6 H SiC 的 A₁(LO) 拉曼峰低温温度特性研究

宋胜华,王、伟,陈羿廷,杜为民*

北京大学物理学院,北京 100871

摘 要 对 $6\,H\text{-}SiC$ 单晶体材料进行了从 80 到 $320\,K$ 的低温变温拉曼光谱测量,从实验得到的谱图上指认了部分 $6\,H\text{-}SiC$ 的折叠拉曼峰,重点利用三声子模型和四声子模型分析了 A_1 (LO) 光学声子模峰位和线宽在低温下随温度的变化特性。实验发现,随着温度降低,LO 声子模谱峰中心向高波数移动,线宽减小;同时发现当温度低于 $160\,K$ 时,无论是谱峰中心位置还是线宽的变化都趋于平缓,这是在常温和高温下观察不到的,说明在 $160\,K$ 以下时 A_1 (LO) 谱线线宽是由声子本身的性质决定,温度对线宽的影响几乎可忽略;理论拟合表明,四声子模型更能与实验数据相符,三次、四次非谐振动共同作用,前者是主要过程;温度越低, A_1 (LO) 光学声子寿命越长,这是由于原子热运动的剧烈程度随温度降低而下降,声子弛豫减弱。

关键词 碳化硅;拉曼光谱;低温;变温

中图分类号: 0657.3 文献标识码: A DOI: 10. 3964/j. issn 1000-0593(2009)08-2108-04

引言

碳化硅(SiC)属于第三代半导体材料,具有禁带宽度大、电子漂移饱和速率高、导热性能好、临界击穿电场高等特点。6H-SiC 作为激光二极管的衬底材料,具有低阻特性,可以制作电极,在激光二极管包装前就可以对外延膜进行测试分析。6H-SiC 衬底良好的导电导热性能有利于实现大功率器件,产生的热量可以通过电极直接导出,其导热性能要比蓝宝石衬底高出 10 倍以上,而且以它为衬底不需要电子扩散层,因此光不会被电子扩散层吸收,有利于提高出光效率。6H-SiC 现已成为除蓝宝石之外使用最为广泛的激光二极管衬底材料,得到人们的广泛关注。

拉曼散射技术是一种应用广泛,对样品无特殊处理要求、无损伤的研究手段,其散射峰的频率、强度、半高宽和面积等参数反应了样品的晶体类型、应力、结构缺陷等信息^[1]。

6 H- SiC 属于 C_{0} 空间群,原胞内含 12 个原子,因而有 33 个光学模式,其中大部分是一阶拉曼活性。在布里渊区 点晶格振动模的对称性分类为: $_{6H}=6A_{1}+6B_{1}+6E_{1}+6E_{2}$,其中 A_{1} , E_{1} , E_{2} 是拉曼活性的, B_{1} 是拉曼非活性的。 在背散射 z(x,x)z 几何配置下,可以获得 A_{1} , E_{1} , E_{2} 模的 拉曼谱 (x,x)z

本文对 $6\,H\text{-}\,SiC$ 单晶体材料进行了低温的变温拉曼光谱测量,指认出了一些 $6\,H\text{-}\,SiC$ 的折叠拉曼峰,重点利用三声子和四声子模型对比分析了 A_1 (LO) 模的峰位和线宽在低温下随温度的变化特性。

1 实验部分

1.1 实验样品

实验所采用的 6 H- SiC 是台湾大学冯哲川教授所提供的样品,为微透明的单晶结构,厚约 0.3 mm。

1.2 实验仪器

拉曼光谱测量是在法国 Jobin Yvon 公司 Dilor XY 三光栅拉曼光谱仪上进行的。光谱仪工作于减模式配置,前两级光栅组合在一起用于消除瑞利散射线,不起分光作用,第三级光栅单做分光用,每级光栅焦距都是 0.5 m,在可见光范围内,光谱仪的分辨率优于 0.9 个波数。外光路采用背散射非共焦配置模式,聚光透镜约 50 mm。激发光源为半导体激光泵浦的 Nd YAG激光器,利用 KTP 晶体实现二倍频 532 nm 的连续输出,功率从 0~1.3 W 可调。

