

化学气相沉积 4H-SiC 同质外延膜的生长及其特征

高 欣¹ 孙国胜¹ 李晋闽¹ 赵万顺¹ 王 雷¹ 张永兴² 曾一平¹

(1 中国科学院半导体研究所 材料中心, 北京 100083)

(2 兰州大学物理学院, 兰州 730000)

摘要: 采用常压化学气相沉积(APCVD)方法在偏向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 晶向 8° 的 p 型 4H-SiC(0001)Si-面衬底上进行同质外延生长. 霍尔测试的结果表明, 非有意掺杂的外延膜层导电性为 n 型. XRD 测试显示各个样品只在位于 $2\theta=35.5^\circ$ 附近出现一个谱峰, 表明外延膜是 SiC 单晶. 在低温 PL 谱中, 对于在较低温度下外延生长的 4H-SiC 样品, 在 1.8~2.4eV 范围内出现很宽的谱峰. 而在该样品的 Raman 谱中, 也观察到了典型的 3C-SiC 的特征峰, 表明该样品含有立方相 SiC 的混晶, 这与 PL 谱获得的结果相吻合.

关键词: 碳化硅; 化学气相沉积; Raman; PL

PACC: 8160C; 6855; 7855

中图分类号: TN304.2+3

文献标识码: A

文章编号: 0253-4177(2005)S0-0070-04

1 引言

SiC 由于其优良的材料特性, 例如高击穿电场、高热导率以及高饱和漂移速度, 很适合低损耗高功率、高温和高温器件的制造^[1]. SiC 多型体 (poly-type) 有 200 多种, 其中 4H-SiC 由于其禁带宽度大 (3.26eV)、迁移率高 ($900\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) 和较小的各向异性, 被认为更适合于器件制造, 而成为研究的热点. 近年来, SiC 材料生长取得了很大的进步, 而且报道的 SiC 器件性能也显示出比传统 Si 和 GaAs 器件更好的性能, 但为了实现 SiC 器件的实用化, SiC 外延膜的质量仍需进一步地提高.

我们使用常压化学气相沉积的方法在 4H-SiC 衬底上进行了同质外延. 利用 X 射线衍射 (XRD) 分析了外延薄膜的结晶质量, 利用低温 PL 谱分析了薄膜中存在的杂质和缺陷以及利用室温 Raman 谱分析了外延膜的多型体情况.

2 实验

同质外延生长是利用常压化学气相沉积的方

法, 在水平热壁石英管反应器中完成的. 所用 SiC 衬底是从 Cree 公司购买的单面抛光偏向 $\langle 11\bar{2}0 \rangle$ 方向 8° 的 4H-SiC(0001)Si 面衬底. 衬底为 Al 掺杂 p 型, 电阻率为 $3.33\Omega\cdot\text{cm}$, 面积为 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$. 4H-SiC Si-面衬底的清洗处理程序可参考文献[2]. 薄膜生长前, 衬底在 1200°C 的氢气中刻蚀 10min 以清除表面的氧化物及表面划痕. 反应气体为 SiH_4 , C_2H_4 和 Ag-Pd 净化的 H_2 , 我们生长了两个样品, 生长参数如表 1 所示, 外延层厚度约为 $9\sim 10\mu\text{m}$.

表 1 4H-SiC 同质外延生长参数

Table 1 Parameters for the epitaxial growth of 4H-SiC

样品编号	生长温度/ $^\circ\text{C}$	H_2 /sccm	SiH_4 /sccm	C_2H_4 /sccm	生长速率 / $(\mu\text{m}\cdot\text{h}^{-1})$
S1	1400	3000	1	1	1.5~2
S2	1450	3000	1	2	1.5~2

3 结果和讨论

霍尔测试结果表明样品是 n 型导电, 样品 S1 和 S2 的载流子浓度分别为 $1.16\times 10^{18}\text{cm}^{-3}$ 和 $6.21\times 10^{17}\text{cm}^{-3}$. 说明对于非有意掺杂的 SiC 外延层是 n 型导电. 氮 (N) 是 SiC 生长中最常见的杂质之一. 对

于 4H-SiC(0001) Si-面,施主 N 掺杂的效率在很大程度上依赖于反应气体的 C/Si 比. C/Si 比越高, N 掺杂效率就越低^[3]. 对于样品 S1, C/Si 比为 2 : 1, 而样品 S2 为 4 : 1, 因此样品 S1 有较高的载流子浓度. 反应室里的残余气体和 SiC 涂覆的石墨托材料在高温下的出气, 是外延膜中 N 杂质的主要来源.

