

文章编号: 1007-4627(2011)02-0209-06

Kr 离子注入 SiC 的拉曼光谱研究*

徐超亮^{1,2}, 张崇宏¹, 李炳生¹, 张丽卿¹, 杨义涛^{1,2}, 韩录会^{1,2}, 贾秀军^{1,2}

(1 中国科学院近代物理研究所, 甘肃 兰州 730000;

2 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要: 应用拉曼光谱研究了 5 MeV Kr 离子(注量分别为 5×10^{13} , 2×10^{14} , 1×10^{15} ions/cm²)室温注入 6H-SiC 单晶及其高温退火处理后结构的变化。研究表明, 注入样品的拉曼光谱中不仅出现了 Si—C 振动的散射峰, 还产生了同核 Si—Si 键和 C—C 键散射峰。Si—C 散射峰强度随退火温度升高而增强, 当退火温度高达 1000 °C 时, 已接近未辐照 SiC 的散射峰强度。晶体 Si—Si 键散射峰强度随退火温度变化不大, 而非晶 Si—Si 键散射峰强度随退火温度的增加逐渐消失。相对拉曼强度(Relative Raman Intensity, 简称 RRI)随注量的增加逐渐减小并趋于饱和, 且不同退火温度样品的饱和注量不相同; RRI 随退火温度的增加逐渐升高, 这在低注量样品中表现得尤为明显。低、中、高 3 种注量样品的 RRI 随退火温度的增加从重合逐渐分离, 并且退火温度越高, 分离越大。

关键词: 6H-SiC; 离子注入; 拉曼光谱; 相对拉曼强度

中图分类号: O433.4; O472+.3; O77+4

文献标识码: A

1 引言

SiC 具有禁带宽度大、击穿电压高、热导率高、电子饱和漂移速度大和介电常数小等诸多特性, 在高温、高频和大功率半导体器件领域得到广泛应用, 被誉为有巨大前景的第三代半导体^[1-2]。在 SiC 器件工艺中, 由于杂质在 SiC 中的扩散系数很小, 通过热扩散工艺掺杂需要极高的温度(甚至高达 2000 °C^[3])。所以离子注入被认为是一种可行的掺杂工艺技术, 但是离子注入将不可避免地在 SiC 表面及其内部引入大量的缺陷, 使其性能受到很大的影响。所以注入后需要高温退火, 使受损的晶格得到一定程度的恢复。因此, 对离子注入后产生的缺陷与注量和退火温度关联性的研究对 SiC 器件的制造与应用具有重要的现实意义。

另一方面, 由于 SiC 优越的高温力学性能、高温化学惰性、低放射感生性和低中子俘获截面, 使 SiC 非常适合于在先进核反应堆和核废料处理等高温强辐射的苛刻环境中使用^[4-5]。在这种环境中,

原子核衰变或核嬗变将不可避免地在 SiC 材料中引入重惰性气体原子。所以对重惰性气体离子导致的缺陷的研究将有助于解决 SiC 材料在实际辐照环境中性能和结构变化的问题。

前人的大量工作都是关于较轻惰性气体离子(主要是 He)注入 SiC 后的气泡形成、缺陷扩散和注入 SiC 的尺度效应等展开的^[1-2, 5], 但是对重惰性气体离子注入 SiC 后的退火效应与缺陷演化方面却少有研究。相对于 He 注入, 重惰性气体离子注入将在材料中产生更多的原子离位损伤。所以, 本文以重惰性气体离子 Kr 辐照 SiC 实验为起点, 研究辐照后在不同退火温度下拉曼光谱中相关振动峰与相对拉曼强度的变化以及由此反映出的缺陷演化规律。

拉曼光谱是一种无损检测方法, 能够探测化学键及其应力变化。离子注入 SiC 后影响其 Si—C 键散射峰的位置和强度, 同时还会产生新的散射峰, 因而可以通过分析拉曼散射峰的位置、强度、宽度和移动等参数分析 SiC 的晶型、损伤变化。

* 收稿日期: 2010-09-07; 修改日期: 2010-10-24

* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10575124, 10979063)

作者简介: 徐超亮(1984—), 男(汉族), 内蒙古阿拉善盟人, 硕士研究生, 从事离子注入与材料改性研究;

