

## 摘 要

碳化硅 (SiC) 材料由于具有宽禁带 (4H-SiC 为 3.26eV)、高击穿电场、高热稳定性等优点, 在紫外光电探测领域展现出了极大的潜力。各种结构的 4H-SiC 基紫外探测器 (如肖特基、金属-半导体-金属 (MSM)、p-i-n 以及雪崩探测器等) 在尾焰探测、臭氧层检测、短波通讯等方面展现出了良好的应用前景。

为了提高探测器对入射光线的吸收效果, 一般采用热氧化的方法在 4H-SiC 紫外探测器的入射表面上生长一层  $\text{SiO}_2$  薄膜, 作为探测器的减反射膜和钝化层, 以提高器件的量子效率和响应度。这层  $\text{SiO}_2$  薄膜虽然在抑制器件暗电流方面起到了良好的作用, 但是在消除光学损耗方面却具有一些不可避免的缺点, 主要是: 对紫外线的反射率较高、薄膜和界面吸收较大和厚度不能精确控制。因此, 为了消除这些缺陷, 进一步提高 4H-SiC 基紫外探测器的量子效率, 本文主要开展了 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜的设计、制备以及应用工作, 并取得了以下重要结果:

1. 根据薄膜的透明波段、消光系数、折射率、机械性能和化学稳定性, 从几十种光学薄膜材料中挑选了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$ , 作为 4H-SiC 基紫外探测器的减反射膜材料。考虑到薄膜的稳定性, 设计将  $\text{SiO}_2$  膜置于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜与 4H-SiC 基底之间,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为外层膜淀积在  $\text{SiO}_2$  薄膜之上。应用矢量法和导纳匹配技术, 对薄膜的厚度进行设计。考虑到薄膜实际制备中的误差, 模拟了折射率、厚度等变化对薄膜反射率的影响。结果发现: 厚度变化对薄膜反射率的影响最大, 但折射率、消光系数和表面粗糙度等因素的影响也不能忽视。

2. 根据减反射膜的设计, 应用电子束蒸发工艺在 4H-SiC 基底上淀积了总厚度为 138nm 的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜。通过反射率测试发现, 该薄膜在 276nm 具有 0.25% 的反射率极小值, 是目前在 4H-SiC 基底上所能得到的最小值。由于有些 4H-SiC 探测器的制备需要高温退火, 所以将制备好的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜分别在 550、950 及 1100℃ 的氮气中退火来检验薄膜特性。测试结果发现: 反射率极小值随退火温度的升高有蓝移的趋势, 反射率最小值有轻微的波动, 但仍然保持在 0.4% 左右。检测发现这是由于薄膜厚度降低造成的。薄膜表面的粗糙度和颗粒均会随退火温度升高而增加, 但退火后的薄膜粗糙度比退火前的小。尽管  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜在退火前后始终保持在无定形态, 但是薄膜和基底界面随退火温度的升高有互扩散现象, 并且有铝硅酸盐和低值 Si 氧化物的生成。

3. 制备了具有  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的 4H-SiC 基 MSM 紫外探测器, 以及具有热氧

化  $\text{SiO}_2$  薄膜的 4H-SiC 同类型器件。测试结果表明  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的光电流是  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的两倍，但前者的暗电流与后者相比较大，在 10V 偏压下分别为 7.5 和 0.5pA。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件在 20V 偏压下的响应度峰值位于在 290nm 处，达到 0.12A/W，为  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的两倍。经计算， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的内外量子效率峰值均在 280nm 波长，分别为 50%和 77%，是目前量子效率最高的 4H-SiC 基 MSM 探测器。经过对比发现，在 240-300nm， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率与器件的响应度吻合得很好。

4. 采用氧化和电子束蒸发两种淀积工艺制备的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜，应用到了 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管上。经测试发现，由于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件钝化层的侧壁钻蚀，造成该器件的暗电流比热氧化的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  同类型器件大，在 10V 偏压下分别为 3.9 和 0.1pA。不过，前者的在 280nm 光照下的电流却是后者的 2.8 倍，达到 2.8nA。两种器件的响应度随反偏电压的增加均有很小的增益。在 10V 的偏压下， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的响应度峰值分别位于 270 和 260nm，大小为 49 和 32mA/W，对应外量子效率分别为 23%和 15%。经过分析发现：这两种器件的量子效率低是由于 i 层没有完全耗尽造成的。两种器件的响应度峰值与反射率最小值均吻合得很好。

关键词：4H-SiC； $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜；光电探测器

## ABSTRACT

Silicon carbide (SiC) has been performing considerable potential for ultraviolet (UV) photodetectors due to its properties such as wide band gap (3.26 eV for 4H-SiC), high break down electric field and high thermal stability. 4H-SiC based UV photodetectors such as Schottky, metal–semiconductor–metal (MSM), p-i-n and avalanche have been presenting excellent performance for UV detection application in flame detection, ozone-hole sensing, short-range communication, etc.

Generally, the most widely used antireflection coating and passivation layer for 4H-SiC based photodetectors are native SiO<sub>2</sub> layer grown by heating 4H-SiC atmosphere in order to improve absorption of photodetectors. Nevertheless, the SiO<sub>2</sub> single layer suffers from high reflection, large absorption and inaccurate film thickness. Therefore, in this dissertation, UV antireflection coatings were designed, fabricated and applied in order to reduce optical losses and improve the quantum efficiency (QE) of 4H-SiC based photodetectors. The important results were obtained as follows:

1. According to transparent range, extinction coefficient, refractive index, mechanical properties and chemical reliability, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> films were selected in tens of optical film materials as antireflection coatings on 4H-SiC based UV photodetectors. SiO<sub>2</sub> film was designed between Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film and 4H-SiC substrate and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film was deposited on SiO<sub>2</sub> film according to its reliability. The optical thicknesses of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> film were designed according to the vector method and admittance matching technology. Errors of refractive index, thickness, etc were simulated to evaluate error effects on reflectance of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> films. Thickness error was the main factor. However, the effects of refractive index, extinction coefficient and surface roughness could not be ignored.

2. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> films were deposited on 4H-SiC substrates by using electron-beam evaporation according to above film design. The minimum reflectance of the films was 0.25% at 276nm, which is the minimum attained so far. The Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> films were annealed in N<sub>2</sub> at 550, 950 and 1100 °C, respectively, to examine film performance. The minimum reflectance shifted to shorter wavelength with the increase of annealing temperature due to reduction of film thickness. The surface grains appeared to get larger in size and the root mean square

(RMS) roughness of the annealed films increased with the annealing temperature but was less than that of the as-deposited. Although the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films kept amorphous, there were diffusion, Al-silicates and Si-suboxides at the interface between films and 4H-SiC substrate.

3. 4H-SiC based MSM UV photodetectors with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films had been fabricated and compared with  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM detectors. The photocurrent of former was twice as large as the latter, while the dark current was also larger. The  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  devices showed a peak responsivity of 0.12 A/W at 290 nm under 20 V, which was twice as much as that of MSM detectors. The internal and external QE of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  devices were 50% and 77% at 280 nm respectively, which are the highest attained so far for 4H-SiC based MSM photodetectors. The responsivity of the  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  devices agreed well with their surface reflectance in 240-300nm.

4. The  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films prepared by oxidation and electron-beam evaporation were applied on 4H-SiC based p-i-n photodiodes. The dark current of the devices was 1 pA, which was larger than that of  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  detectors due to undercut of mesa sidewall. But the photocurrent of the former was 2.8 nA, which 2.8 times as larger as that of the latter. There were slight gains in these two devices with the increase of backward bias voltage. The peak responsivities of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  and  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  devices were 49 mA/W at 270 nm and 23 mA/W at 260 nm, respectively, corresponding to external QEs of 23% and 15%. The low external QEs were due to incomplete depletion in i layer. The peak responsivities of these two devices agreed well with their minimum surface reflectances.

**Key words:** 4H-SiC;  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films; photodetectors

## 厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为( )课题(组)的研究成果,获得( )课题(组)经费或实验室的资助,在( )实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):



2008年9月8日

## 厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

（        ） 1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，于     年     月     日解密，解密后适用上述授权。

（  ） 2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

2008年9月8日

## 第一章 绪论

### § 1.1 4H-SiC 基紫外光电探测器概述

紫外探测器是一种可以将紫外光信号转换成电信号的器件。它在天气监测、火灾报警、细胞癌变检测以及紫外天文观测方面有广泛的应用<sup>[1]</sup>。以宽带隙材料为基底制备的紫外探测器在近几年来获得了长足的发展,这些材料包括 SiC<sup>[2-4]</sup>、GaN<sup>[5]</sup>、AlN<sup>[6]</sup>、ZnSe<sup>[7]</sup>、ZnO<sup>[8]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[9]</sup>以及金刚石<sup>[10]</sup>等等。与早期的紫外光电倍增管和紫外增强型 Si 探测器相比,宽带隙材料紫外探测器具有以下优点<sup>[11]</sup>: (1) 噪声低、灵敏度高。宽禁带半导体由于禁带宽度大,只对紫外光比较敏感,对可见光不响应,因此受环境干扰较小,可以达到高响应、低噪声;(2) 体积小、结构简单。对于大部分宽禁带材料,都可以做出平面结构的紫外探测器,这种探测器体积较小,结构简单,适合做出大面积的二维探测器阵列;(3) 性能稳定,不容易损坏。光电倍增管工作需要制冷,且容易损坏,而宽禁带半导体紫外探测器在室温即可工作,由于大部分材料本身的性质较为稳定,故不容易损坏。

发展最为成熟的宽带隙半导体材料是 SiC 和 GaN<sup>[12,13]</sup>。它们都具有很宽的带隙(4H-SiC 为 3.26eV, GaN 为 3.39eV),较高的熔点和临界电场。其中, GaN 材料是直接带隙半导体,既可做发光器件,也可做探测器。它可以通过掺杂铝来调节禁带宽度,形成异质结和量子阱。SiC 是间接带隙半导体,做发光器件效率不高,但是很适合做探测器。与 GaN 材料相比, SiC 具有以下优点: (1) 缺陷密度较低。SiC 材料的缺陷密度一般在  $10^3\text{-}10^4/\text{cm}^3$ , 而 GaN 材料却高达  $10^6\text{-}10^{10}/\text{cm}^3$ , 缺陷密度将在一定程度上影响器件的性能,这使得 SiC 材料在此方面具有优势。(2) 有自身的衬底。SiC 材料可以在自身的衬底上生长外延层,而 GaN 没有自身的衬底,一般生长在绝缘的蓝宝石衬底上。这样, SiC 材料可以制成各种结构的探测器, GaN 却因衬底而受到限制。(3) 可通过热生长制备 SiO<sub>2</sub>。SiC 和 Si 一样,都可以用热氧化的方法生长一层 SiO<sub>2</sub> 钝化层,而 GaN 只能通过物理或化学沉积的方法制备,这样制备出的 SiO<sub>2</sub> 层,远不如热生长的致密。SiC 的这一性质可使其探测器的暗电流降到很低。(4) 热导率高。GaN 的热导率为 1.3W/cm·K, 而 SiC 为 4.9W/cm·K, 良好的导热性能使得 SiC 更适合做大功率器件。因此,用 SiC 材料可以制备出结构多样,性能优异的紫外探测器。目前, SiC 材料的研究主要集中在带隙较宽的 4H-SiC 上。4H-SiC 基紫外探测器主要有 MSM、Sckottky、p-i-n、

雪崩(APD)四种结构。下面将对这四种结构的 4H-SiC 基紫外探测器的发展现状作简要概述。

### 1. 4H-SiC 基 MSM 光电探测器

2002 年,台湾成功大学苏炎坤等人用 Ni/铟锡氧化物(ITO)作为电极,制备了 4H-SiC 基 MSM 探测器<sup>[14]</sup>。Ni/ ITO 电极在增加器件光电流的同时可以得到较低的暗电流,在 40V 的偏压下,光电流 ( $10^{-7}$ A) 与暗电流 ( $10^{-11}$ A) 之比为  $10^4$ 。2004 年,其小组成员邱裕中继续报道了该探测器的性能<sup>[15]</sup>。该探测器在 5V 的偏压下,可以得到 0.07A/W 的响应度,内量子效率为 33%。尽管 Ni/ ITO 电极在 MSM 探测器中起到了积极作用,但器件整体性能不高,表现在暗电流大,响应度偏低,暗电流较大和没有钝化层有关,而响应度和量子效率偏低则与器件的表面反射、散射等光学损失有关。在第二章将看到 4H-SiC 在无减反射膜时,紫外反射率达到 20%以上,这是很大的光学损耗,因此增加减反射膜和钝化层对提高 4H-SiC 探测器的性能很有必要。

2003 年,本实验小组与美国 Rutgers 大学 SiC 实验室的 J. H. Zhao 小组合作制备了以  $\text{SiO}_2$  为减反射膜和钝化层的 4H-SiC 基 MSM 探测器<sup>[2]</sup>。结果显示, n 型基底器件的暗电流在 5V 偏压下为 1.3nA,而 p 型基底器件的暗电流在 15V 偏压下为 0.3nA。暗电流仍然很大,这是由于 ICP 刻蚀导致器件表面损伤而造成的结果<sup>[2]</sup>。n 型器件随偏压的增加有明显的响应度增益,并且在 40V 偏压下响应度为 50A/W。较高的响应度证明,40V 的偏压已经处于该探测器的平带电压和击穿电压之间。p 型器件响应度虽然不高,但是在 40V 偏压下已经达到饱和,这说明 p 型器件的光电导增益很小。尽管此次制备的 4H-SiC 基 MSM 探测器响应度较高,但是器件本身暗电流仍然很大,并且增益对 MSM 器件来说,不是良好品质的表现。

2008 年,本实验小组制备出了 4H-SiC 基 MSM 探测器的一维阵列<sup>[16]</sup>。此次制备工艺中没有 ICP 刻蚀,热生长的  $\text{SiO}_2$  薄膜腐蚀采用湿法腐蚀,实验结果显示,器件的暗电流降低到了  $10^{-12}$ A 数量级,比以往报道的暗电流都小。同时,器件的响应度峰值位于 290nm,在 20V 的偏压下为 0.085-0.095A/W,对应的量子效率为 36.4%-40.1%。此次制备的 MSM 器件暗电流有了明显改善,但是量子效率不高,这主要是由于器件的  $\text{SiO}_2$  表面的光反射仍然较大,且金属电极对紫外光也有较大的吸收。因此,设计减反射膜降低器件光敏面的光学损耗,是改善 4H-SiC 基 MSM 器件性能的一条有效途径。

## 2. 4H-SiC 基 Schottky 光电二极管

Schottky 光电二极管由于结构简单, 适合制备成大面积器件, 因而广受关注。2004 年, J. H. Zhao 小组制备了第一个 4H-SiC 基 Schottky 光电二极管<sup>[3]</sup>。为了减少紫外光的吸收损耗, 该二极管以半透明的 Pt 作为正极, 光学窗口并没有覆盖减反射膜, 先氧化 4H-SiC 表面, 再以 PECVD 淀积的 SiO<sub>2</sub> 和 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 薄膜作为器件钝化层。测量结果显示, 器件暗电流较低, 达到 0.1pA, 仅当器件面积达到 1cm×1cm 时, 暗电流显著增大, 接近 100pA。这是由于器件具有良好的钝化层, 可以有效地抑制暗电流。器件的最大外量子效率位于 300nm 处, 为 37%, 约有 50% 的光子被 Pt 膜吸收, 因此这成为 Schottky 二极管量子效率较低的一个主要原因。此后, 2006 年, 该小组制备了以 Ni 作为半透明电极的 Schottky 光电二极管<sup>[17]</sup>, 此二极管暗电流很低, 小于 0.1pA, 更重要的是, 在 0V 偏压下, 该器件在 230-295nm 的外量子效率达到 50%, 在 275nm 处达到峰值 65%, 对应的内量子效率接近 100%。并且器件在波长小于 50nm 紫外光照射下, 有增益现象, 量子效率超过 100%。不过, 半透明电极对紫外光吸收和反射的光学损耗仍然是外量子效率较低的主要原因。

2006 年, 意大利国家研究学会的微电子与微系统所的 A. Sciuto 等人将 4H-SiC 基 Schottky 光电二极管的正极制备成叉指状<sup>[18]</sup>, 类似 MSM 的电极形状, 而背面电极不变。这种叉指状的电极在一定程度上缓解了金属电极对紫外光的吸收与反射, 光线可以直接入射到 4H-SiC 表面, 但是由于没有 SiO<sub>2</sub> 等减反射层和钝化层保护, 器件的暗电流比较大, 达到 0.1nA。由于没有减反射层的 4H-SiC 表面在紫外波段将有 20% 以上的反射, 因此, 该器件的量子效率并不是很高, 内量子效率为 78%, 外量子效率为 29%。所以, 减反射层和钝化层对器件性能的提高是不可缺少的。

2006 年, 本实验小组曾经尝试用 Au 作为 4H-SiC 基 Schottky 光电二极管的半透明电极<sup>[19]</sup>, 得到器件的暗电流为 pA 量级, 退火后降低到 0.1pA 量级。器件的响应度和量子效率在 20V 偏压下分别为 85mA/W 和 36%。再次证明了半透明电极对紫外光吸收和反射较大, 需要改进器件结构, 提高效率。

## 3. 4H-SiC 基 p-i-n 光电二极管

关于 4H-SiC 基 p-i-n 结构紫外光电探测器的报道不多。1999 年, J. T. Torvik 等人制备了 6H-SiC 基 p-i-n 光电二极管<sup>[20]</sup>, 并且与 GaN 基同类型器件相比较。结果显示, 6H-SiC 器件比 GaN 器件具有更低的暗电流, 和更宽的响应光谱, 它们的峰值内量子效率及对

应光波长分别为 82% 在 276nm 和 57% 在 363nm。由此可以看出, SiC 光电二极管比 GaN 具有更优异的性能。2006 年, 中科院半导体所的曾一平实验小组制备了  $p^+/p/n/n^+$  结构的 4H-SiC 基紫外光电二极管<sup>[21]</sup>, 其钝化层使用 PECVD 生长的氧化层, 光学窗口使用半透明的 Pt 覆盖。结果显示该器件暗电流较大, 达到 0.1-1nA, 在 30V 偏压下的最大响应度为 0.104A/W, 位于 342nm。暗电流较大很可能是因为 PECVD 生长的氧化层不如热生长的氧化层致密, 不能有效的抑制暗电流。光学窗口用 Pt 覆盖会吸收一定的紫外光, 限制了器件的量子效率和响应度。

2007 年, 本实验小组制备了以热生长的  $\text{SiO}_2$  作为减反射膜和钝化层的 4H-SiC 基 p-i-n 紫外探测器<sup>[22]</sup>。该探测器的暗电流在 20V 的偏压下仅为 0.5pA, 其响应度和外量子效率峰值在 270nm 分别达到了 0.13A/W 和 61%。 $\text{SiO}_2$  在降低器件表面反射率和抑制暗电流方面起到了至关重要的作用。然而, 在第五章将会看到,  $\text{SiO}_2$  并没有将器件表面的反射率降到最低, 而且对紫外光会有一些的吸收, 因此, 研制新型的紫外减反射膜对提高器件的量子效率很有必要。

#### 4. 4H-SiC 基雪崩光电二极管 (APD)

与其他结构的探测器相比, 4H-SiC 基紫外 APD, 由于具有内部增益、灵敏度高、响应速度快, 成为国际上研究的热点, 而且它是单光子计数雪崩光电探测器 (SPAPD) 的基础。目前, 国际上主要有两个研究小组进行 4H-SiC 基雪崩光电探测器的研究, 分别为美国 Rutgers 大学 SiC 实验室的 J. H. Zhao 小组和 Texas 大学微电子研究中心的 J. C. Campbell 小组 (现在该小组已迁至 Virginia 大学电子与计算工程系)。

1999 年, J. H. Zhao 小组的 Feng Yan 等人报道了世界上第一个 4H-SiC 基紫外 APD<sup>[23]</sup>。为了防止器件击穿, 他们特意制备出台阶, 并且用热氧化和低压化学气相沉积 (LPCVD) 的双层钝化层保护器件。在 -90V 的偏压下得到的最大响应度为 106A/W, 对应的光学增益为 480。但是暗电流较高, 达到 nA 量级, 这主要是表面漏电流引起的。另外, 光学窗口没有减反射膜, 增加了光学损耗。2002 年, Feng Yan 等人为了解决 APD 器件台阶侧壁的钝化问题, 使器件的暗电流降低, 可以更加稳定的工作, 他们将器件台阶边缘做成正  $2^\circ$  斜角<sup>[24]</sup>。测试结果显示, 器件的暗电流密度在 95% 的击穿电压下仅为  $10^{-4}\text{A}/\text{cm}^2$ , 雪崩增益高达  $10^4$ , 器件的性能得到了很大的提高, 这证明斜角台阶对提高 4H-SiC 紫外 APD 器件的性能有很好的效果, 为后续研究提供了很好的借鉴。此后, 2003 年, 该小组又制备了第一个 40 单元的 4H-SiC 紫外 APD 一维阵列<sup>[25]</sup>。其中有 91% 的 APD

单元的击穿电压超过了 120V，响应度达到了  $6 \times 10^5 \text{ A/W}$ ，归一化量子效率后，器件增益达到了  $10^6$ ，这证明了 4H-SiC 材料是制备紫外 APD 及阵列的理想材料。

J. C. Campbell 小组在降低 4H-SiC 基紫外 APD 的暗电流方面做出了重要贡献。2003 年，该小组 Xiangyi Guo 等人比较了 PECVD 生长的  $\text{SiO}_2$  与热生长的  $\text{SiO}_2$  对 APD 器件暗电流的抑制作用<sup>[26]</sup>。结果发现，具有热生长的  $\text{SiO}_2$  器件的暗电流，只是 PECVD 生长的  $\text{SiO}_2$  器件的 1/5。APD 器件表面漏电流是暗电流的主要成分，而漏电流受到 APD 台阶侧壁钝化的影响非常严重，事实证明热生长的  $\text{SiO}_2$  对器件有更好的钝化和保护作用。2005 年，该小组又对器件钝化做了细致的研究<sup>[27]</sup>。研究发现，虽然热生长的  $\text{SiO}_2$  对抑制器件暗电流起到很好的作用，但是当环境温度高于  $146^\circ\text{C}$  时，有一不明电流出现，并使得器件暗电流有所增加。腐蚀掉热生长的  $\text{SiO}_2$ ，然后用 PECVD 淀积  $\text{SiO}_2$ ，发现该不明电流消失，这时器件的暗电流与直接 PECVD 淀积  $\text{SiO}_2$  的器件相比，有了明显的改善。2006 年，Xiangyi Guo 等人制备了吸收层与倍增层分离的 4H-SiC 紫外 APD<sup>[4]</sup>，通过将吸收层和倍增层分离，器件可以提供单一载流子注入，增加量子效率，降低器件电容，从而提高器件的量子效率，归一化增益后，得到的器件外量子效率峰值在 287nm 为 83%，响应度达到 187mA。2007 年，该小组制备了暗电流非常低的 4H-SiC 基 p-i-n 结构雪崩光电二极管<sup>[28]</sup>，钝化采用先热氧化基底再 PECVD 淀积  $\text{SiO}_2$  的方法，最后得到在器件增益为 1000 时的暗电流仅为 5pA，对应初始倍增的暗电流为 5fA。不仅可以探测功率为 20fW 连续光，而且可探测能量  $< 1$  个光子的脉冲光。

2007 年，本实验小组制备了吸收层与倍增层分离的 4H-SiC 基紫外 APD<sup>[29]</sup>。器件采用  $\text{SiO}_2$  作为减反射层和钝化层，未穿通时，测得暗电流为 10pA。器件的反向穿通电压和击穿电压比较低，分别为 27.5V 和 55V。在 50V 偏压下的暗电流为 60nA，增益达到  $10^4$ 。在 35V 偏压下，器件的峰值响应度位于 280nm，为  $0.077 \text{ A/W}$ ，归一化量子效率达到 35%。该器件在低偏压下，展现了良好的探测性能。

## § 1.2 4H-SiC 基紫外减反射膜的研究现状

目前，几乎所有的研究小组都以  $\text{SiO}_2$  作为 4H-SiC 基紫外光电探测器的减反射层和钝化层。这是因为 (1)  $\text{SiO}_2$  材料本身禁带宽度大 (约为 9eV)，允许 200nm 以上的紫外光透过；(2) 4H-SiC 与 Si 一样，都可以用热氧化的方法在衬底上生长一层  $\text{SiO}_2$  层。这种氧化层由于致密稳定，在抑制器件暗电流方面起到很好的效果。不过，由于 4H-SiC

性质非常稳定, 通常需要用  $1100^{\circ}\text{C}$  左右的高温使其与氧气反应来生成  $\text{SiO}_2$  层, 而且当  $\text{SiO}_2$  层达到一定厚度后, 氧气很难再通过  $\text{SiO}_2$  层与  $4\text{H-SiC}$  衬底反应了, 所以, 一般热生长的  $\text{SiO}_2$  层厚度比较薄 ( $<100\text{ nm}$ )。这样的  $\text{SiO}_2$  层既限制了  $4\text{H-SiC}$  紫外探测器 (如 APD) 在高压下工作, 又不能起到很好的减反射作用。为了弥补热氧化层厚度较薄的缺陷, J. H. Zhao 小组和 J. C. Campbell 小组分别用低压化学气相沉积 (LPCVD) [30] 和等离子增强化学气相沉积 (PECVD) [26] 系统淀积了  $\text{SiO}_2$ , 作为  $4\text{H-SiC}$  紫外探测器的减反射层和钝化层。由于用 PECVD 或 LPCVD 淀积的  $\text{SiO}_2$  层较疏松, 不如热生长的  $\text{SiO}_2$  致密, 因此在抑制暗电流方面, 不如后者效果好。于是, 这两个小组先用热生长的方法生长一层  $\text{SiO}_2$ , 然后再用 PECVD 或 LPCVD 淀积  $\text{SiO}_2$ , 组成复合层, 如图 1-1 所示。这样不仅在抑制暗电流方面比单层热氧化的  $\text{SiO}_2$  层更好, 而且满足了  $\text{SiO}_2$  薄膜厚度的需要, 可以按需要增加厚度以降低器件的表面反射。

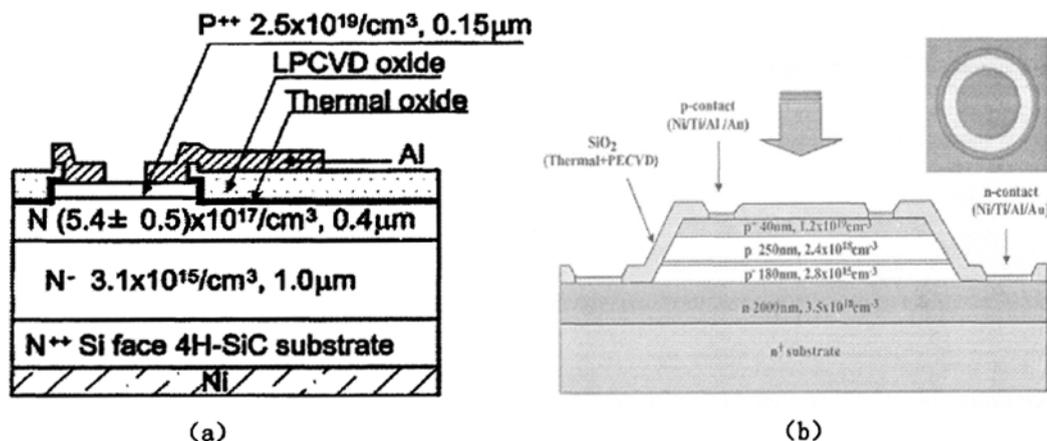


图 1-1 (a) J. H. Zhao 小组在第一个  $4\text{H-SiC}$  紫外雪崩光电二极管上用热氧化和 LPCVD 法制备的  $\text{SiO}_2$  钝化层; (b) J. C. Campbell 小组在  $4\text{H-SiC}$  紫外雪崩探测器上用热氧化和 PECVD 法制备的  $\text{SiO}_2$  减反射层/钝化层。

然而热生长的  $\text{SiO}_2$  层有其固有的缺点, 使之不能更好地使  $4\text{H-SiC}$  器件的性能得到发挥。主要表现在: (1)  $\text{SiO}_2$  的折射率  $n_1$  在减反射方面不能完全满足  $4\text{H-SiC}$  衬底  $n_s$  的需要 [31] (不满足公式  $n_1 = \sqrt{n_0 n_s}$ , 将在第三章详细说明); (2) 热生长的  $\text{SiO}_2$  界面态密度大, 限制紫外光进入基底 [32]; (3) 热氧化的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面存在  $\text{Si}$  的低价氧化物 [33,34,35], 如  $\text{Si}^+$ 、 $\text{Si}^{2+}$  等等, 这种氧化物对紫外光有一定的吸收; (4) 热氧化的  $\text{SiO}_2$  层厚度在生长过程中难以控制, 由于氧化速率不是恒定的, 所以很难使生长厚度达到设计值

[31], 这势必会影响薄膜的反射率, 使其不能发挥器件的最佳性能。因此, 为了提高 4H-SiC 基紫外光电探测器的响应度和量子效率, 选择合适的薄膜材料, 在探测器光敏面镀制优良的减反射膜, 以降低光学损耗是非常必要的。

近几年, 本研究小组在 4H-SiC 基紫外探测器的研究制备方面取得了一定成果, 先后研制成功 4H-SiC 基 MSM 紫外探测器<sup>[16]</sup>, Schottky<sup>[19]</sup>、p-i-n<sup>[22]</sup>和 APD 紫外光电二极管<sup>[29]</sup>, 器件性能处于国际先进水平。此外, 在金属/4H-SiC 的肖特基接触<sup>[36,37]</sup>和 p 型欧姆接触<sup>[38]</sup>制备方面, 也取得了一定的进展。这些成果为 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜的研究打下了良好的实验基础。目前, 除本研究小组外, 尚无其他小组对 SiO<sub>2</sub> 以外的 4H-SiC 紫外探测器减反射膜进行研究报道。

### § 1.3 本文工作与论文结构

本论文的研究工作主要是通过设计、制备减反射膜的方法, 提高 4H-SiC 基紫外探测器的性能, 主要包括: (1) 对 4H-SiC 基紫外减反射膜的材料选择和优化设计; (2) 制备 4H-SiC 基紫外减反射膜并对其做退火研究, 测试并分析退火前后薄膜的光学和结构特性变化; (3) 制备具有减反射膜的 4H-SiC 基 MSM 和 p-i-n 紫外探测器, 将其与同类型的传统探测器进行分析比较。

本论文的章节安排内容如下:

第二章 主要介绍 4H-SiC 材料的性质。先介绍 SiC 材料的基本性质, 然后着重介绍 4H-SiC 材料的光学性质和电学性质。光学性质包括材料的能带结构、反射率、透射率、折射率以及吸收系数。电学性质包括本征载流子浓度、迁移率、漂移速度、电离率、临界击穿电场以及表面复合。这些材料参数将为减反射膜的设计提供充足的参考数据。

第三章 主要介绍紫外探测器对减反射膜的要求, 包括光学性质, 机械性能以及化学稳定性。在此基础上选定薄膜材料, 应用光学薄膜设计方法对薄膜的厚度进行设计以求达到最优值。最后, 考虑实验中可能产生的误差以及相应的解决方法, 为 4H-SiC 紫外减反射膜的制备打下基础。

第四章 主要介绍 4H-SiC 基紫外减反射膜的淀积方法和工艺流程, 然后对薄膜进行退火, 检验退火前后薄膜性质的变化。检验方法将包括反射谱分析, 折射率与厚度检验, 表面与界面形貌观察, 薄膜内部结构以及组分检测, 以此来确定薄膜应用到器件上的最佳工艺参数。

第五章 主要介绍将减反射膜应用到 4H-SiC 基 MSM 紫外探测器上, 器件性能的变化。首先, 介绍 MSM 器件的基本工作原理和性能参数; 然后, 介绍具有减反射膜的 MSM 紫外探测器的制备工艺; 最后, 介绍器件的测试原理和方法, 并在此以基础上, 着重比较和讨论具有减反射膜的 MSM 紫外探测器与传统同类型器件的测试结果。

第六章 主要介绍具有减反射膜的 4H-SiC 基 p-i-n 紫外探测器。结构框架同第五章类似, 但减反射膜的结构将有变化。首先, 介绍 p-i-n 器件的基本工作原理和性能参数; 然后, 介绍具有减反射膜的 p-i-n 紫外探测器的制备工艺; 最后, 着重比较和讨论具有减反射膜的 p-i-n 紫外探测器与传统同类器件的检测结果。

第七章 对全文工作进行总结, 指出研究工作的意义、创新点和不足, 在此基础上, 对下一步研究工作目标进行展望。

## 参考文献

- [1] M. Razeghi, and A. Rogalski. Semiconductor ultraviolet detectors [J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, Vol.79(10): 7433-7473.
- [2] Z. Wu, X. Xin, F. Yan, et al. Demonstration of the first 4H-SiC metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetector [J]. *Silicon Carbide and Related Materials 2003, Pts 1 and 2*, 2004, Vol.457-460: 1491-1494.
- [3] F. Yan, X. B. Xin, S. Aslam, et al. 4H-SiC UV photo detectors with large area and very high specific detectivity [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2004, Vol.40(9): 1315-1320.
- [4] X. Y. Guo, L. B. Rowland, G. T. Dunne, et al. Demonstration of ultraviolet separate absorption and multiplication 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2006, Vol.18(1-4): 136-138.
- [5] D. Walker, E. Monroy, P. Kung, et al. High-speed, low-noise metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors based on GaN [J]. *Applied Physics Letters*, 1999, Vol.74(5): 762-764.
- [6] J. Li, Z. Y. Fan, R. Dahal, et al. 200 nm deep ultraviolet photodetectors based on AlN [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, Vol.89(21): 213510.
- [7] H. Ishikura, T. Abe, N. Fukuda, et al. Stable avalanche-photodiode operation of ZnSe-based p(+)-n structure blue-ultraviolet photodetectors [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, Vol.76(8): 1069-1071.
- [8] N. W. Emanetoglu, J. Zhu, Y. Chen, et al. Surface acoustic wave ultraviolet photodetectors using epitaxial ZnO multilayers grown on r-plane sapphire [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, Vol.85(17): 3702-3704.
- [9] H. L. Xue, X. Z. Kong, Z. R. Liu, et al. TiO<sub>2</sub> based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, Vol.90(20): 201118.
- [10] M. Y. Liao, and Y. Koide. High-performance metal-semiconductor-metal deep-ultraviolet photodetectors based on homoepitaxial diamond thin film [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, Vol.89(11): 113509.
- [11] E. Monroy, F. Omnes, and F. Calle. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors [J]. *Semiconductor Science and Technology*, 2003, Vol.18(4): R33-R51.
- [12] M. Razeghi. Short-wavelength solar-blind detectors - Status, prospects, and markets [J]. *Proceedings*

- of the IEEE, 2002, Vol.90(6): 1006-1014.
- [13] P. G. Neudeck. Electrical impact of SiC structural crystal defects on high electric field devices [J]. *Silicon Carbide and Related Materials - 1999 Pts, 1 & 2, 2000, Vol.338-3: 1161-1166.*
- [14] Y. K. Su, Y. Z. Chiou, C. S. Chang, et al. 4H-SiC metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors with Ni/ITO electrodes [J]. *Solid-State Electronics*, 2002, Vol.46(12): 2237-2240.
- [15] Y. Z. Chiou. DC and noise characteristics of 4H-SiC metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors [J]. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 2004, Vol.43(5A): 2432-2434.
- [16] 杨伟锋, 蔡加法, 张峰, 刘著光, 吕英, 吴正云. 一维阵列 MSM 4H-SiC 紫外光电探测器的研制 [J]. *半导体学报*, 2008, Vol.29 (3): 570-573.
- [17] J. Hu, X. B. Xin, J. H. Zhao, et al. Highly sensitive visible-blind extreme ultraviolet Ni/4H-SiC Schottky photodiodes with large detection area [J]. *Optics Letters*, 2006, Vol.31(11): 1591-1593.
- [18] A. Sciuto, F. Roccaforte, S. Di Franco, et al. High responsivity 4H-SiC Schottky UV photodiodes based on the pinch-off surface effect [J]. *Applied Physics Letters*, 2006, Vol.89(8): 081111.
- [19] 王良均. Au/4H-SiC 半透明肖特基 UV 光电二极管的研制 [D]. 厦门: 厦门大学, 2006.
- [20] J. T. Torvik, J. I. Pankove, and B. J. Van Zeghbroeck. Comparison of GaN and 6H-SiC p-i-n photodetectors with excellent ultraviolet sensitivity and selectivity [J]. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 1999, Vol.46(7): 1326-1331.
- [21] X. F. Liu, G. S. Sun, J. M. Li, et al. Visible blind p(+)-pi-n(-)-n(+) ultraviolet photodetectors based on 4H-SiC homoepilayers [J]. *Microelectronics Journal*, 2006, Vol.37(11): 1396-1398.
- [22] X. P. Chen, H. L. Zhu, J. F. Cai, et al. High-performance 4H-SiC-based ultraviolet p-i-n photodetector [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, Vol.102(2): 024505.
- [23] F. Yan, Y. Luo, J. H. Zhao, et al. 4H-SiC visible blind UV avalanche photodiode [J]. *Electronics Letters*, 1999, Vol.35(11): 929-930.
- [24] F. Yan, C. Qin, J. H. Zhao, et al. Low-noise visible-blind UV avalanche photodiodes with edge terminated by 2 degrees positive bevel [J]. *Electronics Letters*, 2002, Vol.38(7): 335-336.
- [25] F. Yan, C. Qin, J. H. Zhao, et al. Demonstration of 4H-SiC avalanche photodiodes linear array [J]. *Solid-State Electronics*, 2003, Vol.47(2): 241-245.
- [26] X. Y. Guo, A. Beck, B. Yang, et al. Low dark current 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *Electronics Letters*, 2003, Vol.39(23): 1673-1674.

- [27] X. Y. Guo, A. L. Beck, X. W. Li, et al. Study of reverse dark current in 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2005, Vol.41(4): 562-567.
- [28] X. G. Bai, X. Y. Guo, D. C. McIntosh, et al. High detection sensitivity of ultraviolet 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2007, Vol.43(11-12): 1159-1162.
- [29] 朱会丽, 陈厦平, 吴正云. 吸收层与倍增层分离的 4H-SiC 雪崩光电探测器 [J]. *半导体学报*, 2007, Vol.28 (2): 284-288.
- [30] F. Yan, J. H. Zhao, and G. H. Olsen. Demonstration of the first 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *Solid-State Electronics*, 2000, Vol.44(2): 341-346.
- [31] F. Zhang, H. L. Zhu, W. F. Yang, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films prepared by electron-beam evaporation as UV antireflection coatings on 4H-SiC [J]. *Applied Surface Science*, 2008, Vol.254(10): 3045-3048.
- [32] F. Zhang, W. F. Yang, H. L. Huang, et al. High-performance 4H-SiC based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, Vol.92(25): 251102.
- [33] F. Amy, P. Soukiassian, Y. K. Hwu, et al. Si-rich 6H- and 4H-SiC(0001) 3x3 surface oxidation and initial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface formation from 25 to 650 degrees C [J]. *Physical Review B*, 2002, Vol.65(16): 165323.
- [34] C. Virojanadara, and L. I. Johansson. Photoemission study of Si-rich 4H-SiC surfaces and initial  $\text{SiO}_2/\text{SiC}$  interface formation [J]. *Physical Review B*, 2005, Vol.71(19): 195335.
- [35] M. Schurmann, S. Dreiner, U. Berges, et al. Structure of the interface between ultrathin  $\text{SiO}_2$  films and 4H-SiC(0001) [J]. *Physical Review B*, 2006, Vol.74(3): 035309.
- [36] 杨克勤, 陈厦平, 杨伟锋, 孔令民, 蔡加法, 林雪娇, 吴正云. 不同退火温度下金属/4H-SiC Schottky 势垒高度的研究 [J]. *量子电子学报*, 2005, Vol.22 (2): 251-254.
- [37] 杨伟锋, 杨克勤, 陈厦平, 张峰, 王良均, 吴正云. Cu,Ni/4H-SiC Schottky 势垒的退火研究 [J]. *半导体学报*, 2005, Vol.26 (z1): 277-280.
- [38] 朱会丽, 陈厦平, 吴正云. 用于 4H-SiC 雪崩光电探测器 P 型欧姆接触的研究 [J]. *量子电子学报*, 2007, Vol.24 (6): 743-747.

