

SiC 材料发光性能表征综述^{*}

蒋文丽 仇猛淋[†] 廖 斌 英敏菊

(北京师范大学核科学与技术学院, 100875, 北京)

摘要 本文从 SiC 材料发光性能表征方法出发, 介绍了光致发光、阴极荧光和离子激发发光三种光学测量方法. 不同发光表征技术适用研究材料不同的品质特征, 光致发光是一种无损检测, 阴极荧光对 SiC 外延层的位错缺陷具有更好的测量效果, 离子激发发光可以观测缺陷发光的原位信息. 发光变化与材料中的缺陷中心相关, 因而光学测量可以很好地反映材料内部特征. 通过不同光学测量方法研究 SiC 材料的发光性能, 为更好地拓展 SiC 发光应用奠定了重要基础.

关键词 碳化硅; 掺杂; 光学特性; 发光; 测量

中图分类号 O472+.3

DOI: 10.12202/j.0476-0301.2022205

1 SiC 发光基本性质

SiC 作为第三代半导体材料, 由于原子排列方式不同而具有多种不同的晶型结构, 最常见的有 4H-SiC、6H-SiC、3C-SiC 等, 因具有宽禁带、高热导率等优势, 在高温、高电压、强辐照等极端条件下具有很大的应用潜力^[1]; 但是 SiC 的间接带隙特性制约了其发光应用, 常需要对 SiC 进行掺杂以增强其特性. SiC 的掺杂以离子注入或原位掺杂方式为主, 引入的杂质离子以置换原子或间隙原子的形式在 SiC 中存在, 杂质使得 SiC 晶体载流子浓度改变, 在发光能谱上表现为发光峰的变化. 掺杂是目前制作 SiC 光学器件的主要方式.

SiC 的本征缺陷与其生长方式有关, 其生长方法, 从利用 Lely 法将高纯度的 SiC 粉体通过高温加热分解, 然后降温重结晶得到六方形的 SiC, 发展到物理气相传输法(physical vapor transport, PVT)^[2]. PVT 法使用子晶在高温高压下生长, 通过气体元素沉降实现晶体的生长, 实现了制备大尺寸高品质 SiC 的突破, 是目前制备 SiC 晶圆的主流方式. 除了 PVT 法, 化学气相沉积(chemical vapor deposition, CVD)法被用于制作 SiC 外延层, 通过将含 Si 气体和含 C 气体混合进反应器, 在反应室内高温热分解, 沉积在基底表面, 该方法生长速度快, 是当前工业制备 SiC 功率器件的主要方式. 在 SiC 生长过程中, 不可避免会混有空气中的 N 元素, N 的浓度可达 $10^{14} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 形成含有 N 杂质

的非故意掺杂 SiC, 根据低压化学气相沉积(low pressure chemistry vapor deposition, LPCVD)法生长的 SiC 测量的低温光致发光光谱^[3], 386 和 388 nm 处是与非故意掺杂杂质 N 相关的发光峰^[4-5]. 此外, 磁控溅射也被用于制备 SiC 薄膜^[6], 该方法属于物理气相沉积.

对本征 SiC 引入杂质可显著改善其发光特性, Kamiyama 等^[7]通过 N-Al, N-B 施主受主对共掺杂 4H-SiC、N-B 掺杂发黄橘色光, N-Al 共掺杂发出蓝绿色光, 将这 2 种发光组合起来, 制作出了可见光范围的白光 LED. 除了 LED 还可将 SiC 做成 F-P 腔(法布里-珀罗腔)多反射层发光器件, 实现 SiC 的尖峰窄带发光; 姚永昭^[8]基于等离子体化学气相沉积(plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD)制作出了多层薄膜结构的分布式布拉格反射器(distributed bragg reflector, DBR), 非晶碳化硅薄膜或非晶碳化硅 p-i 结为中间发光层, 夹在 2 个 DBR 之间, 通过调节不同反射层的厚度使 DBR 发射出不同波长的光, 成功制备了光致红(700 nm)、绿(540 nm)、蓝(500 nm)光致发光器件.

