



Institute of Physics, CAS

Ti, N共掺杂4H-SiC复合增强缓冲层生长及其对PiN二极管正向性能稳定性的改善

李传纲 鞠涛 张立国 李杨 张璇 秦娟 张宝顺 张泽洪

Growth of 4H-SiC recombination-enhancing buffer layer with Ti and N co-doping and improvement of forward voltage stability of PiN diodes

Li Chuan-Gang Ju Tao Zhang Li-Guo Li Yang Zhang Xuan Qin Juan Zhang Bao-Shun Zhang Ze-Hong

引用信息 Citation: Acta Physica Sinica, 70, 037102 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20200921 在线阅读 View online: https://doi.org/10.7498/aps.70.20200921 当期内容 View table of contents: http://wulixb.iphy.ac.cn

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于蒙特卡罗方法的4H-SiC(0001)面聚并台阶形貌演化机理

Formation of step bunching on 4H-SiC (0001) surfaces based on kinetic Monte Carlo method 物理学报. 2019, 68(7): 078101 https://doi.org/10.7498/aps.68.20182067

基于N型纳米晶硅氧电子注入层的钙钛矿发光二极管

Perovskite light-emitting diodes based on n-type nanocrystalline silicon oxide electron injection layer 物理学报. 2019, 68(12): 128103 https://doi.org/10.7498/aps.68.20190258

钙钛矿发光二极管光提取性能增强的研究进展

Research progress of enhancing perovskite light emitting diodes with light extraction 物理学报. 2020, 69(21): 218501 https://doi.org/10.7498/aps.69.20200755

SiC纤维增强Ti17合金复合材料轴向残余应力的拉曼光谱和X射线衍射法对比研究

Comparison between axial residual stresses measured by Raman spectroscopy and X-ray diffraction in SiC fiber reinforced titanium matrix composite

物理学报. 2018, 67(19): 197203 https://doi.org/10.7498/aps.67.20181157

基于Al2O3/MoO3复合阳极缓冲层的倒置聚合物太阳能电池的研究

Enhanced performance of inverted polymer solar cell based on Al2O3/MoO3 as composite anode buffer layer 物理学报. 2018, 67(6): 067201 https://doi.org/10.7498/aps.67.20172311

Al掺杂6H-SiC的磁性研究与理论计算

Ferromagnetism of Al-doped 6H-SiC and theoretical calculation 物理学报. 2017, 66(1): 017501 https://doi.org/10.7498/aps.66.017501

Ti, N 共掺杂 4H-SiC 复合增强缓冲层生长及其对 PiN 二极管正向性能稳定性的改善*

李传纲1)2) 鞠涛2) 张立国2) 李杨2) 张璇2)

秦娟1)† 张宝顺2)‡ 张泽洪2)

(上海大学材料科学与工程学院,上海 200444)
 (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所,苏州 215123)
 (2020年6月15日收到;2020年9月9日收到修改稿)

"双极型退化"现象严重阻碍了4H-SiC双极型器件如PiN二极管等的产品化,其微观机理是电子-空穴复合条件下层错由基面位错处的扩展.为遏制"双极型退化"现象,不仅要消除漂移层中的基面位错,还需要通过生长复合增强缓冲层的方法阻止少子空穴到达含高密度基面位错片段的外延层/衬底界面.本文采用钛、氮共掺杂的方式进行缓冲层的生长,通过钛掺杂进一步降低缓冲层中的少子寿命.首先确定了钛掺杂浓度和钛源摩尔流量之间的定量关系,在此基础上制备了含钛、氮共掺杂缓冲层结构的4H-SiC PiN二极管,并在正向电流密度100 A/cm²的条件下保持10 min,测量其正向压降随时间的变化.与无缓冲层结构、仅含高浓度氮掺杂缓冲层结构的4H-SiC PiN二极管相比,含钛、氮共掺杂缓冲层的二极管的正向压降稳定性得到了明显改善.