## 第二章 4H-SiC 材料的性质

## § 2.1 SiC 材料的基本性质

SiC 半导体材料和 GaN、AlN、ZnO、ZnSe、(类) 金刚石薄膜等宽禁带半导体材料一起被并称为第三代半导体材料。与第一代半导体材料 Si 和第二代半导体材料 GaAs 等相比, SiC 材料具有宽带隙、高临界击穿电场、高热导率和极佳的热稳定性等特点, 如表 2-1<sup>[1-4]</sup>所示, 在高温、高频、大功率和光电子器件方面具有巨大的应用潜力。

表 2-1 第一 (Si), 二 (GaAs), 三 (SiC、GaN) 代半导体材料性质的比较

	3C-SiC	6H-SiC	4H-SiC	GaN	Si	GaAs
晶格常数 (Å)	4.36	3.08/15.12	3.07/10.05	3.19/5.19	5.43	5.65
熔点 (K)	>2100 升华	>2100 升华	>2100 升华	2500	1420	1235
热稳定性	Excellent	Excellent	Excellent	Good	Good	Fair
禁带宽度 (eV)	2.36	3.02	3.26	3.39	1.11	1.43
最高工作温度 (K)	1250	1580	1580	1170	600	760
电子迁移率 (cm <sup>2</sup> /V·s)	800	400	900	1000	1500	8500
空穴迁移率 (cm <sup>2</sup> /V·s)	50	90	120	30	600	400
饱和电子速率 (10 <sup>7</sup> cm/s)	2.0	1.5	1.9	2.6	1.0	2.0
临界电场 (10 <sup>6</sup> V/cm)	2.0	3.2	3.0	5	0.3	0.6
介电常数	9.7	9.7	9.7	8.9	11.8	12.5
热导率 (W/cm·K)	3.6	3.7	4.9	1.3	1.5	0.46

除此之外, SiC 在机械强度、热稳定性和化学性质方面也具有优良的特性。

## 1. 机械强度

SiC 是一种高硬度晶体, 莫氏硬度为 9.2-9.3<sup>[1]</sup>, 处于金刚石 (10) 和黄玉 (8) 之间, 克氏硬度为 3000 kg/mm<sup>2</sup>。SiC 还具有高耐磨性, 处于金刚石和刚玉之间<sup>[5]</sup>。

## 2. 热稳定性

SiC 的热稳定性能较高，在常压下不会熔化，高温（2149-2316 K）时，SiC 升华并分解为碳和含 Si 的 SiC 气体<sup>[6]</sup>，残留下来的石墨以原晶体的陨形存在。

## 3. 化学性质<sup>[3]</sup>

和 Si 类似，SiC 可以通过热氧化的方法，在晶体表面生成一层 SiO<sub>2</sub> 层，防止进一步氧化。当温度高于 1700℃ 时，这层 SiO<sub>2</sub> 能熔化并迅速发生氧化反应。SiC 能溶解于熔融的氧化剂物质，如熔融的 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 或 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-KNO<sub>3</sub> 混合物，在 300℃ 下可溶于 NaOH+KOH。在 900-1200℃，SiC 与氯气迅速发生化合反应，也能与 CCl<sub>4</sub> 发生反应，这两种反应都留下石墨残留物。SiC 与氟在 300℃ 反应且没有残留物。在研究晶体对称性和方向性中，可以用熔融的氧化剂和氟作为 SiC 的表面腐蚀剂。此外，SiC 具有良好的抗辐射性能 (>10<sup>5</sup>W/cm<sup>2</sup>)，是 Si 的 10-100 倍。

### § 2.1.1 SiC 材料的晶体结构

SiC 是 IV-IV 族二元化合物半导体，也是元素周期表 IV 族元素中唯一一种固态化合物<sup>[3]</sup>。按照晶体化学的观点，构成 SiC 的两种元素 Si 和 C，每种原子被四个异种原子所包围，如图 2-1 所示，通过定向的强四面体 SP<sup>3</sup><sup>[7]</sup>键结合在一起，并有一定程度的极化<sup>[3]</sup>。SiC 晶体具有很强的离子共价键，这反映了 SiC 是一种结合能量稳定的结构。SiC 具有很高的德拜温度，达到 1200-1430K，因此决定了 SiC 材料对于各种外界作用的稳定性，在力学、化学等方面具有优越的技术特性。

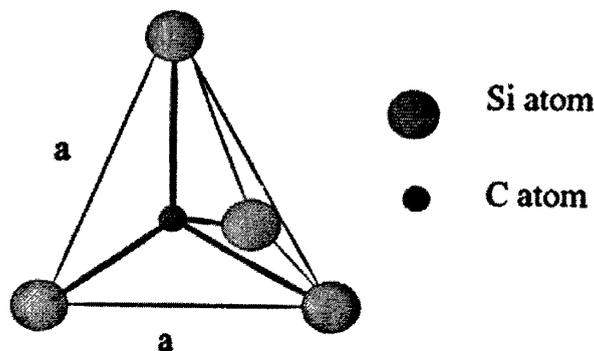


图 2-1 SiC 的正四面体结构

SiC 晶体结构具有超过 200 种的同质异构体，如闪锌矿结构、纤锌矿结构和菱形结构。一般把纤锌矿结构和菱形结构的 SiC 多型体统称为  $\alpha$ -SiC，把闪锌矿结构的 SiC 称

为  $\beta$ -SiC。对于六方晶系，C 轴垂直于三个相等而相互夹角为  $120^\circ$  的轴 a, b 和 d。SiC 所有这些晶体有着十分类似的结构：它们都是由垂直于轴线的完全相同的层组成。然而，由于相同层的堆垛次序不同导致在轴方向上每一种结构有各自特定的重复周期。如图 2-2 所示<sup>[8]</sup>，将 SiC 双分子层看作一个基本单元，则每个 SiC 双分子层相对格栅来说可处于三个不同的位置，分别由 A、B、C 表示。双分子层的堆积次序决定了相邻双分子层平面中的 C, Si 原子结合或呈现闪锌矿结构或呈现纤锌矿结构。如果堆垛顺序为 ABC-ABC-...，则为闪锌矿结构，简称为 3C-SiC。对于 2H-SiC，堆垛顺序为 AB-AB-...，为纤锌矿结构。同理，对于 4H-SiC 和 6H-SiC 的堆垛次序分别为 ABAC-ABAC-...和 ABCACB-ABCACB-...，为纤锌矿结构。

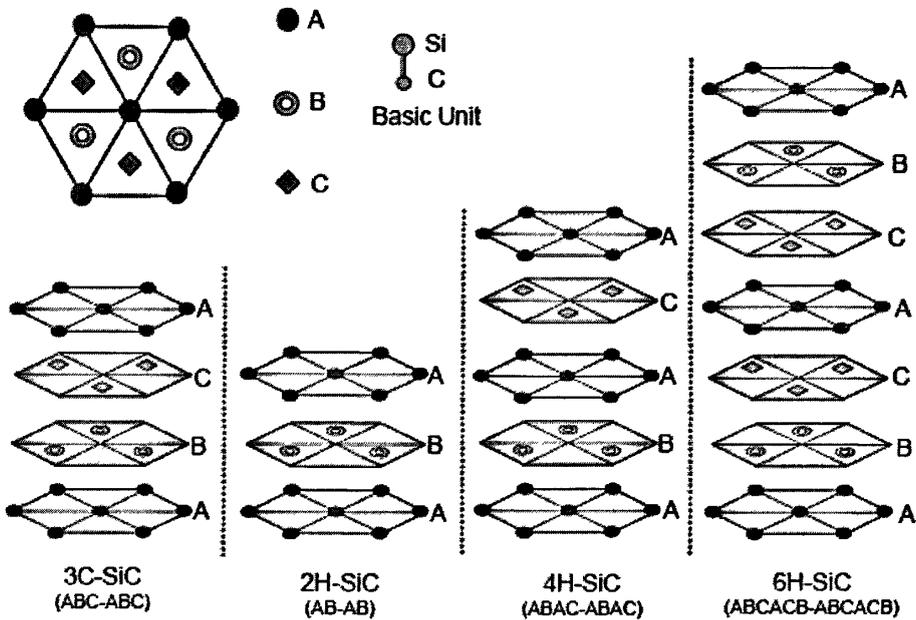


图 2-2 3C-SiC、2H-SiC、4H-SiC 和 6H-SiC 双分子层的堆垛次序

### § 2.1.2 SiC 材料的命名<sup>[5]</sup>

对于 SiC 材料的命名，现在普遍采用的是 Zdanov-Ramsdell 命名法，它由表征原胞中原子层数目的数字、表征原胞对称性的字母以及括号间的数字三部分组成。立方对称用字母 C 表示，对六方晶体用 H 表示。对三角晶体，属于空间群  $R3m$  的，使用 R 表示，属于空间群  $P6m$  的，用 H 表示。因为这两种三角晶体结构分别具有原始的菱面体 (R) 或六方平行六面体结构 (H)。对于括号间的数字，可参考图 2-2，以 A 为间隔，它代表原胞中不同原子层的个数，如 4H (22)、6H (33) 等等。其他还有 Baumhauer-Ott 命名法和 Wyckoff-Jagodinski 命名法，由于应用不多，这里不再作一一介绍。

在常用的 SiC 材料中，由于 4H-SiC 具有较宽的禁带宽度，较高的载流子迁移率以及较高的热导率，因此具有更为广泛的应用前景。下面主要介绍 4H-SiC 材料的光学性质和电学性质。

## § 2.2 4H-SiC 材料的光学性质

### § 2.2.1 透射率和反射率

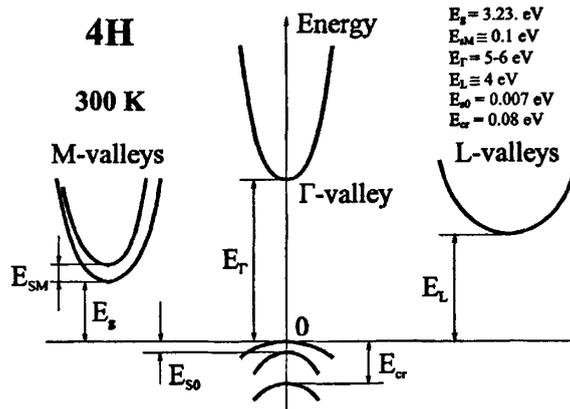


图 2-3 300K 时，4H-SiC 的能带结构

半导体材料的能带结构决定了半导体材料的很多光学性质，如：透射率、吸收系数、光谱响应特性以及光电转换的量子效率等等。图 2-3 给出了 4H-SiC 在 300K 时的能带结构图<sup>[9]</sup>。可以看出，4H-SiC 是间接带隙半导体，与直接带隙的半导体材料 GaN 相比，不适合做 LED 器件，但是可以用来做探测器。因为探测器对间接或是直接带隙没有要求。4H-SiC 的禁带宽度为 3.26eV，根据光谱响应截止波长的定义<sup>[10]</sup>：

$$\lambda = \frac{1.24}{E_g \text{ (eV)}} (\mu\text{m}) \quad (2-1)$$

得到截止波长约为 380nm。因此入射光在小于 380nm 波长时，由于光子能量高于禁带宽度，光子将会被 4H-SiC 材料强烈的吸收。为了检验 4H-SiC 材料的截止波长，我们在 200-800nm 范围内测量了 4H-SiC 材料的透射率，如图 2-4 所示。测量结果显示，在 377nm 处，4H-SiC 材料的透射率降到 1% 以下，基本符合理论计算的结果。值得注意的是，在 463nm 附近，4H-SiC 的透射率也很低，这很可能是由于半导体掺杂造成的杂质吸收。同时，通过测量反射率（如图 2-4 所示）发现，当入射光波长小于截止波长时，4H-SiC

材料的反射率有显著的增加，并且上下波动较大。这是由于在短波段，光子能量很高，不仅容易由本征跃迁吸收，还容易由表面复合和杂质吸收，根据半导体材料的透射光强表达式<sup>[11]</sup>： $I_t = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d)$ ，其中， $R$ 为反射比， $\alpha$ 为吸收系数， $d$ 为样品厚度，在短波段 377nm 以下， $I_t$ 接近于零， $R$ 会有增大的趋势，同时光子吸收也增强，因此反射曲线会出现波动。图 2-4 的实验结果跟 W. R. L. Lambrecht 等人<sup>[12]</sup>的实验结果基本吻合如图 2-5 所示。值得注意的是，当入射光子能量大于 7eV（对应光波长 177nm）时，反射率不再增大，出现波动甚至有降低的趋势，这是由于此时 4H-SiC 材料的吸收系数已经非常大了，并且由于晶体缺陷等原因，表面复合更加严重，导致吸收增强，反射率出现波动并下降。

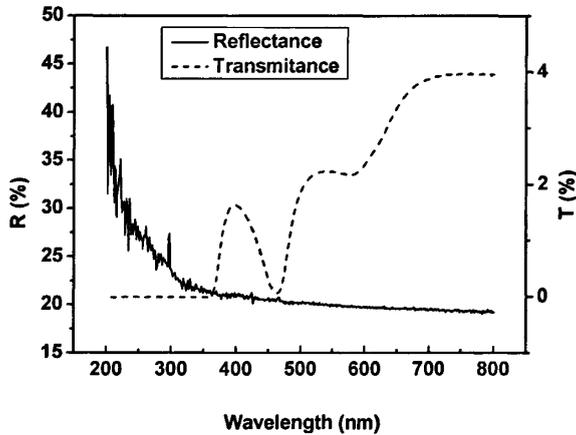


图 2-4 n 型 4H-SiC 材料的反射率与透射率

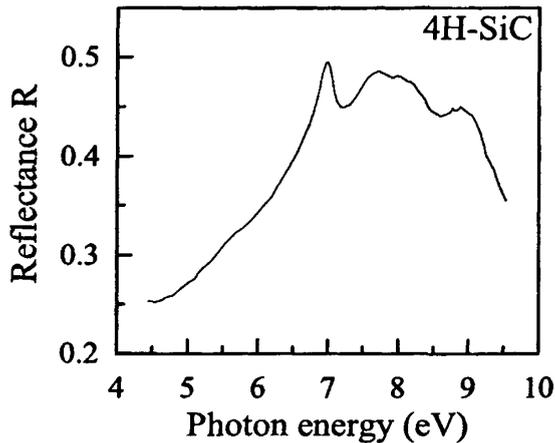


图 2-5 4H-SiC 的反射率 R 与光子能量的关系

### § 2.2.2 折射率

1971年, P. T. B. Shaffer 等人<sup>[13]</sup>对 4H-SiC 的折射率做了细致的研究。发现 4H-SiC 有双折射现象如图 2-6 所示, 折射率与波长的关系如 (2-2)、(2-3) 式<sup>[1]</sup>所示, 其中  $\lambda$  为波长, 单位为 nm。尽管测量范围是 450-700nm, 且使用了柯西公式拟合, 但经过检验发现, (2-2)、(2-3) 式同样适用于 200-400nm 的紫外波段。经过计算得到  $n_o$  和  $n_e$  在 280nm 处 (此处接近 4H-SiC 光电探测器的光响应峰值波长) 的折射率分别为 2.9947 和 3.0824, 双折射率为 0.0877。这为下面设计紫外减反射膜打下基础。

$$n_o(\lambda) = 2.5610 + 3.4 \times 10^4 \cdot \lambda^{-2} \quad (2-2)$$

$$n_e(\lambda) = 2.6041 + 3.75 \times 10^4 \cdot \lambda^{-2} \quad (2-3)$$

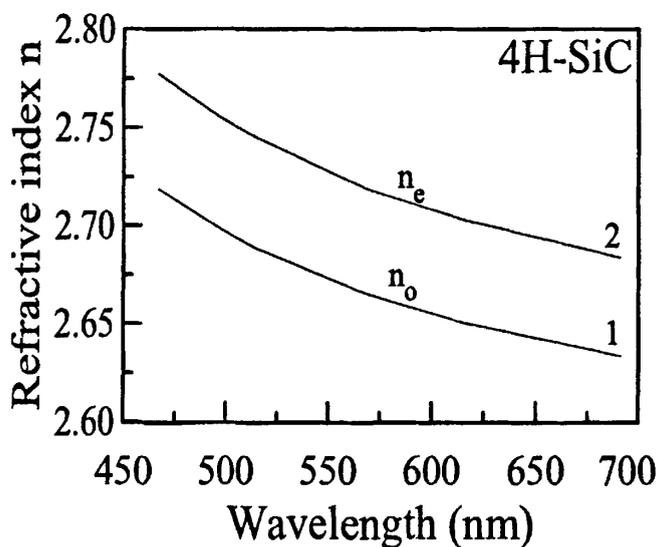
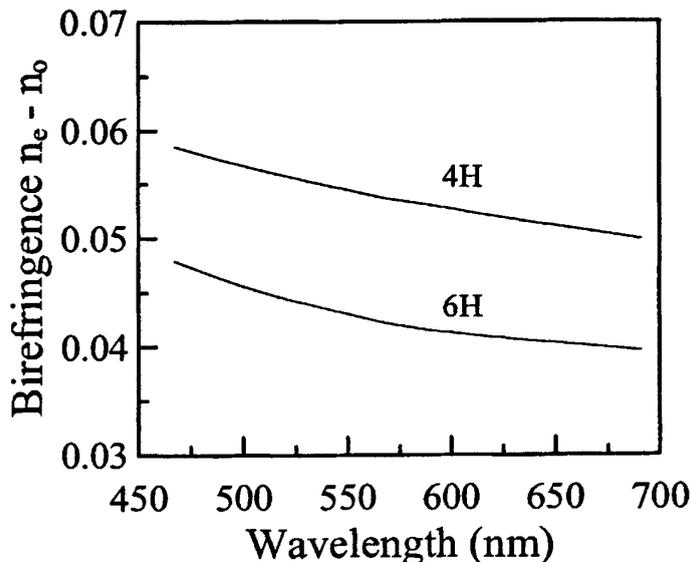
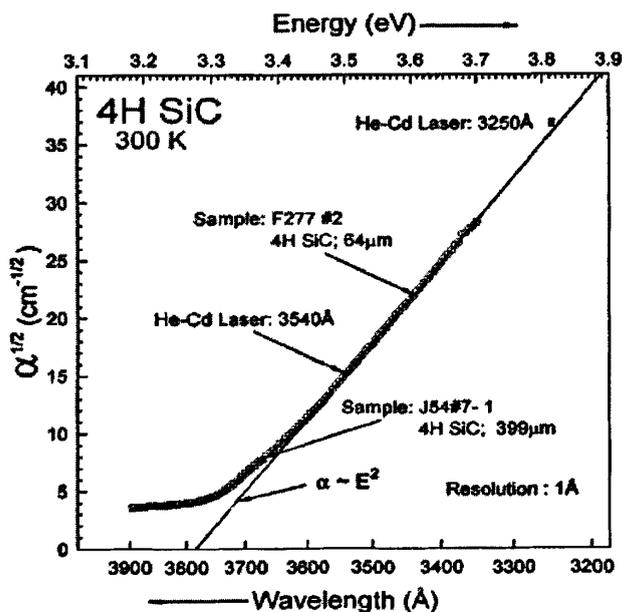


图 2-6 4H-SiC 的折射率  $n$  与波长的关系。曲线 1、2 分别是沿  $\perp c$  轴、 $\parallel c$  轴

图 2-7 给出了 4H-SiC 和 6H-SiC 的双折射率与波长的关系, 这两种材料的双折射率均是随着波长的减小而增大, 并且 4H-SiC 的双折射率要比 6H-SiC 材料大。由于在 280nm 处, 4H-SiC 的双折射率为 0.0877, 不是很大, 所以可以认为 4H-SiC 基底的折射率在 280nm 处约为 3.0。

图 2-7 4H-SiC 和 6H-SiC 的双折射率 ( $n_e - n_o$ ) 与波长的关系

## § 2.2.3 吸收系数

图 2-8 4H-SiC 的吸收系数平方根与波长的关系, 沿  $\perp c$  轴方向, 低掺杂样品

1998 年, S. G. Sridhara 等人<sup>[14]</sup>用不同的激光器在 325-390nm 波长范围内, 测量了 4H-SiC 材料的吸收系数, 如图 2-8 所示。实验发现, 在 370nm 以下, 吸收系数的平方根  $\alpha^{1/2}$  随着入射波长的降低而线性增加, 为此, 我们计算并拟合了 200-370nm 波段, 吸

收系数和穿透深度随入射光波长的变化关系，如图 2-9 所示。当入射光波长降到 340nm 以下时，4H-SiC 材料的吸收系数已经非常大了，因此穿透深度降低的很快，并逐渐接近于零。穿透深度越低，表面复合越严重，做成的探测器量子效率就越低。因此在器件制作之前，要充分考虑到入射光对 4H-SiC 材料的穿透深度以及表面复合的影响。

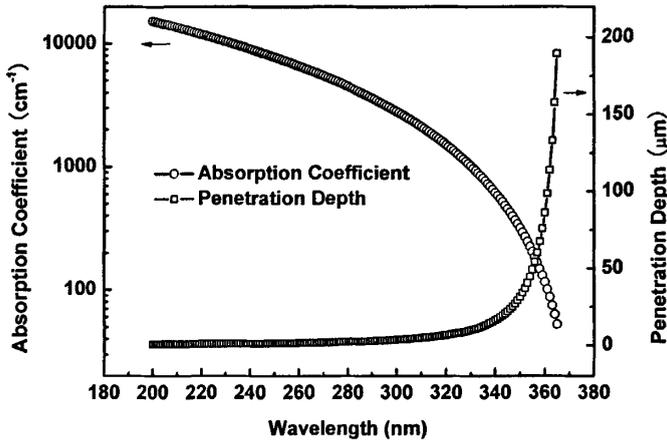


图 2-9 4H-SiC 的吸收系数与穿透深度随入射光波长的变化

### § 2.3 4H-SiC 材料的电学性质

#### § 2.3.1 本征载流子浓度<sup>[15, 16]</sup>

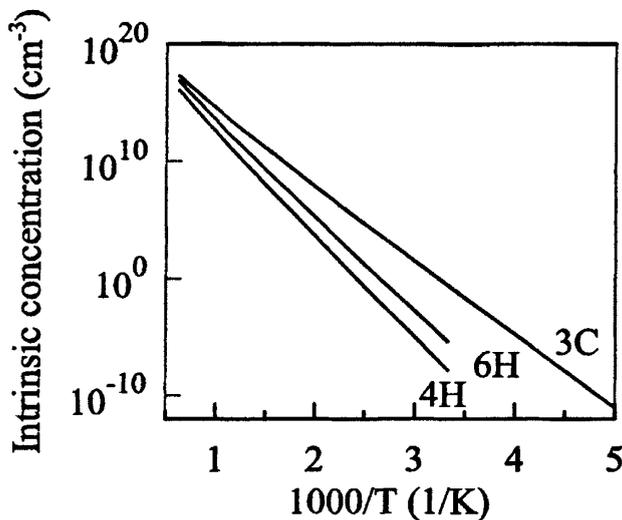


图 2-10 3C, 6H, 4H-SiC 三种材料的本征载流子浓度随温度变化关系

下面着重介绍 4H-SiC 材料的电学性质。本征载流子浓度是半导体材料的基本参数之一，可以用公式表示为：

$$n_i = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad (2-4)$$

其中  $N_c$  和  $N_v$  分别为导带和价带的有效态密度， $E_g$  为禁带宽度， $k$  为玻尔兹曼常数， $T$  为绝对温度。对于 4H-SiC 材料，其导带和价带的有效态密度可表示为<sup>[1]</sup>

$$N_c \cong 3.25 \times 10^{15} \times T^{3/2} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (2-5)$$

$$N_v \cong 4.8 \times 10^{15} \times T^{3/2} \quad (\text{cm}^{-3}) \quad (2-6)$$

将式 (2-5) 与 (2-6) 代入 (2-4) 可以得到如图 2-10 所示的载流子浓度与绝对温度的变化关系曲线，可以看出，本征载流子浓度随着温度的升高而升高。

### § 2.3.2 迁移率与漂移速度

半导体中的输运现象有很多种，其中主要包含载流子的漂移、扩散、复合、产生、热电子发射、隧穿以及离子化等。载流子在电场的作用下的运动称为漂移运动，定向运动的速度称为漂移速度<sup>[17]</sup>。而在单位场强下载流子的平均漂移速度称为载流子的迁移率  $\mu$ ，单位为  $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ 。电子迁移率由电子的平均自由时间  $\tau$  和有效质量  $m$  确定，表示为  $\mu = \frac{q\tau}{m}$  <sup>[18]</sup>，其中  $q$  为基本电荷电量。迁移率还与材料的掺杂浓度有关，可用 Arora 模型<sup>[19]</sup>定义。另外迁移率还随外加电场的增加而增大，但当电场增大到一定值时，由于光声子散射的增加导致迁移率不再增大而达到饱和，这时的漂移速度称为饱和漂移速度。在低电场下，4H-SiC 材料的载流子迁移率可表示为<sup>[20]</sup>：

$$\mu_{n,p} = \mu_{n,p,\min} \left(\frac{T}{300}\right)^{\alpha_{n,p}} + \frac{\mu_{n,p,\max}}{1 + \left(\frac{N_D + N_A}{N_{n,p,\text{ref}}}\right)^{\gamma_{n,p}}} \left(\frac{T}{300}\right)^{\alpha_{n,p}} \quad (2-7)$$

其中， $N_D$ ， $N_A$  分别为施主和受主的掺杂浓度。如图 2-11 (a)，(b) 所示，分别是 4H-SiC 的和 6H-SiC 电子和空穴的 Hall 迁移率与施主和受主浓度的关系。可以看出，4H-SiC 和 6H-SiC 电子和空穴迁移率均是随着掺杂浓度的增加而减小。由于掺杂浓度的增加，导

致杂质散射的几率增加，由于库仑力的交互作用，载流子的路径会偏移，从而导致迁移率的减小。从图 2-11 可以看出<sup>[20]</sup>，随着掺杂浓度的增加，4H-SiC 材料的电子迁移率比 6H-SiC 降低得多，而空穴迁移率的降低程度却近似。在高电场下，SiC 材料的迁移率可用公式表示为<sup>[20]</sup>

$$\mu_{n,p}(E) = \frac{\mu_{n,p}^0}{\left[1 + \left(\frac{\mu_{n,p}^0 E}{v_{sat}}\right)^\beta\right]^{\frac{1}{\beta}}} \quad (2-8)$$

其中，取  $\beta=2$ ， $v_{sat}$  为饱和电子漂移速率。从图 2-12 可以看到<sup>[21]</sup>，4H-SiC 的电子稳态漂移速度在  $5 \times 10^5 \text{V/cm}$  的电场下已经接近饱和，约为  $1.9 \times 10^7 \text{cm/s}$ 。

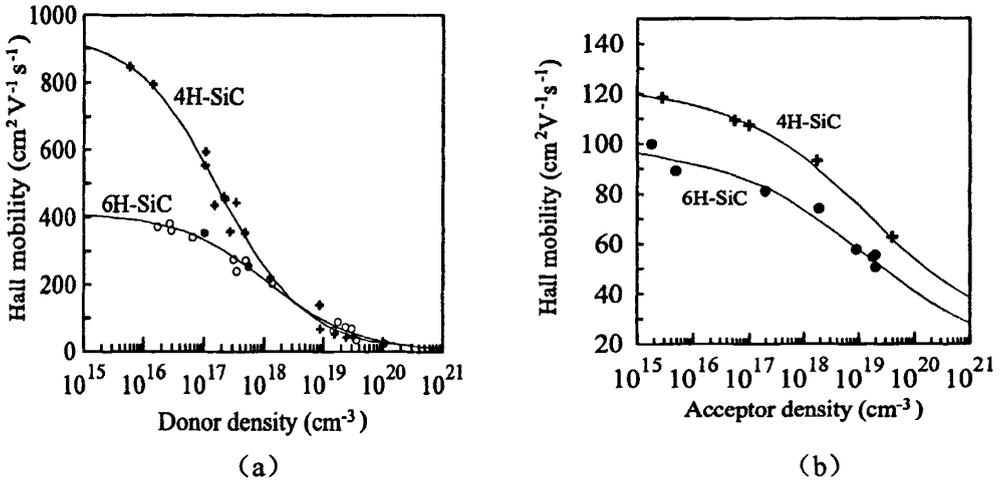


图 2-11 4H-SiC 和 6H-SiC 的 (a) 电子 Hall 迁移率与施主浓度的关系和 (b) 空穴 Hall 迁移率与受主浓度的关系

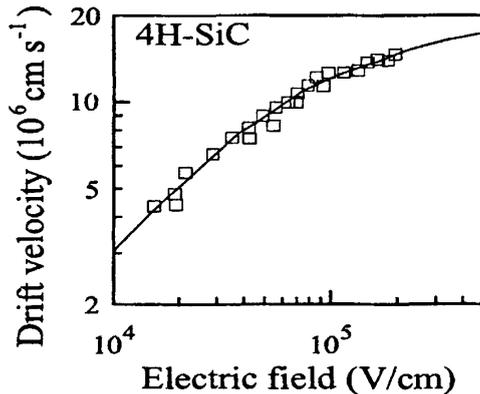


图 2-12 4H-SiC 的电子稳态漂移速度与电场强度的关系

## § 2.3.3 电离率与临界击穿电场

电离率表示一个初始的载流子沿电场作用的方向移动 1cm 所产生的二次电子-空穴对数, 单位为  $\text{cm}^{-1}$ 。电离率的倒数是一个载流子在离化碰撞发生前所移动的平均距离。一般情况下, 电子与空穴的电离率  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$  是不相等的, 它们强烈的依赖于半导体材料本身的能带结构以及所处的电场。图 2-13 是 300K 温度下, 4H-SiC 的电子和空穴电离率与电场强度的关系<sup>[22]</sup>。由图可知, 其空穴的电离率大于电子, 不过随着电场的增强, 两者的差别逐渐减小。

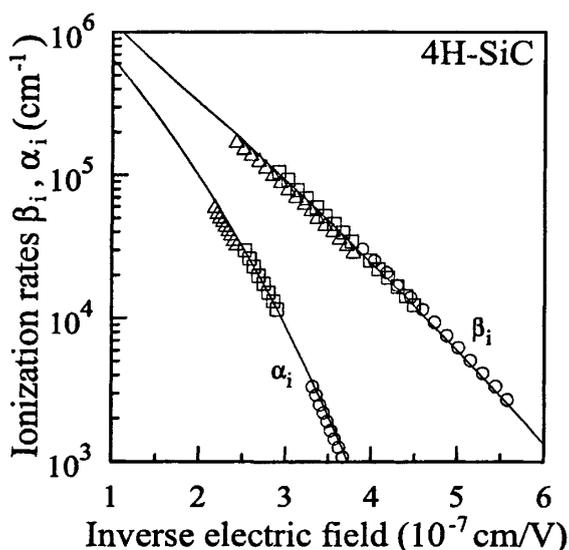


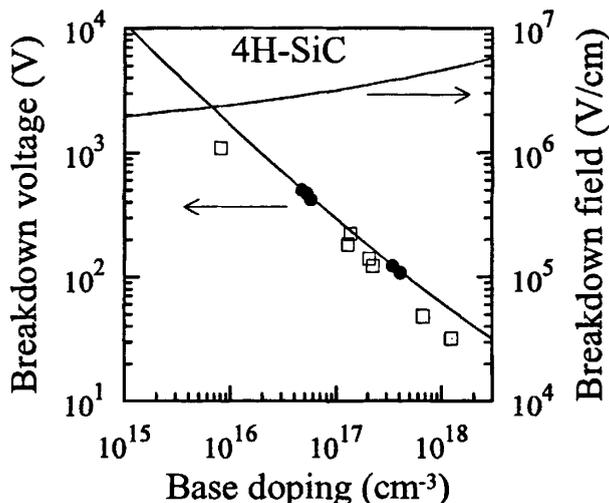
图 2-13 4H-SiC 的电子和空穴电离率与电场强度倒数的关系

临界击穿电场和截止电压是由电子和空穴的碰撞电离率 (分别是  $\alpha_i$ ,  $\beta_i$ ) 决定的。

4H-SiC 的临界击穿电场可表示为<sup>[22]</sup>:

$$E_{cr} = \frac{2.49 \times 10^6}{1 - \frac{1}{4} \lg(N/10^6 \text{ cm}^{-3})} \text{ V/cm} \quad (2-9)$$

其中  $N$  为掺杂浓度。根据上式计算可以得到, 本征 4H-SiC 材料的临界击穿电场约为  $3.0 \times 10^6 \text{ V/m}$ , 分别是 Si 和 GaAs 的 10 倍和 5 倍。因此 4H-SiC 器件比较适合在高电场下工作。图 2-14 是 300K 时, 4H-SiC 突变 pn 结的击穿电压、电场与掺杂浓度的关系<sup>[22]</sup>。可以看出, 击穿电场随着掺杂浓度的增加而增大, 并且都在  $10^6 \text{ V/m}$  以上。上述的经验公式跟图 2-14 是比较吻合的。


 图 2-14 4H-SiC 突变 p<sup>+</sup>-n 异质结的击穿电压、电场与掺杂浓度的关系

### § 2.3.4 表面复合

由于晶体结构半导体表面突然中断,因此在表面区域产生了许多局部的能态,或是产生-复合中心,统称为表面态。这些被称为表面态的能态,会大幅度增加在表面区域的复合率<sup>[18]</sup>。在表面,单位面积单位时间内载流子复合的总数,可用下式表示<sup>[23,24]</sup>。

$$U = \frac{v_{th} \sigma_n \sigma_p N_t (p_n n_n - n_i^2)}{\sigma_p \left[ p_n + n_i \exp\left(\frac{E_i - E_t}{kT}\right) \right] + \sigma_n \left[ n_n + n_i \exp\left(\frac{E_t - E_i}{kT}\right) \right]} \quad (2-10)$$

其中  $v_{th}$  为载流子的热运动速度,  $N_t$  为半导体复合中心的浓度,而  $\sigma_n$ 、 $\sigma_p$  分别为电子和空穴的俘获截面。在小注入状态,且在表面电子浓度等于本体内多数载流子浓度的极限情况下,上式可以简化为

$$U_s \approx v_{th} \sigma_p N_{st} (p_s - p_{n0}) \quad (2-11)$$

其中  $p_s$  表示表面的空穴浓度,  $N_{st}$  为表面区域内单位面积的复合中心浓度,令  $S_r = v_{th} \sigma_p N_{st}$  单位为 cm/s, 称其为小注入的表面复合速度。表面的载流子浓度越高,表面复合率越高,载流子寿命就越短。如图 2-15 所示,4H-SiC 材料的载流子寿命随着载流子浓度的增高而呈抛物线式的降低<sup>[25]</sup>。因此,如果从减少表面复合角度出发,半导体材料的掺杂浓度不应过高。

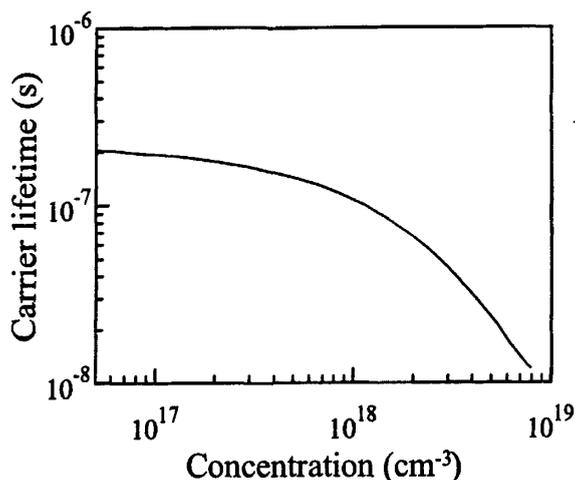
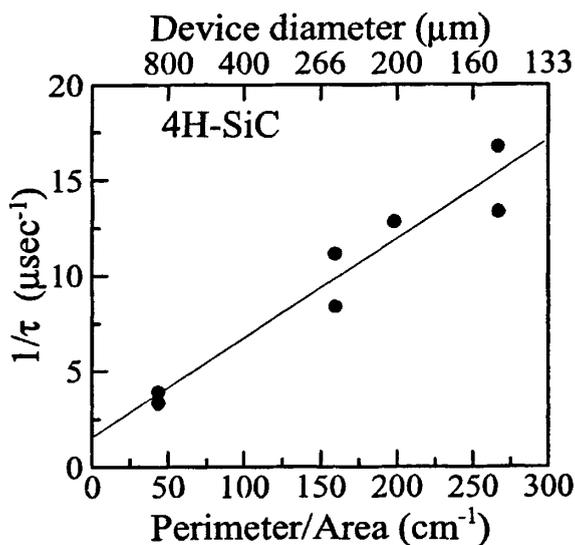


图 2-15 4H-SiC 载流子寿命与载流子浓度的关系

图 2-16 给出了 4H-SiC pn 结器件的空穴寿命倒数  $1/\tau$  (正比于复合率) 与器件周长-面积比 (若器件为圆形, 比值为  $2/r$ ,  $r$  为圆半径) 的关系<sup>[26]</sup>,  $1/\tau$  随着后者增长而呈线性增长, 根据方程  $1/\tau = 1/\tau_p + s \cdot (P/A)$  可知, 直线的斜率对应表面复合速度,  $\tau_p$  为体空穴寿命。而直线的纵轴截距对应体空穴寿命的倒数  $1/\tau_p$ 。

图 2-16 4H-SiC p-n 结构的有效空穴寿命倒数  $1/\tau$  与器件周长-面积比的关系

以上讨论了 4H-SiC 材料的基本性质, 包括光学性质和电学性质, 下面将根据这些性质, 来设计以 4H-SiC 为基底的紫外减反射膜。

## 参考文献

- [1] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur. Properties of Advanced Semiconductor Materials [M]. Wiley New York, 2001: 129-210.
- [2] E. Monroy, F. Omnes, and F. Calle. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors [J]. Semiconductor Science and Technology, 2003, Vol.18(4): R33-R51.
- [3] 郝跃, 彭军等.碳化硅宽带隙半导体技术 [M]. 科学出版社, 2000: 1-30.
- [4] 李晋闽.SiC 材料及器件研制的进展 [J].物理, 2000, Vol.29 (8): 481-487.
- [5] W. F. Knippenberg. Philips Research Reports [R], 1963, Vol.18(3): 161-274
- [6] J. Drowart, G. D. Maria, and M. G. Ingram. Thermodynamic Study of SiC Utilizing a Mass Spectrometer [J]. Journal of Chemical Physics, 1958, Vol.29(5): 1015-1021.
- [7] 张荣等. 蓝光半导体碳化硅 — 材料、器件和工艺 [J]. 固体电子学研究与进展, 1996, Vol.16: 94-102.
- [8] Xiangyi Guo. High Performance Ultraviolet 4H-SiC Avalanche Photodiodes [D]. USA: The University of Texas at Austin, 2005: 11-12.
- [9] C. Persson, and U. Lindelfelt. Relativistic band structure calculation of cubic and hexagonal SiC polytypes [J]. Journal of Applied Physics, 1997, Vol.82(11): 5496-5508.
- [10] S. M. Sze, and K. K. Ng. Physics of Semiconductor Devices, Third Edition [M]. John Wiley & Sons Inc. Press, 2007: 664.
- [11] 沈学础.半导体光谱和光学性质, 第二版[M].科学出版社, 2002: 17.
- [12] W. R. L. Lambrecht, B. Segall, W. Suttrop, et al. Optical reflectivity of 3C and 4H-SC polytypes: Theory and experiment [J]. Applied Physics Letters, 1993, Vol.63(20): 2747-2749.
- [13] P. T. B. Shaffer. Refractive Index, Dispersion, and Birefringence of Silicon Carbide Polytypes [J]. Applied Optics, 1971, Vol.10(5): 1034-1036.
- [14] S. G. Sridhara, R. P. Devaty, and W. J. Choyke. Absorption coefficient of 4H silicon carbide from 3900 to 3250 angstrom [J]. Journal of Applied Physics, 1998, Vol.84(5): 2963-2964.
- [15] M. Ruff, H. Mitlehner, and R. Helbig. SiC Devices: Physics and Numerical Simulation [J]. IEEE Transaction on Electron Devices, 1994, Vol.41(6): 1040-1054.
- [16] J. B. Casady, and R. W. Johnson. Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for

- high-temperature applications: A review [J]. *Solid-state electronics*, 1996, Vol.39(10): 1409-1422.
- [17] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学, 第六版 [M]. 电子工业出版社, 2003: 108-110.
- [18] 施敏著, 赵鹤鸣等译. 半导体器件物理与工艺 [M]. 苏州大学出版社, 2002: 48-51.
- [19] N. D. Arora, J. R. Hauser, and D. J. Roulston. Electron and hole mobilities in silicon as a function of concentration and temperature [J]. *IEEE Transaction on Electron Devices*, 1982, Vol.29(2): 292-295.
- [20] Shatter, W. J., H. S. Kong, G. H. Negley, et al. Hall effect and CV measurements on epitaxial 6H- and 4H-SiC [C]. *Silicon Carbide and Related Materials*, 1994, NO.137: 155-159.
- [21] I. A. Khan, and J. A. Cooper. Measurement of high field electron transport in silicon carbide [J]. *Silicon Carbide, Iii-Nitrides and Related Materials*, Pts 1 and 2, 1998, Vol.264-2: 509-512.
- [22] A. O. Konstantinov, Q. Wahab, N. Nordell, et al. Ionization rates and critical fields in 4H silicon carbide [J]. *Applied Physics Letters*, 1997, Vol.71(1): 90-92.
- [23] R. N. Hall. Electron-Hole Recombination in Germanium [J]. *Physical Review*, 1952, Vol.87(2): 387.
- [24] W. Shockley, and W. T. Read. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons [J]. *Physical Review*, 1952, Vol.87(5): 835-842.
- [25] A. Galeskas, J. LSiCros, V. Grivickas, et al. Proceedings of the 7th International Conference on SiC, III-Nitrides and Related Materials [C]. Sweden, Stockholm, 1997: 533-536.
- [26] P. G. Neudeck, C. Fazi. Proceedings of the 7th International Conference on SiC, III-Nitrides and Related Materials [C]. Sweden, Stockholm, 1997: 1037-1040.

