

第一章 绪论

1.1 引言

早在20世纪50年代,人们就开始了紫外探测技术的研究。紫外探测技术是继红外和激光探测技术之后发展起来的又一军民两用光电探测技术。仅就军用方面,譬如光电对抗而言,继红外对抗和反对抗技术的日趋成熟,紫外对抗和反对抗技术也越来越受到军方的重视。20世纪80年代后期国外已开始紫外技术的军用研究,并已取得一定的进展。美海军C2130S直升机和P23S运输机上就有世界上第一台紫外线告警器AAR-47^[1]。不久就有上千套分别装备于美、英、加、澳等国的飞机,1991年在海湾战争中曾投入实战。紫外探测技术在医学、生物学方面也有着广泛的应用,特别是近几年在皮肤病诊断方面有着独特的应用效果。利用紫外探测技术在检测诊断皮肤病时可直接看到病变细节。也可用它来检测癌细胞、微生物、血色素、红细胞、白血球、细胞核等,这种检测不但迅速、准确,而且直观、清楚。

早在20世纪中期就已经有人研究GaN材料了,从90年代开始GaN的研究有了很大的进展,主要是因为蓝宝石上外延生长GaN的技术得到了长足的进步^[2]。近些年来,III-V族氮化物半导体吸引了大量的注意力。作为第三代半导体材料的GaN属直接带隙半导体,具有禁带宽度大、电子漂移速度高、介电常数小等优点。优越的物理化学稳定性使其可以在苛刻的条件下工作,适合制备多种器件。特别是其三元合金AlGaN,随Al组分的变化禁带宽度在3.4~6.2eV之间连续变化,对应波长范围为200~365nm,是制作紫外探测器的理想材料之一^[3-5]。

1.2 紫外线及紫外探测

1.2.1 紫外线的划分

紫外线是由德国物理学家J. W. Ritter在1801年发现的,是介于可见光和X射线之间的电磁辐射,其波长为10~400nm范围之内。它在电磁波谱中的位置如图1.1所示^[6],因位于可见光的紫端以外,所以俗称紫外线,它是人眼感觉不到的。

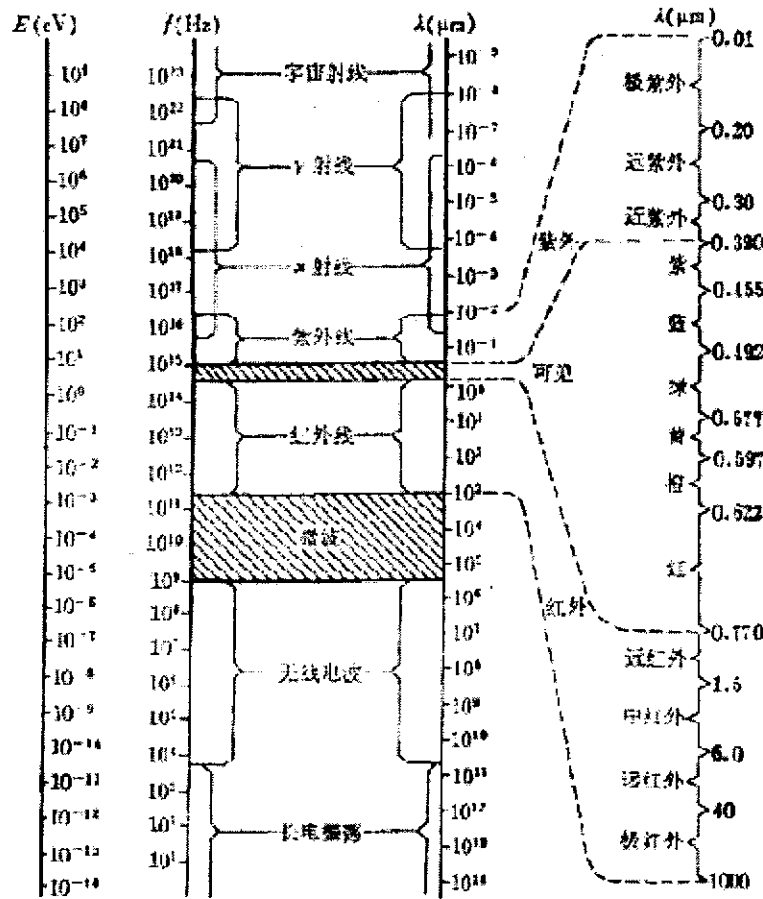


图 1.1 电磁波谱

Fig 1.1 Electromagnetism spectrum

由于在这一紫外波长范围内的射线依波长变化而表现出各自不同的效应，为了研究和应用的方便，国际照明委员会(CIE)把紫外辐射划分为三个波段：即 UV-A(400~315nm)、UV-B(315~280nm)和UV-C(280~200nm)。波长短于200nm的紫外辐射由于被大气(主要是其中的氧气)强烈地吸收，只适于在真空环境中的应用研究，故常被称为真空紫外线或超紫外线。

1.2.2 紫外线的应用

工作在紫外波段的光电系统同红外波段的光电系统相比具有很多不同之处，这主要是由于紫外线特有的大气传输性质所决定的，紫外辐射在大气中由于散射造成的光能损失是红外线的1000倍以上。一方面紫外辐射的强烈散射可使紫外通讯系统具有立体全方位通讯能力和低分辨率的突出优点，同时这也决定了大多数紫外探测系统仅具有较短的工作距离；另一方面，太阳紫外辐射在通过大气层时，不仅由于氧气作用而滤去了其中的真空紫外成分，而且由于在对流层上部的臭氧

层对300~200nm紫外线有强烈的化学吸收，太阳中的这一波段紫外辐射在近地大气中几乎不存在，形成所谓的日盲区，因此在近地大气紫外辐射中只含有400~300nm的波段，并且较强的散射使这一波段的近地大气紫外辐射形成均匀散布。对于紫外探测系统而言，若系统工作在300~200nm的日盲区波段，则紫外波段的目标就会在全黑的背景上形成亮点；若系统工作在400~300nm波段，则此时的近地面目标会改变大气散射的太阳紫外线辐射分布，而在均匀的亮辐射背景上形成暗点，这就为实现紫外遥感等任务提供了可能^[7]。目前紫外线探测技术已经在紫外遥感等领域中得到了应用。

紫外线具有荧光效应、辐射效应、光化学效应、生理灭菌效应等，致使紫外线在荧光分析技术、生物化学工作、环境监测、公安刑侦、光信息高密度存储、火灾报警和伪钞鉴别以及医疗保健等领域都得到了越来越广泛的应用。

1.2.3 紫外探测技术

紫外探测技术是一种新兴的光电探测技术，从20世纪80年代末才开始进入实质性的研究和应用，由于它能获取目标在短波辐射区域的信息，极大的丰富了人们探测物体的手段，因此从20世纪90年代末期，美国一家公司率先打破技术禁区将该技术推向警用市场开始，紫外探测技术在各个领域得到了迅猛的发展。

在军事领域，紫外探测技术主要用于战术导弹的预警。由于来自太阳的紫外辐射在某些波段上存在着剧烈的大气吸收，因此在低空大气中存在所谓的“日盲区”（200~300nm）。在这个波段范围内，几乎没有来自太阳的辐射，形成了“洁净”的背景，如果存在导弹等攻击物体，由于其尾焰中存在较强烈的紫外辐射，能够和背景形成高度反差，目标很容易就被显现出来。当今大多数战术导弹的推进剂为固体推进剂，羽烟的温度可达2000~3000K，可产生一定量的紫外辐射，如低空固体含铝火箭羽烟中小的、未燃烧尽的粒子在很高的非平衡温度下发出紫外光，在含有铝的推进剂中，产生尾气流中含 Al_2O_3 ，这些粒子温度足以辐射紫外光，而固体发动机还会有一些热粒子的辐射（如 Fe_2O ）。通过紫外成像系统就可以提供导弹的预警信号。与红外型导弹预警系统相比，紫外型系统适合于在中低空工作，并具有工作背景良好、虚警率低；不需要制冷，系统结构大大简化，重量减轻，成本较低等优点。比较典型的系统有美国的AAR-57系统，该系统由凝视型紫外成像传感器和电子控制单元组成，传感器具有极高的数据速率以降低

信号“模糊”，具有极短的恢复时间以减少非目标辐射干扰；德法共同研制的 MILDS II 系统采用了 4 个紫外成像探测器，都具有报警能力，系统探测距离约为 5km，报警响应时间约为 0.5 秒，并能在 1° 范围内定位有威胁的导弹^[8~10]。

1.3 III 族氮化物材料的基本性质

1.3.1 晶格结构

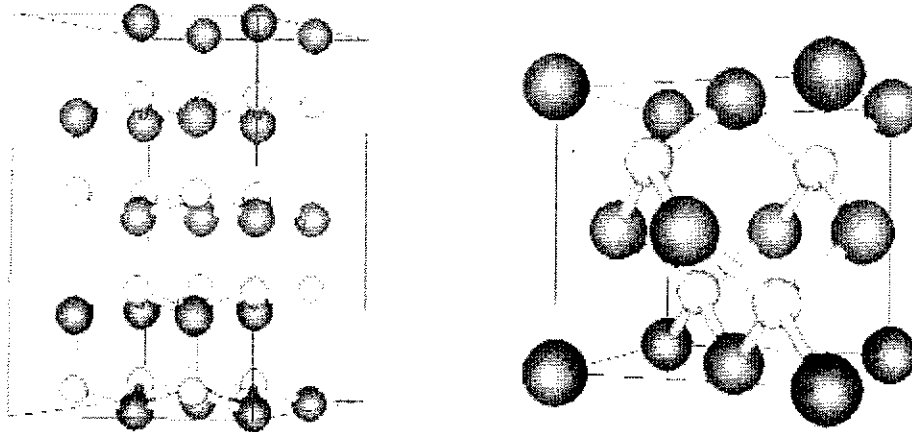


图 1.2 (a) 纤锌矿结构, (b) 闪锌矿结构。大原子为 Ga 原子, 小原子为 N 原子
Fig.1.2 (a) wurzite structure (b) zinc structure. The big atoms mean Ga, the small mean N

表 1.1 h-GaN 的特性

Table 1.1 Properties of h-GaN

带隙能量	$E_g(300K) = 3.39\text{eV}; E_g(1.6K) = 3.50\text{eV}$
带隙温度系数 (300K)	$dE_g/dT = -6.0 \times 10^{-4} \text{eV/K}$
带隙压力系数 (300K)	$dE_g/dP = 4.2 \times 10^{-3} \text{eV/kPa}$
晶格常数	$a = 0.3189\text{nm}; a = 0.5185\text{nm};$
热膨胀系数 (300K)	$\Delta a/a = 5.59 \times 10^{-6} \text{K}, \Delta c/c = 3.17 \times 10^{-6} \text{K}$
热导率	1.3W/cmK
折射率 n	$n(1\text{eV}) = 2.33, n(3.38\text{eV}) = 2.67$
介电常数 ϵ	$\epsilon_0 = 8.9; \epsilon_0 = 9.5; \epsilon_0 = 3.35$
M_n^*	$0.02m_0$
声子模式(300K)	$A_1(\text{TO}) = 532\text{cm}^{-1}; E_1(\text{TO}) = 560\text{cm}^{-1} \quad E_2 = 144.569\text{cm}^{-1}$ $A_1(\text{LO}) = 710\text{cm}^{-1}; E_1(\text{LO}) = 741\text{cm}^{-1}$

