Al掺杂4H-SiC第一性原理计算及二次离子质谱分析

胡莉婷^{1,2}, 季凌飞^{1,2*}, 孙正阳^{1,2}, 林真源^{1,2}

1. 北京工业大学激光工程研究院, 北京 100124;

2. 跨尺度激光成型制造技术教育部重点实验室, 北京 100124

*联系人, E-mail: ncltji@bjut.edu.cn

收稿日期: 2019-06-06; 接受日期: 2019-08-23; 网络出版日期: 2019-10-15

国家自然科学基金(编号: 51575013, 51275011)和国家重点研发计划(编号: 2018YFB1107500)资助项目

摘要 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理计算, 使用CASTEP软件建立了4H-SiC重掺杂模型, 对通过激光辐照固态Al膜制备的p型重掺杂4H-SiC薄膜的晶体结构和电子结构进行了计算分析, 研究获得不同浓度Al掺杂4H-SiC的能带结构和态密度. 结果表明, 随着Al原子掺杂浓度的增大, 辐照样品禁带宽度随之减小, 费米能级进入价带, 体现出p型半导体的特征. 结合二次离子质谱测试分析, 得到Al掺杂浓度随辐照层深度的变化规律, Al掺杂浓度在30 nm范围内较为均匀, 约为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. 证明KrF准分子激光可以实现4H-SiC之Al原子重掺杂, 随着深度的增加, 激光能量密度逐渐降低, 4H-SiC内Al原子掺杂浓度相应降低. 验证了激光辐照Al膜掺杂所制备4H-SiC样品的p型半导体特征, 得到了Al掺杂浓度随激光辐照深度的变化规律.

关键词 激光辐照, 4H-SiC, Al掺杂, 第一性原理计算, 二次离子质谱分析

PACS: 42.62.Cf, 61.72.Ww, 71.55.Ak, 81.05.Hd, 02.60.Cb

1 引言

20世纪90年代以来, 开发能够在高频、大功率、强辐射等极端条件下工作的半导体材料和器件成为微电子领域研究的重点之一. 碳化硅(SiC)是继第一代半导体材料(Si)和第二代半导体材料(GaAs, GaP, InP等)之后发展起来的第三代宽禁带半导体材料, 具有禁带宽度大(3.26 eV)、热导率高和临界电场高等性能优势, 使其在晶体生长技术、关键器件开发工艺和集成

电路制造等各方面都获得了极大的关注. SiC具有同质多型的结构特点, 目前已经识别的晶型大约有200多种^[1], 其中六方晶系的4H-SiC表现出最稳定的结构和相对更优良的物理性质.

伴随科技的飞速进步, 针对电子器件的不同工作需求, 单一的本征半导体材料性能已经远远不能满足器件发展的性能要求, 通过不同原子、不同浓度的掺杂调控来改变本征半导体材料固有的力学、电学、光学和热学等性能是研究人员提高半导体材料性能的常

引用格式: 胡莉婷, 季凌飞, 孙正阳, 等. Al掺杂4H-SiC第一性原理计算及二次离子质谱分析. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2020, 50: 034210
Hu L T, Ji L F, Sun Z Y, et al. First-principles study on Al doped 4H-SiC (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2020, 50: 034210, doi: [10.1360/SSPMA-2019-0211](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2019-0211)

