

He离子辐照6H-SiC引入缺陷的光谱研究*

杜洋洋¹⁾²⁾ 李炳生¹⁾ 王志光^{1)†} 孙建荣¹⁾ 姚存峰¹⁾ 常海龙¹⁾
 庞立龙¹⁾ 朱亚滨¹⁾ 崔明焕¹⁾²⁾ 张宏鹏¹⁾ 李远飞¹⁾ 王霖¹⁾²⁾
 朱卉平¹⁾²⁾ 宋鹏¹⁾²⁾ 王栋¹⁾²⁾

1)(中国科学院近代物理研究所, 兰州 730000)

2)(中国科学院大学, 北京 100049)

(2014年4月24日收到; 2014年6月5日收到修改稿)

实验采用300 keV的He²⁺辐照6H-SiC, 辐照温度分别为室温, 450, 600和750 °C, 辐照剂量范围为 $1 \times 10^{15} - 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$, 辐照完成后对样品进行拉曼散射和紫外可见透射光谱测试与研究. 这两种分析方法的实验结果表明, He离子辐照产生的缺陷以及缺陷的恢复与辐照剂量和辐照温度有着直接关系. 室温下辐照会使晶体出现非晶化, 体现在拉曼特征峰消失, 相对拉曼强度达到饱和(同时出现了较强的Si-Si峰); 高温下辐照伴随着晶体缺陷的恢复过程, 当氦泡未存在时, 高温辐照很容易导致Frenkel对、缺陷团簇等缺陷恢复, 当氦泡存在时, 氦泡会抑制缺陷恢复, 体现在相对拉曼强度和相对吸收系数曲线斜率的变化趋势上. 本文重点讨论了高温辐照情况下氦泡对缺陷聚集与恢复的影响, 并与高温下硅离子辐照碳化硅结果进行了对比.

关键词: 6H-SiC, 氦泡, 拉曼散射光谱, 紫外可见透射光谱

PACS: 61.72.-y, 61.72.uj, 74.25.nd, 32.30.Jc

DOI: 10.7498/aps.63.216101

1 引言

SiC是一种宽禁带半导体材料, 具有击穿电压高、电子饱和迁移速率大、介电系数小、抗辐照能力强和化学稳定性好等优良特性, 因而在航空航天、核能仪器、雷达通讯等方面备受青睐^[1-4]. 此外, 由于SiC还具有高熔点、高耐腐蚀性、高热导率、低热膨胀系数和低中子反应截面等优点, SiC非常适用于先进核能反应堆和加速器驱动次临界洁净核能系统等高温、高通量中子辐照等恶劣环境中使用^[5,6]. 在核能领域, 由于(n, α)等核嬗变反应不可避免地会在SiC材料中引入大量的He, He导致的缺陷会引起SiC材料的结构和性能发生变化, 所以对SiC中He离子辐照引入缺陷的研究具有重要的现实意义.

前人做了很多关于离子辐照SiC的微

观结构^[7-11]、退火^[12-17]、非晶化^[18-21]和重结晶^[22-27]过程的研究. Wendler等^[28,29]的研究报道, 对于重离子Ga, Sb辐照6H-SiC来说, 573 K是避免非晶化的临界辐照温度, 高于这个温度样品不会出现非晶化. Zhang等^[30]研究了在600 K环境下He离子辐照6H-SiC, 经卢瑟福背散射/沟道谱测试发现损伤层相对硅损伤程度明显地不同于室温辐照. 当损伤峰损伤为0.13 dpa(平均每个原子的移位次数)时, 其相对硅损伤程度仅为0.02 dpa; 但当损伤峰损伤为1.3 dpa时, 其相对硅损伤程度为0.25 dpa. 因此, 在600 K辐照过程中, 存在大量的辐照所产生的缺陷发生自恢复, 降低了材料内部剩余的缺陷浓度, 从而避免了材料发生非晶化. 先前的He离子辐照SiC研究基本集中在临界非晶化的温度附近进行的, 选择的辐照剂量有限, 主要借助卢瑟福背散射/沟道. 由于高温下He辐照损伤包含

* 国家重点基础研究发展计划(973计划)(批准号: 2010cB832902)和国家自然科学基金(批准号: 11005130, 11105190, 11475229, 91126011)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn

着重要的缺陷自聚集和恢复过程, 辐照过程中化学键的变化对于研究SiC材料内部缺陷的演化规律非常重要, 而卢瑟福背散射/沟道是得不到这些信息的. 此外卢瑟福背散射/沟道测试还会对样品带来一定程度的损伤.

拉曼光谱分析具有高空间分辨率、无损分析、指纹性振动谱等优点, 可以根据拉曼峰的位置、强度、移动等来分析SiC材料缺陷的产生以及恢复情况. 有大量的文献[1, 2, 31—33]报道了利用拉曼光谱分析离子辐照SiC内部的缺陷. 结合紫外可见透射(UV)谱[34—36], 能够很好地解释拉曼特征峰强度变化的原因, 从而可以进一步说明不同温度下不同剂量He离子辐照后SiC的缺陷产生以及恢复情况.

本文在室温(RT), 450, 600和750 °C温度下分别用不同剂量的He离子辐照6H-SiC, 对样品进行拉曼散射、紫外可见透射光谱和透射电镜测试与分析, 研究高温下He离子辐照6H-SiC缺陷的产生和恢复情况, 重点研究高温辐照情况下氦泡对缺陷的聚集与恢复的影响, 并与高温下硅离子辐照碳化硅结果进行对比.

2 实验过程

实验所采用样品6H-SiC来自美国MIT公司, 长度、宽度、厚度分别为10 mm × 10 mm × 0.345 mm, n型掺杂, 表面为(0001)晶面. He²⁺辐照实验是在中国科学院近代物理研究所320 kV高电荷态离子综合研究平台上完成的, 辐照能量为300 keV, 在辐照温度为450, 600和750 °C下辐照剂量分别为 5×10^{15} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} 和 1×10^{17} cm⁻², 在RT下辐照剂量为 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} , 7.5×10^{16} 和 1×10^{17} cm⁻². 采用蒙特卡罗模拟程序SRIM2008模拟He辐照SiC产生的损伤和He沉积分布, 取6H-SiC的密度为

3.21 g/cm³, Si和C的临界离位阈能分别为35 eV和20 eV. 图1给出了SRIM2008给出的在6H-SiC中注入剂量为 1×10^{16} cm⁻²的He原子后, He原子含量与损伤随深度的分布, 其中最大射程大约为1050 nm, 离位损伤峰距离表面大约为900 nm, 其值为0.52 dpa, 对应He原子百分含量为0.67%.

