

6H-SiC 中子辐照肿胀高温回复及光学特性研究

张守超¹, 陈洪雨¹, 刘洪飞¹, 杨羽¹, 李欣², 刘德峰²

(1. 天津城建大学 理学院, 天津 300384; 2. 北京长城航空测控技术研究所 状态监测特种传感技术航空科技重点实验室, 北京 101111)

摘要: 高能粒子轰击不可避免地会造成 SiC 材料内部缺陷的产生、积累, 晶格紊乱等, 导致其物理性能的显著变化, 继而影响基于 SiC 材料的半导体器件使用寿命。因此, 有必要对 SiC 在不同的辐射环境下的损伤行为进行系统研究。本工作对 6H-SiC 中子辐照肿胀高温回复及光学特性开展研究, 辐照剂量范围 $5.74 \times 10^{18} \sim 1.27 \times 10^{21}$ n/cm², 退火温度在 500~1650 °C。利用 X 射线单晶衍射技术分析测试样品的晶体结构及晶胞参数, 结果表明: SiC 仍为六方结构, 晶体未发生非晶化, 晶格肿胀及高温回复行为具有各向同性特征, 表明辐照缺陷以点缺陷为主。本征缺陷及辐照缺陷均可引入缺陷能级, 空位型缺陷是缺陷能级引入的主要因素。缺陷能级导致 SiC 吸收带边红移, 带隙宽度降低, 光吸收增强。利用吸收光谱、光致发光谱和拉曼光谱, 并结合第一性原理计算对缺陷能级分布开展研究, 结果表明硅空位在价带顶上方引入了新的缺陷能级, 而碳空位则是在导带底下方引入了新的缺陷能级。未辐照晶体在 1382 和 1685 nm 红外波段光吸收以及 550 nm 光发射主要源于本征碳空位及其相关缺陷构型; 辐照 SiC 晶体在 415、440 和 470 nm 处的发光主要源于辐照产生的硅空位及其相关缺陷构型。研究还利用电荷态和缺陷能级分布对 SiC 晶体发光机理进行了讨论。

关键词: X 射线单晶衍射; 拉曼光谱; 第一性原理; 退火; 带隙调控; 缺陷

中图分类号: O734 文献标志码: A

High Temperature Recovery of Neutron Irradiation-induced Swelling and Optical Property of 6H-SiC

ZHANG Shouchao¹, CHEN Hongyu¹, LIU Hongfei¹, YANG Yu¹, LI Xin², LIU Defeng²

(1. School of Science, Tianjin Chengjian University, Tianjin 300384, China; 2. Aviation Key Laboratory of Science and Technology on Special Condition Monitoring Sensor Technology, Beijing Changcheng Aeronautic Measurement and Control Technology Research Institute, Beijing 101111, China)

Abstract: High energy particle bombardment of silicon carbide can lead to the accumulation of defects and lattice disorder, which can negatively affect physical property and reduce lifetime of SiC devices. Thus, it is essential to systematically study the damage of SiC in different radiation environment. Herein, 6H-SiC was irradiated by neutrons at the fluence of 5.74×10^{18} , 1.74×10^{19} , 2.58×10^{20} and 1.27×10^{21} n/cm², and then annealed. Changes in lattice parameters from post-irradiation isochronal annealing for 30 min in the range of 500–1650 °C were measured using X-ray single crystal diffraction. The results showed that the lattice swelling and recovery behavior were isotropic.

收稿日期: 2022-10-17; 收到修改稿日期: 2022-12-26; 网络出版日期: 2023-02-07

基金项目: 天津市自然科学基金(20YDTPJC01540); 天津市研究生科研创新项目(2021YJSO2S20); 国防项目(KJ-2021-01) Natural Science Foundation of Tianjin (20YDTPJC01540); Postgraduate Innovation Project of Tianjin (2021YJSO2S20); National Defence Project (KJ-2021-01)

作者简介: 张守超(1982-), 副教授. E-mail: zhshch@tcu.edu.cn

ZHANG Shouchao (1982-), associate professor. E-mail: zhshch@tcu.edu.cn

Based on the swelling data, it was concluded that the neutron irradiation-induced defects in 6H-SiC were primarily point defects. Both intrinsic and irradiation defects can introduce defect energy levels, which were mainly caused by vacancies and led to the absorption band edge redshift and band gap narrowing of SiC. The defect energy levels of these vacancies and vacancy-associated defects were determined by absorption spectra, luminescence spectra and Raman spectra. Experiments and first principles calculation showed that the silicon vacancies introduced defect levels above the valence band, while the carbon vacancies introduced levels below the conduction band. The infrared absorption at 1382 nm and 1685 nm and the emission at 550 nm of unirradiated 6H-SiC were mainly due to the intrinsic carbon vacancies. The luminescence of post-irradiated SiC at 415, 440 and 470 nm was mainly due to the silicon vacancy produced by irradiation and its related defect configuration. All above data revealed the luminescence mechanism of SiC based on the charge state and the defect energy level distribution.

Key words: X-ray single crystal diffraction; Raman spectra; first principle; annealing; band gap tuning; defect

SiC 作为第三代半导体中的典型材料, 具有宽带隙、高击穿电压和较高饱和电子迁移率等优点, 可应用于防辐射电子器件和核反应堆防护层^[1-3]。辐照缺陷会严重影响 SiC 的电学和力学等物理性能, 研究 SiC 辐照缺陷构型分布及热稳定性对其应用具有重要意义。目前, 对 SiC 辐照损伤研究主要集中在离子辐照和中子辐照两个方面, 微观层面研究内容包括分子动力学理论分析辐照缺陷的形成及演化, 辐照缺陷构型识别, 缺陷回复退火动力学特征以及高温回复路径构建等^[4-7]; 宏观层面研究包括辐照对结构和性能的影响, 涵盖了电学、磁性、光学、热力学及能量存储及高温释放等方面^[8-10]。

光学性质及光谱可有效展示缺陷形成、晶体结构转变, 甚至表征结晶和非晶态之间转变的关键信息^[11-12]。高能粒子辐照将破坏原子的周期性排列, 使晶格场发生变化, 光的吸收、激发、发射及拉曼光谱等光学信息发生显著变化。本工作通过研究辐照前后及经历不同退火条件 SiC 吸收光谱和光致发光特性, 揭示带隙变化规律, 结合晶格肿胀高温回复和价键振动能量分布, 研究 SiC 辐照损伤高温回复及其光学特性, 探讨其发光机理。