GaN 按晶体结构分既有纤锌矿型 (h-GaN) 也有闪锌矿 (c-GaN), 通常 GaN 结晶成纤锌矿, 沿 (0001) 方向有极性, 这与其他 III, V 族化合物不同。极性在

GaN的生长及应用中起着重要的作用(图1.2)。GaN沿(0001)方向晶体空间群是 $C_{6v}^4(P63mc)$,每个原胞有2个原子,分别占据 C_{6v} 的对称位,样品表面光亮的是Ga极性,而粗糙的是N极性^[11]。研究发现GaN的晶格常数随生长条件、杂质浓度和外延层的化学剂量比变化而变化,在较快的生长速率下易获得大的晶格常数。表1.1是c-GaN的特性^[12]。

1.3.2 能带结构

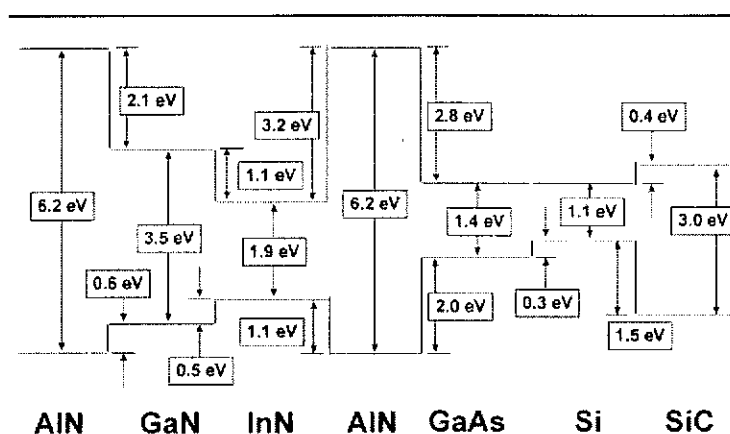


图 1.3 III 族氮化物带隙对照图

Fig.1.3 Band-gap schemetic of GaN-based material

这里讨论的 III 族氮化物都是目前常用的纤锌矿结构的。图 1.3 是 III 族氮化物目前常用的几种半导体材料的带隙对照图^[13]。

Osamura^[14]等人在整个摩尔组份范围内对他们的合金 $In_xGa_{1-x}N$ (其中 x 为 InN 的摩尔组份) 的直接禁带宽度进行了吸收谱的测量,发现其禁带宽度随 InN 的组份 x 的变化略微偏离线性关系:

$$E_g = (1-x)E_g(InN) + xE_g(GaN) - bx(1-x) \quad (1.1)$$

其中 $E_g(GaN)=3.40$ eV, $E_g(InN)=2.07$ eV, b 为弯曲参数, $b=1.0$ eV。其他研究者也分析过 $In_xGa_{1-x}N$ 合金的禁带宽度与 x 值的关系,证实了上述规律。但不同的研究者对上述的参数有不同程度的修正。与 InGaN 类似在室温(300K) $Al_xGa_{1-x}N$ 在六角形晶面上晶格常数满足 $a_0=3.16(1-x)+3.112x$,能带的变化^[15]为:

$$E_g(x) = E_g(GaN)(1-x) + E_g(AlN)x - bx(1-x) \quad (1.2)$$

其中 $E_g(GaN)=3.41$ eV, $E_g(AlN)=6.20$ eV, b 为弯曲参数, $b=0.6$ eV。H. X. Jiang 的研究小组最近对四元系合金材料 $In_xAl_yGa_{1-x-y}N$ 也进行了相关研究^[16],其禁带

宽度可表示为:

$$E_g(\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}) = xE_g(\text{InN}) + yE_g(\text{AlN}) + (1-x-y)E_g(\text{GaN}) \quad (1.3)$$

其中 $E_g(\text{InN})=1.9\text{eV}$, $E_g(\text{AlN})=6.2\text{eV}$, $E_g(\text{GaN})=3.4\text{eV}$, 在这里没有考虑能带的弯曲效应, 为了实现晶格匹配, 他们估计 $y=4.7x$ 。

GaN、InN、AlN 及其合金禁带宽度随温度的变化满足 Varshni 经验公式:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{\beta + T} \quad (1.4)$$

其中 $E_g(0)$ 为绝对零度时的禁带宽度, β 是与德拜温度有关的特征温度, α 为材料的温度系数 dE_g/dT 。

1.4 GaN 基紫外探测器的研究进展

1.4.1 GaN 基紫外探测器的类型

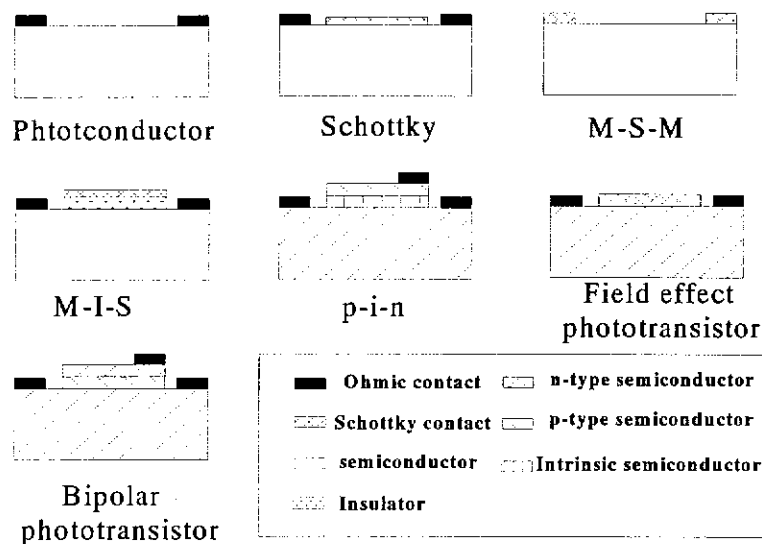


图1.4 几种AlGaIn光电探测器结构示意图

Fig.1.4 Structure schematic diagrams of several AlGaIn UV detectors

GaN基紫外探测器主要有光导探测器、肖特基光电二极管、金属—半导体—金属光电二极管、p-n和p-i-n光电二极管及光电三极管等结构类型, 如图1.4所示。

光导器件包括两个金属电极, 位于顶部, 和GaN材料形成欧姆接触。光导器件由于快速空穴俘获和较慢的电子俘获, 在室温可以产生很大增益^[17], 所以光导器件的响应率很大, 可达到1000A/W(电场1KV/cm), 并强烈的依赖于入射光强, 响应时间长达1ms, 尽管光导器件的响应率很大, 但由于较窄的带宽和较高的暗

电流, 导致器件的探测率较低, 在 $10^7 \sim 10^8 \text{ cmHz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 数量级^[18]。依赖频率的噪声光谱表明高频低Al含量光导器件的噪声以Johnson噪声为主, 高Al含量的器件噪声要大于Johnson噪声。

肖特基器件包含一个半透明的肖特基接触和一个欧姆接触, 肖特基器件具有平滑的不依赖入射光强和温度的响应率, 这主要原因是肖特基器件的空间电荷区位于半导体表面, 抑制了在p-n和p-i-n器件中观察到的短波时量子效率的降低, 这也是GaN基肖特基器件的一大优势^[19, 20]。肖特基势垒光敏二极管的一个缺点是反向电流(暗电流)较大。近来E.Monroy^[21, 22]等人采用MOCVD技术在蓝宝石衬底上制备Au和Ni半透明AlGa_{0.22}N: Si肖特基光电探测器, 结果表明响应率与器件尺寸和肖特基金属无关, Al_{0.22}Ga_{0.78}N的响应率零偏压时为29.4mA/W, 时间常数为14ns, 等效噪声功率为40.5nW, 可见光抑制比可达到 10^4 , 漏电流可达到 10^{-8} A/cm^2 。

MSM光电器件是在半导体顶部形成肖特基接触或欧姆接触, 在这里以MSM肖特基器件为例, 作用在两个肖特基结耗尽区上的电场分离电子空穴对, 形成电流, 影响MSM的响应率。MSM器件通常采用简单的平面交叉指设计, 交叉指设计可以减小寄生电容, 增大电极接触面积^[23]。MSM器件具有量子效率高、内部增益低、响应速度快等优点。但目前的GaN基MSM结构器件存在内部增益大、势垒偏低、漏电流大。

光电二极管型探测器一般采用p-n、p-i-n结的形式。近来大多数研究工作都在实现p-i-n光电二极管。为了获得高速响应的光电探测器, 常采用pin结构, 即在pn结中间夹一层具有一定厚度的、本征的、高阻率的i层, 大部分入射光都在此层吸收。p-i-n结构紫外探测器具有其固有的优点: (1) 较低的暗电流; (2) 工作速度快; (3) 高阻抗适于焦平面阵列读出电路; (4) 通过调整本征层的厚度可以调整其量子效率和工作速度; (5) 器件可以在低偏压下工作。

光电导探测器由于持久光电导作用, 响应速度较慢, 而光伏探测器已被证明能取得高速, 低漏电流及高的紫外线与可见光吸收率之比。研究p-i-n光电二极管的目的就是为了取得更好的灵敏度及更高的速度。AlGa_{0.22}N p-i-n光电探测器还经常设计为背置照射, 这样可以与Si读出电路相连, 形成大面积的面阵应用于成像等方面。

p-i-n器件可以分为正照射器件和背照射器件。正照射GaN基紫外探测器由于

p层大的吸收系数和p层表层下存在光学死区,导致了大部分入射光都成了无效入射^[24]。目前主流的GaN基紫外探测器均采用背照射。

1.4.2 GaN 基 p-i-n 紫外探测器的研究进展

对于GaN材料虽然很早就有研究,但是在二十世纪八十年代中期以前获得的材料质量不能令人满意。其原因不仅是体材料合成极其困难,而且在于没有晶格匹配的合适外延衬底。直到1986年日本的Amano和1991年的中村(Nakamura)的里程碑式的工作才出现新局面。表1.2为近些年来主要的GaN紫外探测器进展情况。

表1.2 GaN基紫外探测器进展情况一览表
Table 1.2 The development of GaN-based photodetectors

年份	第一作者	相关单位	器件结构	响应波段	峰值响应率	备注
1997	J. M. Van Hove	SVT Associate, Inc. 和明尼苏达大学	GaN 同质结		0.11A/W(360nm)	[25]
1997	A. Osinsky	APA Optics, Inc. 和得克萨斯理工大学	GaN p-p-n		0.1A/W(363nm)	[26]
1997	G. Y. Xu	伊利诺斯大学, 空军赖特实验室, Honeywell 技术中心	p-Al _{0.12} Ga _{0.88} N 0.2um i-GaN 1um n-GaN 3um		0.12A/W(364nm)	[27]
1998	D. Walker	西北大学	GaN 同质结		0.15A/W(365nm)	[28]
1998	Subash Krishnakutty	Honeywell 技术中心和明尼苏达大学	p-GaN 1um i-GaN 0.25um n-Al _{0.1} Ga _{0.9} N 1um	352nm-362nm	0.2A/W(362nm)	[29]
1998	W. Yang	Honeywell 技术中心	p-GaN 0.7um i-GaN 0.2um n-Al _{0.28} Ga _{0.72} N 1.5um	295-365nm	0.2A/W(355nm)	[30]

