \quad (2-1)$$

其中 \vec{a} ， \vec{b} 和 \vec{c} 是矢量晶格常数， u_1 ， u_2 和 u_3 是整数。

2.1.2 晶胞

晶胞是可重复的、构成整个晶体的封闭几何单元，图中所示晶胞（由虚线所构成的六面体）由常用的晶格矢量定义。一旦定义了晶胞结构，就可以完整的描述整个晶体。图 2.1 所示是晶体结构的简单晶胞，则晶体可以通由过矢量 \vec{a} ， \vec{b} 和 \vec{c} 定义的细胞的重单元来描述。

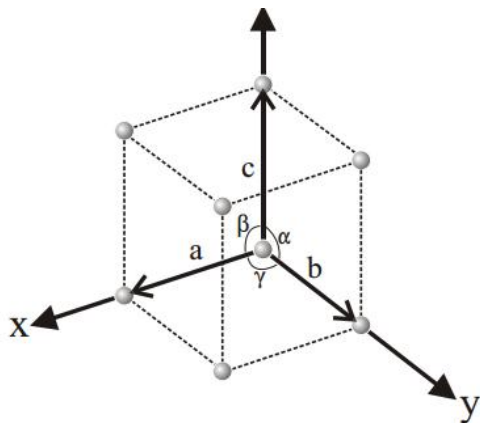


图 2.1 简单晶胞

Figure 2.1 SimpleCell

2.1.3 布里渊区

晶格在空间中是周期性排列的，因此材料中电子所受到的吸引电势也是周期性的，这是由传导电子与正离子之间的相互作用而产生的。这基本上对“自由电子理论”施加了条件，即近自由电子模型，该模型假设晶格势是自由电子能量的微小扰动。这种周期性成为了电子波函数的驻波条件，并且电子波速度在驻波点处达到零。

对于电子具有波矢值 k 的一维周期情况，能量由图 2.2 中的实曲线描述。 $d\varepsilon/dk$ 的值在 $k = \pi/a, 2\pi/a \dots n\pi/a$ 处达到零，其结果是形成了能量间隙。与自由电子模型（虚线曲线）的情况相比，全曲线显示了一维周期晶格中电子的色散关系。在允许的能量状态（阴影区域）之间发现禁用的能量状态（能量间隙）。前两个布里渊区（BZ）的位置由 BZ (1) 和 BZ (2) 表示。不同布里渊区在 k 空间中的条件：

第一布里渊区: $k < \pi/a$ ，第二布里渊区: $\pi/a < k < 2\pi/a$ ，.....

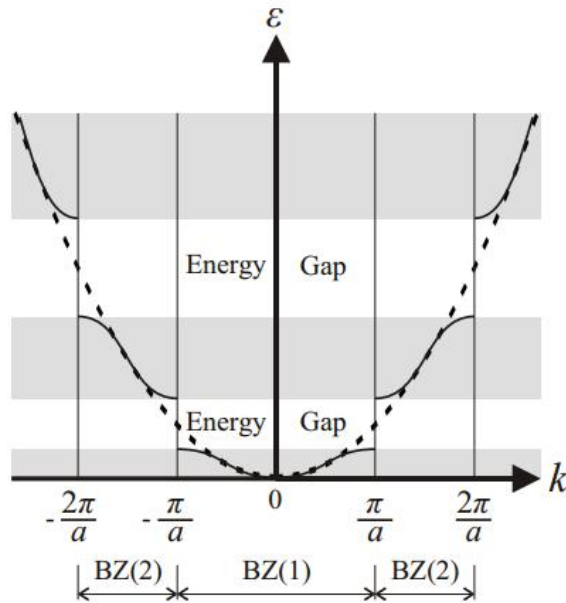


图 2.2 一维周期中电子的色散关系

Figure 2.2 Dispersion relation of electrons in one-dimensional period

此模型中可以出现任意数量的布里渊区域，但是因为其具有周期性，通常将其他区域缩减，利用第一布里渊区就可以描述整个晶体，称为简约布里渊区图示。带状图通常只显示该区域内的所有波段，这称为称为简约布里渊区图示。

2.1.4 能带理论

晶体中大量原子集合在一起，且原子之间距离很近，致使离原子核较远的壳层发生交叠，壳层的交叠使得电子不再局限于某个原子上，有可能转移到相邻原子的相似壳层上，这种现象称之为电子的共有化。晶体中电子共有化，使得晶体内电子的能量状态不同于孤立原子中的电子。晶体内电子的能量可以处于一些允许的范围之内，这些范围称之为能带，不能处于能带之间的区域称为禁带。不同的晶体具有不同的导电性，这与晶体电子在能带中的填充和运动情况有关。原子壳中的内层允带总是被电子先占满，然后再占据能量更高的外层允许带。图 2.3 所示是能带被占据的几个情况。



图 2.3 能带被占据示意图

Figure 2.3 schematic diagram of energy band occupancy

晶体中最低能带的各个能级都被电子填满，这样的能带称为满带。当满带中的电子从它原来占据的能级转移到同一能带中其他能级时，因受到泡利不相容原理限制，必有另一个电子作相反转移，总效果与没有电子转移一样，因此外电场不能改变电子在满带中的分布，所以满带中的电子不能起导电作用。

由价电子所占据的较高能带中，一般都没有被电子完全填满，该能带称为导带。在外电场的作用下，导带中的电子可以进入同一能带中未被填充的能级，这个转移过程是没有反向转移的，因此导带中的电子具有导电作用。

若一个能带中所有的能级都没被电子填入，这样的能带称为空带。与各原子的激发态能级相对应的能带，在未被激发的正常情况下就是空带。空带中如果有被激发电子进入，则空带就变成导带。

两个相邻能带之间的间隔称为禁带，禁带宽度对晶体的导电性起着重要的作用。

由价电子能级分裂而成的能带称为价带。通常情况下价带为能量最高的能带，价带可能被电子填满，成为满带，也可能部分被填充成为不满带或者半满带。在绝缘体中，价电子刚好填满最低的一系列能带，最上边的满带——价带。在高的各能带都是空带。导体中，一部分价电子存在于不满带中，这种能带成为导带。

金属、绝缘体、半导体的能带特征如图 2.4 所示。

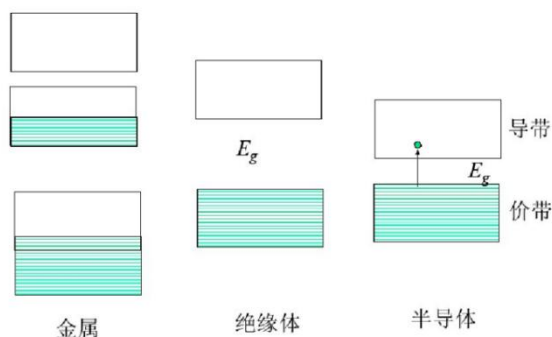


图 2.4 金属、绝缘体、半导体的能带特征图

Figure 2.4 Energy band characteristics of metals, insulators and semiconductors

2.1.5 光致发光

光致发光是在激光激发材料时表现出的现象。材料吸收了激光的能量，导致材料电子或空穴跃迁到一种更高能量状态，并且经过一段时间后（通常为纳秒级，但对于等电子中心而言相当高），处于激发态的电子再跃迁回释放态时，就会发光。

在一种材料最初被电磁辐射激发后，常常会发生辐射过程。这种辐射通常是在近红外到近紫外区域，可以通过光致发光光谱进行表征（即 PL 光谱）。PL 光谱与拉曼光谱不同，其入射辐射的偏振通常不保留在光谱中，即激发态的载流子不携带激发光子的偏振信息。光学吸收使得电子由基态跃迁至激发态，与晶体相比声子的动量很小，所以吸收过程实际上就是储存电子动量的过程。根据 Lambert 定理可知：

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2-2)$$

其中 I_0 是激光强度， I 是试样 x 深度处的强度， α 是光吸收常数。光吸收常数随着光频率的不同而不同，研究发现它们之间的关系为^[36]：

$$\alpha(\omega) = A^* (\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (2-3)$$

其中

$$A^* \approx \frac{e^2 \left(2 \frac{m_h^* m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{\frac{3}{2}}}{n c h^2 m_e^*} \quad (2-4)$$

其中 n 为折射率， m_e^* 与 m_h^* 分别为电子与空穴的有效质量， h 为普朗克常数， c 为光速， e 为电子电量。

2.2 实验

2.2.1 晶体的制备

SiC 晶体的制备方法主要是以气相沉积为主，本论文研究的 4H-SiC 晶体是在中国电子科技集团第二研究生长的完成的，它是利用 TDS-150SiC 单晶生长炉通过 PVT 法合成的。

SiC 晶体生长需要保证多方面的条件，在这些苛刻条件中，最重要的是以下几点：工作温度需要达到 2200℃-2500℃，单是这一点就给实验带来了极大的限制，并且实验

环境要求温度梯度大，以及需要有一个密封性很高、隔热性很强的实验室。除此之外，还要保证挥发的 SiC 可以迅速冷却结晶。因此设备需满足可以用中频电源感应加热，具备高效的冷却系统，以及高温条件下密封良好的系统，还需要获得和检测对晶体生长室高真空度，做到可以精准测量并控制加热温度，还需具备可以调整石墨坩埚与加热磁感应线圈的相对位置。

2.2.2 SiC 晶体处理

在制备 SiC 晶体成功后，将进入加工阶段。加工一般分为抛光、酸洗和超声清洗三个阶段。

抛光：SiC 硬度很高，其抛光速率很低，同时加工时间很长，材料表面很容易被损伤和破坏，抛光效果非常不好。本论文样品采用浮动抛光法对 SiC 晶体进行抛光。浮动抛光法是一种非接触式的，它利用纯水和磨料粉混合的悬浮抛光液通过圆盘旋转，在样品和圆盘间形成薄的液膜，样品漂浮在盘上以保持软接触，样品的表面层与磨料颗粒碰撞结合，这种方法加工效果好、表面精确、工件可重复使用。

酸洗：在加热的条件下用硫酸对 SiC 晶体进行处理，称为酸洗。目的是去除晶体中的金属铁、氧化铁等。选用盐酸或硝酸效果更好，但是这两种酸挥发性很强，使用时环境较差，而且成本也比较高，因此本次实验样品选用硫酸进行酸洗。

超声清洗：清洗介质的化学效应可加速超声波清洗效果，超声功率越高，会使得清洗的速率变快，也可以使清洗效果达到最好。本论文超声清洗的工作温度为 50℃~70℃，将 SiC 晶体置于丙酮中，利用超声波清洗 5min，快速用氮气枪吹干，密闭保存。

2.2.3 辐照实验

电子辐照的最大优点就是能够很好地控制辐照能量，还可以通过改变电子流动总量（电子剂量）来产生不同深度的缺陷。电子剂量 D 可通过式 2-5 来计算：

$$D = \frac{4It}{\pi d^2 e} \quad (2-5)$$

其中 I 是电流， t 是辐照时间， d 是辐照区域直径， e 是电子电荷。

与其他粒子（如质子、中子、离子等）相比，电子质量小，因此它与晶格原子碰撞引起的损伤将远远小于其他高质量粒子引起的损伤，也就是说，电子动能小，不会引起原子的多级碰撞，而只是形成一系列孤立的、简单的点缺陷。本论文实验样品辐照能量为 10MeV，由于辐照参数涉及企业生产，该论文中辐照时间表示 $1t \sim 5t$ ，其中 t 代表某一特定辐照时间。

2.2.4 低温光致发光光谱

本论文 SiC 辐照缺陷的表征手段主要是低温光致发光光谱(PL 光谱),由加载 Linkam 液氮低温台的雷尼绍 inVia 共聚焦显微拉曼光谱仪获得。PL 技术是研究材料缺陷的一种重要工具^[37],由于其使用激光能量较低,因此不会对材料表面和整体造成损伤,被认为是一种非破坏性的检测技术。其原理就是利用激光使得位于基态的缺陷电子跃迁至激发态,经过很短的时间后,由激发态跃迁回释放态时,就会发光或者发生散射,而分光计及时有效地收集这些信号,通过光谱的形式显示出来。

2.2.5 退火

退火是在 RT1200 退火炉中进行的,如图 2.5 所示。本次实验退火温度最高为 900°C,精确度为 1°C 以下,当温度高于 300°C 时,需要开启循环水。加热之前先用氩气将舱内气体排干净,然后设置升温速率、退火温度以及保温时间,每次退火的保温时间都为 30min,升温速率 50°C/min,退火温度则从 300°C~900°C。