拉曼散射分析采用显微激光共聚焦拉曼光谱仪, 型号为LabRam HR800, 实验配置为背向散射, 激发波长为532 nm, 测量范围为100—1600 cm⁻¹. UV分析采用Lambda 900型号的紫外可见透射仪, 测量范围为350—800 nm. 透射电镜照片采用近代物理研究所的场发射透射电子显微镜进行拍摄, 规格型号为Tecnai-G20, 生产厂家为美国FEI公司.

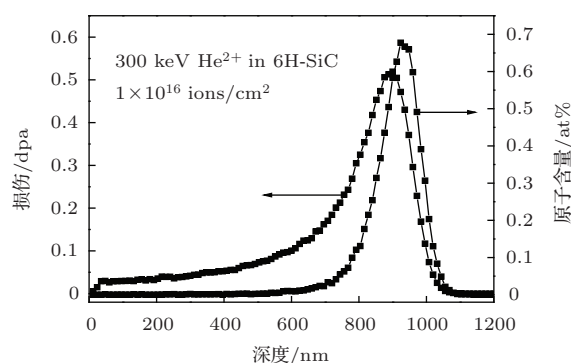


图1 SRIM2008模拟得到的300 keV He²⁺离子辐照6H-SiC中后损伤与He原子含量随深度的分布(辐照剂量为 1×10^{16} cm⁻²)

3 实验结果

3.1 拉曼测量结果

对于拉曼光谱, 我们把拉曼线移在700到1000 cm⁻¹附近包含767, 789和965 cm⁻¹这三个比较强的拉曼特征峰的区间称作拉曼光谱的第一序列, 而把其余部分称作拉曼光谱的第二序列. 图2给出了空白样(未辐照的6H-SiC样品)拉曼光谱图的第一序列和第二序列拉曼线移与拉曼强度的变化关系.

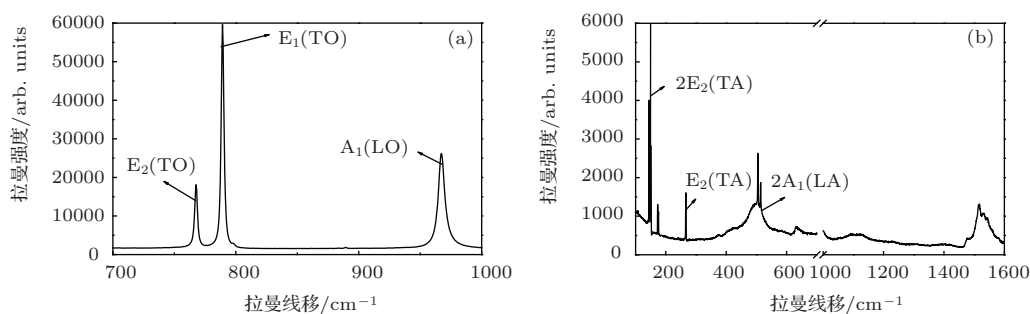


图2 空白6H-SiC的拉曼光谱图 (a) 第一序列; (b) 第二序列

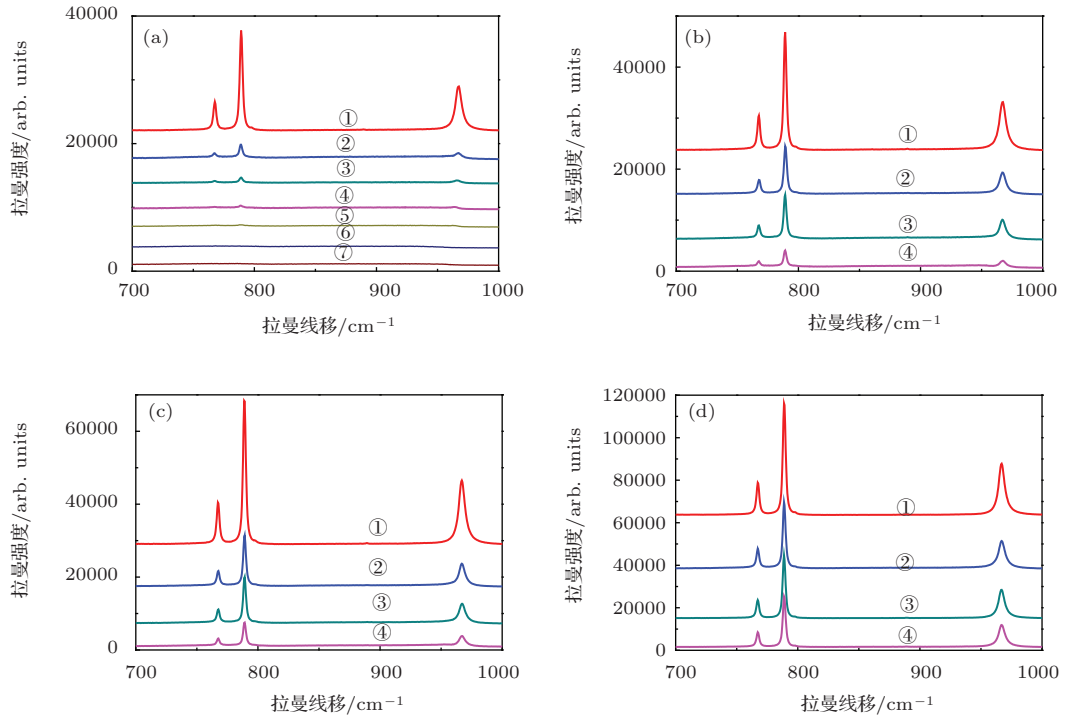


图3 6H-SiC样品在一定温度下不同注量下的拉曼强度随拉曼线移的变化关系 (a)RT下氦离子辐照剂量为① $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、② $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、③ $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、④ $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、⑤ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、⑥ $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 和⑦ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (b)450 °C; (c) 600 °C; (d) 750 °C下氦离子辐照剂量为① $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、② $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、③ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 和④ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的辐照样品的第一序列拉曼光谱. 氦离子辐照能量为300 keV