离子注入方法在器件制作中具有过程可重复, 且有注入离子浓度和注入温度可控的优势, 大量 SiC 器件均通过该方式制作, 离子注入后, 缺陷聚集成团簇, 需要高温退火. SiC 中有一个重要的本征缺陷——D₁ 发光中心, 通常在离子辐照高温退火后产生, 该缺陷在 1700℃ 高温退火下仍然可保持稳定, 对离子注入制作 SiC 器件的性能可能产生一定的影响, 因此对

^{*} 国家自然科学基金资助项目(11905010)

[†] 通信作者: 仇猛淋(1991—), 男, 讲师, 硕士生导师. 研究方向: 离子辐照及离子束分析. E-mail: 11112020052@bnu.edu.cn

收稿日期: 2022-06-11

D_1 发光中心的形成做出了大量模拟及发光测量, 曾提出 $Si_C(C_{Si})_2$ 、孤立 Si_C 反位、反位对、Si 空位等作为 D_1 的来源^[9-12]。

2 SiC 发光表征

发光测量是理解 SiC 基础性能, 研究其发光应用的重要手段。半导体材料的发光光谱中发光峰的减弱或增强, 峰位的移动, 发光峰的产生或消失, 这些变化均与其缺陷相关。常用的发光实验手段是光致发光 (photoluminescence, PL)、阴极荧光 (cathode luminescence, CL)、离子激发发光 (ion beam induced luminescence, IBIL) 等。SiC 样品在光子、电子或离子的照射下, 吸收能量, 样品中的电子获得能量被激发跃迁发光, 电子的激发跃迁与结构缺陷相关, 因此, 光谱包含了结构缺陷信息。PL 是利用单一波长的光照射样品, 是对光子的吸收过程; 与 PL 不同的是, CL 和 IBIL 利用电子或者离子入射样品, 使样品内部发生电离, 是电离激发的过程。CL 常采用 20 keV 低能电子, 其入射深度约 2.2 μm ^[13], 多用于 SiC 外延层表面缺陷分析; IBIL 使用离子入射, 离子入射样品能量损失快, 穿透深度也较小, 测量的深度较小; 掺 N 的 SiC 使用 2 MeV 注量为 $2.0 \times 10^{14} cm^{-2}$ N 离子注入, 然后在 1 000 $^{\circ}C$ Ar 气氛中退火 30 min, 注入深度可达到 1.5 μm ^[14], 相比 PL 只能测量被处理前后样品的光谱, CL 和 IBIL 可测量材料内的原位信息, 这种原位测量有利于理解缺陷的变化。

2.1 光致发光 (PL) PL 测量系统采用一定波长的激光作为激发源, 光子入射至样品, 样品中电子吸收光子能量而发生跃迁到达激发态, 留下空穴, 电子空穴对复合退激释放一定波长的光, 该波长与材料内部电子跃迁机制相关, 因而 PL 测量可以给出样品缺陷的信息。受 PL 激发波长的限制, PL 激发的发光中心其能量均小于使用的激发激光的能量。例如, 磁控溅射制作出的 SiC 薄膜, 具有一定纳米结构^[15], 对其进行电化学腐蚀后, 得到多孔 SiC, 使用的 260 nm 激光激发, 其 PL 能谱显示出腐蚀前后的 PL 发光中心在 376/392 nm, 且 PL 光谱还显示出了腐蚀后发光峰左移, 以及多孔 SiC 的发光强度大幅增强, 实现了 SiC 的紫外发光增强, 如图 1 所示。利用 PL 研究 SiC 掺杂的缺陷变化, 对于拓展其发光应用具有重要意义。使用 PL 测量掺 N 的 4H-SiC 中的 NcV_{Si} -缺陷, 发现其可以在室温下产生近红外光致发光^[14], 利用这一发光行为, 可制作成量子传感器件。

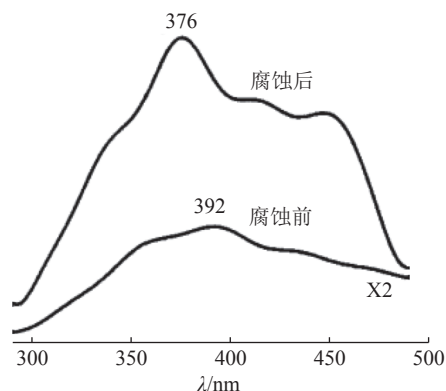


图 1 磁控溅射制备的 SiC 及电化学腐蚀后的 PL 光谱^[15]

影响 PL 发光的因素有很多: 1) 不同杂质浓度及杂质种类对发光峰的影响不同, Tanaka 等^[16]研究发现 B 掺杂 SiC 的发光峰随 B 的浓度的升高红移 (图 2)。2) SiC 不同退火温度和不同测量温度对 PL 测量的影响 (图 3)。对掺 N 的 n 型 4H-SiC, 随退火温度升高, 其发光强度在 1 000 $^{\circ}C$ 退火温度达到最大; 随退火温度升高, 高纯半绝缘 SiC 发光强度在 1 000 $^{\circ}C$ 达到最大, 后逐渐保持平稳; 不同测量温度对于掺 N 的 n 型 4H-SiC 和高纯半绝缘 SiC 的影响很小。

