DOI：10.19789/j.1004-9398.2022.02.005
文献引用：刘晓星，袁智明，李岳彬，等.10 MeV高能电子辐照对4H-SiC晶体结构和电学性质的影响[J].首都师范大学学报（自然科学版），2022，43（2）：29-35+41. LIU X X，YUAN Z M，LI Y B，et al. Effect of 10 MeV high-energy electron irradiation on the crystal structure and electrical properties of 4H-SiC[J]. Journal of Capital Normal University（Natural Science Edition），2022，43（2）：29-35+41.

10 MeV高能电子辐照对4H-SiC晶体结构和电学性质的影响*

刘晓星[1,2]，袁智明[1]，李岳彬[1]，李　根[1**]

（1. 湖北大学物理与电子科学学院，湖北 武汉　430062；
2. 山西烁科晶体有限公司，山西 太原　030062）

摘要：本文研究了10 MeV电子辐照对4H-SiC的晶体结构和电学性能的影响.X射线衍射和拉曼光谱分析结果表明：1.29×10^{19}、2.60×10^{19}和3.90×10^{19} cm^{-2}的电子辐照剂量对样品的晶体结构和晶型无显著影响，剂量达到5.20×10^{19} cm^{-2}后，样品内部会产生轻微的晶格畸变.通过非接触式电阻测量仪分析样品的电阻率，显示随着辐照累积剂量的增加，样品的电阻率逐渐增加，电阻分布逐渐均匀.

关键词：4H-SiC；高能电子辐照；电阻率
中图分类号：O77+4

Effect of 10 MeV high-energy electron irradiation on the crystal structure and electrical properties of 4H-SiC*

LIU Xiaoxing[1,2]，YUAN Zhiming[1]，LI Yuebin[1]，LI Gen[1**]

（1. School of Physics and Electronic Science，Hubei University，Wuhan Hubei　430062；
2. Shanxi Shuoke Crystal Company Limited，Taiyuan Shanxi　030062）

Abstract：The effects of 10 MeV electron irradiation on the crystal structure and electrical properties of 4H-SiC were studied. The results of X-ray diffraction（XRD）and Raman spectra showed that the electron irradiation dose of 1.29×10^{19}，2.60×10^{19} and 3.90×10^{19} cm^{-2} had no significant effect on the crystal structure and morphology of the samples，and the dose reached 5.20×10^{19} cm^{-2}，a slight lattice distortion occurred inside the sample. The resistivity of samples was analyzed by non-contact resistance measuring instrument. It was found that with the increase of irradiation cumulative dose，the resistivity of samples gradually increased and the resistance distribution gradually became uniform.

Keywords：4H-SiC；high energy electron irradiation；resistivity
CLC：O77+4

0　引　言

半导体材料的发展迅猛非凡，其发展速度关乎其他众多领域的突破和更新换代的速度.以碳化硅（SiC）为代表的第三代半导体具有更宽的禁带宽度、更高的导热率、更强的抗辐射能力以及更大的

收稿日期：2021-04-28
* 湖北省自然科学基金项目（2021CFB078）；湖北大学自然科学基金项目（201910504000002）
** 通信作者：genli@hubu. edu. cn

电子饱和漂移速率等特性,在航空航天、通信安全和军工核能等国家重点研究领域有着非常大的潜力[1].如在航空航天领域,由于外太空环境中有着各种辐射粒子的干扰[2],传统的硅(Si)半导体器件不能正常工作,具有强抗辐射能力的SiC正好可以替代Si.此外,SiC的极限温度是600 ℃,是Si的2倍,SiC半导体器件具有很好的耐高温性[3],其热导率是4.9 W/cm/K,远高于Si的热导率(1.5 W/cm/K).因此,在高温工作环境中,SiC半导体器件无需散热装置,可以有效减少器件的尺寸.SiC的击穿场强是Si的10倍,SiC半导体器件的耐压值很高,其饱和电子速率是Si的2倍,增加了器件的工作频率.可以说,SiC能够完美地取代Si的作用,使Si半导体器件的性能和尺寸等各方面获得极大提升.SiC材料被认为是最有前途的光电子材料,并引起国内外诸多学者的关注,针对SiC相关问题进行研究具有重要的科学意义和实际价值.

SiC晶片是第三代半导体产业发展的重要基础材料,常见的SiC基器件有SiC基功率器件和微波射频器件.根据SiC电阻率的不同可以将其分为导电型和半绝缘型,前者常用于制备耐高温高压的功率器件,后者则主要应用于微波射频器件领域.一般来讲,SiC单晶的生长常使用Lely和Acheson方法,Lely方法生长的SiC含有微量杂质[4].目前,在Lely方法基础上改良后得到的物理气相输运(physical vapor transport,PVT)是使用最广泛的一种生长SiC单晶的方法[4].通过PVT生长出来的单晶作为衬底,其电导率并没有达到最佳要求,无法应用于制备工业衬底,这主要是因为生长环境中氮(N)浓度背景高.