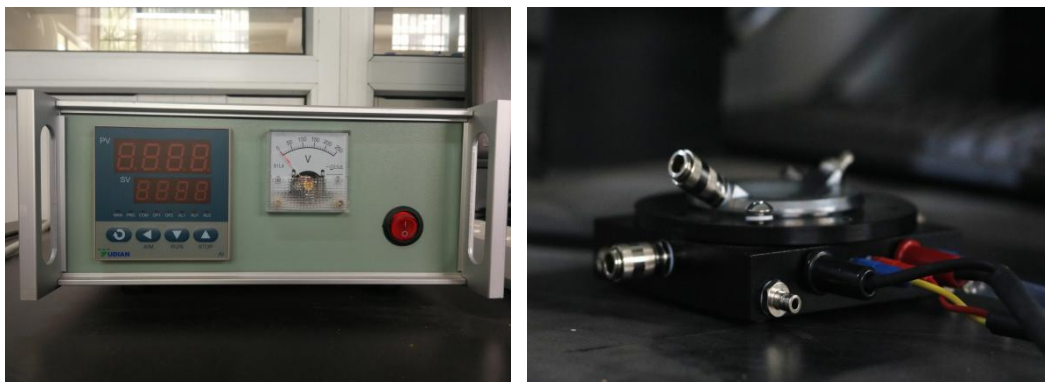


图 2.5 退火仪器的照片

Figure 2.5 The photograph of the equipment for annealing

第三章 4H-SiC 碳反位-空位的低温光致发光光谱研究

3.1 引言

研究 4H-SiC 的辐照缺陷，最理想的是从高纯的 4H-SiC 晶体开始。4H-SiC 晶体辐照前的低温 PL 光谱中除了非常尖锐的 Raman 峰外，基本不存在其他杂质的光学中心。但经过电子辐照后，晶体中形成了大量的间隙原子和空位等缺陷，在低温 PL 光谱中会以尖锐、清晰的零声子线信号反映出来。图 3.1 是 4H-SiC 晶体辐照前后的照片，由图可看出辐照前后晶体颜色并无明显变化，都是无色透明晶体。

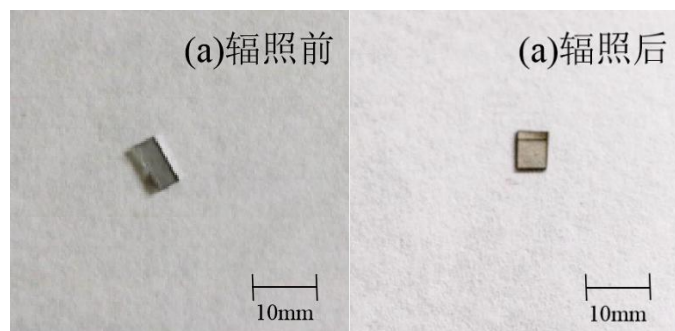


图 3.1 4H-SiC 辐照前后的照片

Figure 3.1 Optical Images of 4H-SiC crystal without and with irradiation

本论文主要利用低温 PL 光谱研究了 4H-SiC 晶体经电子辐照形成的光学中心，研究试样主要有六个，辐照时间分别为 0、t、2t、3t、4t、5t，然后利用 Renishaw inVia 激光共聚焦显微拉曼光谱仪对试样进行低温 PL 光谱表征，图 3.2 是 4H-SiC 在液氮温度下的共聚焦照片，由图可以看到，晶体表面覆盖着一层小颗粒，这些都是液氮低温台内的水蒸气凝结成冰块产生的，但这并不影响 4H-SiC 材料本身的 PL 信号。

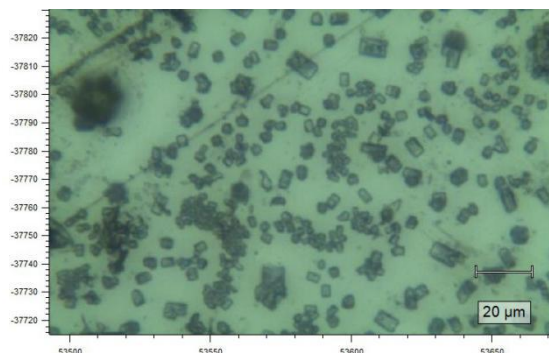


图 3.2 4H-SiC 在液氮温度下的光学照片

Figure 3.2 Optical image of 4H-SiC at liquid nitrogen temperature

3.2 Raman 峰的特性

图 3.3 是 4H-SiC 在 532nm 激发下的一个典型 PL 光谱，其激光功率为 5%，测试温度为 120K。由图可以看到，在 555.1nm 和 560.9nm 处存在着两个非常尖锐且明显峰，其强度达到了 33600CPS 与 27100CPS，其半高宽分别为 0.26nm 和 0.25nm，属于 4H-SiC 晶体的特征 Raman 峰。由于 4H-SiC 晶体中含有 C 和 Si 两种原子，在形成 SiC 晶体时，产生了电荷转移，从而使得晶胞中两个原子相当于一个带正电，一个带负电，这两个原子结合地比较紧密。如果晶格振动能量比较低，这两个原子就同向振动，即声学支；如果晶格振动能量高，那么这两个原子就是反向振动的，这种振动模式可以由电磁场（光）激发，即光学支。因此 555.1nm 和 560.9nm 这两个峰分别对应着 4H-SiC 中光学支的声子横光学模（TO）与声子纵光学模（LO）^[38]。另外光谱中还存在 578.9nm 和 584.7nm 等比较弱的振动结构，而除此之外并没有其他的发光峰，这说明该 4H-SiC 晶体的结晶程度较好，没有观察到其他杂质缺陷或本征缺陷。

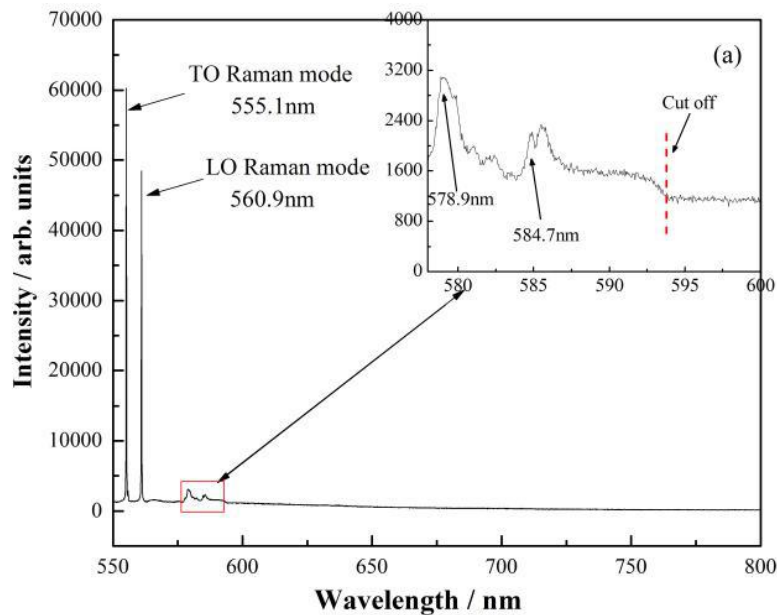


图 3.3 4H-SiC 在 5%激光功率激发下在 120K 时的典型 PL 光谱

Figure 3.3 A typical PL spectrum obtained at 120K and 5% laser power

Raman 峰的位置主要与所使用的激发波长有关，其强度及半高宽则与激光的功率、SiC 的品质有关。图 3.4 是 4H-SiC 用 532nm 钛宝石激光器以 0.1%，0.5%，1%，5%，10%功率激发，在 120K 表征温度下所测试的功率对拉曼峰强度的影响。由图可知，激发功率提高，拉曼峰峰位未发生变化，但强度明显升高，因此本论文可以利用 Raman 峰的强弱代表功率的高低。

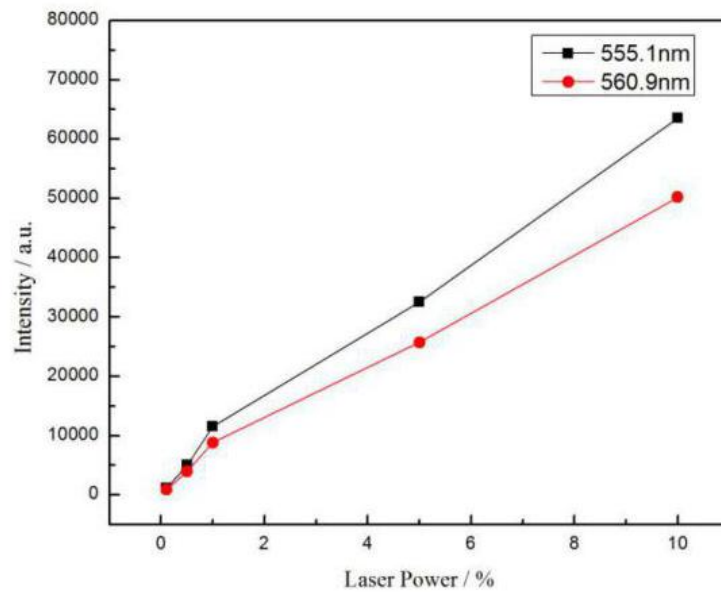


图 3.4 激光功率对拉曼峰强度的影响

Figure 3.4 Effect of laser power on Raman intensity

图 3.5 是辐照时间对 4H-SiC 的 Raman 峰强度的影响，辐照时间分别为 0~5t，表征温度为 120K，激光功率为 10%。由图可知，随着辐照时间的增加，Raman 峰整体趋势逐渐减弱。这说明高能电子辐照破坏了 4H-SiC 晶体结构，产生大量晶体缺陷，随着辐照时间的延长，晶体结构损伤严重，辐照区域的原子堆积不能再保持 4H-SiC 的晶体结构，使得 4H-SiC 的特征 Raman 峰迅速减弱。

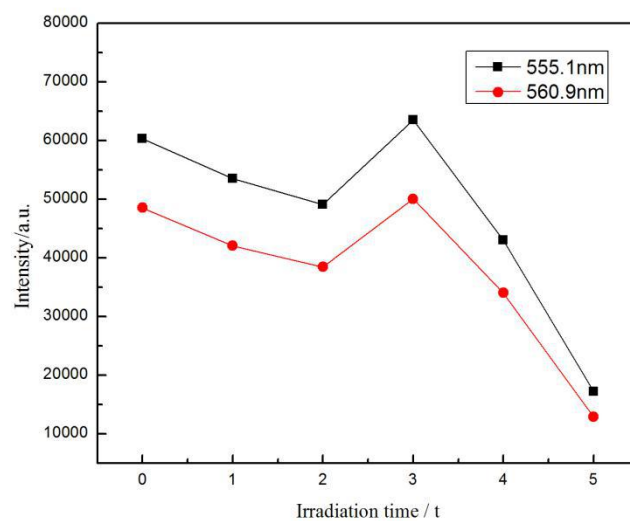


图 3.5 辐照时间对 4H-SiC 特征拉曼峰强度的影响，表征温度为 120K，激光功率为 10%功率

Figure 3.5 Effect of irradiated time on Raman intensity of 4H-SiC with 10% laser power excitation at 120K

3.3 4H-SiC 的 AB 零声子线

经过高能电子辐照后, 4H-SiC 晶体中被成功引入了大量的本征缺陷。图 3.6 是高能辐照 3t 后 4H-SiC 在 532nm 激光激发下的典型 PL 光谱, 测试温度为 100K。除了特征拉曼峰 555.1nm 和 560.9nm 外, PL 光谱在 645nm~690nm 范围内出现了七个新的零声子线, 分别位于 648.5nm(1.911eV)、651.7nm(1.902eV)、665.2nm(1.885eV)、671.6nm(1.846eV)、672.85nm(1.842eV)、675.5nm(1.836eV)和 676.8nm(1.911eV)处。

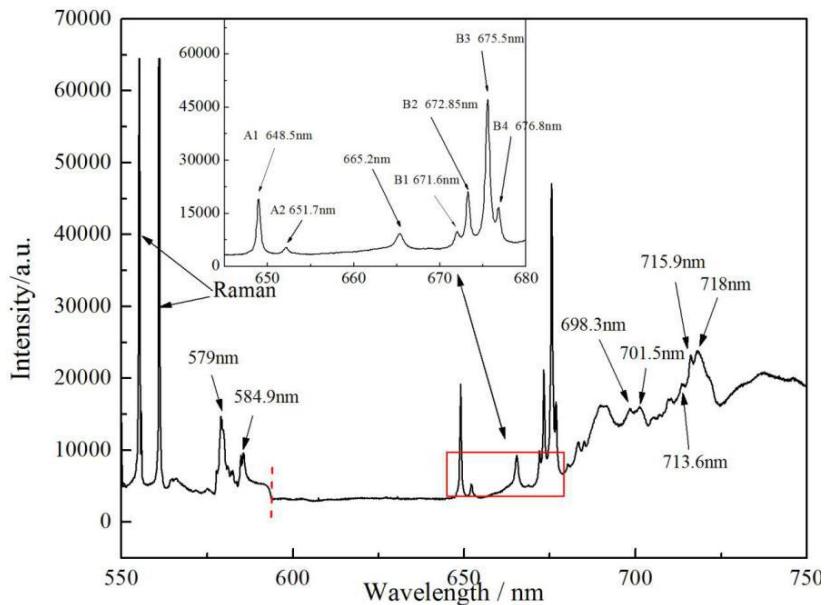


图 3.6 电子辐照 3t 后 4H-SiC 晶体在 532nm 激光激发、100K 下的 PL 光谱

Figure 3.6 PL spectra of 4H-SiC after 3t electron irradiated at 532 nm laser excitation and 100K