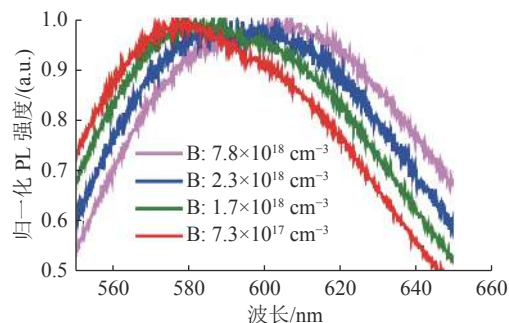


图 2 不同 B 掺杂浓度的归一化能谱^[16]

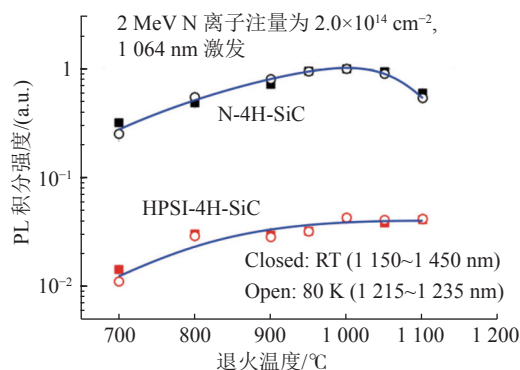


图 3 不同退火温度对 PL 发光强度的影响^[14]

2.2 阴极荧光 (CL) 阴极荧光发射电子, 通过电子的入射引起样品内部的电离, 使得外层电子被激发, 电子空穴的复合发出特征荧光光谱。相比 PL 测量, CL 使用的入射电子, 能量高于 PL 中使用的入射光子

能量,可测量的最低能量更低.因此 CL 测量的光谱波长范围更宽,在常见的表征方法——扫描电子显微镜(SEM)的应用中,就是利用发射电子来扫描样品,在研究成像的过程中,可同时测量发光光谱.

CL 在 SiC 的应用中,多用于分析基于不同衬底生长的 SiC 外延层的层错.利用 CL 研究 CVD 法生长的 n 型 4H-SiC 外延层的位错特性^[17],分析出了 530、480 nm 2 个发光峰分别来自于螺型位错和混合位错;Ottaviani 等^[18]使用 CL 技术研究了 n 型 4H-SiC,从图 4 可以看出,不同区域的 SiC 的发光略有不同,表明了 SiC 外延层生长缺陷浓度分布的不均匀性.利用 CL 还可以测量 SiC 器件制作中常出现的层错,4H-SiC 的背景 CL 光谱和层错处的 CL 光谱如图 5 所示(BG 代表背景, SF 是层错)^[19],分析出图 5 中 385 nm 峰与 SiC 的带边吸收相关,417 nm 处峰强是背景处的 4 倍,表明该发光峰是层错发光峰.

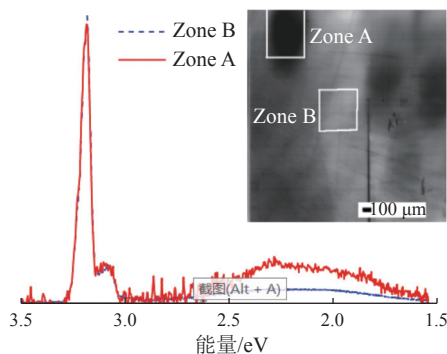


图 4 n 型 4H-SiC 在 77 K(电子束能量 20 kV)下的 CL 光谱^[18]

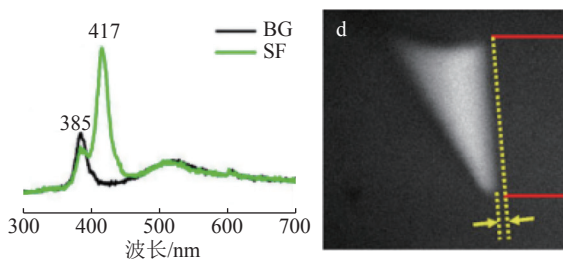


图 5 堆垛缺陷的 CL 能谱及 417 nm 处的 CL 图像^[19]