目前,有2种方法来提升电阻率:(1)合成过程中加入掺杂源以弥补杂质N带来的浅能级.这种方法在合成过程中要尽可能地降低N浓度,同时加入合适的补偿掺杂源,这些杂质会在SiC禁带中引入新的能级并和已有的杂质能级进行补偿,使得N型带电性质转变为半绝缘性,最后获得高阻的本征SiC.如果深能级杂质可以与一个能带发生相互作用,则被称为陷阱;如果与2个能带发生相互作用,则称为重组中心[5].重组中心可以加速电子-空穴对的复合,使器件的最大频率增加.加入的补偿掺杂源有多种选择,如钒(V)有3种导电类型,分别是正电性、中性和负电性,是一种合适的补偿掺杂源,加入V能够引入新能级并减少补偿掺杂源的种类,工艺上更加方便[5].(2)使用高能电子辐照使SiC产生深能级点缺陷.材料的性质是由其内部晶体结构决定的,辐照可以在材料内部产生大量的辐照缺陷,根据引入的新能级在材料带隙的位置,可以将缺陷能级分为深能级和浅能级,深能级远离能带边缘而浅能级靠近价带边缘或者导带边缘.深能级可以俘获电子然后释放出去,能量以光子形式释放.经过高能粒子辐照,SiC单晶内部会发生电离效应和位移效应,辐照之后的SiC禁带中会出现新的杂质能级,这部分能级会与非故意掺入的杂质能级发生能级补偿,使得SiC导电类型变为半绝缘性.研究者们对SiC材料的粒子辐照实验一直在进行:Perlado[6]在辐照实验中,考虑到阈值位移是描述辐射损伤的重要参数之一,结合辐照温度,讨论了阈值位移对缺陷损伤的影响;Jiang等[7]研究低能辐照对SiC的影响,表明C位移在三碳化合物的级联事件中占据主导;尚也淳等[8]对SiC进行了低能电子辐照实验,认为在SiC中的EH_6和EH_7充当复合中心,在辐照电子能量增大时,少子损伤系数增大,载流子寿命减少;Storasta等[9]对SiC进行的80~250 keV的低能电子辐照时,表明4种电子陷阱(EH_1、Z_1/Z_2、EH_3和EH_7)和一个空穴陷阱(HS2)的浓度随辐照剂量呈线性增加;Kaneko和Kimoto[10]证实电子辐照n型轻掺杂的4H-SiC的外延层转变成为半绝缘层,认为其转变原因是电子辐照产生的$Z_{1/2}$、EH_6和EH_7中心的电子捕获造成的;林必波等[11]采用电子辐照高纯半绝缘4H-SiC材料,获得了近似单个缺陷的发光特性,认为氧气氧化和电子辐照剂量是影响单个缺陷形成的主要因素.研究电子辐照对SiC的作用及机理能够更好地寻找SiC新的应用前景,对SiC材料的发展也有重要意义.

国内外对SiC的辐照研究很多,但缺乏对辐照处理后SiC的电阻率方面的研究.本文使用10 MeV高能电子辐照SiC材料,研究电子辐照剂量对其电学性能的影响,以期提高电阻率,满足可以将其用于制备工业衬底的要求.

1 实验原理及方法

1.1 实验原理

材料辐照效应是射线粒子(中子、质子、重离子和电子等)与材料物质相互作用造成材料在物理、力学位能及组织成分与结构等方面的变化.高能粒子辐照在材料内部产生大量的辐照缺陷,如间隙原

子、空位、位错环、空洞和气泡等.材料的内部结构决定其宏观物理性质,大量辐照缺陷的形成和演化引起材料微观结构的失稳,并造成宏观物理性质的改变.

辐照对材料的微观作用过程一般可以分为2类:一类是电子过程引起的电离效应;另一类是原子过程引入的位移效应(非电量损伤效应).电离效应包括电离损伤(ionization damage effect,IDE)和单粒子(single particle effect,SPE)效应.电磁辐射和带电粒子辐射可以引起IDE效应,被辐照物质的电子获得足够能量后会远离原子核(大于结合能),成为自由电子,原子变成离子,能带平衡遭到破坏,伴随有电子-空穴对的产生[12];SPE效应是高能质子和重离子引起的,会引发单粒子效应,单个高能粒子入射会产生大量电子-空穴对,属于快速电离现象[13].位移效应是由能量较低的质子和能量较高的重离子以及中子产生,粒子和物质晶格原子的碰撞造成缺陷,如引入空位-间隙对[14].

辐照材料内部的载流子浓度会发生变化.辐照材料的禁带中会生成深能级缺陷,该缺陷会促使材料的费米能级向禁带中心漂移,载流子浓度因多子去除效应受到影响.同时,自由电子与辐照产生的缺陷复合,导致材料内电子浓度发生变化,材料的导电率会因此受到影响.此外,材料内会因辐照产生的位移缺陷破坏晶格的作用而引入一些杂质,这些杂质会使载流子发生杂质散射,最终对材料导电率产生影响.