### 第三章 4H-SiC 基紫外减反射膜的设计

上一章介绍了 4H-SiC 材料的光学性质和电学性质，本章将根据这些性质设计与 4H-SiC 基底匹配的紫外减反射膜。由于 4H-SiC 基紫外探测器要求减反射膜不仅减反射效率高，而且要性质稳定。因此本章从薄膜材料的选择出发，依次介绍和讨论光学薄膜的性能参数、减反射膜的设计以及薄膜参数误差的影响，以此来设计性能最佳的 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜。

#### § 3.1 紫外光学薄膜材料的选择

对于紫外波段薄膜材料的选择，需要考虑因素很多，主要包括：薄膜材料的透明波段、消光系数、折射率、机械性能以及化学稳定性。目前，薄膜材料已有上百种，然而从材料的光学性质、机械性能及化学稳定性考虑，适合 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜的材料并不多，主要是介质材料。下面将从上述几个方面综合考虑，来选择合适的 4H-SiC 基减反射膜。

##### § 3.1.1 透明波段<sup>[1]</sup>

介质材料一般都有固定的透明光谱区域，它们的禁带宽度较宽，能量较低的光子一般不会被价带电子吸收而产生跃迁，因此这些材料大多在可见区及红外区是透明的。介质薄膜的透射率曲线一般包括三个区，如图 1-1 所示。

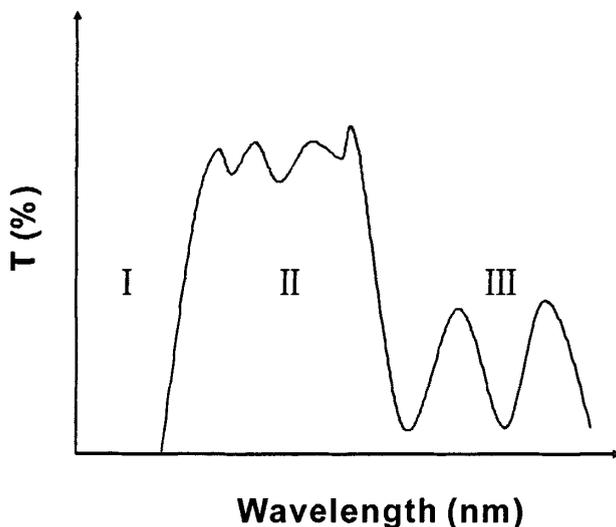


图 3-1 普通介质膜的透射曲线

I 区是短波截止区, 在该区中, 一般吸收系数  $\alpha > 10^3 \text{ cm}^{-1}$ 。产生这种强烈吸收的原因是由于光子能量大于介质材料的禁带宽度, 电子吸收光子能量从价带跃迁到导带的缘故。入射光波长越短, 光子能量越高, 越容易被吸收, 因此在短波形成吸收截止带。由于介质材料的禁带比较宽, 所以一般介质膜的短波截止波长也比半导体材料短得多。截止波长  $\lambda_c$  与折射率  $n$  有着以下近似关系:

$$n^4 / \lambda_c = \text{constant} \quad (3-1)$$

II 区是透明区, 在该波段, 光子能量小于禁带宽度, 不能导致电子跃迁, 除了有少量杂质吸收外, 该波段的入射光都能透过介质膜, 此时介质膜是透明的。在实际中, 介质膜对该波段的入射光吸收的多少主要取决于介质的化学计量比和纯度。

III 区是长波吸收区, 长波吸收的主要原因是晶格振动吸收。一般的介质材料在中红外波段出现长波晶格振动吸收带。

对于紫外减反射膜, 要求透明区的截止波长要尽量短, 根据 4H-SiC 基紫外探测器主要的光谱响应范围 (240nm-380nm) [2], 薄膜的透明截止波长要在 240nm 以下, 满足这个条件的介质膜并不多, 表 1-1 列举了一些符合此条件的常用的紫外薄膜材料及其光学性能[3]。

表 3-1 紫外区常用的几种薄膜材料的光学性质

材料	透明区 ( $\mu\text{m}$ )	折射率
MgF <sub>2</sub>	0.21-10	1.32-1.39
BaF <sub>2</sub>	0.19-13	1.2-1.47
CaF <sub>2</sub>	0.15-12	1.36-1.42
LaF <sub>3</sub>	0.22-2	1.55-1.57
LiF	0.11-7	1.36-1.37
Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>	0.2-14	1.32-1.39
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.2-8	1.60-1.80
SiO <sub>2</sub>	0.16-9	1.45-1.55
HfO <sub>2</sub>	0.22-12	1.95-2.15
MgO	0.2-8	1.74-1.90

### § 3.1.2 消光系数

减反射膜要求薄膜材料的消光系数在其透明波段要尽量小。一般说来,高折射率的消光系数通常要比低折射率高 1~2 数量级。这一方面是由于高折射率材料的禁带宽度比低折射率材料低,另一方面是由于高折射率膜层中柱体与空隙之间的折射率差别比较大,体内散射损耗比低折射率材料高。消光系数系数还随薄膜的结构变化,多晶薄膜的消光系数最大,无定形次之,单晶薄膜最小<sup>[3]</sup>。另外,由于有些氧化物在制备过程中容易失氧,会造成吸收增大,消光系数变大。紫外减反射膜对消光系数的要求比可见光减反射膜更加苛刻,必须在紫外波段消光系数尽可能小,符合条件的薄膜材料不多,仅有表 3-1 中的几种材料符合。在制备过程中,要保持薄膜材料的化学计量比,减小污染,才能满足要求。

### § 3.1.3 折射率

薄膜的折射率由以下几种因素决定:材料种类,入射波长,堆积密度以及薄膜组分。

1. 材料的折射率是由其价电子在电场作用下的性质决定的。价电子的极化性能决定了材料的介电常数,如果材料的价电子很容易被极化,那么材料的折射率也就很高。随着元素原子量的增加,电子数增多,原子核中质子对外层电子的作用也被屏蔽的更厉害,结果表现为折射率增大而禁带宽度变小<sup>[3]</sup>。这种现象在氟化物中表现的尤为突出。

2. 折射率随着入射光波长的减小而增大,它们之间的关系通常用柯西色散公式来表示<sup>[4]</sup>:

$$n(\lambda) = A_1 + A_2 / \lambda^2 + A_3 / \lambda^4 \quad (3-2)$$

其中  $n$  为折射率,  $\lambda$  为入射光波长,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $A_3$  分别为待定系数。

3. 薄膜的折射率通常小于块状材料的折射率,这主要是薄膜材料不如同种块状材料致密造成的。堆积密度是描述薄膜致密程度的物理量。定义为<sup>[5]</sup>:

$$\text{堆积密度 } P = \text{薄膜中固体部分的体积 } S / \text{薄膜的总体积 } T \quad (3-3)$$

堆积密度不仅取决于材料状态(薄膜,块状等),也取决于制备参数。例如,基底温度上升一般会导致堆积密度的提高,折射率增大。

4. 折射率还取决于薄膜的组分,例如在薄膜制备过程中,有些材料会失去化学计量比(比如氧化物失氧),这会导致薄膜折射率发生变化。另外,如果薄膜比较疏松,

在空气中放置一段时间后，薄膜孔隙会被水汽所填充，这会导致薄膜折射率提高。

减反射膜要求薄膜的折射率和基底要很好的匹配。例如，4H-SiC，在 280nm 下的折射率为 2.995，如果在其衬底上淀积单层减反射膜，要求薄膜的折射率为

$$n_1 = \sqrt{n_s n_0} = \sqrt{2.995} = 1.731 \quad (3-4)$$

在紫外波段，薄膜材料的折射率如表 3-1 所示，从表中可以看出，SiO<sub>2</sub> 折射率较小，不能满足 4H-SiC 的需要，只有 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 材料的折射率符合式 (3-4)，但是其折射率强烈地依赖制备工艺，因此需要优化工艺参数来制备 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜，使其折射率符合条件。

### § 3.1.4 机械性能

#### 1. 附着力<sup>[3,5]</sup>

附着力特性比较复杂，它不仅与薄膜和基底材料的表面能  $S_1$  和  $S_2$  相关，而且与两种材料共同的界面能  $S_{12}$  相关。单位附着能

$$E_{ad} = S_1 + S_2 - S_{12} \quad (3-5)$$

其值可正可负，这使得单位附着力  $f_{ad}$  或为引力或为斥力。界面能  $S_{12}$  随着薄膜和基底两种材料的原子类型、原子间距和键合特征等方面的差异增大而增加，因而单位附着力  $f_{ad}$  按下列顺序而减小：(1) 相同材料 ( $S_{12}=0$ )；(2) 固溶体；(3) 具有不同键合类型的难混溶材料（如塑料和金属）。在有效面积  $A$  上的总附着力可表示为

$$F_{ad} = A f_{ad} \quad (3-6)$$

一般说来，如果基底材料与薄膜或其氧化物能形成适当的化学键，则附着力好。例如 4H-SiC 基底与 SiO<sub>2</sub>，若基底 Si 面直接与 SiO<sub>2</sub> 接触，基底的硅和薄膜中的氧可以形成很强的共价键，故附着力良好。

由于基底表面受到晶界、位错、空位和微晶面的影响，薄膜与基底的附着力很不均匀。同时，如果薄膜结构越疏松，膜层附着力也越低。这是因为潮气进入膜层后，不仅阻挡了穿过柱体之间的键合力，而且使薄膜的张应力下降，有时会变成压应力。

附着力与制备工艺如基底温度、真空度、淀积速率、蒸气入射角和淀积方法等密切相关。基底温度的提高有助于加速化学反应和互扩散，因而使附着力提高。同样，适当的氧分压也可以增强化学反应和预防薄膜失氧。增加淀积速率，由于降低了基板与膜料

的反应几率，附着力趋向于降低；不过另一方面，又有利于增加淀积分子的动能而改善附着力。淀积原子入射到基板上的入射角增大，阴影效应增大，膜层的柱状结构显著，附着力降低。不同的淀积方法提供给原子的动能差异很大，电极原子动能越大，薄膜附着力越强。所以离子辅助淀积、溅射的薄膜的附着力比热蒸发要强。此外，附着力随着时间的延长也会发生变化。这主要是薄膜与基底材料之间发生扩散和反应造成的。

## 2. 硬度

薄膜的硬度是薄膜抗变形、磨损和断裂的量度，它来自来自原子间力的相互作用。常用的计量单位为  $\text{kg/mm}^2$  和  $\text{N/mm}^2$ 。根据测试方法不同，常用克氏（努氏）硬度、维氏硬度和布氏硬度来表示。还有一种叫莫氏硬度，是相对硬度，分为 1~10 个等级，1 和 10 分别代表滑石和金刚石的硬度，刚玉（主要成分为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ）的硬度为 9。表 3-2 列出几种介质膜的硬度<sup>[5]</sup>，从表中可以看出，氟化物薄膜的硬度要比氧化物低很多。因此，对于 4H-SiC 这种应用于恶劣环境的材料，需要高硬度材料与之相匹配。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  的硬度极高，非常适合作为减反射膜的外层。

表 3-2 几种氧化物和氟化物薄膜材料的硬度

材料	克氏硬度 ( $\times 9.8\text{N/mm}^2$ )
$\text{MgF}_2$	430
$\text{BaF}_2$	82
$\text{CaF}_2$	163
$\text{Al}_2\text{O}_3$	2100
$\text{SiO}_2$	780
$\text{TiO}_2$	880

## 3. 应力

几乎所有的薄膜都存在应力，它对薄膜的性能产生很大影响。薄膜的应力通常分为张应力和压应力两种。薄膜应力与薄膜柱体的作用力密切相关。对于介质膜，典型的应力值为  $10^4\text{N/cm}^2$  数量级。尽管应力特性因材料各异，但总体上高聚集密度的薄膜，由于其柱体之间的空隙很小，因而它们之间产生一个排斥力，其宏观的应力表现为压应力，反之，低聚集密度的薄膜呈现张应力。当薄膜为压应力时，薄膜对于基底有扩张的趋势；由于基底的变形，薄膜的弯曲将使薄膜变薄；如果膜层的压应力超过薄膜的弹性限度，

薄膜就会破裂，破裂时向内卷缩。相反，薄膜出现张应力时，薄膜相对于基底表面有收缩的趋势，基底变形使得薄膜变厚，破裂时向外卷缩。因此，无论是张应力还是压应力，其增强都会对薄膜产生不利的影响，应尽量减小。

### § 3.1.5 化学稳定性

薄膜的化学稳定性是指薄膜在化学因素作用下保持原有物理化学性质的能力。薄膜化学稳定性越强，越不容易受到外界影响。例如， $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  这两种薄膜材料化学稳定性很强，其中  $\text{SiO}_2$  仅能被 HF 酸较快地腐蚀， $\text{Al}_2\text{O}_3$  既能被 HF 酸腐蚀<sup>[6]</sup>，也能被磷酸腐蚀<sup>[6,7]</sup>。可是当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  变得非常致密，形成块状的固体（如蓝宝石）后，化学性质就非常稳定，很难再被酸腐蚀了。另外，它们也具有较好的抗辐射性能<sup>[6,7]</sup>。 $\text{SiO}_2$  与  $\text{Al}_2\text{O}_3$  两种材料，由于其化学稳定性好，很适合作为光学薄膜或钝化层，所以被广泛地应用到光学薄膜及光电子领域。

从以上五种因素综合考虑，氟化物薄膜虽然透光性好，禁带宽度大，但是机械强度和折射率低<sup>[5]</sup>，不符合 4H-SiC 基底探测器的要求。 $\text{MgO}$  薄膜虽然在透明波段和折射率上都符合要求，但是化学稳定性差，很容易与空气中的  $\text{CO}_2$  反应和被酸腐蚀<sup>[3]</sup>。 $\text{HfO}_2$  由于其消光系数和折射率较高，也不适合作为 4H-SiC 基底的减反射膜。仅有  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  这两种薄膜材料同时具备较高的禁带宽度，较低的消光系数，较适宜的折射率，较高的机械强度以及较好的化学稳定性。因此，对于 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜的设计，将围绕  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  这两种材料展开。

## § 3.2 4H-SiC 基紫外减反射膜的设计

对于半导体制造工艺来说，减反射膜在满足器件要求的情况下，薄膜的层数越少越好，因为这样不但可以降低薄膜的吸收损耗，而且能够简化制备工艺。所以一般半导体器件的减反射膜或是钝化膜都不超过两层<sup>[8]</sup>。因此，对于 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜的设计，应在薄膜层数不多于两层的基础上，尽量减少薄膜的反射率。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比  $\text{SiO}_2$  机械性能高，化学稳定性好，所以将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜作为外层膜与空气接触， $\text{SiO}_2$  膜作为内层膜淀积在 4H-SiC 基底上。为了得到最小的薄膜反射率，需要在确定  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜折射率的情况下，设计最优的薄膜厚度。设计方法有很多，例如递推法、矩阵法、有效界面法、矢量作图法等等<sup>[5,9]</sup>。由于薄膜层数只有两层，我们采用最简便的矢量作图

法<sup>[5]</sup>和导纳匹配技术<sup>[9]</sup>设计薄膜厚度。

### § 3.2.1 矢量作图法

对于层数较少的减反射膜，可以用矢量法简单地作近似计算和设计。使用这种方法有两个前提：（1）薄膜没有吸收，或者吸收极小；（2）在确定多层膜的特性时，只考虑入射波在每个界面上的单次反射，即忽略了界面上的多次反射。

矢量法的计算步骤是：首先计算各个界面的振幅反射系数和各层膜的位相厚度，把各个矢量按比例地画在同一个极坐标上，然后按照矢量法则求合矢量。求得的合矢量的模即为膜系的振幅反射系数，幅角就是反射光的位相变化，而能量反射率是振幅反射系数的平方。

为了避免在做矢量图时方向混乱，做如下规定：

（1）矢量的模 $r_1$ 、 $r_2$ 、 $r_3$ 、...，正值为指向坐标原点，负值为离开原点。

（2）矢量之间的夹角仅决定于膜层的光学厚度和所考察的波长（即决定于膜层的位相厚度），按逆时针方向旋转。界面上的位相跃变已经包含在振幅反射系数的符号中，不再做考虑。

下面考虑  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层膜的膜系，假定光线是垂直入射到薄膜表面，若忽略膜层内的多次反射，则合成的振幅反射系数由每一层界面的反射系数的矢量和决定。如下式所示<sup>[5]</sup>：

$$r = r_1 + r_2 e^{-2i\delta_1} + r_3 e^{-2i(\delta_1 + \delta_2)} \quad (3-7)$$

若膜层没有吸收，则各个界面的振幅反射系数均为实数：

$$r_1 = \frac{n_0 - n_1}{n_0 + n_1}, \quad r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2}, \quad r_3 = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} \quad (3-8)$$

振幅反射系数 $r_1$ 、 $r_2$ 和 $r_3$ 可正可负，根据相邻两介质的有效折射率的大小而定。由于是垂直入射，各层薄膜的位相厚度为：

$$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1, \quad \delta_2 = \frac{2\pi}{\lambda} n_2 d_2, \quad (3-9)$$

其中 $d_1$ 、 $d_2$ 为分别为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的厚度，对于以空气、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  薄膜和 4H-SiC 基底为顺序构成的系统，在 $\lambda_0=280\text{nm}$  波长的光垂直入射下，其折射率分别为

$n_0=1.000$ ,  $n_1=1.685$ ,  $n_2=1.495$ ,  $n_3=2.995$ , 得到的振幅反射系数分别为  $r_1=-0.2551$ ,  $r_2=0.05975$ ,  $r_3=-0.3341$ , 可以看出, 这三个系数的绝对值无法构成三角形, 因此若想得到最小的合矢量模 (即最小的反射率), 需要将  $r_1$  和  $r_2$  相加, 再与  $r_3$  相抵消, 如图 3-2 所示, 因此  $r_1$  与  $r_2$  的夹角为  $\delta_{12} = 2\delta_1 = \pi$ ,  $r_2$  与  $r_3$  的夹角为  $\delta_{23} = 2\delta_2 = 2\pi$ 。代入式 (3-9) 得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的厚度分别为  $d_1 = \lambda / 4n_1 = 41.5\text{nm}$ ,  $d_2 = \lambda / 2n_2 = 93.6\text{nm}$ , 以此厚度将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜调换位置也可以得到较小的反射率, 但是  $\text{SiO}_2$  的机械强度和化学稳定性不如  $\text{Al}_2\text{O}_3$  好, 因此将  $\text{SiO}_2$  与 4H-SiC 基底接触作为内层膜, 而  $\text{Al}_2\text{O}_3$  作为外层膜。

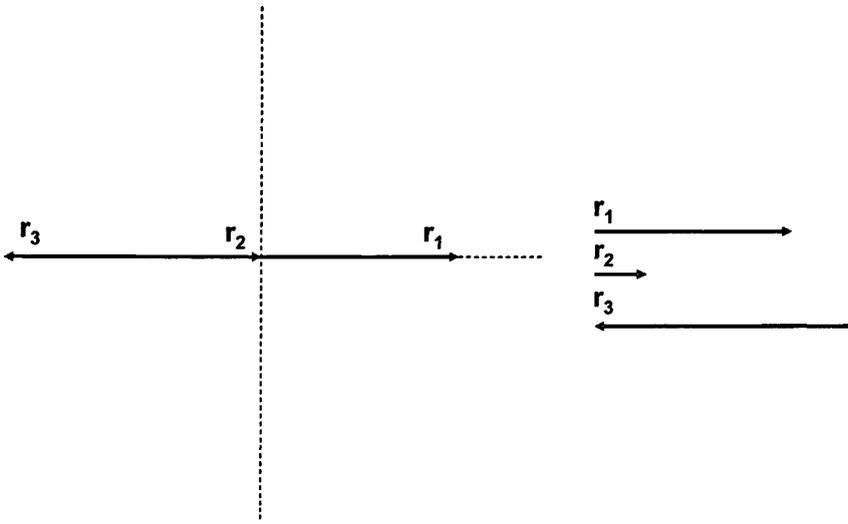


图 3-2 空气、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜、 $\text{SiO}_2$  薄膜和 4H-SiC 基底系统的矢量图

### § 3.2.2 导纳匹配技术

下面采用另外一种方法——导纳匹配技术, 来设计  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜厚度。光线从一种物质进入另一种物质, 会因折射率的失配而发生反射, 而光线从一个膜系进入基底, 会因导纳失配而引起通带波纹起伏, 因此导纳匹配非常重要, 导纳匹配技术在减反射膜设计中有重要的应用。下面先介绍单层减反射膜的匹配, 然后再介绍双层膜的匹配。

#### 1. 单层膜

由于单层膜的反射系数为:

$$r = \frac{r_1 + r_2 \exp(-2i\delta_1)}{1 + r_1 r_2 \exp(-2i\delta_1)} \quad (3-10)$$

其中  $r_1$  和  $r_2$  分别为基底表面和薄膜表面的反射系数,  $\delta_1$  为单层膜的位相厚度表示为

$\delta_1 = \frac{2\pi}{\lambda} n_1 d_1 \cos \theta_1$ 。则反射率  $R$  为:

$$R = |r|^2 = \frac{r_1^2 + r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1}{1 + r_1^2 r_2^2 + 2r_1 r_2 \cos 2\delta_1} \quad (3-11)$$

由此可以推知在垂直入射时, 单层膜在波长  $\lambda_0$  零反射 (即  $R=0$ ) 必须具备的条件是:

(1) 薄膜的光学厚度必须是  $\lambda_0/4$ , 即  $n_1 d_1 = \lambda_0/4$ ;

(2) 膜层的折射率必须满足  $n_1 = \sqrt{n_0 n_2}$ 。

如果上述两个条件满足, 那么此单层膜就与基底和入射介质匹配。

## 2. 双层膜

设基底的折射率为  $n_3$ , 入射介质的折射率为  $n_0$ , 双层膜 (折射率分别为  $n_1$  和  $n_2$ ) 的干涉矩阵是:

$$\begin{pmatrix} B \\ C \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos \delta_1 & i \sin \delta_1 / n_1 \\ i n_1 \sin \delta_1 & \cos \delta_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos \delta_2 & i \sin \delta_2 / n_2 \\ i n_2 \sin \delta_2 & \cos \delta_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 \\ n_3 \end{pmatrix} \quad (3-12)$$

$$Y = \frac{C}{B} \quad (3-13)$$

若  $Y = n_0$ , 则反射率为零, 可求得以下两个方程

$$\tan \delta_1 \tan \delta_2 = \frac{n_1 n_2 (n_3 - n_0)}{n_1^2 n_3 - n_0 n_2^2} \quad (3-14)$$

$$\frac{\tan \delta_2}{\tan \delta_1} = \frac{n_2 (n_0 n_3 - n_1^2)}{n_1 (n_2^2 - n_0 n_3)} \quad (3-15)$$

解得

$$\tan^2 \delta_1 = \frac{(n_3 - n_0)(n_2^2 - n_0 n_3) n_1^2}{(n_1^2 n_3 - n_0 n_2^2)(n_0 n_3 - n_1^2)} \quad (3-16)$$

$$\tan^2 \delta_2 = \frac{(n_3 - n_0)(n_0 n_3 - n_1^2) n_2^2}{(n_1^2 n_3 - n_0 n_2^2)(n_2^2 - n_0 n_3)} \quad (3-17)$$

通常设计分三种情况:

(1) 令  $\delta_1 = \delta_2 = \frac{\pi}{2}$ , 如果光垂直入射, 这时两层膜的光学厚度都是  $\lambda_0/4$ , 即  $n_1 d_1 = n_2 d_2 = \lambda_0/4$ , 先选定  $n_1$  和  $n_2$  其中一个, 再根据式 (3-11) 和 (3-12) 求解另一个。此即固定薄膜厚度, 选择适合折射率的薄膜材料。

(2) 选定  $n_1$  和  $n_2$ , 根据式 (3-11) 和 (3-12) 可求解出  $\delta_1$  和  $\delta_2$ 。此即固定薄膜折射率, 求解薄膜厚度。对于以空气、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  薄膜和 4H-SiC 基底为顺序构成的系统, 在  $\lambda_0 = 280\text{nm}$  波长的光垂直入射下, 其折射率分别为  $n_0 = 1.000$ ,  $n_1 = 1.685$ ,  $n_2 = 1.495$ ,  $n_3 = 2.995$ , 代入 (3-11) 和 (3-12) 可得  $\delta_1 = (2n-1)\frac{\pi}{2}$ ,  $\delta_2 = n\pi$  ( $n=1, 2, 3\dots$ )。为了尽量降低薄膜吸收, 薄膜不应太厚, 因此选取  $n=1$ 。

(3) 选定  $\delta_1 = \frac{\pi}{2}$ ,  $\delta_2 = \pi$ , 即  $n_1 d_1 = \lambda_0/4$ ,  $n_2 d_2 = \lambda_0/2$ , 此时对  $\lambda_0$  波长的反射率与第二层存在与否无关, 第二层即所谓的虚设层, 但是它对  $\lambda_0$  两侧的反射率有消色作用。

可见, 对于空气、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  薄膜和 4H-SiC 基底构成的系统, 第二种情况和第三种是一样的, 这时的  $\text{SiO}_2$  薄膜是虚设层, 对  $\lambda_0$  波长的反射率没有贡献, 起到减反射作用的是  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜。

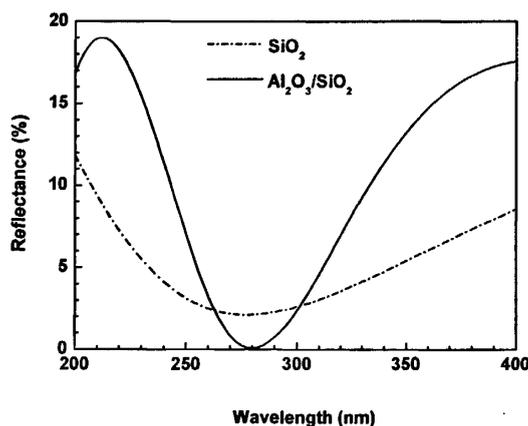


图 3-3 设计的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜和  $\text{SiO}_2$  单层膜的反射率曲线

比较设计好的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜与  $\text{SiO}_2$  单层膜(光学厚度为  $\lambda_0/4$ )的反射率,如图 3-3 所示,可以发现:(1)在 280nm,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜(0.071%)具有比  $\text{SiO}_2$  单层膜(2.1%)更小的反射率;(2)在入射光波长选择性方面,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率光谱更窄,效果更好。因此,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜非常适合作为 4H-SiC 基紫外探测器的减反射膜。

### § 3.3 薄膜参数误差对反射率的影响

在实际薄膜生长的过程中,膜层的折射率和厚度对真空度,基底温度,淀积速率等工艺条件都十分敏感。尽管人们对  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的光学特性进行过很多研究,但是对材料在紫外波段的光学常数研究却不多。由于工艺条件及仪器设备的原因,报道结果比较分散。本章给出的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜折射率和厚度,也很可能与实际工艺中的材料参数有差异。因此,讨论薄膜折射率和厚度的误差对反射率产生的影响很有必要<sup>[10,11]</sup>。

#### § 3.3.1 折射率误差的影响

图 3-4、图 3-5 分别是模拟不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  折射率下,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的反射率光谱。从图中可以看出,即使  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  折射率在  $\pm 0.03$  范围内的变化,对反射率的影响也很小,反射谱偏移很小。从上面的设计可知,反射率最小值对应的波长主要由薄膜的光学厚度(薄膜折射率与厚度的乘积)决定,一般  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率变化不会超过 0.1,因此,反射率变化很小。表 3-3 列出了不同折射率下,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜在 280nm 处反射率的具体数值,最大值仅为 0.23%。可见,折射率误差对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率影响不大,薄膜仍然可以保持良好的减反射效果。

表 3-3 280nm 波长,不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  折射率的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率

	不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 折射率下的反射率			不同 $\text{SiO}_2$ 折射率下的反射率		
$n_1$ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )	1.655	1.685	1.715	1.685	1.685	1.685
$n_2$ ( $\text{SiO}_2$ )	1.495	1.495	1.495	1.465	1.495	1.525
R (%)	0.23	0.07	0.03	0.16	0.07	0.15

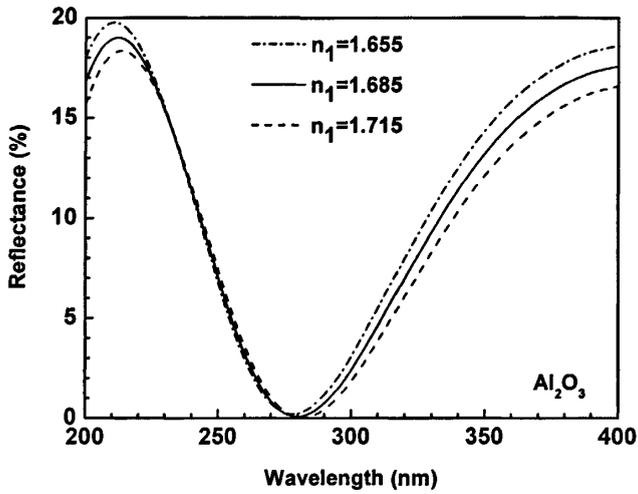


图 3-4 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  折射率的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射谱

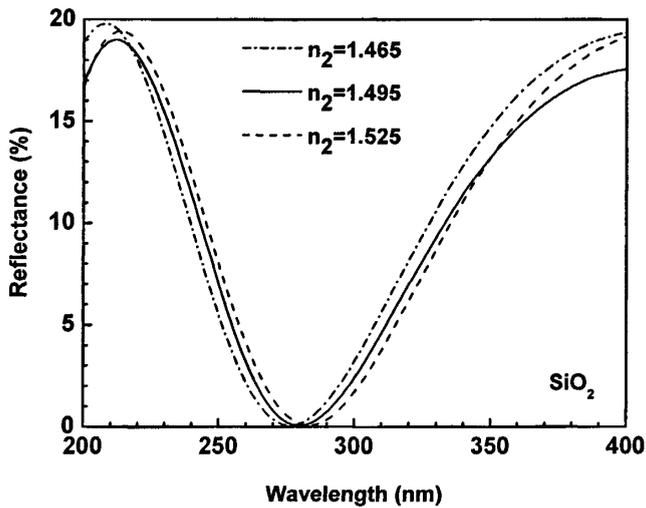


图 3-5 不同  $\text{SiO}_2$  折射率的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射谱

### § 3.3.2 厚度误差的影响

在实际生长过程中，薄膜厚度的精确控制较为困难，往往存在偏差。所以有必要研究薄膜厚度对反射率的影响。图 3-6、图 3-7 分别是不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  膜厚下， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率。当  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜厚度出现  $\pm 10\text{nm}$  的误差时，反射谱偏移得很厉害，

280nm 处的反射率变得很高。反射率最小值对应的波长由薄膜的光学厚度（薄膜折射率与厚度的乘积）决定，由于薄膜厚度变化通常约为 1-10nm，这比折射率误差带来的影响要大得多，因此厚度误差对薄膜的反射率影响很大。从表 3-4 可以看到， $\text{Al}_2\text{O}_3$  厚度的变化对反射率的影响尤为突出。反射率最高值可达到 4.4%。这是因为，反射率最小值对应的波长  $\lambda_0 = 4n_1d_1 = 2n_2d_2$ ，从式中可以看出， $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜厚度  $d_1$  前面的系数为 4，而  $\text{SiO}_2$  膜厚  $d_2$  的系数为 2。因此， $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚误差对反射率的影响更大。

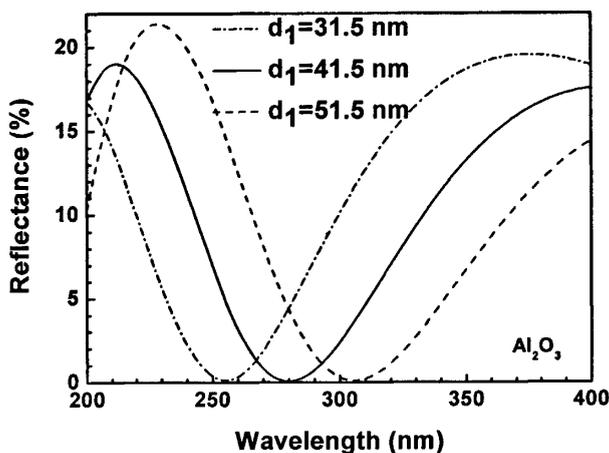


图 3-6 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射谱

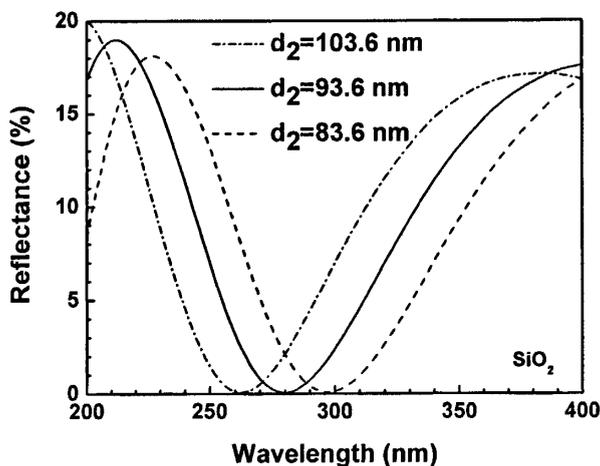


图 3-7 不同  $\text{SiO}_2$  膜厚的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射谱

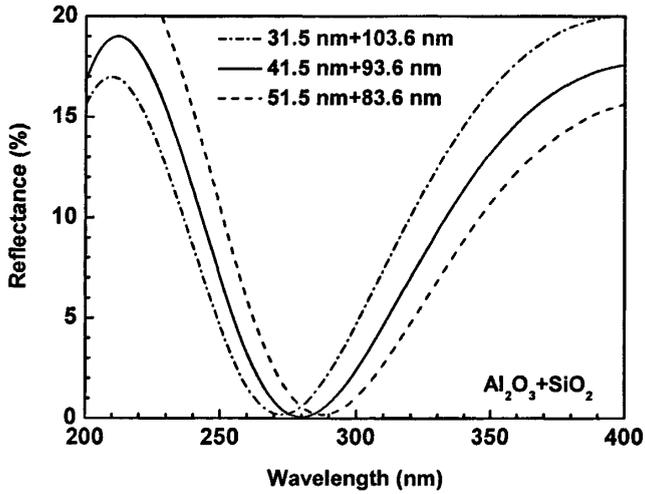


图 3-8  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  膜厚之和不变,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射谱

表 3-4 280nm 波长, 不同  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  厚度的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的反射率

	不同 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜厚的反射率			不同 $\text{SiO}_2$ 膜厚的反射率			厚度之和不变的反射率		
	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)	R (%)	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)	R (%)	$d_1$ (nm)	$d_2$ (nm)	R (%)
$d_1$ (nm)	31.5	41.5	51.5	41.5	41.5	41.5	31.5	41.5	51.5
$d_2$ (nm)	93.6	93.6	93.6	83.6	93.6	103.6	103.6	93.6	83.6
R (%)	4.40	0.07	4.37	2.14	0.07	2.12	0.60	0.07	0.59

但是, 有些设备本身的镀膜厚度误差已经接近 $\pm 10\text{nm}$ , 这势必会极大地影响  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率。不过经过模拟发现, 如果能保持  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SiO}_2$  薄膜总厚度为  $135\text{nm}$ , 那么膜厚误差对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜反射率的影响会降低, 如图 3-8 所示。而且, 在  $280\text{nm}$ , 减反射膜仍然能保证有  $1\%$  以下的反射率, 如表 3-4 所示。总之, 膜厚控制精确与否是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜减反射效果好坏的关键。

### § 3.3.3 其他影响

设计探测器减反射膜的主要目的是最大限度地降低表面反射, 使光能够尽量透过薄膜到达基底。有些因素如消光系数、表面粗糙度等, 虽然其变化可能对反射率的影响不甚明显, 但却严重影响了薄膜的透过率, 这违背了减反射膜设计的目的, 因此需要考虑。

减反射膜的光学损耗主要来自两个方面<sup>[5]</sup>：(1) 薄膜对光的吸收，用吸收消光系数表征，吸收消光系数越大，表明薄膜对入射光吸收得越多，导致越少的光子进入基底，造成器件的性能下降；(2) 薄膜对光的散射，包括薄膜体内散射和表面散射。体内散射用散射消光系数表征，它是光线在薄膜体内散射的量度，同样，散射消光系数越大，造成的光学损耗也越大。而表面反射的主要参量是表面粗糙度和表面不规则峰的平均间距，它们直接影响薄膜表面光线散射的大小和角度，也是减反射膜的主要光学损耗之一。

在上面的薄膜设计中，很多情况都是忽略了薄膜的吸收和散射，因此实际的减反射膜效率要比设计的低些，为了提高效率，制备薄膜时应尽量减小薄膜的消光系数和表面粗糙度。

### § 3.4 本章总结

根据紫外探测器对光学薄膜在透明波段、消光系数、折射率、机械性能和化学稳定性方面的要求，选择了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜作为 4H-SiC 基紫外探测器的减反射膜。这是因为这两种薄膜材料与其他材料相比，具有较宽的禁带宽度，较低的消光系数，较适宜的折射率，较优的机械性能和化学稳定性。

矢量法和导纳匹配技术是设计双层减反射膜比较简便的方法。经过设计得到， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的光学厚度分别为  $\lambda_0/4$  和  $\lambda_0/2$  ( $\lambda_0$  是参考波长) 时是最优化的设计结果。

在薄膜设计完成的基础上，需要考虑实验中可能遇到的参数误差，如折射率、厚度、消光系数、表面粗糙度等。设计结果显示，减反射膜对厚度要求最为严格，需要仪器具有精确的厚度监控。另外，应尽量减小消光系数和表面粗糙度引起的光学损耗，以提高薄膜效率。

以上结果对 4H-SiC 基紫外探测器减反射膜的制备打下了良好的基础。

## 参考文献

- [1] H. K. Ipulker. Characterization of optical thin films [J]. *Applied Optics*, 1979, Vol.18(12): 1969-1977.
- [2] X. P. Chen, H. L. Zhu, J. F. Cai, et al. High-performance 4H-SiC-based ultraviolet p-i-n photodetector [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, Vol.102(2): 024505.
- [3] 钟迪生.真空镀膜—光学材料的选择与应用 [M]. 辽宁大学出版社, 2001: 169-288.
- [4] H.A. Macleod. *Thin-Film Optical Filters*, third edition [M]. Institute of Physics, 2001: 12-156.
- [5] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭等.现代光学薄膜技术 [M]. 浙江大学出版社, 2006: 288-353.
- [6] 梁鹿亭.半导体器件表面钝化技术 [M].科学出版社, 1979: 467-536.
- [7] 厦门大学物理系半导体物理教研室编.半导体器件工艺原理 [M].人民教育出版社, 1977: 418-425.
- [8] F. Zhang, W. F. Yang, A. S. Pang, et al. Annealing effects on the optical and structural properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films as UV antireflection coatings on 4H-SiC substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2008, Vol.254(20): 6410-6415.
- [9] 林永昌, 卢维强.光学薄膜原理 [M].国防工业出版社, 1990: 23-55.
- [10] 张峰, 黄火林, 吴正云. 280nm 紫外双层减反射膜的研究 [C].第十三届全国凝聚态物质光学性质学术会议论文(摘要)集, 2006, 164.
- [11] 黄火林, 张峰, 吴正云. 4H-SiC 基底  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层减反射膜的设计和制备 [J].*光学学报*, 近期发表.