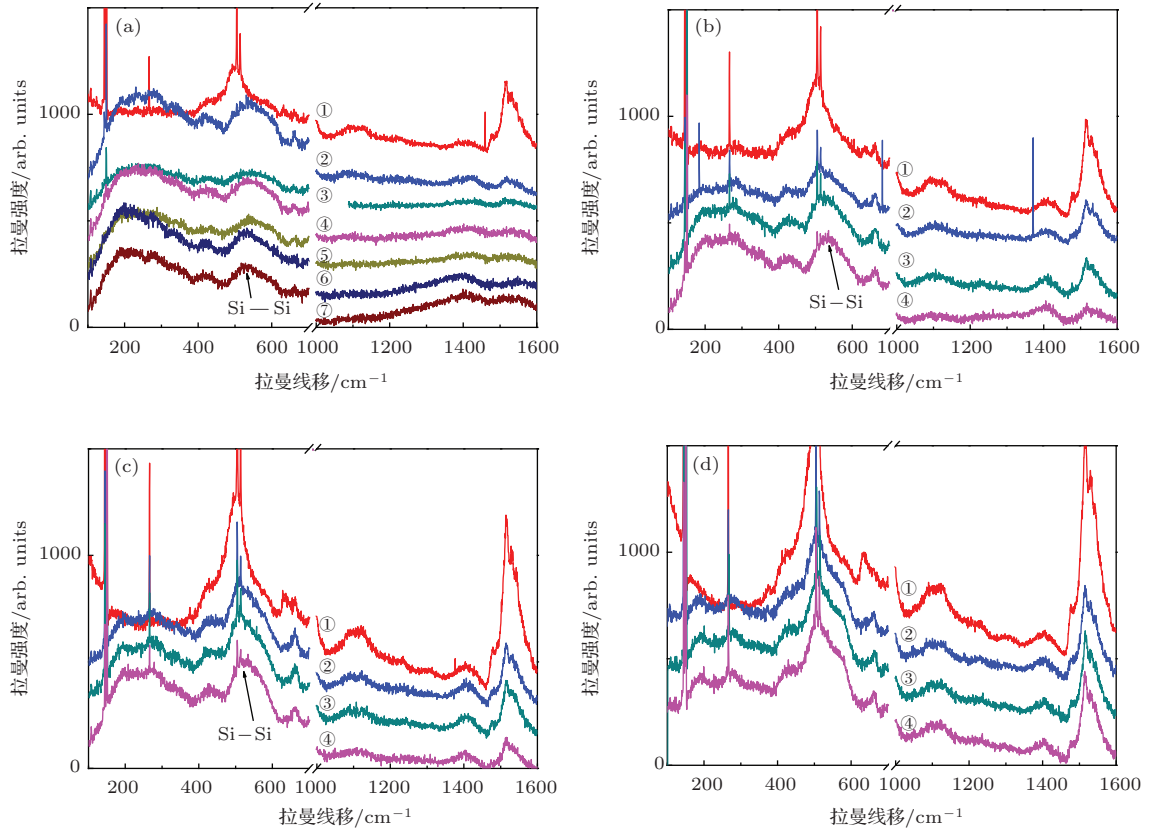


图4 6H-SiC样品在一定温度下不同注量下的拉曼强度随拉曼线移的变化关系 (a) RT下氦离子辐照剂量为① $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、② $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、③ $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、④ $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、⑤ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、⑥ $7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 和⑦ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$; (b) 450 °C; (c) 600 °C; (d) 750 °C下氦离子辐照剂量为① $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 、② $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 、③ $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 和④ $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的辐照样品的第二序列拉曼光谱. 氦离子辐照能量为300 keV

从图2可以看出空白6H-SiC在150, 266, 504, 767, 789和965 cm^{-1} 处存在拉曼峰, 它们分别对应着横向声学模($2E_2(\text{TA})$)、 $E_2(\text{TA})$ 、纵向声学模($2A_1(\text{LA})$)、横向光学模($E_2(\text{TO})$)、 $E_1(\text{TO})$ 和纵向光学模($A_1(\text{LO})$)声子振动模式[34].

图3和图4分别给出了在RT下剂量为 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} , 7.5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以及450, 600, 750 $^{\circ}\text{C}$ 辐照温度下, 剂量分别为 5×10^{15} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的6H-SiC的第一序列与第二序列拉曼光谱.

将图3、图4辐照样品的拉曼光谱与图2空白样进行对比发现, 辐照后碳化硅拉曼特征峰并没有发生偏移, 这说明辐照所产生的晶格应力不足够引起拉曼峰发生偏移. 在同一温度下, 随着辐照剂量的增加, 碳化硅拉曼特征峰强度逐渐降低. 在相同剂量下, 随着辐照温度的增加, 碳化硅拉曼特征峰强度逐渐增强. 如图3(a)所示, 当RT下注量等于 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时, 碳化硅拉曼特征峰趋向消失, 这说明该条件下辐照样品其损伤层已经非晶化; 对于高温下辐照样品, 如图3(b), (c)和(d)所示, 碳化硅拉曼特征峰强度随着注量的增加逐渐降低. 但是不同于室温辐照, 此时尽管注量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 碳化硅拉曼特征峰强度依然没有消失, 这说明了高温辐照抑制了样品非晶化. 此外, 图4(a)所示, 在RT辐照情况下, 剂量大于 $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 的样品

的拉曼线在波数为535—540 cm^{-1} 范围内出现新的拉曼峰. 参考文献[31], 该拉曼峰对应硅硅键的声子振动模式. 图4(b)所示, 在450 $^{\circ}\text{C}$ 辐照情况下, $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 这两条拉曼线在波数535—540 cm^{-1} 之间出现了硅硅键的声子振动模式; 图4(c)所示, 在600 $^{\circ}\text{C}$ 辐照情况下, 只有 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 这条拉曼线在535—540 cm^{-1} 之间出现了硅硅键的声子振动模式; 图4(d)所示, 在750 $^{\circ}\text{C}$ 辐照情况下, 即使辐照剂量为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时, 硅硅键的声子振动依然没有观测到. 该拉曼峰的出现说明He离子辐照6H-SiC在损伤层中形成了共核化学键, 该峰的强度对应晶格损伤程度. 晶格只有达到一定损伤程度, 该拉曼峰才会出现. 实验结果表明室温辐照很容易导致样品损伤, 缺陷聚集形成稳定团簇. 高温辐照容易导致辐照过程中所产生的缺陷退火, 降低样品中缺陷浓度, 特别是750 $^{\circ}\text{C}$ 辐照.