2000	J.D. Brown	北卡大学	p-Al _{0.47} Ga _{0.53} N 0.5um i-Al _{0.47} Ga _{0.53} N 0.2um n-Al _{0.64} Ga _{0.36} N 1um	240-285nm	0.051A/W (273nm)	[31]
2000	D. Walker	西北大学	Al _{0.70} Ga _{0.30} N 同质结		0.05A/W(232nm)	[32]
2000	Cyril PERNOT		p-GaN i-Al _{0.44} Ga _{0.56} N n-Al _{0.44} Ga _{0.56} N 前照式		0.012A/W (275nm左右)	[33]
2001	Peter Sandvik	西北大学	p-Al _{0.37} Ga _{0.63} N 0.1um i-AlGa _{0.37} Ga _{0.63} 0.2um n-Al _{0.47} Ga _{0.63} N 1um		0.035A/W (278nm)	[34]
2002	C.J. Collins	得克萨斯大学	p-Al _{0.48} Ga _{0.52} N 10nm i-Al _{0.48} Ga _{0.52} N 150nm n-Al _{0.57} Ga _{0.63} N 80nm	262-277nm	0.09A/W(269nm)	[35]
2004	R. McClintock	西北大学	p-GaN p-Al _{0.36} Ga _{0.64} N i-Al _{0.36} Ga _{0.64} N n-Al _{0.45} Ga _{0.55} N Al _{0.5} Ga _{0.5} N 超晶格		0.136A/W (282nm)	[36]
2005	Ekmel Ozbay	土耳其	p-Al _{0.45} Ga _{0.55} N to GaN i-Al _{0.45} Ga _{0.55} N n-GaN		0.11A/W(261nm)	[37]
2005	R. McClintock	西北大学	p-GaN p-Al _{0.6} Ga _{0.4} N i-Al _{0.57} Ga _{0.43} N n-Al _{0.6} Ga _{0.4} N Al _{0.67} Ga _{0.33} N		95.7mA/W (255nm)	[38]
2006	游达	上海技术物理研究所	p-Al _{0.1} Ga _{0.9} N i-GaN n-GaN	340~365nm	0.214A/W (365nm)	[42]

早期的p-i-n结构的紫外探测器大部分为正照射式结构。1997年, J. M. Van Hove报道了GaN p-i-n紫外探测器^[25], 该探测器为同质结, 在360nm处得到峰值响应率为0.11A/W。随着GaN、AlGaIn材料技术的发展, 相继出现了p-p-n, 以及p层采AlGaIn以避开p型GaN对紫外线的强烈吸收。

1998年, Honeywell技术中心的W. Yang报道了GaN/AlGaIn背照式紫外探测器^[30], 其n层窗口层为Al_{0.28}Ga_{0.72}N, 响应波段为295-365nm, 在355nm处峰值响应率为0.2A/W。与此同时, Honeywell技术中心的S. Krishnankutty^[29]也在另一篇文章中报道了结构类似的可见盲紫外探测器, 在362nm处峰值响应率为0.2A/W。

2000年, 太阳盲紫外探测器开始见诸报道。代表性的是北卡大学的J.D. Brown报道的异质结p-Al_{0.47}Ga_{0.53}N/i-Al_{0.47}Ga_{0.53}N/n-Al_{0.64}Ga_{0.36}N背照式紫外探测器^[31], 其响应波段为240-285nm, 在273nm时其峰值响应率为0.051A/W, 内量子效率27%, $D^* = 3.5 \times 10^{12} \text{ cm Hz}^{1/2} \text{ W}^{-1}$ 。

2002年, 得克萨斯大学的C. J. Collins对异质结太阳盲器件进行了改进^[35]。他的材料结构特点为: 在n层与i层, i层与p层, 以及p层与p型冒层之间, 均采用组分梯度渐变来过渡, 以减少层与层之间的缺陷密度。具体结构见图1.5。器件响应波段为262-277nm, 在269nm处峰值响应率为0.09A/W, 对应的外量子效率略为42%。

p GaN 25nm
p graded Al _{0.45} Ga _{0.55} N to GaN 20nm
p Al _{0.45} Ga _{0.55} N 10nm
i Al _{0.45} Ga _{0.55} N 150nm
n ⁺ graded Al _{0.60} Ga _{0.40} N to Al _{0.45} Ga _{0.55} N 16nm
n ⁺ Al _{0.60} Ga _{0.40} N 80nm
Sapphire

图 1.5 AlGaIn 组分梯度渐变太阳盲紫外探测器结构结构
Fig.1.5 Structure of solar-blind photodiode with grading AlGaIn

2004年, 西北大学的R. McClintock报道了高量子效率AlGaIn太阳盲p-i-n紫外探测器^[36]。他的器件结构也值得关注: 过渡层中引进了超晶格结构。具体结构见图1.6。在282nm处, 在282nm处峰值响应率为136mA/W, 对应的外量子效率为

60%。作者认为器件的高性能归因于高质量的AlN、Al_{0.87}Ga_{0.13}N/AlN超晶格以及高电导率的Si-In共掺杂的n层。

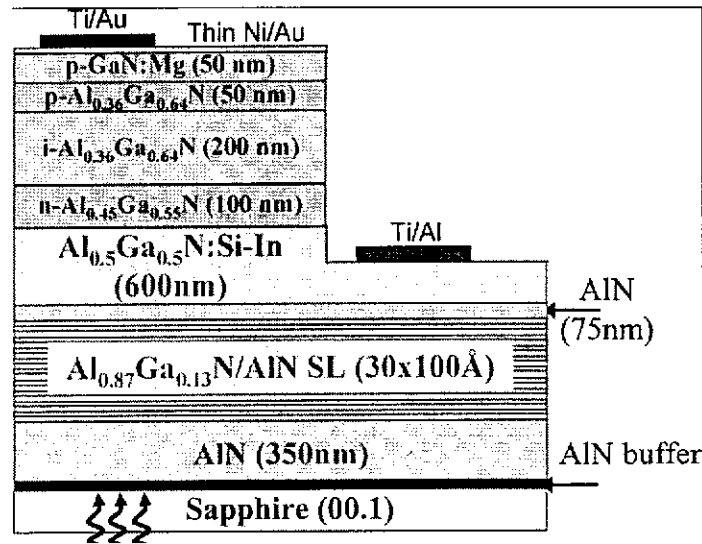


图 1.6 采用超晶格结构的太阳盲紫外探测器结构

Fig.1.6 Structure of solar-blind photodiode with superlattice

在国内方面，中科院上海技术物理研究所等单位也取得了很大的进展。北京大学微电子系也在进行AlGaN p-i-n结构紫外探测器研制和建模分析^[39]。西安电子科技大学微电子所也有AlGaN PIN紫外探测器的结构及性能分析方面的报道^[40]。2005年，上海技术物理研究所的李雪报道了GaN p-i-n紫外探测器的研制，其365nm处的峰值响应率为0.18~0.21A/W，达到甚至超过国外相应结构器件的性能^[41]。2006，中科院上海技术物理研究所的游达等人报道了高量子效率前照式GaN基p-i-n结构紫外探测器，其Al_{0.1}Ga_{0.9}N/GaN p-i-n紫外探测器的峰值响应率达到0.214A/W，这是目前报道的GaN基p-i-n紫外探测器的最高响应率^[42, 43]。同在2006年，上海技术物理研究所的陈亮等人报道了背照式GaN/AlGaN可见盲紫外探测器，其响应率为0.046A/W^[44]。2007年，北京工业大学的谢雪松等人也报道了GaN p-i-n紫外探测器^[45]。在太阳盲波段，国内AlGaN紫外探测器鲜见报道。

1.4.3 GaN 基紫外焦平面的研究进展

随着 GaN 基紫外探测器的进展，GaN 基紫外焦平面也相继见诸报道。表 1.3 是近些年来 GaN 基紫外焦平面的进展一览表。

表 1.3 GaN 基紫外焦平面进展一览表
Fig.1.3 The development of GaN-based FPA

年份	第一作者	相关单位	器件结构	焦平面	响应波长	峰值响应率	备注
1999	J.D. Brown	北卡大学, Honeywell 技术中心, 夜视实验室	p-GaN i-GaN n-Al _{0.2} Ga _{0.8} N	32×32 数字 照相机	320-365 nm	0.2A/W 358nm	[46]
2000	J.D. Brown	北卡大学, Honeywell 技术中心	p-GaN 0.5um i-GaN 0.2um n-Al _{0.23} Ga _{0.77} N 1um	128×128 数 字照相机	320-365 nm	0.2A/W 358nm	[47]
2002	J.P. Long	北卡大学	p-GaN 0.5um i-GaN 0.2um n-Al _{0.23} Ga _{0.77} N 1um	128×128 320×256 紫外数字 照相机	300-365 nm	0.2A/W 358nm	[48]
			p-Al _{0.45} Ga _{0.55} N i-Al _{0.45} Ga _{0.55} N n-Al _{0.64} Ga _{0.36} N	320×256 有成像	250-285 nm	0.0952A/ W 部分盲元	
2005	R. McClintock	西北大学	p-GaN i-Al _{0.32} Ga _{0.68} N n-Al _{0.5} Ga _{0.5} N	320×256 紫外照相 机		量子效率 68% (280nm)	[49]
2005	R. McClintock	西北大学	p-GaN p-Al _{0.36} Ga _{0.64} N i-Al _{0.36} Ga _{0.64} N n-Al _{0.45} Ga _{0.55} N Al _{0.5} Ga _{0.5} N	320×256 紫 外照相机		93.2mA/ W (278nm)	[50]
2005	亢勇	上海技术 物理研究 所	GaN 同质结	64×1		0.13A/W	[53]
2006	K. C. Kim	韩国汉城 大学	p-GaN p-Al _{0.08} Ga _{0.92} N i-Al _{0.08} Ga _{0.92} N n-Al _{0.3} Ga _{0.7} N	8×8 紫外照 相机	300-350 nm	0.1A/W (350nm)	[51]
2006	M. B. Reine	美国多家 单位	p-GaN p-Al _{0.45} Ga _{0.55} N i-Al _{0.45} Ga _{0.55} N n-Al _{0.60} Ga _{0.40} N	256×256	260-280 nm	外量子效 率 58% (270nm)	[52]

1999年, 2000年, J.D. Brown先后报道了 32×32 、 128×128 焦平面阵列紫外数字照相机^[46, 47]。主要单位有北卡大学, Honeywell技术中心, 美国军队夜视实验室。其峰值响应率均为 0.2A/W , 量子效率达到82%, 对应的探测率 $6.1\times 10^{13}\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ 。

2002年, 北卡大学的J.P. Long报道了 128×128 、 320×256 可见盲紫外照相机, 320×256 太阳盲紫外照相机^[48]。可见盲器件和J.D. Brown相似, 峰值响应率也为 0.2A/W 。太阳盲阵列器件的响应波段为 $250\sim 285\text{nm}$, 只有部分像元有响应, 峰值响应率为 0.0952A/W (265nm)。