2.3 离子激发发光 (IBIL) IBIL 使用离子激发致发光,可以测量辐照过程中的发光随注量的演变.在 IBIL 实验中,温度、离子注量及不同入射离子和离子能量均可改变,通过控制单一变量,可以测量发光峰随不同条件的发光变化.国际上从 20 世纪 70 年代开始了 IBIL 加速器实验, Townsend 等^[20]利用 IBIL 研究了氯化钠晶体、二氧化硅、铈酸锂、掺钕钇铝石榴石晶体(Nd: YAG)、铅石等发光行为,发现 IBIL 的波长激发范围优于 PL 和 CL.目前国际各大离子束实验室

陆续开展了 IBIL 实验分析, Malo 等^[21]分别使用 IBIL 和 CL 研究了 CVD 法生长的 SiC 的原位测量,发现 SiC 在使用电子辐照时在 650 nm 处有一个发光峰,由 565 和 690 nm 2 个峰组成.使用 1 MeV 质子入射的 IBIL 光谱没有出现 650 nm 发光峰,造成这种现象的原因是 1 MeV 的质子穿透深度为 10 μm, 1.8 MeV 的电子穿透深度可达 3 000 μm.电离激发产生的光密度和 SiC 中吸收的光成正比,CL 使用电子入射产生的发光强度远远强于 IBIL 中使用质子.

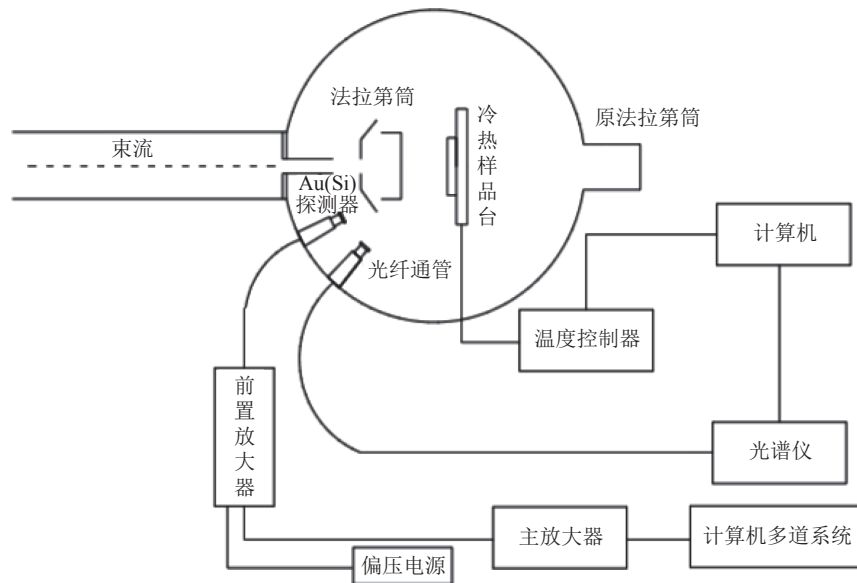
国内仅北京师范大学串列加速器实验室开展 IBIL 实验, IBIL 实验平台结构^[22]如图 6 所示.基于 GIC4117 串列加速器系统,搭配海洋光学 QE-PRO 光谱仪,分别建立了 IBIL 低能负离子系统和高低温 MeV 正离子 IBIL 系统.

1)低能负离子 IBIL 系统.虽然国际上大部分 IBIL 实验平台使用正离子注入,但正离子注入会造成电荷在半导体表面的积累,形成电势差并逐渐增大,正离子很难再进入,负离子可以对表面逸出的电子作为补充,使得电势差维持在正负几伏之间,低能负离子系统通过在加速器系统前注入器端搭建低能负离子 IBIL 系统平台,该设备负离子能量通常选用 20 keV,由 Cs 离子源、分析磁铁、光谱仪和样品架组成.利用该低能负离子平台测量了石英玻璃、偏铝酸锂、氟化锂等材料^[22-25].

2)高低温 MeV 正离子 IBIL 系统.在原有 IBIL 实验平台上,增加了 Instec 公司的高低温平台,可实现 -196~600℃ 范围内的精确温度调节,在该平台上,北京师范大学开展了一批材料的发光实验,如氧化锆、氧化锌、氟化锂等^[24-26].