E-mail: chaoliangxu@impcas.ac.cn

2 实验过程

实验样品为研究级别的单晶 6H-SiC(由美国 CREE 公司生产),厚度为 0.267 mm, n 型 N 掺杂,表面位于(0001)晶面。Kr 离子($^{84}\text{Kr}^{19+}$)注入实验是在兰州重离子加速器国家实验室 ECR 离子源 320 KV 高压平台上完成的。注入离子的能量为 5 MeV,离子束流强为 3.7 μA ,真空度优于 8×10^{-4} Pa,室温注入,注量分别为 5×10^{13} , 2×10^{14} 和 1×10^{15} ions/cm²。用蒙特卡罗模拟程序 SRIM2006^[6]模拟,取 SiC 的密度为 3.21 g/cm³,C 和 Si 的临界离位阈能分别为 20 和 35 eV^[7-8],得到对应的离位损伤峰值分别为 0.08, 0.32 和 1.5 dpa(displacement per atom),Kr 原子百分浓度峰值分别为 0.0011%, 0.0043% 和 0.022%,最大损伤峰距表面 1600 nm,离子浓度分布峰值距表面 1800 nm。图 1 给出了 SRIM2006 给出的在 SiC 中注入 2×10^{14} ions/cm² 后 Kr 原子浓度与损伤随深度的分布。注入后样品在真空中退火处理,将每种样品切为 4 小块,其中 3 块在 500, 700, 1000 $^{\circ}\text{C}$ 中退火,退火时间为 60 min,真空度优于 1×10^{-3} Pa。

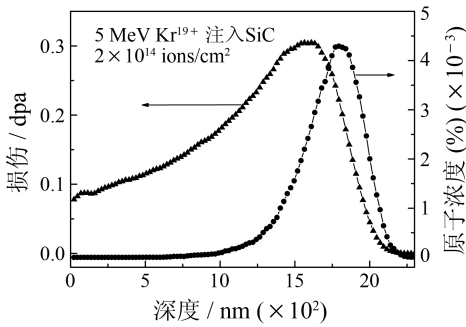


图 1 SRIM2006 模拟得到的 SiC 中注入 5 MeV 2×10^{14} ions/cm² 后损伤与 Kr 原子浓度随深度的分布

拉曼散射分析是在中国科学院苏州纳米技术和纳米仿生研究所分析测试平台完成的,所用仪器为 HR-800 共聚焦拉曼光谱仪,实验配置为背向散射,激光功率为 10 mW,激发波长为 633 nm,光斑尺寸小于 2 μm ,光谱分辨率为 0.65 cm^{-1} ,测量范围为 100—1800 cm^{-1} 。

3 实验结果与分析

3.1 拉曼光谱各个峰随退火温度的变化

图 2 给出了未辐照 SiC 和 SiC 中注入 2×10^{14}

ions/cm² 后的拉曼光谱图。6H-SiC 属于 C_{6v} 对称的纤锌矿结构,其拉曼振动模式为 A₁(主轴振动)、E₁ 和 E₂(二次简并振动)^[9]。表 1 给出了未辐照 6H-SiC 中测得的拉曼散射峰及其对应的振动模式,各振动模式所对应的拉曼散射峰已在图 2 中标出。

表 1 6H-SiC 中测得的拉曼散射峰及其对应的振动模式

拉曼散射峰/cm ⁻¹	振动模式
149	2E ₂ , 横向声学模(TA)
266	E ₂ , 横向声学模(TA)
505	2A ₁ , 纵向声学模(LA)
767	E ₂ , 横向光学模(TO)
789	E ₁ , 横向光学模(TO)
966	A ₁ , 纵向光学模(LO)

从图 2 中可以看出,注入未退火样品的 2E₂(TA), E₂(TA), 2A₁(LA) 已经完全消失, E₁(TO) 和 E₂(TO) 完全重叠,并和 A₁(LO) 一样,只呈现出一个较宽的拉曼带;而在 200, 260, 540 和 600 cm^{-1} 处显现出 4 个新的峰(根据前人的研究结果,

