

文章编号:1672-3961(2011)02-0126-04

碳化硅晶体的可见近红外透射光谱分析

于元勋¹, 连洁^{2*}, 官文栋¹, 王公堂³, 李娟⁴, 徐现刚⁴

(1. 齐鲁师范学院物理系, 山东 济南 250013; 2. 山东大学信息科学与工程学院, 山东 济南 250100;
3. 山东师范大学物理与电子科学学院, 山东 济南 250014; 4. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 山东 济南 250100)

摘要:利用紫外可见分光光度计和红外光谱测量系统,在室温下分别测量了本征和掺氮6H—SiC单晶的可见和近红外透射光谱。由光谱分析可知,6H—SiC单晶在可见及近红外区是透明的,而掺氮导致SiC单晶在可见和近红外区都有吸收,掺杂还使得带隙变窄。利用透射光谱,得到6H—SiC单晶在可见和近红外区的色散关系曲线和色散方程。此外,对掺氮SiC晶体透射光谱的分析表明,在625 nm处的吸收对应自由电子从氮原子引入的导带尾的低能级到更高能级的跃迁,在2 500 nm附近的透射率下降是由自由载流子吸收引起的。

关键词:6H—SiC晶体;透射光谱;光学性质

中图分类号:O46 **文献标志码:**A

Analysis of transmission spectra of 6H—SiC crystal in the visible and near infrared range

YU Yuan-xun¹, LIAN Jie^{2*}, GUAN Wen-li¹, WANG Gong-tang³, LI Juan⁴, XU Xian-gang⁴

(1. Department of Physics, Qilu Normal University, Jinan 250013, China;
2. School of Information Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;
3. College of Physics and Electronics, Shandong Normal University, Jinan 250014, China;
4. State Key Laboratory of Crystal Materials, Shandong University, Jinan 250100, China)

Abstract: Transmission spectra of intrinsic and N doped 6H—SiC crystals in the visible and near infrared range were measured by using the UV-Vis spectrophotometer and infrared spectrum measurement system. Optical transmission spectra demonstrated that the 6H—SiC single crystal was transparent for visible and near infrared radiation. Compared with the 6H—SiC single crystal, it was also observed that nitrogen doping could make the band-gap narrower, and the optical absorption of N doped SiC appeared in the visible and near infrared range. Also, dispersion curves were obtained by the transmission spectra, and the refractive indices were analyzed using the dispersion equation in the transparent region. In addition, spectra analysis showed that the absorption at 625 nm corresponded to the free electron transition from the low energy level of band tailing induced by N doping to the high energy level in the conduction band, and the absorption of free carrier resulted in low transmission around 2 500 nm for nitrogen doped crystal.

Key words: 6H—SiC; transmission spectra; optical property

0 引言

作为第三代半导体,SiC单晶受到人们的极大关注。它具有带隙宽、抗电压击穿能力强、热导率

高、饱和电子迁移率高、化学稳定性好等优良品质^[1]。与前两代半导体材料(硅及砷化镓)相比,SiC晶体有很大的优势,既适合制备高功率、高频率、耐高温以及耐辐照的电子器件,又可制作蓝、绿光和紫外光的发光器件和光探测器件^[2],以SiC为基的

收稿日期:2010-06-30

基金项目:山东大学晶体材料国家重点实验室开放课题资助项目(KF0703);山东省高等学校科技计划资助项目(J10LA52)

作者简介:于元勋(1964—),男,山东莱州人,副教授,硕士,主要研究方向为光电材料. E-mail:yuyuanxun@163.com

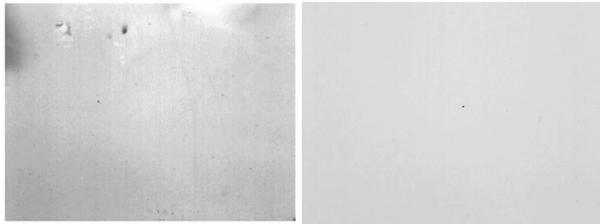
* 通讯作者:连洁(1964—),女,安徽阜阳人,教授,博士,主要研究方向为光电材料与器件. E-mail:lianjie@sdu.edu.cn