Qiu 等^[27]在该平台上使用 2 MeV 质子激发发光分别研究了 100、150、200、250、300 K 温度下,掺 N 的 n 型 6H-SiC 的缺陷发光中心的原位信息,其 IBIL 能谱显示,发光强度随注量单调递减;100 K 时,比其他较高温度条件下多 1 个峰,峰位为 400~500 nm,被认为是 D₁ 发光中心;150 K 时,670 nm 处的发光峰通过高斯解谱,发现由 2 个发光峰组成,分别是 1.79、2.14 eV,这 2 个发光峰可能分别来自施主-深缺陷/导带-深缺陷跃迁和 Ti 相关的束缚激发,经过对 2 个发光峰的分析,发现当温度>150 K 时,2.14 eV 发光峰强度快速下降,随注量增加,这 2 个发光峰强度均降低.不同温度下,下降速度不同,在低温 100、150、200 K 下,下降速度缓慢;在高温 250、300 K 下,下降速度迅速,这与离子入射对 SiC 结构的损伤有关.

在 SiC 的发光测量方面, PL、IBIL、CL 都可用于

图6 北京师范大学 IBIL 实验平台^[22]

光学测量,但 PL 与 IBIL 和 CL 引起发光的原因不同: PL 发光,是吸收光子能量的过程,可测量缺陷发光中心; IBIL 和 CL 是由于电离使得电子跃迁激发,可测量原位发光信息;由于 IBIL 使用离子作为激发源,CL 使用电子作为激发源,入射深度有限,因此电离常发生在样品表面,测量结果也是反映表面缺陷,但 CL 测量的是表面的线缺陷和面缺陷,而 IBIL 测量的是点缺陷,如空位、置换原子等缺陷类型。相比 PL,CL 和 IBIL 测量的响应波长范围更宽,通常用于 SiC 生长外延层的缺陷测量。

3 总结和展望

目前 SiC 发光缺陷的测量取得了一定进展。

1) 不同的发光测量方法适用于研究不同缺陷类型,PL 和 IBIL 均适用于研究本征 SiC 及掺杂 SiC 引起的点缺陷,但 PL 只能对样品单独进行测量,无法实时观测注量累积效应; IBIL 和 CL 可以测量 SiC 样品在离子或电子辐照下随注量的演变信息; PL 测量时,样品吸收光子能量激发电子,对半导体材料无损伤,而 IBIL 和 CL 测量时由于使用的是离子和电子,在样品表面发生电离,能量沉积大,存在一定辐照损伤。

2) PL 使用激光激发,激发的光谱范围有限,而 CL 和 IBIL 由于入射离子能量高,可激发出的发光波长范围更大; CL 主要用于观察 SiC 外延层生长的层错缺陷,IBIL 是原位测量,可观测发光中心随离子注量的发光演变。此外,北京师范大学 IBIL 平台还可提供变温测量,光学测量为理解 SiC 缺陷提供了一种实验手段,对于未来研究 SiC 的光电应用、掺杂特性的分析提供一定帮助。

4 参考文献

- [1] SANKIN I, MERRETT J N, DRAPER W A, et al. A review of SiC power switch: achievements, difficulties and perspectives[J]. *Materials Science Forum*, 2004, 457/458/459/460: 1249
- [2] 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
- [3] 程萍. 非故意掺杂4H-SiC本征缺陷及退火特性研究[D]. 西安: 西安电子科技大学, 2010
- [4] 高欣, 孙国胜, 李晋闽, 等. 水平冷壁CVD生长4H-SiC同质外延膜的研究[J]. *半导体学报*, 2005, 26(5): 936
- [5] IVANOV V Y, GODLEWSKI M, KALABUKHOVA E N, et al. Photoluminescence and optically detected magnetic resonance investigations of wurtzite phase 4H-SiC[J]. *Optical Materials*, 2008, 30(5): 746
- [6] RAJAB S M, OLIVEIRA I C, MASSI M, et al. Effect of the thermal annealing on the electrical and physical properties of SiC thin films produced by RF magnetron sputtering[J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515(1): 170
- [7] KAMIYAMA S, IWAYA M, TAKEUCHI T, et al. Fluorescent SiC and its application to white light-emitting diodes[J]. *Journal of Semiconductors*, 2011, 32(1): 013004
- [8] 姚永昭. 基于PECVD工艺的硅基光致和电致发光器件研制[D]. 北京: 清华大学, 2004
- [9] STORASTA L, CARLSSON F H C, SRIDHARA S G, et al. Pseudodonor nature of the D₁ defect in 4H-SiC[J]. *Applied Physics Letters*, 2001, 78(1): 46
- [10] RAULS E, GERSTMANN U, PINHEIRO M V B, et al. A new model for the D₁-luminescence in 6H-SiC[J]. *Materials Science Forum*, 2005, 483/484/485: 465
- [11] EBERLEIN T A G, JONES R, ÖBERG S, et al. Density functional theory calculation of the D₁ optical center in

