

n-SiC 拉曼散射光谱的温度特性

韩 茹^{1)†} 樊晓桠¹⁾ 杨银堂²⁾

1) (西北工业大学计算机学院, 航空微电子中心, 西安 710072)

2) (西安电子科技大学微电子学院, 西安 710071)

(2009 年 9 月 1 日收到; 2010 年 1 月 18 日收到修改稿)

测量了采用离子注入法得到掺 N 的 n-SiC 晶体从 100—450 K 的拉曼光谱. 研究了 SiC 一级拉曼谱、电子拉曼散射谱及二级拉曼谱的温度效应. 实验结果表明, 大部分 SiC 一级拉曼峰会随温度升高向低波数方向移动, 但声学模红移(峰值位置向低频方向移动)的幅度较光学模小. 重掺杂 4H-SiC 的纵光学声子等离子体激元耦合 (LOPC) 模频率随温度升高表现出先蓝移(峰值位置向高频方向移动)后红移的变化趋势, 表明 LOPC 模的温度特性不仅会受到非简谐效应的影响, 还与实际已离化杂质浓度有关. 电子拉曼散射峰线宽随温度升高而增大, 强度随温度升高而减弱, 但其峰值位置基本不变. 二级拉曼谱的红移不如一级拉曼谱明显, 但其峰值强度却随着温度的升高显示出明显下降的趋势.

关键词: 碳化硅, 温度, 纵光学声子等离子体激元耦合模, 电子拉曼散射

PACC: 7830J, 7280J, 3220F

1. 引 言

宽禁带半导体材料是目前科学界研究的重点之一, 尤其是 SiC 的一系列特殊性质使其在大功率、高温、高频领域展现了良好的应用前景. 目前, 很多学者都对大功率 SiC 器件产生了浓厚的兴趣^[1,2]. 但是, 由于大电流密度会引发大量的焦耳热, 因此对于具有大电流密度的大功率器件结构, 研究其材料的晶格振动特性是非常重要的. 特别是在极性材料中, 自由载流子和极性纵光学 (LO) 声子之间具有较强的相互耦合作用^[3]. 拉曼散射作为一种快速非破坏性且不需要接触的测试技术, 可以直接探测受能带结构和载流子运动行为严重影响的半导体材料内的晶格振动^[4,5]. 拉曼模的频率、线宽、寿命等都会由于温度的改变或机械应力的变化而发生变化, 由此得到的信息可以进一步提供晶格动力学的有关信息, 为高温大功率 SiC 器件提供良好的检测手段. 因此, 拉曼光谱学的温度特性被广泛应用在各种半导体材料上, 如 AlN^[6], InN^[7], GaN^[8], GaSb^[9] 等. 然而, 对于 SiC 材料拉曼散射的温度特性却报道很少.

本文研究了 100—450 K 条件下 SiC 材料一级

拉曼散射光谱的温度特性, 重点分析影响 LO 声子等离子体激元耦合 (LOPC) 模温度特性的主要因素及 N 施主在不等效施主位处电子拉曼散射的温度特性.

2. 实 验

实验采用从德国 SiCrystal AG 公司购买的单晶 4H-SiC 及 6H-SiC 体材料, 厚度均为 430 μm , 导电类型为掺 N 的 n 型, Si 面抛光, 4H-SiC 和 6H-SiC 的掺杂浓度分别为 $8.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $6.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

为了研究 N 在 SiC 中电子拉曼散射的温度效应, 利用离子注入模拟软件 TRIM 设计了 4H-SiC 样片的离子注入工艺, 注入总剂量设计为 $2.0 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$. 实际注入设计为三次, 注入能量和剂量如下: 能量分别为 110, 70, 40 keV; 剂量分别为 $8.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $6.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, $6.0 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$. 注入对应的束流强度分别为 0.4, 0.3, 0.2 μA , 注入深度均为 0.179 μm . 设计浓度为总剂量与注入深度之比, 因此设计注入浓度为 $1.12 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. 退火设备采用中国科学院上海硅酸盐研究所研制的高温退火炉(最高工作温度为 2200 $^{\circ}\text{C}$, 炉温均匀性为 $\pm 5^{\circ}\text{C}$), 退火温度为 1600 $^{\circ}\text{C}$, 采用高纯氩气保护, 时间

† E-mail: hanru@nwpu.edu.cn

为 1 h.