关键词: 4H-SiC, Ti 掺杂, 复合增强缓冲层, 双极型退化 **PACS**: 71.20.Nr, 81.15.-z, 73.40.Lq, 85.30.De

DOI: 10.7498/aps.70.20200921

1 引 言

碳化硅 (silicon carbide, SiC) 双极型器件如 PiN 二极管长时间处于正向偏压时,其开态压降会 随时间增大,这种现象被称为"双极型退化"现象. 2001年,Lendenmann等^[1]首次报道了这种 SiC 双极型退化现象,引起了人们对 SiC 双极型器件长 时间工作的稳定性以及可靠性问题的关注.研究发 现,SiC 外延漂移层中的基面位错 (basal plane dislocation, BPD) 是导致双极型退化的根本原因: 在电子-空穴复合条件下,BPD 会发生硅核分位错 (Si-core partial) 的滑移从而导致肖克利类型层错 (Shockley-type stacking fault, SSF) 扩展, 引起器 件导通电阻的增加^[2-4].双极型退化现象阻碍了 SiC 电力电子器件向超高压领域的发展, 是业内亟 需解决的关键问题之一.

针对从 SiC 衬底延伸进入漂移层的 BPD^[8], 研究发现通过增强 BPD 在外延层/衬底界面处向 贯穿刃位错 (threading edge dislocation, TED) 的 转化来降低漂移层中的 BPD 密度,可有效避免层 错扩展^[6];另外, BPD-TED 转化位点靠近外延层/ 衬底界面,此处 BPD 密度高,在大的正向电流密 度下高浓度少子 (空穴) 的注入也会使电子-空穴复 合在此处发生,从而引起层错扩展^[7].对于前者,研 究发现使用熔融 KOH 腐蚀衬底或图形化衬底表

^{*} 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61804166) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: juan qin@staff.shu.edu.cn

[‡] 通信作者. E-mail: bszhang2006@sinano.ac.cn

^{© 2021} 中国物理学会 Chinese Physical Society

面、提升外延生长速率以及间断式生长等技术手段^[8-10]可以提高 BPD-TED 转化率.目前优化后的外延生长条件可以使得 SiC 外延层中的 BPD 密度降至 0.1 cm⁻² 以下;针对后者,Mahadik 等^[11]提出在漂移层和衬底之间插入一层低少子寿命的缓冲层,通过有效降低到达 BPD-TED 转化位点处的少子浓度,有望遏制转化位点处的电子-空穴复合,从而避免层错扩展.

复合增强缓冲层的名称最早出现于 2016 年 Tawara 等^[12]的报道. 作者采用高浓度氮 (N) 掺 杂 $(N_d = 9.3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ 的方式,主要通过增强 俄歇复合来降低 4H-SiC 缓冲层中的少子寿命,其 室温值为 38 ns, 比 7.7 × 10¹⁷ cm⁻³ 氮掺杂条件下 的 250 ns 显著降低. 在此基础上制备出含高浓度 N 掺杂缓冲层结构的 PiN 二极管, 测试结果显示, 含 10 μ m, $N_d = 1 \times 10^{18}$ cm⁻³ 复合增强缓冲层的 PiN 二极管与含 0.12 μ m, $N_d = 4 \times 10^{17}$ cm⁻³复 合增强缓冲层的 PiN 二极管相比, 开态压降的稳 定性得到明显改善,即使在几百 A/cm² 电流密度 下通电若干小时,开态压降的增加也不超过10mV (18 A/cm² 测试条件). 2017年, Miyazawa 等^[13] 研究发现,相比仅高浓度 N 掺杂,过渡金属杂质如 钒(V)、钛(Ti)的加入可进一步降低外延层中少子 寿命. N 掺杂浓度 5 × 10¹⁸ cm⁻³ 以及 V 掺杂浓度 7×10¹⁴ cm⁻³条件下,外延层室温少子寿命低至 13 ns^[14]. 2019年, Murata 等^[15] 进一步研究得到, 含 2.4 μ m N 和 V 共掺杂缓冲层结构 ($N_d = 1 \times$ 10^{18} cm⁻³, $N_v = 1 \times 10^{14}$ cm⁻³) 的 4H-SiC PiN 二 极管在 600 A/cm² 正向电流密度条件下维持 1 h, 开态压降的增加不超过 20 mV (486 A/cm² 测试 条件). 2017年, Tawara 等^[16]通过 N、硼 (B) 共掺 杂的方式将 4H-SiC 外延层少子寿命降低至 30 ns U T ($N_{\rm d} = 6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $N_{\rm B} = 8 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 并且制备出含 N, B 共掺杂缓冲层结构 ($N_d = 4 \times$ $10^{18} \text{ cm}^{-3}, N_{\text{B}} = 7 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}, 2 \mu \text{m}$)的正向压降 稳定的 PiN 二极管, 600 A/cm² 正向电流密度下 维持1h,没有发现层错扩展.