1 实验方法

实验用单晶片为掺氮 6H-SiC 晶片(简称 SiC, 下同), 掺氮浓度在 10^{19} n/cm³ 量级, 晶片厚度为 (700±5) μm, 电阻率 0.015~0.025 Ω·cm。在中国核动力研究院完成全能谱中子辐照, 快中子 ($E>0.1$ MeV) 占比约 60%, 辐照剂量范围 5.74×10^{18} ~ 1.27×10^{21} n/cm²。对 1.27×10^{21} n/cm² 剂量辐照的 SiC 晶体进行等时退火处理, 退火时长 30 min, 退火温度范围 500~1650 °C, 温度间隔 50 °C。利用 Rigaku XtaLAB X 射线单晶衍射仪分析了晶体结构和晶胞参数, 测试参数: Mo 靶,

K α 线, X 射线波长 $\lambda=0.071359$ nm, 管电压 50 kV, 管电流 20 mA, 测试温度 80 K。利用 PerkinElmer LAMBDA 750 紫外/可见/近红外分光光度计测试了 SiC 晶体的吸收光谱, 测试范围 200~2500 nm, 分辨率 1.0 nm; 利用 HITACHI F-7000 荧光分光光度计测试了激发和发射光谱; 利用 Renishaw inVia 显微拉曼光谱仪测试了拉曼光谱, 激发波长 532 nm, 扫描范围 270~2500 cm⁻¹, 分辨率 1.5 cm⁻¹, 测试为(0006)面背散射。光谱测试均在室温下进行。

2 结果与讨论

2.1 辐照肿胀及晶胞参数高温回复

6H-SiC 具有纤锌矿晶体结构, 属 P6₃mc 空间群。利用 X 射线单晶衍射技术分析了 SiC 晶胞参数。实验测得 SiC 晶胞参数为 $a=b=0.30807$ nm、 $c=1.51219$ nm, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 晶胞体积 $V=0.1242930$ nm³。晶胞参数随中子辐照剂量变化如图 1 所示, 从图中可以看出, 辐照剂量越大, 晶格肿胀越显著。为准确展示肿胀晶格的高温回复行为, 本工作选取 1.27×10^{21} n/cm² 剂量辐照的 SiC 晶体作为研究对象, 辐照后 a 、 c 轴和晶胞

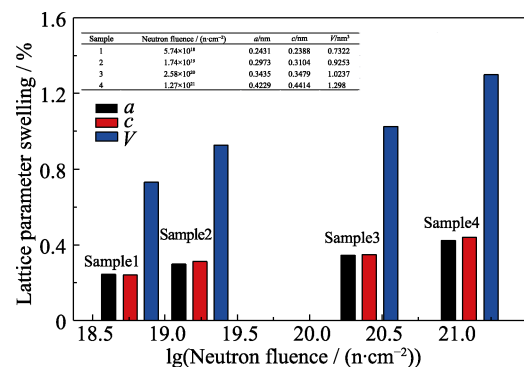


图 1 晶胞参数随中子辐照剂量变化

Fig. 1 Change of lattice parameter as a function of neutron fluence

体积 V 分别增加 0.4229%、0.4414% 和 1.298%，辐照肿胀呈各向同性特征。高剂量辐照可造成 SiC 非晶化，空位型二配位硅原子大量产生及点缺陷团簇聚集是造成非晶化的关键因素^[13-15]。本实验最高辐照剂量 $1.27 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ，较 SiC 产生非晶化剂量阈值低 2~3 个数量级^[16]，SiC 晶格仍为六方结构，测试结果显示晶体未发生非晶化。

晶格肿胀是最基础、最显著的材料辐照效应。研究发现当退火温度高于辐照温度时，辐照引发的 SiC 晶格肿胀可逐渐消除；当退火温度低于辐照温度，辐照肿胀无法消除。辐照温度对缺陷迁移能分布的影响是造成这种现象的重要因素^[17-18]。SiC 晶格肿胀高温回复起始温度与辐照温度基本一致，利用这一特性开发的 SiC 晶体温度传感器可标定反应堆等特种环境的辐照温度^[3]。相较于 X 射线、 γ 射线等高能射线辐照，中子辐照产生的点缺陷以及小的间隙原子团可引发大量晶格畸变，诱发晶格肿胀更为显著^[15,19]。为获取更明显的辐照肿胀效果，本研究选择中子作为高能粒子源进行 SiC 辐照改性。晶胞参数随退火温度变化如图 2 所示。图 2(a) 为单晶衍射图样，图 2(b~d) 分别为 a 、 c 轴和晶胞体积 V 随退火温度变化。500 °C 退火 30 min 后， a 、 c 和 V 肿胀程度分别降至 0.3706%、0.3914%、1.1562%，肿胀回复显著，经 1450 °C 退火基本回复至未辐照水平。6H-SiC 晶胞参数的高温回复行为与 3C-SiC 一致^[20]，与阮永丰等^[21]报道的 6H-SiC(0006)晶

面衍射峰半高宽的高温回复行为不同。(0006)晶面衍射峰半高宽在 600 °C 开始回复，至 1600 °C 回复饱和。晶胞参数与半高宽所表征的晶体物理信息有所不同，前者表征晶胞的平均尺寸，属于微观范畴；后者则表征晶格排列的有序度，体现晶格排列的周期性。

2.2 吸收光谱及晶体光吸收

图 3(a) 为未辐照、辐照及辐照退火 SiC 晶体的吸收光谱。未辐照 SiC 在 625、1382 和 1685 nm 处存在吸收峰，吸收边带位于 380 nm 处，对应 SiC 禁带宽度^[22]。中子辐照后 625 nm 吸收峰消失，1382 nm 峰强度减弱，1685 nm 吸收峰未随辐照或退火作用发生显著变化。625 nm 吸收峰为掺杂 N 原子的特征峰，Miller 等^[23]认为该吸收峰源于掺杂 N 原子间电子转移。本研究认为该吸收峰源于 N 原子掺杂能级吸收具有合理性。N 掺杂能级深度最深为 -0.142 eV，形成浅掺杂能级^[24-25]。掺杂能级电子可直接吸收一个 2 eV 光子激发到导带上能级，形成 625 nm 吸收；掺杂能级电子亦可被热激发到导带底，再吸收一个小于 2 eV 光子跃迁到导带上能级，产生吸收波长大于 625 nm 的光吸收^[26-28]。光子激发和热激发会在掺杂能级形成空穴，价带内电子可以通过空穴而被激发到导带，产生吸收波长小于 625 nm 的光吸收。该吸收峰红光区域吸收强于蓝光区域的不对称性分布，表明上述分析的合理性，图 3(b) 展示了光吸收路径。1382 和 1685 nm 吸收峰可能源于晶体生长过程中的本征缺陷吸收。