## 第四章 4H-SiC 基紫外减反射膜的制备与测试

探测器对减反射膜的光学要求是折射率匹配, 吸收系数小; 力学要求是粘附力强, 机械强度大, 坚硬不易破裂; 化学要求是抗腐蚀, 抗辐射, 抗沾污。本章将根据以上要求和第三章的设计结果制备 4H-SiC 基  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜。

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  薄膜的淀积采用电子束蒸发技术。相对于其他淀积技术如电阻加热蒸发、离子辅助淀积及磁控溅射等, 电子束蒸发拥有薄膜厚度控制精确, 薄膜的消光系数小, 薄膜折射率较易控制等优点<sup>[1]</sup>, 因此广泛地应用于光学薄膜制备领域。

本章从  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜的制备出发, 主要介绍和讨论  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的光学性质、结构性质、表面性质以及组分变化与退火温度的关系, 根据这些性质, 制备优良的减反射膜, 为应用到紫外探测器上做准备。

### § 4.1 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 薄膜的制备方法

$\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜作为半导体的阻挡层, 广泛地应用于光学以及微电子学等领域<sup>[2]</sup>。目前一般制备  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  薄膜所采用的方法有蒸发技术和溅射技术。其中蒸发技术包括电阻加热蒸发、反应蒸发、电子束蒸发和离子辅助淀积等; 溅射包括直流溅射、射频溅射、反应溅射、磁控溅射以及离子束溅射等。所制备的薄膜性质强烈地依赖于所使用的淀积技术。由于电子束蒸发和磁控溅射是目前应用较为普遍的薄膜淀积技术, 下面将着重介绍这两种淀积技术。

#### § 4.1.1 电子束蒸发<sup>[1,3]</sup>

电子束蒸发的基本原理是: 当金属处于高温状态时, 其内部的一部分电子会获得足够的能量而逸出表面, 通过被 5~10kV 的电场加速而聚焦到蒸发材料的表面, 如图 4-1 所示。当电子束打到待蒸发表面时, 电子会迅速损失掉自己的能量, 将能量传递给蒸发材料使其熔化并蒸发。蒸发后的材料会经过真空运输, 淀积到基底表面上, 逐渐增厚形成薄膜。由于与盛装蒸发材料的坩埚相接触的蒸发材料在整个蒸发沉积过程保持固体状态不变, 这样就使蒸发材料与坩埚发生反应的可能性降到最低。蒸发活性难熔材料, 坩埚的水冷是非常重要的, 通过水冷, 可以避免蒸发材料与坩埚壁反应, 污染蒸发气体。

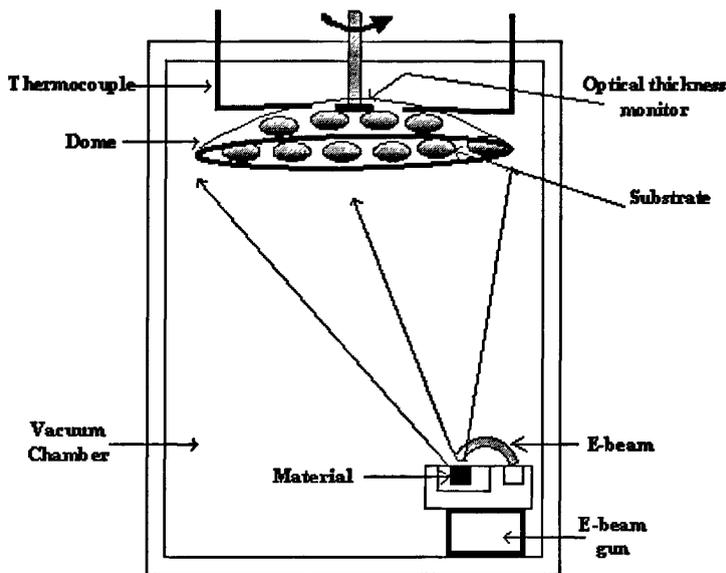


图 4-1 电子束蒸发设备结构示意图

在电子束蒸发系统中，电子束枪是核心部件，尽管电子束枪有多种结构，但目前广泛使用的是磁偏转“e”形枪。所谓 e 形电子枪，是由于电子轨迹呈“e”字形而得名，如图 4-1 所示。它是由钨丝阴极、聚焦极、磁铁和无氧铜水冷坩埚等组成。从阴极发射的热电子经阴极与阳极间的高压电场加速并聚焦成束，由磁场使之偏转到达坩埚中的蒸发材料表面，轰击并蒸发材料。由于蒸发材料与阴极是分开的，并单独处于磁场中，坩埚与蒸发材料发射的二次电子立即受到磁场的作用，再次发生偏转并被收集并吸收，因此到达基片表面的二次电子数比以前的电子枪大大减少了。

电子束蒸发的优点是可以蒸发高熔点材料；由于可以同时使用晶控和光控来监控薄膜的淀积速率和厚度，所以可以得到较为精准的薄膜厚度。由于使用了水冷坩埚，电子束蒸发仅发生在被蒸镀材料的表面，因此不会导致坩埚与被镀材料之间的反应与污染；由于蒸发时能量密度比较大，蒸汽分子动能增加，所以能够得到比电阻加热蒸发更牢固更致密的膜层；此外，它的热损耗以及功率消耗都比电阻加热蒸发小。

#### § 4.1.2 磁控溅射<sup>[1,3]</sup>

自从 20 世纪 70 年代早期磁控溅射技术诞生以来，磁控溅射技术在高速率沉积金属、半导体和介电薄膜方面已经取得了巨大进步。与传统的二极溅射相比，磁控溅射除了可以在较低的工作压强下得到较高的沉积率以外，也可以在较低基片温度下获得高质量薄膜。磁效应可以看作通过交叉电磁场增加了电子在等离子体中漂移的过程。对于简单的平面式磁控阴极系统，整个装置包括由永磁体支撑的平面阴极靶，永磁体提供一个环形

磁场。在阴极表面附近磁力线形成一个封闭曲线。由于离子和电子迁移率的差别引起正离子区靠近靶阴极，相对于等离子具有一负漂移电位。由于在阴极区正离子聚焦形成场，离子将从等离子体中分离出来，并被加速直至打到靶上，导致靶材的溅射。

磁控溅射不仅可以得到很高的溅射速率，而且在溅射金属时还可以避免二次电子轰击而使基底保持接近冷态，这对单晶和塑料基底具有重要的意义。磁控溅射可用 DC 和 RF 放电工作，故既能制备金属膜也能淀积介质膜。但是一般的磁控溅射设备缺少精密的厚度监控，故溅射得到的薄膜厚度误差较大，约为 5-6nm，而且与电子束蒸发相比，磁控溅射得到的薄膜一般消光系数较大，因此，对于这两项参数要求较高的减反射膜来说，磁控溅射淀积工艺不甚适合。

## § 4.2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的制备及退火工艺

由于用磁控溅射工艺制备的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜与电子束蒸发相比吸收系数较大，并且对薄膜厚度监控不如电子束蒸发精确，因此，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 减反射膜的制备工艺主要采用电子束蒸发技术。

### § 4.2.1 制备工艺<sup>[4]</sup>

准备四片 n 型的 4H-SiC 晶片，首先对晶片进行 RCA(Radio Corporation of American) 标准清洗，再将晶片浸入氢氟酸溶液除去表面一层很薄的氧化层。在薄膜淀积之前，要将电子束蒸发设备的腔体清洗干净，然后再将待蒸发材料、晶片放入合适的位置。封闭腔体，升温的同时进行抽真空，直至基底温度升为 300℃，本底真空度为  $3.0 \times 10^{-3}$  Pa 为止。此时，再通氧气使氧分压达到  $2.0 \times 10^{-2}$  Pa，以防止蒸发材料在蒸发成气态后失氧。然后，用电子束轰击蒸发材料表面，先预熔蒸发材料，再进行蒸发淀积。SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蒸发材料的纯度均为 99.99%，蒸发速率分别为 0.58 和 0.28nm/s。在蒸发淀积过程中，采用石英晶体监控和光学监控同时进行，以将薄膜厚度误差降到最低。薄膜淀积结束后，将腔体降温充气，最后将样品取出。根据第三章的设计，SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的设定厚度分别为 96nm 和 42nm，实际厚度由椭偏仪测出，将在下面讨论。

### § 4.2.2 退火工艺<sup>[5]</sup>

任选上述三片已经淀积好 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的样品做退火工艺的处理，在氮气气氛中，分别做 550，950 以及 1100℃ 的退火，退火时间均为 10min。具体步骤为：(1) 先通氮气达 30min 以上，将退火炉石英管中的空气排走；(2) 继续通氮气，将石英管升温

至 550℃，把其中一片样品迅速放入石英管中退火 10min，再将样品拉至炉口处降温取出；(3) 继续升温至 950℃，从剩下的两个样品中取出一片退火 10min，然后同上将样品取出；(4) 最后升温至 1100℃，将剩下的一片样品退火 10min，然后同上取出；(5) 最后将退火炉降温，关氮气。在整个退火过程中，用氮气作为保护气体要持续不断地通入退火炉的石英管中。

### § 4.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>薄膜的测试与分析

为了了解制备好的四片样品的光学性质、结构组成、以及表面和界面性质，我们分别对实验样品做了薄膜表面的反射谱测试，折射率和厚度的测量，表面形貌的原子力学显微镜 (AFM) 观测，界面形貌的扫描电子显微 (SEM) 观察，薄膜结构的 X 射线散射 (XRD) 检测，以及薄膜内部与界面组分的 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析。

#### § 4.3.1 反射谱

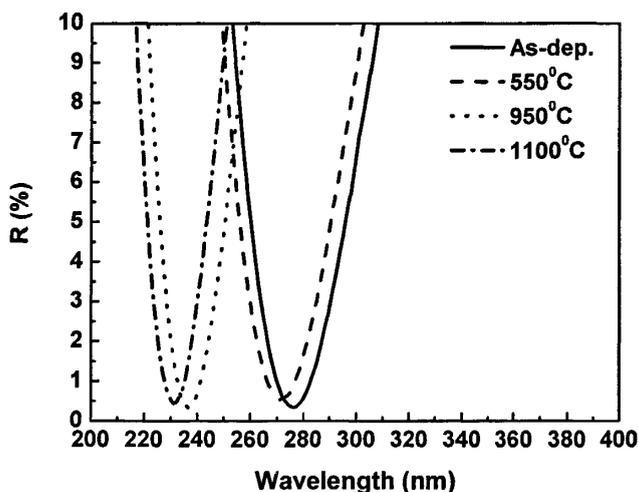


图 4-2 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>薄膜在不同退火温度下的反射谱

四个样品的反射谱测量是采用 Perkin Elmer 公司生产的 Lambda900 紫外-可见-红外分光光度计。光谱测试范围为 200-400nm，分辨率为 1nm。如图 4-2 所示为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜在退火前以及 550、950 和 1100℃退火后的反射率光谱，反射率的最小值分别为 0.25%位于 276nm，0.53%位于 271nm，0.31%位于 237nm 以及 0.44%位于 231nm。随着

退火温度的升高，反射谱有明显的蓝移，反射率最小值有轻微的波动，但保持在 0.4% 左右。这是由于退火能够修复薄膜中的氧缺陷，降低薄膜的光吸收损耗<sup>[6]</sup>。由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的光学厚度分别为  $\lambda_0/4$  和  $\lambda_0/2$  ( $\lambda_0$  为参考波长)，根据公式<sup>[7]</sup>

$$\lambda = 4n(\lambda)d \quad (4-1)$$

其中  $\lambda$  为反射率最小值对应的光波长， $n(\lambda)$  和  $d$  分别为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的折射率和厚度，反射率最小值的蓝移是由于薄膜的光学厚度 ( $n(\lambda)$  与  $d$  的乘积) 变小了，因此，我们采用椭偏仪对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的折射率与厚度进行测量。

#### § 4.3.2 折射率与厚度

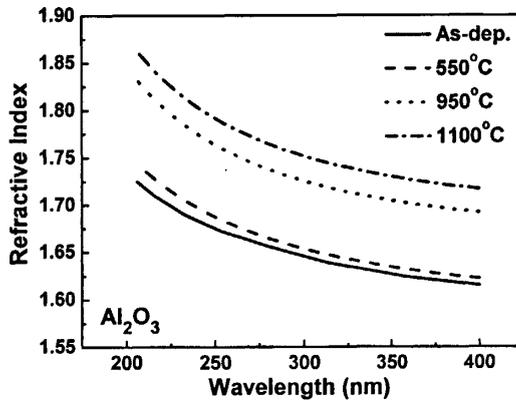


图 4-3  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜在不同退火温度下的折射率

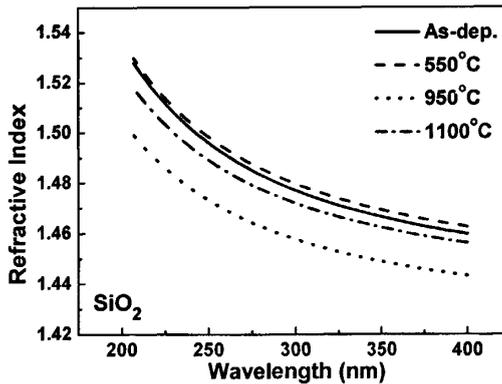


图 4-4  $\text{SiO}_2$  薄膜在不同退火温度下的折射率

样品的折射率和厚度测量是采用 Jobin Yvon 公司生产的 UNVSEL FUV 200 椭偏仪系统进行的。折射率的测量范围为 200-400nm，测量时的分辨率为 2nm。图 4-3 所示的是退火前后  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的折射率色散曲线。从图中可以看出，在整个测量波段，随着退火温度的升高，折射率逐渐升高，这和以前的文献报道是一致的<sup>[8]</sup>。这是由于退火温度升高，薄膜变得更加致密，导致堆积密度增加，从而使得  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的折射率增大。

然而， $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率变化并没有随着退火温度的升高而单调递增或者递减，如图 4-4 所示。 $\text{SiO}_2$  折射率先是增大，再减小，然后再增大。这很可能是由于  $\text{SiO}_2$  薄膜内部组分，表面粗糙度等多种因素造成的结果<sup>[9,10]</sup>。首先，退火可以使  $\text{SiO}_2$  薄膜内部产生退吸附现象。由于电子束蒸发淀积的薄膜内部通常会有孔隙，会吸附空气中的水蒸气并凝成水汽，退火会使这些水汽蒸发脱离孔隙。因为水汽的折射率比空气的要大，退吸附会使薄膜的折射率变小。其次，折射率和薄膜表面的粗糙度关系很大，通常薄膜的粗糙度越大，折射率越小，呈反比关系，关于薄膜粗糙度的变化将在下面讨论。最后，退火温度越高，薄膜越致密，并且会在界面产生相互扩散，导致折射率变大。这三种因素综合影响  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率，导致折射率变化并不是单调递增或递减。图 4-5 是在 275nm 波长处，折射率随退火温度的变化趋势。由图可知， $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的折射率变化要比  $\text{SiO}_2$  薄膜大得多，而且  $\text{SiO}_2$  薄膜是双层减反射膜的虚设层，因此， $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的折射率变化对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜反射率的影响起着更重要的作用。

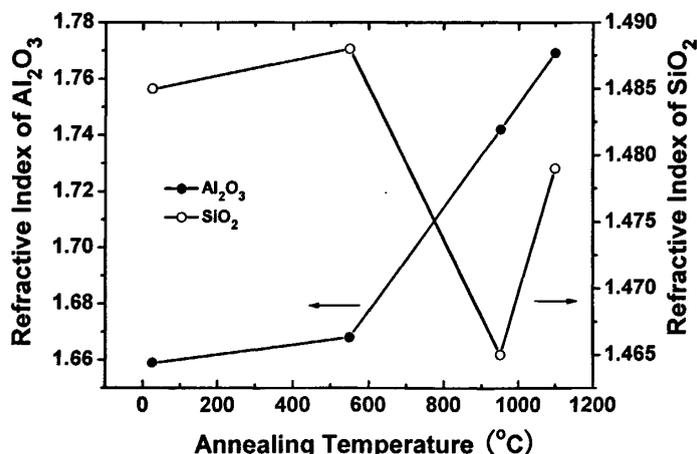


图 4-5 275nm 波长， $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的折射率在不同退火温度下的变化

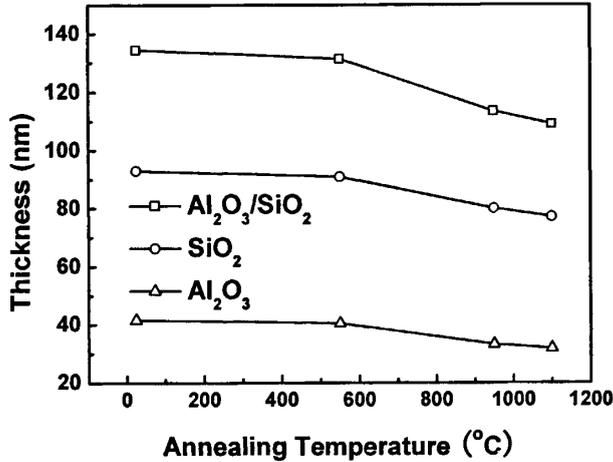


图 4-6 不同退火温度下,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜厚度的变化

图 4-6 所示为  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的厚度随退火温度变化的情况。从图中可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、以及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的厚度随退火温度的升高而降低。从退火前至  $1100^\circ\text{C}$  退火,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜的厚度从  $41.6\text{nm}$  降到  $31.8\text{nm}$ ,  $\text{SiO}_2$  薄膜厚度从  $92.9\text{nm}$  降到  $77.2\text{nm}$ 。有两种原因导致出现这个结果, 首先, 退火导致热激活的原子填充了薄膜内部的孔隙, 导致薄膜密度增加, 厚度变薄。其次, 退火导致了薄膜之间, 以及薄膜与衬底之间的相互扩散, 致使薄膜厚度变薄。L. Zhang 等人<sup>[11]</sup>发现, 退火可以使薄膜中过多的氧分子扩散到衬底, 与衬底发生反应, 导致薄膜厚度降低, 我们在 XPS 能谱中也发现了这种扩散现象, 将在下面讨论。

由此可见, 根据式 (4-1), 导致  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜反射率最小值蓝移的主要原因是薄膜厚度的减小, 尽管薄膜折射率都有变化, 但是与厚度变化相比甚微。电子束蒸发制备的薄膜结构较为疏松, 经高温退火后变得致密, 导致薄膜变薄, 折射率发生变化。下面将详细讨论退火温度对薄膜表面形貌, 内部结构以及组分变化的影响。

### § 4.3.3 表面与截面形貌

四个样品的原子力显微镜 (AFM) 扫描图如图 4-7 所示。  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的表面颗粒大小随着退火温度的升高有增大的趋势。这是由于热退火能使邻近原子聚集到一起, 温度越高, 聚集的原子越多, 形成的颗粒就越大。相同的现象在其他文献中也有报道<sup>[10,12]</sup>。同时, AFM 提供了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜表面的均方根粗糙度 (RMS roughness), 如图

4-8 所示。未退火的薄膜表面粗糙度要比退火后的大，这是由于薄膜表面热压应力影响的结果<sup>[11]</sup>。随着退火温度的升高，薄膜的粗糙度逐渐增加，这和以前文献报道的结果相同<sup>[12]</sup>。粗糙度较大会导致薄膜光学散射损失增大，这将会降低 4H-SiC 紫外探测器的性能。

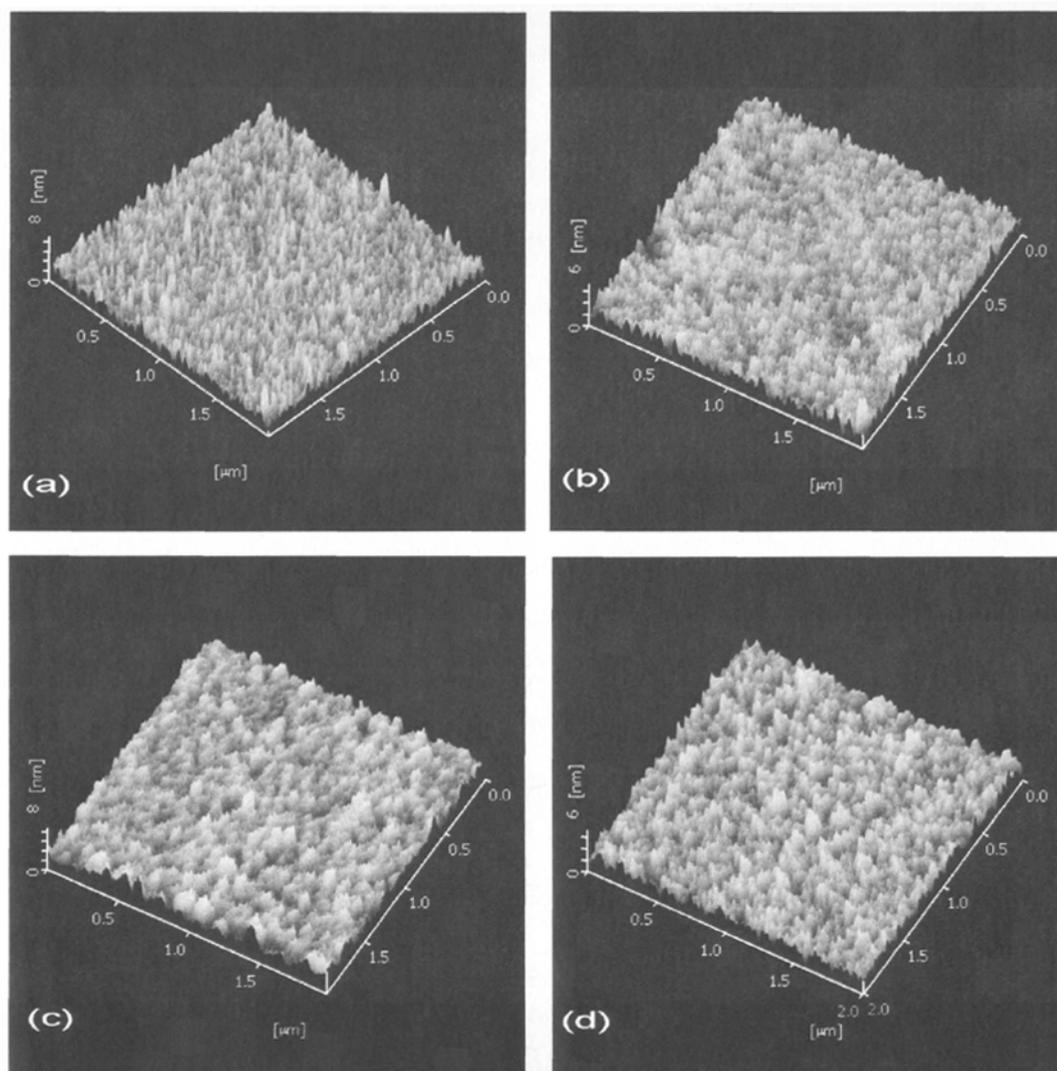


图 4-7 (a) 退火前, (b) 550°C, (c) 950°C, (d) 1100°C 退火,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的 AFM 表面形貌

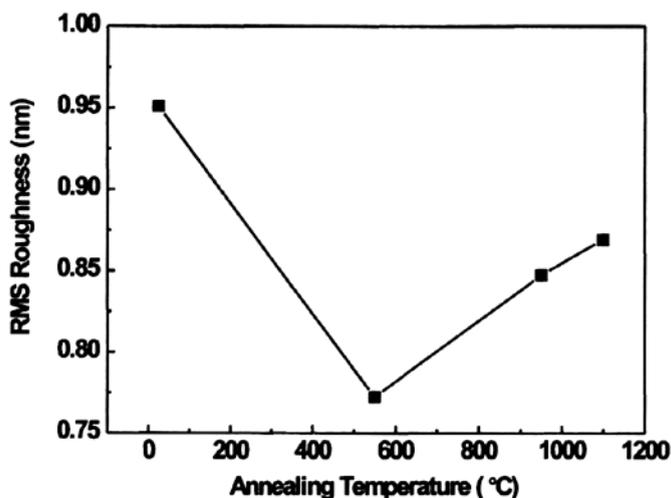


图 4-8 不同退火温度下,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜表面粗糙度的变化

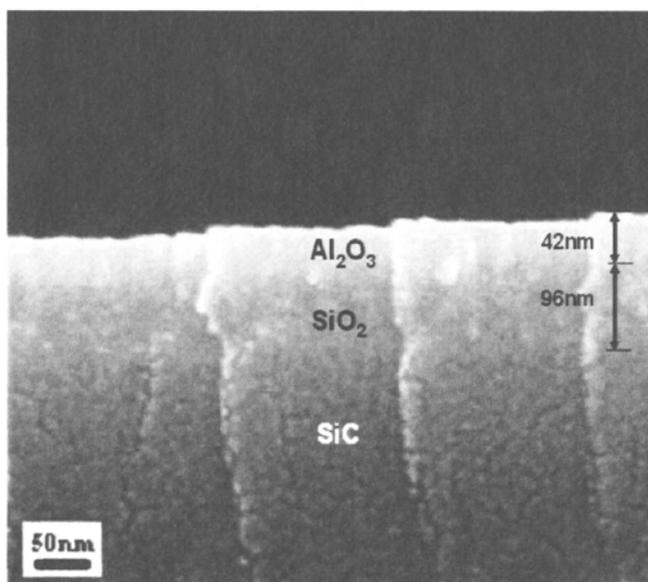


图 4-9 在 4H-SiC 衬底上,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜界面的 SEM 图

为了观察  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜在 4H-SiC 衬底上的界面形貌, 我们用扫描电子显微镜 (SEM) 对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面 (未退火) 做了扫描, 得到如 4-9 所示的截面图。从图上可以看出, 薄膜与衬底的界面并不像有关文献上的那么明显<sup>[12]</sup>, 并且薄膜之间的界面也较为模糊。这从一个侧面反映出, 薄膜之间, 薄膜与衬底之间附着得比较好。

### § 4.3.4 X 射线衍射谱 (XRD)

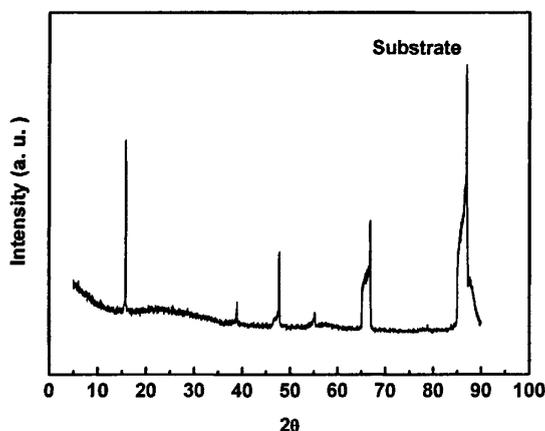


图 4-10 4H-SiC 基底掠射的 XRD 谱图

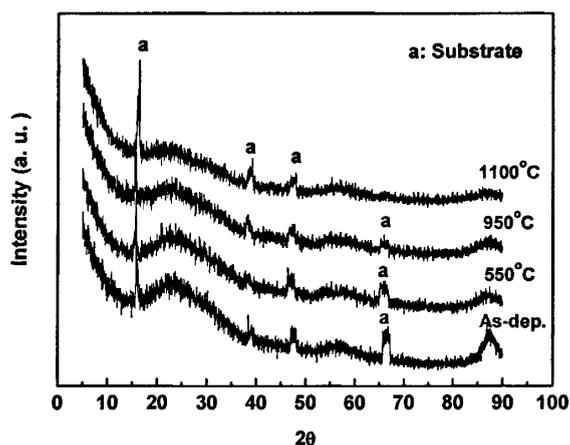


图 4-11 不同退火温度下,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的掠射 XRD 谱图

为了研究退火前后  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜内部是否结晶, 我们对薄膜做了 X 射线衍射 (XRD) 扫描, 由于薄膜厚度很薄, 扫描采用掠射 (grazing incidence) 方式。在对薄膜进行扫描前, 先对 4H-SiC 基底 (无薄膜淀积的基底) 进行扫描, 以确定基底峰位, 如图 4-10 所示。然后再对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜掠射扫描进行峰位对比, 扫描图谱如图 4-11 所示。对比图 4-10 与 4-11 发现, 扫描薄膜得到的衍射峰均来自于基底, 说明薄膜本身并没有因为退火而结晶。这主要是由于薄膜本身不够致密造成的。从图 4-11 还可以发现,

有两个基底的衍射峰（如  $67^\circ$  和  $87^\circ$ ）随着退火温度的升高而变弱甚至消失，这说明薄膜由于退火而变得致密，逐渐削弱了来自基底的 X 射线衍射光，但并没有因为变得致密而结晶。

#### § 4.3.5 X 射线光电子能谱 (XPS)

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜组分随着退火温度的变化是用 X 射线光电子能谱 (XPS) 检测的。通过 XPS 仪器中的溅射技术，我们不仅检测了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜内部的成分，而且对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面的成分变化也做了检测分析。

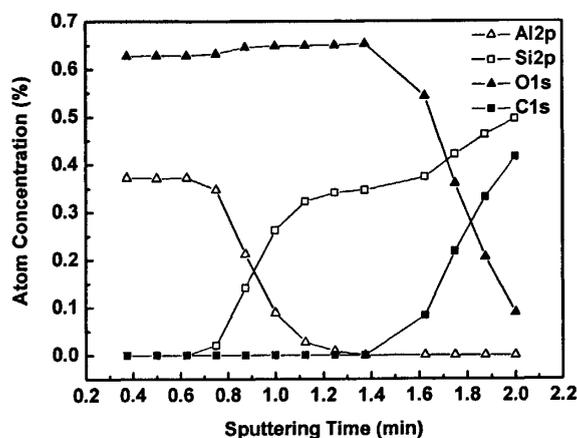


图 4-12  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  中,  $\text{Al}2\text{p}$ ,  $\text{Si}2\text{p}$ ,  $\text{O}1\text{s}$  和  $\text{C}1\text{s}$  含量随溅射时间的变化

首先应用溅射技术分析退火前  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜各元素含量,如图 4-12 所示。在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜中,  $\text{Al}2\text{p}$  的原子浓度为 37.2%,  $\text{O}1\text{s}$  的原子浓度为 62.8%, 两者之比约为 0.59, 结果显示  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜中的  $\text{O}1\text{s}$  含量稍微偏高了。首先, 这有可能是薄膜淀积过程中, 氧分压偏高造成的。在薄膜淀积中充入氧气是为了防止  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜失氧而造成的吸收系数增大; 其次, 由于电子束蒸发淀积的薄膜一般较为疏松, 薄膜的孔隙中容易吸收空气中的氧气和水蒸气, 在做 XPS 能谱检测过程中, 这两种气体成分中的氧原子很容易被检测到, 因此会导致结果显示为  $\text{O}1\text{s}$  含量偏高。在  $\text{SiO}_2$  薄膜中,  $\text{Si}2\text{p}$  的原子浓度为 34.7%,  $\text{O}1\text{s}$  的原子浓度为 65.3%, 两者之比约为 0.53, 这跟理论值 0.5 非常接近。应该注意的是, 从图 4-12 似乎可以得出, 在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面有“过渡层”, “过渡层”中既含有上层元素, 也含有下层的元素。由元素含量得到的这种结论是错误的, 因为这

种“过渡层”的形成是由于光电子的逃逸深度造成的<sup>[13]</sup>, 仪器发出的 X 射线进入样品表面探测元素是有深度范围的, 尤其是在薄膜界面附近, 通常既能轰击出上层薄膜原子的光电子, 同时也能轰击出下层薄膜原子的光电子, 从而会同时探测到两层薄膜的元素, 造成有“过渡层”的错觉。通常分析是否有过渡层, 需要单独对界面处两层薄膜的共有元素 (如在 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面, 为 Si2p) 进行分析。

图 4-13 给出了 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面 Si2p 峰的拟合结果, Si2p 峰的两个拟合峰的结合能分别为 103.7eV (表示 SiO<sub>2</sub>) 和 100.8eV (表示 SiC), 与原始峰拟合得非常好, 并且没有发现 Si 的低值氧化物 (如 Si<sup>+</sup>, Si<sup>2+</sup>等), 这说明 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 的界面非常清晰明显, 没有过渡层出现。关于 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面, 已经开展了很多研究。几乎所有的文献都报道<sup>[14-17]</sup>, 4H-SiC 表面用热氧化生长生成的 SiO<sub>2</sub>, 与 4H-SiC 衬底的界面有 Si 的低值氧化物的存在, 并且界面态密度很高, 这些低值氧化物和界面态会对紫外线有较强的吸收, 对提高紫外探测器的量子效率十分不利。不过, 电子束蒸发的 SiO<sub>2</sub> 薄膜淀积到 4H-SiC 衬底上, 并没有发现这些低值氧化物, 这主要是由于薄膜的生长机制不同造成的。对于热氧化生长的 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 在生长过程中, 氧气和 4H-SiC 衬底之间存在复杂的化学反应<sup>[18]</sup>, SiO<sub>2</sub> 薄膜本身以及与衬底界面的组分, 随着氧化温度, 衬底晶向以及和氧气接触面的不同而不同, 因此很容易产生低值氧化物。对于电子束蒸发淀积的 SiO<sub>2</sub> 薄膜, 其生长机制主要是物理变化: 首先是电子束加热石英材料, 材料蒸发为气态, 然后气态材料输运并淀积到基底表面, 最后材料增厚形成薄膜。尽管蒸发材料在输运过程中有可能失氧, 但是只要有足够的氧分压, 失氧很容易被补充, 因此不容易产生低值氧化物。

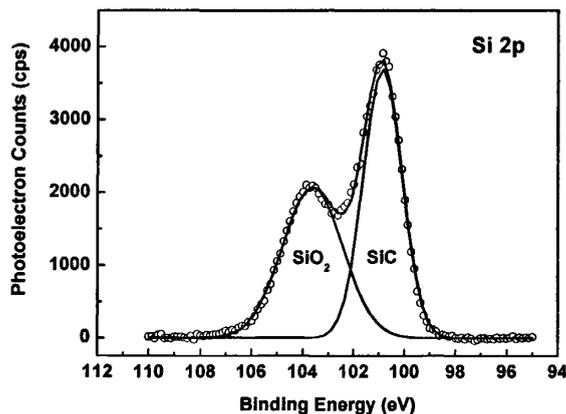


图 4-13, SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面, Si2p 的曲线拟合结果

下面对不同退火温度下, Al2p、O1s 和 Si2p 这几种元素的结合能峰位变化导致的薄膜成分以及界面成分变化进行分析。如图 4-14 所示, 为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜内部 Al2p、O1s 的结合能峰位随着退火温度升高的变化。对于 Al2p, 在退火前以及 550、950 和 1100℃退火, 其峰位分别为 74.1、74.1、74.8 和 74.9eV, 同时, O1s 分别为 530.7、530.7、531.2、531.3eV。由峰位可见, 这两种元素的化学位移几乎相同。根据 O1s 的峰位 (531.6eV) [19,20], 退火前在薄膜中有少量铝硅酸盐形成, 这可能是由于淀积 SiO<sub>2</sub> 薄膜后在蒸发腔中残留有气态的 SiO<sub>2</sub> 粒子, 在淀积 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜时, SiO<sub>2</sub> 粒子与 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 粒子相结合所形成的。当退火温度到达 950 和 1100℃时, 根据 O1s 峰位 (531.3eV), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 与 SiO<sub>2</sub> 薄膜有互扩散现象并且形成了一层很薄的铝硅酸盐层。