光电子器件将在军事及民用两方面发挥巨大作用^[3-5]。

SiC 晶体具有多型结构^[6], 大约有 200 多个构型, 其中只有 3C、15R、6H、4H 和 2H 五种较为常见。随着晶体生长技术和检测技术的进步^[7-8], 6H—SiC 已达到商用水平, 人们对其化学、热学、电学以及可见光区的光学性质有了逐渐深入和广泛的研究^[9-10]。但目前涉及到 SiC 近红外区性质的研究较少。本研究对国产的 6H—SiC 本征和掺氮单晶的可见及近红外区的透射谱进行了深入的研究, 分析了掺杂原子在可见和近红外光区的吸收机理, 利用透射谱计算了本征单晶在可见近红外区的折射率, 给出了色散方程, 所得数据与椭偏光谱法测量数据符合较好。

1 实验

本研究所用的本征和掺氮 6H—SiC 单晶由山东大学晶体材料国家重点实验室提供^[11], 样品为垂直 [0001] 方向切割的晶片, 双面抛光, 厚度为 0.4 mm。本征样品无色透明, 掺氮样品呈绿色, 透明度逊于本征样品, 掺杂浓度为 10^{18} cm^{-3} 。测量前利用 HF 对两样品进行清洗, 去除表面氧化物。通过光学显微镜观察两样品, 并拍得照片如图 1 所示, 两样品生长良好、缺陷较少, 有研究价值。



(a) 本征样品 (b) 掺氮样品

图 1 两 SiC 样品的光学显微镜照片

Fig. 1 The optical microscope photos of SiC

两样品的红外透射谱由自行组建的红外光谱测量系统测得, 该系统结构框图如下:

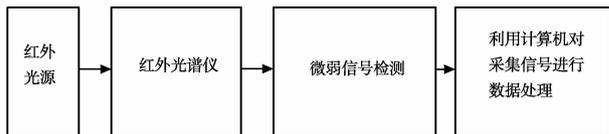


图 2 红外测量系统结构框图

Fig. 2 Frame chart of infrared measurement system

通过改变样品位置和外光路的设计, 该系统既可测量样品的红外透射谱, 也可测试样品的红外反射谱, 有关该系统详细研究将后续报道。

利用 TU-1901 紫外可见分光光度计测量了两样品在紫外和可见光的透射谱, 该仪器的参数为: 波长范围, 190 nm ~ 900 nm; 波长精度, $\pm 0.3 \text{ nm}$; 波

长重复性, 0.1 nm; 光束沿晶体光轴入射。

2 结果与分析

2.1 6H—SiC 可见光区的光学性质

图 3 给出了本征和掺氮 6H—SiC 晶体在可见光区的透射谱, 由图 3 可知, 本征样品在波长大于 400 nm 的光谱范围内是透明的, 而对小于此波长的辐射强烈吸收。从透射率曲线的陡直部分与波长轴的交点, 确定吸收边的位置, 即 6H—SiC 单晶的吸收边的位置为 400 nm (3.1 eV), 此结果与参考文献 [12] 的数据符合很好。由图 3 还可看到, 掺氮样品的透射谱呈现振荡形式: 在透射谱 a 区吸收边的位置为 406 nm (3.05 eV), 与本征样品比较, 吸收边红移, 此位置对应临界点的最高价带到临界点的最低导带的间接跃迁; 6H—SiC 单晶掺氮后, 杂质在导带边形成施主能级, 电子从价带到该能级的跃迁吸收对应了透射谱 b 区; 在透射谱 c 区, 透射率明显下降, 在 625 nm (1.98 eV) 处达最低, 对应掺氮样品在该波长的强烈吸收。根据色度学中的补色律原理, 若一物体只吸收一种色光, 而允许其余色光透过, 则该物体将呈现这种色光的补色, 因此掺氮样品在 625 nm (红色) 处的吸收导致样品呈现绿颜色。此外, 该吸收的强弱与掺氮的浓度密切相关, 一般在重掺杂情况下 ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) 才表现出来^[12], 然而该吸收的内在机制至今仍不清楚, Stiasny 等认为 625 nm 处吸收与掺氮引入的带隙中缺陷态有关^[13]; 而 Limpijumngong 和 Sridhara 则认为该吸收是电子从氮引入的施主能级被激发到导带中更高能级所致^[14-15]。我们的看法与 P. J. Wellmann^[16] 一致, 即, 随着掺杂浓度提高, 氮原子引入导带边的浅施主能带相互叠加, 逐渐演变成导带尾, 自由电子从导带尾的能带到导带中更高能带的跃迁引起吸收, 而该跃迁的终态与氮掺杂引入的态密度增加形成的法诺共振有关。