1.2　实验装置

本实验使用的电子加速器型号为IHEP,实际装置如图1所示,脉冲方式为行波.加速器原理为脉冲调制器产生2路高压脉冲,一路加载到电子枪阴极,产生电子束并注入加速管中;另一路送入微波功率源(速调管),功率源产生的高功率微波脉冲在加速管中建立加速电场.电子束在加速电场中同步加速,同时被聚焦线圈的磁场约束,最后从钛窗射出,处理的电子束最高能量可达10 MeV.

1.3　实验方法

1.3.1　高温干热辐照实验

高温干热辐照实验是指将样品台直接放置在电子出束口钛窗下,进行不同剂量的高能电子轰击,由于辐照的累积效应,样品辐照温度可能会>600 ℃.本实验所有样品均为沿<001>晶向生长的SiC(4H)单晶片,单晶片表面为圆形,样品编号01和02,直径25 mm,厚度约为500 μm.本实验主要研究不同辐照剂量对样品电阻率的影响(不排除热效应),使用能量10 MeV的高能电子加速器进行辐照,测试辐照剂量为1.29×10^{19}、2.60×10^{19}、3.90×10^{19}及5.20×10^{19} cm^{-2}处理后,样品的X射线衍射(X-ray diffraction,XRD)、电阻率及拉曼光谱,因为辐照剂量的具体数值与辐照材料的吸收系数有关,采用Gay作为计量单位不太准确.因此,选择单位时间面积上的累积照射的电子数目来表示辐照剂量的大小.为了更好地表征晶片的结晶质量,在不同累积的辐照剂量下,以晶片的中心为坐标原点建立X和Y轴,每间隔一定距离选取一个点来收集XRD值,形成一系列点阵的XRD曲线图谱,由于实验测试条件所限,本文采用了SiC工业化生产中使用的五点测试法来初步表征晶片的半峰全宽(full width at half maxima,FWHM),如图2所示.

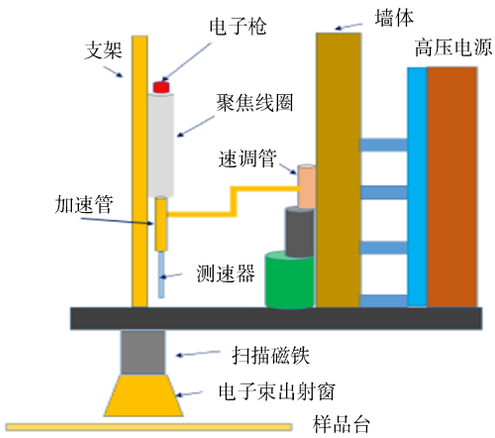


图1　电子加速器设备

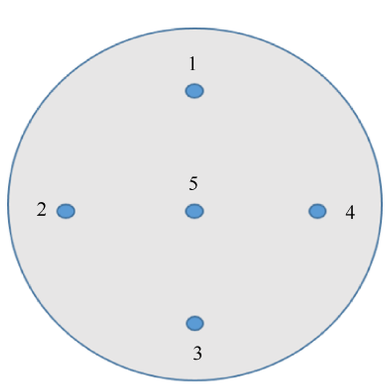


图2　五点分布

1.3.2　辐照实验实际情况

电子辐照装备的电子能量为10 MeV,功率为7 kW.干热辐照的温度很高,约600~1 000 ℃,经过大剂量的电子轰击,样品不仅经受辐照效应影响,退火作用在如此高的温度区间也是存在的.本实验中加速

器停束需要5 min,在停束过程中辐照后晶片的温度会快速下降,直到电子束完全停止,晶片温度会持续下降直至常温,此阶段中的晶片相当于经历1次自然退火过程.热处理可以减少辐照缺陷,而电子辐照产生大量缺陷,初步认为高温干热辐照存在2种作用的综合效果.完全停束2 min后,进入加速器迷宫,使用红外测温仪测量晶片温度.加速器迷宫是指为了防止大量穿透性粒子辐照而制作的一种s型通道,通道壁厚约为5 m,内含铅板.红外测温的温度为加速器停机2 min后测量,只有参考意义,具体辐照时的实际温度无法准确测量,根据红外温度为500~570 ℃,推测辐照刚结束后的温度应该>600 ℃,测量停止辐照5 min后的样品温度为345 ℃.