用手段. 对于SiC, 一般采用磷(P)或氮(N)作为n型掺杂剂, 而硼(B)或铝(Al)则作为p型掺杂剂以获得p型掺杂效果. 史茹倩等人^[2]计算了本征、N单掺、Al单掺及N-Al共掺杂4H-SiC的电子结构和光学性质, 发现N, Al单掺影响4H-SiC对红外波段和可见光的响应; N-Al共掺引入了新的杂质能级, 使晶格膨胀且禁带宽度减小, 扩展了光吸收范围. Song等人^[3]等在4H-SiC体系中掺入Al后观察到明显的玻璃态铁磁现象, 证明Al原子具有稳定SiC晶体结构的作用. 张智^[4]采用第一性原理方法计算了N掺杂4H-SiC的能带结构特性及其对光学性质的影响等, N掺杂会引起体系禁带宽度的减小, 而使其在红外波段的透过应用受到限制、相应紫外波段获得更大的透过窗口. 郭小伟等人^[5]计算了4H-SiC的本征态以及N掺杂4H-SiC材料后的电子结构, 计算结果表明, N掺杂后的4H-SiC与本征态相比, 导带与价带均向低能端移动, 导带移动幅度大于价带, 使得掺杂后的禁带宽度小于本征态的禁带宽度. 李智敏等人^[6]对比研究了本征3C-SiC和Al掺杂3C-SiC的电子结构, 结果显示Al掺杂后费米能级进入价带, 随着掺杂Al原子浓度的增大, 禁带宽度随之增大. 张云等人^[7]研究了B, Al, Ga掺杂对3C-SiC的晶体结构和电子结构的影响, 结果表明, 随着掺杂B原子浓度的增大, 禁带宽度随之减小; 而随着Al, Ga原子浓度的增大, 禁带宽度随之增大; 在相同浓度下, 掺杂Ga的禁带宽度大于掺杂Al的, 掺杂Al的禁带宽度大于掺杂B的.

从已有研究报道可见, 目前对4H-SiC半导体材料的掺杂研究主要集中在n型掺杂, 这与不同型掺杂样品的制备难易度相关. SiC的p型掺杂主要以Al或B以替位式掺杂替代SiC晶格中的Si原子, 鉴于SiC具有极其稳定的物理化学特性, 且禁带宽度大、键能高、一般杂质在SiC中的扩散系数都很小, 高能的离子注入是常用的掺杂方法之一. 高能离子p型注入时, 由于Al或B原子尺寸较大, 易严重破坏SiC原有晶格, 且已经进入晶格中的掺杂原子还会有相当一部分难以激活, 通常需要在高达1700°C的温度下以退火工艺去除缺陷并激活掺杂剂, 这样的高温退火可能导致Si升华及再分布而造成严重的表面损伤, 从而降低MOSFET等器件沟道中的载流子迁移率. 因此无论是4H-SiC低温p型重掺杂制备技术还是性能机制研究, 对获得可满足制备欧姆接触、结型器件所需的高性能电光学性质的研究都具有极其重要的研究意义^[8-10]. 本文作者所

在课题组^[11]前期采用准分子激光辐照蒸镀在4H-SiC表面的Al膜, 室温辐照条件下获得了存在良好p型导电性的Al掺杂4H-SiC表面改性效果, 辐照改性后的4H-SiC表面电阻为 $17.36 \Omega \text{ cm}$, 载流子浓度为 $6.613 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. 对这种采用激光掺杂新方法获得改性的p型4H-SiC的晶体结构和电子结构性质值得做进一步的分析和研究, 鉴于此, 本文采用基于密度泛函理论的第一性原理方法, 系统计算了Al替代Si位掺杂4H-SiC模型的电子结构, 并与本征SiC及掺杂实验结果进行对比分析, 解释相关机理, 为Al掺杂4H-SiC改性研究的进一步发展提供相应的理论依据.

2 计算分析方法

4H-SiC是纤锌矿结构, 属于六方晶系, 4H代表有4层Si-C为一周期排列的六角结构. 其基本结构单元是每个Si原子分别和4个C原子成键, 构成正四面体结构. 4H-SiC的空间群为 $C_{6v}^4-P6_3mc$, 晶格常数是 $a=b=3.081 \text{ \AA}$, $c=10.061 \text{ \AA}$, $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$, 由此建立起4H-SiC原胞框架. 本文考虑到实际实验中Al的最大掺杂浓度($1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), 超晶胞原子数至少要大于512个原子($1.875 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$); 但受到计算能力的限制, 不能无限扩大超晶胞, 因此我们选取了三种不同大小的超晶胞模型进行计算, 分别在 $2 \times 2 \times 2$ (64原子), $2 \times 2 \times 1$ (32原子)和 $2 \times 1 \times 1$ (16原子)的超晶胞中用一个Al原子取代一个Si原子, 形成 $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$, $\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$ 和 $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$ 结构, 对应Al掺杂浓度分别为 1.5×10^{21} , 3×10^{21} 和 $6 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, 属于重掺杂半导体(掺杂浓度大于 $3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), 所建立的超晶胞如图1所示.