由图 3.6 插图可观察到前三个零声子线的线型较为相近, 而后四个零声子线具有类似的不对称轮廓, 因此将这七个零声子线分别标记为 A1(648.5nm)、A2(651.7nm)、A3(665.2nm)和 B1 (671.6nm)、B2(672.85nm)、B3(675.5nm)、B4(676.8nm), 统称 AB 零声子线。除了上述七个零声子线外, Castelletto 等还发现了 A4(668.5nm)零声子线^[39], 此外, 680nm~725nm 范围内还存在复杂的振动结构。

3.4 测试温度对 AB 零声子线的影响

随着测试温度的变化 4H-SiC 晶体的发光特性也随之变化, 大部分发光零声子线强度都会随着温度升高而减弱, 这是因为随着温度的升高, 4H-SiC 晶格内多声子参与的热复合概率会大大增加。当然, 温度升高, 零声子线也发生增宽, 并将能量传给其他缺陷。为了进一步探究 AB 零声子线的特性, 本论文还研究了测试温度对 AB 线的影响。

图 3.7 是 4H-SiC 晶体辐照 3t 后在 532nm 激发下的 PL 光谱,测试温度为 110K~250K。由光谱中可以看出 A1、B3 零声子线强度虽然起伏变化较大但是没有消失,但是 A2、A3、B1、B2 和 B4 零声子线在测试温度高于 160K 后几乎完全消失。当测试温度为 250K 时,在光谱中只能观察到 Raman 峰,AB 零声子线接近消失,几乎观察不到。另外,随着测试温度升高,AB 零声子线均发生了红移,同时伴随着强度降低与半高宽的增加。

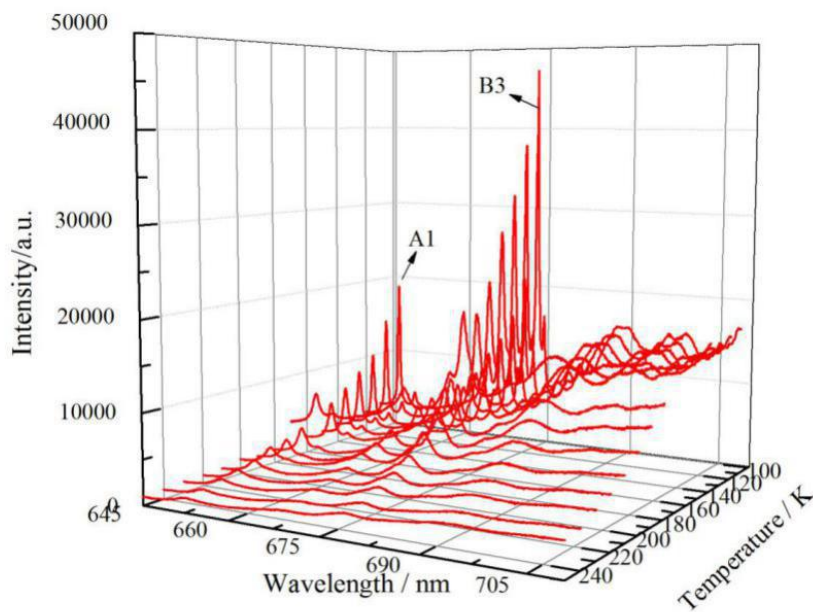


图 3.7 AB 零声子线对测试温度的依赖性

Figure 3.7 Temperature dependence of AB zero phonon lines

为探索 AB 零声子线半高宽的增宽机制,本论文对 A1、A2、A3 和 B1、B2、B3、B4 七个零声子线进行了高斯拟合(Guass),洛伦兹拟合(Lorentz)以及 Vioigt 拟合,但是根据拟合结果,洛伦兹拟合达到了最佳的拟合效果,其拟合精度达到 95%以上。

洛伦兹拟合公式为:

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (3-1)$$

式中: y_0 ——偏移量; x_c ——峰的中心位置; w ——峰的宽度; A ——峰的面积。

图 3.8 是对 A1 零声子线的 Lorentz 拟合图,所有的测试温度下的拟合精度都达到了 95%以上。通过 Lorentz 拟合得到了不同测试温度下 A1 零声子线半高宽的拟合数值。图 3.9 是将拟合数据进一步处理,用各个测试温度下的半高宽减去在 110K 时的半高宽,进而作出的散点图,并对图中的散点进行三阶非线性拟合,拟合精确度达到 98%。因此可以得出,随着测试温度的不断升高, A1 零声子线半高宽的展宽速率越来越快。

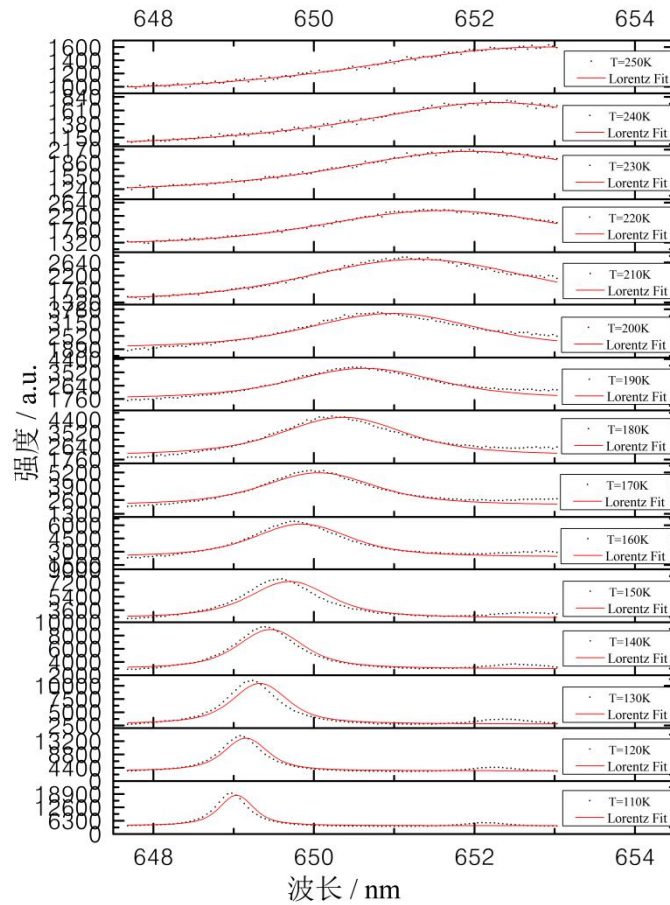


图 3.8 A1 零声子线在不同测试温度下的 Lorentzian 拟合曲线

Figure 3.8 Lorentzian fitting of A1 line at different testing temperatures

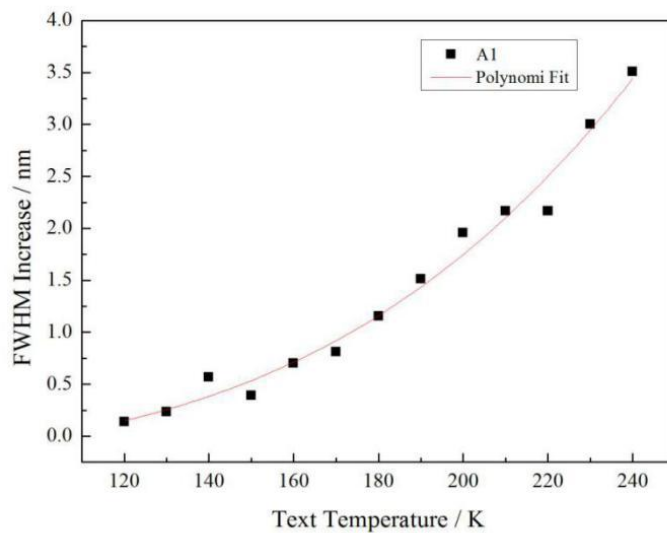


图 3.9 A1 零声子线半高宽随测试温度变化的变化曲线

Figure 3.9 FWHM of A1 line at the varied test temperature

3.5 激光功率对 AB 零声子线的影响

激光功率会严重影响零声子线的强度，功率过低会导致有些零声子线很弱或不存在，而激发功率过高会造成某些零声子线强度过高，超出设备收集的范围，造成光谱中出现很多虚线，影响后期实验结果的分析。图 3.10 是 4H-SiC 经 3t 电子辐照后，在 120K 下，分别以 0.1%，0.5%，1%，5%，10% 的激光功率激发时的典型 PL 光谱。

由图可知，当激光功率为 0.1% 和 0.5% 时，只能观察到特征拉曼峰和 B 零声子线，此时 B3 零声子线的强度只有 832CPS 和 4120CPS；当激光功率升至 1%，开始出现了 A 零声子线，其中 A1 和 B3 零声子线的强度分别为 927CPS 和 8662CPS。但是此时观察不到 B 零声子线的局部振动模；当激光功率为 5% 时，可以很明显的看到清晰的特征拉曼峰与 AB 零声子线，且此时 AB 零声子线的强度很易于观察和分析，其中 A1 和 B3 零声子线的强度分别达到了 6081CPS 和 48721CPS，并且 B 零声子线之后的局部振模也比较明显；激光功率达到 10% 时，特征拉曼峰与 AB 零声子线及其振动结构清晰可见。因此本论文实验结果大都是选用 10% 激光功率激发下得到的。

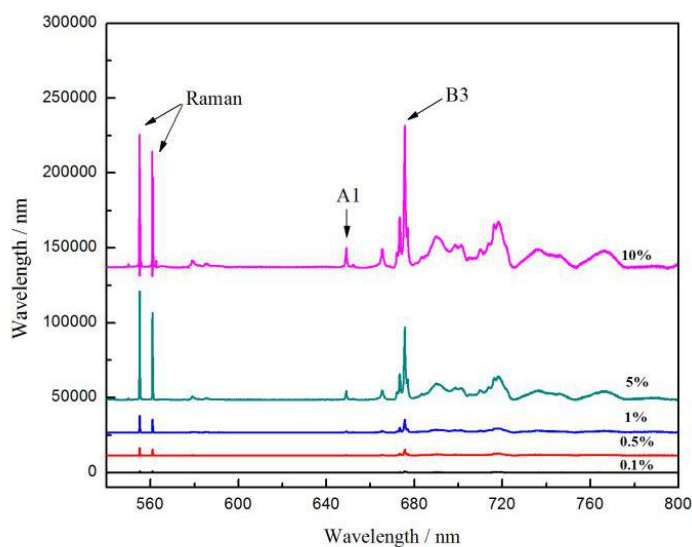


图 3.10 激光功率对 AB 零声子线的影响

Figure 3.10 Effect of laser power on AB lines

3.6 AB 零声子线在深度方向的分布情况

PL 光谱中存在许多单一的零声子线，且对探测位置有很强的依赖性，因此简单的分析某个零声子线的强度往往是片面的，还需要结合其空间分布情况进行研究。本次实验样品是在表面上进行整体的电子辐照，光束大致垂直于表面。由于所研究的晶体是延轴外延生长得到的，因此辐照电子束与 C 轴之间有一个小的角度差，通常是 5°。这个

角度差可以忽略不记，因此可以近似看作电子辐照是沿着[0001]方向进行的，并且辐照能量较大，为 10MeV，而试样厚度只有 0.3mm，辐照很可能已经穿透整个样品。利用拉曼光谱仪对辐照 3t 实验样品做了深度分析。下图是 A1 和 B3 零声子线（在 AB 系列零声子线中，A1 和 B3 零声子线强度较高，有利于实验进行）随样品深度分布的 3D 图，其中红色代表强度最强，即缺陷浓度最高，绿色次之，黑色最弱。

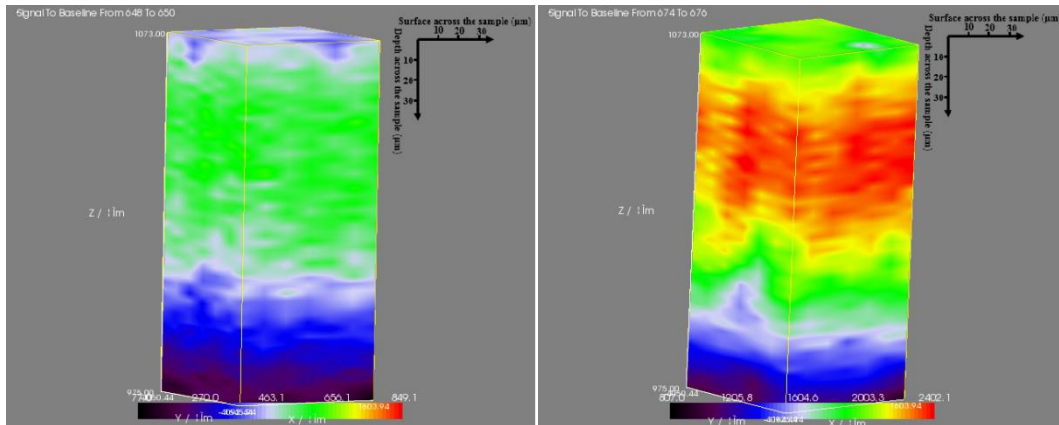


图 3.11 A1 和 B3 零声子线在样品深度方向的强度分布

Figure 3.11 Intensity distributions of A1 and B3 lines on the depth orientation

电子辐照不仅会产生本征缺陷，而且经常伴随着电子-空穴对的产生和缺陷的离子化。电子-空穴对的复合可以在发光的同时，释放足够的能量来促进间隙原子的扩散，而缺陷的离子化也可被载流子所束缚，这也有利于缺陷的扩散。本次实验是对 4H-SiC 晶体进行整体辐照，并不能研究缺陷沿辐照平面的扩散情况，但是可以研究缺陷沿深度方向的扩散情况。由图 3.11 可以看出，A1 零声子线的强度最大值出现在试样表面处，其强度可高达 3826CPS，之后随着深度逐渐降低，到达大约 60 μm 深度时，其强度降为 1065CPS。这说明 A1 零声子线在辐照过程中被束缚住，难以继续扩散；而 B3 零声子线的强度最高处位于表面以下 30~40 μm 处，其强度为 41627CPS。随后沿深度方向逐渐减弱，到达 75 μm 深度时，B3 零声子线几乎都检测不到了，这说明此时 B3 缺陷被束缚而不能继续扩散。