图 1.7 320×256 太阳盲成像

Fig. 1.7 320×256 solar-blind image of a human likeness as seen with the solar-blind

2005年, 西北大学的R. McClintock连续报道了 320×256 紫外照相机^[49, 50]。这两次报道器件结构虽然有些出入, 但所用的成像结果却是一样的。该阵列器件存在一些死像元, 并且中间有一条扫描线失效。图1.7为其成像图片。

2006年, M. B. Reine报道 256×256 太阳盲焦平面阵列器件^[52], 主要单位有列克星敦BAE Systems、EMCORE公司、波士顿大学、得克萨斯大学及Cree Lighting Company。图1.8是其成像结果, 美元硬币的紫外反射成像, 成像质量极好, 焦平面阵列的响应有效性为99.4% (响应有效性定义为大于平均响应率的一半的像元除以总像元)。

图 1.8 256×256 AlGa_N 紫外焦平面成像Fig1.8 UV reflection image of a U.S. dollar coin taken with 256×256 AlGa_N UV FPA

在国内方面，中科院上海技术物理研究所正在积极追赶国外研究水平。2005年，上海技术物理研究所报道了 64×1 紫外焦平面^[53]，在 365nm 处，其平均响应率为 0.13A/W，文中没有成像记录。

1.5 GaN 基紫外探测器的关键技术

随着Al组分的增加，AlGa_N材料面临着几个重大问题：大的位错密度，低的n型、p型掺杂效率，以及晶格和热失配引起的材料裂化。

1.5.1 AlGa_N 材料生长技术

随着紫外探测器向紫外盲阳波段的发展，AlGa_N 外延材料的研究成为 III-V 化合物半导体材料研究的热点。随着 Al 含量在 AlGa_N 中的增加，在生长过程中会出现开裂的现象。这是因为从生长温度降到室温时由于衬底引起的张应力（由于热膨胀系数的一致所引起）所致。因此在 AlGa_N 和衬底之间必须先生长一层缓冲层。在缓冲层的选择上，一般为 GaN 或 AlN，但根据文献的报道，AlGa_N 在 GaN 上生长时，当 Al 含量超过一定值时，AlGa_N 会沿着 (2110) 方向开裂，并且这一定值随和 AlGa_N 的厚度的增加而减小。图 1.9 为 GaN 上外延生 AlGa_N 的临界厚度^[54]。由于要制备背照射式太阳盲区紫外器件，这些中间层的存在都会在影响器件的吸收截止波长和吸收效率，在这种要求下 AlN 便成为生长高 Al 含量的 AlGa_N 器件的最佳缓冲层材料^[55]。但以 AlN 为缓冲层的技术，在成核的条

件和机理方面还需要作大量的探索研究工作^[56]。

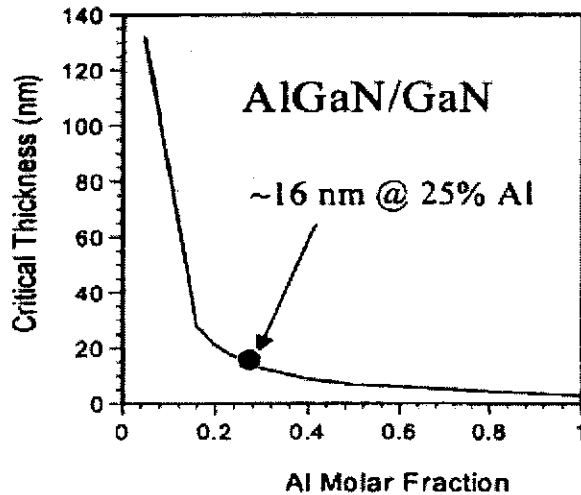


图 1.9 GaN 上外延 AlGaN 的临界厚度与组分的关系。

Fig.1.9 Critical thickness of AlGaN on GaN vs. Al%.

AlGaN 材料面临着又一个重大问题是大的位错密度。尽管 AlN 作为缓冲层在一定成数上可以避免材料裂化,但晶格失配和热失配使得生长过程中产生了大量的位错。J.D. Brown 认为其报道的太阳盲 AlGaIn 异质结器件存在非常大的位错密度——估计高于 10^{10}cm^{-2} ^[31]。

随着 Al 组分的提高, n 型、p 型的掺杂效率变得困难起来。

1.5.2 电极接触

由于 GaN 的功函数很高 (n-GaN:4.2eV, p-GaN:7.5eV) 很难找到合适功函数的金属,随着 Al 组分的增加, AlGaIn 的功函数更高,因此要想形成欧姆接触的难度就更大。目前大部分的研究都集中在如何改善欧姆接触的热稳定性和力学完整性,进一步降低 p-GaN 欧姆接触的比接触电阻,但对于透彻理解 p-GaN 欧姆接触的形成机理,尚需深入研究^[57]。

1.5.3 刻蚀工艺

III 族氮化物是一种很重要的宽带隙半导体材料。与其他半导体材料相比, III 族氮化物的化学性质不活泼,并且具有很强的化学键,如 GaN, InN, AlN 的键能分别为 8.92, 7.72 和 11.52 eV/atom,而 GaAs 的键能为 6.52eV/atom。高键能特性使得 III 族氮化物具有很多优势:宽带隙、热稳定性好以及高温下器件特性不易恶化等,因此它可以用来制造紫光到黄光范围的光电子器件和高温、高频、高

功率微电子器件。但是高键能也使得在刻蚀 III 族氮化物时需要比其他半导体材料更高的激活能。

1.6 研究内容及论文安排

近年来, GaN 基紫外探测器相继取得一些进展, 国外 32×32、128×128、320×256、256×256 阵列 p-i-n 可见盲、太阳盲紫外焦平面探测器相继得到报道, 而国内尚处于起步阶段。本文从研制性能优良的 GaN 基紫外焦平面探测器出发, 围绕 GaN 基 p-i-n 材料的 X 射线高分辨衍射, p 型 AlGa_N 的接触, AlGa_N 的持续光电导, AlGa_N 的感应耦合等离子体(ICP)刻蚀, 以及背照射 GaN/AlGa_N p-i-n 线列焦平面探测器的制备及其光电特性分析展开。

第二章采用双轴晶衍射和三轴晶衍射对 GaN/AlGa_N p-i-n 材料进行了表征, 对 GaN/AlGa_N p-i-n 材料晶体质量进行了评价, 从材料性能解释器件性能。

第三章对 p 型 Al_{0.35}Ga_{0.65}N 的 Ni/Au 接触及 Al_{0.45}Ga_{0.55}N 的持续光电导进行了研究。分析了高 Al 组分材料目前的状况。

第四章对 AlGa_N 的 ICP 刻蚀进行了研究。针对 GaN 基材料的特点, 对各种气体的作用进行了论证; 并改变气体流量、ICP 功率、直流偏压, 对刻蚀工艺进行了优化; 研究了刻蚀后材料性能、形貌、损伤以及损伤的改善。

第五章为 GaN/AlGa_N p-i-n 线列焦平面探测器的制备及光电特性研究。本章制备了两种 GaN/AlGa_N 128×1 线列焦平面探测器, 测试了光电性能。结合第二章的研究对两种探测器的光电特性进行了比较、解释。对光电特性进行了分析讨论, 以期对紫外探测器的设计、制备提供指导。

参考文献

- [1] 李慧蕊. 新型紫外探测器件及其应用. 光电子技术, 2000, 20 (1): 45.
- [2] 虞丽生. 半导体异质结物理. 北京: 科学出版社, 2006
- [3] Shur M S, Gaska R, Bykhovski A. GaN-based electronic device. Solid State Electron[J]. 1999, 43(8): 1451
- [4] Walker D, Saxler A, Kung P, et al. Visible blind GaN p-i-n photodiodes. Appl Phys Lett,

1998,72(25):3303

[5] 龚海梅, 李向阳, 亢勇等. III族氮化物紫外探测器及其研究进展. 激光与红外, 2005, 35(11): 812-816

[6] 周书铨. 红外辐射测量基础, 第一版, 上海交通大学出版社, 1991. 1

[7] 张忠廉, 刘榴娣. 紫外线技术在军事上的应用研究, 光学技术, 2000, 26(4) :118

[8] 黄翌敏. 紫外探测技术应用. 红外, 2005. 4, p9

[9] 滕鹤松. 紫外成像技术及其应用. 光电子技术, Vol. 21, Dec. 2001.

[10] 芦汉生等. 紫外告警技术的现状与分析. 光学技术, Vol. 26(4), 2000

[11] 刘宝林. GaN的极性特征、测量及应用. 半导体光电, 2002, 23(2): 118.

[12] 谢孟贤, 刘诺. 化合物半导体材料与器件, 电子科技大学出版社, 2000

[13] B.MONEMAR, III-V nitrides—important future electronic materials, *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN ELECTRONICS* 1999(10): 227-254.

[14] Kozo Osamura, Kazuo. Nakajima, and Yotaro Murakami, FUNDAMENTAL ABSORPTION EDGE IN GaN, InN AND THEIR ALLOYS, *Solid State Commun.* 1972(11):617-621.

[15] Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, K. Hiramatu, N. Sawaki, I. Akasaki, Energy band-gap parameter in an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ alloy, *J. Appl. Phys.* 1987(61): 4540-4543.

[16] T. N. Oder, J. Li, J. Y. Lin, and H. X. Jiang, Photoresponsivity of ultraviolet detectors based on $\text{In}_x\text{Al}_y\text{Ga}_{1-x-y}\text{N}$ quaternary alloys, *Appl. Phys. Lett.* 2000(77): 791-793.

[17] Binet F., Duboz J.-Y., Rosencher E., Scholz F., Härle V., Mechanisms of recombination in GaN photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 1996, V(69): 1202

[18] D. Walker, X. Zhan, A. Saxler, P. Kung, J. Xu, M. Razeghi. $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ultraviolet photodetectors grown on sapphire by metal-organic chemical-vapor deposition, *Appl. Phys. Lett.* 1997, V70(8) :949-951

[19] E. Monroy, F. Calle, J.A. Garrido, P. Youinou, E. Muñoz, F. Omnes, B. Beaumont, P. Gibart, Si-doped $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ photoconductive detectors. *Semicond. Sci. Technol.* 1999, V(14):685-689

[20] E. Monroy, F. Calle, J. L. Pau, F. J. Sánchez, E. Muñoz, F. Omnes, B. Beaumont, P. Gibart, Analysis and modeling of $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ -based Schottky barrier photodiodes, *J. Appl. Phys.* 2000, V(88): 2081-2091.