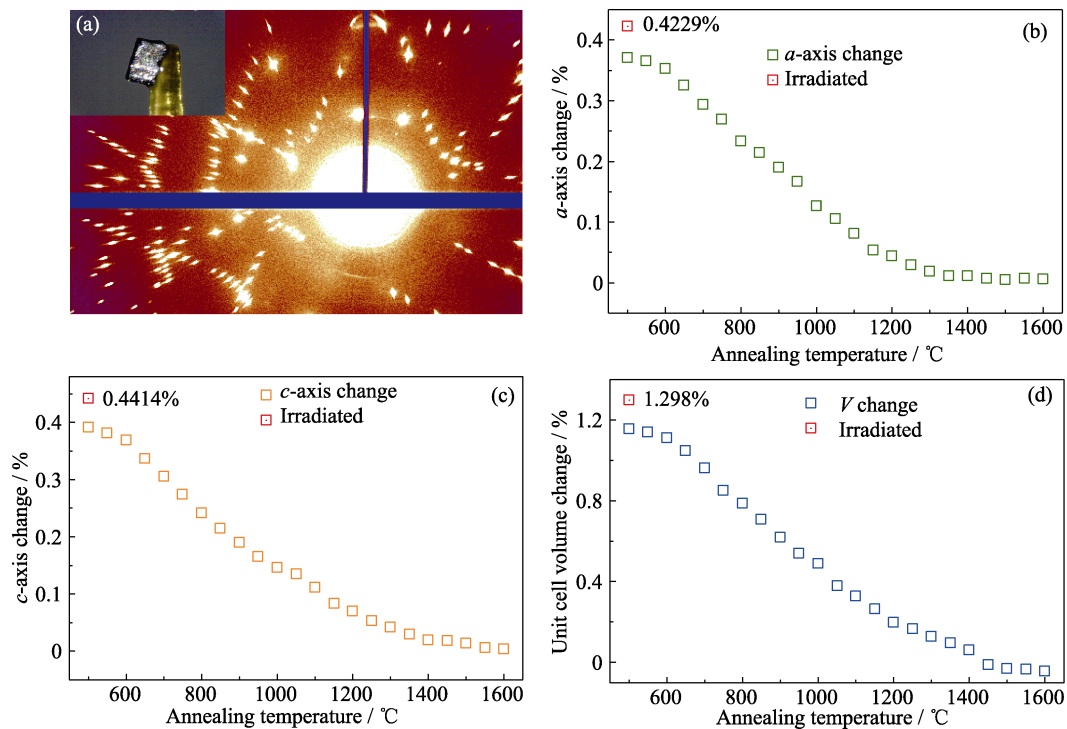


图 2 单晶衍射图案和晶胞参数随退火温度变化

Fig. 2 Diffraction pattern of crystal and lattice parameters recovery by isochronal annealing at different temperatures (a) 6H-SiC crystal; (b) a -axis change; (c) c -axis change; (d) Lattice volume change

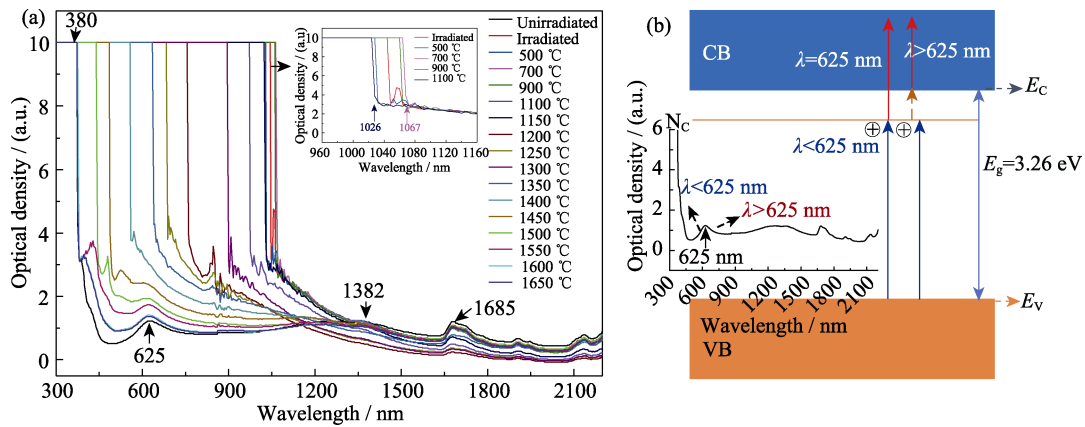


图 3 SiC 晶体吸收光谱随退火温度变化(a)及 625 nm 吸收峰的电子跃迁路径分布(b)

Fig. 3 Absorption spectra of SiC changed with annealing temperature (a) and mechanism of absorption at 625 nm and electron transition path (b)

Colorful figures are available on website

辐照后晶体吸收带边红移至 1050 nm, 向长波方向呈现吸收强度降低的吸收带尾, 即 Urbach 带。对辐照晶体实施退火处理, 退火温度范围 500~1650 °C。退火温度低于 1100 °C, 辐照晶体吸收光谱无显著变化; 退火温度高于 1150 °C, 吸收带边随退火温度升高而逐渐蓝移, 经 1650 °C 退火吸收带边与未辐照晶体重合。图 4 为不同温度退火的自然光透过 SiC 晶体颜色变化, 晶体呈现红、橙、黄、绿等多种颜色转变, 反映出晶体吸光性能的变化。

Tauc 和 Menth 给出了间接带隙材料吸收系数 $\alpha(\nu)$ 作为光子能量 $h\nu$ 的函数关系式^[29-30]:

$$\alpha(\nu)h\nu = (B \times (h\nu - E_g))^{1/2} \quad (1)$$

其中, $\alpha(\nu)$ 为吸收系数, $\alpha(\nu) = 2.303 A / d$, A 为光密度, $d = 0.07 \text{ cm}$ 为晶体厚度, h 为普朗克常数, ν 为入射光子频率, B 为比例常数, E_g 为 SiC 的禁带宽度。利用式(1)计算了辐照前后及不同温度退火后 SiC 晶体的禁带宽度, 结果如图 5 所示。SiC 晶体的禁带宽度为 3.26 eV, 辐照后带隙降低至 1.32 eV, 高温退火对带隙宽度起到调节作用, 调节范围 1.32~3.26 eV。