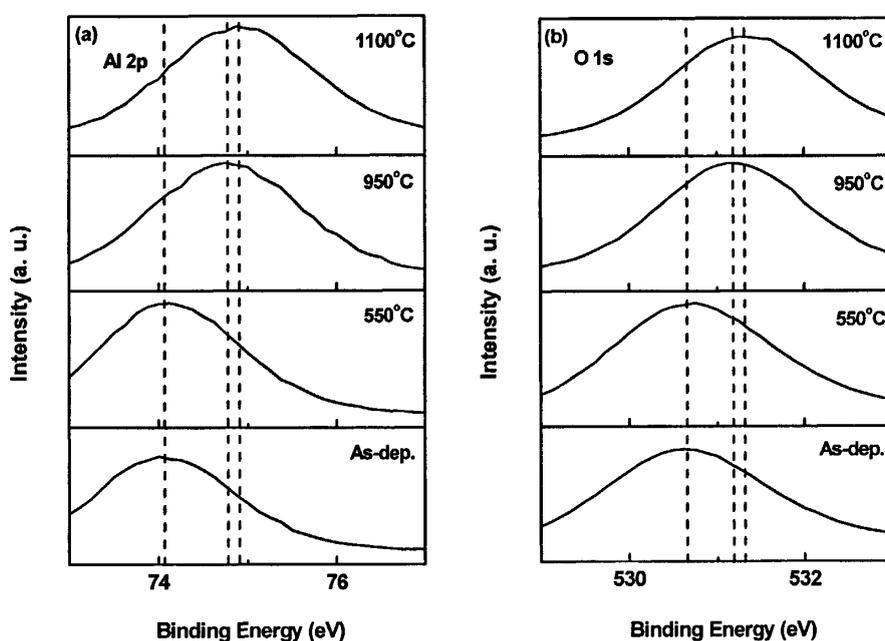


图 4-14, 不同退火温度下, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜内 (a) Al2p 和 (b) O1s 的 XPS 谱图

图 4-15 给出了 SiO<sub>2</sub> 薄膜内部 Si2p 和 O1s 的结合能峰位随着退火温度的变化。同样, 对于 Si2p, 在退火前以及 550、950 和 1100℃退火, 其峰位分别为 103.6、103.6、103.4、103.7eV, 同时, 对于 O1s, 峰位分别为 532.7、532.7、532.5、532.9eV。和上述一样, 这两种元素的化学位移几乎相同。能谱图显示, SiO<sub>2</sub> 已经在薄膜淀积时形成, 并且在 550℃的退火下, 组分没有发生变化。当薄膜退火到 1100℃时, 薄膜组分接近块状固体 (Si2p 103.7eV)。铝硅酸盐并没有在 SiO<sub>2</sub> 薄膜内部出现, 这是因为 SiO<sub>2</sub> 薄膜较厚, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 很难扩散到 SiO<sub>2</sub> 薄膜内部。

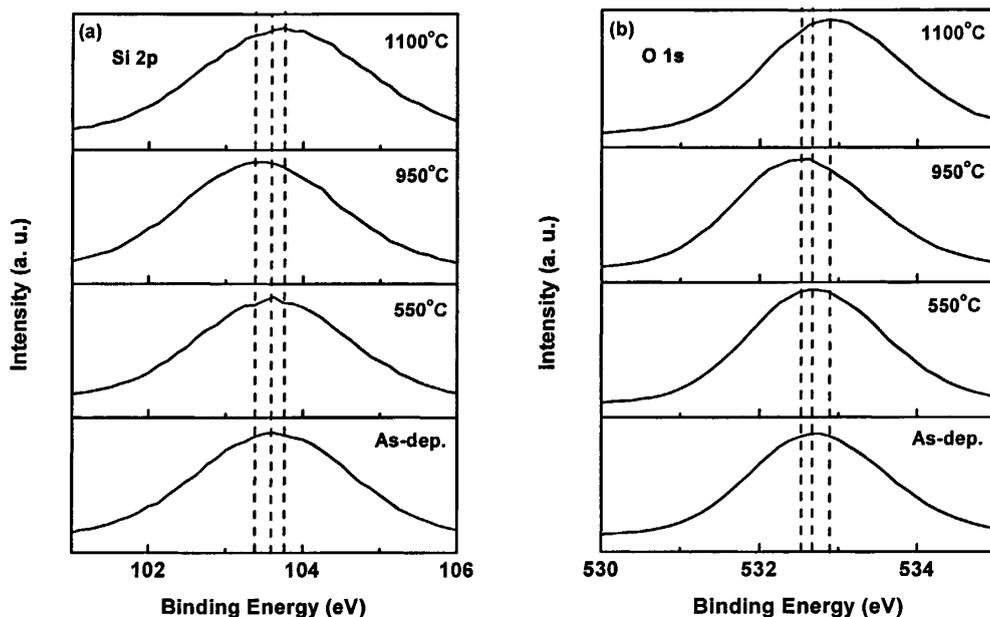


图 4-15, 不同退火温度下, SiO<sub>2</sub>薄膜内 (a) Si2p 和 (b) O1s 的 XPS 谱图

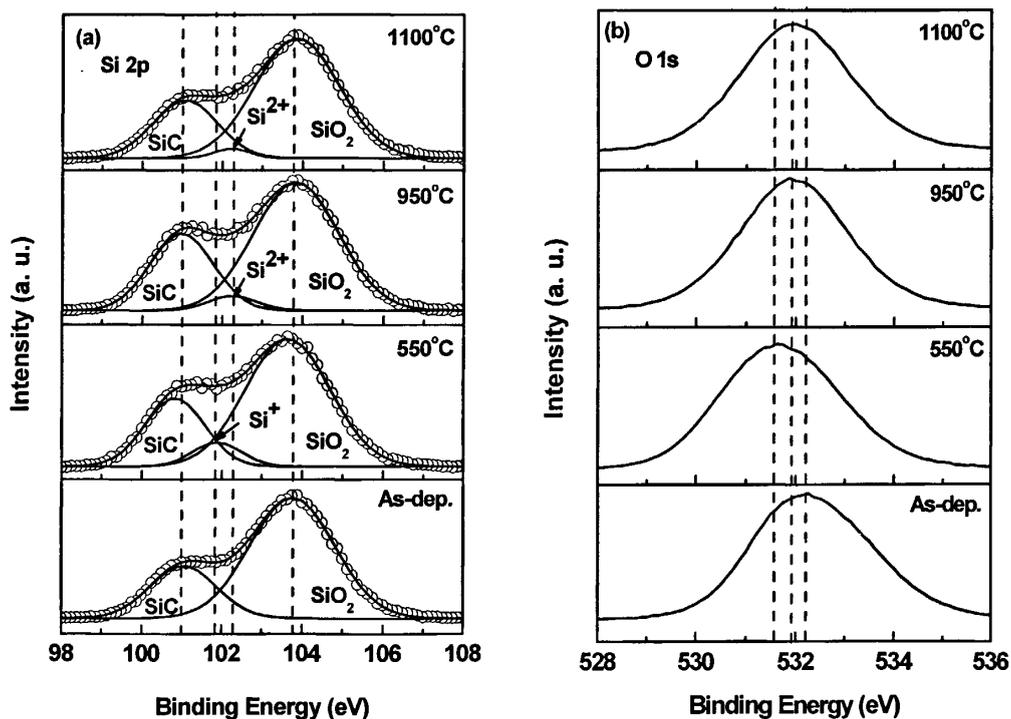


图 4-16, 不同退火温度下, (a) SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面 Si2p 和 (b) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>界面 O1s 的 XPS 谱图

最后根据光电子能谱,分析薄膜之间以及薄膜与衬底之间界面的元素组分变化。图 4-16 (a) 表示  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面  $\text{Si}2\text{p}$  的 X 射线光电子谱图。除退火前界面的谱图含有两个拟合峰之外,退火后的界面谱图都含有三个拟合峰,退火温度从  $550^\circ\text{C}$  到  $1100^\circ\text{C}$  分别为 101.0, 101.8 (102.2) 和  $103.8\text{eV}$ 。其中 101.0 和  $103.8\text{eV}$  分别对应的是 4H-SiC 基底和  $\text{SiO}_2$  层的峰位。如前所述,在未退火的界面处没有发现 Si 的低值氧化物。但是,样品在  $550^\circ\text{C}$  退火后发现  $\text{Si}^+$  峰,如图 4-16 (a) 所示,退火温度达到 950 和  $1100^\circ\text{C}$  时转化为  $\text{Si}^{2+}$  峰。 $\text{Si}^+$  峰的出现很可能是薄膜中过多的氧分子扩散到  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面,氧化 4H-SiC 外延层形成的,当退火温度达到 950、 $1100^\circ\text{C}$  时,氧化更加充分,生成了  $\text{Si}^{2+}$  低值氧化物。这些低值氧化物对 200-400nm 的紫外光有一定的吸收,会降低 4H-SiC 基紫外探测器的量子效率,因此应当尽量避免 Si 的低值氧化物形成。

图 4-16 (b) 给出了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  界面  $\text{O}1\text{s}$  峰位随退火温度变化的谱图,在未退火以及 550、950 和  $1100^\circ\text{C}$  退火时的峰位分别是 532.2, 531.6, 531.9 和  $531.9\text{eV}$ 。在 531.6 和  $531.9\text{eV}$  的  $\text{O}1\text{s}$  峰位对应的是铝硅酸盐,这意味着当样品在各个温度下退火时有相互扩散的现象,并且反应生成了铝硅酸盐。而  $\text{O}1\text{s}$  峰位在  $532.2\text{eV}$ , 表示在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  界面含有较多的  $\text{SiO}_2$  ( $532.5\text{eV}$ ) 和较少的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $531.3\text{eV}$ ) 成分。而在薄膜淀积时,并没有出现铝硅酸盐物质。

#### § 4.4 本章总结

通过用电子束蒸发技术在薄膜表面淀积  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜,并且将薄膜在 550、950 和  $1100^\circ\text{C}$  的温度下退火。通过反射谱测试发现,反射率最小值随退火温度的升高有蓝移的趋势,经过椭偏仪检测发现这是由于薄膜光学厚度减小造成的。薄膜表面粗糙度和颗粒都会随着退火温度升高而增加,但是未退火的薄膜粗糙度比退火之后的都要大。退火前后,薄膜始终保持无定形状态。X 射线光电子能谱的检测结果表明,薄膜和基底界面随退火温度的升高有互扩散现象,并且分别有铝硅酸盐和低值 Si 氧化物的形成。

尽管薄膜的光学性质和内部组分随退火温度有不同程度的变化,但是经过合适温度的退火,可以将薄膜的性质调整到器件需要的程度以增加 4H-SiC 探测器的量子效率,因此,选择合适的温度对样品进行退火是很有必要的。

以上这些结果为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜应用到 4H-SiC 基紫外探测器上提供了重要的参考。

## 参考文献

- [1]唐晋发, 顾培夫, 刘旭等.现代光学薄膜技术 [M]. 浙江大学出版社, 2006: 211-212.
- [2]钟迪生.真空镀膜—光学材料的选择与应用 [M]. 辽宁大学出版社, 2001: 205-208.
- [3]郑伟涛.薄膜材料与薄膜技术 [M].化学工业出版社, 2004: 52-55
- [4] F. Zhang, H. L. Zhu, W. F. Yang, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films prepared by electron-beam evaporation as UV antireflection coatings on 4H-SiC [J]. Applied Surface Science, 2008, Vol.254(10): 3045-3048.
- [5] F. Zhang, W. F. Yang, A. S. Pang, et al. Annealing effects on the optical and structural properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films as UV antireflection coatings on 4H-SiC substrates [J]. Applied Surface Science, 2008, Vol.254(20): 6410-6415.
- [7] H.A. Macleod. Thin-Film Optical Filters, third edition [M]. Institute of Physics, 2001: 12-156.
- [8] F. E. Ghodsi, M. Mafakheri, and A. Novinrooz. Effect of annealing temperature on the optical and structural properties of dip-coated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films prepared by sol-gel route [J]. Surface Review and Letters, 2005, Vol.12(5-6): 793-797.
- [9] J. R. Laroche, F. Ren, R. Lothian, et al. Thermal stability and etching characteristics of electron beam deposited SiO and SiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Vacuum Science & Technology B, 2000, Vol.18(1): 283-287.
- [10] W. J. Liu, X. J. Guo, and C. H. Chien. The study of optical and microstructural evolution of Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and SiO<sub>2</sub> thin films by plasma ion assisted deposition method [J]. Surface & Coatings Technology, 2005, Vol.196(1-3): 69-75.
- [11] L. Zhang, H. C. Jiang, C. Liu, et al. Annealing of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  thin films prepared by atomic layer deposition [J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2007, Vol.40(12): 3707-3713.
- [12] M. Sochacki, and J. Szmidt. Dielectric films fabricated in plasma as passivation of 4H-SiC Schottky diodes [J]. Thin Solid Films, 2004, Vol.446(1): 106-110.
- [13] G. G. Jernigan, R. E. Stahlbush, M. K. Das, et al. Interfacial differences between SiO<sub>2</sub> grown on 6H-SiC and on Si(100) [J]. Applied Physics Letters, 1999, Vol.74(10): 1448-1450.
- [14] Y. Hijikata, H. Yaguchi, M. Yoshikawa, et al. Composition analysis of SiO<sub>2</sub>/SiC interfaces by electron spectroscopic measurements using slope-shaped oxide films [J]. Applied Surface Science, 2001, Vol.184(1-4): 161-166.
- [15] F. Amy, P. Soukiassian, Y. K. Hwu, et al. Si-rich 6H- and 4H-SiC(0001) 3x3 surface oxidation and

- initial SiO<sub>2</sub>/SiC interface formation from 25 to 650 degrees C [J]. *Physical Review B*, 2002, Vol.65(16): 165323.
- [16] C. Virojanadara, and L. I. Johansson. Photoemission study of Si-rich 4H-SiC surfaces and initial SiO<sub>2</sub>/SiC interface formation [J]. *Physical Review B*, 2005, Vol.71(19): 195335.
- [17] M. Schurmann, S. Dreiner, U. Berges, et al. Structure of the interface between ultrathin SiO<sub>2</sub> films and 4H-SiC(0001) [J]. *Physical Review B*, 2006, Vol.74(3): 035309.
- [18] J. M. Knaup, P. Deak, T. Frauenheim, et al. Theoretical study of the mechanism of dry oxidation of 4H-SiC [J]. *Physical Review B*, 2005, Vol.71(23): 235321.
- [19] M. J. Cho, H. B. Park, J. Park, et al. Thermal annealing effects on the structural and electrical properties of HfO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate dielectric stacks grown by atomic layer deposition on Si substrates [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, Vol.94(4): 2563-2571.
- [20] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, et al. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy* [M], Physical Electronics, Inc. Press, 1995.

## 第五章 4H-SiC 基紫外减反射膜的应用之一

——具有  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的 4H-SiC 基 MSM 紫外光电探测器

第四章介绍与讨论了 4H-SiC 基  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的制备和退火工艺以及退火前后薄膜光学性质和结构性质的变化。在此基础上,本章将从应用的角度出发,首先介绍探测器家族中最简单的 MSM 探测器的工作原理及性能参数,然后制备具有  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜 MSM 结构紫外光电探测器,并介绍该探测器的测试原理与方法,最后将此  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的测试结果与传统热氧化的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  同类型探测器相比较,讨论  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜应用到 4H-SiC 基 MSM 紫外光电探测器上的优缺点。

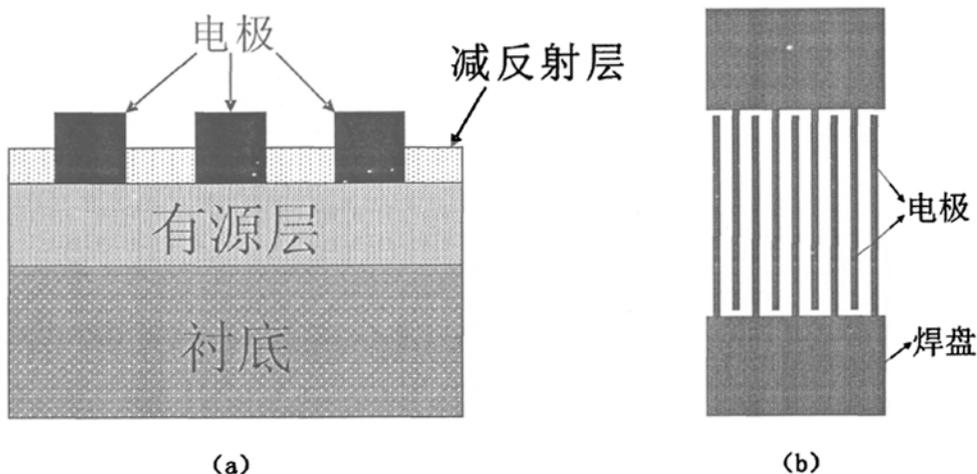
§ 5.1 MSM 紫外光电探测器的结构与工作原理<sup>[1]</sup>

图 5-1 MSM 紫外光电探测器的 (a) 截面结构和 (b) 平面结构

MSM 紫外光电探测器的器件结构与 p-i-n 和 APD 光电二极管相比较为简单,由于它是平面器件,因此更容易和场效应管 (FET) 等功率器件集成<sup>[2]</sup>。MSM 探测器结构从下至上包括:衬底、有源层(通常是外延层)、减反射层和电极等,如图 5-1 (a) 所示。MSM 器件的电极通常为叉指状,由焊盘压住,如图 5-1 (b) 所示。

MSM 紫外光电探测器可以等效为两个背对背串联的金属—半导体肖特基二极管,如图 5-2 (a) 所示。外加偏压时,一个结为正偏,另一个结为反偏,电势分布如图 5-2 (b) 所示。

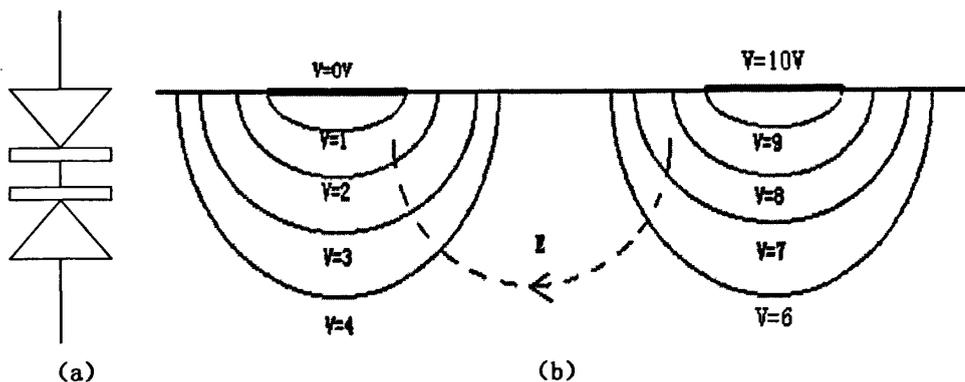


图 5-2 MSM 紫外光电探测器的 (a) 等效电路和 (b) 电势分布

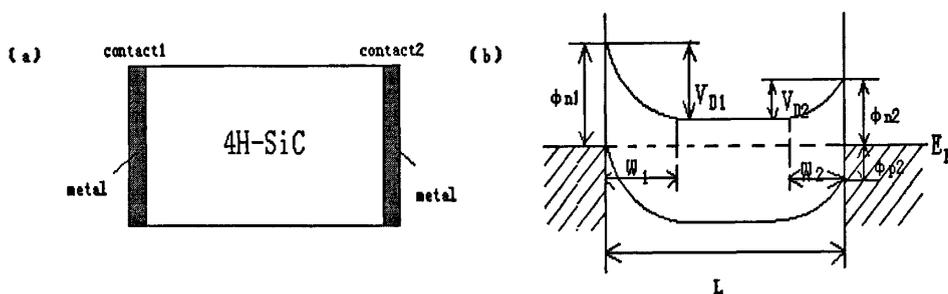


图 5-3 MSM 紫外光电探测器 (a) 等效模型和 (b) 能带图

将探测器简化为一个类似光电导结构的模型，如图 5-3 (a) 所示。只是金属与半导体的接触为肖特基接触。(b) 为未加偏压时的能带图。其中  $\phi_{n1}$ 、 $\phi_{n2}$  分别为左、右两边金属和半导体接触所形成的电子的肖特基势垒高度，而  $V_{D1}$  和  $V_{D2}$  分别为其内建电势。对于同种金属，则  $\phi_{n1} = \phi_{n2}$ ， $V_{D1} = V_{D2}$ ，而  $\phi_{p2}$  表示空穴的势垒高度。当外加电压时（如左方为负，右方为正），在这一对背对背的二极管中，1 结为反偏置，2 结为正偏置，其耗尽层宽度分别为  $W_1$  和  $W_2$ 。随着外加电压的增加，反偏置的耗尽层宽度  $W_1$  增大，而正偏置的耗尽层  $W_2$  减小，但是其总的耗尽层宽度逐渐增加。当使两耗尽层相接触时，相应的这一电压称为“穿通电压， $V_{RT}$ ”。电场和能带图分别如图 5-4 (a)、(b) 所示。此时  $W_1 + W_2 = L$ ，在  $x_0$  处电场为 0，其中左边电场为负向，右边电场为正向，且仅有很小的电流流过。

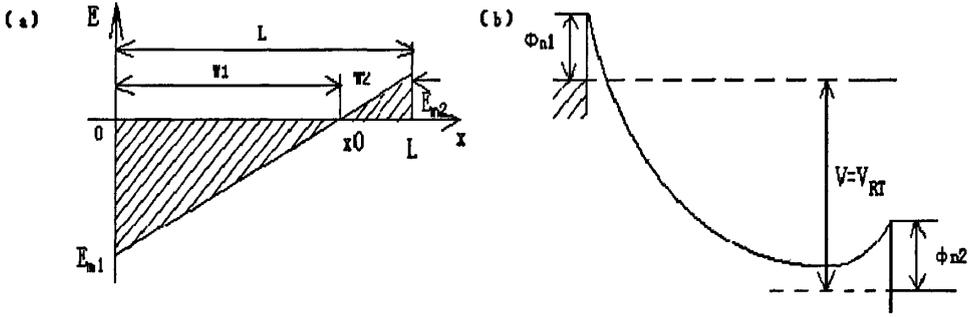


图 5-4 “穿透”时，MSM 紫外光电探测器的 (a) 电场和 (b) 能带图

如果外加电压继续增加，可使  $x=L$  处的电场强度为零，能带为平带，如图 5-5 (a)、(b) 所示。此时整个器件内部全部耗尽，而且电场从右向左指向同一方向。这时的外加电压称为“平带电压， $V_{FB}$ ”。可以表示为：

$$V_{FB} = \frac{qN}{2\epsilon_s} L^2 \tag{5-1}$$

其中  $N$  为半导体掺杂浓度， $\epsilon_s$  为半导体的介电常数。电子电流此刻仍很小，可是由于穴势垒下降，正偏压处开始有空穴注入。

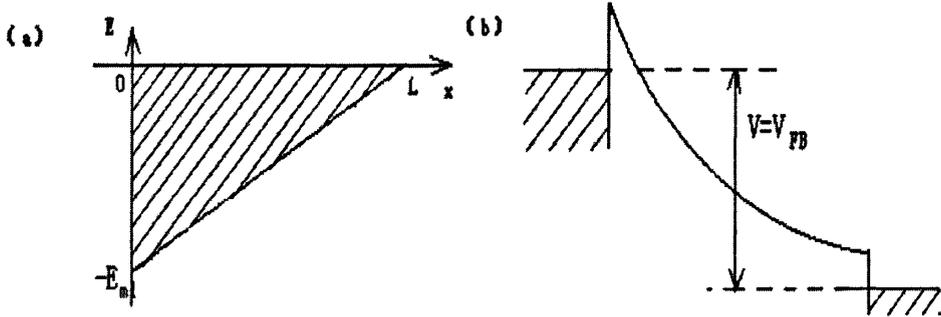


图 5-5 “平带”时，MSM 紫外光电探测器的 (a) 电场和 (b) 能带图

电压继续增加，超过平带电压，内部场强增加，能带进一步变陡，直到反偏的 1 结电场最大处发生雪崩击穿，使得电流激增。此时的外加偏压称为“击穿电压， $V_B$ ”，可以表示为：

$$V_B = E_B L - V_{FB} = E_B L - \frac{qN}{2\epsilon_s} L^2 \tag{5-2}$$

其中  $E_B$  为金属半导体接触的临界击穿电场。此时器件的电场分布和能带如图 5-6 (a)、

(b) 所示。一般 MSM 器件在平带电压  $V_{FB}$  和击穿电压  $V_B$  之间工作。

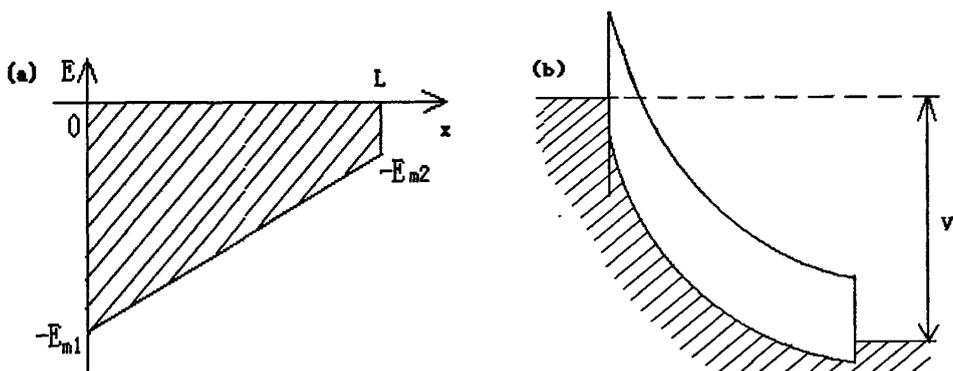


图 5-6 “击穿”时, MSM 紫外光电探测器的 (a) 电场和 (b) 能带图

## § 5.2 MSM 紫外光电探测器性能参数的理论分析

### § 5.2.1 暗电流

根据热电子发射理论, MSM 探测器在暗环境中的低电压下有一个饱和暗电流。同时考虑电子电流和空穴电流, 饱和暗电流的一般表达式可表示为<sup>[3,4]</sup>:

$$I_d = A_1 A_n^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{Bn}}{kT}\right) + A_2 A_p^* T^2 \exp\left(\frac{-q\phi_{Bp}}{kT}\right) \quad (5-3)$$

其中,  $A_1$  和  $A_2$  分别是器件正负电极的接触面积,  $A_n^*$  和  $A_p^*$  分别是电子和空穴的有效理查逊常数,  $\phi_{Bn}$  和  $\phi_{Bp}$  分别为电子和空穴的肖特基势垒高度,  $T$  为绝对温度,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $q$  为电子电荷。对于更高的电压, 暗电流会随着电压的增加而增加, 这样的非饱和电流是由于势垒的镜像力降低效应, 或者是由于势垒的隧穿效应。

### § 5.2.2 光电流<sup>[5]</sup>

当紫外光照射到 4H-SiC 基 MSM 光电探测器上时, 器件内部会产生电子—空穴对, 在耗尽区及其附近的电子—空穴对会受到电场的作用向两极漂移, 接通外电路后会形成光电流。在计算光电流之前, 做以下假设: (1) 忽略空穴电流, 因为空穴漂移速度较慢, 远小于电子漂移速度; (2) 忽略从肖特基势垒注入的电流, 即认为暗电流远小于光电流; (3) 入射的光脉冲为  $\delta$  函数, 均匀照射到整个器件光敏面上。首先, 光生电子运动的

路径长度依赖于出现点, 假设  $L(t)$  处的电子在  $t$  时间内刚好可以到达正极, 所以电子扫过的有效路径长度可以表示为:

$$L(t) = \int_0^t v(t') dt' \quad (5-4)$$

其中  $v(t')$  为电子速度。由于部分电子到达正极, 因此叉指电极间的光生电子总数会减少, 到达正极的电子数目可以表示为:

$$n(t) = \int_{L(t)}^{w_s} \frac{\eta n_p}{W_s} dx \quad (5-5)$$

其中,  $W_s$  为叉指电极间距,  $\eta$  为器件的量子效率,  $n_p$  每个脉冲辐照的光子数。因此, 光电流可以表示为:

$$I_p = qn(t)L(t)S/t = qn(t)\bar{v}S \quad (5-6)$$

其中  $\bar{v}$  为电子从  $L(t)$  处到达正极的平均速度,  $S$  为光电流方向的截面积。

### § 5.2.3 量子效率与响应度

量子效率和响应度是表征探测器将光信号转换为电信号能力的重要参量。量子效率是每个入射光子产生的电子空穴对数目<sup>[3]</sup>:

$$\eta = \frac{I_p / q}{P_{opt} / h\nu} \quad (5-7)$$

其中  $I_p$  为光生电流,  $P_{opt}$  为入射到器件上的光功率,  $h\nu$  为相应的光子能量。在实际的 MSM 探测器中, 入射光一部分会被器件表面反射掉, 一部分会被金属电极吸收, 一部分还会透过有源层, 仅有剩余的一部分会被器件有源层吸收, 被吸收部分是有效光功率  $P'_{opt}$ , 它与入射光功率的关系可以表示为<sup>[1]</sup>:

$$P'_{opt} = P_{opt} (1-r) \left(1 - e^{-\alpha d}\right) \left(\frac{W_s}{W_s + W_f}\right) \quad (5-8)$$

其中  $r$  为器件表面的反射率,  $\alpha$  和  $d$  分别是有源层的吸收系数和厚度,  $W_s$  和  $W_f$  分别为叉指电极和间距的宽度。通常将式 (5-7) 称为器件的外量子效率  $\eta_e$ , 若将式 (5-7) 中

的  $P_{opt}$  替换为  $P'_{opt}$ ，得到的量子效率为内量子效率  $\eta_i$ 。根据式 (5-7) 和 (5-8)，内外量子效率的关系可以表示为<sup>[6]</sup>：

$$\eta_e = \eta_i (1-r) (1 - e^{-ad}) \left( \frac{W_s}{W_s + W_f} \right) \quad (5-9)$$

响应度是指在给定波长光的照射下，探测器的光生电流  $I_p$  与入射光功率  $P_{opt}$  之比，可表示为<sup>[3]</sup>：

$$R = \frac{I_p}{P_{opt}} = \frac{q\eta_e}{h\nu} = \frac{\lambda}{1.24} \eta_e \quad (5-10)$$

式中， $\lambda$  是入射光波长，单位为  $\mu m$ 。R 为器件响应度，单位是 A/W。从式 (5-10) 可以看出，在光波长给定的情况下，响应度和量子效率是成正比关系的，即量子效率越高，响应度也越高。

#### § 5.2.4 电容和截止频率<sup>[3]</sup>

MSM 探测器是低电容高响应速度器件，不仅和 FET 技术兼容，更适宜做大面积的探测器阵列。MSM 探测器的响应速度受到 RC 时间常数和渡越时间的共同影响。受 RC 时间常数影响的频带宽度可以表示为：

$$f_{RC} = \frac{1}{2\pi(R_L + R_s)C} \quad (5-11)$$

其中  $R_L$ 、 $R_s$  分别是负载电阻和器件的串联电阻。而  $C$  可以表示为：

$$C = \frac{K(\kappa) \varepsilon_0 A (1 + K_s)}{K(\kappa') (W_f + W_s)} \quad (5-12)$$

式中  $\varepsilon_0$  为真空电容率， $A$  为器件面积， $K_s$  为半导体的相对介电常数， $K(\kappa)$  为第一类完全椭圆积分，可表示为：

$$K(\kappa) = \int_0^{\pi/2} \frac{1}{\sqrt{1 - \kappa^2 \sin^2 \varphi}} d\varphi \quad (5-13)$$

其中  $\kappa = \tan^2 \left[ \frac{\pi W_f}{4(W_s + W_f)} \right]$ ， $\kappa' = \sqrt{1 - \kappa^2}$ 。

渡越时间和叉指电极间距有关，则受渡越时间影响的频带宽度可以表示为：

$$f_{tr} = \frac{0.44}{\sqrt{2}} \left( \frac{v_s}{W_s} \right) \quad (5-14)$$

其中  $v_s$  为载流子饱和速度。随着叉指间距增加， $f_{RC}$  增加而  $f_{tr}$  减小，RC 时间常数和渡越时间对频带宽度有相反的作用效果，因此，如果想得到最佳的频带宽度，必须对叉指间距进行优化，取最佳值。

### § 5.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC MSM 紫外光电探测器的制备及关键工艺研究

#### § 5.3.1 晶片材料参数

4H-SiC 基 MSM 紫外光电探测器所用的 4H-SiC 晶片结构较为简单：是 n<sup>+</sup>衬底 ( $N_D = 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) 上生长一层 3.4 μm 的 n<sup>-</sup>外延层 ( $N_D = 3.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ )。衬底和外延层的晶向均为偏离 Si 面 (0001) 8°，晶片正面为 Si 面，MSM 器件均制备在晶片的 Si 面上。

#### § 5.3.2 器件制备流程

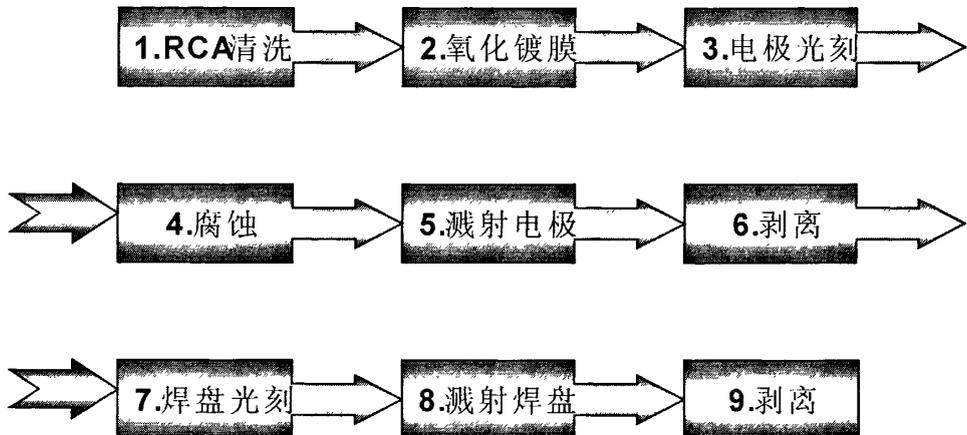


图 5-7 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 和 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC MSM 紫外光电探测器的制备工艺流程图

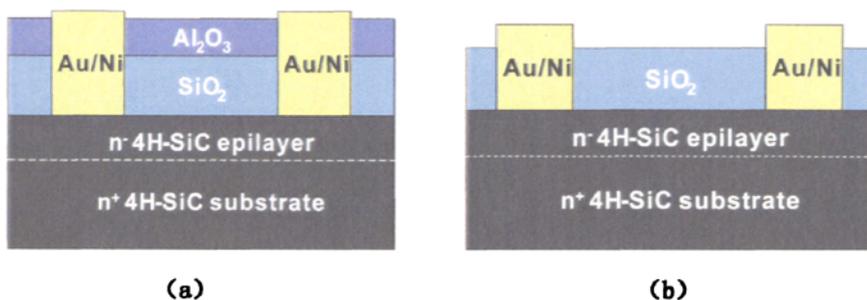


图 5-8 4H-SiC 基 MSM 器件示意性的结构图 (a) 电子束蒸发淀积的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  结构 (b) 热氧化生长的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  结构

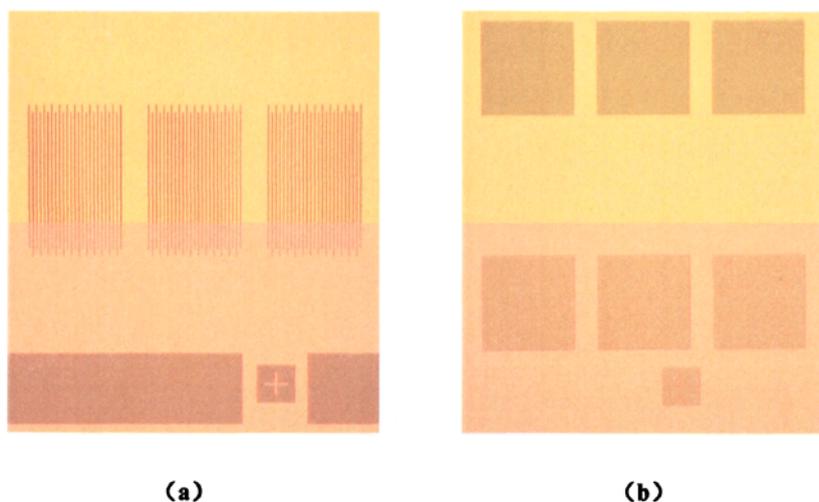


图 5-9 制备 4H-SiC 基 MSM 器件的光刻版图 (a) 叉指状的电极图 (b) 焊盘图

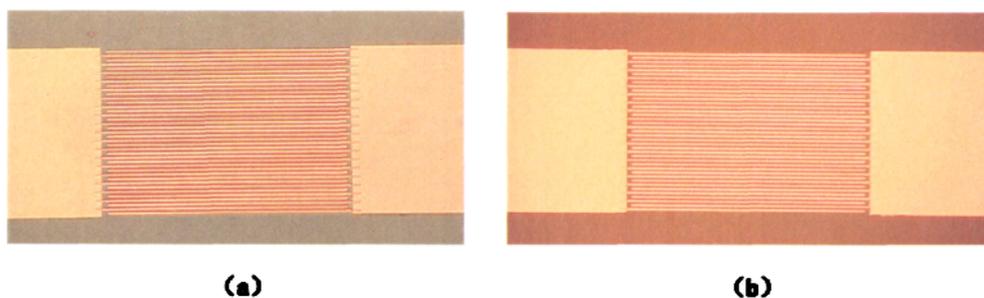


图 5-10 4H-SiC 基 MSM 器件平面图 (a) 电子束蒸发淀积的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件 (b) 热氧化生长的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件

图 5-7 给出  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 紫外光电探测器的制备流程, 具体步骤如下<sup>[6]</sup>: (1) 对两个 4H-SiC 晶片做严格的标准清洗; (2) 为了对比器件性能, 对其中一个晶片采用电子束蒸发淀积  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  膜, 对另一个晶片采用热氧化生长  $\text{SiO}_2$  薄膜, 形成如

5-8 图所示的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  结构；(3) 经过光刻（光刻版图如 5-9 (a) 所示）、腐蚀薄膜、溅射 Ni/Au、剥离，制备肖特基接触电极；(4) 最后经过光刻（光刻版图如 5-9 (b) 所示）、溅射 Ti/Au、剥离，制备焊盘。经过以上步骤， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  结构的 MSM 紫外光电探测器就制备完成了，最后得到的器件截面和平面图分别如图 5-8 和 5-10 所示，由于薄膜材料，结构和厚度不同，器件光敏面的颜色会有所不同。