本文采用CASTEP模拟软件, 计算中以广义梯度近似(GGA)的PBE方案处理电子间的交换关联能, 通过平面波基矢组展开电子波函数, 采用超软赝势来描述离子实和价电子之间的相互作用. 平面波截止能设为310 eV, 自洽收敛精度为 $5 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 布里渊区按 $5 \times 5 \times 2$ 进行分格, 对能带结构、态密度等进行计算, 参与计算的价电子组态为C $2s^2 2p^2$, Si $3s^2 3p^2$, Al $3s^2 3p^1$.

3 结果与讨论

3.1 几何结构优化

不同浓度Al掺杂下4H-SiC几何优化后, $\text{Si}_{0.96875}$ -

图 1 (网络版彩图) Al掺杂4H-SiC的超晶胞模型. (a) 64原子 $2\times 2\times 2$ 超晶胞模型; (b) 32原子 $2\times 2\times 1$ 超晶胞模型; (c) 16原子 $2\times 1\times 1$ 超晶胞模型

Figure 1 (Color online) Structural model of Al doped 4H-SiC supercell. (a) $2\times 2\times 2$ supercell; (b) $2\times 2\times 1$ supercell; (c) $2\times 1\times 1$ supercell.

$\text{Al}_{0.03125}\text{C}$, $\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$ 和 $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$ 的晶格常数与晶胞体积如表1所示, 计算得到的4H-SiC单晶胞参数与实验获得的4H-SiC的晶格常数非常吻合, 说明模型与计算方案较可靠.

由表1中数据可以看出, 不同浓度的Al掺杂会造成4H-SiC晶格的畸变, 与本征4H-SiC相比, Al原子替代Si位时, Al原子半径(125 pm)大于Si原子(110 pm), 所形成的Al-C键键长增大, 使4H-SiC的晶格常数增大, 造成晶胞体积整体增大. 由于替位掺杂原子与邻近原子之间的键合发生变化, 使相邻格点受到拉伸或挤压作用, 从而导致晶格产生局域畸变. 随着Al掺杂浓度的增加, 晶胞的体积随之变大, 同时4H-SiC中键角也由于受到挤压或者拉伸而发生变化. 当Al掺杂浓度过大时, $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$ 键角发生变化, 晶系发生改变.

3.2 未掺杂4H-SiC能带结构与态密度分析

图2所示为计算所得本征4H-SiC能带图, 由图可以

看出, 在费米能级附近, 价带与导带没有相交, 导带底位于2.262 eV, 价带顶位于0 eV, 禁带宽度为2.262 eV, 且导带底和价带顶不在同一K点, 充分说明4H-SiC的间接带隙半导体性质. 虽然研究所用的GGA方法, 会由于计算中低估了模型中激发电子间的交换-关联能而造成禁带宽度被低估, 如图中所示禁带宽度值2.262 eV较实验值^[12](3.27 eV)偏小, 但作为一种有效的近似方法, GGA计算结果的相对值并不影响计算中对能带和态密度的分析.

本征4H-SiC的态密度图如图3所示. 从4H-SiC总态密度图可以看出, 本征4H-SiC的价带延伸到费米能级以下15.5 eV附近的位置, 且被很明显地分成两个子带: 其中低能区价带为-15.5 ~ -10 eV, 主要由Si的3s态、3p态和C的2s态组成; 而高能区价带为-8.5 ~ 0 eV, 主要以-6 eV为界, -8.5 ~ -6 eV的能量区间由Si的3s态和C的2p态构成, -6 ~ 0 eV由Si的3p态和C的2p态构成. 导带主要位于费米能级上方2.262 ~ 11 eV的能量范围内, 主要由Si的3p态占据, 但同时Si的3s态和C的2s态、2p态也有一定的贡献.