为了研究点缺陷对于 SiC 晶体带隙的影响, 本工作采用第一性原理方法, 利用 VASP 程序计算了 SiC 晶体相态密度分布以及空位、间隙原子等点缺陷对 SiC 晶体相态密度的影响。计算中建立了 $3 \times 3 \times 1$ 超晶胞模型, 采用级加平面波法处理价电子和芯电子之间的相互作用; 采用广义梯度近似的方法描述交换关联效应。计算中把 Si 的 $3s^2 3p^2$ 和 C 的 $2s^2 2p^2$ 作为价电子处理。采用以 Γ 为中心的 $5 \times 5 \times 5$ 的格点对第一布里渊区进行积分, 平面波截断能为 500 eV, 自洽计算收敛精度为 10^{-5} eV 。以体相 SiC 中位于 -10.2 eV 以下的深能级区域的最高能级位置为参考, 重点分析了 C 空位(V_C)、Si 空位(V_{Si})、C 间隙原子(I_C)、Si 间隙原子(I_{Si})对 SiC 晶体相态密度分布的影响, 结果如图 6(a)所示。体相 SiC 本征带隙理论计算值为 2.25 eV, 低于实际带隙, 但不影响对本征缺陷作用的分析。计算显示 V_{Si} 和 I_C 都是在价带顶以上引入了新的缺陷能级, 能级主要来自与 V_{Si} 近邻的 C 原子的未成键电子, C 原子的 p、s 轨道均有贡献; V_C 和 I_{Si} 则是在导带底以下引入了新的缺陷能级, 引入的能级主要来自 V_C 近邻的 Si 原子的未成键电子。图 6(b)为缺陷对分波态密度的影响分布。

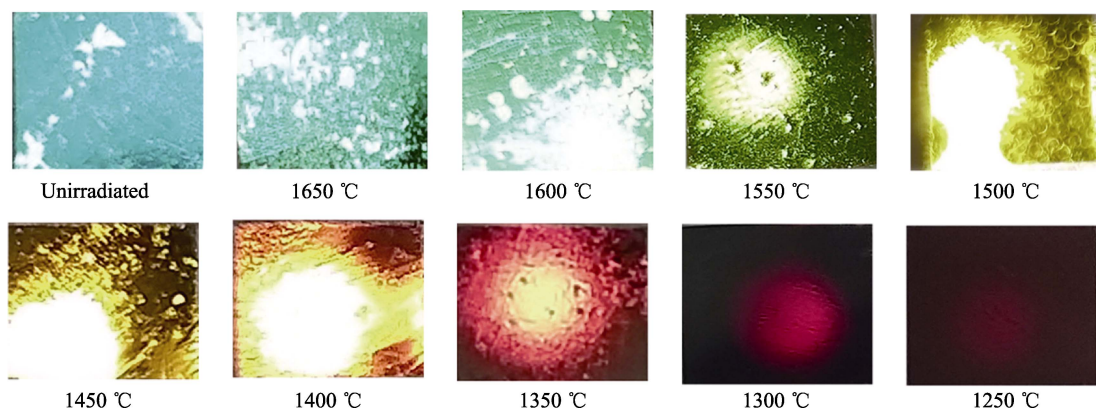


图 4 不同温度退火的 SiC 晶体透光变化

Fig. 4 Variation of SiC transparency after being annealed at different temperature

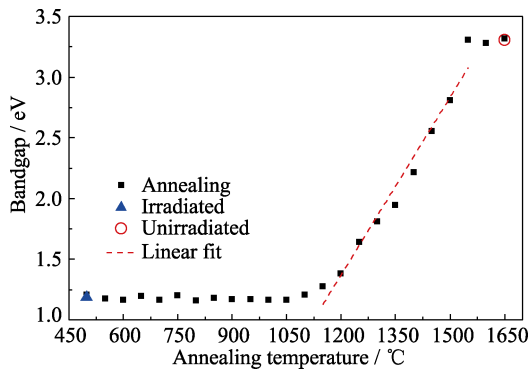


图 5 6H-SiC 晶体禁带随退火温度的变化

Fig. 5 Plot for change of bandgap of 6H-SiC as a function of annealing temperature

2.3 光致发光及拉曼光谱分析

为进一步研究辐照及退火对 SiC 晶体发光性能的影响, 测试分析了 SiC 光致发光特性, 图 7(a, b) 分别为 6H-SiC 发射光谱和激发光谱, 激发、发射波长分别为 340 和 550 nm。340 nm 激发下, 未辐照 SiC 在 375、550 nm 处出现两个发光峰, 其中 375 nm 对应电子由导带到价带的带间跃迁发射^[22], 550 nm 发光峰呈现出不对称特征, 对其拆峰并进行 Gauss 拟合后可分解为 545 和 590 nm 两个发光峰。辐照后, 550 nm 发光峰消失, 415、440 和 470 nm 处出现新的发光峰。随着退火温度升高, 辐照诱发的新发光峰强度逐渐降低, 图 7 中分别列出 600、1200、1500 和 1650 °C 退火后 SiC 发射和激发光谱变化。经 1500 °C 退火后, 三个新的发光峰消失, 550 nm 发光峰重新出现。对比吸收光谱和激发光谱, 研究认为 550 nm 发光峰及 1382、1685 nm 吸收峰应来自晶体生长产生的本征缺陷, 属本征缺陷发光和吸收。415、440、470 nm 发光应属辐

照缺陷发光。未辐照 SiC 激发光谱中 370 nm 处的激发带边对应导带底位置, 引入缺陷能级使得导带底与带隙边界变得模糊, 缺陷高温回复减少了缺陷能级分布, 经 1650 °C 退火后, 激发光谱基本回复至未辐照水平, 图 7(b) 展示了这一变化过程。

为识别缺陷构型, 构建缺陷构型高温回复路径, 厘清吸收峰和发光峰的相应能级归属, 本工作将结合拉曼光谱测试结果, 对上述光吸收及光发射机理进行讨论分析。6H-SiC 拉曼光谱如图 8 所示。理论预测 6H-SiC 有五支轴向模 A_1 、五支平面模 E_1 和六支平面模 E_2 ^[31]。未辐照晶体在 350~1000 cm^{-1} 波数范围内存在 4 个拉曼散射特征峰: 502、764、785 和 963 cm^{-1} 分别对应轴向声学模 $A_1(\text{LA})$ 、平面光学模 $E_1(\text{TO})$ 、平面光学模 $E_2(\text{TO})$ 和轴向光学模 $A_1(\text{LO})$ ^[32]。未辐照晶体在 386 cm^{-1} 处的非特征散射峰, 对应非晶态 Si-Si 键振动^[33], 该键可能源于生长过程中 C 原子格位缺失形成 V_C , 空位周边四个 Si 原子电子轨道杂化, 形成非晶态 Si 原子链接键^[34]。 $A_1(\text{LA})$ 502 cm^{-1} 处散射峰为非对称性峰形, 拆峰处理后 Gauss 拟合为 502、524 和 547 cm^{-1} 三个散射峰, 分别对应 Si-C、Si-O 和 Si-N 键振动^[35]。O 元素可能源于晶体表面被氧化形成的氧化层, N 元素则源于晶体生长过程中的 N 掺杂。经中子辐照, 光学声子峰的散射强度明显降低, $E_1(\text{TO})$ 模和 $A_1(\text{LO})$ 模几乎消失, $E_2(\text{TO})$ 模的散射尖峰退化为波包状散射宽峰, 502 cm^{-1} 声学声子峰 $A_1(\text{LA})$ 相对强度增加。辐照后在 384、438、587、659、716、837 和 923 cm^{-1} 处出现新的拉曼散射峰, 辐照缺陷诱发大量同核键, 包括 Si-Si 和 C-C 键, 造成晶格局域结构拓扑无序或化学无序, 拉曼选择规则遭到破坏, 产生了新的拉曼散射^[35-36]。