2　结果与讨论

2.1　XRD测试分析

样品01和02经过不同电子辐照剂量后的XRD如图3和4所示.样品在经过2.60×10^{19}、3.90×10^{19}和5.20×10^{19} cm^{-2}的辐照剂量累加后,样品01和02的主峰位置皆出现不同程度的偏移,01样品主峰的2θ角在17.93°~17.98°,而02样品主峰的2θ角在17.93°~17.99°.样品的XRD主峰产生的偏移或左或右,01样品的第1个测试点的主峰偏移量最大,远远大于其他测试点.本文认为电子辐照会造成样品内部的原子位移效应,长时间的电子辐照使样品晶格中原子发生了位移,造成了晶格畸变,并且内部原子位移是不可控的.因此,导致电子辐照不同时间样品的XRD主峰偏移.根据主峰的偏移程度,除却样品01的第1个测试点外,可以证明样品内部的晶格畸变程度微小,同时,可以观察到,随着辐照剂量的增加,2个样品的半峰宽都有不同程度的增加,但增加幅度不大,说明电子辐照使样品晶片的结晶质量有所下降,但影响微弱.需要注意的是,样品01的第1个测试点,在累计辐照剂量达到5.20×10^{19} cm^{-2}后时,整体峰位与半峰宽发生相对明显的变化.在电子辐照实验中,电子辐照效应以电离效应为主,高能电子辐照会伴随产生位移效应.样品01的第1个测试点的主峰变化说明,辐照剂量为5.20×10^{19} cm^{-2}的样品在此点或周围产生的由位移效应影响发生的晶格畸变强于其他4个测试点,这是因为生长过程中不可控的杂质N的进入而导致,但是该测试点的主峰偏移量微小,维持在0.10°内.因此,电子辐照剂量<5.20×10^{19} cm^{-2}时,样品晶型和晶体结构没有显著改变;电子辐照剂量>5.20×10^{19} cm^{-2}时,样品内部会产生轻微的晶格畸变.