3.3 Al掺杂4H-SiC能带结构与态密度分析

计算得到本征、不同浓度Al掺杂条件下4H-SiC在费米能级附近的能带结构, 如图4所示. 与本征4H-SiC的能带结构相比, 掺杂后能级变得更加密集, 且能带整体上移, 反映出4H-SiC经过Al掺杂后费米能级进入价带区, 在价带顶引入杂质能级, 该受主能级跨越费米面可以从价带俘获电子. 不同的掺杂浓度下, 进入深度也不相同, 在 $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$ 对应的掺杂浓度条件下, 价带顶大约上移了0.23 eV, 导带底上移了

表 1 不同浓度Al掺杂后4H-SiC的晶格常数与晶胞体积

Table 1 Geometry optimized structural parameter and volume of Al doped 4H-SiC at the different concentration

参数	实际实验结果 (单晶胞)	计算结果本征 (单晶胞)	$\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$	$\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$	$\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$
晶格常数 a (Å)	3.081	3.085	6.17400	6.18881	6.17115
晶格常数 b (Å)	3.081	3.085	6.17400	6.18881	3.08557
晶格常数 c (Å)	10.061	10.091	20.092	10.1448	10.0907
晶胞体积 (Å ³)	—	83.2004	663.265	336.501	166.401
键角 a	—	90	90	90	89.998
键角 b	—	90	90	90	89.9824
键角 c	—	120	120	120	119.948

图 2 (网络版彩图)本征4H-SiC的能带图

Figure 2 (Color online) The band gap of Intrinsic 4H-SiC.

0.038 eV, 禁带宽度变为2.07 eV, 由此可以看出, 价带顶上移的程度远大于导带底上移的程度, 因此Al掺杂SiC后, 禁带宽度减小, 如图4(b)所示. 图4(c)为 $\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$ 能带图, 其禁带宽度为2.06 eV. 在 $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$ 体系对应的掺杂浓度下, 价带顶大约上移了0.57 eV, 导带底上移了0.188 eV, 禁带宽度减小为1.88 eV, 如图4(d)所示. 可以看出随着掺杂原子浓度的不断增加, Al掺杂SiC的禁带宽度逐渐减小, 这是因为Al原子替换Si原子晶格后, 与邻近的C原子发生相互作用, 从而在价带顶附近Al原子提供可接受电子的受主能级, 产生的空穴使得费米能级进入价带, 使样品表

图 3 (网络版彩图)本征4H-SiC的态密度. (a) 4H-SiC的总态密度; (b) Si原子的分波态密度; (c) C的分波态密度

Figure 3 (Color online) The DOS of intrinsic 4H-SiC. (a) Total DOS of 4H-SiC; (b) the partial DOS of Si; (c) the partial DOS of C.

现出p型掺杂半导体的特征.

由前面讨论可知, 4H-SiC禁带宽度随Al掺杂浓度的增大而减小, 因此可以从电子态密度分布来分析不同浓度Al掺杂4H-SiC后, 禁带宽度随Al掺杂浓度变化规律的内部机理. 图5所示为 $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$ 的超晶胞在一个Al原子掺杂取代晶胞中一个Si原子格点的情况

图 4 (网络版彩图)不同浓度Al掺杂时的能带结构. (a) 本征4H-SiC能带结构; (b) $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$ 能带结构; (c) $\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$ 能带结构; (d) $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$ 能带结构

Figure 4 (Color online) Band structure of Al doped 4H-SiC at the different concentration. (a) Intrinsic SiC; (b) $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$; (c) $\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$; (d) $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$.