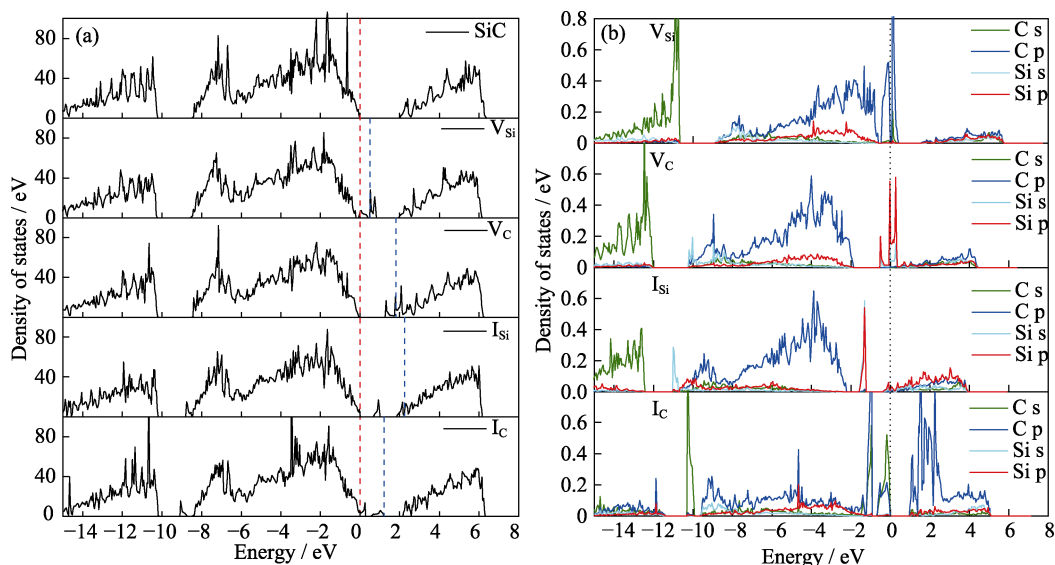


图 6 理想晶体和不同本征缺陷 6H-SiC 的总态密度和分波态密度分布

Fig. 6 Distribution of the density states of the ideal and 6H-SiC with different intrinsic defects

(a) Total density of states; (b) Partial density of states

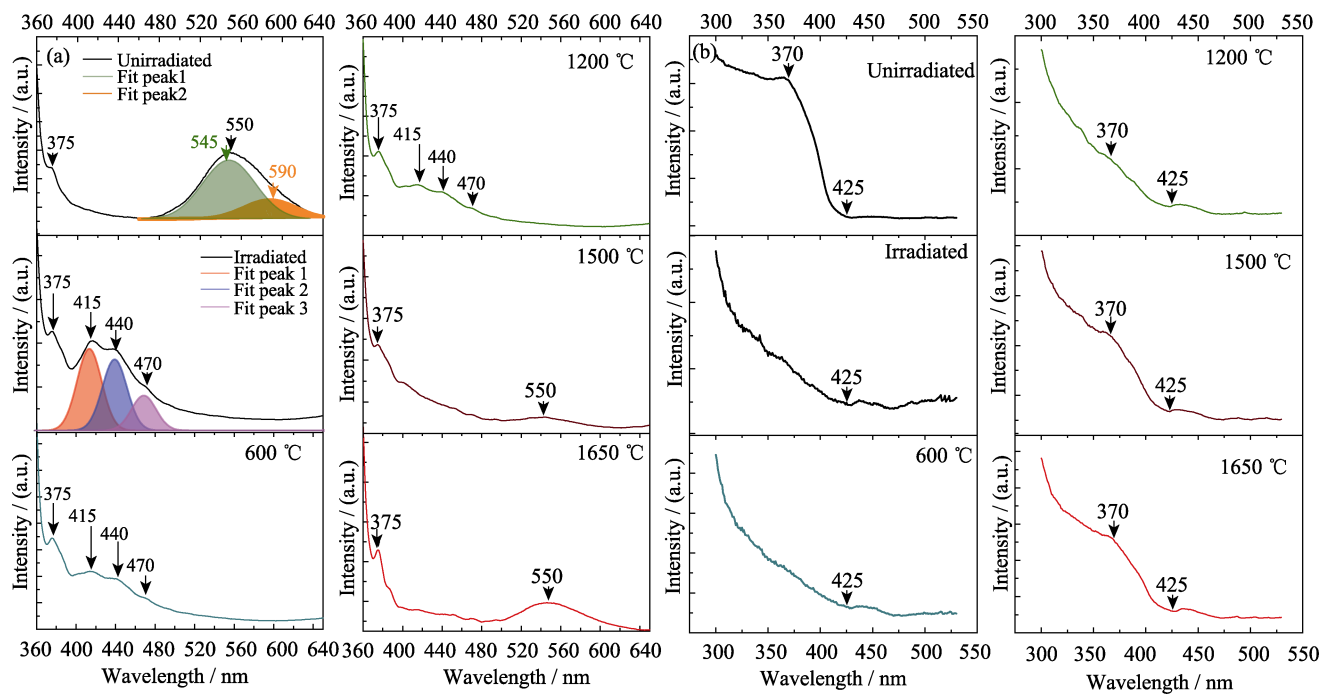


图 7 不同温度退火的 6H-SiC 的光致发光谱

Fig. 7 Photoluminescence spectra of 6H-SiC after being annealed at different temperatures

(a) Emission spectra; (b) Excitation spectra. $\lambda_{ex}=340$ nm, $\lambda_{em}=550$ nm