事实上,对 SiC 晶体进行过渡金属掺杂的技术 更早被应用在单晶生长中.SiC 基或 GaN 基高频 器件需要用到高电阻率的晶圆,而早期通过纯化工 艺很难将背景掺杂浓度降至 10¹⁰ cm⁻³ 以下.V 是 第一个在 SiC 中用作深能级补偿中心来降低自由 载流子浓度、制造半绝缘晶圆的元素.研究发现, V 在 4H-SiC 中为两性杂质,其类受主能级 (n 型 SiC中)为E_c-(0.81-0.97)eV,类施主能级(p型 SiC中)为 E_v + (1.3—1.5) eV^[17,18]. 后来随单晶生 长技术的进步, SiC 半绝缘晶圆逐渐采用在高纯 晶体中引入本征点缺陷深能级的方法来制造. 与单 晶生长相比,采用化学气相沉积 (chemical vapor deposition, CVD)的 SiC 外延生长更容易对杂质 的掺杂浓度进行精准控制.除 V 元素以外, Ti 元 素也被尝试用来降低缓冲层中的少子寿命[13].作 为 CVD 石墨件中常见的过渡金属杂质, 早期文献 显示 Ti在n型 4H-SiC 中会产生两个类受主能级 $E_c - 0.12$ eV fl $E_c - 0.16$ eV $^{[19,20]}$. Miyazawa
 \oplus $^{[13]}$ 的实验结果显示, N 掺杂浓度 5 × 10^{18} cm⁻³、Ti 掺 杂浓度 5 × 10¹⁴ cm⁻³ 条件下, 外延层室温少子寿 命低至 11 ns. 这说明在降低少子寿命的效果方面, Ti掺杂与 V掺杂效果相近,并且有可能更有效. 然而,业内对 Ti 掺杂复合增强缓冲层的研究很少, 且尚无来自器件性能的验证.因此,本文在原 SiC CVD 外延设备气路基础上新添加 Ti 掺杂气路进 行了 Ti 掺杂外延实验. 实验研究了 Ti 掺杂浓度 随 Ti 源摩尔流量的变化规律, 并制备了含 Ti, N 共掺杂缓冲层结构的 4H-SiC PiN 二极管, 对其开 态压降的稳定性进行了测试.结果显示,相比于无 复合增强缓冲层的 PiN 二极管以及含高浓度 N 掺 杂复合增强缓冲层的 PiN 二极管, 含 Ti, N 共掺杂 复合增强缓冲层的 PiN 二极管开态压降的稳定性 得到了明显改善.

自 SiC 双极型退化现象首次发现后的 5—6 年,业内迅速积累了对缺陷结构、缺陷能级、退化 现象的驱动力和激活能等方面的物理理解,并因此 对 SiC 外延层内的 BPD 密度提出了很高要求.随 着 SiC 外延技术的提高,这个要求现在已可以满 足.因而近几年来有关 SiC 双极退化现象的研究报 道主要集中在如何遏制 BPD-TED 转化位点处的 层错扩展、对机理问题更细致深入的调查以及器件 结构设计与性能验证.本工作初步证实了 Ti 掺杂 复合增强缓冲层的有效性,在此基础上将进一步对 含复合增强缓冲层结构的 SiC PiN 二极管的退化 现象开展深入研究,对缓冲层结构进行优化,以期 最终实现零开态压降漂移.

2 实 验

2.1 4H-SiC 漂移层及缓冲层的外延生长

本实验所使用的衬底是 Si 面 4°斜切偏向[11-20]

方向的 n⁺型 4H-SiC 4 in (1 in = 2.54 cm) 商业衬底, 被划分为 15 mm × 15 mm 的方形小片; 同质外延实验在自主搭建的 4 in 垂直式热壁 CVD 系统中进行 (图 1(a)). 本实验采用的生长温度为 1575 °C, 压强为 75 Torr (1 Torr ≈ 133.322 Pa); 采用 SiH₄-C₃H₈-H₂-HCl反应体系,其中 H₂流量 30 slm (1 slm = 1 L/min), SiH₄流量为 15 secm (1 secm = 1 mL/min), HCl流量 200 secm, 生长速率 5—8 μ m/h. 外延掺杂分别将氮气 (N₂)、液态四氯化钛 (TiCl₄) 用作 N 源和 Ti 源. 载气、生长用 源气和掺杂气体通过一个倒漏斗形的喷嘴进入反应腔室,喷嘴的锥形角度为 45 °,距离衬底 6 mm,衬底基座在生长过程中缓慢旋转 (约 2 r/min).