- SiC[J]. *Physical Review B*, 2006, 74(14): 144106
- [12] Pinheiro M V B, Rauls E, Gerstmann U, et al. Silicon vacancy annealing and D_1 luminescence in 6H-SiC[J]. *Physical Review B*, 2004, 70(24): 245204
- [13] ISHIKAWA Y, SUDO M, YAO Y Z, et al. Expansion of a single Shockley stacking fault in a 4H-SiC (11 $\bar{2}$ 0) epitaxial layer caused by electron beam irradiation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2018, 123(22): 225101
- [14] SHIN-ICHIRO S, TaKUMA N, YUTA A, et al. Formation of nitrogen-vacancy centers in 4H-SiC and their near infrared photoluminescence properties[J]. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126(8): 083105
- [15] 李玉国, 王强, 石礼伟, 等. 磁控溅射碳化硅膜的制备及其光致发光特性[J]. *半导体光电*, 2004, 25(6): 474
- [16] TANAKA D, LU W F, KAMIYAMA S, et al. Photoluminescence characterization of fluorescent sic with high boron and nitrogen concentrations[J]. *Materials Science Forum*, 2020, 1004: 265
- [17] 苗瑞霞, 张玉明, 汤晓燕, 等. 4H-SiC中基面位错发光特性研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(3): 037808
- [18] OTTAVIANI L, HIDALGO P, IDRISSE H, et al. Structural characterization of 6H- and 4H-SiC polytypes by means of cathodoluminescence and X-ray topography[J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2004, 16(2): S107
- [19] CHEN B, CHEN J, SEKIGUCHI T, et al. Electrical and optical properties of stacking faults in 4H-SiC devices[J]. *Journal of Electronic Materials*, 2010, 39(6): 684
- [20] TOWNSEND P D, CHANDLER P J, ZHANG L. Optical effects of ion implantation[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1994
- [21] MALO M, NAGATA S, TSUCHIYA B, et al. Radioluminescence for in situ materials characterization: first results on SiC for fusion applications[J]. *Fusion Engineering and Design*, 2011, 86(9/10/11): 2470
- [22] 仇猛淋. 离子激发发光方法及其在离子辐照效应中应用的研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2018
- [23] 褚莹洁, 仇猛淋, 胥密, 等. 低能氢负离子激发石英玻璃发光[J]. *中国表面工程*, 2017, 30(4): 14
- [24] WANG T S, WANG G F, QIU M L, et al. The origin of the 500 nm luminescence band related to oxygen vacancies in ZrO_2 [J]. *Journal of Luminescence*, 2021, 237: 118133
- [25] 仇猛淋, 赵国强, 王庭顺, 等. 不同离子辐照氟化锂材料时原位发光光谱测量分析[J]. *物理学报*, 2020, 69(10): 107801
- [26] 罗长维, 仇猛淋, 王广甫, 等. 利用离子激发发光研究 ZnO离子注入和退火处理的缺陷变化[J]. *物理学报*, 2020, 69(10): 102901
- [27] QIU M L, YIN P, WANG G F, et al. In situ luminescence measurement of 6H-SiC at low temperature[J]. *Chinese Physics B*, 2020, 29(4): 046106

Characterizing luminescent properties of SiC materials

JIANG Wenli QIU Menglin LIAO Bin YING Minju

(College of Nuclear Science and Technology, Beijing Normal University, 100875, Beijing, China)

Abstract In this paper, there are three optical measurement methods, photoluminescence, cathodoluminescence and ion-excited luminescence, are introduced based on the characterization methods of luminescence properties of SiC materials. Different luminescence characterization techniques are applicable for studying different quality characteristics, among which photoluminescence is a non-destructive test, cathodoluminescence has better measurement efficiency on dislocation defects of SiC epitaxial layer, ion excitation luminescence can detect the in-situ information of defect luminescence; the change of luminescence is related to the defect center in the material, so optical measurement can well reflect the interior features of the material. The luminescence properties of SiC materials were studied by different optical measurement methods, which laid an important foundation for better expanding the application of SiC luminescence.

Keywords SiC; dope; optical properties; luminescence; measurement

【责任编辑: 刘先勤】