

退火对非故意掺杂 4H-SiC 外延材料 386 nm 和 388 nm 发射峰的影响*

程 萍[†] 张玉明 张义门

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

(2010 年 1 月 27 日收到; 2010 年 4 月 28 日收到修改稿)

10 K 条件下, 采用光致发光(PL)技术研究了不同退火处理后非故意掺杂 4H-SiC 外延材料的低温 PL 特性. 结果发现, 在 370—400 nm 范围内出现了三个发射峰, 能量较高的峰约为 3.26 eV, 与 4H-SiC 材料的室温禁带宽度相当. 波长约为 386 nm 和 388 nm 的两个发射峰分别位于 ~ 3.21 eV 和 ~ 3.19 eV, 与材料中的 N 杂质有关. 当退火时间为 30 min 时, 随退火温度的升高, 386 nm 和 388 nm 两个发射峰的 PL 强度先增加后减小, 且退火温度为 1573 K 时, 两个发射峰的 PL 强度均达到最大. 退火温度为 1573 K 时, 随着退火时间的延长, PL 结果与 30 min 退火的变化趋势一致. 相同的退火条件下, 386 nm 和 388 nm 两个发射峰的低温 PL 结果与材料中本征缺陷的 PL 结果一致, 是它们微扰势相互作用的结果.

关键词: 光致发光, 退火处理, 能级, 4H-SiC

PACS: 71.55. Ak, 78.55. Ap, 61.72. Cc

1. 引言

由于具有优良的电学和物理特性, SiC 半导体材料已成为制备高功率、耐高温器件的新一代半导体材料^[1]. 目前, 商用高质量 SiC 材料主要采用 LPCVD^[2,3] 和 PVT^[4,5] 法制备, 其背景浓度可低于 10^{15} cm^{-3} . 对于高质量的 SiC 材料来说, 具有深能级特点的缺陷可以直接影响材料的物理性能^[6,7]. 研究表明^[8], 当材料中掺杂浓度为 10^{15} — 10^{19} cm^{-3} 时, 部分 N 杂质对失去一个电子后形成一种缺陷, 这种缺陷能级位于导带以下 0.9 eV, 与本征缺陷中的 V_c 具有相似的电学特性. Young 等人^[9] 利用 EPR 技术检测到了 SiC 材料中存在不同类型的 N 杂质缺陷对. Gerstman 等人^[10] 也指出在 SiC 材料中存在 N_x 缺陷, 而这些缺陷的 ESR 谱不同于孤立 N 杂质的 ESR 谱. N 杂质在晶体中与周围临近的 N 原子结合形成 N_x 缺陷对时, 失去电子后所形成的缺陷具有深能级本征缺陷所具有的电学特性, 因此对材料的性能具有明显的影响. 具有热壁特点 of LPCVD 技术,

在外延材料的制备过程中可有效降低孔洞、微管等缺陷的产生, 提高了材料的质量. 在非故意掺杂外延生长的 SiC 材料中, 尽管 N 杂质的浓度可以降低到很低(小于 10^{15} cm^{-3}), 但是仍然难以消除这种杂质的影响. 目前, 采用 LPCVD 法制备的非故意掺杂 4H-SiC 外延材料中与 N 杂质有关的缺陷特性尚未见报道. 本文采用低温 PL 技术, 研究经不同退火工艺处理后 LPCVD 法制备的非故意掺杂 4H-SiC 外延材料中与 N 杂质有关的杂质缺陷退火特性.

2. 实验

利用 Epigress VP508 型水平式低压热壁 CVD 设备, 采用低压化学气相沉积(LPCVD)法制备非故意掺杂 4H-SiC 外延材料. 衬底为德国 SiCrystal AG 公司所提供的 2 英寸 n 型 4H-SiC 单晶, 该衬底厚度为 380 μm , 掺杂浓度约为 10^{18} cm^{-3} . 外延层厚度为 10 μm , 非故意掺杂浓度约为 10^{15} cm^{-3} . 对样片分别进行 1273 K 和 1873 K, 30 min 的退火处理, 以及在 1573 K 温度下的 10 min, 30 min 和 60 min 退火处

* 国家自然科学基金(批准号: 60876061), 预研基金(批准号: 9140A08050508)和陕西省 13115 创新工程(批准号: 2008ZDKG-30)资助的课题.