实验过程中采用单稀释和双稀释两种方式进 行 Ti 掺杂,所使用 Ti 掺杂气路示意图如图 1(b) 和图 1(c) 所示.在 Ti 掺杂过程中,TiCl₄ 源瓶压 力 (P_{bub}) 通过电子压力控制器 (electronic pressure controller, EPC) 固定为 800 Torr,源瓶温度范围 为 19.1—20.7 ℃.通过调节各气体流量控制器 (mass flow controller, MFC) 可控制最终进入腔室 的 TiCl₄ 摩尔流量,从而控制 SiC 中的 Ti 掺杂浓 度. 稀释管路中用 H₂作载气, 进入源瓶的载气 F₁ (MFC1 控制) 被 Ti 源饱和, 流出源瓶后立即与另 一股载气 F₂ (MFC2 控制) 混合. 与单稀释管路不 同的是, 双稀释管路中稀释后的混合气体只有一部 分 F₃ (MFC3 控制) 的气流进入反应室, 适用于更 低 Ti 掺杂浓度的外延生长实验.

4H-SiC PiN 二极管结构中复合增强缓冲层的 N 掺杂选取的是 C/Si = 0.7, N₂ 流量为 200 sccm 的生长条件,掺杂浓度为 1.01 × 10¹⁹ cm⁻³; Ti 掺 杂条件依据 Ti 掺杂生长实验的结果确定,将在后 面 3.1 节中介绍;缓冲层厚度为 2 μm,漂移层厚度 为 12 μm, C/Si = 1.0,背景非故意 N 掺杂浓度为 2×10^{16} cm⁻³.

2.2 4H-SiC PiN 二极管制备

实验中制备的 4H-SiC PiN 二极管的示意图 如图 2(a) 所示. p 层结构由离子注入完成. TRIM 软件模拟的 Al 离子注入的箱型深度分布曲线如 图 2(b) 所示, 包含 300 nm, Al 浓度 1 × 10¹⁹ cm⁻³ 的 p⁺层和 200 nm, Al 浓度 1 × 10²⁰ cm⁻³ 的 p⁺⁺ 层. 其中 p⁺层注入在室温实施, p⁺⁺层则采用了



图 1 (a) 4H-SiC CVD 外延设备示意图; Ti 掺杂 (b) 单稀释和 (c) 双稀释管路示意图

Fig. 1. Schematics of (a) the CVD reactor for 4H-SiC epitaxial growth, (b) single-dilution pipe and (c) double-dilution pipe of $TiCl_4$ gas delivery.



图 2 (a) 含 Ti, N 共掺杂缓冲层结构的 SiC PiN 二极管结构示意图; (b) TRIM 模拟的 Al 注入浓度箱型分布 Fig. 2. (a) Schematic of the cross-sectional structure of a 4H-SiC PiN diode with Ti and N co-doped buffer layer; (b) box-profile of Al concentration by TRIM simulation.

500 ℃ 的高温注入工艺. 两步注入完成之后对样品 进行 1650 ℃, 30 min 的激活退火. 为防止高温下 SiC 表面粗糙化, 退火前在样品上、下表面均通过 光刻胶固化制备了碳膜. 退火后碳膜在等离子去胶 机中由纯氧等离子体工艺去除. 二极管的下电极沉 积 200 nm Ni 金属, 在 N₂ 气氛下 1000 ℃ 快速退 火 2 min, 与背部 n-SiC 形成欧姆接触; 上电极沉 积 Ti/Al (30/100 nm) 金属, 在 N₂ 氛围下 950 ℃ 快速退火 2 min, 与激活后的 p⁺⁺-SiC 形成欧姆 接触. 注入区域为圆形, 定义了二极管的直径从 320—820 μ m. 为考察复合增强缓冲层对 4H-SiC PiN 二极管正向性能稳定性的影响, 本实验同时制 备了无缓冲层的二极管及含高浓度 N 掺杂缓冲层 的二极管, 除缓冲层外, 其他参数均与图 2 相同.