100—450 K 的变温拉曼散射测量采用英国 Renishaw RM-1000 型激光共焦显微拉曼光谱仪得到,利用液氮冷却,温度间隔 50 K. 激发光为 Ar^+ 激光的 514.5 nm 线,激发功率为 20 mW,聚焦后垂直样品表面入射,积分时间为 60 s. 扫描范围为 50—2000 cm^{-1} ,测试精度为 1 cm^{-1} .

3. 实验结果及分析

分别对 4H-SiC, 6H-SiC 样片进行不同温度下的拉曼散射测量,属于拉曼活性的 A_1 , E_1 , E_2 模在各种温度条件下都清晰可辨,各拉曼峰对应的声子模及其简约波矢如文献[5]所述. 拉曼峰峰值位置由洛伦兹线型拟合得到.

拉曼位移的温度特性由两种效应所致,一种是由于热膨胀或体积变化导致的振动频率改变,另一种是由于光学声子与其他声子支之间的非简谐振动耦合导致. 通过对 SiC 各谱线的观测发现,大部分拉曼活性声子模都会随温度的升高向低频方向发生移动(产生红移),表明晶格振动恢复力会随温度的升高而减小. 特别是光学模 $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{TO})$, $A_1(\text{LO})$ 模,不仅峰值位置会发生红移,其线宽、强度等都会随温度的变化而发生变化. 拉曼频率的温度特性可由下式表示^[8]:

$$\omega = \omega_0 - \alpha_1 T - \alpha_2 T^2, \quad (1)$$

其中 ω_0 为 0 K 温度下的拉曼位移, α_1 和 α_2 分别为一级和二级温度系数. 图 1 中纵坐标为不同温度下

一级拉曼峰的相对位移 $\Delta\omega = \omega(T) - \omega(100 \text{ K})$, 数据点为实验值,实线是由(1)式得到的拟合结果. 由图 1 可看出,除了 4H-SiC 中的 $A_1(\text{LO})$ 模频率随温度的升高而向高波数方向移动之外,其他 SiC 一级拉曼峰都随温度的升高向低波数方向移动,也就是产生红移,表明晶格振动恢复力会随温度的升高而减小^[10]. 例如,4H-SiC 中 $E_1(\text{TO})$ 模在 100—450 K 条件下由 799.82 cm^{-1} 处移动到 796.64 cm^{-1} 处, $E_2(\text{TO})$ 模也在相同条件下由 777.5 cm^{-1} 处移动到 775.91 cm^{-1} 处,且发生展宽;6H-SiC 中 $E_2(\text{TO})$ 高频模在 100—450 K 条件下由 790.26 cm^{-1} 处移动到 787.76 cm^{-1} 处,且强度减弱, $E_2(\text{TO})$ 低频模在该条件下由 769.53 cm^{-1} 处移动到 766.34 cm^{-1} 处,且强度减弱. 但某些声学模(如 4H-SiC 中的 $E_1(\text{TA})$, $E_2(\text{TA})$ 和 6H-SiC 中的 $E_1(\text{TA})$, $E_2(\text{TA})$ 等)在温度升高的条件下虽然也存在向低波数方向移动的现象,但其幅度明显没有光学模大. 这主要是由于随温度的升高晶格振动加剧所致. 光学模描述原胞内原子的相对运动,温度升高使得晶格振动加剧进而导致原子相对运动加剧,而原子之间及晶胞之间的相互作用减弱,拉曼光学模会向低波数方向移动. SiC 中 N 通常占据 C 位,而 N 原子半径小于 C 原子,对光学模而言,较长的 N—Si 键振动比较短的 C—Si 键强,原子相对运动较大,因此掺 N 浓度越大,光学模受温度的影响越明显,这与 Michael 等^[11]的研究结果一致. 而声学模描述原胞内原子的质心运动,即把晶格看成类似刚体,质心来回振动,因此受温度影响没有光学模明显.