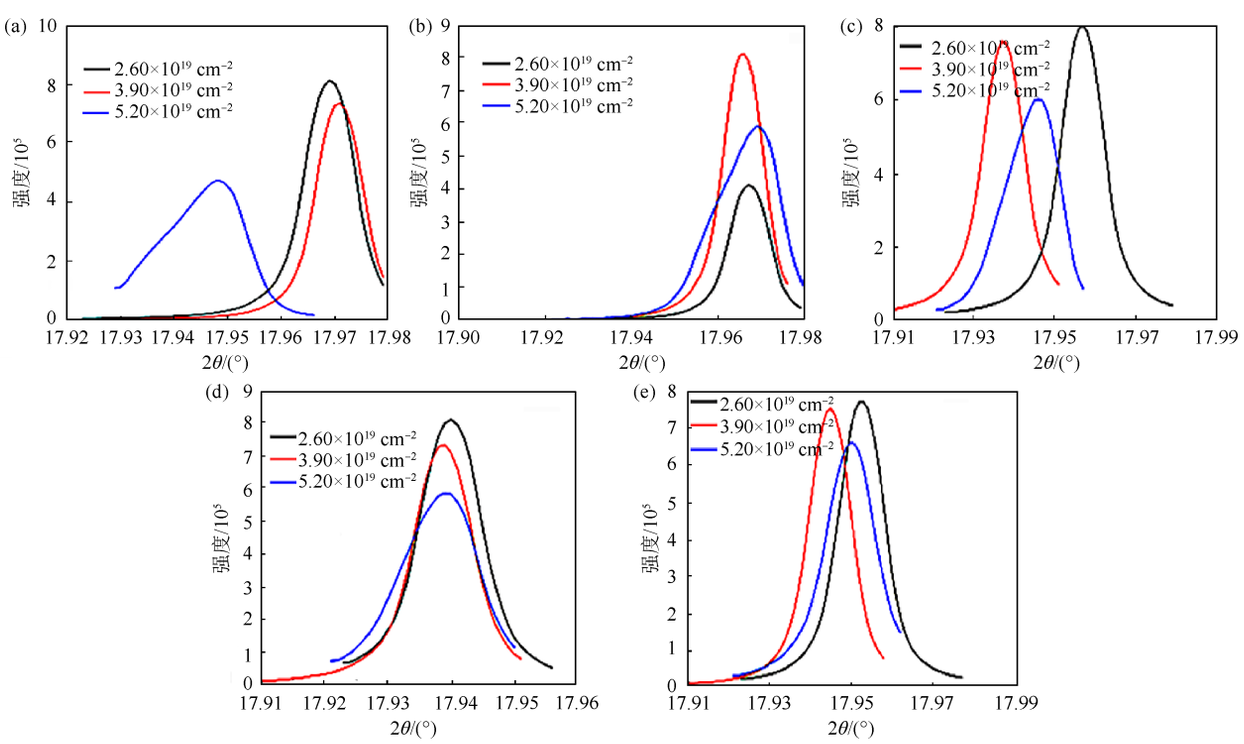


图3　样品01的5个测试点经过不同剂量辐照后X射线衍射强度

(a)1号测试点;(b)2号测试点;(c)3号测试点;(d)4号测试点;(e)5号测试点

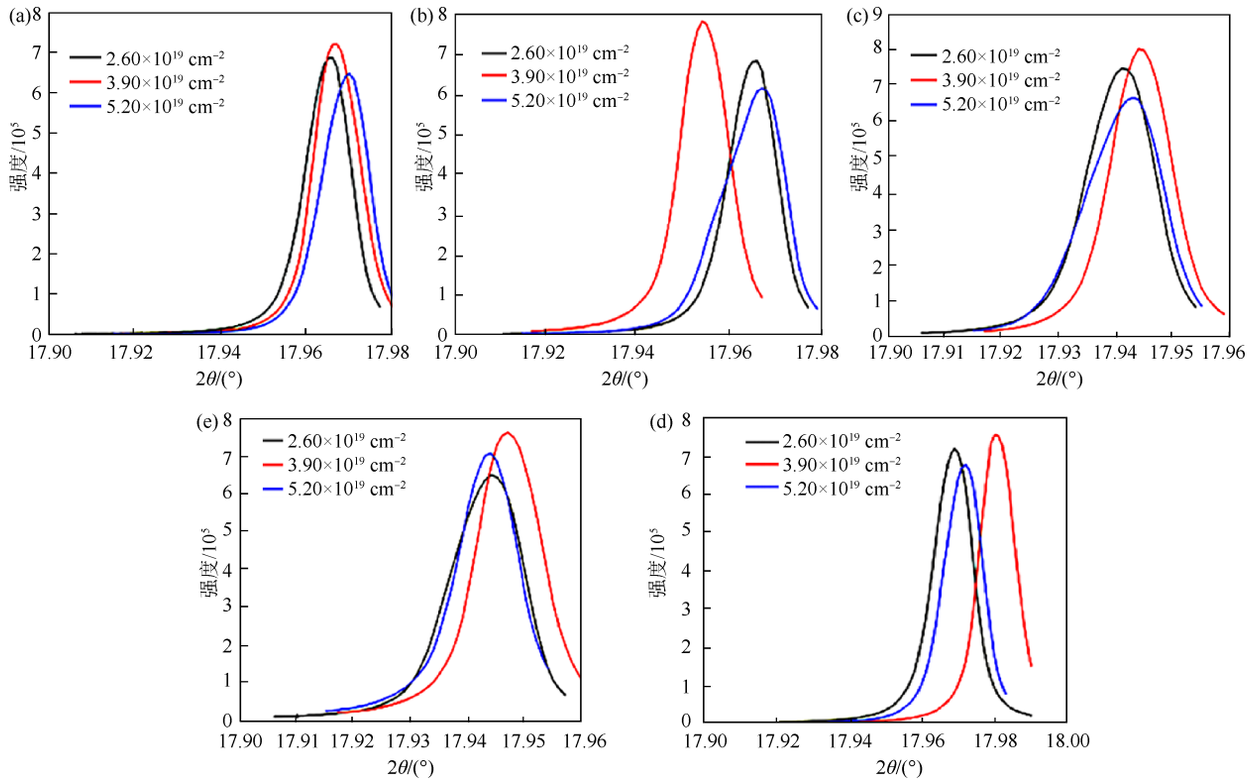


图4　样品02的5个测试点经过不同剂量辐照后X射线衍射强度

(a)1号测试点;(b)2号测试点;(c)3号测试点;(d)4号测试点;(e)5号测试点

2.2　拉曼光谱测试分析

4H-SiC的拉曼标准谱如图5所示.标准的4H-SiC的拉曼光谱的拉曼峰出现在200、790和980 cm^{-1}处.样品01和02经过5.20×10^{19} cm^{-2}的累计辐照后的拉曼谱如图6所示.在测试范围内,2个样品的拉曼光谱都出现了4H-SiC的光学声子拉曼峰,并且2个样品的5个测试点的拉曼峰都在200 cm^{-1}左右,且没有其他明显特征峰出现,表明在所测量的区域中,一定累计剂量的高能电子辐照未导致样品的晶体结构大范围畸变或再结晶,样品的结晶性保持的相当好.

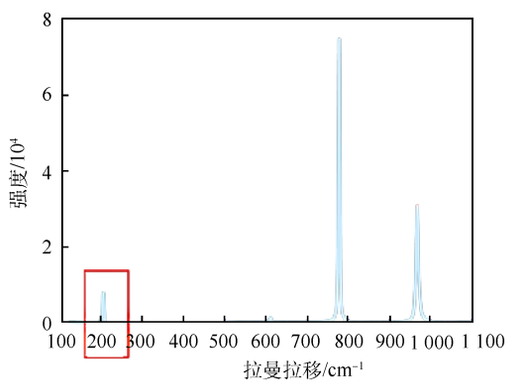
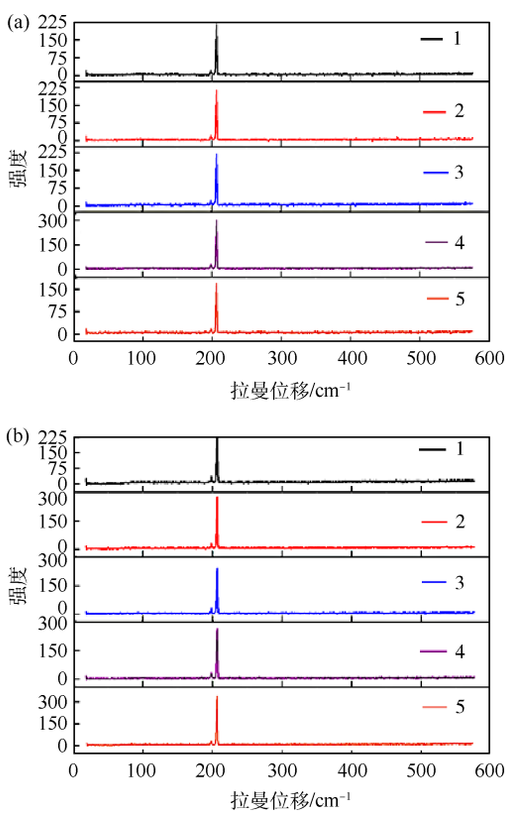