3.7 辐照时间对 AB 零声子线的影响

为了尽可能延长辐照时间以引入更多本征缺陷，进而提高 4H-SiC 的载流子浓度与迁移率，而却不会破坏晶体结构，本论文还研究了辐照时间对 AB 零声子线的影响，由式 2-5 可知，其他实验条件不变的情况下，辐照时间对 AB 零声子线的影响实际上是电子剂量对其的影响，之前的研究表明电子剂量对发光峰强度影响很大，下图是辐照时间对 AB 零声子线强度的影响，激光功率选为 10%，测试温度为 120K。

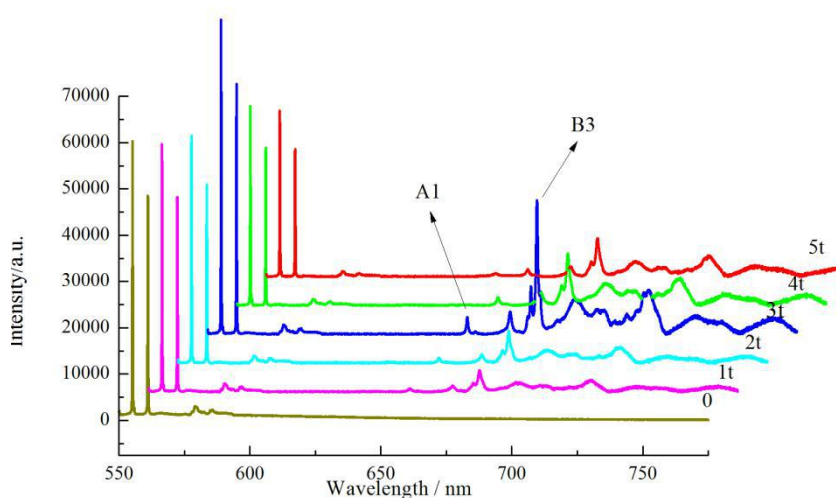


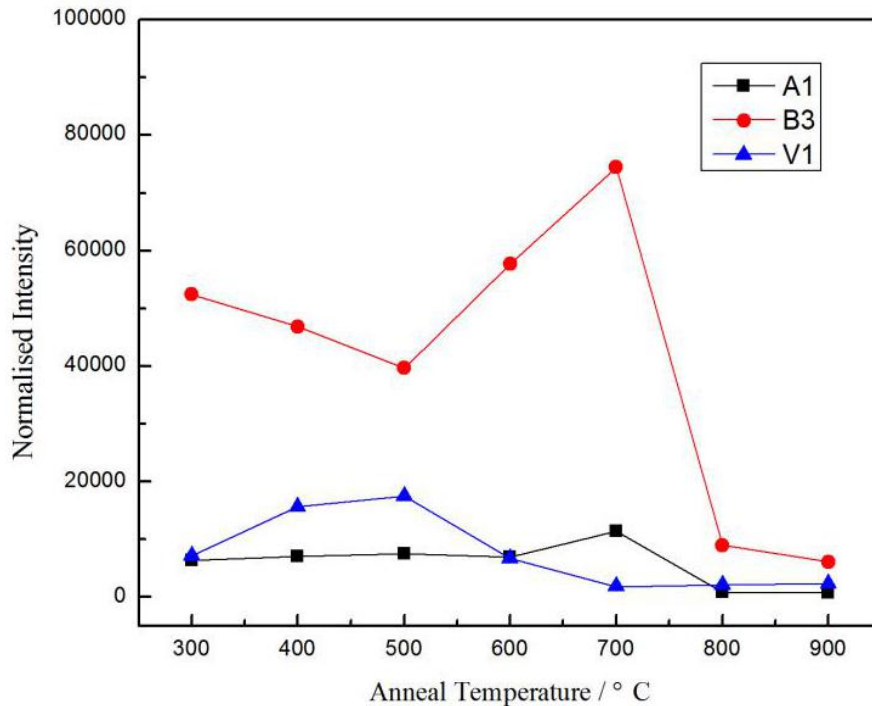
图 3.12 辐照时间对 AB 零声子线的影响

Figure 3.12 Effect of irradiation time on AB lines

由图可知, 未辐照时, PL 光谱中并没有 AB 零声子线出现, 说明此时晶体中并未引入缺陷。辐照 1t 后, 开始出现了很微弱的 A1 和 B3 零声子线, 其强度只有 754CPS 和 4627CPS。随着辐照时间的增加, AB 零声子线逐渐增强, 但是 A 零声子线的增加速度明显慢于 B 零声子线。A 系列零声子线中 A1 增加最快, B 系列零声子线中 B3 增加最快, 且它们都是在辐照 3t 时强度达到最高, 其强度分别达到 5213CPS 和 43836CPS, 这是因为随着辐照时间的增加形成了缺陷数量增多。同时, 随着辐照时间的增加, AB 零声子线的半高宽也发生了变化, 辐照时间较短时, 其零声子线更窄, 对称性也不高; 辐照时间增加, 零声子线则更尖锐、对称, 该变化有点类似于测试温度对其线形的影响。但是当辐照时间大于 3t 时, AB 零声子线随辐照时间的增加逐渐降低, 当辐照时间超过 5t 时, AB 零声子线几乎观察不到, 特征拉曼峰强度也显著降低, 这说明此时 4H-SiC 晶体结构损伤严重, 已经不能保持原来的原子排列方式。

3.8 退火对 AB 零声子线的影响

随着退火温度的升高, 某些零声子线往往会增强、减弱甚至消失, 为了研究 AB 零声子线随着退火温度升高的变化规律, 本论文选择了辐照 3t 的 4H-SiC 晶体进行一系列温度的快速退火处理, 退火时间均为 30min, 升温速率为 50°C/min, 温差为 100°C。由 300°C 开始退火, 直至 900°C。该过程会出现很多的 PL 光谱, 我们选取了 A 系列的最强零声子线 A1, B 系列的最强零声子线 B3 以及 V1 (Si 空位缺陷, 在第四章会详细介绍) 进行分析, 研究它们的强度随退火温度变化规律 (见图 3.13)。



3.13 退火温度对 A1, B3, V1 零声子线强度的影响

Figure 3.13 Effect of annealing temperature on the intensity of A1, B3 and V1 lines

由图可以观察到,随着退火温度的升高,各个零声子线的强度变化很大。当退火温度在 300°C~600°C 时, A1 零声子线强度基本没变化,保持在 7000CPS 左右;当退火温度到达 700°C,强度达到最高,为 11480CPS;退火温度继续升高到 800°C 时, A1 零声子线强度降为 760CPS,说明此时 A1 零声子线已经基本消失。B3 零声子线的变化趋势和 A1 零声子线大体相同,但是在细微之处稍有不同,虽然二者都是在 700°C 时达到最高,800°C 退火后消失,但是 B2 零声子线的强度在 300°C~500°C 却是随退火温度升高而降低,之后在 500°C~700°C 又随退火温度的升高而升高。由图还可看出, V1 与 B3 零声子线的强度变化趋势相反, B3 零声子线强度升高时, V1 零声子线强度降低; B3 零声子线强度降低时, V1 零声子线强度升高。

3.9 结果讨论

本章研究涉及的 4H-SiC 晶体,其低温 PL 光谱中存在两个非常强且尖锐的特征 Raman 峰,分别对应着光学支的声子横光学膜 (TO) 与声子纵光学膜 (LO),强度分别为 33600CPS 与 27100CPS,这说明该晶体结晶程度非常好,无明显的杂质或本征缺陷。改变激光激发功率,发现特征拉曼峰的强度随之增强,而位置并未发生偏移。随着电子辐照时间的延长,特征拉曼峰逐渐减弱消失,这也意味着 4H-SiC 晶体结构逐渐被破坏,最后已经无法维持 4H-SiC 晶体的原子堆垛方式。

4H-SiC 晶体经电子辐照后, 低温 PL 光谱中出现了强且尖锐的零声子线 A 与 B, 因此推测它们与辐照产生的间隙原子或空位有关。随着测试温度的升高, 多声子跃迁开始占据主导地位, 导致零声子线 A 与 B 的振动能量降低^[40-41]。由图 3.7 可以看出, 零声子线 A 与 B 都发生了红移与增宽, 且 A 与 B 具有相同的温度依赖性, 且具有相同的退火特性(见图 3.13), 因此认为零声子线 A 与 B 是由同一缺陷引起的, 记作 AB 零声子线。

零声子线半高宽的增宽机制存在均匀增宽和非均匀增宽两种机制, 均匀增宽是晶体内部电子-声子耦合的结果, 非均匀增宽则是晶体中缺陷的随机分布与所受应力的影响结果^[42-43]。等效位置的活性离子与声子相互作用具有相同的概率, 从而确定了零声子线具有洛伦兹类型的温度依赖性, 这种是均匀增宽机制^[44]。根据图 3.8 的拟合结果, A1 零声子线在 110K 时的半高宽仅为 0.23nm, 但当温度为 250K 时, 半高宽扩展到 3.64nm。随着测试温度的升高, 晶体中本征载流子浓度增加, 电子-声子耦合变强, 表现为均匀增宽机制。这说明 AB 零声子线是由 4H-SiC 晶体中的本征缺陷引起的, 而 AB 零声子线伴随着宽且强的声子边带, 这说明该零声子线很可能是由空位相关缺陷引起的^[45]。

文献^[46]认为 AB 零声子线是由轴上和轴外碳反位-空位对 $V_C C_{Si}$ 引起的。S. Castelletto^[39]还揭示了 AB 零声子线是由 $V_C C_{Si}$ 的四种不同构型所引起的, 即具有 C_{3v} 对称性的 hh/kk 的轴向构型和 C_{1h} 对称性的 hk/ kh 基面构型(h 和 k 分别表示晶格中的六方和立方), 且 $V_C C_{Si}$ 是带正电的。通过研究发现这四种构型每种具有两个零声子线, 其中 B1 和 B3, B2 和 B4 零声子线是较高激发态的两组, 其强度较高, 两组相隔约 4meV。该结论与 Steeds^[47]等所得到的结论一致, Steeds 等研究了 B1, B2, B3 和 B4 零声子线强度在 7K~100K 温度范围的变化趋势, 发现 B1 与 B3 零声子线随测试温度的升高而升高, B2 与 B4 零声子线的强度随表征温度的升高而降低。A1 与 A2, A3 与 A4 零声子线是剩下的两组, 因为它们相隔与 B1 和 B3, B2 和 B4 零声子线大致相同的能量。

SiC 晶体的 Si 和 C 的临界离位阈能分别为 250KeV 和 100 KeV, 因此, 在电子辐照期间产生了碳空位 V_C 和硅空位 V_{Si} 。 V_C 形成的最小辐照能量为 0.3MeV, 低于 V_{Si} 形成的最小辐照能量 0.5MeV^[47]。 V_{Si} 并不稳定, 临近碳原子离开点阵位置会占据 V_{Si} 形成 C_{Si} 并留下一个空位 V_C , 产生了临近的 $V_C C_{Si}$ 缺陷^[48]。由图 3.13 可以看出, V1 的变化趋势与 B3 的变化趋势相反, B3 强度升高时, V1 强度降低; B3 强度降低时, V1 升高。结合 $V_C C_{Si}$ 缺陷的生成机理, B3 中心的生长是以 V1 的减少为代价的, 因为 V_{Si} 并不稳定, 随着退火温度的升高, 临近碳原子离开点阵位置会占据 V_{Si} 形成 C_{Si} 并留下一个空位 V_C , 产生了临近的 $V_C C_{Si}$ 缺陷。该现象也说明了 $V_C C_{Si}$ 的形成能垒很小, 通过退火温度的升高就可促进其形成。