图 5 (网络版彩图) $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$ 的分波态密度. (a) 总态密度; (b) Al 原子分波态密度; (c) Si 原子分波态密度; (d) C 原子分波态密度

Figure 5 (Color online) The partial DOS of Al doped at the concentration of $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$. (a) Total DOS; (b) the partial DOS of Al; (c) the partial DOS of Si; (d) the partial DOS of C.

下, 费米能附近的分波态密度曲线.

从图5(b)可以看出其Al的价带是由两个子带共同构成, 其中低能区价带为 $-15.5 - -9.6$ eV, 高能区价带为 $-8.4 - 0.79$ eV. 低能区价带主要由Si的3s态、3p态和C的2s态共同组成, 而高能区价带在费米能级附近, 主

要由Al的3p态、Si的3p态和C的2p态共同占据, 价带顶由原来的Si的3p态和C的2p态组成. 随着Al原子取代一个格点的Si原子后, 价带顶进入了Al的3p态, 并向高能区移动约0.7 eV, 费米能级进入价带顶, 此时价带顶主要由Si的3p态和Al的3p态组成. 导带主要位于费米能级上方2.1–5.2 eV的能量范围内, 导带原来主要由Si的3p态占据, 随着一个Si原子被Al原子取代后, 导带变为由Si的3p态和Al的3p态以及C的2p态共同贡献. 并且在其导带底附近也有Al的3p参与, 因此Al的3p态在Al掺杂体系中具有重要地位, 并且由能带图中线条的密集程度也可以看出Al掺杂明显增加了价带中的能级数.

经过前面的计算可知Al掺杂4H-SiC的能带间隙减小的原因是掺杂Al原子后引起价带和导带的偏移, 而掺杂后4H-SiC的价带顶主要由Si的3p态和Al的3p态组成, 导带底变化较小. 所以通过对不同掺杂浓度的4H-SiC中的Al原子的分波态密度的分析能够解释4H-SiC能带间隙的变化规律.

图6所示为不同掺杂浓度下4H-SiC中Al原子的分波态密度, 可以发现, 随着掺杂浓度的增加, 导带中Al的3p态所占比重也随之增大, 同时向高能端移动; 价带顶随着掺杂浓度增大也向高能端移动, 且相对于导带

图 6 (网络版彩图) 不同浓度Al原子掺杂SiC时的分波态密度. (a) $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$; (b) $\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$; (c) $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$

Figure 6 (Color online) The partial DOS of Al doped SiC at the different concentration. (a) $\text{Si}_{0.96875}\text{Al}_{0.03125}\text{C}$; (b) $\text{Si}_{0.9375}\text{Al}_{0.0625}\text{C}$; (c) $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$.

底的移动更大, 导致禁带宽度随着掺杂浓度的增大而减小. 此外, 随着Al掺杂浓度的增加, 费米能级进入价带的深度增加, 价带中载流子的浓度也随之增加, 体现出材料导电性的增强.

结合理论计算, 采用二次离子质谱仪(SIMS)对激光辐照掺杂后的Al膜样品(Al膜厚度为120 nm, 激光能量密度为 1.17 J/cm^2 , 脉冲个数为50, 重复频率为1 Hz)进行浓度测试, 以确定激光辐照Al膜制备的p型4H-SiC中Al的分布以及掺杂浓度. 测试结果如图7所示, 当深度达到80 nm时, Al原子浓度下降到 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 深度继续增大超过80 nm时, 检测噪声随之增大, 且Al原子可测浓度已接近检测极限, 因此Al浓度在约为 $1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 的范围内深度下降约80 nm. 在30 nm的范围内浓度几乎不变, 约为 $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, 说明在此深度范围内Al的掺杂浓度是比较均匀的; 而在30–80 nm范围内, 浓度则迅速衰减. 此结果表明, 波长248 nm的KrF准分子激光光子能量为5 eV, 大于Si-C键的键能3.21 eV, 可以直接打断Si-C键, 在参数优化条件下实现4H-SiC之Al原子重掺杂, 并随着深度的增加, 激光能量密度逐渐降低, Al原子掺杂浓度亦随之相应降低, 与其他学者最近报道所述结果类似^[13,14], 此规律符合KrF准分子激光辐照掺杂特性.