3.2 UV测量结果

图5分别给出了在RT下注量为 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} , 7.5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以及450, 600, 750 $^{\circ}\text{C}$ 辐照温度下, 注量分别为 5×10^{15} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的6H-SiC的紫外透射率与波长的变化关系图.

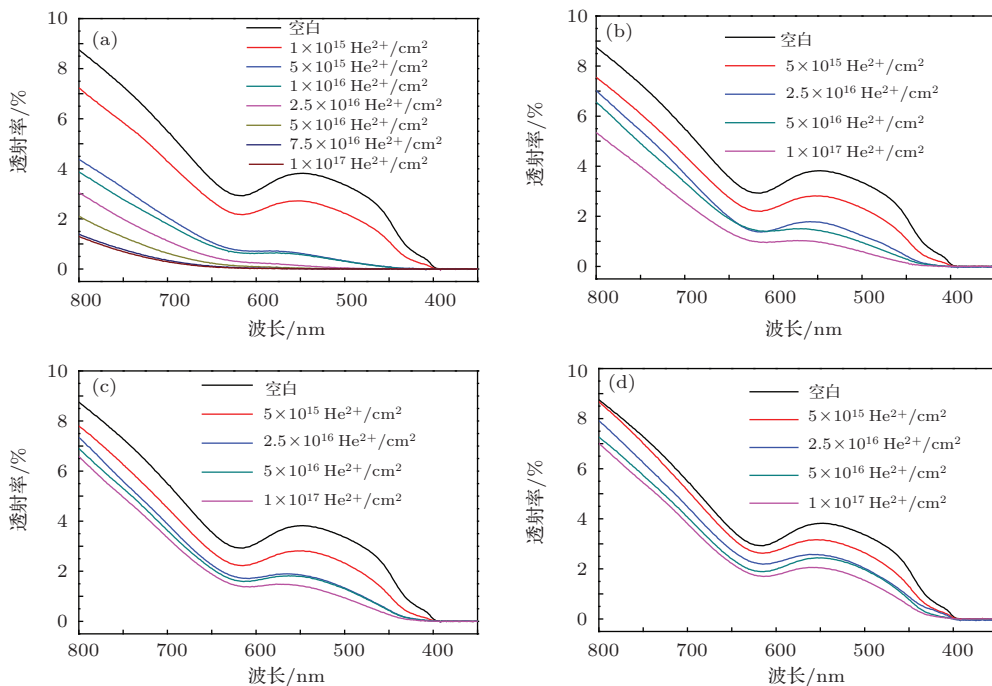


图5 在不同注入温度、300 keV He 离子辐照6H-SiC 样品在一定温度下不同注量下紫外透射率与波长的变化关系 (a) RT; (b) 450 $^{\circ}\text{C}$; (c) 600 $^{\circ}\text{C}$; (d) 750 $^{\circ}\text{C}$

从图5可以看出, 6H-SiC的透射率随着波长的减小先减小再增加然后再减小, 最后在波长400 nm左右透射率趋于零, 此时对应带间吸收. 依据Sorieu等[35,36]的研究报道可知, 通过400 nm附近曲线斜率可以计算能带宽度. 随着辐照剂量的增加, 能带宽度在逐渐减小. 这是由于辐照产生的缺陷位于带隙中, 形成了不同能级. 在RT下, 随着注量的不断增加透射率强度也在逐渐降低, 但是当注量达到 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 左右时, 曲线形状发生了变化, 透射谱强度随辐照剂量的增加而逐渐降低; 在450, 600 和750 °C下, 随着注量的不断增大透射率逐渐减小, 但是透射谱曲线的形状未发生变化.

4 分析与讨论

氦离子辐照碳化硅, 辐照损伤导致晶格原子发生位移, 引起碳-硅键断裂. 碳原子和硅原子会离开自身所在的晶格位置成为间隙原子或者替位原子, 成为替位原子的那一部分就有可能形成碳碳键或者硅硅键, 引起化学损伤. 我们研究结果发现高剂量He离子辐照后产生了出现了硅-硅键特征峰, 没有观察多明显的碳-碳键特征峰. 其主要原因有三个: 1) 由于形成硅硅键所需要的能量[37]为221.8 kJ/mol, 而形成碳碳键所需要的能量为347.3 kJ/mol, 所以硅硅键更易于碳碳键形成. 2) 在文献[34]中提到硅硅键易于碳碳键形成与它们之间成键的距离有关. Sorieu等[34]认为硅硅键长要比碳碳键距离大, 硅硅键要比碳碳键容易形成. 3) 碳-硅键长为0.188 nm, 碳-碳键长为0.15 nm, 硅-硅键长为0.23 nm. 由于辐照损伤会引起碳化硅晶格肿胀, 而晶格肿胀可认为是晶格原子平均键长发生了增大. 因此, 氦离子辐照碳化硅后容易形成硅-硅键. 随着辐照温度的不断升高, 辐照过程中缺陷逐渐恢复, 引起硅硅键不断消失, 这也就是图4中硅硅键的声子振动模式消失的原因.

在文献[31]中, 将辐照样品的拉曼光谱第一序列的平均拉曼峰强度比上空白样品拉曼光谱上相应的拉曼峰强度, 其比值称作相对拉曼强度, 通过相对拉曼强度可以更好地了解缺陷的产生和恢复过程.

在Li等[35,36]的文献中, 吸收系数 α 可以从公式

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (1)$$

中得出, 其中 R 是6H-SiC的反射率, 这里取 $R = 0.19$, T 是透射率, d 是6H-SiC的厚度, 为0.345 mm. (1)式只适用于均匀介质, 辐照后的6H-SiC是非均匀介质, 所以采用公式

$$T = (1 - R_i)(1 - R_{iv})(1 - R_v) \times \exp(-\alpha_v d_v) \exp(-\alpha_i d_i) \quad (2)$$

来计算辐照样品的吸收系数, 这里 R_i, R_{iv}, R_v 分别表示空气与损伤层、损伤层与基体、基体和空气界面的反射率, α_i, α_v 分别表示损伤层和基体的吸收系数, d_i, d_v 分别代表损伤层和基体的厚度. α_v 是空白样的吸收系数, 可以从(1)式中得出. Sorieu等[36]认为 $R_v = R_i = R, R_{iv}$ 近似于零. 损伤层厚度 d_i 通过SRIM2008模拟得到 $d_i = 1.1 \mu\text{m}$. 因此辐照样品的吸收系数可以通过(2)式得到. 因为拉曼光谱测量的激发波长为532 nm, 因此我们采用波长为532 nm所对应的吸收系数. 为了更好的与相对拉曼强度的结果统一, 我们定义了相对吸收系数, 即用辐照样品的吸收系数比上空白样的吸收系数.