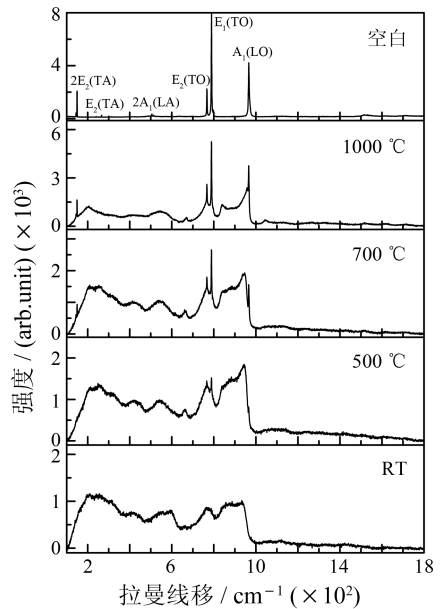


图 2 空白 SiC 和室温下注量为 2×10^{14} ions/cm² 的 SiC 样品退火后的拉曼光谱图
退火温度分别为:未退火(RT), 500, 700 和 1000 $^{\circ}\text{C}$ 。

拉曼线移为 200, 260, 540 和 600 cm^{-1} 的散射峰分别为晶体 Si(TA)、非晶 Si(LA+LO)、晶体 Si(TO) 和无序 SiC 的散射峰^[10-13]),这说明室温注

入后原本的晶体 SiC 结构已经发生变化; C—Si 键部分被打断, 发生分解, 产生了同核 Si—Si 键振动, SiC 无序度增大。随着增加退火温度(从 500 °C 至 700 °C), 拉曼线移为 200, 260 和 540 cm^{-1} 的散射峰基本没变化, 而 600 cm^{-1} 的散射峰消失; 同时原本消失的 $2E_2$ (TA), E_1 (TO), E_2 (TO) 和 A_1 (LO) 的振动峰重新出现。这是由于在高温退火过程中, 原本注入产生的缺陷(间隙原子, 空位等点缺陷)迁移率增加, 点缺陷的移动将导致自身的湮灭或成簇; 原本离位的 Si, C 原子经扩散、复合和演化逐渐归位, 导致局域缺陷密度降低和非晶区的外延再结晶, 直接使区域无序度降低。这与 Zhang 等^[7] 和 Weber 等^[14] 得出的结论一致。在 1000 °C 退火时, 晶体 Si—Si 键散射峰(200 和 540 cm^{-1})无变化, 而非晶 Si—Si 键散射峰(260 cm^{-1})消失; TO 和 LO 振动模所对应的峰已接近未辐照样品的散射峰, 表明大多数缺陷已恢复, 但由于存在一些稳定缺陷, 导致拉曼强度仍然小于空白样品值。在图 3 的二阶拉曼谱中可以发现, 随着退火温度的增加, 1420 cm^{-1} (C—C 振动峰^[15]) 的散射峰强度逐渐减

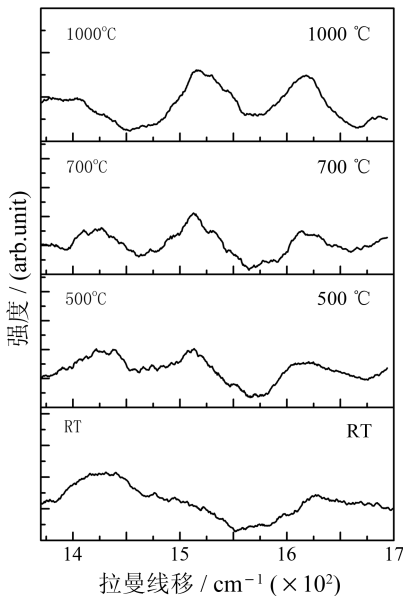


图 3 注量为 2×10^{14} ions/ cm^2 的 SiC 样品退火后的拉曼光谱图

退火温度分别为: 未退火(RT), 500, 700 和 1000 °C。

弱, 而 1516 和 1614 cm^{-1} (晶体 SiC 的二阶散射峰^[16]) 的散射峰强度逐渐增强。这说明, 重离子辐照 SiC 导致 Si—C 键断裂, 产生了同核的 C—C 键振动, 而 1000 °C 退火可以将辐照产生的 C—C 键逐