两个 SiC 外延膜的单晶特性通过 XRD 来表征, 如图 1 所示. 样品 S1 和 S2 都只出现一个谱峰, 分别位于 $2\theta=35.68^\circ$ 和 35.45° 处, 表明样品是 SiC 单晶. 该峰对应的是六角 (hexagonal) SiC 的 (000 x) 晶面或者是 3C-SiC 的 (111) 晶面. 因为 3C-SiC(111) 和 6H-SiC(0006) 的 XRD 峰也可以出现在该位置附近, 所以需要通过其他方法来确认外延膜是否含有其他 SiC 多型体的混晶.

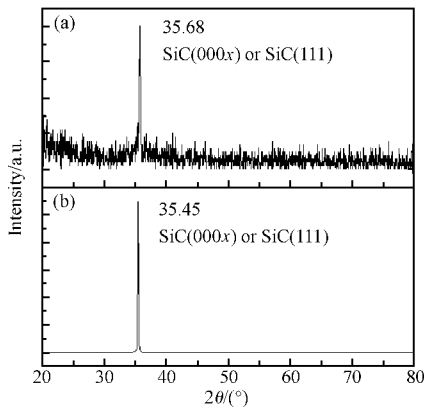


图 1 4H-SiC(0001) 外延膜的 X 射线衍射图 (a) 样品 S1; (b) 样品 S2

Fig. 1 XRD patterns of the 4H-SiC epilayers (a) Sample S1; (b) Sample S2

图 2 是样品 S1 和 S2 以及 4H-SiC 衬底在 15K 时的 PL 谱. 由于外延膜很薄 (约 $10\mu\text{m}$), 激发光源可以穿透外延膜进入衬底^[4], 因此, 所获得的信号不只是来自外延层, 衬底的信号也很强. 有外延层的 SiC 与没有外延层的 SiC 衬底的谱峰相似, 只是发光强度不同, 样品 S2 发光最强. 在 4H-SiC 晶体结构中, 有一个六角和一个立方晶位. 施主杂质占据不同位置时, 电离能不同, 而受主能级基本是相同的, 这种差别造成在施主-受主对 (DAP) 复合发光中形成两个不同的发光系列, B (对应六角晶位) 和 C (对应立方晶位) 系列. 另外, A 系列的发光是由导带自由电子与束缚在受主杂质上的空穴复合而形成的. 在 $2.7\sim 3.1\text{eV}$ 范围内的峰主要是 B、C 系列 DAP 发光和 A 系列发光. 对于 Al 掺杂的 4H-SiC, Ikeda

等人^[5]观察到 A、B 和 C 系列的零声子线对应的能量分别为: $3.090, 3.059$ 和 3.003eV , 其声子伴线在 $2.7\sim 3.0\text{eV}$ 范围内. 我们得到的结果与文献报道的相当一致. 从谱图中并未观察到其他杂质的发光峰, 可看出样品中的主要杂质是 N 和 Al. 在 3.2eV 附近, 没有观察到 4H-SiC 的自由激子峰和与 N 杂质相关的束缚激子峰, 这与我们样品较高的杂质浓度有关 (自由电子浓度在 $10^{17}\sim 10^{18}$ 范围).

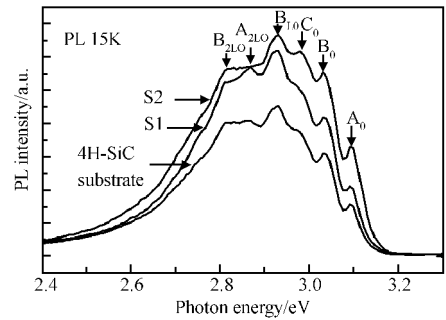


图 2 样品 S1, S2 和 4H-SiC 衬底在 15K 下的 PL 谱
Fig. 2 PL spectra at 15K for samples S1, S2, and the 4H-SiC substrate

图 3 是样品 S1 在 $15\sim 150\text{K}$ 温度范围内的 PL 谱. 当温度升高时, 在高能侧 ($2.8\sim 3.1\text{eV}$) 的杂质发光峰强度逐渐降低最后消失. 这是由于温度升高使得束缚在受主上的空穴激发和声子散射的作用. 低能侧 ($2.3\sim 2.7\text{eV}$) 很宽的谱峰与深能级复合中心发光有关 (在 4H-SiC 中存在 $E_c\approx 0.7\text{eV}$ 的深能级). 此外, 由于衬底含有更多的杂质和缺陷, 以及外延层与衬底之间存在大量的缺陷和晶格的失配造成了谱峰变宽. 我们发现 S1 样品在 $1.8\sim 2.4\text{eV}$ 之间出现了明显的谱峰, 而在 S2 样品所有测试温度下并未观察到这一范围的谱峰. S1 样品的这一谱峰可能是来自立方相 SiC 与缺陷和杂质相关的零声子线及