4.1 相对拉曼强度、相对吸收系数与温度之间的变化关系

图6给出了不同注量下相对拉曼强度与温度、相对吸收系数与温度之间的变化关系.

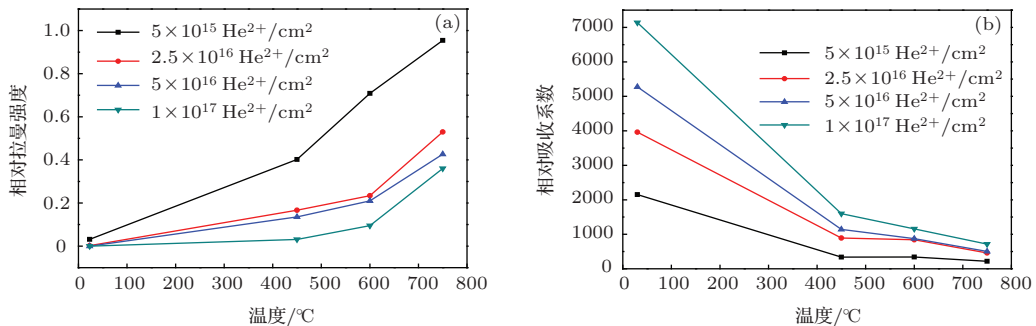


图6 注量分别为 $5 \times 10^{15}, 2.5 \times 10^{16}, 5 \times 10^{16}$ 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的6H-SiC的 (a) 相对拉曼强度和 (b) 相对吸收系数与温度之间的变化关系

根据图6(a)中曲线的斜率,对 He^{2+} 在RT, 450, 600和750 °C辐照造成的缺陷演化过程大致分成了下面三个阶段.

第I阶段 $\text{RT} \leq T_a$ (辐照温度) ≤ 450 °C, 随着辐照温度的升高相对拉曼强度不断增加. $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线斜率最大, 说明在此温度阶段辐照产生缺陷的同时有很多简单缺陷的复合, 主要是大量Frenkel对的复合. $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 和 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 这两条曲线的斜率基本保持一致且低于 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线斜率, 说明在此温度阶段辐照产生缺陷但缺陷恢复的过程中受到阻碍作用. 退火有助于缺陷长大, 为了更好地在透射电镜下观察到起阻碍作用的缺陷, 我们将RT下注量为 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的6H-SiC样品在1000 °C下进行0.5 h退火处理. 图7(a)为退火处理后得到的透射电镜照片, 损伤区位于800—1050 nm处, 大概宽度为200 nm, 最大射程大致为1050 nm, 损伤峰位于900 nm处, 其对应的损伤值为1.3 dpa, 原子含量为1.4%. 将图7(a)中蓝色区域进行放大观察, (b)为蓝色区域放大后得到的欠焦明场像, 图中出现了大量密集的白色斑点; (c)为蓝色区域放大后得到的正焦明场像, 此时白色斑点消失, 但可以观察到缺陷团簇和弗兰克位错环等缺陷; (d)为蓝色区域放大后得到的过焦明场像, 此时出现大量黑色斑点. 根据菲涅尔欠焦过焦可以判定这些斑点即为氦泡. 对氦泡进行分析发现, 氦泡集中分布在损伤峰区内, 最小尺寸为1 nm, 最大尺寸为6 nm, 小尺寸氦泡大多分布在靠近表面的区域, 大尺寸氦泡分布在氦原子含量峰值区. 氦泡的形成对空位、间隙原子等缺陷的移动起着阻碍作用, 使得缺陷恢复速率降低. $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线斜率最小, 主要是因为 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 这个注量产生了高浓度的He泡, 进一步阻碍缺陷的恢复.

在此温度区间, 随着辐照温度的升高, 相对吸收系数逐渐减小. 图6(b)中相同辐照温度下, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线的相对吸收系数变化随辐照温度的变化最小, 而 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线的相对吸收系数变化随辐照温度的变化最大. 因为Frenkel对的复合能只有0.22—1.6 eV, 高温下辐照引起大量Frenkel对等简单缺陷的复合, 导致损伤层内部缺陷浓度降低. 由于样品中缺陷能够吸收透射光, 降低透射光强度, 相应地增加了样品吸收系数. 因此, 缺陷浓度与吸收系数有着紧密的联系, 这就是为什么 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线对应的相对

吸收系数随辐照温度变化最小的原因. 由于样品吸收系数的增加引起拉曼光谱强度的降低, 所以相对吸收系数与相对拉曼光谱强度有着紧密的联系. 如图6(a)和(b)所示, 可以看出图6(b)与(a)相应的曲线变化规律——对应拉曼强度增加, 相对吸收系数降低.

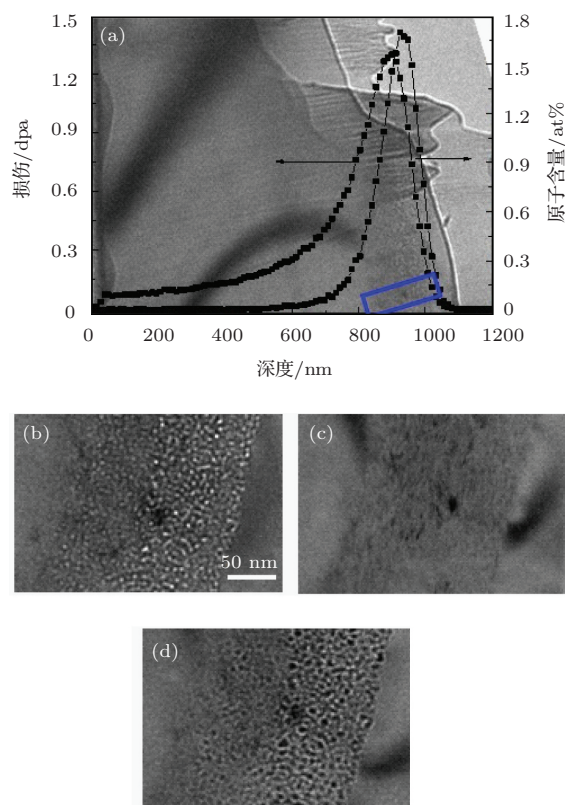


图7 (a) 氦离子辐照至RT下注量为 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的碳化硅样品经1000 °C退火半小时后透射电镜明场像; (b) 为蓝色损伤区域放大的氦泡欠焦明场像; (c) 为蓝色损伤区域放大的氦泡正焦明场像; (d) 为蓝色损伤区域放大的氦泡过焦明场像 ((b),(c),(d) 所采用标尺均为50 nm)