[†] E-mail: chpzmm@yahoo.com.cn

理. 其中 1273 K 温度下的退火在传统退火炉内进行, 1573 K 和 1873 K 温度下的退火在 VP508 水平式低压热壁 CVD 外延生长炉中进行. 整个退火过程在高纯氩气环境下进行, 退火后采用自然冷却方式对样片进行冷却. 实验中所用的光致发光谱的激发光源是 Kimmon 的 He-Cd 激光器, 其波长为 325 nm, 功率为 30 mW, 样品表面功率为 10 mW, 光斑大小为 100 μm , 测试温度为 10 K.

3. 结果与分析

测试温度为 10 K 时, 未经任何处理的非故意掺杂 4H-SiC 外延材料的 PL 结果如图 1 所示. 由图 1 可知, 原始样品在 370—400 nm 波长范围内出现三个主发射峰, 它们的波长分别约为 380 nm, 386 nm 和 388 nm.

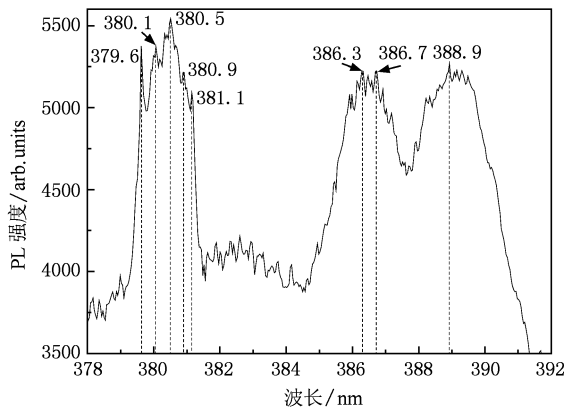


图 1 未经任何处理的非故意掺杂 4H-SiC 外延材料的低温 PL 谱

对图 1 中的发射峰进行理论计算, 据爱因斯坦光子理论

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (1)$$

其中 E 为能量, h 为普朗克常数, c 为光速, λ 为波长. 由(1)式计算得到, 不同波长所对应的能量如表 1 所示.

表 1 图 1 中不同发射光波长所对应的能量

峰位/nm	379.6	380.1	380.5	380.9	381.1	386.3	386.7	388.9
能量/eV	3.266	3.262	3.258	3.255	3.253	3.210	3.206	3.188

波长为 380.1 nm 所对应的能量为 3.262 eV, 与室温下 4H-SiC 的禁带宽度一致. 对于理想 4H-SiC 晶体材料, 其禁带宽度与温度的关系为^[11]

$$E_g(T) = E_g(0) - 6.5 \times 10^{-4} \times T^2 / (T + 1300). \quad (2)$$

由(2)式可知, 当温度由室温降低至 10 K 时, 理想 4H-SiC 材料的禁带宽度约为 3.302 eV, 稍大于常温时晶体的禁带宽度 3.263 eV. 图 1 中所观察的谱峰主要是自由激子峰和束缚在中性 N 施主上的束缚激子峰, 与采用拉曼方法测试的结果较一致^[12].