4 结论

利用第一性原理的计算方法, 使用CASTEP软件计算了不同浓度Al原子掺杂4H-SiC体系的态密度和能带结构. 其中, $\text{Si}_{0.875}\text{Al}_{0.125}\text{C}$ 体系对应的掺杂浓度下, 禁带宽度减小为1.88 eV. 与本征4H-SiC的能带结构相比, 4H-SiC经过Al掺杂后能级变得更加密集, 能带整体向上移动, 在价带顶引入一条为浅受主能级的杂质能级, 产生的空穴使得费米能级进入价带, 使样品表

图7 (网络版彩图) Al浓度随深度变化SIMS测试结果(激光能量密度 1.17 J/cm^2 , 脉冲个数50, 重复频率1 Hz)

Figure 7 (Color online) Depth profile of Al concentration obtained from the laser-irradiation area with 1.17 J/cm^2 , 50 pulses, 1 Hz measured by SIMS.

现出p型掺杂半导体的特征, 并且不同掺杂浓度下费米能级进入价带的深度也不同. 掺杂所致价带顶上移的程度远大于导带底上移的程度, 因此造成禁带宽度减小, 且随着掺杂原子浓度的不断增加, 禁带宽度也相应逐渐减小. 由态密度图分析得到, 随着Al原子取代一个格点的Si原子后, 价带顶由原来的Si的3p态和C的2p态组成变为由Si的2p态和Al的3p态组成; 导带由原来主要由Si的3p态占据, 变为由Si的3p态、Al的3p态以及C的2p态之共同贡献, 这是造成不同浓度Al掺杂后禁带宽度改变的微观机理. 以此第一性原理计算分析结果, 结合二次离子质谱SIMS的测试, 验证了激光辐照Al膜掺杂所制备4H-SiC样品的p型半导体特征, 得到了Al掺杂浓度随激光辐照深度的变化规律. 研究验证了激光辐照作为实现低温p型SiC有效掺杂的技术可行性, 对于采用激光改善SiC物理性能推广其在器件应用的开发研究具有重要的意义.

参考文献

- 1 Eddy C R, Gaskill D K. Silicon carbide as a platform for power electronics. *Science*, 2009, 324: 1398–1400
- 2 Shi R Q, Zheng S K, Zhou P L, et al. First principle calculation of N-Al Co-doped 4H-SiC (in Chinese). *China Powder Sci Tech*, 2014, 3: 70–75 [史茹倩, 郑树凯, 周鹏力, 等. N-Al 共掺杂4H-SiC的第一性原理计算. *中国粉体技术*, 2014, 3: 70–75]
- 3 Song B, Bao H, Li H, et al. Observation of glassy ferromagnetism in Al-doped 4H-SiC. *J Amer Chem Soc*, 2009, 131: 1376–1377; Issa F, Vervisch V, Ottaviani L, et al. Radiation silicon carbide detectors based on ion implantation of boron. *IEEE Trans Nucl Sci*, 2014, 61: 2105–2111
- 4 Zhang Z. First-Principles Study of Nitrogen Doped 4H-SiC (in Chinese). Dissertation for Doctoral Degree. Xi'an: Xidian University, 2011 [张智].