第II阶段 $450 \text{ °C} \leq T_a \leq 600 \text{ °C}$, 辐照温度不断升高, 相对拉曼强度也在不断增大. 在此辐照温度区间, $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线斜率大于之前温度区间的曲线斜率, 这是因为此时不但有Frenkel对的复合还有部分缺陷团簇恢复. 2.5×10^{16} 和 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 这两条曲线的斜率变化不大与之前温度区间曲线的斜率基本一致, 说明此时仍然存在He泡的阻碍作用. $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 这条曲线斜率大于之前温度区间的斜率, 接近 2.5×10^{16} 和 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 这两条曲线的斜率, 说明此温度区间缺陷恢复类型和速率与 2.5×10^{16} 和 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 的情况一致.

这一阶段, 相对吸收系数随着温度的升高不断降低, 符合拉曼强度变化规律.

第III阶段 $600\text{ }^\circ\text{C} \leq T_a \leq 750\text{ }^\circ\text{C}$, 辐照温度不断升高, 相对拉曼强度继续增加. 在此辐照温度区间, $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2}$ 这条曲线斜率与第II温度区间的曲线斜率基本一致, 说明此时与第II阶段发生复合的缺陷类型基本一致, 主要是Frenkel对和缺陷团簇. 而 2.5×10^{16} , 5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$ 这三条曲线的斜率基本保持一致, 均大于第II阶段相应曲线的斜率, 这是因为高温下氦泡开始聚集长大, 氦泡浓度减小, 对缺陷迁移阻碍本领降低, 缺陷迁移率增加, 从而增加了缺陷恢复概率, 减小了相对吸收系数.

4.2 相对拉曼强度、相对吸收系数与注量之间的变化关系

图8给出了不同温度下相对拉曼强度与注量、相对吸收系数与注量之间的变化关系.

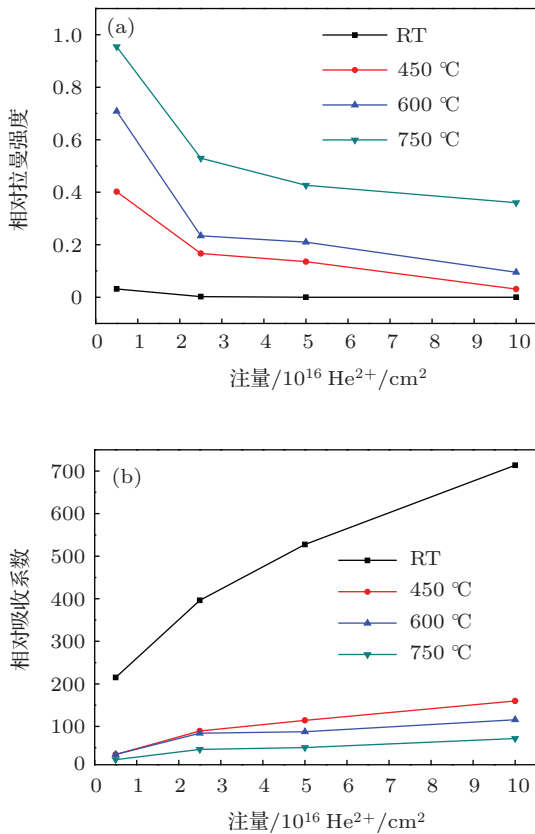


图8 辐照温度分别为RT, 450 °C, 600 °C和750 °C下 (a) 相对拉曼强度和 (b) 相对吸收系数与注量之间的变化关系

根据图8曲线的变化趋势, 以及不同注量下缺陷的演化过程大致分成了下面两个阶段.

第I阶段 $5 \times 10^{15}\text{ cm}^{-2} \leq n_a$ (注量) $\leq 2.5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$, 各条曲线的相对拉曼强度随着注量的不断增大而逐渐减小, $K_{750\text{ }^\circ\text{C}}$ (750 °C 这

条曲线对应的斜率) $> K_{600\text{ }^\circ\text{C}}$ (600 °C 这条曲线对应的斜率) $> K_{450\text{ }^\circ\text{C}}$ (450 °C 这条曲线对应的斜率) $> K_{\text{RT}}$ (RT 这条曲线对应的斜率), 这是因为在低注量下晶体会产生Frenkel对等简单缺陷, 温度越高缺陷恢复的速率越大, 其对应的相对拉曼强度变化速率越大.

此注量区间的相对吸收系数随着注量的增加不断增加, 相同注量下温度越高相对吸收系数越小, 并且 $K_{750\text{ }^\circ\text{C}} < K_{600\text{ }^\circ\text{C}} < K_{450\text{ }^\circ\text{C}} < K_{\text{RT}}$, 这与此区间相对拉曼强度的变化是相符合的.

第II阶段 $2.5 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2} \leq n_a \leq 1 \times 10^{17}\text{ cm}^{-2}$, 450, 600 和 750 °C 这三条曲线的斜率均比第I阶段减小, 但是 $K_{750\text{ }^\circ\text{C}} > K_{600\text{ }^\circ\text{C}} > K_{450\text{ }^\circ\text{C}} > K_{\text{RT}}$, 这是因为此注量区间产生了大量氦泡 [38], 氦泡的形成阻碍了简单缺陷的复合. 由于温度能够影响缺陷的迁移与恢复, 提高辐照温度能够促进缺陷的恢复, 因此相同注量下温度越高相对拉曼强度越大. 对于RT这条曲线在此注量区间相对拉曼强度已经达到饱和, 说明此时已经非晶化, 这与Weber [39] 的报道相符.