步消除, 并使损伤晶体结构得到很大程度的恢复。

离子辐照晶体 SiC 的拉曼光谱在 Si—C 振动区 (600—1000 cm^{-1}), Si—Si 振动区 (100—600 cm^{-1}), C—C 振动区 (1000—1600 cm^{-1}) 中出现了许多新的振动带, 产生同核的 Si—Si 键和 C—C 键振动。对于 Si—Si 振动, 这主要是由于离子注入导致的晶格原子替代, 形成了新的四面体结构^[17]; 对于 C—C 振动主要是 C 间隙子和 C 原子的反位缺陷的积累造成的^[10, 18]。在 Si—Si 振动带内, 随退火温度的升高至 1000 °C, 非晶 Si—Si 振动峰 (260 cm^{-1}) 逐渐消失, 而晶体 Si—Si 振动峰 (200 和 540 cm^{-1}) 却没有变化, 这说明离子注入 SiC 后产生的非晶 Si—Si 键振动经退火作用可以消除, 而晶体 Si—Si 键振动则比较稳定, 在 1000 °C 时还无法消除。但是 Feng 等^[3] 的研究表明, 晶体 Si—Si 振动在 1550 °C 退火后是可以消除的^[3]。在 C—C 振动带内, 位于 1420 cm^{-1} 的散射峰为 C 原子 sp^2 振动的 D 带^[19-20]。Sorieul 等^[10] 认为 D 带常在无序结构中观察到, 所以 1420 cm^{-1} 散射峰的出现说明 SiC 晶体中产生了无序的 C—C 键。不过在图 2 中 C—C 振动并不明显, 只能在图 3 的二阶拉曼光谱中观察到。事实上, 离子辐照 SiC 样品后所产生的缺陷中, 由于 C 的迁移能最小, Si 的相对较大 (C 间隙子的迁移能为 1.29 eV, C 空位的迁移能为 2.61 eV, Si 间隙子迁移能为 4.12 eV, Si 空位迁移能为 2.72 eV^[21]), C 的子晶格的恢复相对比较容易, 故在拉曼光谱中 C—C 振动比较弱。

3.2 相对拉曼强度

图 4 给出了相对拉曼强度 (Relative Raman Intensity, 简称 RRI) 随注量 (损伤) 的变化曲线。相对拉曼强度是注入样品中某一散射峰的拉曼强度与未辐照样品中相对应峰拉曼强度的比值。本实验选取比较明显的 767, 789 和 966 cm^{-1} 3 个峰并取平均, 其中, 点 (0, 1) 表示未辐照 SiC 的相对拉曼强度。

由图 4 可以看出, 注入未退火样品的 RRI 值在最低注量时就几乎为零, 并且随注量的增加无明显变化, 已趋于饱和; 500 和 700 °C 退火样品的 RRI 值随注量的增加同样逐渐减小, 并趋于饱和; 而在 1000 °C 退火样品中, RRI 值随注量增加同样单调递减, 但并未趋于饱和, 还有一定的下降空间; 不过通过拟合, 可计算出 RRI 值最终饱和值为 0.34。

所以, 相对拉曼强度随注量的增加逐渐趋于饱和, 且不同退火温度样品的饱和注量不相同; 随退火温度的升高, 饱和注量逐渐增加。高温注入时随注入温度的增加, 相对拉曼强度值同样随注入温度而改变, 这说明高温注入和室温注入后再退火对缺陷的恢复有相同的作用。但是通过对比 Heliou 等^[22]得出的 RRI 饱和值与本实验得出的 RRI 饱和值(图 5)可以看出, 虽然 Heliou 在室温注入得出的 RRI 饱和值和本实验中得出的饱和值相同, 但是 Heliou 在 500 和 600 °C 注入得出的 RRI 饱和值大于室温注入后 500 和 700 °C 退火的 RRI 饱和值。这是由于在高温辐照瞬时产生的缺陷在高温作用下更容易扩散, 很容易被捕获而复合湮灭^[23, 25]。这种即时损伤恢复能有效地降低辐照损伤的产生、积累或增强了辐照损伤的恢复, 减少一些稳定缺陷的形成; 而室温注入后退火, 虽然增强了缺陷的恢复与演化, 但是由于退火时间有限或形成了一些稳定缺陷, 恢复不充分。