### § 5.3.3 关键工艺探究

#### 1. 热氧化层的制备

SiC 和 Si 一样，都是能够通过热氧化的方法在衬底表面生长一层热氧化层 ( $\text{SiO}_2$ ) 的半导体材料，这使得 SiC 比其他化合物半导体材料具有更好的钝化层。此钝化层可以将器件表面与外界环境隔离开来，使器件对外界环境的干扰不甚敏感，提高了器件的稳定性和可靠性。

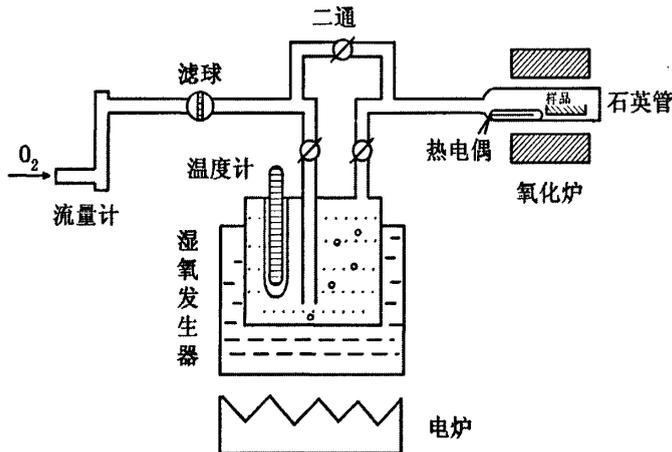


图 5-11 热氧化 SiC 衬底的实验设备图

在 SiC 衬底上生长  $\text{SiO}_2$  要比 Si 衬底缓慢得多。为了能在较短的时间内生长出需要的氧化层，一般是采取在高温（1100℃左右）的氧化炉中生长的方法，实验装置如 5-11 图<sup>[7]</sup>所示。氧化采用干氧—湿氧—干氧交替氧化的方法进行的。所谓干氧，是指用来氧化的气体中不含（或者含有极少的）水蒸气，氧化速度较慢，但是生成的  $\text{SiO}_2$  薄膜结构均匀致密，不含水汽，钝化效果佳。所谓湿氧，是指用来氧化的气体中含有较多的水蒸气，氧化速度较快，但生成的  $\text{SiO}_2$  薄膜较为疏松，含有一定量的水汽，钝化效果不及干氧，但也能满足一般器件的钝化要求。采用交替氧化的方法，既能够保证生长速度

及厚度，也能够保证 SiO<sub>2</sub> 薄膜的质量，所以是用来钝化 SiC 器件的好方法。

为了获得洁净的样品表面，氧化分两步进行<sup>[6]</sup>：(1) 先通过干氧 (10min) —湿氧 (30min) —干氧 (10min) 的方法生长一层薄薄的牺牲层，再用缓冲的 HF 酸溶液 (HF:NH<sub>4</sub>F:H<sub>2</sub>O=3:6:10) 腐蚀去除，此时的衬底表面比较洁净、新鲜。(2) 迅速将腐蚀过的样品送入氧化炉，再进行干氧 (30min) —湿氧 (3h) —干氧 (30min) 氧化衬底表面，这样得到的氧化层厚度约为 40nm。由于该钝化层同时也是 4H-SiC 紫外探测器的减反射膜，探测器量子效率的极值对应的波长约为 280nm<sup>[8]</sup>，由公式  $d=\lambda/4n$ ，其中  $d$ 、 $\lambda$  和  $n$  分别是指减反射膜厚度、极值波长和 SiO<sub>2</sub> 折射率 (约为 1.495)，设计得到的薄膜厚度为 46.8nm。使用紫外-可见分光光度计测试该氧化层的反射率<sup>[9]</sup>，测量范围为 200-400nm，得到如图 5-12 所示反射曲线，反射率的最小值为 3.14%，位于 262nm 波长处。计算得到薄膜的实际厚度为 43.6nm，与理论设计的厚度相差 3.2nm。对于热氧化生长的氧化层，由于氧化生长速率是非线性的，厚度很难控制，因此实验得到的结果是比较理想的，基本符合要求。

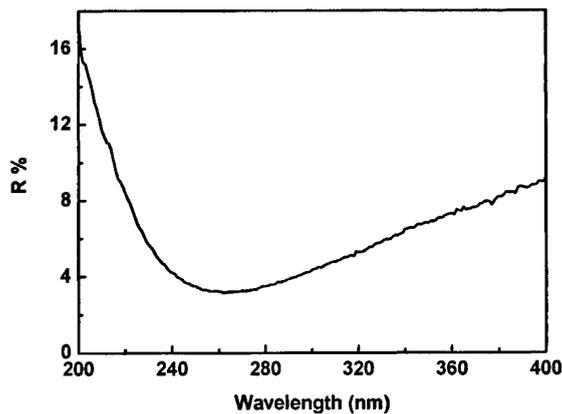


图 5-12 热氧化 4H-SiC 衬底后，样品表面的反射谱

## 2. 光刻

光刻和照相机的摄影非常相似。相机利用透镜成像和曝光将物体的图像转移到底片上，通过显影技术将底片上的图像转移到相纸上成为照片。在光刻技术中，掩模版上面的图形就是要曝光的对象，经过曝光后将图形转移到涂过光刻胶的晶片上，经过显影，光刻胶被曝光的部分被显影液溶掉（对于负胶，未被曝光的部分被溶掉），掩模版上面的图形就显现出来了<sup>[10,11]</sup>，流程如图 5-13 所示。

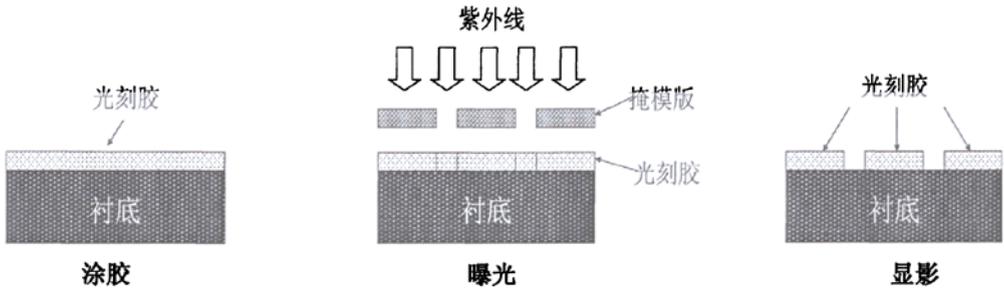


图 5-13 光刻工艺流程图

对于 MSM 器件，要求电极尽量窄，同时电极间距不能太大，但是这给制备工艺带来了一定困难，主要是这种类型的图形比较难剥离。采用光刻图形反转技术可以克服这一困难，这种技术需要反转光刻胶，这种光刻胶曝光一次特性为正胶，曝光两次后特性为负胶。普通的正胶，曝光显影之后，留下来的胶截面呈正梯形，比较难剥离。对于反转胶，先用掩模版曝光一次，除去掩模版再曝光一次，这时反转胶的特性为负胶，显影后留下的胶截面呈倒梯形，如图 5-14 所示。这样溅射上金属后，再用丙酮剥离就容易了<sup>[12,13]</sup>。

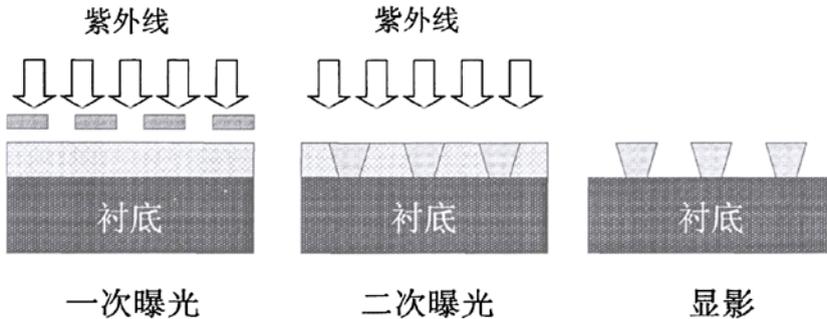


图 5-14 反转光刻工艺流程图

### 3. 湿法腐蚀

尽管湿法腐蚀已经逐渐被干法刻蚀所取代，但是在腐蚀  $\text{SiO}_2$ 、去残留物、表面剥离、以及大尺寸图形腐蚀应用方面湿法腐蚀仍然起着重要的作用<sup>[11]</sup>。对于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 紫外光电探测器的制备，由于是先生长薄膜，再进行光刻、腐蚀、溅射、剥离等工艺，因此需要对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜进行腐蚀。由于腐蚀过后还有溅射和剥离工艺，而且 ICP 干法刻蚀对光刻胶有一定的损伤，使光刻胶的膨胀性降低甚至消失，因此采用简单易行的湿法腐蚀是很有必要的。

对于  $\text{SiO}_2$  薄膜，一般用缓冲的 HF 酸 ( $\text{HF}:\text{NH}_4\text{F}:\text{H}_2\text{O}=3:6:10$ ) 进行腐蚀<sup>[14]</sup>，不同工艺生长的  $\text{SiO}_2$  薄膜，腐蚀速率有较大差异。对于在 4H-SiC 基底热氧化生长的  $\text{SiO}_2$  薄膜，

若厚度为 40nm，用缓冲的 HF 酸 30s 腐蚀干净，腐蚀速率约为 1.33nm/s。对于用电子束蒸发生长的 SiO<sub>2</sub> 薄膜，若厚度为 135nm，用上述腐蚀液 10s 腐蚀干净，腐蚀速率约为 13.5nm/s。两种工艺生长的 SiO<sub>2</sub> 薄膜腐蚀速率相差约 10 倍！可见，热氧化制备的 SiO<sub>2</sub> 薄膜比电子束蒸发的薄膜致密得多。

对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜，考虑到电子束蒸发的薄膜可以获得最小的消光系数，因此只对此种工艺的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜进行腐蚀实验。可用两种腐蚀液<sup>[14]</sup>对该薄膜进行腐蚀，其一为缓冲的 HF 酸，若薄膜厚度为 40nm，3s 腐蚀干净。其二为浓磷酸（浓度 ≥ 85%），需要加热进行腐蚀，若薄膜厚度为 40nm，80℃时 10s 腐蚀干净，50℃时 60s 腐蚀干净。

在腐蚀 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜时，若需要进行选择性腐蚀，可选用浓磷酸，因为浓磷酸对 SiO<sub>2</sub> 薄膜无腐蚀作用。如无需选择性腐蚀，可直接选用缓冲的 HF 酸对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜进行腐蚀，若腐蚀速率太快，可将缓冲的 HF 酸稀释后再腐蚀。

## § 5.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC MSM 紫外光电探测器的性能测试与分析

### § 5.4.1 测试系统简介



图 5-15 紫外探测器的测试设备

由于 4H-SiC MSM 紫外探测器工作在 200-380nm 的紫外波段，因此需要一套可以在此波段测试的实验设备。本实验小组自行设计并搭建了一套紫外光电测试系统，可以对紫外探测器进行 I-V 特性以及光谱响应等测试。该套测试系统包括：LAX1450 氙灯架

及 PEM500 电源（可提供紫外光源）、Acton Spectra Pro-2500i 单色仪及光栅（对光源进行分光）、KEITHLEY2410 源表（电源），KEITHLEY6514 静电计（电流表），如图 5-15 所示，以及光学显微镜、CCD 摄像头、监视器、微控探针台等辅助设备。该系统的连接如图 5-16 所示，整个系统采用 Labview 程序编写的软件控制<sup>[15]</sup>。下面对上述设备分别进行介绍。

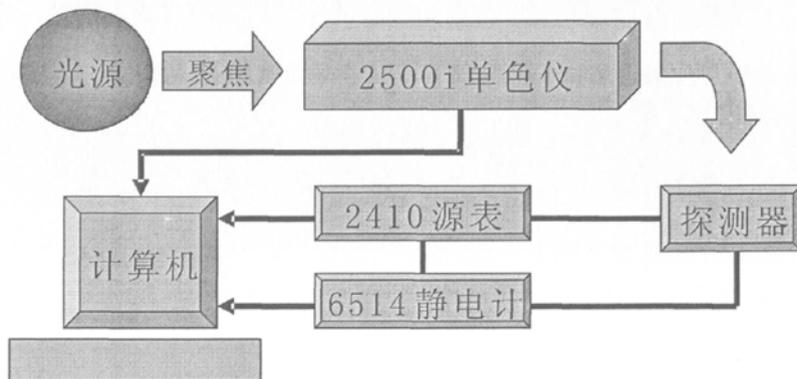


图 5-16 探测器电学性能测试系统示意图

### 1. LAX 1450 氙灯架及 PEM 500 电源

提供紫外光源，发出的紫外光功率曲线如图 5-17 所示。最大白光输出功率为 500 W。

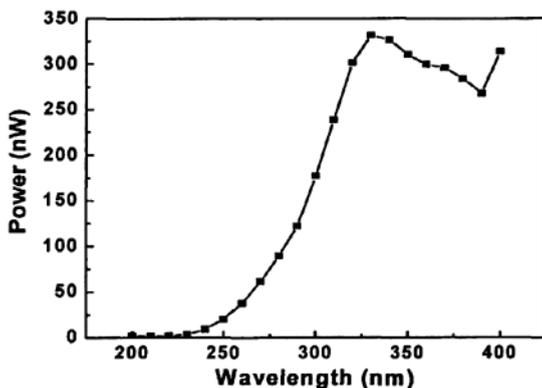


图 5-17 LAX1450 氙灯设备提供的紫外光功率谱

### 2. Acton Spectra Pro-2500i 单色仪及光栅

单色仪上安置 3 块光栅，分光范围分别是 190~400nm、330~900nm 以及 650~1800nm，最大分辨率为 0.001nm。测试过程中，使用 190~400 nm 波段的光栅。

### 3. KEITHLEY2410 源表

作为稳压电源提供偏置电压，有 200mV，2 V，20 V 和 1000 V 四种量程，最大输出电压为 1100V，最高有效分辨率为 5 $\mu$ V。

#### 4. KEITHLEY6514 静电计

高精度的电流信号测试仪器，可提供 6 位半的测量精度，最大量程 20mA，最高有效分辨率为 1.0fA。

#### 5. 辅助设备

包括光学显微镜，CCD 摄像头，监视器，微控探针台，S380 光功率计以及屏蔽箱等。测量时，器件均放置在屏蔽箱中，以尽量减少外界电磁波的干扰。

### § 5.4.2 测试原理与方法

#### 1. 暗电流

暗电流的测量，是将器件与 2410 源表和 6514 静电计串联成一个回路，不开光源和单色仪，2410 源表偏压逐渐变化，6514 静电计用来测量整个回路的电流。一般偏压量程选择在 0-100V，本实验选择 0-40V，因为 MSM 探测器一般不需要在很高的电压下工作。

#### 2. 光电流

在测量暗电流的基础上，打开 LAX 1450 氙灯光源和 Acton Spectra Pro-2500i 单色仪，光源发出的紫外光经过单色仪分光后，再经光纤辐照在器件光敏面上，选定单一波长的光，保持光功率不变，测量不同偏压下的电流值。

#### 3. 光谱响应

将器件置于一定的偏压下，用单色仪选定测量波段，例如 200-400nm 紫外波段，随着单色仪逐点将不同波长的光分到探测器表面，静电计会测出电流的变化，将得到的光电流除以对应的入射光功率，就可以得到探测器的响应度。

其中入射光功率的测量有两种方法。

(1) 间接测量法：将探测器置换成标准的 Si222 探测器，将 Si222 探测器接入 6514 静电计，用上面测光谱响应的方法，测出各个波长的光照下，Si222 探测器的电流值，将电流值除以 Si222 探测器标准的绝对响应度，就得到了入射光功率。

(2) 直接测量法：将 Si222 探测器接到 S380 光功率计上，这样可以直接读出各波长的光功率。使用计算机调节单色仪，控制入射到 Si222 探测器上的光波长，可逐点测量出各个光波长下的光功率值。

值得注意的是，使用时间的延长使得 Si222 探测器的绝对响应谱与出厂时有所不同，

所以采用间接测量法会有一定误差。因此，在实际的测量中，一般采取的是直接测量法。需要注意的是，将 4H-SiC 紫外探测器更换为 Si222 探测器时，要保持器件与入射光纤头的距离一致，这在实际的测量中很难做到。因此，我们调节 Si222 探测器的位置，使光功率值最大，并认定此时的光功率值即为入射到 4H-SiC 紫外探测器上的光功率值。

### § 5.4.3 测试结果与讨论

#### 1. 暗电流

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 紫外光电探测器暗电流的测试结果如图 5-18 所示，从图中可以看出， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的暗电流（在 10V 偏压下为 7.5pA）比  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件（在 10V 偏压下约为 0.5pA）的要大，这是由于电子束蒸发的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜不如热生长的  $\text{SiO}_2$  薄膜致密造成的。在中低偏压下，表面漏电流是暗电流主要成分，一般这种暗电流可以通过热氧化得到很好的抑制<sup>[17,18]</sup>。尽管  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜（138nm）要比  $\text{SiO}_2$  薄膜（40nm）厚很多，但是从实验结果可以看出，在抑制暗电流方面，钝化类型要比钝化层厚度起到更重要的作用。

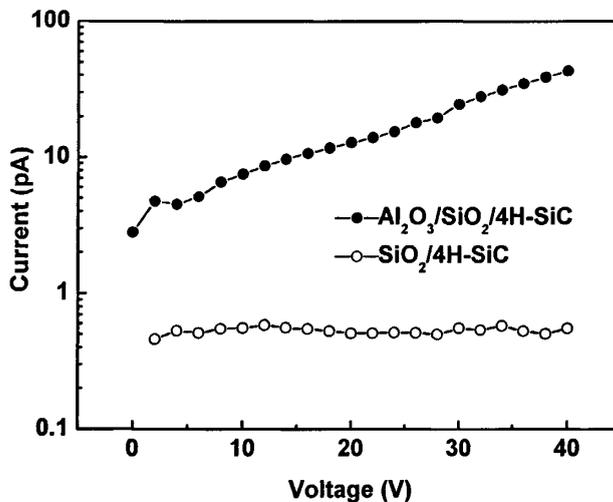


图 5-18  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  与  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器暗环境下的 I-V 特性

#### 2. 光电流

图 5-19 给出了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器在 -40V-40V 偏压，280nm 紫外光照射下的光电流。对于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件，当偏压小于 10V 时，光

电流随偏压的增加而增加。当偏压超过 10V 时，光电流为 10nA 左右，达到饱和，不再随偏压的增加而变化。这是由于器件的有源区达到一定程度的耗尽而导致的。此时， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的光电流约为  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的 2 倍。同时， $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的光电流一直随偏压的增加而增加，即使偏压达到 40V 也没有达到饱和。这很可能是由于在热生长的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面存在电荷陷阱而导致的光电导特性<sup>[16]</sup>。 $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的增益尽管会提高响应度，但是这种增益会导致器件无法在稳定的状态下运行，对器件性能的影响是非常不利的，应该尽量减少这种增益。应当注意的是，光电流的大小是随入射光功率变化的，每次测量时，入射光功率都有微小的变化，因而会导致光电流有所不同。

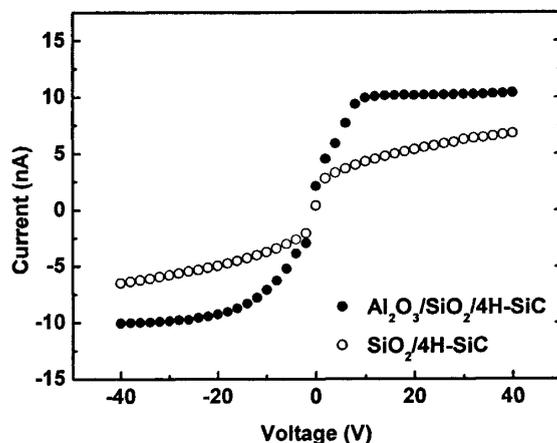


图 5-19  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  与  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器 280nm 光照下的 I-V 特性

### 3. 响应度与量子效率

图 5-20 表示，200-400nm 波长范围内， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应度和量子效率随偏压增加的变化。在 5-20V 偏压下， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应度峰值从 0.09A/W 增加到 0.12A/W，而  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的响应度峰值从 0.03A/W 增加到 0.05A/W。前者不仅响应度比后者大很多，而且拥有更高的紫外可见比 ( $>10^3$ )。这一方面是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜具有更低的反射率，如图 5-21 所示。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器反射率的最小值在 284nm 波长处，为 0.25%，接近参考波长 280nm，而  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的反射率最小值处于 262nm，为 3.2%，距离参考波长近 20nm。不过， $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应度峰值随着偏压的增加始终处于 290nm 波长处，这很大程度上是由有源层

厚度决定的。此次实验用的 4H-SiC 晶片有源层厚度均为  $3.4 \mu\text{m}$ 。4H-SiC 材料在 290 和 300nm 的吸收系数分别为  $3595$  和  $2802\text{cm}^{-1}$ [19]，对应的穿透深度分别为  $2.8$  和  $3.6 \mu\text{m}$ 。尽管在 300nm 波长处，光子能量 ( $4.13\text{eV}$ ) 远大于 4H-SiC 材料的禁带宽度 ( $3.26\text{eV}$ )，但是入射光子并不能完全被有源层吸收。同时，光波长过短，又容易被  $\text{SiO}_2$  层吸收，而且 262nm 与 290nm 处的反射率相差很小，只有 0.6%。因此， $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应度峰值位于 290nm。在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应谱中也有同样的现象存在。

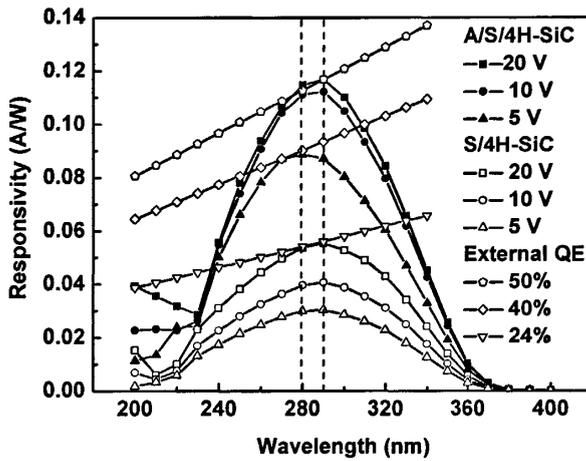


图 5-20 不同偏压下， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  与  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应度和量子效率

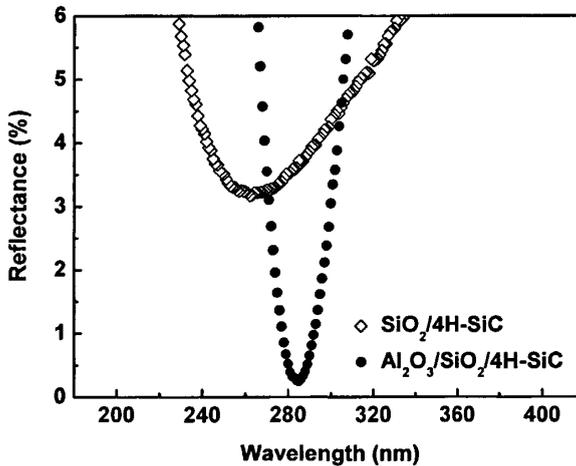


图 5-21 200-400nm，电子束蒸发的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜与热氧化的  $\text{SiO}_2$  膜的反射率

从图 5-20 还可以看出,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应度峰值随偏压的增加有微弱的红移(从 280nm 移动到 290nm)。这是因为在 5V 偏压时,有源区的耗尽层厚度并不很厚,这不利于有源区吸收较低能量的光子而产生载流子。当偏压增加到 10V 时,耗尽层增厚,因而较低能量的光子吸收增加,使得响应度峰值从 280nm 移动到 290nm。

探测器的外量子效率可以从式 (5-10) 计算得到。响应度  $R$  的单位是  $\text{A/W}$ , 对应的入射光波长  $\lambda$  的单位是  $\text{nm}$ 。虽然  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的响应度峰值位于 290nm, 但是探测器的最大外量子效率在 280nm 光波长处, 大小为 50%, 是  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件 (24%) 的两倍。这个结果与  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器表面的反射率是一致的,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器反射率的最小值位于 280nm 附近, 大小为 0.25%, 仅为  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的 1/14, 如图 5-21 所示。MSM 探测器的内量子效率和外量子效率的关系可用式 (5-9) 表示。根据式 (5-9) 计算得出: 在 280nm 处,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  与  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器的内外量子效率分别为 77% 和 38%, 前者的量子效率是目前 4H-SiC 基 MSM 紫外探测器所达到的最高值。在式 (5-9) 中,  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的吸收没有被考虑。首先因为薄膜消光系数很低, 达到  $10^{-5}$ 。其次是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜与 4H-SiC 衬底的界面没有 Si 的低值氧化物存在<sup>[9]</sup>, 因此  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的吸收可以忽略。然而, 由于低值 Si 氧化物存在于  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件界面<sup>[21-23]</sup>, 而且热生长的  $\text{SiO}_2$  在紫外波段有不小的吸收。另外, 氧化可能会比电子束蒸发淀积产生更多的界面态, 而在紫外区域, 界面态的增加会导致更多的表面复合。这些也是导致  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  探测器量子效率低的原因。

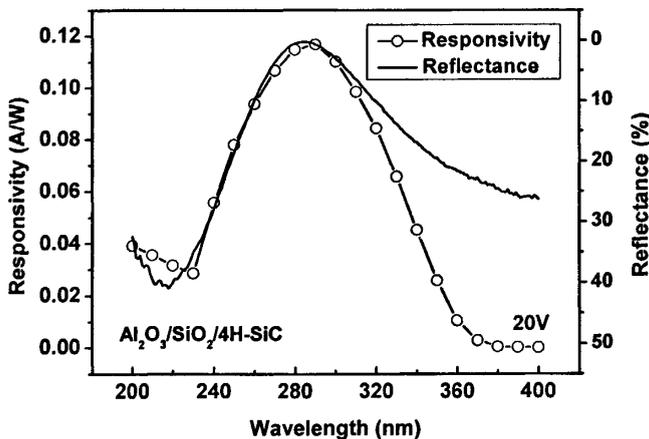


图 5-22  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  结构 MSM 探测器的响应度与反射率的比较

为了检测  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器响应度的影响, 我们比较了器件的反射谱与响应度曲线, 如图 5-22 所示。比较发现, 在 240-290nm 波段, 器件的响应谱与反射谱吻合得很好, 此时入射光子可以被有源层全部吸收, 反射率对响应度的影响起主要作用。在 200-240nm 波段, 响应谱与反射谱吻合得不是很好, 这主要是器件的表面复合造成的。此时的入射光子能量很高, 对应的 4H-SiC 材料的穿透深度很短, 因此表面复合现象比较明显, 所以此时的响应度受到表面复合和反射的共同作用<sup>[24]</sup>。在 300-380nm 波段, 入射光子不能被器件的有源层完全吸收而转化成电子-空穴对, 因此光子吸收逐渐起主导作用, 而表面反射的影响越来越弱, 甚至消失了。

#### 4. X 射线光电子能谱 (XPS)

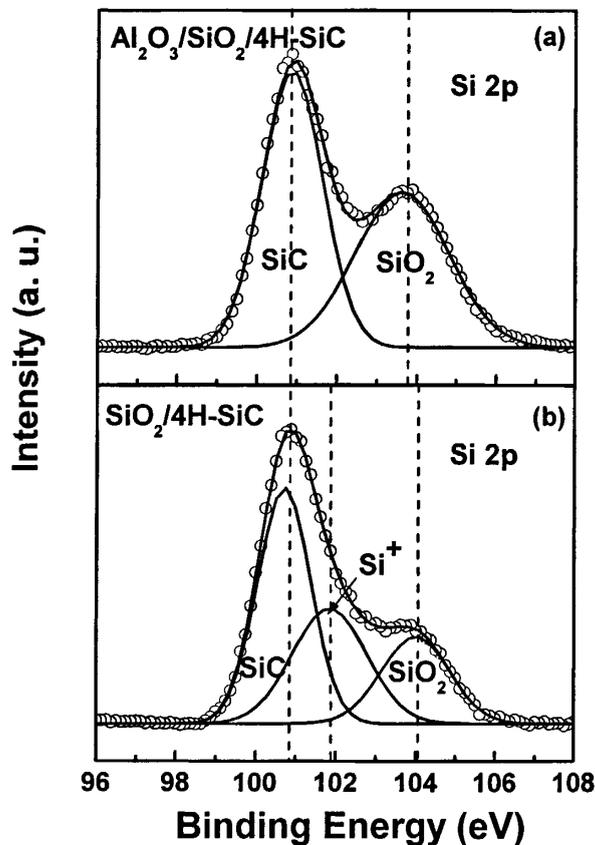


图 5-23 (a) 电子束蒸发的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜和 (b) 热氧化的  $\text{SiO}_2$  膜与 4H-SiC 衬底界面处的光电子能谱图

为了检验  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  与  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  这两种 MSM 紫外探测器在  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面是否存在低值氧化物，我们对其做了 X 射线光电子能谱 (XPS) 分析，如图 5-23 所示。由图 5-23 (a) 可知，在电子束蒸发的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面没有低值氧化物的存在，SiC 峰和  $\text{SiO}_2$  峰与原始数据曲线拟合得很好<sup>[9,25]</sup>。而在热氧化的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面，如图 5-23 (b) 所示，有  $\text{Si}^+$  峰的存在，其峰面积甚至大于  $\text{SiO}_2$  的峰面积。这意味着在界面附近， $\text{Si}^+$  的浓度大于  $\text{SiO}_2$ ，从而验证了上述量子效率的讨论。值得注意的是，热氧化的  $\text{SiO}_2$  峰的结合能要比电子束蒸发的  $\text{SiO}_2$  峰高，这是因为热氧化的  $\text{SiO}_2$  比电子束蒸发的  $\text{SiO}_2$  更加致密，更加接近块状  $\text{SiO}_2$  固体。

为了检验界面附近低值氧化物过渡层的厚度，我们用相同的工艺对同样的 4H-SiC 衬底进行热氧化，应用 X 射线光电子能谱中的溅射技术，对热氧化的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面进行深度 Si2p 谱分析。如图 5-24 所示，当溅射深度达到 60nm 和 70nm 时，Si2p 谱不再是单纯的一个谱峰，说明溅射深度已经达到  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面。对这两个谱作曲线拟合分析，得到如图 5-25 所示的拟合曲线。在 60nm 处的 Si2p 谱包含一个  $\text{Si}^{2+}$  峰，而在 70nm 处， $\text{Si}^{2+}$  峰转化成  $\text{Si}^+$  峰。这主要是由于在 60nm 处比较接近  $\text{SiO}_2$ ，而在 70nm 处比较接近 SiC。由此可以看出，低值氧化物的过渡层厚度超过了 10nm，所以热氧化的  $\text{SiO}_2$  薄膜对紫外光吸收的影响不可以忽略不计。

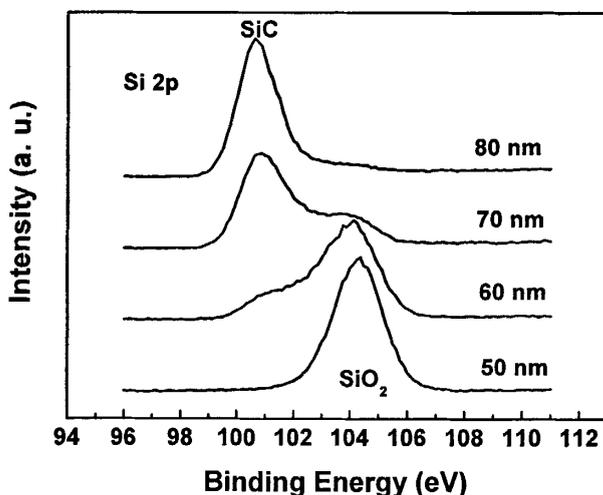


图 5-24 不同溅射深度下， $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面附近 Si2p 的光电子能谱

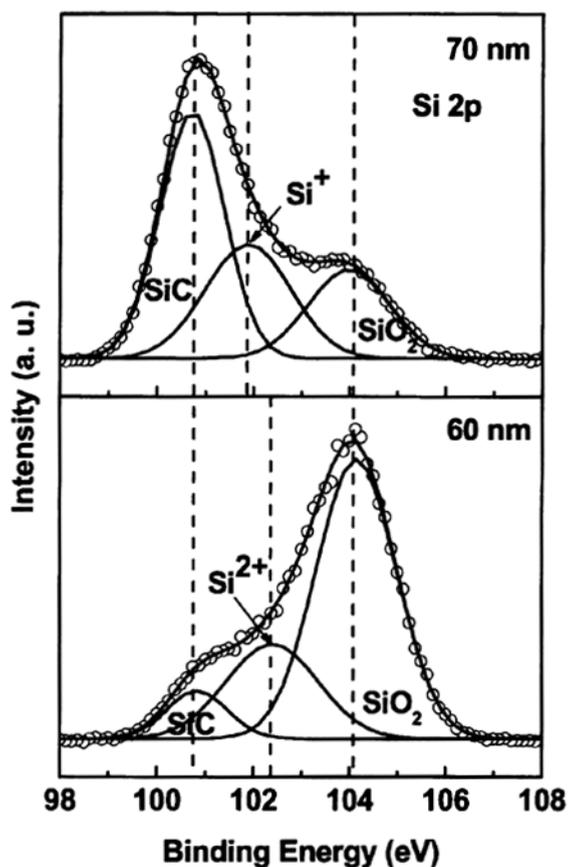


图 5-25 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 界面 Si2p 的曲线拟合图

### 5. 表面散射

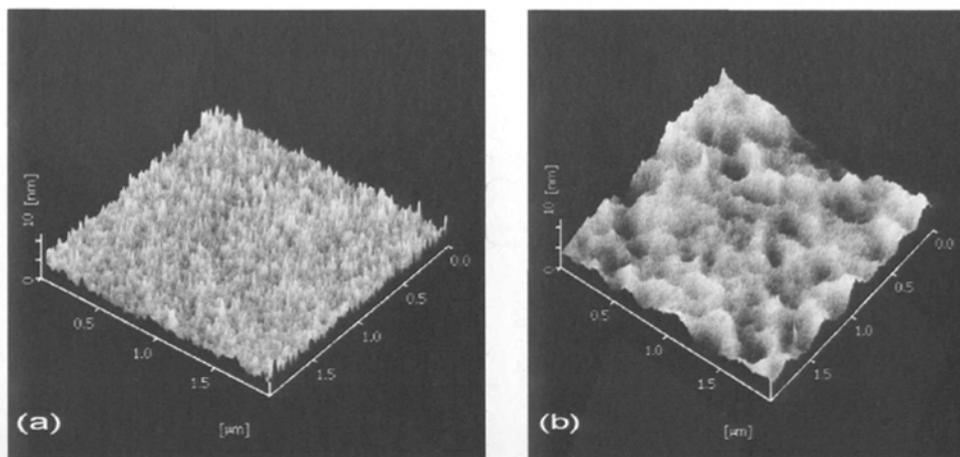


图 5-26 电子束蒸发的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜与热氧化的 SiO<sub>2</sub> 膜表面的原子力显微图

与薄膜吸收一样，表面散射也是一种光学损耗。描述表面散射的两个重要参量分别是均方根粗糙度和相关长度<sup>[26]</sup>。均方根粗糙度表示在垂直方向上偏离平均高度的不规则程度，在很大程度上决定了粗糙表面的散射大小；相关长度则是水平方向上不规则峰平均间距的量度，它决定了散射光的角度分布。通过对  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的光敏面进行原子力学显微镜 (AFM) 扫描，得到如图 5-26 所示的表面形貌。可以看出，电子束蒸发的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜表面比较平整，测得其均方根粗糙度大小为 0.95nm，而热氧化的  $\text{SiO}_2$  膜表面较为粗糙，测得其均方根粗糙度为 1.22nm。因此， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器的表面散射损耗比  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件要低，这也是其量子效率较高的一个原因。

## § 5.5 本章总结

在优化设计和淀积 4H-SiC 基  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的基础上，将  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜作为减反射膜和钝化层应用到 4H-SiC 基 MSM 紫外探测器上。通过测试发现：

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器光电流是  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的两倍，在 10V 偏压下，电流值为 10nA，且达到低压饱和。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器暗电流与  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件相比较，但小于文献报道的数值。在抑制暗电流方面， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件需要进一步改进。

(3) 在 20V 的偏压下， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器的响应度为  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的两倍，其峰值位于 290nm 处，大小为 0.12A/W。在 240-290nm 波段， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的响应谱与反射谱吻合得较好。

(4) 经过计算， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器的内外量子效率也均大于  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的两倍，峰值在 280nm 处，分别为 50%和 77%。这是目前量子效率最高的 4H-SiC 基 MSM 探测器。主要原因是  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率低，透光性好，表面散射小，在  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面处无低值 Si 氧化物，界面态较少。

## 参考文献

- [1] 史常忻.金属—半导体—金属光电探测器 [M].上海交通大学出版社, 2000: 12-15.
- [2] T. Sugeta, T. Urisu, S. Sakata, et al. Metal-Semiconductor-Metal Photodetector for High-Speed Optoelectronic Circuits [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 1980, Vol.19(Supplement 19-1): 459-464.
- [3] S. M. Sze, and K. K. Ng. Physics of Semiconductor Devices, Third Edition [M]. John Wiley & Sons Inc. Press, 2007: 714.
- [4] S. M. Sze, D. J. Coleman, Jr., et al. Current transport in metal-semiconductor-metal (MSM) structures [J]. Solid-State Electronics, 1971, Vol.14(12): 1209-1218.
- [5] K. Nakajima, T. Iida, K. Sugimoto, et al. Properties and design theory of ultrafast GaAs metal-semiconductor-metal photodetector with symmetrical Schottky contacts [J]. IEEE Transaction on Electron Devices, 1990, Vol.37(1): 31-35.
- [6] F. Zhang, W. F. Yang, H. L. Huang, et al. High-performance 4H-SiC based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films [J]. Applied Physics Letters, 2008, Vol.92(25): 251102.
- [7] 厦门大学物理系半导体物理教研室编.半导体器件工艺原理 [M].人民教育出版社, 1977: 54-55.
- [8] X. P. Chen, H. L. Zhu, J. F. Cai, et al. High-performance 4H-SiC-based ultraviolet p-i-n photodetector [J]. Journal of Applied Physics, 2007, Vol.102(2): 024505.
- [9] F. Zhang, H. L. Zhu, W. F. Yang, et al.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films prepared by electron-beam evaporation as UV antireflection coatings on 4H-SiC [J]. Applied Surface Science, 2008, Vol.254(10): 3045-3048.
- [10] 施敏著, 赵鹤鸣等译. 半导体器件物理与工艺 [M]. 苏州大学出版社, 2002: 391-404.
- [11] Michael Quirk and Julian Serda 著, 韩郑生等译. 半导体制造技术 [M]. 电子工业出版社, 2004: 314-316.
- [12] 杨伟峰.一维阵列的 MSM 4H-SiC 紫外光电探测器的研制 [D].厦门: 厦门大学, 2005: 48-51.
- [13] 陈厦平.p-i-n 结构 4H-SiC 紫外光电二极管单管及一维阵列的研制 [D].厦门: 厦门大学, 2007: 62-63.
- [14] 梁鹿亭.半导体器件表面钝化技术 [M].科学出版社, 1979: 153-154; 468-472.
- [15] 陈颖. 基于虚拟仪器架构的紫外光电探测器自动化测试与分析系统 [D]. 厦门:厦门大学, 2007:

22-24.