实验中, 我们将 6H-SiC 样品放置于杜瓦瓶内的导热样品架上, 然后密封并抽真空到 10⁻² Pa, 再将液氮注入杜瓦瓶内, 通过调节液氮的挥发速度和对样品架加热的电流大小来改变样品的温度, 利用低温热电偶进行温度检测, 每改变一

收稿日期: 2008-10-13, 修订日期: 2009-01-18

基金项目: "863 "课题项目(2007AA03Z403)和国家自然科学基金项目(60776042)资助

作者简介: 宋胜华, 1981 年生, 北京大学物理学院硕士研究生 e-mail: songshenghua @gmail. com

*通讯联系人 e-mail: wd00 @pku edu cn

次温度后稳定两分钟再采集拉曼光谱,为消除泵浦激光光强的涨落因素,采集的光谱都连续积分 20 s。

2 结果与讨论

2.1 6HSiC 单晶的折叠拉曼峰

6 H· SiC 沿[0001]方向传播的声子的色散曲线接近 3 C· SiC 沿[111]方向传播的声子的色散曲线在简约布里渊区内的折叠,这些声子模称为折叠模,分为折叠横声学模 (FTA)、折叠纵声学模(FLA)、折叠横光学模(FTO)和折叠纵光学模(FLO)。图 1 是我们测得的 6 H· SiC 单晶样品的背散射低温变温拉曼谱,测量范围从 $450 \sim 1~170~{\rm cm}^{-1}$ 。其中 768.42,790.05, $969.24~{\rm cm}^{-1}$ 三个强度较大的峰分别是 6 H· SiC 的折叠模 FTO₆6,FTO₂6,FLO₉,即 E₂ (low),E₂ (high),A₁ (LO) 振动模式。我们还观察到了许多小峰,如 $506.85~11.880~{\rm cm}^{-1}$ 双峰是 FLA₄6声子模,799.40 cm $^{-1}$ 是 FTO₉,875.93 cm $^{-1}$ 是 FLO₄6。

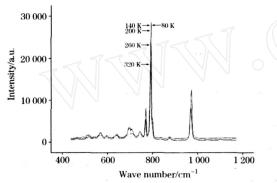


Fig 1 Raman spectra of 6 H SiC sample from 80 to 320 K

2. 2 A₁(LO) 谱峰位置和线宽随温度的变化特性

在体材料中,LO 光学声子的拉曼谱峰位和线宽都随温度而改变,Balkanski 等^[3]解释说这是由于振动势中存在的非谐振项的缘故,三次、四次等非谐项振动势将导致一个LO 光学声子衰变为两个、三个等声学声子。他们经过分析计算得出在布里渊区中心处LO 光学声子模的线宽和中心频率随温度的变化有如下关系^[3-7]

$$(T) = A \left\{ 1 + \frac{2}{e^{x} - 1} \right\} + B \left\{ 1 + \frac{3}{e^{y} - 1} + \frac{3}{(e^{y} - 1)^{2}} \right\} (1)$$

$$(T) = {}_{0} + \left\{ 1 + \frac{2}{e^{x} - 1} \right\} + D \left\{ 1 + \frac{3}{e^{y} - 1} + \frac{3}{(e^{y} - 1)^{2}} \right\}$$

$$(2)$$

其中 $_0$ 是光学声子的本征频率, $_X=h_0/2k_BT$, $_Y=h_0/3k_BT$, $_A$ 和 $_C$ 是三声子非谐因子, $_B$ 和 $_D$ 是四声子非谐因子。