2.3 材料表征与器件测试

4H-SiC 漂移层和缓冲层的生长表面使用 Nomarski 显微镜进行检测, 通过表面形貌缺陷的长度 可以推测外延层厚度; 利用水银探针台 C-V 测试 来获取漂移层掺杂浓度; 样品中的 Ti 掺杂浓度以 及注入区的 Al 浓度通过二次离子质谱 (secondary ion mass spectroscopy, SIMS) 测试获得; 利用高 压高流探针台对有/无缓冲层结构的 4H-SiC PiN 二极管进行电学测试, 观察 100 A/cm² 电流密度 下偏置 10 min 后 PiN 二极管正向压降的变化情 况. 很显然, SiC PiN 二极管的正向电压稳定性和所 施加的正向电流密度相关. 本实验选取 100 A/cm² 这个文献中较为典型的测试电流密度, 关注具有不 同缓冲层结构的 SiC PiN 二极管之间正向压降稳 定性的差异. 事实上, 有关电子-空穴复合条件下层 错扩展的临界电流密度以及位错滑移的热力学仍 是业内尚未充分研究的问题.

3 结果与分析

3.1 Ti 掺杂缓冲层的生长

单稀释条件下,进入反应室的 TiCl₄ 摩尔流量 *n*_{TiCl₄-s (mol/min)} 可由下式计算:

$$n_{\rm TiCl_4-S} = \frac{F_1 P_{\rm TiCl_4}}{V_{\rm m} \left(P_{\rm bub} - P_{\rm TiCl_4} \right)},\tag{1}$$

式中, P_{TiCl_4} 为 TiCl₄的蒸气压, P_{bub} 为源瓶压力, F_1 为 MFC1 控制的进入源瓶的载气流量 (sccm), $V_{\text{m}} = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}.$

双稀释条件下,进入反应室的 TiCl₄ 摩尔流量 $n_{\text{TiCl4-D}}$ (mol/min) 可由下式计算:

$$n_{\rm TiCl_4-D} = \frac{F_3}{V_{\rm m}} \frac{F_1}{F_2 + F_1(1+\tilde{P})} \tilde{P},$$
 (2)

$$\tilde{P} = \frac{P_{\text{TiCl}_4}}{(P_{\text{bub}} - P_{\text{TiCl}_4})},\tag{3}$$

式中, *F*₂为 MFC2 控制的进一步稀释源气的载气 流量, *F*₃为双稀释管道中 MFC3 控制的最终进入 腔室的混合气体流量.

单稀释、双稀释 Ti 掺杂实验参数如表 1 所列. 单稀释 TiCl₄ 摩尔流量范围为 7.25 × 10⁻⁷—2.90 × 10⁻⁵ mol/min, 双稀释 TiCl₄ 摩尔流量范围为 8.95 × 10⁻⁷—1.62 × 10⁻⁶ mol/min. 双稀释条件下的 Ti 掺杂浓度取对数后与 TiCl₄ 摩尔流量取对数后基本呈线性关系, 如图 3 所示. 图中直线是仅对双稀释的数据点进行的线性拟合,得到的斜率为 1.2, 略高于 1.0. 图中虚线仅是为了方便指出单稀释的 掺杂浓度变化趋势.从图 3 还可以看到, TiCl4 摩 尔流量非常接近的单稀释方式所获得的 Ti 掺杂浓 度比双稀释方式要略高. 当 TiCl₄ 摩尔流量高达 2.90 × 10⁻⁵ mol/min 以及 Ti 掺杂浓度为 3.71 × 10¹⁶ cm⁻³ 时, 对应数据点会明显向下偏离虚线所 指出的变化趋势. 此掺杂条件下 4H-SiC 缓冲层表 面如图 4(b) 所示. 可以看到缓冲层表面遍布条状 形貌缺陷,缺陷长度方向与台阶流方向近似垂直. 而在 Ti 掺杂浓度较低时 (< $\sim 1.00 \times 10^{16}$ cm⁻³), 4H-SiC 缓冲层表面呈现典型外延表面形貌, 未见 条状缺陷, 如图 4(a) 所示, 对应 Ti 掺杂浓度 3.70 × 10¹⁵ cm⁻³. 与此观察结果类似, Miyazawa 等^[14] 报 道了在无 HCl 的生长气氛中进行 V, Ti 掺杂可能 会导致 4H-SiC 外延表面出现高密度形貌缺陷的实 验现象. 本文的实验观察也发现, 在同样的 TiCl₄ 摩尔流量条件下,无 HCl 外延所得到的 Ti 掺杂浓 度要高于含 HCl 外延. 高浓度 Ti 掺杂所引发的条 状形貌缺陷的结构与成分还需要进一步研究,图3 中单稀释方式最高 TiCl₄ 摩尔流量所对应的数据 点明显向下偏移, 表明条状形貌缺陷可能富 Ti, 从 而使外延生长的 Ti 掺杂效率降低.