[21] E. Monroy, F. Calle, E. Muñoz, F. Omnes, P. Gibart, J.A. Muñoz, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}:\text{Si}$ Schottky

- barrier photodiodes with fast response and high detectivity, *Appl. Phys. Lett.* 1998, V(73):2146
- [22] E. Monroy, F. Calle, E. Muñoz, B. Beaumont, F. Omnès, P. Gibart, *Electronics Letters*, 1999, V(35): 1488
- [23] J.C. Carrano, T. Li, D.L. Brown, Very high-speed metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors fabricated on GaN, *Applied Physics letters* 1998, V(73)
- [24] Ting Li, J. C. Carrano, J. C. Campbell, et al. Analysis of external quantum efficiencies of GaN homojunction p-i-n ultraviolet photodetectors, *IEEE Journal of quantum electronics*, Vol. 35, No. 8, August 1999
- [25] J. M. Van Hove, R. Hickman, J. J. Klaassen, et al., Ultraviolet-sensitive, visible-blind GaN photodiodes fabricated by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 70, 1248(1997)
- [26] A. Osinsky, S. Gangopadhyay, R. Gaska, et al., Low noise p- π -n GaN ultraviolet photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2334(1997)
- [27] G. Y. Xu, A. Salvador, W. Kim, et al., High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN(p) and AlGaN(p)-GaN(i)-GaN(n) structures, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2154(1997)
- [28] D. Walker, A. Saxler, P. Kung, et al., Visible blind GaN p-i-n photodiodes, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72(25), 3303-3305
- [29] S. Krishnankutty, W. Yang, T. Nohava, et al., Fabrication and Characterization of GaN/AlGaN Ultraviolet-Band Heterojunction Photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 7 (1998).
- [30] W. Yang, T. Nohava, S. Krishnankutty, et al., Back-illuminated GaN/AlGaN heterojunction photodiodes with high quantum efficiency and low noise, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 8, 24 August 1998
- [31] J. D. Brown, Jizhong Li, P. Srinivasn, et al., Solar-blind AlGaN Heterostructure photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5, 9 (2000)
- [32] D. Walk, V. Kumar, K. Mi, et al., Solar-blind AlGaN photodiodes with very low cutoff wavelength, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 4, 24 January 2000
- [33] C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, et al., Solar-blind UV photodetectors based on GaN/AlGaN p-i-n photodiodes, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 4, 24 January 2000
- [34] Peter Sandvik, Kan Mi, Fatemeh Shahedipour, et al., Al_xGa_{1-x}N for solar-blind UV detectors, *Journal of Crystal Growth*, 2001, 231, 366-370

- [35] C. J. Colins, U. Chowdhury, M. M. Wong, Improved solar-blind detectivity using an $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ heterojunction p-i-n photodiode, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 20, 20 May 2002
- [36] R. McClintock, A. Yasan, K. Mayes, et al., High quantum efficiency AlGa N solar-blind p-i-n photodiodes, *APL*, 2004, 84(8), 1248-1251
- [37] E. Ozbay, T. Tut, and N. Biyikli, High-performance solar-blind AlGa N photodetectors, *Proceedings of SPIE Vol. 5732*, 375-388
- [38] R. McClintock, A. yasan, K. Mayes, et al., Back-illuminated solar-blind photodetectors for imaging applications, *Proc. of SPIE Vol. 5732*, 175-784
- [39] 周劲, 郝一龙, 武国英, AlGa N PIN结构紫外探测器研制和建模分析, *微纳电子技术*, 2003, 7/8, 422-425
- [40] 张春福, 郝跃, 周小伟等, AlGa N PIN紫外探测器的结构及性能分析, *电子器件*, 28(2): 422-427
- [41] 陈江峰, 李雪, Ga N p-i-n紫外探测器的研制, *半导体光电*, 2005, 26(6): 491-494
- [42] 游达, 汤英文, 赵德刚等, 高量子效率前照式Ga N 基p-i-n结构紫外探测器, *半导体学报*, 2006, 27(5): 896-899
- [43] You Da, tang Yingwen, Xu jingtong, et al., Characteristics of front-illuminated visible-blind UV photodetector based on Ga N p-i-n photodiodes with high quantum efficiency, *Proc. of SPIE Vol. 6149* 614917-1
- [44] 陈亮, 游达, 汤英文等, 背照式Ga N /AlGa N p-i-n紫外探测器的制备与性能, *激光与红外*, 2006, 36(11), 1036-1039
- [45] 谢雪松, 吕长志, 张小玲, Ga N 基p-i-n结构紫外光探测器, *半导体光电*, 2007, 28(1): 33-35
- [46] J. D. Brown, Z. Yu, J. Matthews et al, Visible-Blind UV Digital Camera Based on a 32x32 Array of Ga N /AlGa N p-i-n Photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1999, 4: #9.
- [47] J. D. Brown, J. Boney, J. Matthews et al, UV Specific(320-365) Digital Camera Based on a 128 x 128 Focal Plane Array of Ga N /AlGa N p-i-n photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 2000, 5: #6.
- [48] J. P. Long, S. Varadaraajan, J. Matthews etc, UV detectors and focal plane array imagers based on AlGa N p-i-n photodiodes, *OPTO-ELECTRONICS REVIEW*, 2002, 10(4): 251-260.
- [49] R. McClintock, K. Mayes, A. Yasan, D. Shiell, P. Kung, and M. Razeghia, 320x256

- solar-blind focal plane arrays based on Al_xGa_{1-x}N, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**: 011117.
- [50] R. McClintock, A. Yasan, K. Mayes, et al., Back-illuminated solar-blind photodetectors for imaging applications, *Proc. of SPIE Vol. 5732*, 175-784, 2005
- [51] K. C. Kim, Y. M. Sung, I. H. Lee, et al., Visible-blind ultraviolet imagers consisting of 8×8 AlGa_xN *p-i-n* photodiode arrays, *J. Vac. Sci. Technol. A* 24(3), 641-644, 2006
- [52] M. B. Reline, A. Hairston, P. Lamarre, et al., Solar-blind AlGa_xN 256×256 *p-i-n* detectors and focal plane arrays, *Proc. of SPIE Vol. 6119* 611901-1, 2006
- [53] Yong Kang, Xue Li, Yunhua Xu, et al., 64×1 UV focal plane array of GaN *p-i-n* photodiodes, *Proc. of SPIE Vol. 5633*, 78-85, 2005
- [54] V. Adivarahan, Design, fabrication, and characterization of aluminum gallium nitride (AlGa_xN) based solar-blind UV photodetectors, doctoral dissertation, University of South Carolina, 2001.
- [55] S.C.Jain, M.Narayan, R.Van Overstraeten, III-nitrides:Growth, characterization, and properties, *J.Appl.Phys*, 2000(87):965-1006.
- [56] D. G. Zhao, J. J. Zhu, Z. S. Liu, S. M. Zhang, Hui Yang, D. S. Jiang, Surface morphology of AlN buffer layer and its effect on GaN growth by metalorganic chemical vapor deposition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, **85**: 1499-1451.
- [57] Q.Z.Liu, S.S.Lau, A review of the metal-GaN contact technology, *Solid-state electronics*, 1998(42):677-691.

第二章 GaN/AlGaIn 外延薄膜的高分辨 X 射线研究

2.1 引言

高分辨 X 射线衍射技术是评价晶体质量、多层异质体系的重要手段。随着半导体产业的快速发展以及 X 射线衍射分辨率和精度的日益提高, 高分辨 X 射线衍射技术已在半导体工艺中得到了广泛应用^[1-3]。图 2.1 为 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 型高分辨 X 射线衍射仪。根据分辨率差异, 高分辨 X 射线衍射技术分为两类: 双轴衍射和三轴衍射。

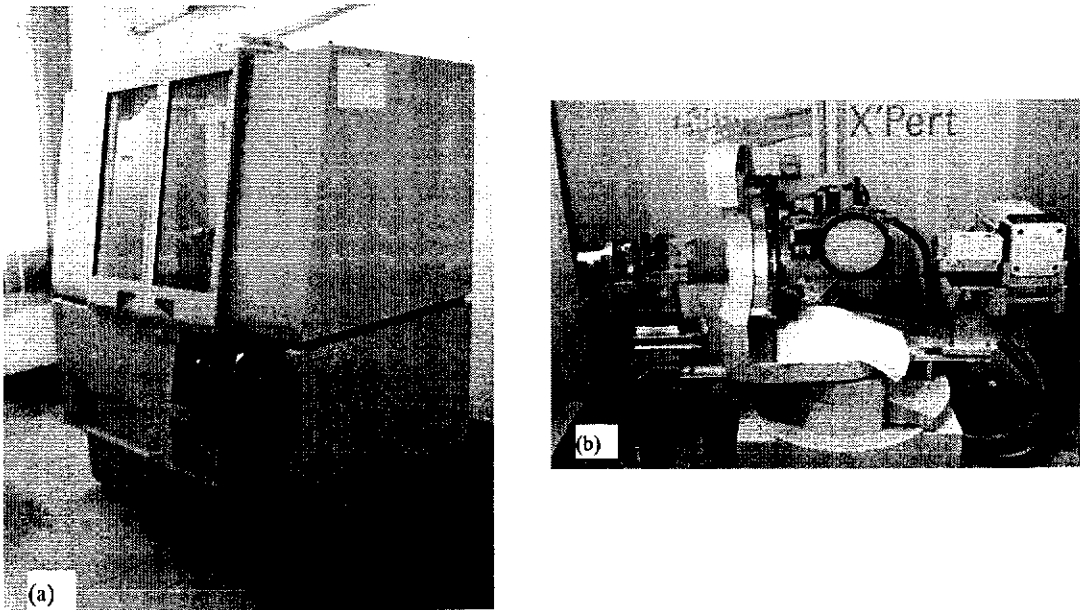


图 2.1 X'pert-MRD 型高分辨 X 射线衍射仪
(a) 仪器全貌; (b) X 射线衍射光路

高质量的 GaN/AlGaIn 材料是制备紫外焦平面器件的最佳材料。要制备高性能的紫外探测器必须有高质量的材料, 如何将材料性能与器件性能联系起来是十分重要的。本章采用双轴晶和三轴晶衍射技术对 142#和 151#两种 GaN/AlGaIn 可见盲紫外焦平面探测器材料进行了测试, 并结合倒易空间图 (RSM) 和 PV 函数法对 GaN、AlGaIn 外延材料进行评价。

2.2 双轴衍射理论

2.2.1 X 射线双轴衍射技术的原理

双轴衍射 (Double axis diffraction, DAD) 是在双晶衍射的基础上发展起来的一种高分辨 X 衍射单晶检测技术^[4]。双轴衍射的基本原理如图 2.2。双轴衍射的第一个轴是 X 射线单色器, X 射线单色器是由一组完整的硅或锗单晶组成。从 X 射线管发射出的射线经过单色器反射后, 可获得平行准单色 X 射线。双轴衍射与双晶衍射的区别就在于双轴衍射把双晶衍射的参考晶体换成了一组晶体, 这样双轴衍射的应用范围就更加广泛, 不受双晶衍射的样品必须与参考晶体为同种晶体和相同反射面等苛刻条件的限制。经过单色的 X 射线, 入射到样品, 样品为双轴衍射的第二个轴, 即 ω 轴。双轴衍射仪的载物台可以作三维旋转, 其 ω 角为入射 X 射线与样品表面之间的夹角, χ 为衍射面的法线偏离衍射仪平面的角度, ϕ 为围绕样品表面法线的旋转角度, 2θ 为样品某个衍射面的散射角。双轴衍射的衍射几何一般为 $(+n, -n, -n, +n, +m)$ 排列, 这样双轴衍射具有很高的分辨率。双轴衍射的 X 射线探测器是开口的、具有大的接收角, 可以接受来自样品某晶面 Bragg 角附近的所有的 X 衍射线。双晶摇摆曲线就是探测器固定在样品某晶面的散射角附近, 同时该样品在该晶面 Bragg 角附近作一定角度的旋转所得到的强度随角度的变化曲线。完整晶体的双晶半峰宽是很窄的, 由于样品或多或少存在着缺陷, 所以, 一般所测晶体的半峰宽都比理论值要大一、二个数量级。实际所用的双轴衍射仪, X 射线管和单色器一般是固定的, 而样品和探测器分别可以作 ω 和 2θ 的扫描。由于双轴衍射是在双晶的基础上发展起来的, 所以该衍射曲线仍沿用了双晶的定义。