掺N的4H-SiC第一性原理研究. 博士学位论文. 西安: 西安电子科技大学, 2011]

- 5 Guo X W, Luo R H, Zhang C, et al. Effect of nitrogen doping on the electronic structure of 4H-SiC (in Chinese). *Laser J*, 2011, 32: 20–22 [郭小伟, 罗荣辉, 张操, 等. 氮掺杂对4H-SiC电子结构的影响. *激光杂志*, 2011, 32: 20–22]
- 6 Li Z M, Shi J Z, Wei X H, et al. First-principles calculation and microwave dielectric properties of aluminum-doped 3C-SiC electronic structures (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2012, 61: 410–415 [李智敏, 施建章, 卫晓黑, 等. 掺铝3C-SiC电子结构的第一性原理计算及其微波介电性能. *物理学报*, 2012, 61: 410–415]
- 7 Zhang Y, Shao X H, Wang Z Q. First-principles study of p-type doping of 3C-SiC materials (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2010, 59: 5652–5660 [张云, 邵晓红, 王治强. 3C-SiC材料p型掺杂的第一性原理研究. *物理学报*, 2010, 59: 5652–5660]
- 8 Shiramomo T, Gao B, Mercier F, et al. Study of the effect of doped impurities on polytype stability during PVT growth of SiC using 2D nucleation theory. *J Cryst Growth*, 2014, 385: 95–99
- 9 Zhou R, Lin S D, Ding Y, et al. Enhancement of laser ablation via interacting spatial double-pulse effect. *Opto-Electron Adv*, 2018, 1: 180014
- 10 Nautiyal P, Gupta A, Seal S, et al. Reactive wetting and filling of boron nitride nanotubes by molten aluminum during equilibrium solidification. *Acta Mater*, 2017, 126: 124–131
- 11 Hu L T, Ji L F, Wu Y, et al. Preparation of p-type heavily-doped 4H-SiC by laser irradiation of solid Al film (in Chinese). *Chin J Lasers*, 2018, 45: 0603001 [胡莉婷, 季凌飞, 吴燕, 等. 激光辐照固态Al膜制备p型重掺杂4H-SiC的研究. *中国激光*, 2018, 45: 0603001]
- 12 Jiang Z, Xu X, Wu H, et al. *Ab initio* calculation of SiC polytypes. *Solid State Commun*, 2002, 123: 263–266
- 13 Marui D, Ikeda A, Nishi K, et al. Aluminum doping of 4H-SiC by irradiation of excimer laser in aluminum chloride solution. *Jap J Appl Phys*, 2014, 53: 06JF03
- 14 Ikeda A, Sumina R, Ikenoue H, et al. Al doping of 4H-SiC by laser irradiation to coated Al film and its application to junction barrier Schottky diode. *Jap J Appl Phys*, 2016, 55: 04ER07

First-principles study on Al doped 4H-SiC

HU LiTing^{1,2}, JI LingFei^{1,2*}, SUN ZhengYang^{1,2} & LIN ZhenYuan^{1,2}

¹ Institute of Laser Engineering, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China;

² Key Laboratory of Trans-scale Laser Manufacturing Technology, Ministry of Education, Beijing 100124, China

In this paper, by using first principles calculation based on density functional theory, 4H-SiC heavily doped model was established using CASTEP software. The crystal structure and electronic structure of p-type Al heavily-doped 4H-SiC prepared by laser irradiation of coated Al film have been calculated and studied. The band structure and densities of state corresponding to various doping concentration of Al were analyzed. The results show that the bandgap width decreases with the increase of Al atom doping concentration and the Fermi level enters the valence band, which reflects the characteristics of p-type semiconductor the laser doped 4H-SiC. Combined with the analysis of secondary ion mass spectrometry, the variation of Al doping concentration with depth was obtained. It was found that the uniform doping concentration of Al which is approximately $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ is in the depth range of 30 nm. It is proved that the KrF excimer laser can achieve heavy doping of Al atoms in 4H-SiC. With the increase of depth, the laser energy density decreases gradually, and the doping concentration of Al atoms in 4H-SiC decreases. The p-type semiconductor characteristics of 4H-SiC samples prepared by laser irradiation Al film doping were verified, and the variation of Al doping concentration with laser irradiation depth was obtained.

laser irradiation, 4H-SiC, Al doping, first principles calculation, secondary ion mass spectroscopy

PACS: 42.62.Cf, 61.72.Ww, 71.55.Ak, 81.05.Hd, 02.60.Cb

doi: 10.1360/SSPMA-2019-0211