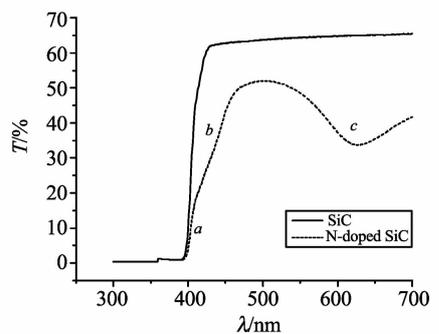


图 3 本征和掺氮 6H—SiC 晶体的可见光区透射谱

Fig. 3 Transmission spectra of instinct and N doped 6H—SiC crystals in the visible range

由于样品的厚度比波长大多,透射率的计算公式可表示如下^[17]:

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

其中 α 是吸收系数, d 为样品在光轴方向的厚度, R 是反射率, 其表达式为

$$R = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2}. \quad (2)$$

由于本征样品在可见光区透明, 可认为吸收系数为零, 由方程(1)和(2)得到折射率表示式如下:

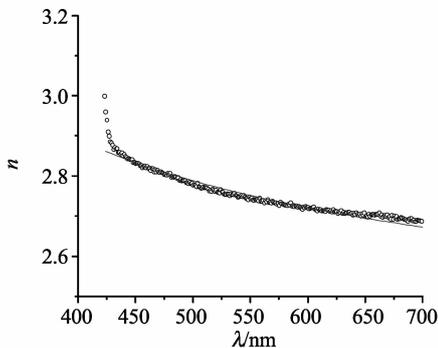
$$n = (1 + \sqrt{1 - T^2})/T. \quad (3)$$

利用方程(3)求得折射率示于图4(圆圈表示)。利用以下的色散模型分析实验数据:

$$n = A + \frac{B}{\lambda}, \quad (4)$$

其中 A 和 B 是拟合参数, λ 是光的波长(nm)。

图4中实线表示色散模型计算的结果, 拟合参数 $A = 2.38, B = 202.33$ nm。如图4所示, 二者符合得比较好。在 $\lambda = 620$ nm 时, 利用色散方程(4)求得 $n = 2.70$, 该值与参考文献[18]的数据 2.65 很接近。这表明对透明晶体, 利用透射光谱获得折射率是一种无接触、无损伤的较为可靠的实验方法。



圆圈代表来自透射谱的数据, 实线表示色散模型的拟合结果。

图4 6H—SiC 晶体在可见光区的折射率

Fig. 4 Refractive indices of 6H—SiC crystal in the visible range

2.2 6H—SiC 近红外区的光学性质

图5显示了本征和掺氮 6H—SiC 晶体在近红外区的透射谱。由图5可知:(1)掺氮 SiC 晶体红外透射率在 1 200 nm ~ 2 500 nm 波段, 随波长的增加而减弱, 意味着吸收的增强。而无掺杂的 SiC 红外透射率几乎无变化;(2)掺氮 SiC 晶体在近红外波段的透射率最大值也仅约为 0.38, 最小值为 0.03, 本征的 SiC 在近红外波段的透射率达 0.7 左右, 展现了良好的透红外特性。分析可知掺杂的氮原子对吸收影响很大, 它使得无掺杂的 SiC 晶体在近红外区透射率显著下降, 以至在 2 500 nm 附近达

极小值。由此可见, 通过掺氮既可调节 SiC 的电导率又可改变其光谱特性, 这对于光电器件有重要意义。由光谱分析可知, 掺氮 SiC 晶体在近红外波段吸收曲线无明显结构, 而且随波长增加, 符合自由载流子吸收光谱的特点, 可判断此吸收由载流子从导带内低能态跃迁到高能态所致^[17,19], 但其吸收机制还需进一步研究。