根据半导体光致发光原理, 认为 386.3 nm 处的发光峰比较接近自由激子的发光峰; 380.9 nm 的发光峰比较接近 P_0 声子峰; 另外, PL 谱线中 386 nm 和 388 nm 两个峰可能是 P_0 峰的声子伴线 PLA, 自由激子声子伴线 ITA, ILA 和 ITO, 或者这两种峰的叠加 (其中自由激子峰系列用 I 来表示, 氮占据 4H-SiC 六角位置时对应的激子峰标记为 P 系列峰, 占据立方位置时标记为 Q 系列峰). 该结果与文献 [13] 的结果较一致, 但测试结果中并没有出现 Q_0 声子峰, 却出现了 P_0 声子峰. Ivanov 等人^[14]认为 P_0 声子峰是位于 3.255 eV 能量处的发射峰; Q_0 声子峰是位于 3.242 eV 处的发射峰; 而能量位于 3.224—3.1 eV 的发射峰是自由激子和束缚激子线, 能量低于 3.1 eV 的发射峰为 N 和 Al 的超细结构线. 由于测试温度较高导致发射峰重叠, 但计算结果和文献 [13, 14] 的结果都认为, 386 nm 和 388 nm 两个发射峰是与 N 杂质有关的发射峰.

当退火时间为 30 min, 经不同温度退火处理后, 样品的低温 PL 结果如图 2 所示. 由图 2 可知, 386 nm 和 388 nm 两个发射峰的峰位没有发生偏移. 在 PL 谱图上选取一条基准线, 使测试到的数据平均分布在基准线的两边, 发光峰到基准线的距离作为 PL 强度. 对图 2 的 PL 谱进行处理后发现, 当退火时间为 30 min 时, 386 nm 和 388 nm 两个发射峰的 PL 强度随着退火温度的升高呈现先增加后减小的趋势, 1573 K 退火处理后, 386 nm 和 388 nm 两个发射峰的 PL 强度达到最大. 同时, 退火温度为 1273 K, 发射峰 386 nm 的 PL 强度大于 388 nm 的 PL 强度, 而随着退火温度的升高, 两个发射峰的 PL 强度差减小, 当退火温度为 1873 K, 其 PL 强度几乎一致.

在上述实验基础上, 研究了不同退火时间对样品低温 PL 谱的影响, 结果如图 3 所示. 由图可知, 随着退火时间的延长, 386 nm 和 388 nm 两个发射峰的峰位没有发生偏移. 与图 2 不同的是, 随着退火时间的延长, 386 nm 和 388 nm 两个相互独立的发射

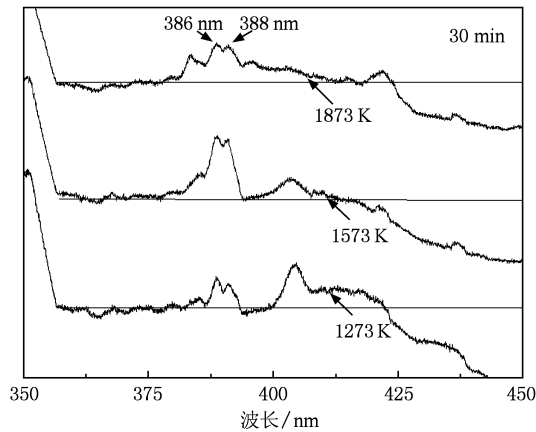


图2 不同温度处理后样品的低温 PL 谱

峰逐渐消失, 形成一个较宽的发射峰. 同时, 随着退火时间的延长, 这两个峰的 PL 发射峰强度呈现出先增加后减小的趋势, 如图 3 所示. 当退火时间为 30 min 时, 其发射峰强度最大.