此注量区间相对拉曼强度随注量的变化可以很好的从相对吸收系数随注量的变化规律中得到解释, 如图8 (b) 所示.

4.3 与高温下硅离子辐照碳化硅结果相比较

为了研究氦离子与自离子辐照碳化硅, 高温下缺陷的产生和恢复情况. 我们探讨了相同损伤情况下, He 离子和 Si 离子辐照损伤随辐照温度的变化. 图9为Heliou等报道 [40] 的Si 离子辐照和本次试验 He 离子辐照造成相同损伤情况下 (大约 5 dpa) 的相对拉曼强度随辐照温度的变化规律.

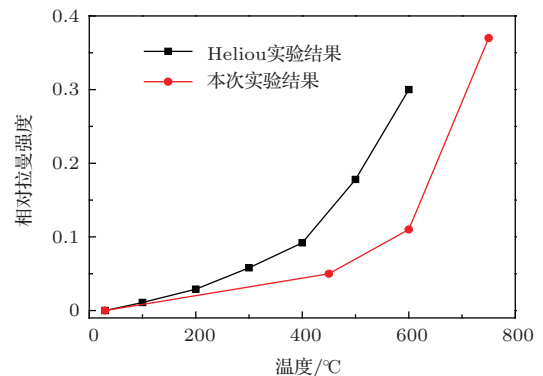


图9 Si 离子和 He 离子造成相同损伤情况下相对拉曼强度与辐照温度的关系

根据图9可以看出随着辐照温度的增加相对拉曼强度不断增加,但是相同温度下Si离子的曲线相对拉曼强度要大于He离子曲线所对应的相对拉曼强度,说明Si离子辐照要比He离子辐照在同样温度下缺陷容易恢复.这是因为He在该条件下辐照已经在材料内部形成了高密度的氦泡,氦泡影响了缺陷的迁移,导致缺陷在辐照过程中难以发生恢复.因此,氦离子辐照产生的缺陷要比硅离子辐照的难以恢复.该结果也进一步解释了低氦离子辐照剂量($\leq 5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$)与中等氦离子辐照剂量($\geq 2.5 \times 10^{15}/\text{cm}^2$),缺陷恢复速率不同的原因.

5 结 论

我们利用拉曼散射和UV分析方法对 He^{2+} 在450, 600和750 °C下辐照剂量分别为 5×10^{15} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 以及RT下辐照剂量为 1×10^{15} , 5×10^{15} , 1×10^{16} , 2.5×10^{16} , 5×10^{16} , 7.5×10^{16} 和 $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 的6H-SiC的光谱特征进行了研究.相同温度下随着注量的增加,碳化硅拉曼特征峰强度不断减小,吸收系数不断增大;相同注量下随着温度的升高,碳化硅拉曼特征峰强度逐渐恢复,吸收系数也在不断减小.两种分析方法的实验结果一致表明,He离子辐照产生的缺陷以及恢复与辐照剂量和温度有着直接关系. RT下辐照,当注量 $\geq 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时,晶体出现非晶化.高温下辐照,温度越高缺陷的迁移速率越大,当 $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2} \leq \text{注量} \leq 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时, Frenkel对等简单缺陷产生和恢复速率比较大;当 $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \leq \text{注量} \leq 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ 时,氦泡形成,氦泡的存在阻碍了Frenkel对、缺陷团簇等缺陷产生和恢复速率;当 $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2} \leq \text{注量} \leq 1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ 时,氦泡浓度变大,进一步阻碍缺陷的产生和恢复速率,温度越高氦泡浓度越低,缺陷的迁移速率逐渐变大,缺陷越容易恢复.实验结果与Heliou的结果进行对比,发现He离子辐照要比Si离子辐照在同样温度下缺陷难以恢复,说明了氦泡影响了缺陷的迁移,抑制了缺陷在辐照过程中的恢复.

致谢作者感谢兰州重离子加速器国家实验室ECR离子源320 kV高电荷态离子综合研究平台所有工作人员以及翟鹏飞在拉曼测试中给予的帮助.

参考文献

- [1] Zhang H H, Zhang C H, Li B S, Zhou L H, Yang Y T, Fu Y C 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3302 (in Chinese) [张洪华, 张崇宏, 李炳生, 周丽宏, 杨义涛, 付云翀 2009 物理学报 **58** 3302]
- [2] Xu C L, Zhang C H, Li B S, Zhang L Q, Yang Y T, Han L H, Jia X J 2011 *Nuclear Physica Review* **28** 209 (in Chinese) [徐超亮, 张崇宏, 李炳生, 张丽卿, 杨义涛, 韩录会, 贾秀军 2011 原子核物理评论 **28** 209]
- [3] Xu P S, Xie C K, Pan H B, Xu F Q 2004 *Chin. Phys.* **13** 2126
- [4] Qin X F, Wang F X, Liang Y, Fu G, Zhao Y M 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6390 (in Chinese) [秦希峰, 王凤翔, 梁毅, 付刚, 赵优美 2010 物理学报 **59** 6390]
- [5] Zhang C H, Sun Y M, Song Y 2007 *Nucl Instr and Meth B* **256** 243
- [6] Zhang Y, Zhang C H, Zhou L H 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4130 (in Chinese) [张勇, 张崇宏, 周丽宏 2010 物理学报 **59** 4130]
- [7] Edmond J A, Withrow S P, Kong H S, Davis R F 1986 *Mater. Res. Soc. Proc.* **51** 395
- [8] Heera V, Stoemenos J, Kogler R, Skorupa W 1995 *J. Appl. Phys.* **77** 2999
- [9] Beaufort M F, Pailloux F, Declémy A, Barbot J F 2003 *J. Appl. Phys.* **94** 7116
- [10] Zhang C H, Song Y, Yang Y T, Zhou C L, Wei L, Ma H J 2014 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **326** 345
- [11] Dong L, Sun G S, Yu J, Zheng L, Liu X F, Zhang F, Yan G G, Li X G, Wang Zh G, Yang F 2013 *Chin. Phys. Lett.* **30** 096105
- [12] Grisola J, de Mauduit B, Gimbert J, Billon Th, Ben Assayag G, Bourgerette C, Claverie A 1999 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **147** 62
- [13] Heera V, Stoemenos J, Kogler R, Voelskow M, Skorupa W 1999 *J. Appl. Phys.* **85** 1378
- [14] Persson P O A, Hultman L, Janson M S, Hallen A, Yakimova R, Pankin D, Skorupa W 2002 *J. Appl. Phys.* **92** 2501
- [15] Zhu W, Ruan Y F, Chen J, Ma P F, Wang P F, Huang L 2012 *Bulletin Of The Chinese Ceramic Society* **31** 386 (in Chinese) [祝威, 阮永丰, 陈敬, 马鹏飞, 王鹏飞, 黄丽 2012 硅酸盐通报 **31** 386]
- [16] Wang C, Zhang Y M, Zhang Y M 2007 *Chin. Phys.* **16** 1417
- [17] Cheng P, Zhang Y M, Zhang Y M, Guo H 2010 *Chin. Phys. B* **19** 097802
- [18] Snead L L, Zinkle S J 1995 *Mater. Res. Soc. Proc.* **373** 377
- [19] Zinkle S J, Snead L L 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **116** 92
- [20] Weber W J, Wang L M, Yu N, Hess N J 1998 *Mater. Sci. Eng. A* **253** 62
- [21] Wendler E, Heft A, Wesch W 1998 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **141** 105
- [22] Heera V, Kogler R, Skorupa W 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1999