Table 1. Experimental parameters of Ti doping.				
稀释管路	MFC1	MFC2	MFC3	TiCl ₄ 掺杂摩尔流量
	/sccm	$/\mathrm{slm}$	$/\mathrm{sccm}$	$/({ m mol}{\cdot}{ m min}^{-1})$
单稀释	1.25	9.800		7.25×10^{-7}
	5	9.800		$2.90 imes10^{-6}$
	50	9.800		$2.90 imes10^{-5}$
双稀释	50	0.100	5	$8.95 imes 10^{-7}$
	50	0.075	5	$1.14 imes10^{-6}$
	50	0.040	5	1.62×10^{-6}

表 1 Ti 掺杂实验参数





Fig. 3. Relationship between Ti doping concentration and ${\rm TiCl}_4$ mole flow rate.



图 4 Ti, N 共掺杂 4H-SiC 缓冲层表面形貌 $(N_d = 1.01 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3})$ (a) Ti 掺杂浓度为 3.70 × 10¹⁵ cm⁻³; (b) Ti 掺杂浓度为 3.71 × 10¹⁶ cm⁻³

Fig. 4. Optical microscope images of the Ti and N co-doped 4H-SiC buffer layer surface with Ti doping concentrations of (a) 3.70×10^{15} cm⁻³ and (b) 3.71×10^{16} cm⁻³. Both with $N_{\rm d} = 1.01 \times 10^{19}$ cm⁻³.

值得说明的是,图 3 中双稀释方式的数据点彼此比较靠近,可能给线性拟合的斜率造成较大误差 (1.2 相比于理想情况的 1.0).而单稀释与双稀释的掺杂效率差别可能是由管路中 TiCl₄ 的实际状态与 (1) 式、(2) 式有所差别造成的.

依据以上结果,选取了双稀释条件下 TiCl₄ 摩 尔流量 8.95 × 10⁻⁷ mol/min, 对应 Ti 掺杂浓度 3.70 × 10¹⁵ cm⁻³, 作为 Ti, N 共掺杂缓冲层生长 的 Ti 掺杂条件.

3.2 4H-SiC PiN 二极管正向性能测试

制备完成 4H-SiC PiN 二极管后, 对其施加正 向电流密度 100 A/cm² 持续 10 min, 并对正向偏 置 10 min 前后的正向电流-电压曲线进行测量. 图 5(a)、图 5(c)、图 5(e) 分别给出了无缓冲层结 构、含仅高浓度 N 掺杂缓冲层结构、以及含 Ti, N 共掺杂缓冲层结构的二极管正向偏置时正向压 降随时间的变化,图 5(b)、图 5(d)、图 5(f) 给出了 正向偏置前后的电流-电压曲线对比.

从图 5 可以看出,在 100 A/cm² 的电流密度 下,经过 10 min,无缓冲层结构的 4H-SiC PiN 二 极管的正向压降由 5.46 V 增加至 9.49 V,仅含



图 5 无缓冲层、仅含高浓度 N 掺杂缓冲层、含 Ti 和 N 共掺杂缓冲层的 4H-SiC PiN 二极管的正向特性 (a), (c), (e) 在 100 A/cm² 电流密度下 10 min, 正向压降随时间的变化; (b), (d), (f) 正向偏置前后正向电流-电压曲线的对比

Fig. 5. (a), (c), (e) Change of forward voltage drop vs. time and (b), (d), (f) comparison between the forward I-V characteristics before and after being biased for 10 min at a current density of 100 A/cm² for 4H-SiC PiN diodes without a buffer layer, with a highly N-doped buffer layer, and with a Ti and N co-doped buffer layer.