通过电子辐照尽可能将 $(V_C C_{Si})^+$ 缺陷引入晶体中, 由图 3.12 可知, A 系列零声子线中 A1 增加最快, B 系列零声子线中 B3 增加最快, 都是在 3t 时强度达到最高, 强度分别达到 5213CPS 和 43836CPS, 然后下降。这是因为辐照时间增加, 晶体中形成了更多缺陷, 与 V_C-C_S 竞争发光, 从而使得碳反位空位对有效激发的概率下降。当辐照时间超过 5t 时, AB 零声子线几乎观察不到, 拉曼峰强度也显著降低, 这是由于辐照时间过长, 引入缺陷较多, 破坏原来的晶体结构, 可能使晶体非晶化, 所以几乎没有 4H-SiC 特征拉曼峰的出现。因此, 当辐照时间为 3t 时, 引入固有缺陷的辐照效果最好。

激光功率会严重影响零声子线的强度, 当功率为 0.1% 和 0.5% 时, 只能观察到 4H-SiC 的特征拉曼峰和 B 零声子线; 当功率为 1%, 已经可以观察到 AB 零声子线, 但是却观察不到 B 零声子线之后的局部振动模; 当功率为 5% 时可以很明显的看到特征拉曼峰与 AB 零声子线, AB 零声子线的强度也达到了很易于观察和分析的强度, 并且 B 零声子线之后的局部振模也表现的很明显; 功率 10% 时观察效果更为明显。

关于 AB 零声子线沿样品的深度分布, A1 零声子线的强度最大值出现在试样表面处, 之后随着深度逐渐降低, 说明 A1 零声子线在辐照过程中被束缚住, 难以继续扩散; B3 零声子线的强度最高处位于表面下一段距离处, 说明这些零声子线是由辐照过程中缺陷扩散形成的。

3.10 本章小结

论文涉及 4H-SiC 晶体的低温 PL 光谱中, 只存在 555.1nm 和 560.9nm 两个强且尖锐的特征 Raman 峰, 分别对应着光学支的声子横光学模与声子纵光学模; PL 光谱没有观察到其他晶体缺陷对应的零声子线存在。改变激光功率时, 拉曼峰强度随之增强, 而位置并未发生偏移; 但在 10MeV 辐照超过 3t 后, 拉曼峰逐减弱消失。

4H-SiC 晶体经电子辐照后, PL 光谱在 645nm~690nm 范围内一系列强且尖锐的零声子线, 根据其线形与性质, 将其分为 A 与 B 两种零声子线; 根据 A 与 B 具有相似的温度依赖性、振动情况与退火特性, 认为它们来源于同一本征缺陷, 即轴上和轴外碳反位-空位对缺陷 $(V_C C_{Si})^+$ 引起的; 且 A 与 B 的两种线型是由 $V_C C_{Si}$ 的四种不同构型所引起的, 即具有 C_{3v} 对称性的 hh/kk 的轴向构型和 C_{1h} 对称性的 hk/ kh 基面构型。

电子辐照可在 4H-SiC 晶体中成功引入 $(V_C C_{Si})^+$ 缺陷, 利用 10MeV 辐照 3t 时, 效果最佳; 超过此值时, 晶体损伤严重, 已不能保持原有的晶体结构。研究 $(V_C C_{Si})^+$ 缺陷在晶体深度方向的分布时发现, 不同构型需要的激发能量不同, 造成了沿深度方向的分布也有差异。其中 A1 强度最大值出现在表面处, 可延伸至 60 μ m 深度; 而 B3 强度最大值位于表面以下 30~40 μ m 处, 可延伸至 75 μ m 深度。

第四章 4H-SiC 硅空位的低温光致发光光谱研究

硅空位是 4H-SiC 晶体中最基本的缺陷之一。与单晶 Si 相比, 4H-SiC 晶体中的本征缺陷在室温下以及更高的温度下都可以稳定存在^[49]。通过电子顺磁共振光谱与理论计算研究^[50], 已经确定了 4H-SiC 中硅空位缺陷(V_{Si}^0)的存在。Sörman 等研究发现^[51], 在 850~920nm 波长范围内(见图 4.1 是电子辐照 SiC3t 后, 在 532nm 激光以 50%功率激发, 120K 测试温度下的典型 PL 光谱), 存在着由孤立的中性硅空位缺陷 V_{Si}^0 所引起的三个特征零声子线, 其中 861.3nm 处的零声子线对应着 k 型不等价位点, 且发生了较为明显的分裂, 位于 852.3nm 处, 分别被标记为 V1(861.3nm)与 V1'(852.3nm); 而位于 917.2nm 处的零声子线则对应着 h 型不等价位点, 被标记为 V2(917.2nm)。

除此之外该范围内并没有其他硅空位相关的零声子线。图 4.1 中所示的其他发光峰, 很可能是由于“二阶”发光峰所引起的, 这是衍射光栅以其实际波长的两倍再现光谱特征的结果。这些二阶发光峰总是具有比用于产生 PL 光谱的入射激光光子(即 532nm 激光线)短的一阶波长。本章节的主要焦点是硅空位相关零声子线以及上述波长范围内的“真实”(即不是衍射光栅的二阶)零声子线。

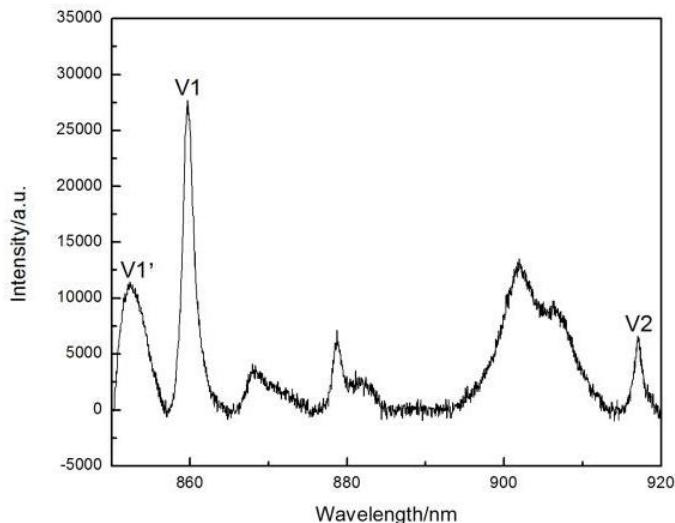


图 4.1 电子辐照 3t 的 4H-SiC 晶体在 532nm 激光激发、120K 时的典型 PL 光谱

Figure 4.1 A typical PL spectrum of 4H-SiC after 3h electron irradiation obtained with 532nm laser excitation at 120K

4.1 测试温度对 Si 空位的影响

图 4.2 是电子辐照 3t 后 4H-SiC 中 Si 空位零声子线强度随测试温度的变化图, 激发波长为 532nm, 激光功率为 50%, 由图可知, 随着测试温度升高, 零声子线 V1、V1'

与 V2 强度均呈下降趋势。这是因为在低温时缺陷的光致发光只是零声子跃迁，此时观察到的零声子线强且尖锐，而随着测试温度的升高，多声子受到热激活发生了跃迁，多声子跃迁与零声子跃迁竞争发光，各个零声子线强度降低。在温度较低时，零声子线 V1 强度要高于 V1'，但是随着温度的升高，V1 强度下降趋势明显大于 V1'；当温度高于 150K 时，V1' 强度已超过 V1，而 V2 强度一直都低于 V1 和 V1'。

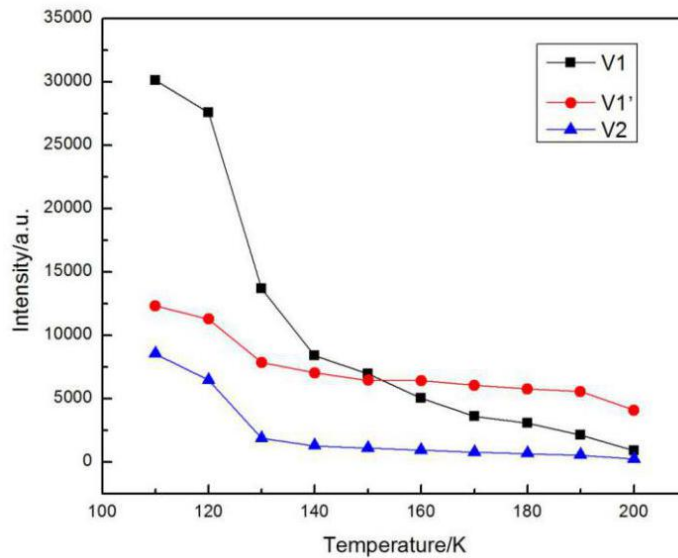


图 4.2 测试温度对 Si 空位零声子线强度的影响

Figure 4.2 Effect of testing temperature on the intensity of Si vacancies lines

仪器所显示的测试温度是热电偶接触的样品台的温度，实际上，由于热电偶和样品之间总是存在一些温度梯度，因此 4H-SiC 样品的实际温度并不能达到显示的温度那么低。在本次研究过程中，不可避免的需要使用不同的样品进行测试，尽管显示器显示温度完全相同，但是样品实际温度并未达到相同的低温，因此比较不同样品的光谱比较困难。尤其是绘制零声子线 V1 与 V1' 的退火依赖性时，发现强度变化很大，并不能直接绘制。但是可以用 V1 与 V1' 的相对强度当作样品温度的粗略指示。

这些 PL 峰强度遵循玻尔兹曼分布，式 (4-1) 描述了两个能级的系统：

$$\frac{I(V1')}{I(V1)} = Ge^{\frac{-\Delta E}{KT}} \quad (4-1)$$

在这个方程中，I 是零声子线的强度，G 是常数，E 是零声子线 V1 峰与 V1' 之间的能级差，k 是玻尔兹曼常数，T 是测试温度。图 4.3 是利用图 4.2 中的数据根据式 (4-1) 所绘制的曲线。由图可以看到观察到很明显的规律性，这是由于温度梯度的存在，实际温度不是由温度监测设备给出的。

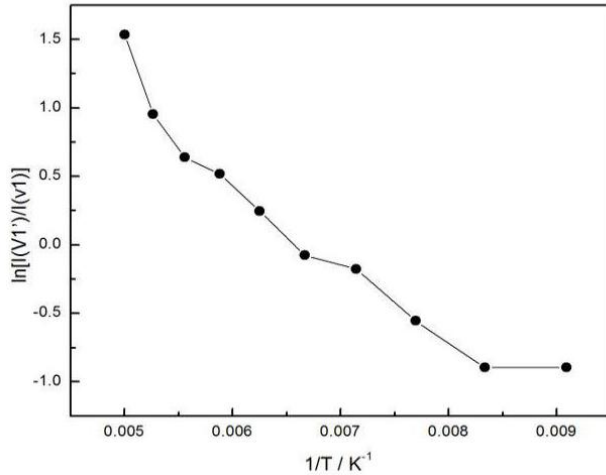


图 4.3 零声子线 V1' 与 V1 的相对强度随测试温度的变化曲线

Figure 4.3 Relationship between relative strength of V1' /V1 and testing temperature

4.2 激光功率对 Si 空位的影响

图 4.4 是激光功率对零声子线 V1、V1' 与 V2 强度的影响，激光功率分布选为 1%，5%，10%，50%和 100%，测试温度为 120K。由图可知，随着激光功率的增加，V1、V1' 与 V2 强度逐渐升高。当激光功率为 1%时，几乎观察不到任何零声子线；5%时只能观察到微弱的 V1；当升至 10%时开始出现了其他零声子线；达到 50%时，各个零声子线已经非常明显，100%功率时强度达到最高。

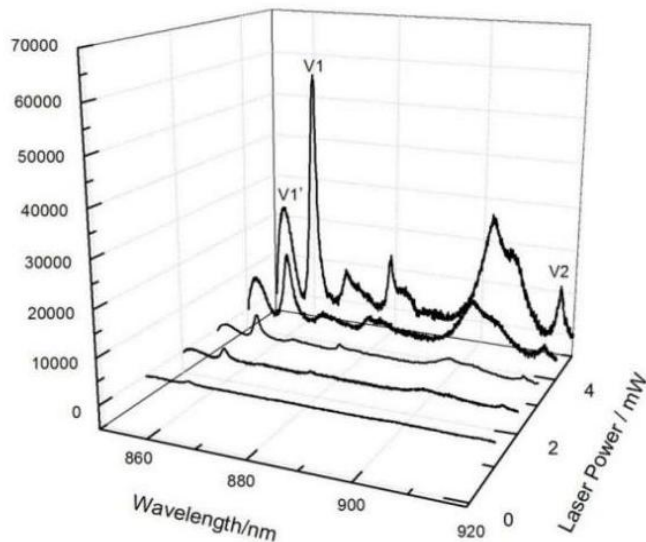


图 4.4 不同激光功率下的典型 PL 光谱

Figure 4.4 Typical PL spectra obtained at different laser power

通过观察零声子线强度与激光功率的关系,可以了解关于在特定缺陷中发生的光子激发和弛豫过程的信息。图 4.5 是激光功率对零声子线 V1、V1'与 V2 强度的影响。由图可以直观地看出,零声子线强度随激光功率几乎呈线性变化,其中有一点稍微的偏离线性,可能是由于在较高的功率激发下样品被加热所引起的。零声子线 V1、V1'与 V2 的线性增强趋势也暗示了它们在激发和弛豫过程中的光子比为 1:1^[52]。