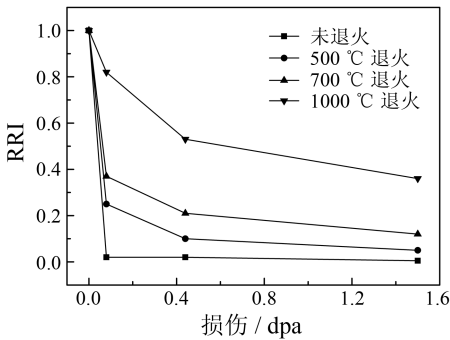


图 4 室温注入 Kr 离子的 SiC 样品在不同温度退火后, RRI 随注量(损伤)的变化曲线 (0, 1) 为空白样品的 RRI。

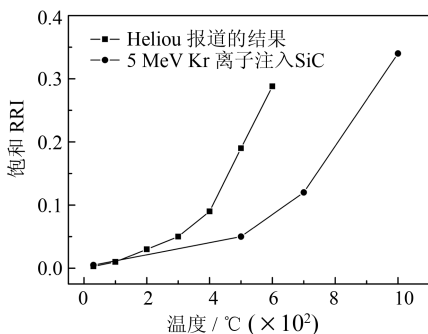


图 5 5 MeV Kr 离子注入 SiC 后得出的饱和 RRI 值与 Heliou 报道的饱和 RRI 值对比图

火温度的变化曲线。由图中可以看到, 在室温注入未退火样品中, 3 种注量样品的 RRI 都接近于零, 不因注量的差异出现较大变化; 随着退火温度增加, 相对拉曼强度值逐渐增加, 且在低注量样品中增加得更明显。高温退火后, 3 种注量样品的 RRI 从重合(RRI 值接近零)逐渐分离, 并且退火温度越高, 分离越大。这说明退火对样品中缺陷的影响与离子注量紧密相关; 注量越低, 退火对样品的恢复作用越明显。1000 °C 退火时, 由于在升温过程中缺陷的复合演化, 形成大量的 Kr-空位复合缺陷, 这些 Kr-空位复合缺陷将在 1000 °C 发生热分解, 在远离表面处将演化成复合缺陷簇; 所以退火温度升高到 1000 °C 时, RRI 仍然和单晶 SiC 有差距。高注量产生更多的复合缺陷, 故其 RRI 处于最低的水平。

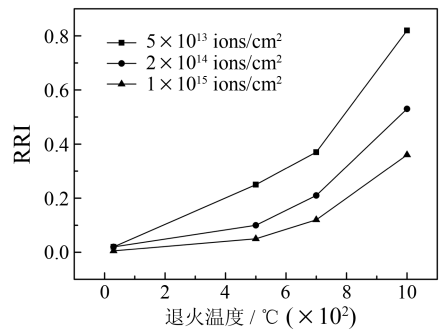


图 6 注入 SiC 样品的 RRI 随退火温度的变化

4 结论

应用拉曼光谱研究室温下 5 MeV Kr 离子注入 6H-SiC 单晶及其高温退火后结构的变化。研究表明, 拉曼光谱中除了 Si—C 振动的散射峰, 还出现了同核 Si—Si 键和 C—C 键散射峰, 这说明 SiC 晶体结构已遭到破坏。Si—C 散射峰随退火温度升高而增强, 这说明退火可以降低离子注入 SiC 造成的损伤; 晶体 Si—Si 键散射峰随退火温度增加变化不大, 而非晶 Si—Si 键散射峰随退火温度增加逐渐消失, 说明晶体 Si—Si 振动比较稳定, 退火至 1000 °C 仍难以消除, 而非晶 Si—Si 振动通过退火容易消除。相对拉曼强度随注量的增加逐渐减小并趋于饱和, 且不同退火温度样品的饱和注量不相同; 随退火温度的增加逐渐升高, 这在低注量样品中表现得尤为明显。低、中、高 3 种注量样品的 RRI 从重合(RRI 值接近零)逐渐分离, 并且退火温度越高, 分离越大。这说明退火对样品中缺陷的影响与离子注

图 6 给出了不同注量样品的相对拉曼强度随退

量紧密相关;注量越低,退火对样品的恢复作用越明显。

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 实验平台运行组人员在辐照实验中的帮助,以及中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所测试分析平台在拉曼光谱测试方面提供的服务。

参考文献 (References):