图5　4H-SiC拉曼标准图谱

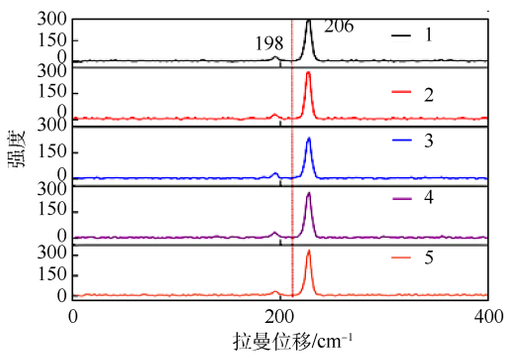


注:1、2、3、4和5分别是样品上选择的5个编号点.

图6　2种样品经过5.20×10^{19} cm^{-2}的辐照剂量拉曼光谱

(a)样品01;(b)样品02

样品02的拉曼局部放大如图7所示.5个测量点的FTA(横向声学支)都在198和206 cm^{-1}处,与标准峰位(196和204 cm^{-1})对比,均红移了2 cm^{-1},说明电子辐照使材料产生电子辐照效应时,有轻微的原子位移效应产生.综合对比拉曼图谱中的拉曼峰,认为样品在受到电子辐照时,其电子辐照效应以电离效应为主,当辐照剂量达到5.20×10^{19} cm^{-2}时,会产生原子位移效应,实验获得样品晶片的均匀性很好.



注:1、2、3、4和5分别是样品02上选择的5个编号点.

图7　样品02的拉曼局部放大

2.3　电学性质测试分析

样品01和02的电阻率如图8和9所示.样品整体的电阻率随着电子辐照剂量的增加而增大,从5.0×10^{5} Ω·cm增加到1.6×10^{10} Ω·cm.经过电子辐照后的SiC晶片的电阻率得到了提升,说明电子辐照剂量的累积可以提高样品中的深能级缺陷数量,推测SiC晶片电阻率的提升是因为电子辐照使得晶片内部产生了大量的深能级点缺陷,如碳空位(V_C)、硅空位(V_{Si})、碳硅双空位(V_C-V_{Si})及碳反位等,这些深能级缺陷可以弥补由杂质N产生的浅能级缺陷,晶体生长前期小面处的N浓度过高是制备工艺中不可避免的缺点,杂质N的进入会使得材料内部产生大量浅能级缺陷,使得晶片电阻率降低,电子辐照产生的深能级点缺陷则可以弥补N所带来的浅能级,最终使得晶片的电阻率获得提高.

由图8和9可知,样品01和02的部分边缘电阻率存在比样品中心处与小面处电阻率高的情况,原因有2种:(1)同一SiC衬底在中频感应炉中的生长往往是从中心向外生长,这种生长方式使得N、B和Al等浅能级杂质浓度随着生长的不断进行而降低,最终生长出来的SiC衬底的中心处浅能级杂质往往比边缘处浅能级杂质浓度高;(2)以偏4°籽晶生长晶体时,晶体小面为螺位错生长机制,边缘为台阶