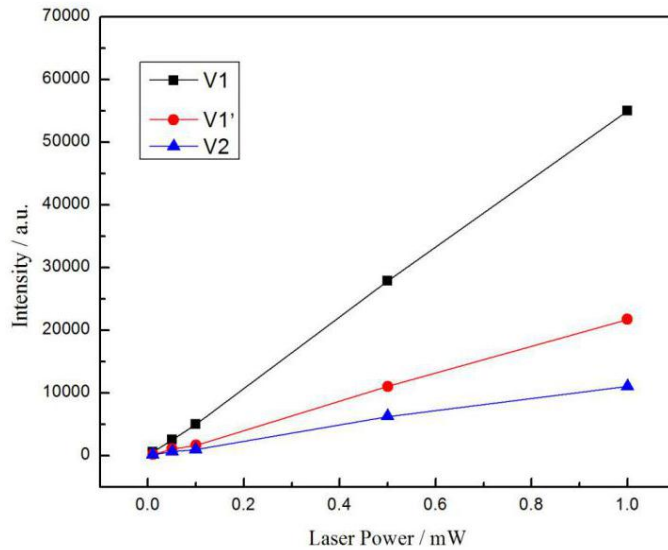


图 4.5 激光功率对零声子线 V1'、V1 与 V2 强度的影响

Figure 4.5 Effects of laser power on the intensity of V1', V1, and V2 lines

4.3 Si 空位深度方向的分布情况

4H-SiC 的电子辐照过程中,不但产生了大量本征缺陷,而且经常会产生电子-空穴对和缺陷的离子化。电子-空穴对的复合可以在发光的同时,释放足够的能量来促进缺陷的扩散,而缺陷的离子化被载流子所束缚,这也有利于缺陷的扩散。图 4.6 是 4H-SiC 晶体中零声子线 V1 强度沿样品深度方向的分布情况,试样经 3 小时电子辐照,激光功率为 10%,测试温度为 120K。图中红色表示信号最强,黑色表示信号最弱。由图可知 V1 强度最大值出现在试样表面处,之后随着深度增加而逐渐降低,这与 Sullivan^[53]所得出的结论一致,说明 V1 在辐照过程中被束缚住,难以继续扩散,并且在整体辐照之后, V1 的强度在水平方向也比较均匀。

4.4 辐照时间对 Si 空位的影响

围绕 4H-SiC 的一个重要问题是理解晶格中的原子何时变得不稳定,进而导致它们离开平衡位置,形成原子空位。本论文尝试以合理且确定的辐照条件进行电子辐照而产生硅空位,以便之后通过零声子线识别来确认形成硅空位。样品都是在表面上进行电子

辐照，电子束大致垂直于表面。由于所研究的晶体是延轴外生长，因此辐照电子束与 C 轴之间有一个小的角度差，通常是 5° 。这个角度差可以忽略不记，因此可以视为辐照是沿[0001]方向进行的。由式 (4-2) 可知，其他参数不变的情况下，电子计量 D 是随时间 t 正比例变化的，则辐照时间对空位的影响本质上是电子剂量对空位的影响。

$$D = \frac{4It}{\pi d^2 e} \quad (4-2)$$

其中 I 是电流， t 是辐照时间， d 是辐照区域直径， e 是电荷。

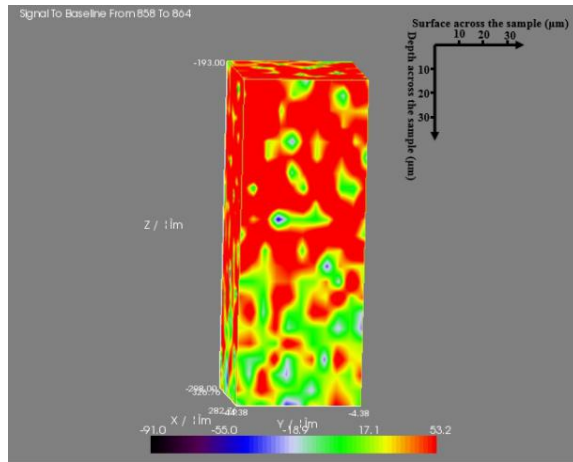


图 4.6 零声子线 V1 随沿深度方向的强度分布

Figure 4.6 Intensity distribution of V1 line on the depth orientation

图 4.7 是辐照时间对零声子线 V1、V1' 与 V2 强度的影响，激光功率为 10%，辐照时间为 $1 \sim 5t$ 。由图可知，辐照时间为 $1t$ ，并不能观察到 V2，只能观察到很弱的 V1。当辐照时间到达 $3t$ ，才可观察到明显的 V1、V1' 与 V2。

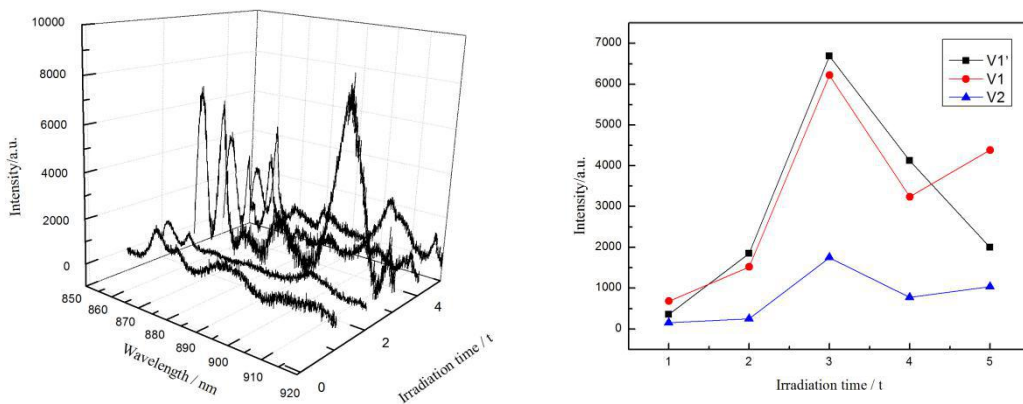


图 4.7 辐照时间对 V1、V1' 与 V2 峰强度的影响

Figure 4.7 Effects of irradiation time on the intensities of V1, V1' and V2 peaks

对于 Si 空位来说,假设随着辐照时间的增加,辐照电子剂量也是逐渐增加的,4H-SiC 中的空位应该会呈线性增长,当达到一定值后,因为不能再形成孤立的空位而不再增长。但由图 4.7 可以很明显的看出,当辐照时间低于 $3t$ 时, Si 空位的强度是随辐照时间明显升高的,当辐照时间为 $3t$ 时, V1、V1' 与 V2 强度均达到最高,分别为 6135、6578、1475CPS; 随着辐照时间增加,强度又逐渐降低。这可能是由于前期随着辐照时间的增加,产生的孤立空位浓度增加,而之后辐照时间增加时,晶体中形成了更多缺陷,使得空位有效激发的概率降低^[54]。

4.5 退火对 Si 空位的影响

研究 4H-SiC 的低温 PL 光谱还有一种非常有效的手段就是退火。一个完美的晶体经电子辐照后,形成的空位数量(包括各种电荷的空位)应该与间隙原子的数量相等。每个缺陷中心都有自己的位移活化能,即缺陷开始移动时所需的能量^[55]。退火可能会引起的一系列的结果,包括间隙原子与空位的复合、形成更稳定的缺陷中心或缺陷的消失。在较低的温度下,一些缺陷可能会由被杂质原子的束缚态变成释放态,或者是被杂质原子束缚形成复合缺陷。当然,退火还会导致缺陷的重新调整或电荷状态的变化。本章节通过对 Si 空位缺陷的一系列等时退火,研究了零声子线 V1 和 V2 随退火温度的变化规律。退火时间为 30min,升温速率为 $50^{\circ}\text{C}/\text{min}$,退火温度从 300°C 到 900°C , PL 光谱均是在 120K 下 532nm 激光激发获得的。由于样品实际温度并未达到显示器所显示的低温而使得绘制的曲线非常分散而没有明显的趋势,因此绘制退火曲线会变得很复杂,必须对零声子线强度进行归一化处理(如图 4.8 是退火温度对 V1 归一化强度的影响)。

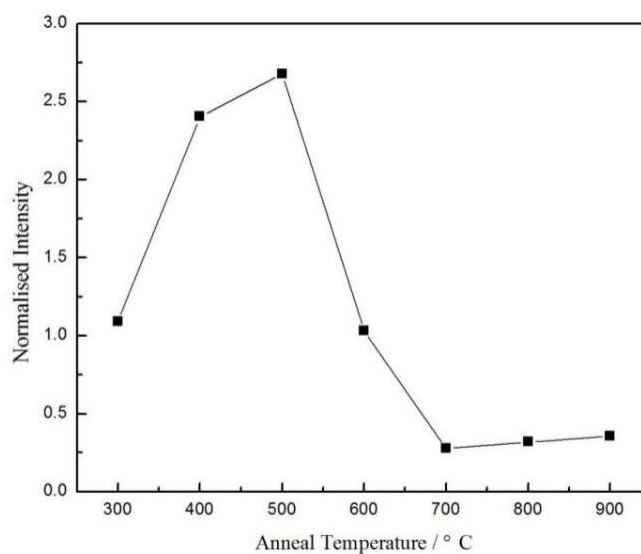


图 4.8 退火温度对 V1 零声子线归一化强度的影响

Figure 4.8 Effect of annealing temperature on the normalized intensity of V1 lines

由图 4.8 可知, 当退火温度到达 500℃后, V1 强度开始降低, 700℃后已经基本消失。V1 强度降低和消失的原因可能有两种, 一是退火温度升高, 辐照产生的间隙原子移动至 Si 空位处复合引起的; 二是由于 Si 空位周围的 C 原子占据空位, 形成了第三章所介绍的碳反位-空位对。

图 4.9 是 4H-SiC 样品辐照 3t 于 700℃退火后 V1 沿深度方向的强度分布, 光谱是 532nm 激光器以 10%功率激发, 在 120K 测试温度下获得的。由图可知 700℃退火后 V1 强度分布依旧沿深度逐渐降低, 但是已经可以很明显的观察到当深度为 0~65μm 时其分布很均匀, 并且 V1 强度较退火前有很明显的降低, 但是 65μm 以下分布仍然不是很均匀, 而超过 80μm 后 V1 已经观察不到。该结果也验证了上述结论。

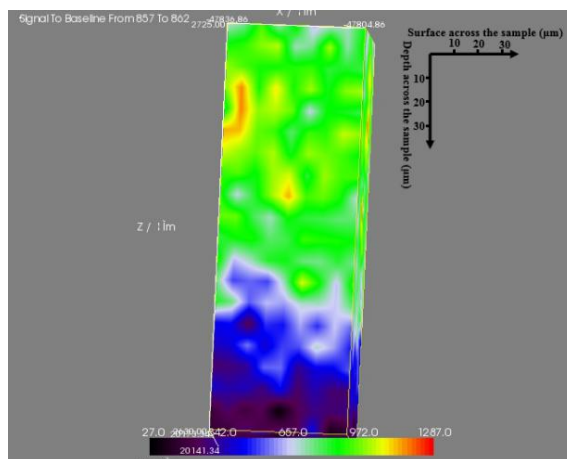


图 4.9 700 °C 退火后 V1 零声子线沿深度方向的强度分布

Figure 4.9 Intensity distribution of V1 lines on the depth orientation after 700 °C annealing

为了消除样品台温度对实验结果的影响, 我们用 V2/V1 强度比值来代表 V2 的强度。图 4.10 是退火温度对 V2/V1 的影响。当退火温度为 300℃时, V2/V1 很小, 当退火温度升至 500℃时 V2/V1 达到最大值; 之后随着退火温度升高强度而逐渐降低, 这可能是由于当温度高于 500℃时, 空位可以自由移动了, 随着退火温度的升高, 越来越多的空位与间隙原子发生复合, 从而导致 V2/V1 强度降低; 900℃退火后, V2/V1 达到最低, 但仍高于 300℃退火时, 且并未完全消失。

4.6 850~950nm 范围的其他零声子线

在 850~950nm 范围内除了 V1, V1' 与 V2 以外, 还有一些其他的零声子线, 这些线除了系统产生的二阶发光峰外, 也存在一些真实的零声子线(见图 4.11), 如 868nm、878nm、902nm 和 927nm 等零声子线。