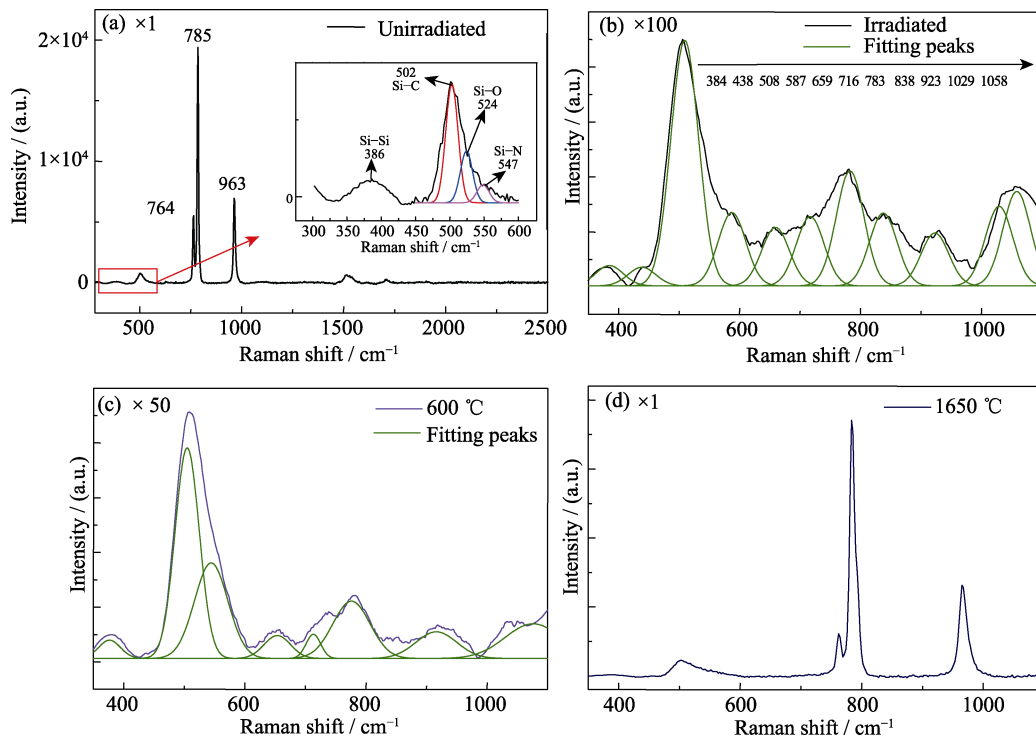


图 8 6H-SiC 的拉曼光谱

Fig. 8 Raman spectra of 6H-SiC

(a) Unirradiated; (b) Irradiated; (c) Annealed at 600 °C; (d) Annealed at 1650 °C. $\times 1, \times 50$ and $\times 100$ represents Raman spectral intensity amplification of 1, 50, and 100 times, respectively. Colorful figures are available on website

2.4 SiC 发光机理分析

中子辐照产生空位、间隙原子、反位原子以及 Frenkel 缺陷(空位-间隙原子对)等大量点缺陷, 迁移能大小决定了缺陷热稳定性和回复所需温度。C 原子

Frenkel 缺陷迁移能在 0.14~1.60 eV; Si 原子 Frenkel 缺陷迁移能在 0.28~1.05 eV。深能级瞬态谱证实间隙原子具有较低的缺陷迁移能, I_C 和 I_{Si} 迁移能分别为 0.74 和 1.53 eV。上述缺陷一般在低于 500 °C 下退火即可回复^[37-39]。

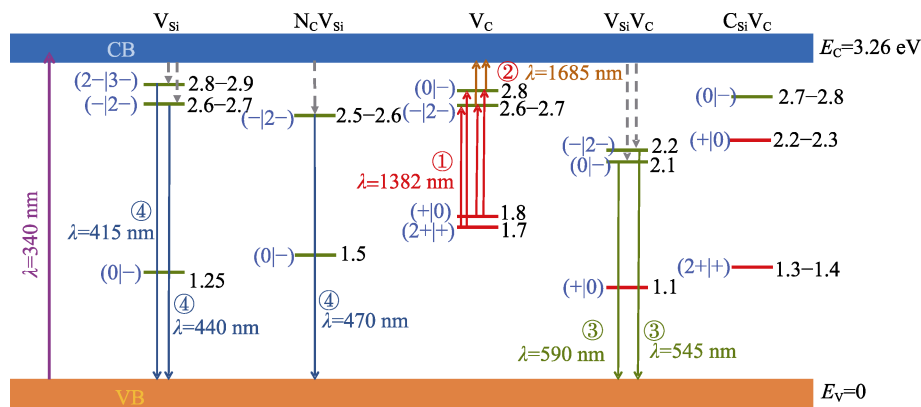


图 9 6H-SiC 的光致发光机理

Fig. 9 Photoluminescence mechanism of 6H-SiC

单纯 V_{Si} 和 V_C 迁移能约为 2.35 和 4.10 eV, V_{Si} 回复温度范围 700~1400 °C^[40-41]; 晶体生长过程和高能粒子辐照均可产生 V_C , V_C 回复所需温度范围 1000~1600 °C, 甚至经 1600 °C 退火 1 h, 晶体中依然存在一定数量的 V_C ^[42]。间隙原子和 C_{Si} 反位原子一般不具有电活性, 在带隙内中引入缺陷能级存在困难。 Si_C 稳定的电荷态为 (+0) 态, 在价带上方 0.35 eV 处形成单一施主能级, 即 Si_C^+ 态吸收一个电子并释放一个 0.35 eV 的光子, 自身变为 Si_C^0 态^[43-44], Si_C 对缺陷能级分布影响较小。影响缺陷能级分布及晶体光学性质的主要因素为空位型缺陷^[45], 包括 V_{Si} 、 V_C 以及含空位的缺陷构型均能在带隙内产生缺陷能级。理论计算并经实验证实 V_{Si} 稳定的电荷态为 (0-)、(-2-) 和 (2-3-); V_C 稳定的电荷态为 (2+)+、(+0)、(0-) 和 (-2-); N 原子替代 C 原子, 与 V_{Si} 可形成 $N_C V_{Si}$ 缺陷构型, 其稳定的电荷态为 (0-) 和 (-2-); $V_C V_{Si}$ 双空位的稳定电荷态为 (+0)、(0-) 和 (-2-)^[46]。6H-SiC 缺陷电荷态能级分布及发光机理如图 9 所示。

拉曼光谱分析结果显示, 未辐照 SiC 中存在少量非晶态 Si-Si 键振动, 格位 C 原子缺失形成 V_C , 与 V_C 相连的四个 Si 原子电子轨道杂化运动可形成非晶 Si-Si 键。1382 和 1685 nm 吸收峰源于晶体生长过程中产生的 V_C 缺陷, 电子跃迁路径如图 9 中①、②所示。 V_C 电荷态 (2+)+ 和 (+0) 在价带上方 1.7~1.8 eV 范围内形成施主能级, 电荷态 (0-) 和 (-2-) 在价带上方 2.6~2.8 eV 范围内形成受主能级, 其中 1382 nm 吸收峰对应 (2+)+ → (0-)、(2+)+ → (-2-)、(+0) → (0-) 和 (+0) → (-2-) 电子能级跃迁, 较宽的吸收峰形证实存在电子的多能级、多途径跃迁; 电子吸收光子能量从电荷态 (0-) 和 (-2-) 能级跃迁至导带, 产生 1685 nm 吸收峰。 V_C 的热稳定性较高使得两吸收峰受退火影响较小。晶体生长温度较高, 生长过程中难以形成热稳定性较低的单纯 V_{Si} , 但可能存在 $V_{Si} V_C$ 双空位型缺陷^[47-49], 本研究认为未辐照晶体在 550 nm 发光源于 $V_{Si} V_C$ 缺陷, 其发