- [16] A. Sciuto, F. Roccaforte, S. Di Franco, et al. Photocurrent gain in 4H-SiC interdigit Schottky UV detectors with a thermally grown oxide layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, Vol.90(22): -.
- [17] X. Guo, A. Beck, B. Yang, et al. Low dark current 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *Electronics Letters*, 2003, Vol.39(23): 1673-1674.
- [18] X. Y. Guo, A. L. Beck, X. W. Li, et al. Study of reverse dark current in 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2005, Vol.41(4): 562-567.
- [19] S. G. Sridhara, R. P. Devaty, and W. J. Choyke. Absorption coefficient of 4H silicon carbide from 3900 to 3250 angstrom [J]. *Journal of Applied Physics*, 1998, Vol.84(5): 2963-2964.
- [20] B. K. Ng, J. P. R. David, R. C. Tozer, et al. Performance of thin 4H-SiC UV avalanche photodiodes [J]. *IEE Proceedings-Optoelectronics*, 2003, Vol.150(2): 187-190.
- [21] F. Amy, P. Soukiassian, Y. K. Hwu, et al. Si-rich 6H- and 4H-SiC(0001) 3x3 surface oxidation and initial SiO<sub>2</sub>/SiC interface formation from 25 to 650 degrees C [J]. *Physical Review B*, 2002, Vol.65(16): 165323.
- [22] C. Virojanadara, and L. I. Johansson. Photoemission study of Si-rich 4H-SiC surfaces and initial SiO<sub>2</sub>/SiC interface formation [J]. *Physical Review B*, 2005, Vol.71(19): 195335.
- [23] M. Schurmann, S. Dreiner, U. Berges, et al. Structure of the interface between ultrathin SiO<sub>2</sub> films and 4H-SiC(0001) [J]. *Physical Review B*, 2006, Vol.74(3): 035309.
- [24] F. Yan, X. B. Xin, S. Aslam, et al. 4H-SiC UV photo detectors with large area and very high specific detectivity [J]. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2004, Vol.40(9): 1315-1320.
- [25] F. Zhang, W. F. Yang, A. S. Pang, et al. Annealing effects on the optical and structural properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> films as UV antireflection coatings on 4H-SiC substrates [J]. *Applied Surface Science*, 2008, Vol.254(20): 6410-6415.
- [26] 唐晋发, 顾培夫, 刘旭等. 现代光学薄膜技术 [M]. 浙江大学出版社, 2006: 325-330.

## 第六章 4H-SiC 基紫外减反射膜的应用之二

### ——具有 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 减反射膜的 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管

根据第五章的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器性能测试发现, 器件的光电流, 响应度和量子效率与传统的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器相比, 都有很大程度的提高。然而, 暗电流较大是该器件的一个较大的不足, 因此在保持  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜原有优点的基础上, 克服暗电流较大的缺点十分重要。

由于热氧化的  $\text{SiO}_2$  对暗电流有很好的抑制作用, 因此本章将介绍先热氧化 4H-SiC 晶片, 再用电子束蒸发工艺淀积  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜到氧化层上的方法制备 4H-SiC 基减反射膜。 $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜以及两种  $\text{SiO}_2$  薄膜的总厚度均与前述的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜一致, 然后将此  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜应用到 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管上检验器件的特性。

本章将从 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管的基本原理出发, 结合器件的制备工艺以及  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的应用, 检测并讨论  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  p-i-n 光电二极管的性能, 同时与传统热氧化的  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  p-i-n 器件相比较, 为提高 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管的性能提供重要的参考。

### § 6.1 p-i-n 紫外光电二极管的工作原理与器件结构

p-i-n 结构光电二极管是光电探测器家族中最常用的器件之一, 是 p-n 结光电二极管的优化和发展<sup>[1]</sup>。它们工作的基本原理相同: 当这两种光电二极管受到紫外光照射时, 如果光子的能量等于或大于半导体材料的禁带宽度, 那么光子就会被该材料吸收, 从而导致价带电子跃迁到导带, 产生电子-空穴对。位于耗尽区以及一个扩散长度内的电子-空穴对会被内建电场分离并向相反方向漂移, 使得耗尽区两侧产生电势差。此时, 如果将二极管两极与外电路接通, 会产生电流, 称为光生电流<sup>[2]</sup>。

为了提高 p-n 结紫外光电二极管的量子效率, 通常是在二极管两极加上反偏电压以增加耗尽层厚度, 收集更多的电子-空穴对。可是这种方法增加的厚度十分有限, 并且反偏电压加的过高容易导致器件被击穿。因此, 从器件结构出发, 在 p 区与 n 区之间加入一个本征的 i 层来增加耗尽层厚度, 成为提高器件性能的另一种方法, 此即 p-i-n 结构

紫外光电二极管，其结构如图 6-1 所示。首先在重掺杂的 n 型衬底上生长一层较厚的本征 i 层（或轻掺杂层），然后再生长一层很薄的 p 型层（有时是通过在本征 i 层上扩散或者离子注入得到 p 层）。为了抑制暗电流，通常在器件表面先生长一层钝化层<sup>[3,4]</sup>，然后通过光刻、腐蚀打开光敏面窗口，再镀上减反射膜<sup>[5]</sup>以提高器件的量子效率。p 层和 n 层与电极的欧姆接触一般是通过退火得到的。

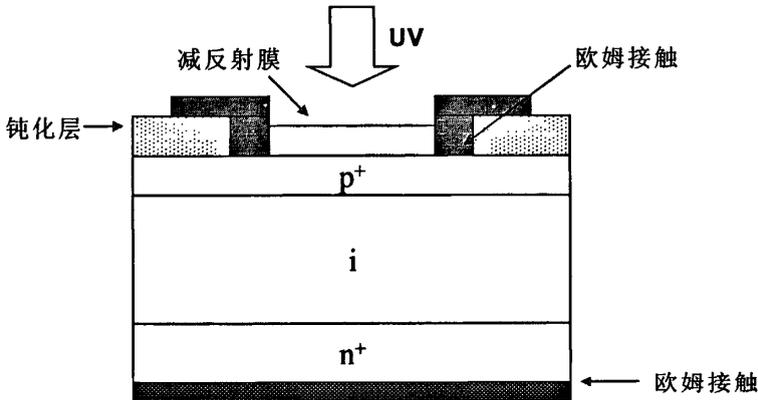


图 6-1 p-i-n 紫外光电二极管截面图

## § 6.2 p-i-n 紫外光电二极管性能参数的理论分析

### § 6.2.1 暗电流

一般来说，p-i-n 探测器的暗电流  $I_d$  由表面电流  $I_{surf}$  和体内电流  $I_{in}$  两部分所组成，即  $I_d = I_{surf} + I_{in}$ 。其中表面电流  $I_{surf}$  是由于表面复合和器件表面物理特性不完善（缺陷及污染）所致，而体内电流  $I_{in}$  则由材料和器件结构所决定。对于精心设计并经过严格工艺制备的 p-i-n 探测器，其表面漏电流的影响可大大降低。对于体内电流而言，在偏压较低时，主要是产生-复合电流  $I_{gr}$  和扩散电流  $I_{diff}$ ；当电场足够高时，暗电流大小将由隧穿电流  $I_{tun}$  或雪崩过程决定<sup>[6]</sup>。下面将对暗电流的几个主要分量分别进行讨论：

#### 1. 表面电流 $I_{surf}$

表面暗电流是由于表面复合和器件表面物理特性不完善（缺陷及污染）所致。通常可表示为<sup>[7]</sup>：

$$I_{surf} = Aqn_i S_0 / 2 \tag{6-1}$$

其中,  $A$  为 p-n 结面积,  $q$  是电子电荷,  $n_i$  为本征载流子浓度,  $S_0 = \sigma_n v_{th} N_{st}$  为表面复合速度, 这里的  $\sigma_n$  为电子表面俘获界面,  $v_{th}$  为载流子运动速度,  $N_{st}$  为表面区域内单位面积的复合中心浓度, 它与介质膜的界面态密度密切相关, 界面态密度越小, 表面暗电流也越小。

### 2. 产生-复合电流 $I_{gr}$

产生-复合电流是探测器耗尽区内电子-空穴对的产生和复合而形成的电流, 可近似表示为<sup>[8]</sup>:

$$I_{gr} = \frac{qn_i AW}{\tau_{eff}} (e^{qV_R/2kT} - 1) \quad (6-2)$$

其中,  $A$  是光敏面积,  $W$  是耗尽区厚度,  $\tau_{eff}$  是载流子有效寿命,  $V_R$  是外加电压,  $k$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是异质结的温度,  $n_i$  是本征载流子浓度, 可表示为<sup>[9]</sup>

$$n_i = (N_C N_V)^{1/2} \exp\left(-\frac{E_C - E_V}{2kT}\right) \quad (6-3)$$

这里,  $N_C$  和  $N_V$  分别表示价带和导带的有效态密度,  $E_V$  和  $E_C$  分别表示价带顶能级和导带底能级。

### 3. 扩散电流 $I_{diff}$

扩散电流起源于耗尽区四周的非耗尽层 (p 区和 n 区) 热激发的少数载流子向耗尽区扩散, 电流大小可表示为<sup>[10]</sup>

$$I_{diff} = I_s (e^{qV_R/kT} - 1) \quad (6-4)$$

其中,  $I_s$  是饱和电流, 可表示为

$$I_s = qn_i^2 \left( \sqrt{\frac{D_n}{\tau_n}} \frac{A_p}{N_A} + \sqrt{\frac{D_p}{\tau_p}} \frac{A_n}{N_D} \right) \quad (6-5)$$

式中,  $D_n$ 、 $D_p$  分别是 p 区、n 区少子的扩散系数,  $\tau_n$ 、 $\tau_p$  分别是少子的扩散寿命,  $A_p$ 、 $A_n$  分别是 p 型、n 型材料耗尽区边界的面积,  $N_A$ 、 $N_D$  分别是 p 区、n 区的掺杂浓度。

#### 4. 隧穿电流 $I_{tun}$

当反向偏压增大到一定程度，但还没有达到雪崩击穿时，隧穿电流  $I_{tun}$  是暗电流的主要形式，可以表示为<sup>[11,12]</sup>：

$$I_{tun} = A\gamma C_1 V_R^{3/2} e^{-(C_2/V_R^{1/2})} \quad (6-6)$$

$$C_1 = \frac{q^{7/2}}{2\pi^3 \hbar^2} \left( \frac{m_r N_A}{\varepsilon E_g} \right)^{1/2} \quad (6-7)$$

$$C_2 = \frac{\pi E_g^{3/2}}{4q\hbar} \left( \frac{m_r \varepsilon}{qN_A} \right)^{1/2} \quad (6-8)$$

其中， $m_r$  是载流子的有效质量， $\varepsilon$  是半导体材料的介电常数， $E_g$  是禁带宽度，因子  $\gamma$  与隧穿载流子的初始和终止状态有关。由于  $E_g$  随温度变化很小，所以隧穿电流  $I_{tun}$  对温度的敏感程度远小于产生-复合电流  $I_{gr}$  和扩散电流  $I_{diff}$ 。

#### § 6.2.2 光电流<sup>[1]</sup>

图 6-2 为 p-i-n 结构紫外光电二极管工作原理图。经过分析可知，通过反偏耗尽层的总光电流密度由漂移电流和扩散电流两部分组成<sup>[13]</sup>：

$$J_{tot} = J_{dr} + J_{diff} \quad (6-9)$$

式中， $J_{dr}$  是耗尽区内载流子的漂移电流密度， $J_{diff}$  是耗尽区外的光生载流子扩散到耗尽区内形成的扩散电流密度。其中  $J_{dr}$  可以通过对电子-空穴对产生率  $G(x) = \Phi_0 \alpha e^{-\alpha x}$  进行积分得到：

$$J_{dr} = -q \int_0^w G(x) dx = q\Phi_0(1 - e^{-\alpha w}) \quad (6-10)$$

其中  $\alpha$  为半导体材料的吸收系数， $w$  为耗尽层厚度， $\Phi_0$  为单位面积的入射光通量，用  $P_{opt}(1-R)/Ah\nu$  表示，其中  $P_{opt}$  为入射光功率， $R$  为反射率， $A$  为光敏面积。同时， $J_{diff}$  可通过求解一维扩散方程得到：

$$J_{diff} = q\Phi_0 \frac{\alpha L_p}{1 + \alpha L_p} e^{-\alpha w} + qP_{n0} \frac{D_p}{L_p} \quad (6-11)$$

式中  $D_p$  为半导体内少数载流子（空穴）扩散系数， $L_p = \sqrt{D_p \tau_p}$ ， $\tau_p$  为过剩载流子寿命， $P_{n0}$  为平衡空穴密度。因此总电流密度为：

$$J_{tot} = q\Phi_0 \left(1 - \frac{e^{-\alpha w}}{1 + \alpha L_p}\right) + qp_{n0} \frac{D_p}{L_p} \quad (6-12)$$

一般情况下，式中第二项的值是很小的，所以光电流密度正比于光通量。根据量子效率  $\eta$  的定义，即：每个入射光子产生的电子-空穴对数目<sup>[1,14]</sup>，可求得：

$$\eta = \frac{J_{tot} / q}{P_{opt} / Ah\nu} = (1 - R) \left(1 - \frac{e^{-\alpha w}}{1 + \alpha L_p}\right) \quad (6-13)$$

因此为了得到高的量子效率，要求耗尽层厚度  $w$  尽量大于  $1/\alpha$ ，并且反射率  $R$  足够低。因此，我们在 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管的光敏面上镀制  $Al_2O_3/SiO_2$  减反射膜，以提高器件的量子效率。

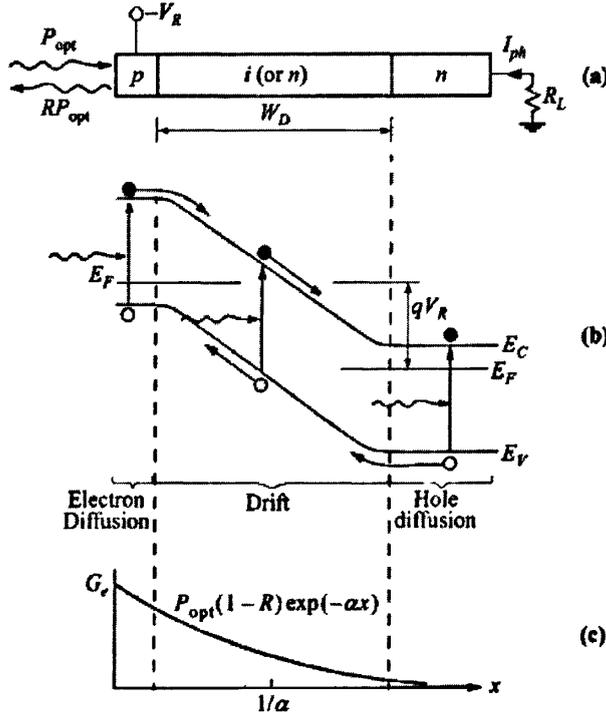


图 6-2 p-i-n 紫外光电二极管的工作原理 (a) 截面图，(b) 偏压下的能带图，(c) 载流子产生的特性。

### § 6.2.3 量子效率和响应度

量子效率和响应度是表征探测器将光信号转换为电信号能力的重要参量。根据式(6-13)，量子效率也可以表示为：

$$\eta = \frac{I_p / q}{P_{opt} / h\nu} \quad (6-14)$$

其中， $I_p$  为光电流。对于 p-i-n 紫外光电二极管，同 MSM 紫外探测器一样，响应度仍可表示为：

$$R = \frac{I_p}{P_{opt}} = \frac{\eta q}{h\nu} = \eta \frac{\lambda}{1.24} \quad (6-15)$$

式中， $\lambda$  是入射光波长，单位为  $\mu m$ ，此时，响应度  $R$  的单位是 A/W。

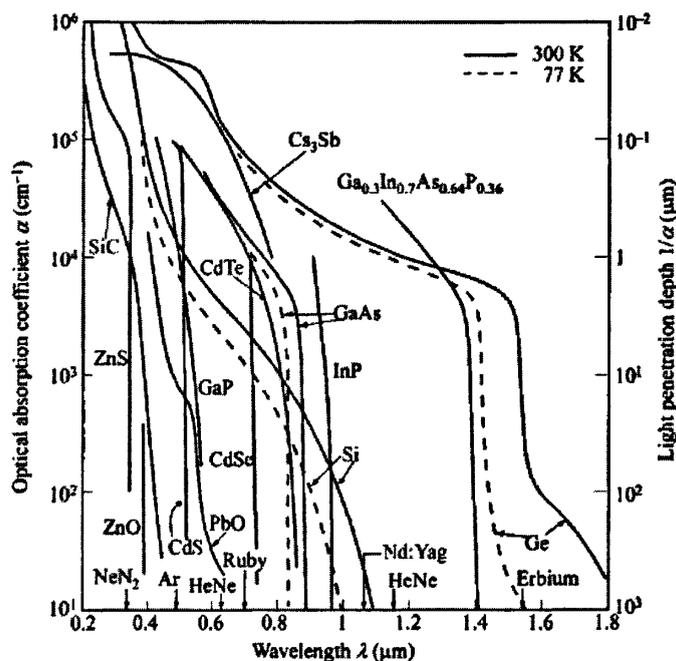


图 6-3 各种半导体材料的吸收系数

决定量子效率的关键因素之一是吸收系数，图 6-3 给出了用于制备光电探测器的各种半导体材料的实测本征吸收系数  $\alpha$  [15]。实线表示 300K 温度下的情况，虚线表示 77K 温度下的情况。吸收系数  $\alpha$  与波长有强烈的依赖关系，对于给定的半导体，能够产生可

观光电流的波段受到限制。长波截止波长  $\lambda_c$  由半导体禁带宽度决定<sup>[1]</sup>:  $\lambda_c = 1.24 / E_g$ 。如果波长长于  $\lambda_c$ ,  $\alpha$  值很小, 不能产生可观的带间跃迁, 不足以引起可观的光吸收。反之, 如果波长过短,  $\alpha$  值很大, 入射光子在材料表面附近就被吸收, 所产生的光生载流子在耗尽区收集以前就已经复合了, 造成光电响应的短波截止。因此, 每种半导体材料都有一个固定的探测波段。

对于实际的探测器而言, 由于光敏面的反射, 使得入射光功率  $P_{opt}$  进入半导体内  $x$  后, 被半导体实际吸收的光功率为<sup>[2]</sup>:

$$P(x) = P_0(1-r)(1-e^{-\alpha x}) \quad (6-16)$$

其中,  $r$  为探测器表面的反射率。假设入射光子全部被耗尽层吸收并产生光生载流子, 在  $p$  区和  $n$  区的吸收可以忽略 (此意味着器件内量子效率为 100%), 即

$$\eta_i = \frac{I_p / q}{P / hv} = \frac{I_p / q}{P_0(1-r)(1-e^{-\alpha x}) / hv} = 100\% \quad (6-17)$$

则对于耗尽层厚度为  $d$  的  $p$ - $i$ - $n$  探测器, 其最大响应度可表示为

$$R = \frac{I_p}{P_0} = (1-r)(1-e^{-\alpha d}) \frac{q}{hv} = (1-r)(1-e^{-\alpha d}) \frac{\lambda}{1.24} \quad (6-18)$$

式中,  $\lambda$  仍然取  $\mu\text{m}$ ,  $R$  单位是  $\text{A/W}$ 。从式 (6-18) 可以看出, 如果想得到最大响应度, 耗尽层厚度要足够厚而能完全吸收入射的光子, 这点在材料设计时可以满足; 器件的表面反射率要尽量小, 这就需要镀制高质量的减反射膜。

#### § 6.2.4 响应速度<sup>[1]</sup>

响应速度同时受到三个因素的共同限制: (1) 耗尽区内的载流子迁移时间; (2) 耗尽区外载流子的扩散; (3) 耗尽区的电容。耗尽区外产生的载流子必须扩散到结, 从而导致很大的时间延迟。为了尽量减小这种扩散效应, 结必须非常接近于器件表面。这样如果耗尽区足够宽, 大多数光子将被吸收。如果偏压足够大, 载流子将以饱和速度迁移。然而耗尽区也不能太宽, 否则渡越时间作用会限制频率响应。但也不能太薄, 否则过大的电容将导致产生很大的  $RC$  时间常数。优化折中的选择是, 使耗尽层的渡越时间是调制周期的一半。例如, 调制周期是  $10\text{GHz}$ ,  $\text{Si}$  材料 (饱和迁移速率为  $10^7\text{cm/s}$ ) 优化的耗尽层厚度大约为  $5\mu\text{m}$ 。

### § 6.2.5 噪声等效功率 (NEP) 和归一化探测率 $D^*$

所谓噪声等效功率 (NEP) 定义为单位信噪比 (SNR) 时的信号光功率  $P_s$ ，它是探测器所能探测到的最小光信号功率。可表示为<sup>[16]</sup>：

$$NEP = P_s / SNR \quad (6-19)$$

信噪比可以是电流信噪比  $i_s / i_n$ ，也可以是电压信噪比  $u_s / u_n$ 。噪声等效功率越小，说明探测器的探测能力越强。为了符合习惯，定义探测率  $D$  为噪声等效功率的倒数<sup>[16,17]</sup>，表示为

$$D = 1 / NEP \quad (6-20)$$

然而在实际中发现，“探测率  $D$  越大的探测器其探测能力越高”的论断并不严密。主要是因为探测器的光敏面积  $A$  和测量带宽  $\Delta f$  对探测率  $D$  影响很大。由于探测器的噪声功率与  $A$  和  $\Delta f$  成正比，所以， $D$  与  $(A\Delta f)^{1/2}$  成反比，为了消除这一影响，将探测率  $D$  归一化，得到

$$D^* = (A\Delta f)^{1/2} / NEP = D(A\Delta f)^{1/2} \text{ cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}/\text{W} \quad (6-21)$$

称为归一化探测率  $D^*$ 。则严密的结论是， $D^*$  越大的探测器其探测能力越高。考虑到光谱响应特性，一般归一化探测率  $D^*$  对应固定的响应波长，光辐射调制频率及测量带宽。

## § 6.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外光电二极管的制备及关键工艺

### § 6.3.1 晶片材料参数

p <sup>+</sup> 250 nm, 1.6×10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup>
n <sup>-</sup> 200 nm, 5×10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup>
n 105 nm, 1.8×10 <sup>18</sup> cm <sup>-3</sup>
n <sup>-</sup> 2000 nm, 5×10 <sup>15</sup> cm <sup>-3</sup>
n <sup>+</sup> substrate

图 6-4 用于制备 p-i-n 紫外光电二极管的 4H-SiC 材料结构

4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管采用如图 6-4 所示的掺杂结构材料作为基底。为了便于比较,我们将  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层膜和  $\text{SiO}_2$  单层膜制备到相同的 4H-SiC 基 p-i-n 探测器上。下面将介绍具体的制备工艺流程。

### § 6.3.2 器件制备流程

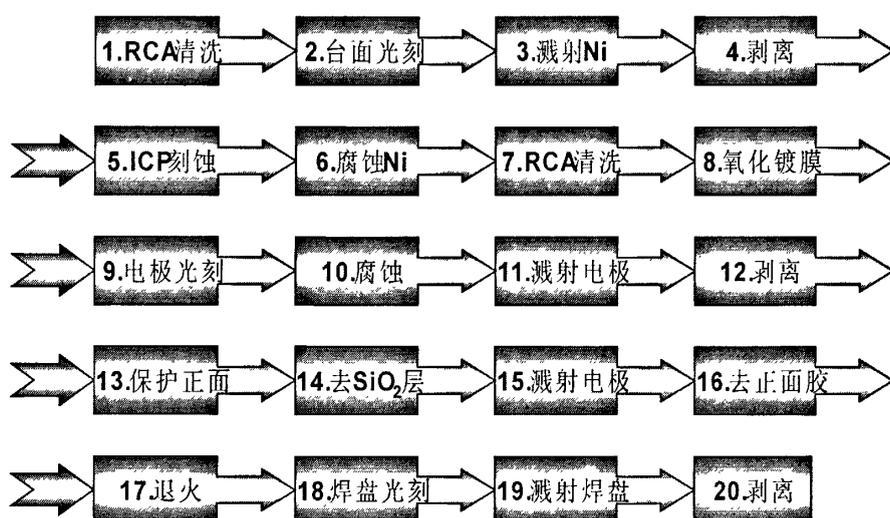


图 6-5  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  p-i-n 紫外光电二极管的制备工艺流程图

图 6-5 给出  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  p-i-n 紫外光电二极管的制备工艺流程,具体步骤如下:(1)对两个 4H-SiC 基片做严格的标准清洗;(2)通过光刻(光刻版图如图 6-6 (a) 所示)、溅射金属 Ni、金属剥离和 ICP 干法刻蚀以及金属腐蚀,制备出器件的隔离台面;(3)基片经过再次标准清洗后,进行热氧化生长  $\text{SiO}_2$  膜,厚度约为 40nm 左右。(4)选择其中一个基片用电子束蒸发工艺淀积  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜,厚度分别为 42 和 48nm,这样保证  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的厚度与设计值一致。(5)经过光刻(光刻版图如图 6-6 (b) 所示)、湿法腐蚀、溅射 Ti/Al/Au、剥离,制备 p 型电极;(6)芯片正面甩胶保护,腐蚀背面  $\text{SiO}_2$  层,然后在背面溅射 Ni/Au,制备 n 型电极;(7)去掉芯片正面的保护胶后,进行 950℃ 的高温退火,使金属电极与 4H-SiC 基底形成良好的欧姆接触;(8)最后通过光刻(光刻版图如图 6-6 (c) 所示)、溅射 Ti/Au、剥离,制备焊盘。经过以上步骤, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  p-i-n 紫外光电二极管就制备完成了。制备完成的器件的结构图和平面图分别如图 6-7 和 6-8 所示。从图 6-8 可以看出, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  p-i-n 紫外光电二极管的光敏面颜色同第五章 MSM 探测器的相同,表明两种  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的厚度相同。对于单层热氧化的  $\text{SiO}_2$  膜,也存在相同的现象。

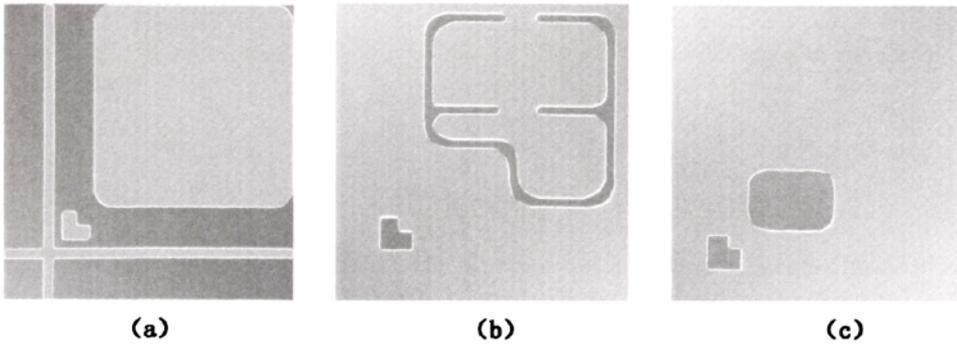


图 6-6 p-i-n 器件光刻的掩模版 (a) 隔离器件的台面版图, (b) p 型电极版图, (c) 焊盘版图

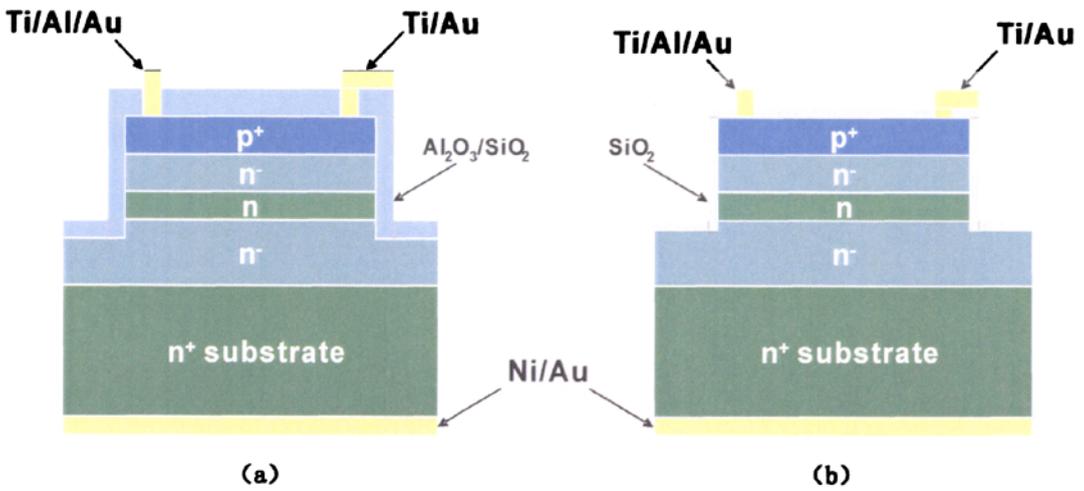


图 6-7 4H-SiC 基 p-i-n 器件的结构图 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和 (b)  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件

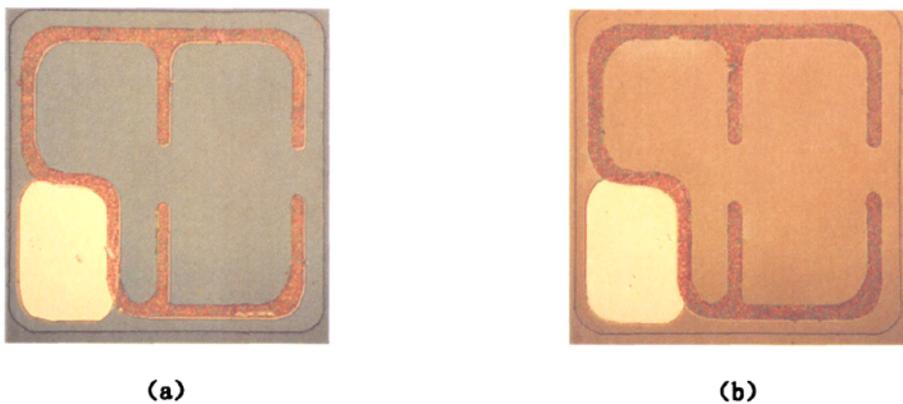


图 6-8 4H-SiC 基 p-i-n 器件的平面图 (a)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和 (b)  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件

### § 6.3.3 关键工艺探究

#### 1. 等离子体刻蚀

由于 4H-SiC 化学稳定性很好, 很难被酸或碱腐蚀, 因此, 对于 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电探测器的制备, 高速低温低损伤的等离子体刻蚀工艺是必不可少的技术环节。等离子体刻蚀是利用低压气体产生的等离子体, 通过物理或化学作用, 或者是物理和化学共同作用将固态材料去除<sup>[5]</sup>。与通常的湿法腐蚀相比, 等离子体刻蚀具有以下优点<sup>[18]</sup>:

(1) 刻蚀是各向异性, 具有非常好的侧壁剖面控制, (2) 具有很好的临界尺寸控制, (3) 光刻胶脱落或粘附问题较小, (4) 刻蚀均匀性好, (5) 可以刻蚀一些不容易被腐蚀液腐蚀的材料 (如 SiC)。刻蚀工艺的具体步骤如图 6-9 所示<sup>[18]</sup>: 刻蚀气体进入反应腔后, 经过辉光放电产生等离子体, 等离子体在偏压作用下加速, 轰击未被光刻胶保护的材料表面 (物理作用), 或者吸附在材料表面并产生化学反应 (化学作用), 产生挥发性化合物 (副产物), 这些副产物离开材料表面回到等离子体气流中, 接着被抽气泵抽出。

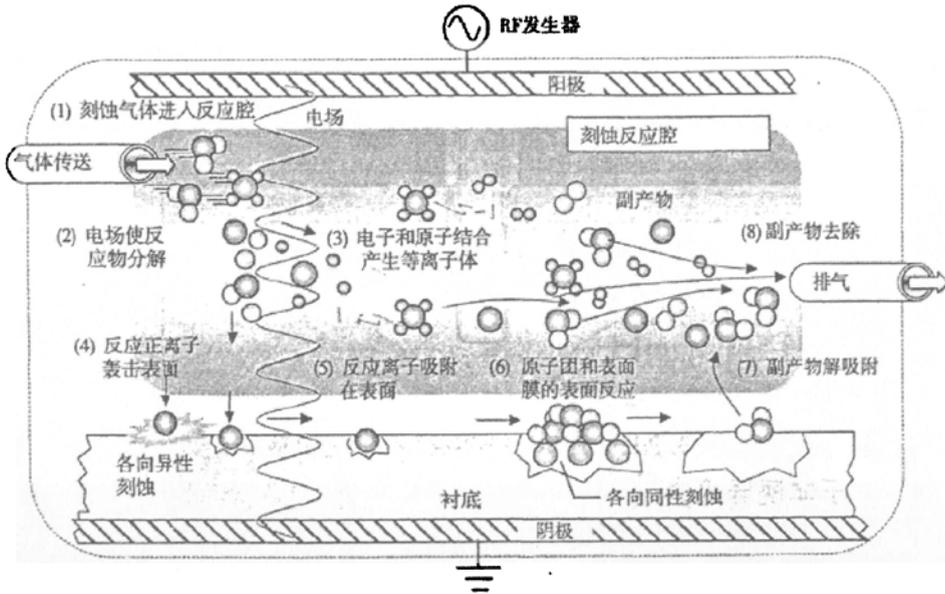


图 6-9 等离子体刻蚀的机理过程图

在 SiC 电子器件制备过程中, 通常采用的等离子体刻蚀有: 电感耦合等离子体刻蚀 (ICP)<sup>[19]</sup>、电子回旋共振等离子体刻蚀 (ECR)<sup>[20]</sup> 以及反应离子刻蚀 (RIE)<sup>[21]</sup> 等。其中, ICP 刻蚀可以提供较高的等离子体密度以及独立的衬底偏压源控制, 因此可以在较低的衬底偏压下获得较高的刻蚀速率, 而且刻蚀的表面损伤较低。此外, ICP 刻蚀还

具有结构简单、外形小、操作简便、便于控制、适合大面积基片刻蚀等一系列优点，因此在 SiC 器件制备中得到了广泛应用。本实验小组对 4H-SiC 材料的 ICP 刻蚀工艺也做了相关研究<sup>[22]</sup>。

## 2. p 型和 n 型欧姆接触电极的制备

制备良好的 p 型和 n 型欧姆接触电极，是成功制备 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电探测器的必要条件。目前，4H-SiC 的 n 型欧姆接触问题已经解决，通常是采用金属 Ni 淀积在 n 型 4H-SiC 表面，在 900~1000℃ 的高温下退火。在此温度下，Ni 与 4H-SiC 反应生成 Ni<sub>2</sub>Si 化合物<sup>[23]</sup>，这种化合物对 n 型欧姆接触的形成起到重要作用。与 n 型欧姆接触相比，p 型欧姆接触的制备一直是 4H-SiC 器件制备的难点之一，涉及的技术条件很多：金属的选择、淀积方法、退火温度以及退火气氛等等。主要的难点有两个：（1）4H-SiC 很难形成 p 型的重掺杂材料。通常 p 型 4H-SiC 所用的掺杂元素是 Al 和 B。对于 Al 离子的注入，经过高温退火后，被激活的离子只有 1% 左右。对于 B，离化率也只有 2%<sup>[24]</sup>。载流子浓度过低限制了隧道效应所需耗尽层的形成，使得载流子很难通过隧道效应穿过势垒形成电流。因此，由于 p 型 4H-SiC 材料的离子激活率低，故很难形成高质量的欧姆接触。（2）缺少功函数足够高的金属。根据金属-半导体界面的电流输运机理<sup>[25]</sup>，影响欧姆接触形成的主要原因之一是界面能级势垒。当金属功函数大于 4H-SiC 的功函数时可以形成欧姆接触。4H-SiC 的禁带宽度为 3.26eV，电子亲和能约为 4.0 eV<sup>[25]</sup>，则 p 型重掺杂的 4H-SiC 功函数大于 5.62 eV。目前金属功函数最高的 Pt 也只有 5.36 eV<sup>[9]</sup>左右。故很难找到符合 p 型 4H-SiC 欧姆接触条件的金属。所以为了形成高质量的 4H-SiC p 型欧姆接触，必须通过尽量增大掺杂浓度和高温退火的方法来降低肖特基势垒<sup>[24]</sup>。

在本实验中，4H-SiC 样品 p<sup>+</sup>外延层的掺杂浓度为  $1.6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ，满足 4H-SiC p 型欧姆接触所需要的重掺杂要求。目前国际上主要选择 Al 或者 Al 和其他金属组成的多层金属作为 4H-SiC p 型欧姆接触的金属<sup>[26-28]</sup>。所以本实验采用 Ti/Al/Au 作为 p 型金属电极。p 型和 n 型金属电极均采用磁控溅射的淀积方法，其中 p 型电极选用的金属及厚度是 Ti (120nm) /Al (60nm) /Au (85nm)，n 型电极选用的金属及厚度是 Ni (300 nm) /Au (300 nm)。有论文报道<sup>[29]</sup>，当退火温度在 700 °C 以上时，可以形成较好的欧姆接触。同时根据上述 n 型欧姆接触的形成温度 (900~1000 °C)，故实验中采用 950 °C 的退火温度。为了保证金属在退火过程中不被氧化，我们选用氩气作为保护气体进行退火。退火时间为 12min。退火之后的 p 型金属电极如图 6-8 所示。

## § 6.4 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外光电二极管的性能测试与分析

### § 6.4.1 测试原理与方法

4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管的测量仪器、原理和方法与第五章 MSM 紫外探测器相同，这里不再重复。下面将着重介绍和讨论 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 和 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 两种 p-i-n 紫外光电二极管的测试结果。

### § 6.4.2 测试结果与讨论

#### 1. 暗电流与击穿电压

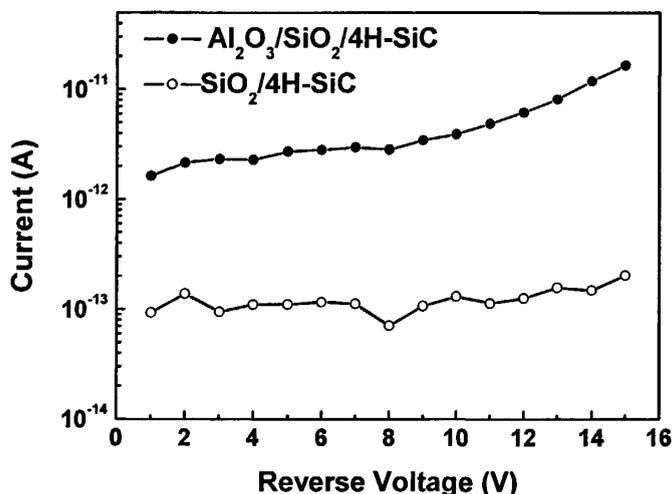


图 6-10 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 与 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外探测器的暗电流特性