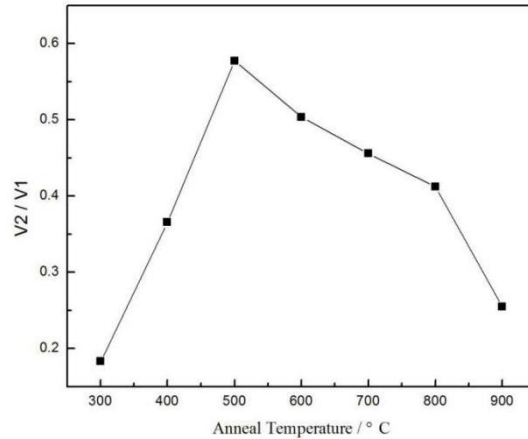


图 4.10 退火温度对 V2/V1 相对强度的影响

Figure 4.10 Effect of annealing temperature on the relative intensity of V2/V1

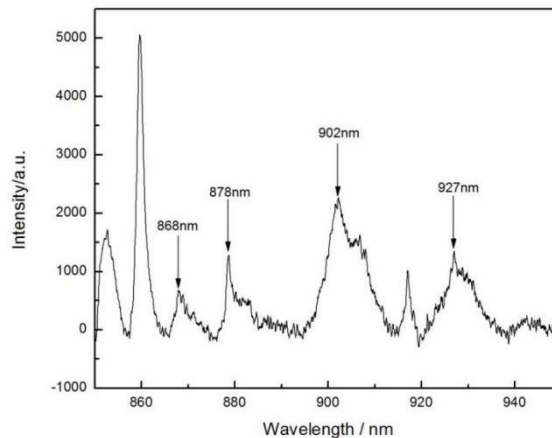


图 4.11 850-950nm 范围内其他零声子线

Figure 4.11 Other zero phonon lines in the range of 850-950nm

对于 868nm 零声子线来说, 其强度在测试温度 120K 时达到最高, 之后随着测试温度的升高逐渐降低。当测试温度高于 150K 时, 开始发生红移, 868nm 零声子线缓慢向能量降低的方向移动, 即波长较长的方向; 温度为 190K 时强度达到最低, 且红移至 870nm, 当功率较低时并不能观察到 868nm、878nm、902nm 和 927nm 等零声子线, 只有激光功率为 10% 时才能观察到微弱的零声子线; 激光功率为 50% 时, 零声子线较为明显。868nm 零声子线在 300°C 退火后强度增强, 而在 500°C 退火后消失。

对于 878nm 零声子线来说, 它也是在 120K 时强度达到最高, 之后逐渐降低。但是当测试温度高于 130K 时它就发生了红移, 最后红移至 881nm 处, 并且由强且尖锐零声子线退化为宽峰。该峰强度随退火温度的升高先增强然后逐渐减弱, 500°C 时达到最高, 退火温度高于 700°C 时消失。

902nm 与 927nm 是光谱中两个非常明显的零声子线。它们在 120K 时它们同时达到最高强度, 170K 时又同时减弱至最低强度, 并且在测试过程中这两个零声子线一直存在 (见图 4.12); 图 4.13 是零声子线 902nm 与 927nm 强度随退火温度的变化曲线, 由图可以看出, 这两个零声子线在 500℃ 退火后强度达到最高, 而在 600℃ 退火后同时消失。因此零声子线 902nm 与 927nm 的变化趋势非常类似, 因此认为它们很可能是由 4H-SiC 中同一个缺陷所引起的。

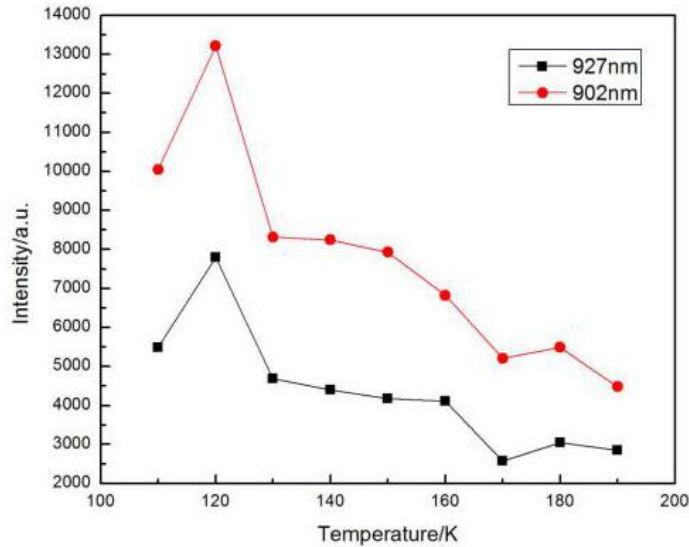


图 4.12 测试温度对 902nm 和 927nm 零声子线强度的影响

Fig. 4.12 Effect of testing temperature on the intensities of 902nm and 927 nm lines

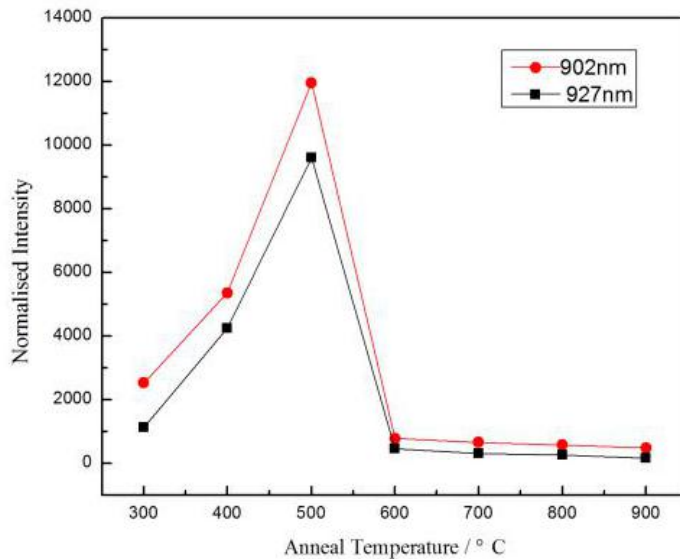


图 4.13 退火温度对 902nm 和 927nm 零声子线强度的影响

Fig. 4.13 Effect of annealing temperature on the intensities of 902nm and 927 nm lines

4.7 结果讨论

4H-SiC 晶体经电子辐照后,低温 PL 光谱在 850~920nm 波长范围内出现了三个明显的特征零声子线。文献报道^[52],发现其是由孤立的中性硅空位缺陷 V_{Si}^0 引起的,即 V1(861.3nm), V1' (852.3nm)与 V2(917.2nm)。为了进一步探究 V_{Si}^0 的发光特性,本论文首先研究了测试温度对零声子线 V1'、V1 与 V2 强度的影响,研究发现随着测试温度的升高,多声子受到热激活发生了跃迁,多声子跃迁与零声子跃迁竞争发光,最终造成各个零声子线强度降低;同时,研究辐照时间对 V1、V1' 与 V2 强度的影响时,发现辐照时间低于 3t 时,零声子线强度随辐照时间延长明显增强,超过 3t 后,零声子线强度开始减弱。这可能是由于前期随着辐照时间的延长,产生的孤立硅空位浓度增加,而之后辐照时间增加时,晶体中形成了更多缺陷,使得硅空位有效激发的概率降低。

在 4H-SiC 晶体中引入本征缺陷可以提高其载流子浓度与迁移率,但是后期的高温退火是比不可少的,因此本论文还研究了硅空位的退火特性。研究发现,当退火温度到达 500℃后,V1 强度开始降低,700℃后已经基本消失。V1 峰强度降低和消失的原因可能有两种,一是退火温度升高,辐照产生的间隙原子移动至 Si 空位处复合引起的;二是由于 Si 空位周围的 C 原子占据空位,形成了碳反位-空位对。

4.8 本章小结

4H-SiC 晶体经电子辐照后还出现了中性 Si 空位缺陷,即零声子线 V1(861.3nm)、V1' (852.3nm)与 V2(917nm)。随着测试温度升高,V1、V1' 与 V2 强度均呈下降趋势,V1 与 V1' 的相对强度随 1/T 线性增长。而 V2 强度则一直低于 V1 和 V1'。而随着激光功率的增加,V1, V1' 与 V2 强度逐渐升高,且几乎都呈线性变化,即激发和弛豫过程中光子比为 1:1。研究还发现辐照时间为 3t 时,V1、V1'与 V2 强度达到最大值,这也说明 10MeV 辐照 3t 时,4H-SiC 中可在保持原有晶体结构的前提下引入 Si 空位缺陷。退火结果表明,硅空位在 500℃达到最高而在 700℃后消失,一是辐照产生的间隙原子移动至空位处复合引起的,二 Si 空位周围的 C 原子占据空位,形成了 $(V_C C_{Si})^+$ 缺陷。

研究还发现,零声子线 868nm 与 878nm 都在 120K 时达到最高,之后随着测试温度的升高逐渐减弱;零声子线 868nm 在 300℃退火时增强,500℃后消失,而零声子线 878nm 在 500℃时增强,而在 700℃后消失。零声子线 902nm 与 927nm 具有相似的测试温度与退火温度依赖性,因此它们很可能来源于 4H-SiC 晶体的同一个本征缺陷。

第五章 结论

本论文利用低温 PL 光谱进行 4H-SiC 晶体辐照缺陷进行了研究,并分析研究了碳反位-空位对缺陷 ($V_C C_{Si}$) 和硅空位缺陷 (V_{Si}^0) 对测试温度、激发功率、退火温度的依赖性,以及它们在晶体中的空间分布情况。结论如下:

(1) 论文涉及 4H-SiC 晶体的低温 PL 光谱中,只存在 555.1nm 和 560.9nm 两个强且尖锐的特征 Raman 峰,分别对应着光学支的声子横光学模与声子纵光学模;PL 光谱没有观察到其他晶体缺陷对应的零声子线存在。改变激光功率时,拉曼峰强度随之增强,而位置并未发生偏移;但在 10MeV 辐照超过 3t 后,拉曼峰逐减弱消失。

(2) 4H-SiC 晶体经电子辐照后,PL 光谱在 645nm~690nm 范围内一系列强且尖锐的零声子线,根据其线形与性质,将其分为 A 与 B 两种零声子线;根据 A 与 B 具有相似的温度依赖性、振动情况与退火特性,认为它们来源于同一本征缺陷,即轴上和轴外碳反位-空位对缺陷 ($V_C C_{Si}$)⁺引起的;且 A 与 B 的两种线型是由 $V_C C_{Si}$ 的四种不同构型所引起的,即具有 C_{3v} 对称性的 hh/kk 的轴向构型和 C_{1h} 对称性的 hk/ kh 基面构型。

(3) 电子辐照可在 4H-SiC 晶体中成功引入 ($V_C C_{Si}$)⁺缺陷,利用 10MeV 辐照 3t 时,效果最佳;超过此值时,晶体损伤严重,已不能保持原有的晶体结构。研究 ($V_C C_{Si}$)⁺缺陷在晶体深度方向的分布时发现,不同构型需要的激发能量不同,造成了沿深度方向的分布也有差异。其中 A1 强度最大值出现在表面处,可延伸至 60 μ m 深度;而 B3 强度最大值位于表面以下 30~40 μ m 处,可延伸至 75 μ m 深度。

(4) 4H-SiC 晶体经电子辐照后还出现了中性 Si 空位缺陷,即零声子线 V1(861.3nm)、V1' (852.3nm)与 V2(917nm)。随着测试温度升高,V1、V1' 与 V2 强度均呈下降趋势,V1 与 V1' 的相对强度随 1/T 线性增长。而 V2 强度则一直低于 V1 和 V1'。而随着激光功率的增加,V1, V1' 与 V2 强度逐渐升高,且几乎都呈线性变化,即激发和弛豫过程中光子比为 1:1。研究还发现辐照时间为 3t 时,V1、V1'与 V2 强度达到最大值,这也说明 10MeV 辐照 3t 时,4H-SiC 中可在保持原有晶体结构的前提下引入 Si 空位缺陷。退火结果表明,硅空位在 500 $^{\circ}$ C 达到最高而在 700 $^{\circ}$ C 后消失,一是辐照产生的间隙原子移动至空位处复合引起的,二 Si 空位周围的 C 原子占据空位,形成了 ($V_C C_{Si}$)⁺缺陷。

(5) 研究还发现,零声子线 868nm 与 878nm 都在 120K 时达到最高,之后随着测试温度的升高逐渐减弱;零声子线 868nm 在 300 $^{\circ}$ C 退火时增强,500 $^{\circ}$ C 后消失,而零声子线 878nm 在 500 $^{\circ}$ C 时增强,而在 700 $^{\circ}$ C 后消失。零声子线 902nm 与 927nm 具有相似的测试温度与退火温度依赖性,因此它们很可能来源于 4H-SiC 晶体的同一个本征缺陷。

本论文创新点： 碳化硅在生长过程中以及后期的半导体器件的辐照处理中都会产生一些微观缺陷，这对器件的宏观性能影响很大。目前市场上经常采用电子辐照在 SiC 材料中引入本征缺陷，以调控其半导体特性，然而关于 SiC 材料辐照缺陷结构及性质的研究报道较少，本论文则细致研究了 4H-SiC 辐照缺陷的低温光致发光光谱，对该方面做了适当的补充。

下一步工作展望： 本论文只是研究了纯 4H-SiC 晶体辐照缺陷的低温光致发光光谱，而碳化硅在实际生产应用中还有其他掺杂型晶体，例如 Al 掺杂和 B 掺杂，下一步工作展望则是对掺杂型 4H-SiC 晶体做辐照缺陷的低温光致发光光谱研究。