- [23] Heft A, Wendler E, Heindl J, Bachmann T, Glaser E, Strunk H P, Wesch W 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **113** 239
- [24] Pacaud Y, Stoemenos J, Brauer G, Yankov R A, Heera V, Voelskow M, Kogler R, Skorupa W 1996 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **120** 177
- [25] Hofgen A, Heera V, Eichorn F, Skorupa W 1998 *J. Appl. Phys.* **84** 4769
- [26] Bus T, van Veen A, Shiryaev A, Fedorov A V, Schut H, Tichelaar F D, Sietsma J 2003 *Mater. Sci. Eng. B* **102** 269
- [27] Debelle A, Backman M, Thomé L, Nordlund K, Djurabekova F, Weber W J, Monnet I, Pakarinen O H, Garrido F, Paumier F 2014 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **326** 326
- [28] Helf A, Wendler E, Bachmann T, Glaser E, Wesch W 1995 *Mater. Eng. B* **29** 142
- [29] Helf A, Wendler E, Heindl J, Bachmann T, Glaser E, Strunk H P, Wesch W 1996 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **113** 239
- [30] Zhang H H, Zhang C H, Li B S, Han L H, Zhang Y 2010 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **268** 2318
- [31] Sorieul S, Costantini J M, Gosmain L, Thome L, Grob J J 2006 *J. Phys. Cons. Matter* **18** 5235
- [32] Wang X, Zhang Y W, Liu S Y, Zhao Z Q 2014 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **319** 55
- [33] Gao X, Sun G S, Li J M, Zhang Y X, Wang L, Zhao W S, Zeng Y P 2005 *Chin. Phys.* **14** 0599
- [34] Sorieul S, Kerbirou X, Costantini J M, Gosmain L, Calas G, Trautmann C 2012 *J. Phys. Cons. Matter* **24** 125801
- [35] Sorieul S, Costantini J M, Gosmain L, Thome L 2006 *J. Phys. Cons. Matter* **18** 8493
- [36] Li B S, Zhang C H, Zhang H H, Shibayama T, Yang Y T 2011 *Vacuum* **86** 452
- [37] Li M J 2003 *Ph. D. Dissertation* (Shandong University) (in Chinese) [李美江 2003 博士学位论文 (山东: 山东大学)]
- [38] Zhang C H, Donnelly S E, Vishnyakov V M, Evans J H, Shibayama T, Sun Y M 2004 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **218** 53
- [39] Weber WJ, Yu N 1997 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **191** 127
- [40] Heliou R, Brebner J L, Roorda S 2001 *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **175-177** 268

Spectra study of He-irradiation induced defects in 6H-SiC*

Du Yang-Yang¹⁾²⁾ Li Bing-Sheng¹⁾ Wang Zhi-Guang^{1)†} Sun Jian-Rong¹⁾ Yao Cun-Feng¹⁾
Chang Hai-Long¹⁾ Pang Li-Long¹⁾ Zhu Ya-Bin¹⁾ Cui Ming-Huan¹⁾²⁾ Zhang Hong-Peng¹⁾
Li Yuan-Fei¹⁾ Wang Ji¹⁾²⁾ Zhu Hui-Ping¹⁾²⁾ Song Peng¹⁾²⁾ Wang Dong¹⁾²⁾

1) (*Institute of Modern Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*)

2) (*University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

(Received 24 April 2014; revised manuscript received 5 June 2014)

Abstract

Specimens of 6H-SiC were irradiated by 300keV He ions at temperatures of RT, 450, 600 and 750 °C with fluences ranging from 1×10^{15} to 1×10^{17} cm⁻². Post-irradiation, virgin and irradiated 6H-SiC specimens are measured and studied by microscopic laser confocal Raman spectrometer and UV-visible transmission apparatus. Analyses of both experimental results shown that production and recovery of defects caused by irradiation are directly related to the fluences and temperatures. Amorphization of 6H-SiC irradiated at RT occurs, which is reflected by the disappearance of the Raman peaks and the saturation of the relative Raman intensity(simultaneously a strong Si-Si peak appears). Recovery of defects may exist in high-temperature irradiation, when helium bubbles do not exist, so that irradiation-induced defects can be easily recovered during irradiation process at elevated temperatures; but when helium bubbles are present, they can inhibit defects to recover, as shown in the trend of slopes of curves representing the relative Raman intensity and the relative absorption coefficients. This paper mainly focuses on the effects of helium bubbles on defect accumulation and recovery under the condition of high temperature irradiation, and then the comparison with the results of 6H-SiC irradiated by Si ions at elevated temperatures.

Keywords: 6H-SiC, helium bubbles, Raman scattering spectra, UV-visible transmittance spectra

PACS: 61.72.-y, 61.72.uj, 74.25.nd, 32.30.Jc

DOI: 10.7498/aps.63.216101

* Project supported by the National Basic Research Program of China (973 Program) (Grant No. 2010cB832902), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11005130, 11105190, 11475229, 91126011).

† Corresponding author. E-mail: zhgwang@impcas.ac.cn