为方便,我们将声子频率用 波数 w 来表示,(1)和(2)式变为

$$(T) = A \left\{ 1 + \frac{2}{e^{x} - 1} \right\} + B \left\{ 1 + \frac{3}{e^{y} - 1} + \frac{3}{(e^{y} - 1)^{2}} \right\}$$

$$w(T) = w_{0} + C \left\{ 1 + \frac{2}{e^{x} - 1} \right\} +$$
(3)

$$D\left\{1 + \frac{3}{e^{y} - 1} + \frac{3}{(e^{y} - 1)^{2}}\right\} \tag{4}$$

其中 $x = hcw_0/2k_B T$, $y = hcw_0/3ks_B T$ 。

经典理论认为拉曼光谱的单晶体材料的拉曼峰是洛仑兹线型,我们要考察 A₁ (LO) 谱线峰位和线宽随温度的变化特性,首先利用洛仑兹模型对图 1 所示的 A₁ (LO) 谱线进行拟合。同时,考虑到在我们的实验中因而光谱仪导致的谱线展宽不可忽略,需要在测量结果中扣除。我们近似认为光谱仪的传输函数也是洛仑兹线型。因此,我们实验测得的拉曼峰是两个洛仑兹线型的卷积,半高宽是二者的算术和,只要从这算术和里减去光谱仪和入射狭缝造成的谱线展宽效果,即得到单晶体材料 6 H· SiC 的 A₁ (LO) 拉曼峰线宽。本实验中,我们实测了仪器装置所致的谱线展宽是 5. 28 cm⁻¹。

扣除了探测带来的影响后,实验结果如图 2 所示。随着温度从 80~320 K的升高, A₁ (LO) 谱峰位置向低波数方向移动,线宽增大,即 A₁ (LO) 谱存在随温度增加的红移和展宽现象。李祥彪等^[8] 观察到了的 6 H-SiC 从 323~673 K下 A₁ (LO) 拉曼谱的峰位和线宽随温度变化的特性。由于没有他们实验的数值结果,从文献 [8] 给出的图上估计出他们的数据,一并画在图 2 上。由图可见,我们的实验数据和他们的观测结果在峰位随温度的变化上大约有 4 个波数的平移,可能是二者定标不同所导致的;但在线宽上者基本能拼接上,说明我们的结果是可信的;另外,二者关于峰位和线宽随温度的变化趋势是很一致的。

谱线线宽是与声子寿命成反比关系

$$= 1/(\cdot \cdot c \cdot)$$

将其应用到我们的实验结果上,低温下线宽小高温下线宽大,因此 A₁ (LO)对应声子是温度越低寿命越长。

进一步观察我们的实验结果,发现在温度小于 160 K时,无论是谱峰线宽还是位置的变化都趋于平缓,而这种现象是常温和高温下观察不到的。这说明在 160 K以下时温度对 A₁ (LO) 拉曼谱线型的影响基本可以忽略,谱线线宽是由声子本身的性质决定的,比如声子的自然寿命等。

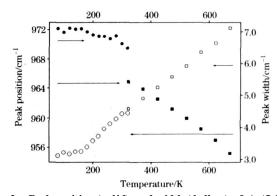


Fig. 2 Peak position (solid) and width (hollow) of $A_1(LO)$ vs temperature circle is our experimental data, square is estimated from figures in $[\,8\,]$

下面我们进行定量的分析。一般地认为,当在德拜温度以下时,三声子相互作用在非谐项中占主要成分,(1)和(2)

式中的 B 和 D 项可以忽略。文献给出的 6 H- SiC 的德拜温度是 $1200~K^{[9]}$,我们的变温实验是 320~K 以下进行的,而且在 6 H- SiC 简约布里渊区中心附近的 LA 声子波数能达 514 cm $^{-1}$ [$^{[10]}$],说明 6 H- SiC 中存在能量大于 A_1 (LO) 一半的 LA 声子,因此我们认为三声子过程在 6 H- SiC 的 A_1 (LO) 衰变过程中是可能存在的。下面我们首先仅考虑三声子过程,忽略 (3) 和 (4) 式中最后一个括号项

$$(T) = A \left\{ 1 + \frac{2}{e^{x} - 1} \right\}$$

$$w(T) = w_{0} + C \left\{ 1 + \frac{2}{e^{x} - 1} \right\}$$

$$(6)$$

由三声子模型拟合得出的参数见表 1 所示,图 3 给出了

实验数据及拟合曲线。可以看出,三声子模型拟合给出的线宽与我们的实验数据偏离较大。原因可能在于,在德拜温度以下,6H-SiC中虽然三声子相互作用在非谐项中占主要成分,但四声子作用仍然不足以小到可以忽略。因此我们同时考虑三、四声子相互作用,忽略四声子以上的非谐项,称四声子模型。利用(3)和(4)式得出 A₁(LO)的峰位和线宽随温度的变化关系也显示在了图 3 上,具体参数列于表 1。