参考文献

- [1] Acheson A G. Preparation of silicon carbide by electric furnace melting technology [P].English Patent,17.911,1892-05-03
- [2] Schweitzer S, Sommer C, Hartmann P, et al. A comprehensive discussion on colour conversion element design of phosphor converted LEDs[J]. Journal of Solid State Lighting, 2014, 1(1):18-23.
- [3] Genina E A, Titorenko V A, Belikov A V, et al. Adjunctive dental therapy via tooth plaque reduction and gingivitis treatment by blue light-emitting diodes tooth brushing[J]. Journal of Biomedical Optics, 2015, 20(12):128004-128010.
- [4] Li J L, Li Y, Wang L, et al. Influence of deep defects on electrical properties of Ni/4H-SiC Schottky diode[J]. Chinese Physics B, 2019, 28(2):02730301-02730306.
- [5] Seibert R L, Terrani K A, Velázquez D, et al. Local atomic structure of Pd and Ag in the SiC containment layer of TRISO fuel particles fissioned to 20% burnup[J]. Journal of Nuclear Materials, 2018, 15(3):1407-1415.
- [6] Cavallucci T, Tozzini V. Multistable Rippling of Graphene on SiC: A density functional theory study[J]. Journal of Physical Chemistry C, 2018, 120(14):1356-1362.
- [7] Grigor O N, Dubovik T V, Bega N D, et al. Effect of silicon-containing additives on the p-phase constitution and properties of boron carbonitride composites[J]. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2011, 50(3-4):194-201.
- [8] 鞠治成. 纳米结构 SiC 和碳材料的制备与性能研究[D]. 山东: 山东大学, 2011.
- [9] 程美英. 硅基微机械红外光源的设计和制备[D]. 厦门: 厦门大学, 2009.
- [10] 李缨, 黄凤萍, 梁振海. SiC 陶瓷的性能与应用[J]. 陶瓷, 2007(5):36-41.
- [11] Long L, Zhu L, Zhao R, et al. First-principles study on ferromagnetism in 4H-SiC codoped with Al and Mn[J]. New Journal of Chemistry, 2018(10):39-43.
- [12] Bhatnagar M, Baliga B J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices[J]. Electron Devices IEEE Transactions on, 1993, 40(3):645-655.
- [13] 佟雯. SiC 材料在珠宝行业的应用前景[J]. 科技创新与生产力, 2017(10):101-103.
- [14] 徐现刚, 田亮光. 大直径高质量多色合成 SiC 宝石研究[C]. 2015 中国珠宝首饰学术交流会. 珠宝与科技—中国珠宝首饰学术交流会论文集(2015). 北京: 地质出版社, 2015: 124-125
- [15] Tairov Y M, Tsvetkov V F. Investigation of growth processes of ingots of silicon carbide

- single crystals[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1978, 43(2):209-212.
- [16] Sudarshan T S, Maximenko S I. Bulk growth of single crystal silicon carbide[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(1):155-159.
- [17] Stein R A, Lanig P. Control of polytype formation by surface energy effects during the growth of SiC monocrystals by the sublimation method[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1993, 131(1-2):71-74.
- [18] Heydemann V D, Schulze N, Barrett D L, et al. Growth of 6H and 4H silicon carbide single crystals by the modified Lely process utilizing a dual-seed crystal method[J]. *Applied Physics Letters*, 1996, 69(24):3728-3730.
- [19] Glass R C, Henshall D, Tsvetkov V F, et al. SiC Seeded Crystal Growth[J]. *physica status solidi (b)*, 1997, 202(1):149-162.
- [20] Larkin D J, Neudeck P G, Powell J A, et al. Sitecompetition epitaxy for superior silicon carbide electronics[J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(13):1659-1661.
- [21] Nagasawa H, Yagi K, Kawahara T, et al. Hetero- and homo-epitaxial growth of 3C-SiC for MOS-FETs[J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, 83(1):185-188.
- [22] Ueda T, Nishino H, Matsunami H. Crystal growth of SiC by step-controlled epitaxy[J]. *Journal of Crystal Growth*, 1990, 104(3):695-700.
- [23] Sukkaew P, Danielsson O, L Ojamäe. Growth mechanism of SiC CVD - surface etching by H₂, H Atoms and HCl[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2018, 122(9):107-121
- [24] Wagner G, Schulz D, Siche D. Vapour phase growth of epitaxial silicon carbide layers[J]. *Progress in Crystal Growth & Characterization of Materials*, 2003, 47(2-3):139-165.
- [25] Ahn K, Rhee H G, Yang H S, et al. CVD SiC deformable mirror with monolithic cooling channels[J]. *Optics Express*, 2018, 26(8):9724-9739.
- [26] Fissel A. High-quality SiC epitaxial layers and low-dimensional heteropolytypic SiC structures grown by solid-source MBE[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 227(1):805-810.
- [27] Suzuki A. Liquid-phase epitaxial growth of 6H-SiC by the dipping technique for preparation of blue-light-emitting diodes[J]. *Journal of Applied Physics*, 1976, 47 (10): 4546-4550.
- [28] Frank F C. Capillary equilibria of dislocated crystals[J]. *Acta Crystallographica*, 1951, 4 (6):497-501.
- [29] Niu Y X, Tang X Y, Jia R X, et al. Influence of triangle structure defect on the carrier lifetime of the 4H-SiC ultra-thick epilayer[J]. *Chinese Physics Letters*, 2018, 077103(7):1-4.

- [30] Epelbaum B M, Hofmann D. On the mechanisms of micropipe and macrodefect transformation in SiC during liquid phase treatment[J]. *Journal of Crystal Growth*, 2001, 225(1):1-5.
- [31] Malhan R K, Nakamura H, Onda S, et al. Impact of SiC structural defects on the degradation phenomenon of bipolar SiC devices[J]. *Materials Science Forum*, 2003, (433-436):917-920.
- [32] Daisuke N, Itaru G, Satoshi Y, et al. Ultrahigh-quality silicon carbide single crystals[J]. *Nature*, 2004, 430(7003):1009-1012.
- [33] Nakashima S, Nakatake Y, Harima H, et al. Detection of stacking faults in 6H-SiC by Raman scattering[J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 77(22):3612-3614.
- [34] Pensl G, Frank T, Krieger M, et al. Implantation-induced defects in silicon carbide[J]. *Physica B Physics of Condensed Matter*, 2003, 340-342:121-127.
- [35] Mckeighen R E, Koehler J S. Electron irradiation effects in silicon at liquid helium temperatures using AC hopping conductivity?[J]. *Radiation Effects*, 1971, 9(1-2):59-64.
- [36] Pankove J I, Optical processes in semiconductors[M], Upper Saddle River: Prentice Hall, 1971
- [37] 施成营. 拉曼光谱在 SiC 晶体生长和结构分析中的应用[D]. 天津: 南开大学, 2005.
- [38] Maeda F, Takamura M, Hibino H. Very gradual and anomalous oxidation at the Interface of hydrogen-intercalated graphene/4H-SiC(0001)[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(47):26389-26396.
- [39] Castelletto S, Johnson B C, Ivady V, et al. A silicon carbide room-temperature single-photon source[J]. *Nature Materials*, 2014, 13(2):151-156.
- [40] Steeds J, Wang K, Li Z. Erasable optical data storage in diamond with room temperature read-out and other photochromic and thermochromic properties of diamond [J]. *Diamond & Related Materials*, 2012, 23:154-156.
- [41] Wang H, Medina F D, Liu D D, et al. The line shape and zero-phonon line of the luminescence spectrum from zinc tungstate single crystals[J]. *Journal of Physics Condensed Matter*, 1994, 6(28):53-73.
- [42] Biasetti D, Neyra E, Aldana J R V D, et al. Buried waveguides in Nd:YLF crystals obtained by femtosecond laser writing under double line approach[J]. *Applied Physics A*, 2013, 110(3):595-599.
- [43] Fino L D, Zaconté V, Stangalini M, et al. Solar particle event detected by ALTEA on

board the International Space Station. The March 7th, 2012 X5.4 flare[J]. Journal of Space Weather & Space Climate, 2014, 4(3):19-25.

[44] Wilke G D, Chase L L, Powell R C, et al. Index-of-refraction change in optically pumped solid-state laser materials[J]. Optics Letters, 1989, 14(21):1204-1206.

[45] Wang K, Steeds J, Li Z. Photoluminescence studies of the 523.7 nm optical centre in HP-HT synthetic diamond[J]. Diamond & Related Materials, 2012, 23:162-166.

[46] Steeds J W. Photoluminescence study of the carbon antisite-vacancy pair in 4H and 6H-SiC[J]. Physical Review B, 2009, 80(24):308-310.

[47] Inui H, Mori H, Fujita H. Electron-irradiation-induced crystalline to amorphous transition in α -SiC single crystals[J]. Philosophical Magazine B, 1992, 61(2):107-124.

[48] Pinheiro M V B, Rauls E, Gerstmann U, et al. Silicon vacancy annealing and photoluminescence in 6H-SiC[J]. Physical Review B, 2004, 70(24):155-163.

[49] Itoh H, Hayakawa N, Nashiyama I, et al. Electron spin resonance in electron-irradiated 3C-SiC[J]. Journal of Applied Physics, 1989, 66(9):4529-4531.

[50] Wimbauer T, Meyer B K, Hofstaetter A, et al. Negatively charged Si vacancy in 4H-SiC: A comparison between theory and experiment[J]. Physical Review B, 1997, 56 (12): 7384-7388.

[51] Sörman, E, Nguyen S T, Chen W, et al. Silicon vacancy related defect in 4H and 6H SiC[J]. Physical Review B, 2000, 63(20):201201-101210.

[52] Sullivan W, Steeds J W. Investigation of the displacement threshold of Si in 4H SiC[J]. Materials Science Forum, 2006, 527-529:481-484.

[53] Sullivan, Wayne. A low temperature photoluminescence study of radiation induced defects in silicon carbide[D]. Bristol: University of Bristol, 2006.

[54] Wotherspoon A, Steeds J W, Catmull B, et al. Photoluminescence and positron annihilation measurements of nitrogen doped CVD diamond[J]. Diamond and Related Materials, 2003, 12(3-7):652-657.

[55] 王凯悦. 光致发光光谱研究电子辐照金刚石的光学中心[D]. 天津: 天津大学, 2012.

致谢

转眼间研究生三年已经接近尾声，在这三年时间里，收获颇多。

首先，感谢我的指导教师王凯悦副教授，感谢他对我从最初的课题选择，到最后的实验完成整个实验的指导。他学识渊博，学术上具有扎实的专业理论知识和丰富的实验经验。在平时的论文修改中，王老师细心认真，这种严谨治学的风格一直影响着我，不断的鼓励着我。在此，谨向我的导师王凯悦副教授表示崇高的敬意。

实验的顺利完成及论文的发表也离不开其他老师和同学的热情帮助，尤其是中国电科第二研究所对本次实验的支持，在此谨向王英民高级工程师表示感谢。同时，感谢本教研室力国民、周毅、郝建英及武雅乔老师在实验和论文发表过程中不遗余力的指导，以及师兄、师弟们在平时实验中的帮助。

相聚即为缘，在这里也非常感谢我的舍友张宇飞、刘鹏和朱宝顺在生活中的帮助及关心。在这三年中，一直保持着良好的友谊，愿他们在今后前程似锦，梦想成真。

最后，感谢我的父母在学习上给予我鼓励和支持，在生活上给予关爱和呵护。

攻读学位期间的学术成果

一、项目：主持山西省研究生教育创新项目 1 项，参与国家自然科学基金项目 1 项。

[1] 山西省教育厅、山西省研究生优秀创新项目、砷离子注入金刚石的光致发光表征及退火演变机理研究、No.2018SY086、2018.11-2019.12、0.5 万元（主持）

[2] 国家自然科学基金委、青年科学基金项目、金刚石本征间隙原子相关缺陷的光致发光及光致变色机理研究、No.61705176、2018.01-2020.12、25 万元（参与）

二、论文：发表学术论文 3 篇，其中 2 篇 SCI，1 篇 EI，在投一篇。

[1] Wang K Y, **Wang H J**, Zhou Y, et al. Preparation and characterization of low-cost high-performance mullite-quartz ceramic proppants for coal bed methane wells, *Science and Engineering of Composite Materials* 25 (2018) 957-961(SCI)

[2] Wang K Y, **Wang H J**, Zhou Y, et al. Effect of sintering temperature on the microstructure and mechanical properties of low-cost light-weight proppant ceramics, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* 230 (2017) 012022 (EI)

[3] Wang K Y, Zhang Y F, **Wang H J**, et al. Temperature dependence of optical centers in transmission electron microscope irradiated natural IIa diamond, *Materials Letters* 234 (2019) 45-48(SCI)

[4] “Photoluminescence characterization of intrinsic defects in electron irradiated 4H-SiC” has been received by *Applied Physics A* (在投)

三、学术会议：参加国际会议 2 次。

[1] 2017 年 4 月 15 号~16 号：在厦门参加了国际会议 “5th International Conference On Metallurgy Technology and Materials”；

[2] 2018 年 6 月 9 号~12 号：在西安交通大学参加了国际会议 “the 5th International Symposium on Single Crystal Diamond and Electronics”。

四、学术专著：参与 1 部学术专著的出版。

[1] 宽禁带半导体金刚石辐照缺陷的光致发光与光致变色，科学出版社，2018 年 6 月（参与文献收集、图表绘制和文字编辑工作等工作）