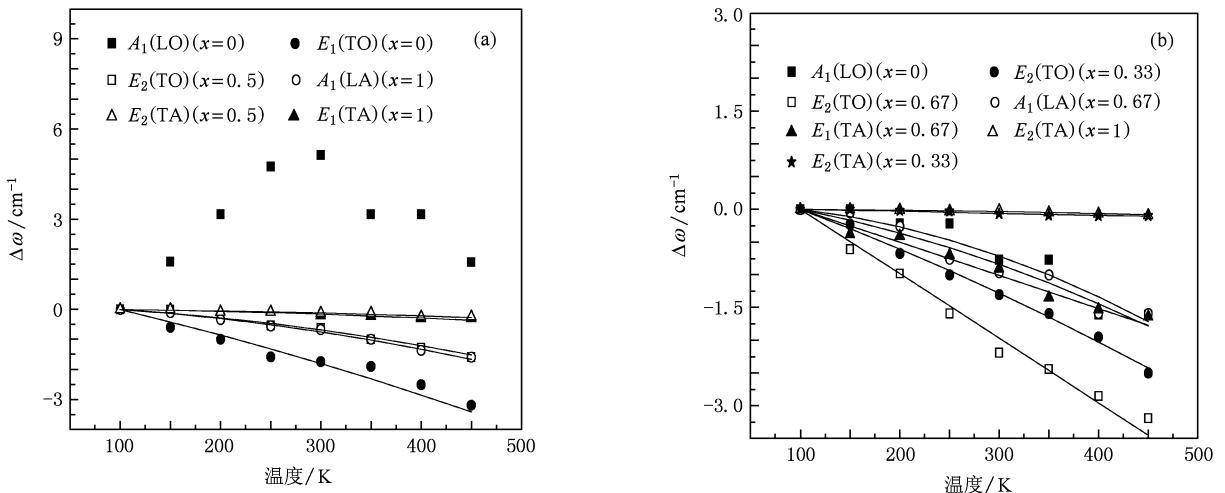


图 1 n-SiC 一级变温拉曼峰的相对位移随温度的变化 (a)4H-SiC, (b)6H-SiC

3.1. SiC 中 LOPC 模的温度效应

温度升高时,晶体发生热膨胀,其光学声子会分裂成两个或三个具有更低能量的声子而发生衰减, A_1 , E_1 , E_2 模频率会随温度升高而向低频方向移动并发生展宽. 文献[8]指出,非简谐效应是导致拉曼峰线型展宽的主要原因. 在高温条件下,光学声子之间的相互作用增强,导致声子散射增强和声子寿命衰减,同时声学声子密度增加,这些现象都会造成拉曼峰线型的展宽.

由图 2(a) 可以看出,随着温度的升高,4H-SiC 的 A_1 (LO) 模,即 LOPC 模频率出现不同的变化趋势. 图 1(a) 中 $\Delta\omega$ 数据也表明, A_1 (LO) 模频率随温度升高表现出先蓝移后红移的变化趋势. 温度由 100 K 升高到 300 K 过程中,LOPC 模频率随温度升高向高频方向移动(峰值位置由 983.24 cm^{-1} 移动到 988.38 cm^{-1} ,升高了 5.14 cm^{-1})且发生展宽;在 300—450 K 条件下,LOPC 模频率随温度升高向低频方向移动(峰值位置由 988.38 cm^{-1} 移动到 984.81 cm^{-1} ,降低了 3.57 cm^{-1}). LOPC 模频率在不同的温度范围表现出两种不同的变化趋势,这主要由以下两个原因造成:一个是 LOPC 模频率会随自由载流子浓度的升高而向高频方向移动并发生展宽^[12,13];另一个是由于掺杂浓度的增大会造成更多的原子无序排列,从而增加声子态密度,导致声子与替代原子之间的非弹性(非简谐)散射^[14],从而造成 LOPC 模频率随温度升高向低频方向移动. 理论上,LOPC 模的线型由下式给出^[15]:

$$I = A(\omega) \text{Im} \left[-\frac{1}{\varepsilon_\infty} \left(\frac{\omega_{\text{LO}}^2 - \omega^2 - i\Gamma_{\text{LO}}\omega}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\Gamma_{\text{TO}}\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} \right)^{-1} \right], \quad (2)$$

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi n e^2}{\varepsilon_\infty m^*}}, \quad (3)$$

其中 ε_∞ 为高频介电常数, ω_{TO} 和 ω_{LO} 分别为横光学(TO)和 LO 声子频率, ω_p 为等离子体激元频率, γ 为等离子体激元的阻尼常数, Γ_{LO} 和 Γ_{TO} 分别为 LO 和 TO 声子衰减系数, e , n 和 m^* 分别为电子电量、电子密度和电子有效质量, μ 为电子迁移率. (2) 式中的 $A(\omega)$ 由文献[16]给出. 将 ω_p , γ , Γ_{LO} 作为拟合参数,利用理论公式(2)对 LOPC 谱峰进行拟合可以导出 n 型自由载流子浓度的量值,如(3)式所示.

在 100—300 K 温度范围内,4H-SiC 中离化杂

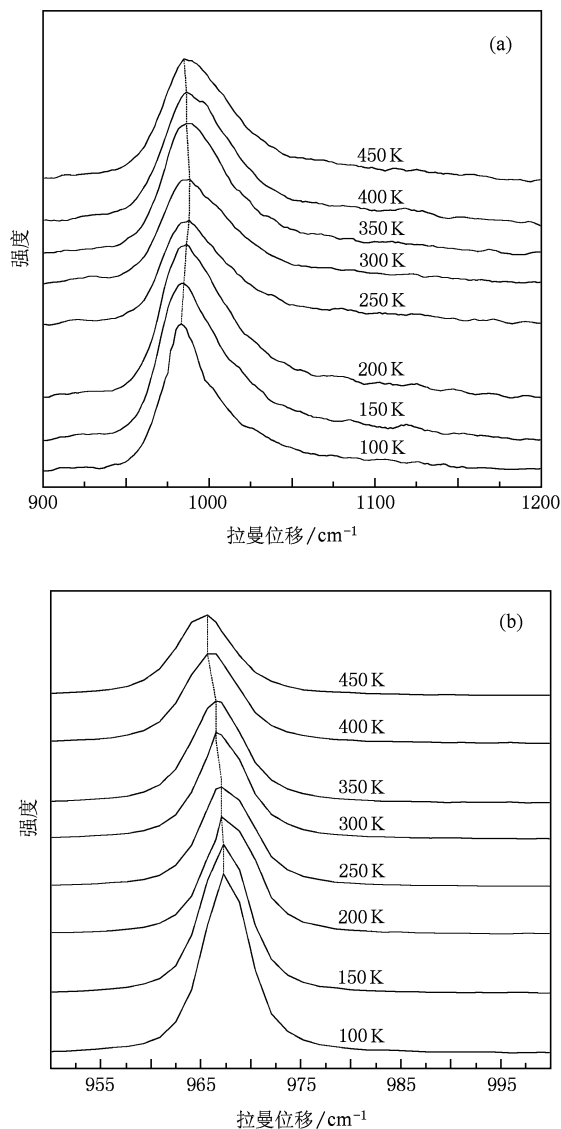


图 2 n-SiC 中 LOPC 谱的温度特性 (a)4H-SiC, (b)6H-SiC

质浓度迅速增加,导致自由载流子浓度快速增长,利用(2)式对不同温度下的 LOPC 模进行线型拟合得到. 当温度由 100 K 上升到 300 K 时,4H-SiC 中 n 型自由载流子浓度由 $1.37 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 增加到 $6.71 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$,杂质离化率由 12% 升高至 59%. 300 K 条件下的离化率比利用载流子“冻析效应”模型计算得到的离化率小,这是由非简谐散射造成的. 在此温度范围内,自由载流子浓度的迅速增长造成其对拉曼谱的影响超过了由于非简谐散射所带来的影响,结果导致 LOPC 模频率向高频方向移动. 在 300—450 K 范围内,较高的温度导致声子数量增多,使声子与替代原子之间的非弹性(非简谐)散射概率增大,由掺杂引入的无序非简谐效应变得更加