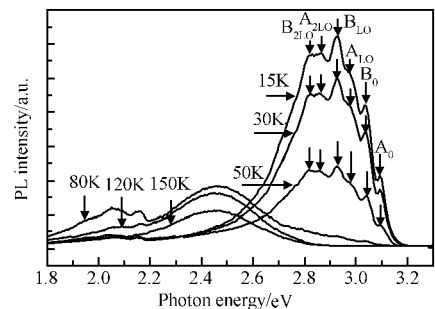


图 3 样品 S1 在 $15\sim 150\text{K}$ 温度范围内的 PL 谱
Fig. 3 Temperature dependent PL spectra from 15 to 150K of sample S1

其声子伴线^[6]. 由于谱峰强度较弱(其他温度下的谱图未给出),不能肯定在 S1 样品中一定存在 3C-SiC 的混晶.

图 4 给出了这两个样品的 Raman 谱. 群论分析表明对于纤锌矿结构的晶体,可 Raman 激活的声子模式是 A1, E1 和 E2 模式^[7]. A1 和 E1 声子模分裂成 LO 和 TO 模. 在非共振散射情况下,背散射配置下的在 Raman 光谱中可出现 A1(LO), E1(TO) 和 E2 声子峰. 根据以前 4H-SiC 的 Raman 谱的研究结果^[8,9],从图 4 中可鉴别出的主要声子带是:位于约 206.1cm^{-1} 处的 E2(TA) 和约 777.8cm^{-1} 处的 E2(TO); 约 797.0cm^{-1} 处的 E1(TO); 约 965.0cm^{-1} 处的 A1(LO).

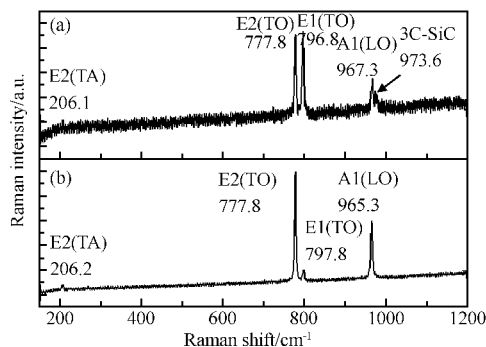


图 4 样品 S1 和 S2 在室温下的 Raman 谱 (a) 样品 S1; (b) 样品 S2

Fig. 4 Raman spectra of the 4H-SiC epilayers at room temperature (a) Sample S1; (b) Sample S2

与图 4(b) 相比较,图 4(a) 中位于 796.8cm^{-1} 处的 E1(TO) 峰极大地增强,而位于 777.8cm^{-1} 处的 E2(TO) 峰强度相对减弱,同时在 973.6cm^{-1} 处出现另一谱峰. 在背散射配置下,当使用 4H-SiC (0001) 晶面作为入射面时,在 796cm^{-1} 处的未折叠的 TO 模(E1(TO)) 是 Raman 禁戒的,它的强弱可作为层错的标志^[10~12]. 而图 4(a) 中位于 796.8cm^{-1} 处的 E1(TO) 峰极大地增强,表明 4H-SiC 外延生长中有其他多型体的混晶,造成大量的层错. 对于 3C-SiC, 它的 TO 声子散射和 LO 声子散射分别在 796cm^{-1} 处和 972.6cm^{-1} 处出现尖锐的谱峰^[13]. 样品 S1 与 S2 谱峰的明显差别正是由 3C-SiC 这两个峰造成的. 由此可判断出在 S1 样品的外延层中存在 3C-SiC 晶相,从而证实了在图 3 的 PL 谱中, $1.8 \sim 2.4\text{eV}$ 范围内的谱峰应当是 3C-SiC 与杂质和缺陷相关的发光造成的. 从生长条件看,样品 S1 的生长温度较样品 S2 低,而较低的生长温度易于立方相的

生长. 从图 4(a) 中还可看出 A1(LO) 峰向高频处漂移,并发生谱峰宽化. 其他作者^[14]认为:随着载流子的浓度升高,4H-SiC 的 A1(LO) 声子峰不对称加宽且向高频处漂移,而 E2 声子峰保持不变. 从我们的实验结果也可看出这一点:E2(TA) 和 E2(TO) 声子峰位置基本没有发生变化,而 A1(LO) 向高频方向漂移了约 2cm^{-1} .