图 6-10 给出了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 与 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外光电二极管的暗电流特性图。从图中可以看出，前者的暗电流为 pA 量级，且随偏压的增加明显。而后者的暗电流比前者小一个数量级，为 0.1pA 左右，随偏压增加基本保持不变。这与我们设想的结果完全相反：这里的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 减反射膜，是先热氧化的方法生长一层 SiO<sub>2</sub>，然后再用电子束蒸发的方法淀积 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 薄膜，理论上应该比单层热生长的 SiO<sub>2</sub> 钝化效果更好，但是结果却恰恰相反。可能的原因有以下两种：（1）我们采用湿法腐蚀的方法腐蚀这两种薄膜，由于电子束蒸发的 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 膜与热氧化的 SiO<sub>2</sub> 膜的腐蚀速率相差

10 倍，因此，腐蚀的时候很容易造成薄膜的侧壁钻蚀<sup>[30]</sup>，损伤钝化层，使得器件的暗电流增大。(2) 4H-SiC p-i-n 器件欧姆接触的形成需要 950℃ 的高温退火，从第四章 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜退火的性质变化可以了解到，950℃ 退火后，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜界面有互扩散现象，并且有铝硅酸盐形成，这势必会对器件的钝化造成影响，致使暗电流增大。

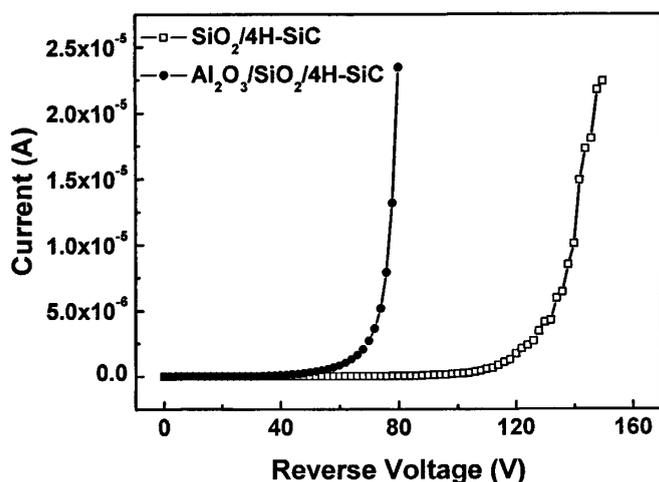


图 6-11 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 与 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外探测器的反向击穿特性

为了进一步了解这两种钝化层对器件性能的影响，我们对 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 与 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外光电二极管做了反向击穿特性测试，如图 6-11 所示。由图可知，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件在 70V 左右被击穿，而 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件要到 140V 才会被击穿，后者的击穿电压是前者的两倍！从前面分析可以发现，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的击穿并非本征击穿，而是钝化层损伤造成漏电流过大而引起的边缘击穿。SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的击穿电压与文献报道<sup>[3]</sup>的相符，应当属于本征击穿。为了避免钝化层侧壁钻蚀而造成漏电流过大的影响，考虑以后采用干法刻蚀的方法代替湿法腐蚀，以尽量避免侧壁钻蚀。

## 2. 光电流

图 6-12 显示了 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 和 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件在光照下的 I-V 特性。Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的光电流约 2.8nA，约为饱和后的 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件 (1.0nA) 的 2.8 倍，并且不随反向偏压的增加而变化。由光电流的表达式 (6-12) 可知，影响光电流大小的主要是器件的耗尽层厚度和表面反射率。由于两种器件的耗尽层厚度相同，而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜反射率较低，可使较多的光子进入器件，从而产生较多的光生载流子。因此 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的光电流要比 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件大。从图 6-12 还可以看到，

SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的光电流到 2.5V 的偏压才达到饱和。这主要是由于反射和界面吸收损耗<sup>[31]</sup>, 导致进入器件耗尽区的光子较少, 并且在较低偏压下 (<2.5V), 耗尽层较薄, 导致有些光子被吸收后产生的电子—空穴对不能扩散到耗尽区被迅速分开而行成载流子。因而在低偏压下, SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的光电流较小。直至反向偏压达到 2.5V 以上时, 光电流才趋于饱和。

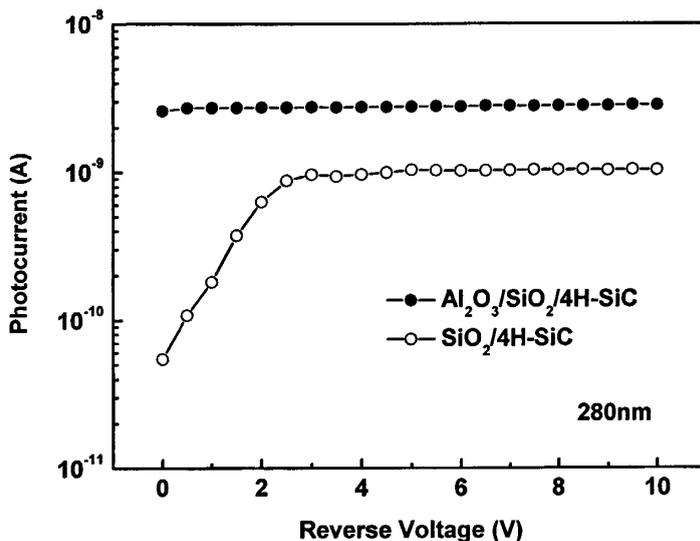


图 6-12 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 与 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外光电探测器在 280nm 的光辐照下的 I-V 特性曲线

### 3. 响应度与量子效率

SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外光电二极管的响应度在不同反向偏压下的测试结果分别如图 6-13 和 6-14 所示。在 2.5-10V 的偏压下, SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的响应度峰值由 23mA/W 增加到 32mA/W, 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件则由 47mA/W 增加到 49mA/W。可以看出, 后者的响应度比前者要高。这主要是因为 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的反射率比单层 SiO<sub>2</sub> 膜低, 可以更有效地减少器件的光学损耗。图 6-15 为这两种薄膜的反射谱。从图中可以看出, 单层 SiO<sub>2</sub> 膜的反射率极小值为 3%, 位于 260nm 波长, 而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜的反射率极小值位于 277nm, 大小为 0.3%, 仅为前者的 1/10。因此, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 薄膜更有助于提高 4H-SiC 基 p-i-n 光电探测器的性能。

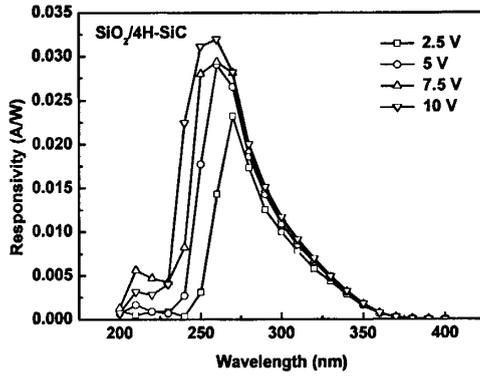


图 6-13 SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外探测器在不同反向偏压下的光响应谱

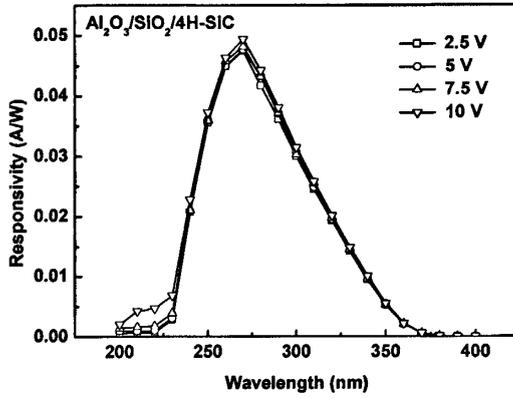


图 6-14 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>/4H-SiC p-i-n 紫外探测器在不同反向偏压下的光响应谱

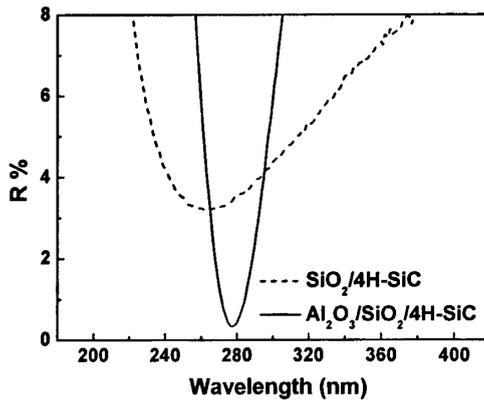


图 6-15 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>薄膜与热氧化的 SiO<sub>2</sub>薄膜在 4H-SiC 衬底上的反射率比较

值得注意的是, SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的响应度随着反向偏压的增加有很小的增益, 并且响应度峰值由 270nm 移动到了 260nm, 如图 6-13 所示。这是几种因素共同作用的结果。首先, 根据图 6-16 可知, SiO<sub>2</sub>/4H-SiC 器件的反射率在 260nm 的反射损耗最小, 有利于器件对光子的吸收。其次, 根据 p-n 结内建电势公式<sup>[5]</sup>:

$$V_{bi} = \psi_n - \psi_p = \frac{kT}{q} \ln \left( \frac{N_A N_D}{n_i^2} \right) \quad (6-22)$$

其中,  $\psi_n$ 、 $\psi_p$  分别为 n 区和 p 区的静电势,  $kT/q$  表示 300K 时的热电压 (约为 0.0259V);  $N_A$ 、 $N_D$  分别为 p 层的受主浓度 ( $1.6 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) 和 n 层的施主浓度 ( $5 \times 10^{15} \text{cm}^{-3}$ );  $n_i$  为 4H-SiC 材料的本征载流子浓度 ( $5 \times 10^9 \text{cm}^{-3}$ ), 计算得到 p-n 结的内建电势为 3.1V。根据耗尽区公式<sup>[5]</sup>:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s (V_{bi} - V)}{qN_B}} \quad (6-23)$$

其中,  $\epsilon_s$  为 4H-SiC 材料的介电常数 (约为  $9.7 \times 8.854 \times 10^{-12} \text{F/m}$ );  $V$  为加到 p-n 结上的电压;  $N_B$  是轻掺杂的基体浓度, 这里为 n 层。得到未加偏压时, 4H-SiC p-i-n 紫外光电二极管的耗尽层宽度为 820nm, 由 n 区的厚度为 200nm, 可知此时耗尽层已经到达 n 区。对于 n 区 (掺杂浓度为  $1.8 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ ), 由于耗尽层厚度和掺杂浓度的平方根成反比, 可以算得 105nm 的 n 区相当于 1990nm 厚的 n 区, 要使 n 层完全耗尽需要施加 15.4V 的反向偏压。因此, 在 0-10V 偏压内, 耗尽区只到达 n 层而没能使其完全耗尽。由于空穴的扩散长度为 1770nm<sup>[32]</sup>, 光电作用区域宽度为耗尽层宽度和空穴扩散长度之和, 所以可算得 10V 偏压时光电作用区域宽度为 2060nm。根据第二章的图 2-9 中 4H-SiC 材料穿透深度可知, 260 和 270nm 的紫外光在 4H-SiC 材料中的穿透深度分别为 1.5 和 1.8  $\mu\text{m}$ , 均小于 2  $\mu\text{m}$ 。因此可以被光电作用区域全部吸收。同时 260nm 紫外光的吸收系数大, 光子被耗尽区吸收的较多, 因此可以产生较多的光生载流子。随着反向偏压的增大, 耗尽区有微量的展览, 但是由于暗电流原因, 反向电压未超过 10V, 因而 n 层无法耗尽, 所以耗尽区依然很窄, 导致器件响应度增益很小。最后, 对于 250nm 波长以下的紫外光, 一方面, 减反射膜的紫外吸收开始变大; 另一方面, 在器件 p 区, 表面复合开始加剧,

因此光学损耗较多，所以不能产生较高的响应度。综合以上三种因素， $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  器件的响应度峰值随着偏压增加移动到 260nm，并且有很小的增益。此外，对于图 2-15 中的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  p-i-n 器件，上述理论同样适用。只不过  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的反射率最小值位于 270nm，因而响应度峰值也出现在 270nm。随着偏压的增加，耗尽层变宽，产生了较多的光生载流子，因而  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  器件的响应度也出现了小量的增益。

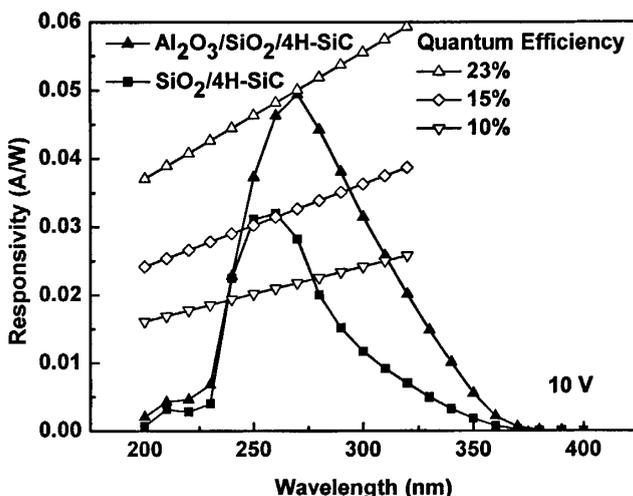


图 6-16  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  与  $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  p-i-n 紫外探测器在 10V 反向偏压下的光响应谱及量子效率

图 6-16 比较了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  p-i-n 光电二极管的响应度和量子效率。从图中可以看出，在 10V 偏压下， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  器件的响应度峰值为 49mA/W，位于 270nm，对应量子效率为 23%，而  $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  器件的响应度峰值为 32mA/W，位于 260nm，对应量子效率为 15%。由此可知， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  器件相对于  $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  器件，响应度和量子效率都有了一定的提高，但是和第五章的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  MSM 器件相比，提高幅度不如后者大。这有两方面原因：（1）由于此  $\text{SiO}_2$  用了热氧化和电子束蒸发两种工艺制备而成，因此热氧化的缺点不可避免，主要是薄膜和界面态对紫外光的吸收导致器件量子效率下降；（2）由于暗电流较大，使得 p-i-n 器件反向偏压不能加得很高，因此器件的 i 层没有能够完全耗尽，耗尽区宽度只是 i 层的 12.6%。因此，p-i-n 器件的量子效率很低，这样就不能够发挥出减反射膜的优势

了。不过，从图 6-15 和图 6-16 可以看出，两种器件的响应度峰值与薄膜表面的反射率极小值吻合得较好。

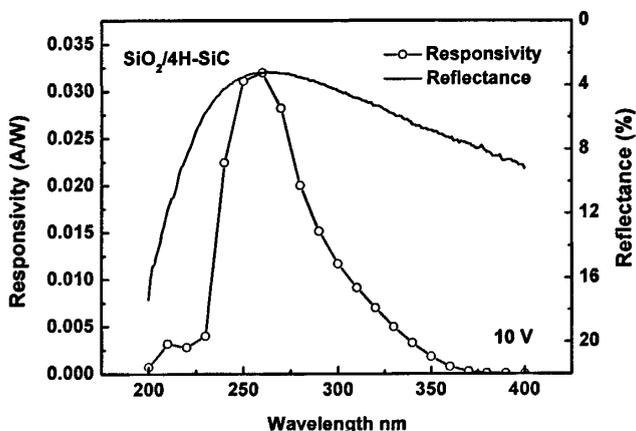


图 6-17  $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  p-i-n 紫外探测器在 10V 偏压下响应度与反射率的比较

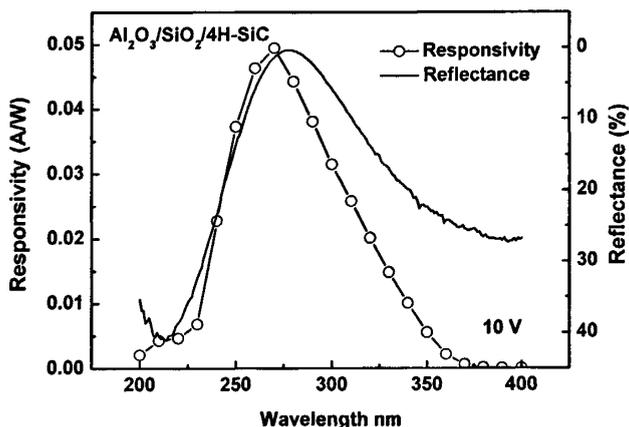


图 6-18  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  p-i-n 紫外探测器在 10V 偏压下响应度与反射率的比较

为了进一步研究器件表面反射率和响应度的关系，我们比较了  $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  p-i-n 光电探测器的反射谱和响应谱，如图 6-17 和 6-18 所示。对于  $\text{SiO}_2/\text{4H-SiC}$  器件，在 230-260nm 范围内，器件的表面反射率和响应度有较为一致的增加趋势。而在 200-230nm，由于薄膜吸收和器件表面复合的影响严重<sup>[31]</sup>，使得两种图谱相关性不大。对于 260-380nm 波段，一方面由于  $\text{SiO}_2$  薄膜吸收的影响，另一方面 270nm 以上波长的紫外光不能完全被器件耗尽区吸收而产生载流子<sup>[31]</sup>，因此，即使反射率变化

不大，响应度却仍然降低得很快。对于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件，从图 6-18 可以看出，在 230-270nm，反射率和响应度曲线吻合得很好。这一方面是由于  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的减反射效率较高，另一方面  $\text{SiO}_2$  层起到了提高波长选择性的作用<sup>[31]</sup>。对于 200-230nm 和 270-380nm 波段，反射谱和响应谱偏差较大，原因和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的相同。

## § 6.5 本章总结

本章在第五章的基础上，优化了薄膜设计，采用了先氧化后电子束蒸发的方法，在 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管上制备了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜。实验发现：

(1)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的暗电流 (1pA) 比  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件大，主要是由于器件  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  钝化层的侧壁钻蚀造成的。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的光电流是  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的 2.8 倍，达到 2.8nA，体现了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜提高器件性能的优势。

(3) 随着反向偏压的增加， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的响应度有很小的增益。在 10V 的偏压下，响应度的峰值分别位于 270 和 260nm，大小为 49 和 32mA/W，对应外量子效率分别为 23% 和 15%。两种器件的量子效率低是本征 i 层没有完全耗尽造成的。比较反射谱和响应谱发现：两种器件的响应度峰值和器件表面反射率的最小值吻合得都很好。其中， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜在 230-270nm 可以使两者吻合得更好。

实验证明， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜可以较好地提高 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管的响应度和量子效率。在以后的工作中，降低  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  p-i-n 器件的暗电流将是首要的研究目标。

## 参考文献

- [1] S. M. Sze, and K. K. Ng. Physics of Semiconductor Devices, Third Edition [M]. John Wiley & Sons Inc. Press, 2007: 664-679.
- [2] 余金中. 半导体光电子技术 [M]. 化学工业出版社, 2003: 109-110.
- [3] X. P. Chen, H. L. Zhu, J. F. Cai, et al. High-performance 4H-SiC-based ultraviolet p-i-n photodetector [J]. Journal of Applied Physics, 2007, Vol.102(2): 024505.
- [4] X. G. Bai, X. Y. Guo, D. C. McIntosh, et al. High detection sensitivity of ultraviolet 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2007, Vol.43(11-12): 1159-1162.
- [5] 施敏著, 赵鹤鸣等译. 半导体器件物理与工艺 [M]. 苏州大学出版社, 2002: 304-305; 420-421.
- [6] W. T. Tsang 著, 杜宝勋等译. 半导体光检测器 [M]. 电子工业出版社, 清华大学出版社, 1992: 201-203; 269-272.
- [7] 齐丕智等. 光敏感器件及其应用 [M]. 科学出版社, 1987: 197-202.
- [8] K. Sohnaka, M. Kubo, and J. Shibata. A low dark current InGaAs/InP p-i-n photodiode with covered mesa structure [J]. IEEE Transactions on Electron Devices, 1987, Vol.ED-34(2): 199-204.
- [9] 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生. 半导体物理学, 第六版 [M]. 电子工业出版社, 2003: 74-77; 219-220.
- [10] L.P. Sadwick, C.W. kim, K.L.Tan, et al. Schottky Barrier Heights of n-type and p-type  $Al_{0.48}In_{0.52}As$  [J]. IEEE Electron Device Letters, 1991, Vol.12(11): 626-628.
- [11] 施敏. 现代半导体器件物理 [M]. 科学出版社, 2001: 89-90.
- [12] X. Y. Guo, A. L. Beck, X. W. Li, et al. Study of reverse dark current in 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2005, Vol.41(4): 562-567.
- [13] W. W. Gärtner. Depletion-Layer Photoeffects in Semiconductors [J]. Physical Review, 1959, Vol.116(1): 84-87.
- [14] 史常忻. 金属—半导体—金属光电探测器 [M]. 上海交通大学出版社, 2000: 28-29.
- [15] F. T. Arecchi, and E. O. Schulz-Dubois. Laser Handbook [M]. North-Holland, Amsterdam, 1972: 725-835.
- [16] 安毓英, 曾晓东. 光电探测原理 [M]. 西安电子科技大学出版社, 2004: 30-31.
- [17] 杨小丽. 光电子技术基础 [M]. 北京邮电大学, 2005: 206-207.

- [18] Michael Quirk and Julian Serda 著, 韩郑生等译. 半导体制造技术 [M]. 电子工业出版社, 2004: 411-412.
- [19] L. H. Cao, B. H. Li, and J. H. Zhao. Etching of SiC using inductively coupled plasma [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1998, Vol.145(10): 3609-3612.
- [20] J. H. Xia, Rusli, S. F. Choy, et al. The role of oxygen in electron cyclotron resonance etching of silicon carbide [J]. *Microelectronic Engineering*, 2006, Vol.83(1): 9-11.
- [21] G. S. Chung, and C. M. Ohn. Magnetron reactive ion etching of polycrystalline 3C-SiC thin films [J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2007, Vol.51(5): 1673-1678.
- [22] 吕英. ICP 刻蚀 SiC 机制及表面损伤的研究 [D]. 厦门: 厦门大学, 2008: 21-58.
- [23] A. Sciuto, F. Roccaforte, S. Di Franco, et al. Photocurrent gain in 4H-SiC interdigit Schottky UV detectors with a thermally grown oxide layer [J]. *Applied Physics Letters*, 2007, Vol.90(22): 223507.
- [24] Z. C. Feng, and J. H. Zhao. Silicon carbide: materials, processing, and devices [M]. *Taylor & Francis Books Inc. Press*, 2004: 180-190; 204-217.
- [25] Sang-Kwon Lee. Processing and Characterization of silicon carbide (6H-and 4H-SiC) contacts for high power and high temperature device applications [D]. KTH, Royal Institute of Technology, 2002.
- [26] F. A. Mohammad, Y. Cao, K. C. Chang, and L. M. Porter. Comparison of Pt-based Ohmic contacts with Ti-Al Ohmic contacts for p-type SiC [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, Vol.44(8): 5933-5938.
- [27] H. Vang, M. Lazar, P. Brosselard, et al. Ni-Al ohmic contact to p-type 4H-SiC [J]. *Superlattices and Microstructures*, 2006, Vol.40: 626-631.
- [28] L. Kolaklieva, R. Kakanakov, G. Lepoeva, et al. Au/Ti/Al Contacts to SiC for Power Applications: Electrical, Chemical and Thermal Properties [J]. *Proc. 24th International Conference on Microelectronics*, 2004, Vol.2: 421-424.
- [29] S. K. Lee, C. M. Zetterling, E. Danielsson, et al. Electrical characterization of TiC ohmic contacts to aluminum ion implanted 4H-silicon carbide [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, Vol.77(10): 1478-1480.
- [30] X. Guo, A. Beck, B. Yang, et al. Low dark current 4H-SiC avalanche photodiodes [J]. *Electronics Letters*, 2003, Vol.39(23): 1673-1674.
- [31] F. Zhang, W. F. Yang, H. L. Huang, et al. High-performance 4H-SiC based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> films [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, Vol.92(25): 251102.

- [32] M. E. Levinshtein, S. L. Rumyantsev, and M. S. Shur. *Properties of Advanced Semiconductor Materials* [M]. Wiley New York, 2001: 129-210.

## 第七章 工作总结与展望

### § 7.1 工作总结

4H-SiC 基紫外探测器是目前发展最为迅速的半导体紫外光电器件之一。由于 4H-SiC 材料具有宽带隙、高临界击穿电场、高热导率以及低缺陷密度等特点,所以 4H-SiC 基紫外探测器具有较高的性能,并可以应用到恶劣的极端环境中。目前,4H-SiC 基紫外探测器有四种基本结构,分别为 Schottky、MSM、p-i-n 以及 APD。这四种探测器均以低暗电流,高响应度以及高量子效率作为器件性能指标。4H-SiC 材料和 Si 一样,都可以通过热氧化方法的在材料表面生长一层  $\text{SiO}_2$  薄膜作为探测器的减反射层或钝化层。然而由于  $\text{SiO}_2$  折射率和 4H-SiC 衬底不吻合,而且在  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  界面有较多的低值氧化物和界面态存在,因此该  $\text{SiO}_2$  薄膜对提高 4H-SiC 紫外探测器性能所起的作用十分有限。

目前,国际上尚未有研究小组针对 4H-SiC 材料设计除  $\text{SiO}_2$  以外的减反射膜,以提高 4H-SiC 紫外探测器的量子效率和响应度。为此,我们根据 4H-SiC 材料的光学性质,电学性质以及化学性质,设计并制备了双层减反射膜,并将其应用到 4H-SiC 紫外探测器上,本文系统地介绍和讨论了这方面工作。

#### 1. 主要工作内容

(1) 由于单层的  $\text{SiO}_2$  减反射膜无法完全满足 4H-SiC 基紫外探测器的要求,为此,我们根据薄膜材料的透明波段、消光系数、折射率、机械性能以及化学稳定性这几方面性质,选择了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  这两种材料组成双层减反射膜以提高 4H-SiC 基紫外探测器的性能。根据矢量法和导纳匹配技术,设计得到  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  薄膜的光学厚度分别为  $\lambda_0/4$  和  $\lambda_0/2$  ( $\lambda_0$  为参考波长),其组成的双层膜反射率仅为 0.07%。然后考虑实验中可能遇到的各种参数误差,如折射率、薄膜厚度、消光系数等。模拟结果显示:反射率对薄膜厚度最为敏感,因此需要在薄膜制备的时候对厚度进行精确监控,以减少误差,提高薄膜的性能。另外也要注意减小消光系数和表面粗糙度引起的光学损耗。

(2) 根据设计好的薄膜及其厚度,采用电子束蒸发淀积的方法,将  $\text{SiO}_2$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜先后淀积到 4H-SiC 衬底上,由于  $\text{Al}_2\text{O}_3$  比  $\text{SiO}_2$  机械性能好、化学性质稳定,故  $\text{Al}_2\text{O}_3$  薄膜在外层,而  $\text{SiO}_2$  薄膜在内层与 4H-SiC 直接接触。实验结果表明, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外

减反射膜性能优异，反射率仅为 0.25%，尽管与设计值（0.07%）有差距，不过这已经是目前得到的 4H-SiC 基减反射膜的最小反射率。最小反射率所处的波长距离参考波长 280nm 仅 4nm。这为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜应用到 4H-SiC 紫外探测器上，打下了坚实的基础。

(3) 为了检验  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜退火前后的性质变化，我们将薄膜分别在 550、950 以及 1100℃ 下的氮气中退火。通过测试其反射率发现，反射率的最小值随退火温度的升高有蓝移的趋势，椭偏仪检测表明这是由于薄膜光学厚度减小造成的。薄膜表面粗糙度和颗粒都会随着退火温度升高而增加，但是未退火的粗糙度比退火之后的都要大，这主要是薄膜热压应力作用的结果。退火前后，薄膜始终保持无定形态。薄膜的 X 射线光电子能谱表明，薄膜和基底界面随退火温度的升高有互扩散现象，并且分别有铝硅酸盐和低值 Si 氧化物的形成。这些结果为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜应用到 4H-SiC 紫外探测器上提供了参考依据。

(4) 将  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜应用到了 4H-SiC MSM 探测器上，并将该器件 ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ ) 与具有  $\text{SiO}_2$  单层膜的同种器件 ( $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$ ) 比较。测试结果表明前者的光电流是后者的两倍，在 10V 偏压下，电流值为 10nA，且达到低压饱和。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的暗电流与  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件相比较大，但小于文献报道过的 4H-SiC 基 MSM 器件的暗电流值。在抑制暗电流方面，前者需要进一步改进。在 20V 的偏压下， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  MSM 探测器的响应度为  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的两倍，其峰值在 290nm 处，为 0.12A/W。在 240-300nm 波段，响应谱与反射谱吻合较好。经过计算， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的内外量子效率也为  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的两倍，峰值在 280nm，分别为 50% 和 77%，是目前量子效率最高的 4H-SiC 基 MSM 探测器。这主要是因为  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜的反射率低，透光性好，表面粗糙度小，在 4H-SiC 衬底的界面处无低值 Si 氧化物存在，界面态较少。

(5) 采用先氧化后电子束蒸发淀积的方法，在 4H-SiC 基 p-i-n 紫外光电二极管上淀积了  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜。实验发现： $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的暗电流为 1pA，比  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件大，主要是由于器件  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  钝化层的侧壁钻蚀造成的。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的光电流是  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的 2.8 倍，达到 2.8nA。随着反偏电压的升高， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  和  $\text{SiO}_2/4\text{H-SiC}$  器件的响应度有很小的增益，在 10V 的偏压下，响应度的峰值分别位于 270 和 260nm，为 49 和 32mA/W，对应外量子效率分别为 23% 和 15%。低的量子效率是器件的 i 层在低压没有完全耗尽造成的。比较反射率

和响应谱发现：两种器件的响应度峰值与反射率最小值吻合得都很好，其中  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  薄膜在 230-270nm 波段可以使两者吻合得更好。

## 2. 论文创新点

(1) 首次设计了 4H-SiC 基紫外双层减反射膜，选定了  $\text{Al}_2\text{O}_3$  和  $\text{SiO}_2$  这两种折射率适合、消光系数较小、机械和化学性质稳定的薄膜材料，设计得到的反射率最低值仅为 0.07%，远低于设计的  $\text{SiO}_2$  单层膜的 2.1%。

(2) 首次采用电子束蒸发的方法，在 4H-SiC 基底上镀制  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜，得到减反射膜的反射率最低值为 0.25%，仅为传统热生长  $\text{SiO}_2$  薄膜的 1/14，是目前的最小值。

(3) 首次将  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜应用到 4H-SiC 基 MSM 和 p-i-n 结构探测器上。使得 MSM 探测器的外量子效率由 24% 增加到 50%，p-i-n 结构探测器则由 15% 增加到 23%。其中 MSM 探测器的外量子效率是目前所得到的最高值。

## 3. 工作中存在的问题

(1) 4H-SiC 基  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜反射率的实验值 (0.25%) 与设计值 (0.07%) 还有一定差距，并且反射率的最低值对应的波长 (如 284nm) 会偏离参考波长 (如 280nm)，因此需要优化工艺，制备更低反射率，更精确的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外双层减反射膜。

(2)  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  减反射膜的最低反射率对应的波长随退火温度升高变化较大，主要体现在厚度变化较大，这主要是薄膜本身不够致密造成的。希望在以后的实验中，能够优化工艺，制备出较为致密的薄膜。

(3) 无论是在 MSM 器件中，还是在 p-i-n 器件中， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜均不能够有效地抑制器件的暗电流，这首先是由于薄膜不够致密造成的，其次是在制备工艺中发生了薄膜钻蚀，其他原因尚未明确，需要进一步研究确定。

## § 7.2 今后研究工作计划

根据取得的成果和遇到的问题，下一步的工作将从以下几个方面进行：

### 1. 采用溅射工艺制备 4H-SiC 基 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 紫外减反射膜

由于电子束蒸发获得的薄膜较为疏松，且有孔隙。因此可以考虑采用溅射工艺制备 4H-SiC 基  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜。尽管溅射工艺制备的薄膜较为致密，但是溅射工艺也具有缺点，主要是制备的薄膜消光系数较大，且薄膜厚度不好控制。因此，如果采用

溅射工艺制备减反射膜，首先需要精密的厚度监控设备，其次是需要优化工艺尽量降低薄膜的消光系数，最后需要采取措施，防止薄膜失氧。

## 2. 制备单层 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 减反射膜

由于  $\text{SiO}_2$  薄膜在  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层减反射膜中对减反射不起作用，因此可以考虑将  $\text{Al}_2\text{O}_3$  膜直接淀积到 4H-SiC 基底上制备单层减反射膜。尽管这样制备的单层减反射膜，反射率的波长选择性会不好，但是从另一方面来看，单层膜工艺制备简单，薄膜吸收较少，而且可以扩展反射谱的带宽，因此是可以考虑的。

## 3. 将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 紫外减反射膜应用于二维 4H-SiC 基 MSM 探测器阵列

将  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜应用到 4H-SiC 基 MSM 光电探测器后可以进一步扩展实验。由于 MSM 探测器结构简单、易于集成，因此非常适合做二维探测器阵列，此前本实验小组曾经成功地制备了一维 MSM 探测器阵列，因此现有的条件对于制备二维 4H-SiC 基 MSM 探测器阵列已经成熟。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  紫外减反射膜可以应用到二维探测器阵列上，以提高量子效率。

## 4. 将 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 紫外减反射膜应用于 GaN 基紫外探测器

GaN 材料在紫外波段的折射率为 2.55-2.7，与 4H-SiC 材料很接近，因此可以考虑将  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层减反射膜或者  $\text{Al}_2\text{O}_3$  单层膜镀制到 GaN 基紫外探测器上，用以提高器件的量子效率。同时，GaN 材料本身不能用热氧化的方法生长  $\text{SiO}_2$ ，因此可以比较电子束蒸发淀积的  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层膜和 PECVD 生长的  $\text{SiO}_2$  膜抑制暗电流的能力。由此可以判断， $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层膜是否可以取代 PECVD 生长的  $\text{SiO}_2$  膜，作为 GaN 基紫外探测器的钝化层。

## 附录 博士期间发表论文及申请专利

## 发表论文:

1. Feng Zhang, Weifeng Yang, Huolin Huang, Xiaping Chen, Zhengyun Wu, Huili Zhu, Hongji Qi, Jianke Yao, Zhengxiu Fan, and Jianda Shao. High-performance 4H-SiC based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors with  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films, *Applied Physics Letters*, 92, 251102 (2008).
2. Feng Zhang, Huili Zhu, Weifeng Yang, Zhengyun Wu, Hongji Qi, Hongbo He, Zhengxiu Fan, and Jianda Shao.  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films prepared by electron-beam evaporation as UV antireflection coatings on 4H-SiC, *Applied Surface Science*, 254, 3045 (2008).
3. Feng Zhang, Weifeng Yang, Aisuo Pang, Zhengyun Wu, Hongji Qi, Jianke Yao, Zhengxiu Fan, and Jianda Shao. Annealing effects on the optical and structural properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  films as UV antireflection coatings on 4H-SiC substrates, *Applied Surface Science*, 254, 6410 (2008).
4. Weifeng Yang, Feng Zhang, and Zhengyun Wu. Effects of Annealing on the Performance of 4H-SiC Metal-Semiconductor-Metal Ultraviolet Photodetectors, *Asia-Pacific Conference of Transducers and Micro-Nano Technology (APCOT)*, Jun. 2006 Conference (Singapore).
5. Weifeng Yang, Feng Zhang, Zhuguang Liu, Ying Lv, and Zhengyun Wu, "High responsivity 4H-SiC based metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors", *Science in China Series G: Physics, Mechanics & Astronomy*. In Press, (2008).
6. Jianke Yao, Jianyong Ma, Cheng Xiu, Zhengxiu Fan, Yunxia Jin, Yuanan Zhao, Hongbo He, Jianda Shao, Huolin Huang, Feng Zhang, and Zhengyun Wu. Laser-induced damage of  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  high reflector at 1064 nm, *Journal of Applied Physics*, 103, 083103 (2008).
7. 黄火林, 张峰, 吴正云, 齐红基, 姚建可, 范正修, 邵建达. 4H-SiC 基底  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  双层减反射膜的设计和制备. *光学学报* (已接收).

8. 杨伟锋, 蔡加法, 张峰, 刘著光, 吕英, 吴正云. 一维阵列 MSM 4H-SiC 紫外光电探测器的研制. 半导体学报, 2008, Vol. 20: 570-573.
9. 杨伟峰, 杨克勤, 陈厦平, 张峰, 王良均, 吴正云. Cu/, Ni/4H-SiC Schottky 势垒的退火研究. 半导体学报, 2005, Vol. 26: 227-280.

申请专利:

1. 发明专利: 吴正云, 张峰, 朱会丽, 用于紫外光探测器的双层减反射膜及其制备方法. 公开号: CN101055320;
2. 发明专利: 吴正云, 朱会丽, 陈厦平, 张峰, 一种  $\delta$  掺杂 4H-SiC 雪崩紫外光电探测器及其制备方法. 公开号: CN101030609.

## 致 谢

厦大的凤凰花又要盛开了，此刻，论文也刚刚完成。在此衷心地感谢在论文工作中给予我指导、帮助和支持的老师、同学、朋友和家人。

首先，感谢我的恩师吴正云教授。本文是在吴老师的悉心指导和严格要求下完成的。在厦大求学的五年中，吴老师在学习和生活上都给予我们极大的指导与帮助。吴老师高尚的品德、渊博的知识以及严谨的态度都给我留下极为深刻的印象，使我终生受益。在此，谨向吴老师表达我最诚挚的谢意！

感谢刘宝林、陈朝教授在学业上的指导和帮助。感谢李成、张保平教授在论文修改以及学业深造方面的指导和推荐。在实验方面，感谢周海文、罗仲梓老师在器件制备工艺上的指导；感谢陈议明老师在版图制备上提供的支持；感谢蔡加法和陈主荣老师在实验测试方面给予的帮助；感谢林鼎渠、王水菊老师和姜伟师弟在薄膜表征上给予的指导和帮助；感谢微机电中心的全体工作人员在器件制备上提供的帮助。正是因为有了他们的支持和帮助，才使得本论文能够顺利地完，谨向他们表达我最衷心的感谢。

感谢中国科学院上海光学精密机械研究所的邵建达和范正修研究员在薄膜制备方面给予的指导和帮助；感谢齐红基、朱美萍和齐小红在薄膜设计与制备上提供的帮助；感谢黄美英、孙珍敏和姚建可在薄膜测试方面给予的支持；同时还要感谢余祥、赵元安、吴明和方明在生活上给予的帮助。

感谢 SiC 小组的全体成员：杨伟锋、朱会丽、陈厦平、庞爱锁、洪荣墩、刘著光、吕英、黄火林、黄俊、张明昆、谢燕楠以及已经毕业的孔令民、林雪娇、杨克勤、王良均，和他们一起讨论问题、钻研实验以及聚餐娱乐的那些难忘时光给我留下了美好的回忆。感谢物理系 05 级博士班全体成员，大家所营造的积极良好的学习和生活环境，让我度过了愉快而又难忘的五年求学生活。特别感谢郝红丽一直以来对我的支持、鼓励和帮助。当然，还有很多的同学和朋友一直关心和帮助着我，不能一一列出，在此一并表示感谢。

最后，要将最真挚的感谢献给我的父母，正是他们的支持和鼓励才使我能够全身心地投入到学习和科研中去，最终顺利地完学业。

张峰

2008 年 8 月于厦门大学物理馆