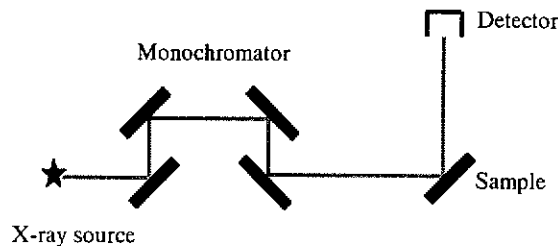


图 2.2 双轴衍射多重晶排列示意图

Fig.2.2 The schematic plan of the double-axis measurement

2.2.2 X 射线双轴衍射技术的应用

A. 晶体质量评价

晶体质量评价是 X 射线双轴衍射技术所具有的基本功能, 根据 X 射线摇摆曲线的峰形和半峰宽 (FWHM) 可定性或定量地评价材料的晶体质量。完整晶体的 FWHM 是相当窄的, 然而所制备的晶体中往往存在位错、沉淀物等缺陷, 缺陷将使晶格扭曲和畸变, 从而导致 FWHM 出现展宽效应。由于位错是导致 FWHM 展宽的主导因素, 根据位错模型以及位错与 FWHM 之间的关系, 可评估晶体中的位错密度。镶嵌结构 (Mosaic) 也是一类常见缺陷, 由 X 射线摇摆曲线的峰形, 可直接判断晶体内是否存在镶嵌结构以及各晶粒取向。另外, 运用 X 射线的动力学或运动学理论, 并结合缺陷模型, 可模拟 X 射线摇摆曲线, 从而能够获得有关材料结构完整性更加详尽的信息。

B. 晶格参数的测定

晶格参数是表征晶体的基本参数, 运用 X 射线双轴衍射技术, 再结合 Bond 法可准确测定晶体的晶格参数, 测试原理见图 1.7^[5]。单色 X 射线入射到样品上, 经晶格衍射后被探测器接收, 此时入射 X 射线与样品夹角为 ω_1 , 探测器在位置 1。然后, 晶体旋转 180° , 当 X 射线被同一组衍射面反射后被探测器接收, 此时入射 X 射线与样品夹角为 ω_2 , 探测器在位置 2。因此, 散射角为

$$2\theta = \pi - (\omega_1 - \omega_2) \quad (2.1)$$

根据 Bragg 方程, 再加上 X 射线折射率的纠正, 即可得到待测晶体的晶格参数。Bond 法的优点是可自动消除零点误差, 但 Bond 法测量晶格参数的前提是必须保证样品是绝对平整和晶格完整的一致性。另外, 通过采用单色性高的单色器, 可进一步提高晶格参数的测量精度。

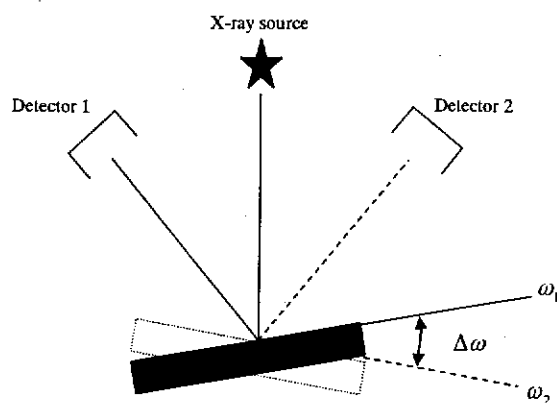


图 2.3 Bond 法测定晶格参数的原理

Fig.2.3 the principle of bond method

2.3 三轴衍射理论

2.3.1 X 射线三轴衍射技术的原理

三轴衍射 (Triple axis diffraction, TAD), 也可称为三晶衍射。三轴衍射的基本原理如图 2.4。可以看出三轴衍射和双轴衍射基本相同, 它们的根本区别在于三轴衍射是在双轴衍射的开口探测器前面添加了一个分析晶体, 分析晶体就是三轴衍射的第三轴。三轴衍射的衍射几何为 $(+n, -n, -n, +n, +m, -n, +n, -n)$ 排列。双轴衍射由于采用的开口探测器, 所收集到的探测器角度范围内所有的 X 射线, 因此是一个综合的衍射效应, 从而样品中的一些微观缺陷将无法分辨出来, 如畸变和镶嵌结构。在三轴衍射技术中, 分析晶体的引入, 使从样品衍射出的 X 射线只有满足分析晶体 Bragg 反射才能被探测器收集, 从而减小了探测器的接收角, 大大提高了角分辨率^[4, 6, 7]。对于 Ge (220) 单色器, 其本征半峰宽仅为 12arcsec。

2.3.2 倒易空间图

倒易空间图 (reciprocal space maps, RSM) 描述的是倒易晶格点 (reciprocal lattice point, RELP) 附近散射强度的二维分布。倒易空间图包含大量而又详尽的有关材料结构特征的信息, 根据倒易空间图的位置和形状可直接得到缺陷、应力和应变、镶嵌结构以及异质结构界面匹配状况等有关晶格完整性的信息。镶嵌结构 (晶格倾角的变化) 将导致 RSM 在 Q_x 方向展宽 (ω 扫描), 而衍射面晶格间距的变化则使 RSM 在 Q_y 方向变化 ($\omega-2\theta$ 扫描)。

倒易空间图是倒易晶格点附近散射强度的二维分布。倒易空间点坐标与 X 射线入射角 ω 和散射角 2θ 之间的关系为(见图 2.5),

$$Q_x = \frac{1}{\lambda} [\cos \omega - \cos(2\theta - \omega)] \quad (2.2)$$

$$Q_z = \frac{1}{\lambda} [\sin \omega + \sin(2\theta - \omega)] \quad (2.3)$$

倒易空间图在 Q_x 方向上的展宽归因于材料内的缺陷, 而应变将导致倒易空间图在 Q_z 方向的展宽。另外, 倒易空间图也是表征异质结构界面特性的有力手段, 根据倒易空间图的展宽可以判断界面晶体质量, 而根据各层薄膜的倒易空间图之间的相对位置则可测定界面的匹配状态。

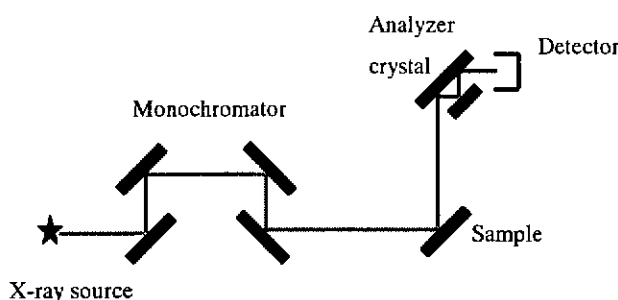


图 2.4 三轴衍射多重晶排列示意图

Fig.2.4 The schematic plan of the three-axis measurement

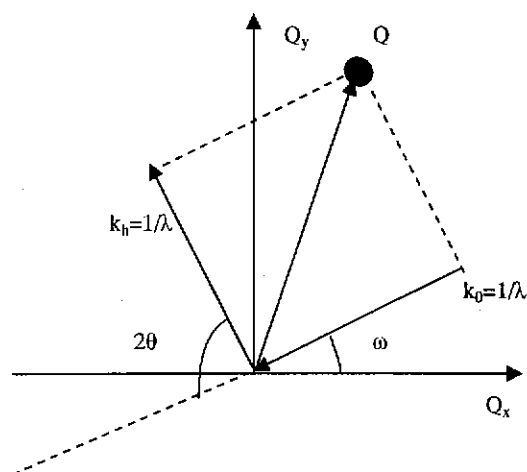


图 2.5 散射矢量与波矢量之间的关系

Fig.2.5 The relations between scatter vector and wave vector

2.3.3 AlGaIn 多层外延材料的应变与位错密度的确定

双轴衍射半峰宽 (DAD-FWHM) 法、Williamson-Hall plot 和 Pseudo-Voigt 函数法是用 X 射线衍射技术研究位错密度的三种方法, 它们根据 X 射线摇摆曲线的峰形和半峰宽, 再加上位错模型, 对材料内的位错密度进行评估。本节中将介绍第三种方法评估 AlGaIn 外延材料内的位错密度。

材料的本征半峰宽和三轴衍射的仪器展宽效应相对位错展宽已经很小, 摇摆曲线可以用 Pseudo-Voigt 函数得到很好的匹配, 该函数是 Cauchy 函数和 Gauss 函数的卷积^[8-10],

$$PV(x) = I_0 [\eta L(x) + (1 - \eta)G(x)] \quad (2.4)$$

其中,

$$L(x) = \frac{1}{1 + \frac{4(x - x_0)^2}{\sigma^2}} \quad (2.5)$$

$$G(x) = \exp\left(\frac{-4 \ln 2}{((x - x_0)/\sigma)^2}\right) \quad (2.6)$$

I_0 为摇摆曲线峰值强度, $L(x)$ 和 $G(x)$ 为分别为 Cauchy 函数和 Gauss 函数, η 为 Cauchy 函数的份数, 2σ 为摇摆曲线的半峰宽, x_0 和 $x - x_0$ 分别是 Bragg 角和角度偏离。运用摇摆曲线的积分宽度 β_Ω 和 Cauchy 函数的份数 η 可以得出晶格旋转角度^[11],

$$\alpha_\Theta = \beta_\Omega \left[0.18446 + 0.812692(1 - 0.99849\eta)^{1/2} - 0.65960\eta + 0.44554\eta^2 \right] \quad (2.7)$$

同样假定位错符合随机分布模型, 从而位错密度为,

$$N_\alpha = \frac{\alpha_\Theta^2}{2\pi \ln 2b^2} \quad (2.8)$$

2.4 GaN/AlGaIn XRD 分析

2.4.1 样品介绍及测试方法

背照射 GaN/AlGaIn 样品采用金属有机化学气相沉积 (MOVCD) 方法制备, 衬底为蓝宝石, 沉积晶向为 (0001) 方向。为减小外延层和衬底间的晶格失配, 在生长 p-i-n 结构外延材料前, 先在蓝宝石衬底上生长 30nm 厚的 AlN 低温缓冲层, 然后通过调节生长条件和掺杂浓度, 在缓冲层上依次生长 p-i-n 结构外延材料的 n 层、i 层和 p 层。图 2.6 是 142# 和 151# 结构图。