Table 1 Fitted parameters of experimental data

	w_0	\boldsymbol{A}	В	C	D
三声子模型	981. 36	3. 41	-	- 9. 26	-
	985. 11	2. 38	0. 77	- 14. 11	1. 04

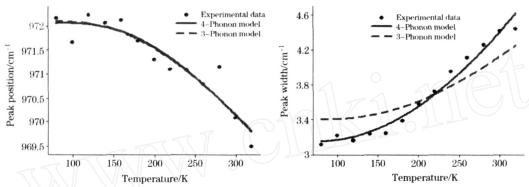


Fig. 3 Fitted curves of peak position (left) and width by 3-phonon and 4-phonon models

从峰位来看,三声子模型与四声子模型相差很小(两条拟合曲线基本重合,只能从曲线左端看到微小差别),但从线宽上说,二者的差异却很显著,四声子模型与我们的实验数据更为吻合。结果验证了160 K是个转变点,160 K以下峰位和线宽随温度变化较缓,声子自身性质在这段温区内起决定作用;160 K以上峰位和线宽都变化较快,说明非谐成分的作用已经很明显。Verma 等[5]在 CaAs 中观察到的 LO模峰位和线宽在低温下随温度的变化关系如图 4 所示,这同我们在6 H- SiC中观察到的现象一致,所不同的是,从图4

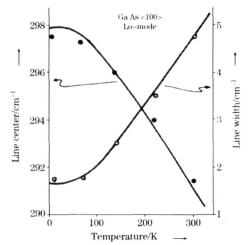


Fig 4 Peak position and width of GaAs LO mode ${\rm vs} \ \ temperature \ , \ given \ by \ Prabhat^{[8]}$

中可以认为 GaAs 的转变点是 100~K,比我们得到的 6H-SiC 的转变点低许多。

从表 1 拟合结果来看,在三声子模型中,随着温度的升高,由于三声子的非谐作用导致谱线展宽,参数 A 为正;谱峰位置则随温度的升高向低波数方向移动,表现在参数 C 为负上。在四声子模型中,A 和 B 均为正,说明三声子过程和四声子过程都对谱线起展宽作用;但在谱峰位置的移动上 C 为负,D 为正,三声子过程和四声子过程使谱峰位置的移动方向相反。

利用(5)式,我们得到 A₁(LO)的声子寿命,在320 K时是230 ps,在80 K时是3.37 ps。这是因为温度降低,粒子热运动的剧烈程度下降,声子更为稳定,因而寿命变长。

从图 3 和图 4 知, CaAs 样品的线宽随温度的变化在 80~320 K这段区间内展宽约 3. 3 cm⁻¹, 而同样的温度区间我们的 6H-SiC 样品展宽仅 1. 5 cm⁻¹。我们认为样品随温度的展宽系数是与材料粒子间的力常数相关的, 力常数越大, 粒子的运动就越不容易受到其他因素的影响, 因而谱峰的温度展宽系数就越小。材料的硬度也与力常数相关。CaAs 的莫氏硬度在 4~5 之间, 而 3C-SiC 的莫氏硬度在 9. 2 到 9. 3 之间^[8,9],虽然还没有 6H-SiC 的硬度数据, 从密度(300 K温度下 3C-SiC 和 6H-SiC 都是 3. 21 g cm^{-1[11]})和晶体结构(3C-SiC 立方, 6H-SiC 六角)上来说,估计 6H-SiC 的硬度不会和 3C-SiC 相差太大,应该比 CaAs 的大许多,这与 6H-SiC 温度展宽小于 CaAs 的实验结果也相一致。