N掺杂缓冲层结构的 PiN 二极管正向压降由 6.03 V 增加至 7.71 V, 而含 Ti, N 共掺杂缓冲层结 构的 PiN 二极管正向压降基本维持在 4.50 V. 造 成正向压降漂移的层错扩展可能来自于外延层中 的 BPD、外延层 /衬底界面处 BPD-TED 转化位 点、以及器件工艺过程中可能引入的 BPD. 这些 BPD 的结构不尽相同, 位于二极管中不同位置所 对应的电子-空穴复合率也不一样. 以上因素皆会 影响到器件的正向性能. 然而考虑到三种器件的区 别仅在于缓冲层结构,因而认为 Ti, N 共掺杂缓冲 层对 4H-SiC PiN 二极管正向压降增大起到明显的 改善作用. 也就是说, Ti 的掺入进一步降低了缓冲 层中的少子寿命,从而有效地阻止空穴到达缓冲 层/衬底界面, 遏制了层错由界面附近 BPD-TED 转化位点处的扩展,提高了 4H-SiC PiN 二极管 正向压降的稳定性. 后续工作将在此基础上对 Ti 掺杂复合增强缓冲层进行更深入、系统的研究, 并与文献中对 V 掺杂复合增强缓冲层的报道进行 对比[13-15].

值得说明的是, 图 5(a) 和图 5(c) 显示无缓冲 层结构的 PiN 二极管的正向压降的增加呈现明显 的"台阶", 经过一段时间会有一个明显的增大; 而 含高浓度 N 掺杂缓冲层的 PiN 二极管的正向压降 的增加较为连续. 这个现象在实验中所测试的二极 管中有一定共性,推测其对应着位错滑移/层错扩 展的不同微观机制,需要进一步研究.

4 总 结

本文采用单稀释和双稀释两种方式进行了 Ti 掺杂 4H-SiC 同质外延研究,得到了 Ti 掺杂浓 度与 TiCl₄ 摩尔流量之间的定量关系,并在此基础 上制备了含 Ti, N 共掺杂缓冲层的 4H-SiC PiN 二 极管.与无缓冲层结构及仅含高浓度氮掺杂缓冲层 结构的 PiN 二极管相比,含 2 µm Ti 掺杂浓度 3.70 × 10¹⁵ cm⁻³, N 掺杂浓度 1.01 × 10¹⁹ cm⁻³ 缓 冲层结构的二极管经 10 min, 100 A/cm² 电流密 度测试后显示正向压降稳定性得到显著改善,验证 了 Ti, N 共掺杂方式制备复合增强缓冲层是遏制 4H-SiC PiN 二极管"双极型退化"的有效途径之一. 本工作为进一步深入研究不同缓冲层结构下器件 内部层错扩展的微观机制、临界电流密度、缓冲层 结构的设计与仿真、以及最终实现无退化的双极 型 SiC 电力电子器件打下了基础.

感谢中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所纳米 加工平台和纳米真空互联实验站提供的实验和测试帮助.

参考文献

- Lendenmann H, Dahlquist F, Johansson N, Soderholm R, Nilsson P A, Bergman J P, Skytt P 2001 Mater. Sci. Forum. 353–356 727
- [2] Skowronski M, Liu J Q, Vetter W M, Dudley M, Hallin C, Lendenmann H 2002 J. Appl. Phys. 92 4699
- [3] Caldwell J D, Stahlbush R E, Ancona M G, Glembocki O J, Hobart K D 2010 J. Appl. Phys. 108 044503
- [4] Maeda K, Hirano R, Sato Y, Tajima M 2012 Mater. Sci. Forum. 725 35
- [5] Ha S, Mieszkowski P, Skowronski M, Rowland L B 2002 J. Cryst. Growth 244 257
- [6] Tsuchida H, Kamata I, Miyazawa T, Ito M, Zhang X, Nagano M 2018 Mater. Sci. Semicond. Process. 78 2
- [7] Tanaka A, Matsuhata H, Kawabata N, Mori D, Inoue K, Ryo M, Fujimoto T, Tawara T, Miyazato M, Miyajima M, Fukuda K, Ohtsuki A, Tomohisa T, Tsuchida H, Yonezawa Y, Kimoto T 2016 J. Appl. Phys. 119 095711
- [8] Sumakeris J J, Bergman P, Das M K, Hallin C, Hull B A, Janzen E, Lendenmann H, O'Loughlin M J, Paisley M J, Ha S Y, Skowronski M, Palmour J W, Carter Jr C H 2006 *Mater. Sci. Forum.* 527-529 141
- [9] Hori T, Danno K, Kimoto T 2007 J. Cryst. Growth. 306 297
- [10] Stahlbush R E, VanMil B L, Myers Ward R L, Lew K K, Gaskill D K, Eddy Jr C R 2009 Appl. Phys. Lett. 94 041916