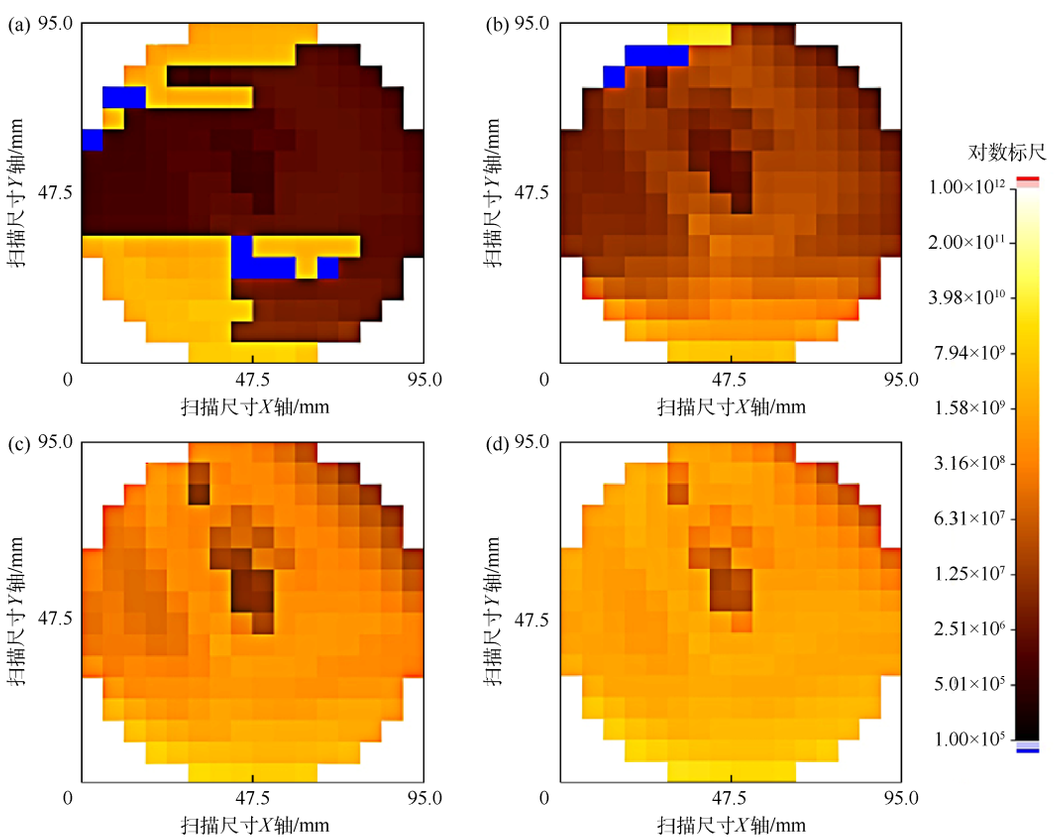


图8　不同辐照剂量样品01电阻率

(a)1.29×10^{19} cm^{-2};(b)2.60×10^{19} cm^{-2};(c)3.90×10^{19} cm^{-2};(d)5.20×10^{19} cm^{-2}

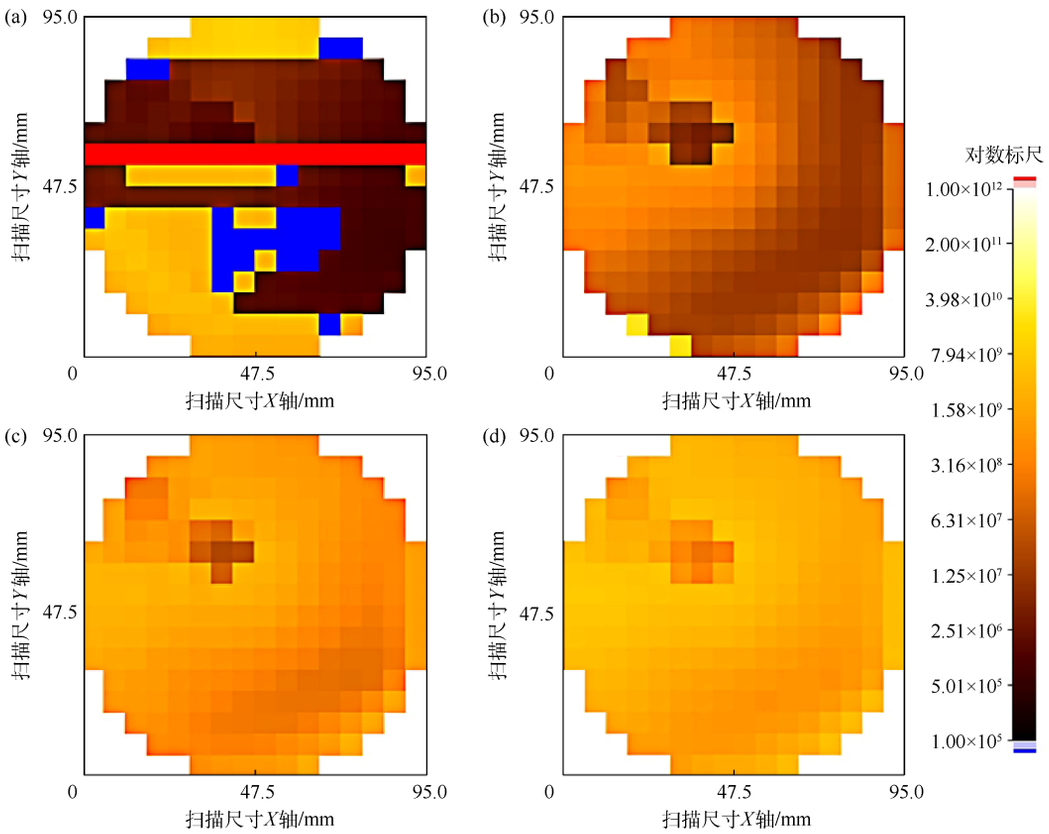


图9　不同辐照剂量样品02电阻率

(a)1.29×10^{19} cm^{-2};(b)2.60×10^{19} cm^{-2};(c)3.90×10^{19} cm^{-2};(d)5.20×10^{19} cm^{-2}

流生长机制,螺位错生长机制更有利于浅施主杂质N的掺入.在经过电子辐照后,中心处与边缘处得到相同电子辐照,但由于生长过程所导致的中心处含N浓度高,经过相同的提升后,中心处电阻率依旧低于部分边缘处电阻率.样品01经过电子辐照后,可以看到中心处与边缘处电阻率差距减小,说明辐照过程中产生的大量热可以使得晶片内部的缺陷减少,且对N浓度高的区域效果更好.