3 结 论

本文在 80~320 K这段温区内测得了 6H-SiC 单晶体材料的变温拉曼光谱,指认出了部分 6H-SiC 的折叠拉曼峰,重点利用三声子模型和四声子模型分析了 6H-SiC 拉曼谱的 A₁(LO)光学声子模峰位和线宽在低温下随温度的变化特性,认为四声子模型更为符合我们的实验结果。我们发现随着温度降低,A₁(LO)谱峰中心向高波数移动,线宽减小,这与文

献报到的 6H-SiC 的同一声子拉曼谱峰位和线宽在高温下随温度变化的趋势相一致。同时还发现,当温度低于 160 K时,无论是 A₁ (LO) 的峰位还是线宽都趋于平缓,说明在 160 K以下时 A₁ (LO) 谱线线型是由声子本身性质决定的,温度对线宽和峰位的影响可忽略。 GaAs 中的 LO 模也有类似现象报道。利用线宽和声子寿命的关系式我们得到 A₁ (LO) 光学声子在 80 K时寿命是 3. 37 ps, 320 K时是 2 30 ps。温度越高寿命越短,这主要是由于不同温度下的粒子热运动剧烈程度不同造成的。

参 考 文 献

- [1] ZENG Hao, YOU Jing-lin, CHEN Hui, et al(曾 昊, 尤静林, 陈 辉, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(6): 1143.
- [2] Feldman D W, James H. Parker, et al, Phys. Rev., 1968, 170: 698.
- [3] Balkanski M, Wallis RF, Haro E. Phys. Rev. B, 1983, 28: 1928.
- [4] Mishra P, Jain K P. Phys. Rev. B, 1992, 45: 6587.
- [5] Verma Prabhat, Abbi S C, Jain K P. Phys. Rev. B, 1995, 51: 16660.
- [6] Anand Suruchi, Verma Prabhat, Jain KP, et al. Physica, B, 1996, 226: 331.
- [7] Balkanski M, Wallis RF, Haro E. Phys. Rev. B, 1983, 28: 1928.
- [8] LI Xiang biao, SHI Erwei, CHEN Zhi-zhan, et al(李祥彪, 施尔畏, 陈之战, 等). Journal of Inorganic Materials(无机材料学报), 2008, 23:238.
- [9] Goldberg Yu, Levinshtein M E, Rumyantsev S L. Properties of Advanced Semiconductor Materials GaN, AlN, SiC, BN, SiC, SiGe, Eds. Levinshtein M E, Rumyantsev S L, Shur M S. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 93.
- [10] Mikhael Bechelany, Arnaud Brioude, David Cornu, et al. Adv. Funct. Mater., 2007, 17: 939.
- [11] Harris G.L. Density of SiC, in Properties of Silicon Carbide. Ed. Harris, G.L., EMIS Datareviews Series, N13, 1995b. 3.

Low Temperature-Dependent Raman Study on A₁(LO) Mode of 6 H SiC

SONG Sheng-hua, WANG Wei, CHEN Yrting, DU Weirmin * School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract Variable temperature method was lent for low temperature Raman study on bulk monocrystal 6H-SiC in the temperature range from 80 to 320 K. Some Raman folding modes of 6H-SiC were assigned in the spectrum. The peak position and line width of optical phonon A_1 (LO) versus temperature mainly below RT was focused on by 3-phonon and 4-phonon models. The result showed that as the temperature decreased the line width decreased, while the peak position shifted to high wave number. It was found that as the temperature varied below 160 K, the change in peak position and line width was little, different from it was at RT, revealing that the line type of A_1 (LO) mode was mainly decided by the phonon characteristics and the effect of temperature could be ignored when it was below 160 K. It was showed that 4-phonon model was closer to the experiment data for fitting. Both the third and forth anharmonic vibration contributed to the spectrum, while the former was the main process. Moreover, the phonon lifetime became longer when the temperature fell because of the decrease in the atomic thermal motion.

Keywords 6H-SiC; Raman spectrum; Low temperature; Variable temperature method

(Received Oct. 13, 2008; accepted Jan. 18, 2009)

^{*} Corresponding author