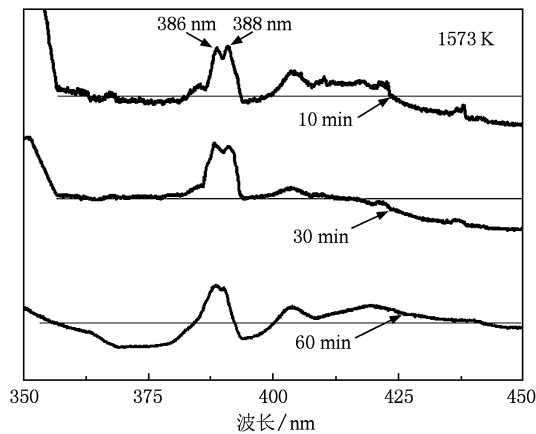


图3 1573 K 不同时间处理后样品的 PL 谱

根据图 2, 材料中 386 nm 和 388 nm 发射峰的 PL 强度随退火温度的变化规律与其中本征缺陷的 PL 强度变化规律一致^[15, 16]. 而在退火处理后样品的 ESR 结果^[15] 中并没有发现任何与 N_x 有关的 ESR 峰, 因此, 样品在退火处理过程中未出现 N_x 型缺陷对. 同时, 文献[8]表明, N_x 杂质的浓度与 B 杂质浓度有很大关系, 而 N 元素是样品中唯一的杂质元素, 进一步说明图 2, 图 3 的结果是与孤立 N 元素有关的杂质能级发光, 且孤立 N 原子的 PL 谱与材料中本征缺陷浓度有密切的关系. 众所周知, 浅能级杂质波函数是类氢波函数, 它在空间的扩展范围

是有效波尔半径, 为 10 nm 左右, 它的微扰势是屏蔽库仑势, 是长程的, 缓变的. 而深能级波函数是相对局域的, 只扩展到缺陷或杂质周围几层原子上, 其微扰势是短程的, 基本上局域在缺陷或杂质原子附近, 而它的绝对值又相对很大. 因此它们的微扰势相互影响致使在电子跃迁过程中, 杂质能级和本征缺陷的缺陷能级均将作为电子由价带跃迁至导带的中间态.

对样品进行退火处理后, 本征缺陷浓度发生了明显变化, 说明本征缺陷之间产生了强烈的相互作用^[15, 16]. 另外退火处理后, 材料中的 C/Si 原子比均有所增大, 有少量 Si 原子逸出而产生了更多的空位型本征缺陷. 这样, 材料中杂质的微扰势和本征缺陷的微扰势相互影响作用进一步增强, 导致电子由价带跃迁至两种不同中间态的变化趋于一致. 因此, 在 PL 谱上观测到: 相同温度退火后, 随着退火时间的延长与 N 杂质有关的 386 nm 和 388 nm 发射峰的 PL 强度呈现出先增加后减小的趋势; 相同时间的退火处理后, 随着退火温度的升高也呈现出先增加后减小的趋势, 与本征缺陷的 PL 强度变化一致. 因此, 通过改变退火的工艺参数, 可以控制 LPCVD 法制备的非故意掺杂 4H-SiC 材料的电学特性.

4. 结 论

对低压化学气相沉积 (LPCVD) 法制备的非故意掺杂 4H-SiC 外延材料进行退火处理后, 采用低温光致发光 (PL) 技术, 研究了退火工艺对 4H-SiC 外延材料发光特性的影响. 结果发现, 退火过程中与 N 杂质有关的 386 nm 和 388 nm 的 PL 强度随退火温度的升高呈现先增加后减小的趋势, 在退火温度为 1573 K 时达到最大; 而当退火温度保持在 1573 K 时, 随着退火时间的变化, 样品的 PL 强度变化不大. 同时, 随着退火温度的升高, 386 nm 和 388 nm 发射峰的 PL 强度差逐渐减小. 386 nm 和 388 nm 发射峰的 PL 强度的变化趋势与材料中本征缺陷的 PL 强度变化规律一致, 这并非是在退火处理过程中形成了 N_x 缺陷对的缘故, 而主要是受本征缺陷的影响. 从实验的角度证明了光跃迁的二级微扰理论是非故意掺杂 4H-SiC 外延材料中与 N 杂质有关的缺陷光致发光特性的理论依据, 该理论可以解释退火过程中 N 杂质与本征缺陷之间的相互影响.