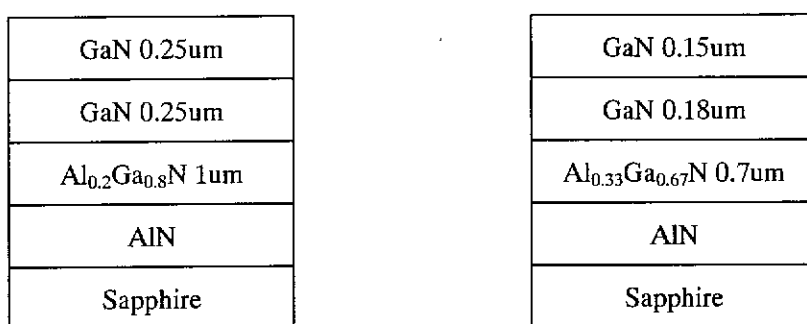


图 2.6 142# (左) 151# (右) 的结构图

Fig.2.6 Structures of 142# and 151#

高分辨 X 衍射测试采用 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 高分辨 X 衍射仪, 该衍射仪的单色器 Ge(220) 准直单色器 (2 个晶体 4 个反射面), $\Delta\lambda/\lambda$ 为 5×10^{-5} , 对于三轴衍射, 探测器前端的分析晶体为 Ge (220) (3 个反射面), 其本征半峰宽为 $12''$ 。倒易空间图的测试采用 $\omega/2\theta - \Delta\omega$ 联动扫描, $\Delta\omega$ 的每步为 0.05° , $\omega/2\theta$ 扫描步长为 0.0004° , X 衍射测试的电压和电流分别为 40kV/25mA, 实验中 x 光的光斑为 $2\text{mm} \times 2\text{mm}$ 。

2.4.2 双晶摇摆曲线

图 2.7 为分别为 142# (左) 和 151# (右) 双晶摇摆曲线。从双晶摇摆曲线可以看出, 无论是 142# 还是 151#, 其 pi 两层和 n 层的峰相对独立, 表明其界面质量较好。采用 Lorentz 拟合, 得到了各自的半高宽。表 2.1 为 142# 和 151# 各层的半高宽。

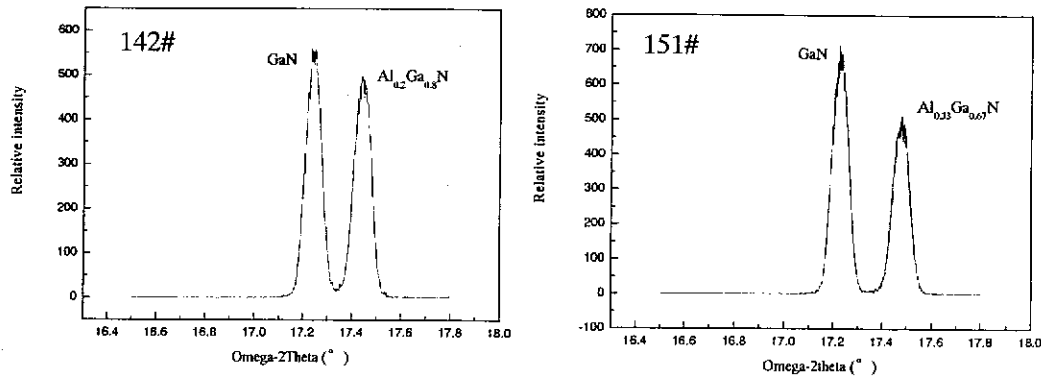


图 2.7 142#和 151#的双晶摇摆曲线

Fig.2.7 The rocking curves of 142# and 151#

表 2.1 142#和 151#半高宽

Table 2.1 The FWHM of 142# and 151#

	Xc1	W1 (GaN)	Xc2	W2 (Al _{0.2} Ga _{0.8} N)
142#	17.24159	0.05698° (205.1arcsec)	17.44322	0.06016° (216.6arcsec)
	Xc1	W1 (GaN)	Xc2	W2 (Al _{0.33} Ga _{0.67} N)
151#	17.22743	0.05831° (210.0arcsec)	17.47851	0.05883° (211.7arcsec)

从前面的理论知道, 根据 X 射线摇摆曲线的峰形和半峰宽 (FWHM) 可定性或定量地评价材料的晶体质量。从表中可以看出, 各峰的半高宽都比较小, 上层 GaN 的半高宽比下层 AlGaN 的半高宽小, 表明 n 层 AlGaN 的位错密度大于上层 GaN。肖祁陵测得其高质量 GaN 的半高宽为 225.7arcsec^[12], 从表 2.1 看出, 142# 与 151# 各层材料在半高宽上比较接近, 都具有较小的半高宽。X 射线衍射的摇摆曲线的峰形和半峰全宽可以定性和定量地获得半导体材料晶体质量的信息, 然而摇摆曲线的峰形和半峰全宽是材料本征半峰全宽、缺陷和仪器展宽的综合效应, 如何从摇摆曲线中分离出各种影响因素是相当困难的。

2.4.3 三轴衍射分析

图 2.8 和图 2.9 分别是 142# 和 151# 在三轴衍射 $\omega/2\theta$ 扫描方式下样品的倒易空间图。由于 n 层的组分高, 其晶格参数就小, 倒空间点就偏离表面更远, 因此, 倒易空间图中上面的椭圆为 n 层的倒易空间点。可以看出, p 和 i 层垂直方向的展宽比 n 层展宽要略大, 表明 p 层和 i 层这两个相同组分的外延层内部的应变比

n 层高所致，而 n 层由于厚度远大于 p 层和 i 层从而释放了大部分的应变^[13,14]。同时，外延层的倒易空间图在水平方向上 n 层比 p 层和 i 层的延伸要长，这样 n 层的 FWHM 就较大，说明 n 层外延材料中的位错密度大于 p 层和 i 层，这与双晶半高宽数据一致。

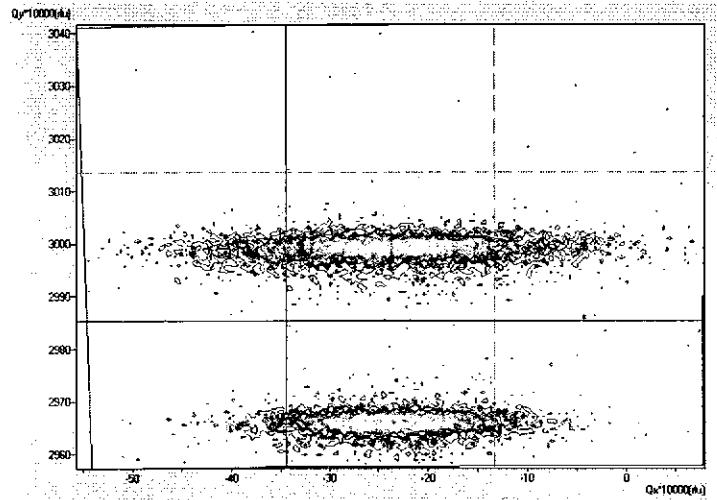


图 2.8 142#样品的 $\omega/2\theta$ 的扫描方式得到的倒空间图(上层 Al 组分为 0.20)

Fig.2.8 the RSM of the 142# GaN/AlGaIn epitaxial materials(the Al content of the upper is 0.20)

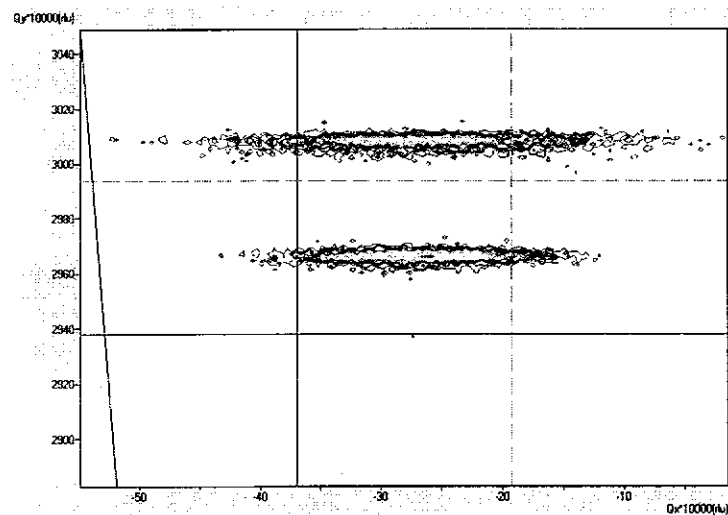


图 2.9 151#样品的 $\omega/2\theta$ 的扫描方式得到的倒空间图(上层 Al 组分为 0.33)

Fig.2.9 the RSM of the 151# GaN/AlGaIn epitaxial materials(the Al content of the upper is 0.33)

另外，运用倒易空间图可以分离出两个组分各自的摇摆曲线进行详细的计算。图 2.10 和 2.11 为三轴条件下通过倒易空间图分离出不同组分外延层的衍射峰和其相对应的 PV 函数拟合结果，表 2.2 给出了拟合的参数和计算结果。

从 RSM 图中计算的位错密度来看, 两种材料 p、i 层 GaN 的螺位错密度均比 n 层的 AlGaN 低, 虽然 n 层较厚会减小材料内部的位错密度, 但 Al 含量的增加对位错密度的影响更大, 从而导致 n 层位错密度的增加^[14]。并且相对于 p 层和 i 层, n 层相当于它们的一个缓冲层, 因此它们之间较小的晶格失配可以适当的提高 p、i 层的外延层质量。

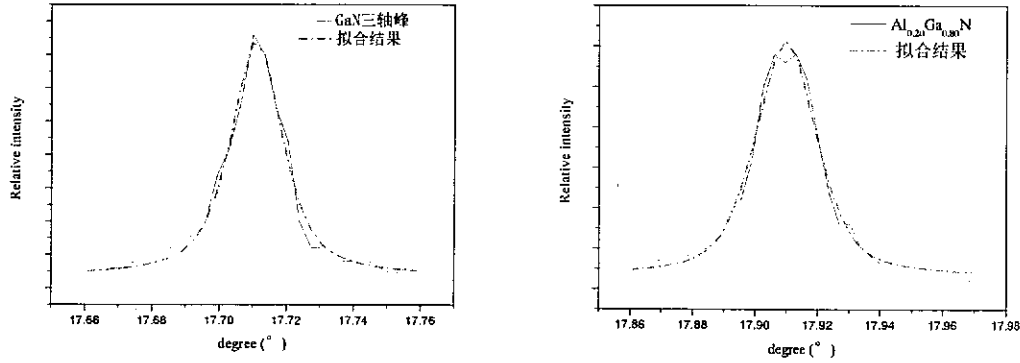


图 2.10 142#在 ω 扫描方式(0002)面的三轴衍射峰和 PV 函数的拟和结果
Fig.2.10 the PV function least squares fit of the (0002) diffraction at trippe-axis ω scan mode