光机理如图 9 中③所示。 $V_{Si} V_C$ 电荷态 (0-)、(-2-) 在价带上方 2.1~2.2 eV 处形成受主能级, 价带电子吸收激发光跃迁至导带, 电子由导带经辐射跃迁至电荷态 (0-)、(-2-) 能级, 由 (0-)、(-2-) 能级跃迁至价带产生 545 和 590 nm 发射光。中子辐照破坏了 $V_{Si} V_C$ 缺陷构型致使 550 nm 发光消失, 高温退火过程中辐照产生的 V_{Si} 被 V_C 捕获又形成了 $V_{Si} V_C$, 因此高温退火后 550 nm 发光重新显现。415、440 和 470 nm 发光源于 V_{Si} 相关缺陷电荷态发光, 发光机理如图 9 中④所示。单纯 V_{Si} 稳定的电荷态为 (0-)、(-2-)、(2-3-), 能级分别在价带上方 1.25、2.6~2.7 和 2.8~2.9 eV; V_{Si} 与 N_C 形成的缺陷构型 $N_C V_{Si}$ 稳定电荷态为 (0-)、(-2-), 能级在价带上方 1.5 和 2.5~2.6 eV 处。415、440 和 470 nm 分别对应 V_{Si} 的 (2-3-)、(-2-) 和 $N_C V_{Si}$ 的 (-2-) 能级到价带的电子跃迁。 V_{Si} 回复温度范围 700~1400 °C, 经 1500 °C 退火后, 单纯 V_{Si} 逐渐回复, 上述发光消失。

3 结论

对高剂量中子辐照及其退火后的 N 掺杂 6H-SiC 晶体进行了单晶衍射、吸收光谱、激发发射光谱和拉曼光谱实验研究, 并利用第一性原理计算了辐照缺陷对能带结构的影响。结合实验测试和理论分析, 得出以下结论:

1) $1.27 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ 剂量中子辐照未使 SiC 晶体发生非晶化。晶格辐照肿胀及退火回复行为显示出各向同性的特点, 辐照肿胀回复至未辐照水平的退火温度为 1450 °C。

2) 辐照产生缺陷以点缺陷为主, 点缺陷可在高温退火作用下回复。缺陷能级导致 SiC 晶体吸收带边红移, 带隙变窄, 空位型缺陷是辐照缺陷能级引入的主要因素。 V_{Si} 在价带顶以上引入了新的缺陷能级, V_C 则是在导带底以下引入了新的缺陷能级。通过辐照和退火, 可以调节 SiC 晶体的带隙, 调节范围为 1.32~3.26 eV。

3) 未辐照晶体的红外波段光吸收和 550 nm 光发射主要源于晶体生长本征缺陷 V_C 及其相关构型;

415、440 和 470 nm 处的发光主要源于辐照缺陷 V_{Si} 及其相关缺陷构型。单纯 V_C 具有较高热稳定性, 经 1650 °C 退火后, V_C 及其相关缺陷构型仍未完全消失。

致谢:

本文中的第一性原理计算工作得到了河北大学超算中心的支持, 在此表示感谢。

参考文献:

- [1] PEARTON S J, AITKALIYEVA A, XIAN M H, *et al.* Review-radiation damage in wide and ultra-wide bandgap semiconductors. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 2021, **10(5)**: 055008.
- [2] KONINGS R, STOLLER R. Comprehensive Nuclear materials. Amsterdam: Elsevier, 2020: 437-461.
- [3] CAMPBELL A A, PORTER W D, KATOH Y, *et al.* Method for analyzing passive silicon carbide thermometry with a continuous dilatometer to determine irradiation temperature. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2016, **370(1)**: 49.
- [4] IVÁDY V, DAVIDSSON J, SON N T, *et al.* Identification of Si-vacancy related room-temperature qubits in 4H silicon carbide. *Physical Review B*, 2017, **96(16)**: 161114.
- [5] GERSTMANN U, RAULS E, FRAUENHEIM T, *et al.* Formation and annealing of nitrogen-related complexes in SiC. *Physical Review B*, 2003, **67(20)**: 205202.
- [6] MATTAUSCH A, BOCKSTEDTE M, PANKRATOV O. Thermally stable carbon-related centers in 6H-SiC: photoluminescence spectra and microscopic models. *Physical Review B*, 2006, **73(16)**: 161201.
- [7] JIANG W, WANG H, KIM I, *et al.* Response of nanocrystalline 3C silicon carbide to heavy-ion irradiation. *Physical Review B*, 2009, **80(16)**: 161301.
- [8] LIU Y, WANG G, WANG S C, *et al.* Defect-induced magnetism in neutron irradiated 6H-SiC single crystals. *Physical Review Letters*, 2011, **106(8)**: 087205.
- [9] KOYANAGI T, WANG H, KARAKOC O, *et al.* Mechanisms of stored energy release in silicon carbide materials neutron-irradiated at elevated temperatures. *Materials & Design*, 2022, **214**: 110413.
- [10] CSÓRÉ A, MUKESH N, KÁROLYHÁZY G, *et al.* Photoluminescence spectrum of divacancy in porous and nanocrystalline cubic silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 2022, **131(7)**: 071102.
- [11] LIN S S. Light-emitting two-dimensional ultrathin silicon carbide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2012, **116(6)**: 3951.
- [12] KERBIRIOU X, COSTANTINI J M, SAUZAY M. Amorphization and dynamic annealing of hexagonal SiC upon heavy-ion irradiation: effects on swelling and mechanical properties. *Journal of Applied Physics*, 2008, **105(7)**: 073513.
- [13] KATOH Y, HASHIMOTO N, KONDO S, *et al.* Microstructural development in cubic silicon carbide during irradiation at elevated temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 2006, **351(1/2/3)**: 228.
- [14] JIN E Z, NIU L S. Crystalline-to-amorphous transition in silicon carbide under neutron irradiation. *Vacuum*, 2012, **86(7)**: 917.
- [15] SNEAD L L, HAY J C. Neutron irradiation induced amorphization of silicon carbide. *Journal of Nuclear Materials*, 1999, **273(2)**: 213.
- [16] YANO T, MIYAZAKI H, AKIYOSHI M, *et al.* X-ray diffractometry and high-resolution electron microscopy of neutron-irradiated SiC to a fluence of 1.9×10^{27} n/m². *Journal of Nuclear Materials*, 1998, **253(1/2/3)**: 78.
- [17] SUZUKI H, ISEKI T, ITO M. Annealing behavior of neutron irradiated β -SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 1973, **48(3)**: 247.
- [18] SUZUKI T, MARUYAMA T, ISEKI T. Recovery behavior in neutron irradiated β -SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 1987, **149(3)**: 334.
- [19] SNEAD L L, KATOH Y, CONNERY S. Swelling of SiC at intermediate and high irradiation temperatures. *Journal of Nuclear Materials*, 2007, **367(1)**: 677.
- [20] YANO T, YOU Y, KANAZAWA K, *et al.* Recovery behavior of neutron-irradiation-induced point defects of high-purity β -SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **455(1/2/3)**: 445.
- [21] ZHU W, RUAN Y F, CHEN J, *et al.* Annealing characteristics of heavy neutron-irradiated 6H-SiC crystal. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2012, **31(2)**: 386.
- [22] YANG F, WANG W P, WANG D, *et al.* Mechanical and optical property assessment of irradiated SiC with displaced atoms. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, **41(8)**: 4429.
- [23] MILLER K, ZHOU Q, CHEN J. Optical absorption of doped and undoped bulk SiC. *MRS Online Proceedings Library*, 2000, **640**: 523.
- [24] KIM S K, JUNG E Y, LEE M H. Defect-induced luminescence quenching of 4H-SiC single crystal grown by PVT method through a control of incorporated impurity concentration. *Compounds*, 2022, **2(1)**: 68.
- [25] BIEDERMANN E. The optical absorption bands and their anisotropy in the various modifications of SiC. *Solid State Communications*, 1965, **3(10)**: 343.
- [26] WEINGÄRTNER R, BICKERMANN M, HERRO Z, *et al.* Impact of compensation on optical absorption bands in the below band-gap region in n-type (N) 6H-SiC. *Materials Science Forum*, 2003, **433-436**: 333.
- [27] WEINGÄRTNER R, WELLMANN P J, BICKERMANN M, *et al.* Determination of charge carrier concentration in n- and p-doped SiC based on optical absorption measurements. *Applied Physics Letters*, 2002, **80(1)**: 70.
- [28] GERSTMANN U, RAULS E, FRAUENHEIM T, *et al.* Formation and annealing of nitrogen-related complexes in SiC. *Physical Review B*, 2003, **67(20)**: 205202.
- [29] FUTSUHARA M, YOSHIOKA K, TAKAI O. Structural, electrical and optical properties of zinc nitride thin films prepared by reactive RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 1998, **322(1/2)**: 274.
- [30] WANG K, YAN L P, SHAO K, *et al.* Near-infrared afterglow enhancement and trap distribution analysis of silicon-chromium Co-doped persistent luminescence materials $Zn_{1-x}Ga_{2-2x}Si_xO_4:Cr^{3+}$. *Journal of Inorganic Materials*, 2019, **34(9)**: 983.
- [31] FELDMAN D W, JAMES H. PARKER, J R, *et al.* Phonon dispersion curves by Raman scattering in SiC, polytypes 3C, 4H, 6H, 15R, and 21R. *Physical Review*, 1968, **173(3)**: 787.
- [32] WANG P F, HUANG L, ZHU W, *et al.* Raman scattering of neutron irradiated 6H-SiC. *Solid State Communications*, 2012, **152(10)**: 887.
- [33] MADITO M J, HLATSHWAYO T T, MTSHALI C B. Chemical disorder of a-SiC layer induced in 6H-SiC by Cs and I ions co-implantation: Raman spectroscopy analysis. *Applied Surface Science*, 2021, **538(1)**: 148099.
- [34] DAVIDSSON J, IVÁDY V, ARMIENTO R, *et al.* Identification of divacancy and silicon vacancy qubits in 6H-SiC. *Applied Physics Letters*, 2019, **114(11)**: 112107.
- [35] SORIEUL S, COSTANTINI J M, GOSMAIN L, *et al.* Raman spectroscopy study of heavy-ion-irradiated a-SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2006, **18(22)**: 5235.
- [36] LEIDE A J, LLOYD M J, TODD R I, *et al.* Raman spectroscopy of ion irradiated SiC: chemical defects, strain, annealing, and

- oxidation. <https://arxiv.org/abs/2004.14335>, 2020-06-02.
- [37] BEYER F C, HEMMINGSSON C, PEDERSEN H, *et al.* Annealing behavior of the EB-centers and M-center in low-energy electron irradiated n-type 4H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 2011, **109(10)**: 103703.
- [38] BEYER F C, HEMMINGSSON C G, PEDERSEN H, *et al.* Capacitance transient study of a bistable deep level in e-irradiated n-type 4H-SiC. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2012, **45(45)**: 455301.
- [39] BRODAR T, BAKRAČ L, CAPAN I, *et al.* Depth profile analysis of deep level defects in 4H-SiC introduced by radiation. *Crystals*, 2020, **10(9)**: 845.
- [40] YANO T, YOU Y, KANAZAWA K, *et al.* Recovery behavior of neutron-irradiation-induced point defects of high-purity β -SiC. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, **455(1/2/3)**: 445.
- [41] ZHANG S C, CUI X H, LIU H F, *et al.* Investigation of the recovery process in low-dose neutron-irradiated 6H-SiC by lattice parameter and FWHM of diffraction peak measurements. *Radiation Effects and Defects in Solids*, 2022, **177(417)**: 800.
- [42] ZOLNAI Z, SON N T, HALLIN C, *et al.* Annealing behavior of the carbon vacancy in electron-irradiated 4H-SiC. *Journal of Applied Physics*, 2004, **96(4)**: 2406.
- [43] EBERLEIN T A G, JONES R, ÖBERG S, *et al.* Density functional theory calculation of the D₁ optical center in SiC. *Physical Review B*, 2006, **74(14)**: 144106.
- [44] TORPO L, MARLO M, STAAB T E M, *et al.* Comprehensive *ab initio* study of properties of monovacancies and antisites in 4H-SiC. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2001, **13(28)**: 6203.
- [45] SON N T, IVANOV I G. Charge state control of the silicon vacancy and divacancy in silicon carbide. *Journal of Applied Physics*, 2021, **129(21)**: 215702.
- [46] CSÓRÉ A, SON N T, GALI A. Towards identification of silicon vacancy-related electron paramagnetic resonance centers in 4H-SiC. *Physical Review B*, 2021, **104(3)**: 035207.
- [47] COUTINHO J. Theory of the thermal stability of silicon vacancies and interstitials in 4H-SiC. *Crystals*, 2021, **11(2)**: 167.
- [48] KARSTHOF R, BATHEN M E, GALECKAS A, *et al.* Conversion pathways of primary defects by annealing in proton-irradiated n-type 4H-SiC. *Physical Review B*, 2020, **102(18)**: 184111.
- [49] HOU B B, RUAN Y F, LI L G, *et al.* Optical properties and defect analysis of 6H-SiC crystals irradiated by heavy neutron. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, 2014, **42(3)**: 349.