明显,甚至超越了自由载流子浓度增加对拉曼谱带来的影响,结果导致 LOPC 模频率向低频方向移动. 对于 6H-SiC,较大的电子有效质量使其 LOPC 模频率随载流子浓度变化较 4H-SiC 小,再加上材料本身的掺杂浓度不高,因此,温度升高时由声子浓度增加引入的非简谐效应对拉曼谱的影响始终高于自由载流子浓度增加所带来的影响,从而导致其 LOPC 模在整体上表现为随温度升高向低频方向移动(100—450 K 条件下,峰值位置由 967.29 cm^{-1} 移动到 965.68 cm^{-1} ,降低了 1.61 cm^{-1}),如图 2(b)所示.

综上所述可知,对 SiC 材料而言,在不同温度范围内,LOPC 谱随温度的变化关系不仅会受到非简谐效应的影响,还与实际已离化的杂质浓度有关,对重掺杂 SiC 而言尤其如此,其变化关系存在一个温度转折点.

3.2. N 在 SiC 中电子拉曼散射的温度效应

图 3 给出了 4H-SiC 和 6H-SiC 在不同温度下的电子拉曼散射谱. N 在 SiC 中的电子拉曼散射能够确定电子能级子带间的电子跃迁. 本文主要研究 1s 基态能谷分裂的电子拉曼信号的温度效应. 由图 3 可以看出,4H-SiC 中 N 的电子拉曼散射峰有四个,6H-SiC 中 N 的电子拉曼散射峰有五个. 4H-SiC 中 A_N 峰(395 cm^{-1})由 N 原子的局域模带来^[17], B_N 峰(526 cm^{-1}), C_N 峰(572 cm^{-1})与 k 位施主基态的轨道能谷分裂有关^[5];6H-SiC 中 E_N 峰(422 cm^{-1}), F_N 峰(488 cm^{-1}), G_N 峰(512.5 cm^{-1}), H_N 峰(585 cm^{-1})均与 k 位施主基态轨道能谷分裂^[17,18]有关,仍为 SiC 中 N 的特征峰. D_N 峰(635 cm^{-1})和 I_N 峰(630.3 cm^{-1})的出现解释为与激活的深能级缺陷有关^[5].

随着温度的升高,所有电子拉曼散射峰均发生强度减弱、线宽增大现象,但其峰值位置基本不变,如图 3 所示. 在 450 K 条件下,4H-SiC 中的 A_N , B_N , C_N 峰基本消失,6H-SiC 中的 E_N , F_N , H_N , I_N 峰基本消失. 拉曼谱中线宽大小与声子寿命成反比^[10],随着温度的增加,所有活性声子模的线宽明显增大,这意味着其声子寿命减小. 研究表明,基态能谷分裂能够促进杂质电离,掺杂浓度越高温度越低,其对杂质电离的影响越大^[19]. 高温条件下大部分杂质离化,声学声子密度增大,造成声子与杂质原子之间的非简谐散射概率增大,光学声子之间的交互

作用增强,从而带来声子寿命的减小. 因此,电子拉曼散射谱线的存在与杂质电离度紧密相关,其随温度升高而展宽的温度特性是由于声子非简谐性衰退为其他布里源区声子所致,也就是由非简谐效应直接造成.