- [11] Mahadik N A, Stahlbush R E, Ancona M G, Lmhoff E A, Hobart K D, Myers-Ward R L, Eddy Jr C R, Gaskill D K, Kub F J 2012 Appl. Phys. Lett. 100 042102
- [12] Tawara T, Miyazawa T, Ryo M, Miyazato M, Fujimoto T, Takenaka K, Matsunaga S, Miyajima M, Otsuki A, Yonezawa Y, Kato T, Okumura H, Kimoto T, Tsuchida H 2016 J. Appl. Phys. 120 115101
- [13] Miyazawa T, Tawara T, Tsuchida H 2017 Mater. Sci. Forum. 897 67
- [14] Miyazawa T, Tawara T, Takanashi R, Tsuchida H 2016 Appl. Phys. Express 9 111301
- [15] Murata K, Tawara T, Yang A, Takanashi R, Miyazawa T, Tsuchida H 2019 J. Appl. Phys. 126 045711
- [16] Tawara T, Miyazawa T, Ryo M, Miyazato M, Fujimoto T, Takenaka K, Matsunaga S, Miyajima M, Otsuki A, Yonezawa Y, Kato T, Okumura H, Kimoto T, Tsuchida H 2017 Mater. Sci. Forum. 897 419
- [17] Dalibor T, Pensl G, Matsunami H, Kimoto T, Choyke W J, Schoner A, Nordell N 1997 *Phys. Status Solidi A* 162 199
- [18] Hobgood H M, Glass R C, Augustine G, Hopkins R H, Jenny J, Skowronski M, Mitchel W C, Roth M 1995 Appl. Phys. Lett. 66 1364
- [19] Dalibor T, Pensl G, Nordell N, Schoner A 1997 *Phys. Rev. B* 55 13618
- [20] Maier K, Muller H D, Schneider J 1992 Mater. Sci. Forum. 83–87 1183

Growth of 4H-SiC recombination-enhancing buffer layer with Ti and N co-doping and improvement of forward voltage stability of PiN diodes^{*}

Li Chuan-Gang¹⁾²⁾ Ju Tao²⁾ Zhang Li-Guo²⁾ Li Yang²⁾ Zhang Xuan²⁾ Qin Juan^{1)†} Zhang Bao-Shun^{2)‡} Zhang Ze-Hong²⁾

1) (School of Materials Science and Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

2) (Suzhou Institute of Nano-Tech and Nano-Bionics, Chinese Academy of Sciences, Suzhou 215123, China)

(Received 15 June 2020; revised manuscript received 9 September 2020)

Abstract

"Bipolar degradation" phenomenon has severely impeded the development of 4H-SiC bipolar devices. Their defect mechanism is the expansion of Shockley-type stacking faults from basal plane dislocations under the condition of electron-hole recombination. To suppress the "bipolar degradation" phenomenon, not only do the basal plane dislocations in the 4H-SiC drift layer need eliminating, but also a recombination-enhancing buffer layer is required to prevent the minority carriers of holes from reaching the epilayer/substrate interface where high-density basal plane dislocation segments exist. In this paper, Ti and N co-doped 4H-SiC buffer layers are grown to further shorten the minority carrier lifetime. Firstly, the dependence of Ti doping concentration on TiCl₄ flow rate in 4H-SiC epilayers is determined by using single-dilution gas line and double-dilution gas line. Then the p⁺ layer and p⁺⁺ layer in PiN diode are obtained by aluminum ion implantation at room temperature and 500 °C followed by high temperature activation annealing. Finally, 4H-SiC PiN diodes with a Ti, N co-doped buffer layer are fabricated and tested with a forward current density of 100 A/cm² for 10 min. Comparing with the PiN diodes without a buffer layer and with a buffer layer only doped with high concentration of nitrogen, the forward voltage drop stability of those diodes with a 2 μ m-thick Ti, N co-doped buffer layer (Ti: 3.70 × 10¹⁵ cm⁻³ and N: 1.01 × 10¹⁹ cm⁻³) is greatly improved.

Keywords: 4H-SiC, Ti doping, recombination-enhancing buffer layer, bipolar degradationPACS: 71.20.Nr, 81.15.-z, 73.40.Lq, 85.30.DeDOI: 10.7498/aps.70.20200921

^{*} Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61804166).

[†] Corresponding author. E-mail: juan_qin@staff.shu.edu.cn

[‡] Corresponding author. E-mail: bszhang2006@sinano.ac.cn