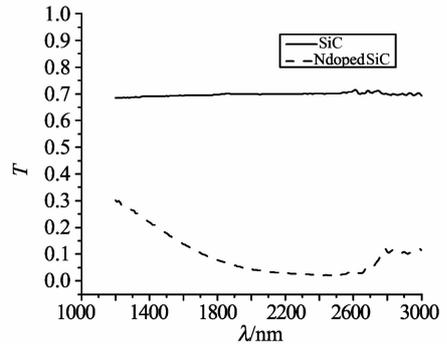
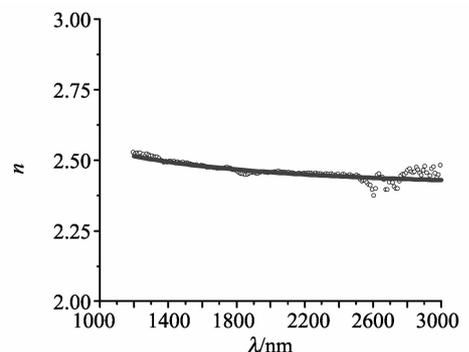


图5 本征和掺氮 6H—SiC 晶体的近红外透射谱

Fig. 5 Transmission spectra of intrinsic and N doped 6H—SiC crystals in the near infrared range

由于本征样品在近红外区是透明的, 同样可利用方程(3)求得样品的折射率, 通过色散方程(4)拟合实验数据, 结果见图6。在近红外区由方程(4)给出拟合参数: $A = 2.37, B = 170.33$ nm, 与可见光区所得拟合参数符合较好, 说明色散方程(4)在可见和近红外光区有较好的适用性, 也说明了对于透射率较高的材料, 利用透射率获取材料折射率方法的实用性。



圆圈代表来自透射谱的数据, 实线表示色散模型的拟合结果。

图6 6H—SiC 晶体在近红外区的折射率

Fig. 6 Refractive indices of 6H—SiC crystal in the near infrared range

利用旋转检偏器椭圆偏振光谱仪测 6H—SiC 晶体在近红外色散关系, 不同波长下的折射率 n 、由透射谱获得的折射率列于表1, 考虑到两种测试方法的差异, 两种方法给出的折射率符合得很好, 进一步验证了透射谱计算折射率的可靠性。

表1 6H—SiC 晶体在近红外区不同波长下的折射率
Table 1 Refractive indices of 6H—SiC crystal at different wavelengths in the near infrared range

方法	λ/nm					
	1 200	1 210	1 220	1 230	1 240	1 250
椭偏法	2.574	2.574	2.573	2.573	2.573	2.573
透射法	2.525	2.520	2.523	2.520	2.523	2.513

3 结论

利用紫外可见分光光度计和红外光谱测量系统,分别测得本征和掺氮 6H—SiC 晶体的透射光谱,本征样品在上述两波段透射率高达 0.7,表明本征 6H—SiC 晶体在可见及近红外波段具有较好的透明性。由透射谱还推导出计算透明材料折射率的方程,采用此方程计算得到本征 6H—SiC 晶体的折射率,结果与文献报道的其它方法所测数据符合较好,这既说明了利用透射谱得到透明材料折射率的方法可靠易行,也说明了山大晶体所培养的 6H—SiC 晶体的光学性质已和国外产品接近。此外,通过对掺氮 SiC 晶体透射谱的分析,揭示了在 625 nm 处存在较强吸收的原因:氮原子引入导带边的浅施主能带相互叠加,逐渐演变成导带尾,自由电子从导带尾的低能带到导带中更高能带的跃迁引起了吸收。自由载流子的吸收导致掺氮 SiC 晶体在 2 500 nm 附近出现吸收。

参考文献:

- [1] CASADY J B, JOHNSON R W. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications; a review [J]. *Solid-State Electronics*, 1996, 39(10):1409.
- [2] 胡小波,徐现刚,王继扬,等. 6H—SiC 单晶的生长与缺陷[J]. *硅酸盐学报*, 2004, 32(3):248-254.
HU Xiaobo, XU Xiangang, WANG Jiyang, et al. Growth and defects of 6H—SiC monocrystals [J]. *Journal of the Chinese ceramic Society*, 2004, 32(3):248-254.
- [3] HENRY A, KORDINA O, HALLIN C, et al. Photoluminescence determination of the nitrogen doping concentration in 6H—SiC [J]. *Applied Physics Letters*, 1994, 65(19):2457-2459.
- [4] YAGUCHI H, NARITA K, HIJIKATA Y. Spatial mapping of the carrier concentration and mobility in SiC wafers by micro Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Materials Science Forum*, 2002, 621(3):89-93.
- [5] NAKASHIMA S, HARIMA H. Spectroscopic analysis of electrical properties in polar semiconductors with overdamped plasmons [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 95(7):3541-3546.
- [6] SHAFFER P T B. A review of the structure of silicon carbide [J]. *Acta Crystallographica*, 1969, B25(3):477.
- [7] 宋德杰. 晶体生长参数的检测与优化[J]. *山东大学学*

- 报:工学版, 2009, 39(6):154-158.
- SONG Dejie. Optimization and detection of crystal growth parameters [J]. *Journal of Shandong University: Engineering Science*, 2009, 39(6):154-158.
- [8] 陈庆东,王俊平,张宇翔,等. 激活能测试装置设计及微晶硅薄膜激活能测试 [J]. *山东大学学报:工学版*, 2010, 40(4):149-152.
CHEN Qingdong, WANG Junping, ZHANG Yuxiang, et al. The design of activation energy measurement equipment and measurement of activation energy of microcrystalline silicon thin films [J]. *Journal of Shandong University: Engineering Science*, 2010, 40(4):149-152.
- [9] SUNKARI S, MZAAOLA M S, MAZZOLA J P. Investigation of longitudinal-optical-phonon plasmon-coupled mode in SiC epitaxial film using Fourier transform infrared reflection [J]. *Journal of Electronic Materials*, 2005, 34(4):320-323.
- [10] NEYRET B, FERRO G, JUILLAGUET S. Optical investigation of residual doping species in 6H-and 4H-SiC layers grown by chemical vapor deposition [J]. *Materials Science and Engineering*, 1999, B61-62:253-258.
- [11] 李娟,胡小波,王丽,等. 升华法生长大直径的 SiC 单晶 [J]. *中国有色金属学报*, 2004, 14(S1):415-418.
LI Juan, HU Xiaobo, WANG Li, et al. Growth of large diameter SiC crystal by sublimation method [J]. *The Chinese Journal of Nonferrous Metals*, 2004, 14(S1):415-418.
- [12] JIANG S Z, CHEN X F, XU X G, et al. Optical absorption measurements on nitrogen doped 6H—SiC single crystals [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2007, 26(10):1171-1174.
- [13] STIASNY T, HELBIG R. Thermoluminescence and related electronic processes of 4H/6H—SiC [J]. *Physica Status Solidi (a) Applications and Materials Science*, 1997, 162(1):239-249.
- [14] LIMPIJUMNONG S, LAMBRECHT W R L, RASHKEEV S N et al. Optical-absorption bands in the 1-3 eV range in n-type SiC polytypes [J]. *Physical Review B*, 1998, 57(19):12017-12022.
- [15] SRIDHARA S G, BAI S, SHIGILTCHOFF O, et al. Absorption bands associated with conduction bands and impurity states in 4H and 6H SiC [J]. *Materials Science Forum*, 2000, 338-342:551-554.
- [16] WELLMANN P J, WEINGARTNER R. Determination of doping levels and their distribution in SiC by optical techniques [J]. *Materials Science and Engineering B*, 2003, 102:262-268.
- [17] 沈学础. 半导体光谱和光学性质 [M]. 北京:科学出版社, 2002.
- [18] TAIROV Y M, VODAKOV Y A. Topics in applied physics (volume 17): electroluminescence [M]. New York:Springer, 1977: 34.
- [19] 郝跃,彭军,杨银堂. 碳化硅宽带隙半导体技术 [M]. 北京:科学出版社, 2000.