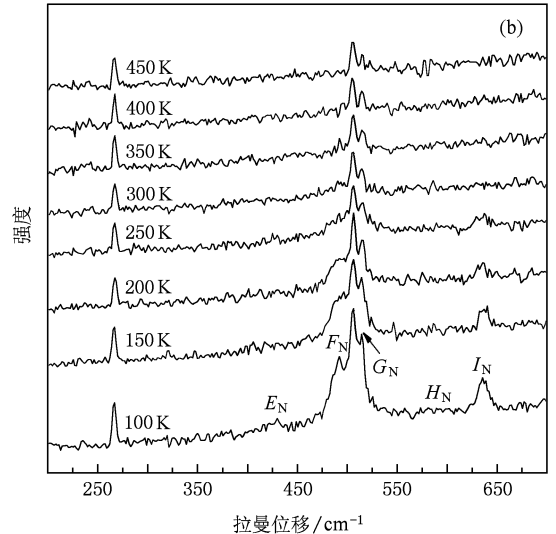
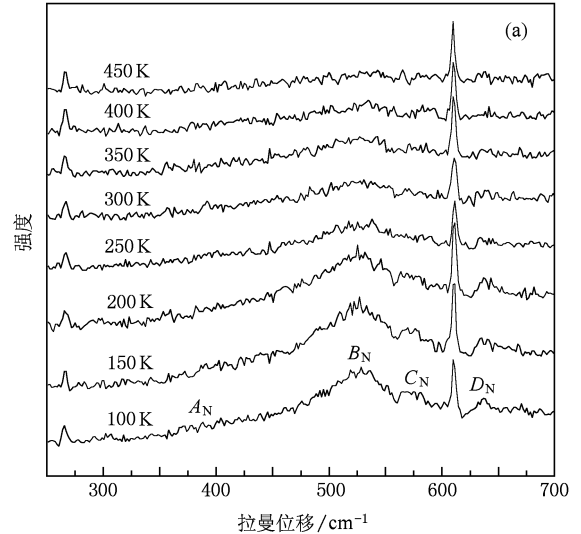


图 3 n-SiC 中电子拉曼散射谱的温度特性 (a)4H-SiC, (b)6H-SiC

3.3. SiC 二级拉曼谱的温度效应

由于 4H-SiC 和 6H-SiC 满足 C_{6v}^4 对称,因此可利用 Siegle 等^[20]给出的纤锌矿型结构二级拉曼散射选择定则及 4H-SiC 和 6H-SiC 的声子色散谱来分析其二级拉曼谱. 图 4 给出了 4H-SiC 和 6H-SiC 在不同温度下的二级拉曼散射谱. 二级拉曼谱通常是由一级谱线的倍频或合频组成,研究表明 4H-SiC 和

6H-SiC 在 $1450\text{--}1950\text{ cm}^{-1}$ 范围内由光学声子带来的二级拉曼谱基本相同^[1]. 在温度升高的过程中, 非简谐效应造成一级拉曼谱的红移, 进而导致其二级拉曼谱的红移. 例如, 对于倍频谱, a 峰峰值位置由 1480.8 cm^{-1} (100 K) 移动至 1477.5 cm^{-1} (450 K), b 峰峰值位置由 1519.1 cm^{-1} (100 K) 移动至 1514.2 cm^{-1} (450 K), c 峰峰值位置由 1541.4 cm^{-1} (100 K) 移动至 1533.3 cm^{-1} (450 K), f 峰峰值位置由 1688.2 cm^{-1} (100 K) 移动至 1686.4 cm^{-1} (450

K), g 峰峰值位置由 1712.1 cm^{-1} (100 K) 移动至 1710.4 cm^{-1} (450 K), h 峰峰值位置由 1921.0 cm^{-1} (100 K) 移动至 1917.7 cm^{-1} (450 K); 对于合频谱, d 峰峰值位置由 1622.8 cm^{-1} (100 K) 移动至 1619.5 cm^{-1} (450 K), e 峰峰值位置由 1645.1 cm^{-1} (100 K) 移动至 1643.4 cm^{-1} (450 K). 由以上数据可看出, 二级拉曼谱的红移显然不如一级拉曼谱明显, 但是其峰值强度却随着温度的升高显示出明显的下降趋势.