3　结　论

一定剂量的10 MeV高能电子辐照有效改善了4H-SiC的电阻率.电子辐照剂量<5.20×10^{19} cm^{-2}时,晶体内部产生的电子辐照效应以电离效应为主,晶体结构没有改变;高于此剂量,则会产生原子位移效应,晶体结构发生轻微畸变.辐照及热处理后样品的平均电阻率发生了明显增加,2个样品的电阻率由5.0×10^{5} Ω·cm增加至1.6×10^{10} Ω·cm左右,N浓度较高的小面处的电阻率也有所改变.

参 考 文 献

[1] 赵帝舒.4H-SiC同质外延材料的拉曼光谱研究[D].南宁:广西大学,2018.

[2] 何兴中,何玉娟,郑婕,等.总剂量辐照与热载流子协同效应特性分析[J].电子产品可靠性与环境试验,2017,35(6):12-15.

[3] NEUDECK P G, OKOJIE R S, CHEN L Y. High temperature electronics: a role for wide bandgap semiconductors[J]. Proceedings of the IEEE, 2002, 90(6):1065-1076.

[4] 吴哲超.单晶6H-SiC和4H-SiC的离子辐照效应研究[D].哈尔滨:哈尔滨工业大学,2018.

[5] 李涛.半绝缘4H-SiC材料深能级特性研究[D].西安:西安电子科技大学,2019.

[6] PERLADO J M. Basic mechanisms of atomic displacement production in cubic silicon carbide: a molecular dynamics study[J]. Physical Review B, 2002, 65(4):321-325.

[7] JIANG M R, XIAO H Y, ZHANG H B, et al. A comparative study of low energy radiation responses of SiC, TiC and ZrC[J]. Acta Materialia, 2016, 110: 192-199.

[8] 尚也淳,张义门,张玉明.电子辐照下的SiC少子寿命退化模型[J].半导体学报,2000,21(2):169-173.

(下转第41页)

magnetosphere interaction in neutron star binaries[M]// VAN DEN HEUVEL E P J, RAPPAPORT S A. X-Ray Binaries and Recycled Pulsars. Santa Barbara: NATO Advanced Science Institutes (ASI), 1992: 487-510.

[28] KING A R, DAVIES M B, WARD M J, et al. Ultraluminous X-ray sources in external galaxies[J]. The American Astronomical Society, 2001, 552(2): L109-L112.

[29] PAN Y Y, SONG L M, ZHANG C M, et al. The simulation of the magnetic field and spin period evolution of accreting neutron stars[J]. Astronomische Nachrichten, 2015, 336(4): 370-377.

[30] ZHANG C M, KOJIMA Y. The bottom magnetic field and magnetosphere evolution of neutron star in low-mass X-ray binary[J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2006, 366(1): 137-143.

[31] PAN Y Y, ZHANG C M, SONG L M, et al. The minimum magnetic field of millisecond pulsars calculated according to accretion: application to the X-ray neutron star SAX J1808.4-3658 in a low-mass X-ray binary[J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2018, 480(1): 692-696.

[32] TONG H, WANG W. Accreting magnetars: linking ultraluminous X-ray pulsars and the slow pulsation X-ray pulsars [J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2019, 482(4): 4956-4964.

[33] ERKUT M H, TÜRKOĞLU M M, EKSI Y, et al. On the magnetic fields, beaming fractions, and fastness parameters of pulsating ultra-luminous X-ray sources [J]. The Astrophysical Journal, 2020, 899(2): 97-120.

[34] KING A, LASOTA J P. No magnetars in ULXs[J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2019, 485(3): 3588-3594.

[35] KING A, LASOTA J P. Pulsing and non-pulsing ULXs: the iceberg emerges[J]. Monthly Notices of the Royal Astronomical Society, 2020, 494(3): 3611-3615.

[36] BRIGHTMAN M, BALOKOVIĆ M, KOSS M, et al. A long hard-X-ray look at the dual active galactic nuclei of M51 with NuSTAR [J]. The American Astronomical Society, 2018, 867(2): 110-127.

(责任编辑:兰丽丽)

(上接第35页)

[9] STORASTA L, BERGMAN J P, JANZEN E, et al. Deep levels created by low energy electron irradiation in 4H-SiC[J]. Journal of Applied Physics, 2004, 96(9): 4909-4915.

[10] KANEKO H, KIMOTO T. Formation of a semi-insulating layer in n-type 4H-SiC by electron irradiation [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(26): 262106.

[11] 林必波,靳思玥,秦璐,等.高纯半绝缘性SiC材料上缺陷的发光特性的研究[J].光电子与激光,2020,31(1):1-7.

[12] LI X J, LIU C M, YANG J Q. Synergistic effect of ionization and displacement damage in NPN transistors caused by protons with various energies [J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2015, 62(3): 1375-1382.

[13] BUSATTO G, LUCA V, IANNUZZO F, et al. Single-event effects in power MOSFETs during heavy ion irradiations performed after Gamma-ray degradation[J]. IEEE Transactions on Nuclear Science, 2013, 60(5): 3793-3801.

[14] DING L L, GERARDIN S, BAGATIN M, et al. Investigation of total ionizing dose effect and displacement damage in 65 nm CMOS transistors exposed to 3 MeV protons[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2015, 796: 104-107.

(责任编辑:兰丽丽)