- [1] Zhang Honghua, Zhang Chonghong, Li Bingsheng, *et al.* Acta Phys Sin, 2009, **58**(5): 3302(in Chinese).
(张洪华, 张崇宏, 李炳生, 等. 物理学报, 2009, **58**(5): 3302.)
- [2] Katoh Y, Kishimoto H, Kohyama H. Journal of Nuclear Materials, 2002, **307—311**: 1221.
- [3] Feng Z C, Lien S C, Zhao J H, *et al.* Thin Solid Films, 2008, **516**: 5217.
- [4] Zhang C H, Sun Y M, Song Y, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2007, **B256**: 243.
- [5] Zhang Yong, Zhang Chonghong, Zhou Lihong, *et al.* Acta Phys Sin, 2010, **59**(6): 4130(in Chinese).
(张勇, 张崇宏, 周丽宏, 等. 物理学报, 2010, **59**(6): 4130.)
- [6] Biersack J P, Haggmark L G. Nucl Instr and Meth, 1980, **174**: 257.
- [7] Zhang Y, Gao F, Jiang W, *et al.* J Physical Review, 2004, **B70**(12): 125203.
- [8] Kerbiriou X, Costantini J M, Sauzay M, *et al.* Journal of Applied Physics, 2009, **105**: 073513.
- [9] Nakashima S, Harima H. Phys Stat Sol (a), 1997, **162**: 39.
- [10] Sorieul S, Costantini J M, Gosmain L, *et al.* Journal of Physics, 2006, **18**: 5235.
- [11] Zwick A, Carles R. Physical Review, 1993, **B48**(9): 6024.
- [12] Bolse W, Conrad J, Rödle T, *et al.* Surface and Coatings Technology, 1995, **74—75**: 927.
- [13] Temple P, Hathaway C E. Physical Review, 1973, **B7**: 3685.
- [14] Weber W J, Jiang W, Thevuthasan S. Nucl Instr and Meth, 2000, **B166—167**: 410.
- [15] Hobert H, Dunken H, Menzel R, *et al.* Journal of Non-Crystalline Solids, 1997, **220**: 187.
- [16] Burton J C, Sun L, Long F H, *et al.* Physical Review, 1999, **B59**: 7282.
- [17] Musumecil P, Roccaforte F, Reitano R. Europhys Lett, 2001, **55**(5): 674.
- [18] Mattausch A, Bockstedte M, Pankratov O. Physical Review, 2004, **B70**(23): 235211.
- [19] Shroder R E, Nemanich R J. Physics Review, 1990, **B41**: 3738.
- [20] Merkulov V I, Lannin J S, Munro C H, *et al.* Physical Review Letters, 1997, **78**: 4869.
- [21] Huang H, Ghoniem N M, Wong J K, *et al.* Modell Simu Mater Sci Eng, 1995, **3**: 615.
- [22] Heliou R, Brebner J L, Roorda S. Nucl Instr and Meth, 2001, **B175—177**: 268.
- [23] Perichaud I, Yakimov E, Martinuzzi S, *et al.* Journal of Applied Physics, 2001, **90**: 2806.
- [24] Williams J S, Conway M J, Wong-Leung J, *et al.* Applied Physics Letters, 1999, **75**: 2424.
- [25] Zhou L H, Zhang C H, Yang Y T, *et al.* Nucl Instr and Meth, 2009, **B267**: 58.

Raman Spectroscopy Study of Kr-implanted Silicon Carbide*

XU Chao-liang^{1, 2, 1)}, ZHANG Chong-hong¹, LI Bing-sheng¹, ZHANG Li-qing¹, YANG Yi-tao^{1, 2},
HAN Lu-hui^{1, 2}, JIA Xiu-jun^{1, 2}

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

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

Abstract: Raman spectroscopy was used to study the structure changes of 6H-SiC single crystal implanted with 5 MeV Kr (Krypton) at room temperature and subsequently annealed at high temperature. The Raman spectrum of the implanted SiC displays not only Si—C bonds vibration peaks, but also homonuclear Si—Si and C—C bond vibration peaks. Si—C bond vibration peaks gradually strengthen with increasing

* Received date: 7 Sep. 2010; Revised date: 24 Oct. 2010

* Foundation item: National Natural Science Foundation of China(10575124 and 10979063)

1) E-mail: chaoliangxu@impcas.ac.cn

temperature. When annealing at 1000 °C, the peak intensity of Raman spectrum is close to that of virgin specimen. It is found that crystal Si—Si bond vibration peaks do not change when annealing, but amorphous Si—Si bond vibration peaks disappear with increasing annealing temperature. The Relative Raman Intensity (RRI) values decrease with increasing fluence and tend to saturate, but the saturation fluences is different for various anneal temperature. The RRI values increases with raising annealing temperature, which is more obvious in low implanted specimens. At the same time, the RRI values separate gradually with increasing temperature and this phenomenon is strengthened by annealing temperature.

Key words: 6H-SiC, ion-implantation, Raman spectrum, Relative Raman Intensity