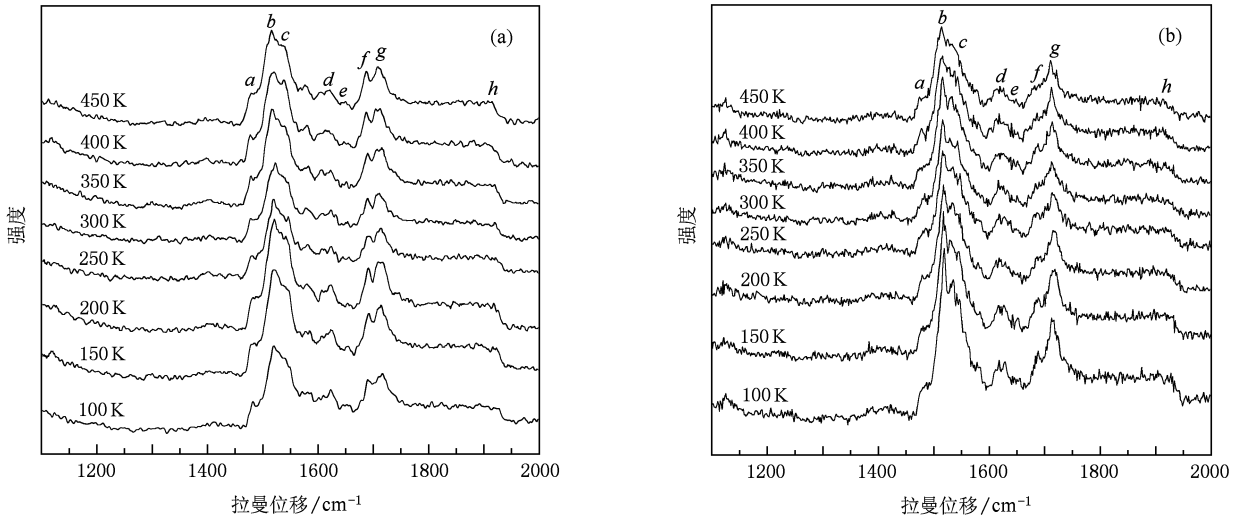


图4 n-SiC 中二级拉曼谱的温度特性 (a)4H-SiC, (b)6H-SiC

4. 结 论

研究了 $100\text{--}450\text{ K}$ 条件下掺 N 的 n-SiC 的拉曼光谱, 分析了 LOPC 模、电子拉曼散射谱及二级拉曼散射谱的温度特性. 实验结果显示, 大部分 SiC 一级拉曼峰会随温度的升高向低波数方向移动, 但某些声学模红移的幅度没有光学模大. 重掺杂 4H-SiC 的 LOPC 模频率随温度升高表现出先蓝移后红移的变化趋势, 存在一个温度转折点,

表明 LOPC 模的温度特性不仅会受非简谐效应影响, 还与实际已离化的杂质浓度有关. 高温条件下大部分杂质离化, 声学声子密度增大, 造成声子与杂质原子之间的非简谐散射概率增大, 光学声子之间的相互作用增强, 从而导致声子寿命减小, 表现为电子拉曼散射峰线宽随温度的升高而增大, 强度随温度的升高而减弱, 但其峰值位置基本不变. 二级拉曼谱的红移不如一级拉曼谱明显, 但是其峰值强度却随着温度的升高显示出明显的下降趋势.