4 结论

利用 CVD 技术在 4H-SiC 衬底上实现了同质外延,且外延薄膜具有良好的单晶特性,分析表明是 4H-SiC(0001) 晶面. 外延膜中非有意掺杂 N 施主浓度比较高,这是系统中残余气体和石墨托材料的出气造成的. 提高 C/Si 比有利于 N 掺杂浓度的减少. PL 谱和 Raman 散射谱清晰地表明,较低温度 (1400°C) 下外延生长的 4H-SiC 薄膜含有 3C-SiC 的混晶.

参考文献

- [1] Bhatnagar M, Baliga B J. Comparison of 6H-SiC, 3C-SiC, and Si for power devices. IEEE Trans Electron Devices, 1993, 40: 645
- [2] Sun Guosheng, Zhao Wanshun, Wang Lei, et al. Epitaxial growth of 4H-SiC on Si-face 4H-SiC(0001) substrate. The 12th National Conference on Compound Semiconductor Materials, Microwave, and Opto-Electric Devices, Xiamen, China, 2000 [孙国胜, 赵万顺, 王雷, 等. 偏晶向(0001) Si-面衬底上 4H-SiC 外延膜的生长研究. 第十二届全国化合物半导体材料、微波器件和光电器件学术会议论文集, 厦门, 2000]
- [3] Larkin D J, Neudeck P G, Powell J A, et al. Site-competition epitaxy for superior silicon carbide electronics. Appl Phys Lett, 1994, 65(13): 1659
- [4] Fujihira K, Kimoto T, Matsunami H. High-purity and high-quality 4H-SiC grown at high speed by chimney-type vertical hot-wall chemical vapor deposition. Appl Phys Lett, 2002, 80(9): 1586
- [5] Ikeda M, Matsunami H, Tanaka T. Site effect on the impurity levels in 4H, 6H, and 15R SiC. Phys Rev B, 1980, 22(6): 2842
- [6] Freitas J A Jr, Bishop S G, Edmond J A, et al. Photoluminescence spectroscopy of ion-implanted 3C-SiC grown by chemical vapor deposition. J Appl Phys, 1987, 61(5): 2011
- [7] Hayes W, Loudon R. Scattering of light by crystals. New York: Wiley, 1978
- [8] Feldman D W, Parker J H Jr, Choyke W J, et al. Raman scattering in 6H-SiC. Phys Rev, 1968, 170: 698

- [9] Feldman D W, Parker J H Jr, Choyke W J, et al. Phonon dispersion curves by Raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R. *Phys Rev*, 1968, 173:787
- [10] Nakashima S, Ohta H, Hangyo M, et al. Phonon Raman scattering in disordered silicon carbides. *Phil Mag B*, 1994, 70(4): 971
- [11] Rohmfeld R, Hundhausen M, Ley L. Raman scattering in polycrystalline 3C-SiC; influence of stacking faults. *Phys Rev B*, 1998, 58(15):9858
- [12] Nakashima S, Nakatake Y, Harima H, et al. Detection of stacking faults in 6H-SiC by Raman scattering. *Appl Phys Lett*, 2000, 77(22):3612
- [13] Nakashima S, Harima H. Raman investigation of SiC polytypes. *Phys Status Solidi A*, 1997, 162:39
- [14] Chafai M, Jaouhari A. Raman scattering from LO phonon-plasmon coupled modes and Hall-effect in n-type silicon carbide 4H-SiC. *J Appl Phys*, 2001, 90(10):5211

Homoepitaxial Growth and Properties of 4H-SiC by Chemical Vapor Deposition

Gao Xin¹, Sun Guosheng¹, Li Jinmin¹, Zhao Wanshun¹, Wang Lei¹,
Zhang Yongxing², and Zeng Yiping¹

(1 *Novel Semiconductor Material Laboratory, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China*)

(2 *School of Physical Science and Technology, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China*)

Abstract: 4H-SiC(0001) epilayers are grown on 8° off-axis 4H-SiC (0001) substrates by an atmosphere pressure chemical vapor deposition system. Hall measurements show that the unintentionally-doped epilayers are n-type conductive. XRD shows that a single peak in all the samples appears at $2\theta=35.5^\circ$, indicating single crystal nature of the epilayers. In lowtemperature photoluminescence, the sample grown at lower temperature exhibits a broad peak at 1.8~2.4eV. In room-temperature Raman spectra, the typical 3C-SiC feature peaks are observed in the same sample, indicating the existence of cubic SiC inclusion, which is in accordance with the photoluminescence result.

Key words: SiC; CVD; Raman; PL

PACC: 8160C; 6855; 7855

Article ID: 0253-4177(2005)S0-0070-04

Gao Xin male, was born in 1972, PhD candidate. His research works focus on SiC semiconductor material engineering and devices. Email: gaixin@red.semi.ac.cn