- [1] Sriram S, Ward A, Henning J, Allen S T 2005 *MRS Bull.* **30** 308
- [2] Son N T, Carlsson P, Gällström A, Magnusson B, Janzén E 2007 *Phys. B* **401** 67
- [3] Janzén E, Son N T, Magnusson B, Ellison A 2006 *Microelectron. Eng.* **83** 130
- [4] Carlos W E, Garces N Y, Glaser E R 2006 *Phys. Rev. B* **74** 235201
- [5] Alfieri G, Kimoto T 2007 *J. Phys. Condens. Matter* **19** 306204
- [6] Son N T, Chen W M, Lindström J L, Monemar B, Janzén E 1999 *Phys. Scr.* **T79** 162 46
- [7] Sörman E, Son N T, Chen W M, Kordina O, Hallin C, Janzén E 2000 *Phys. Rev. B* **61** 2613
- [8] Zvanut M E, Tol J van 2007 *Phys. B* **401-402** 73
- [9] Young C F, Xie K, Poindexter E H, Gerardi G J, Keeble D J 1997 *Appl. phys. Lett.* **70** 1858
- [10] Gerstmann U, Rauls E, Greulich-Weber S, Kalabukhova E N, Savchenko D V, Poppl A, Mauri F 2007 *Mater. Sci. Forum* **556** 391
- [11] Goldberg Y, Levinshtein M E, Rumyantsev S L 2001 Eds. Levinshtein M E, Rumyantsev S L, Shur M S, John Wiley & Sons, Inc., New York 93
- [12] Yang Y T, Han R, Wang P 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3459
- [13] Gao X, Sun G S, Li J M, Zhao W S, Wang L, Zhang Y X, Zeng Y P 2005 *Chin. J. Semicond.* **26** 936 (in Chinese) [高欣、孙国胜、李晋闽、赵万顺、王雷、张永兴、曾一平 2005 半导体学报 **26** 936]
- [14] Ivanov V Y, Godlewski M, Kalabukhova E N, Dimitriadis C A, Zekentes K 2008 *Opt. Mater.* **30** 746
- [15] Cheng P, Zhang Y M, Zhang Y M, Wang Y H, Guo H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 3542 (in Chinese) [程萍、张玉明、张义门、王悦湖、郭辉 2010 物理学报 **59** 3542]
- [16] Cheng P, Zhang Y M, Zhang Y M, Guo H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097802

Effect of annealing treatment on the 386 nm and 388 nm emission peaks in unintentionally doped 4H-SiC epilayer*

Cheng Ping[†] Zhang Yu-Ming Zhang Yi-Men

(Key Laboratory of Ministry of Education for Wide Band-Gap Semiconductor Materials and Devices,

School of Microelectronics, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 27 January 2010; revised manuscript received 28 April 2010)

Abstract

Under different annealing treatment conditions, the low temperature PL properties of unintentionally doped 4H-SiC epilayer have been studied by photoluminescence (PL) technique at 10 K. The results show that there are three emission peaks in the range from 370 nm to 400 nm and the maximum energy is about 3.26 eV, which is in accordance with the energy gaps (E_g) of 4H-SiC at room temperature. The 386 nm and 388 nm peaks (corresponding to ~ 3.21 eV and ~ 3.19 eV, respectively) are related with N impurity. When keeping annealing time at 30 min, the PL intensity of 386 nm and 388 nm peaks increases and then decreases with the annealing temperature increasing and reaches a maximum at 1573 K. The PL at 386 nm and 388 nm change in quite the same manner with annealing time during isothermal annealing at temperature of 1573 K, whereas the difference is small. With the same annealing treatment, the low temperature PL results of 386 nm and 388 nm coincide with that of intrinsic defects in unintentionally doped 4H-SiC, which results from the interaction of infinitesimal disturbance potential energy between N impurity and native defects.

Keywords: photoluminescence, annealing treatment, energy level, 4H-SiC

PACS: 71.55. Ak, 78.55. Ap, 61.72. Cc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60876061), the National Defense Pre-Research Foundation of China (Grant No. 9140A08050508) and the Knowledge Innovation of Shanxi 13115 (Grant No. 2008ZDKG-30).

[†] E-mail: chpzmm@yahoo.com.cn