[1] Chattopadhyay S N, Pandey P, Overton C B, Krishnamoorthy S, Leong S K 2008 *J. Semicond. Technol. Sci.* **8** 251
 [2] Ivanov P A, Levinshtein M E, Palmour J W, Das M, Hull B 2006 *Solid State Electron.* **50** 1368
 [3] Song D Y, Holtz M, Chandolu A, Nikishin S A, Mokhov E N, Makarov Y, Helava H 2006 *Appl. Phys. Lett.* **89** 021901
 [4] Yang Y T, Han R, Wang P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3459

[5] Han R, Yang Y T, Chai C C 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3182 (in Chinese) [韩茹, 杨银堂, 柴常春 2008 物理学报 **57** 3182]
 [6] Kazan M, Zgheib C, Moussaed E, Masri P 2006 *Diam. Relat. Mater.* **15** 1169
 [7] Pu X D, Chen J, Shen W Z, Ogawa H, Guo Q X 2005 *J. Appl. Phys.* **98** 033527
 [8] Li W S, Shen Z X, Feng Z C, Chua S J 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 3332

- [9] He Q, He W Y, Li C J, Liu W 2009 *Chin. Phys. B* **18** 2012
- [10] Yan F W, Gao H Y, Zhang H X, Wang G H, Yang F H, Yan J C, Wang J X, Zeng Y P, Li J M 2007 *J. Appl. Phys.* **101** 023506
- [11] Michael B, Alexander M G, Andreas J H, Rainer H, Robert W S 2009 *J. Raman Spectrosc.* **40** 1867
- [12] Chafai M, Jaouhari A, Torres A, Anton R, Martin E, Jimenez J, Mitchel W C 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 5211
- [13] Burton J C, Sun L, Pophristic M, Li J, Long F H, Feng Z C, Ferguson I 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 6268
- [14] Kong J F, Ye H B, Zhang D M, Shen W Z, Zhao J L, Li X M 2007 *J. Phys. D* **40** 7471
- [15] Nakashima S, Harima H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3541
- [16] Nakashima S, Harima H, Ohtani N, Okumura H 2004 *J. Appl. Phys.* **95** 3547
- [17] Burton J C, Long F H 1999 *J. Appl. Phys.* **86** 2073
- [18] Egilsson T, Ivanov I G, Henry A, Janzén E 2002 *J. Appl. Phys.* **91** 2028
- [19] Pernot J, Zawadzki W, Contreras S, Robert J L, Neyret E, Di Cioccio L 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 1869
- [20] Siegle H, Kaczmarczyk G, Filippidis L, Litvinchuk P, Hoffmann A, Thomsen C 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7000

Temperature-dependent Raman property of n-type SiC

Han Ru^{1)†} Fan Xiao-Ya¹⁾ Yang Yin-Tang²⁾

1) (Aviation Microelectronics Center, School of Computer Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

2) (Institute of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 1 September 2009; revised manuscript received 18 January 2010)

Abstract

Micro-Raman scattering from the nitrogen doped n-SiC is performed at the temperatures ranging from 100 to 450 K. The temperature dependences of the first-order Raman scattering, electronic Raman spectra and the second-order Raman features are obtained. These measurements reveal that most of the first-order Raman phonon frequencies decrease with temperature increasing, but the redshifts of the acoustic phonon modes are smaller than those of the optical phonon modes. Meanwhile, the longitudinal optical phonon-plasma coupled (LOPC) mode manifests different features with temperature increasing. The LOPC mode tends to have a blueshift at a lower temperature but a redshift at a higher temperature. This indicates that the temperature dependence of LOPC mode is affected not only by the anharmonic effects, but also by the ionized donor concentration. With the increase of the measurement temperature, the intensity of the electronic Raman spectrum decreases, and the linewidth gradually broadens, but the electronic Raman signal is almost not shifted. The redshift of the second-order Raman spectrum is smaller than that of the first-order Raman spectrum, but the intensity of the second-order Raman spectrum substantially decreases with the increase of temperature.

Keywords: SiC, temperature, longitudinal optical phonon-plasmon coupled mode, electronic Raman scattering

PACC: 7830J, 7280J, 3220F