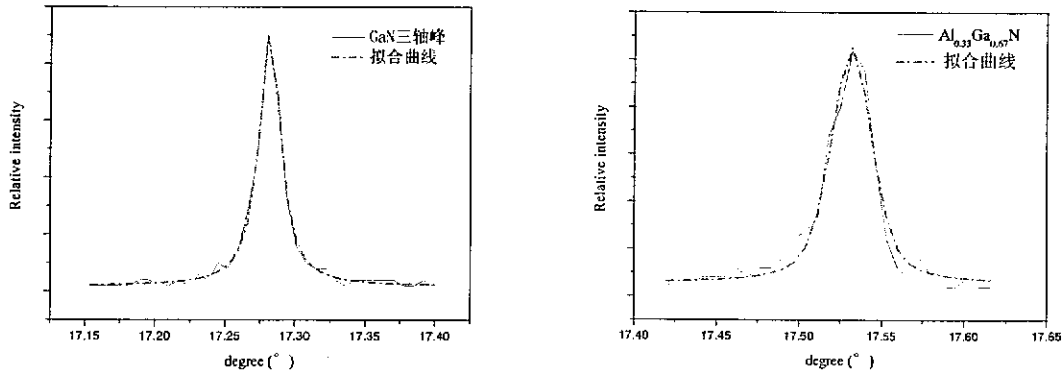


图 2.11 151#在 ω 扫描方式(0002)面的三轴衍射峰和 PV 函数的拟和结果
Fig.2.11 the PV function least squares fit of the (0002) diffraction at trippe-axis ω scan mode

表 2.2 图中衍射峰的 PV 函数的拟和参数和计算结果

Table 2.2 the PV function fit parameters and calculation data of the fig.2.4 and fig.2.5

	组分	I_0	η	L(nm)	a_0	$N(\text{cm}^{-2})$
142#	GaN	380	0.697	1.31e+4	1.677e-4	1.33e+7
	Al _{0.2} Ga _{0.8} N	290	0.531	1.30e+4	2.694e-4	3.40e+7
151#	GaN	450	0.98	1.01e+4	3.912e-5	7.25e+5
	Al _{0.33} Ga _{0.67} N	260	0.532	1.02e+4	3.508e-4	5.74e+7

从计算的结果来看, 142#和 151# n 层位错密度分别为 $3.40 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 、 $5.74 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$, 在同一个数量级上; 而在 p、i 两层上, 151# GaN 的位错密度 $7.25 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$ 比 142# GaN 的 $1.33 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 要低两个数量级。这将给第五章 142# 和 151#器件的性能差异分析提供帮助。

游达在其毕业论文中计算了早期 $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}/\text{Al}_{0.55}\text{Ga}_{0.45}\text{N}$ 的位错密度, 达到 10^{13}cm^{-2} ^[15]; $\text{Al}_{0.08}\text{Ga}_{0.92}\text{N}/\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ 的位错密度为 10^9cm^{-2} 。可见 142#和 151#材料比早期的材料要好。

2.5 小结

通过高分辨 XRD 技术, 对 GaN/AlGaN p-i-n 焦平面探测器材料进行了测试与分析。首先通过双晶衍射测试了 142#和 151#, 两种多层材料的各衍射峰相对独立, 表明其界面质量较好。142# GaN 的半高宽为 205.1arcsec, $\text{Al}_{0.20}\text{Ga}_{0.80}\text{N}$ 的半高宽为 216.6arcsec; 151# GaN 的半高宽为 210.0arcsec, $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 的半高宽为 211.7arcsec。另外, 通过 PV 函数法拟合从倒易空间图(RSM)中分离出三轴衍射峰的方法来计算多层 GaN/AlGaN 外延材料中各层的位错密度, 142# GaN 的位错密度为 $1.33 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$, AlGaN 的位错密度为 $3.40 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$; 151# GaN 的位错密度为 $7.25 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, AlGaN 的位错密度 $5.74 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。142#与 151#上层 GaN 材料质量的差异对第五章 142#与 151#器件的性能将产生很大的影响。

参考文献

- [1] P.F.Fewster, N.L.Andrew, C.T.Foxon, Microstruture and composition analysis of group III nitrides by X-ray scattering, *Journal of Crystal Growth*, 2001(230);398-404
- [2] YAO Dongmin, XIN Yong, WANG Li et al., Rutherford Backscattering, Channeling, and double crystal X-ray diffraction and photoluminescence of GaN, *China Journal of Semiconductor*, 2000(21);437 -440(in Chinese) [姚冬敏, 辛勇, 王立, 等, GaN 的 RBS/沟道、X 射线双晶衍射和光致发光谱, 半导体学报, 2000, (21): 437]
- [3] T.A.Lafford, P.J.Parbrook, Direct Independent Meaasurement of Twist and Tilt Mosaic as a Function of Thickness in Epitaxial GaN, *Phys.stat.sol.(c)*, 2002(17):542-545.

- [4] D. Keith Bowen and Brian K. Tanner. High resolution of diffractometry and topography. 2001
- [5] Paul F. Fewster and Norman L. Andrew. Strain analysis by X-ray diffraction. *Thin Solid Films*, 1998, 319: 1-8
- [6] 李超荣. X 射线三晶衍射及其应用. *物理*, 23(1),46-50
- [7] P. F. Fewster. X-ray scattering from semiconductors, 2000
- [8] T. Metzger, R.Hopler and E.Born. Defect structure of epitaxial GaN films determined by transmission electron microscopy and triple-axis X-ray diffractometry. *Philosophical Magazine A*, 1998, 77(4):1013-1025
- [9] TH. H. De Keijser, E.J.Mittemeijer and H.C.F.Rozendaal. The determination of crystallites and lattice-strain parameters in conjunction with the profile-refinement method for the determination of crystal structures. *J. Appl. Cryst.*, 1983, 16:309-316
- [10] F. Sanchez-Bajo and F. L. Cumbreira. The use of the Pseudo-Voigt function in the variance method of line-broadening of analysis *J. Appl. Cryst.*, 1997, 30, 427-430
- [11] P. F. Fewster, N. L. Andrew. Absolute lattice-parameter measurement. *J. Appl. Cryst.*, 1995, 28:451-458
- [12] 肖祁陵, 张萌, 王立. 高质量薄膜的三晶高分辨 X 射线研究. *功能材料与器件学报*, 2006, 12(6): 524-528.
- [13] J. E. Ayers. The measurement of threading dislocation densities in semiconductor crystals by X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth*, 1994(135):71-77
- [14] G. K. Williamson and W. H. Hall. X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta. Metallurgica*, 1953(1):23-31
- [15] 游达, 王庆学, 汤英文等. 高Al含量AlGa_N多层外延层材料的应变与位错密度研究. *激光与红外*, 2005, 35(11): 880-882.

第三章 高 Al 组分 AlGa_N 的探索性研究

3.1 引言

宽禁带的 GaN 基半导体材料, 具有独特的物理和化学性质, 被认为是最有发展前景的光电器件材料而受到广泛关注。高 Al 组分 AlGa_N 材料紫外光探测器在航空航天、环境监测、军事和公共安全报警等领域有着广泛应用。但目前 AlGa_N 材料和器件都存在一定问题需要解决: 首先是材料困难, AlGa_N 材料外延层和衬底间因存在大的晶格失配和热失配而容易出现裂纹, 外延层位错密度大, 而且 n 型本底浓度高, p 型掺杂困难等。其次是 AlGa_N 器件的性能与器件制备工艺技术关系十分密切。AlGa_N 材料由于带隙宽、功函数高, 无论是在器件的电极接触制作方面还是对接触形成机制的理解方面都带来很大困难, 所以其金属接触问题成为近年来 AlGa_N 器件研究的主要问题之一。

随着 Al 组分的增多, AlGa_N 紫外探测器性能得不到提高, 很多问题困扰着高 Al 问题, 最主要的就是 p 型 AlGa_N 的接触问题以及材料的本身存在的缺陷问题。从器件角度, 要求材料中的缺陷应尽可能的低, 因此研究 AlGa_N 薄膜中的缺陷性质、形成机理具有重要意义。光生载流子的产生、复合、输运与材料中的深能级缺陷有密切关系, 光电导是研究载流子产生和陷阱过程的有用工具之一。

本章对两种高 Al 材料做了一些基本研究和探讨, 以期对 AlGa_N 器件提供指导和帮助。对 Ni/Au 与 p-Al_{0.35}Ga_{0.65}N 接触的接触做了初步研究, 分析其难于形成欧姆接触的原因和技术关键, 以期有助于国内相关研究工作及其在实际生产中的应用。另外, 制备了 n-Al_{0.45}Ga_{0.55}N 的光导器件, 测试了持续光电导, 拟合出了衰减时间常数, 并对持续光电导原因进行了探讨。

3.2 Ni/Au 与 p-Al_{0.35}Ga_{0.65}N 接触

3.2.1 p-AlGa_N 欧姆接触现状

相对于 n 型材料来说, 由于 p-型材料的功函数高(p-GaN 为 7.5eV), 缺乏功函数相匹配的金属, 制备 p-型材料欧姆接触更为困难。只能选用 Pt、Ni、Au、Pd 等高功函数金属, 如采用 Pt/Ni/Au、Ni/Au、Pt、W 等^[1,2], 其中 Ni/Au 是常

见双层研究体系。另外, p 型材料难以通过掺杂实现高载流子浓度, 杂质离化能高, 离化率低, 同样增大了制作欧姆接触的难度。如常用的 Mg 的离化能就高达 215meV, 离化率一般仅为 10^{-2} 的量级。因此 p-型材料的低电阻接触一般考虑降低其有效势垒高度或在界面处实现重掺杂的方法来实现。而且 GaN 基材料随合金组分的提高, 特别是高 Al 组分的 AlGaN 材料, 禁带更宽, 给金属接触制作带来更大困难。实验表明, 即使制作电极采用相同的材料和工艺, 往往得到的接触比电阻大小或肖特基接触势垒高度的结果存在明显差异^[3, 4]。

尽管有一些文献报道了一些较好的 p 型 GaN 的欧姆接触, 如 S. Y. Kim^[5]采用的 Ni/Au 接触获得了比接触电阻 $2.0 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$, J. K. Sheu^[6]的 Ni/Au 接触获得了 $1.7 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}^2$, J. K. Ho^[7]的 Ni/Au 欧姆接触甚至到了 $4.0 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$, 但实际上, 获得 p 型 GaN 的欧姆接触仍然比较困难, p-AlGaN 的接触问题更加严峻。

3.2.2 传输线模型理论

比接触电阻 (ρ_c) 是表征欧姆接触特性的基本参量, 定义为:

$$\rho_c = \left(\frac{\partial J}{\partial V} \right)^{-1} \Big|_{V=0} \quad (\Omega \cdot \text{cm}^2) \quad (3.1)$$

比接触电阻是欧姆接触的界面电阻, 实际上无法直接测量, 接触区一般包括金属层、金属与半导体界面合半导体结, 此外还有各种寄生电阻引入。现在有多种测试方法^[8]这些测试方法基于不同的物理模型, 但都是在一定的恒定电流下, 在一些接触点间测试电压, 求出各自电阻, 然后按照不同的物理模型, 从总电阻中扣除各种寄生电阻, 最后求得比接触电阻值。本论文主要对薄膜材料进行测试, 因此用了适用于薄膜样品的传输线模型法(Transmission line model)。这种方法首先有 Schockley 引入, 后经 Berger 做了进一步改进, 在欧姆接触电阻测定中经常使用。

在与周围环境绝缘的条形半导体材料上制备不等距的长方形接触块如图 3.1 所示, 分别在两个不同距离 l_n 的长方形接触间通恒定电流 I 并由电压探针测出响应的电压 V , 并求得总电阻 R_T , 这可由下式表示:

$$R_T = 2R_c + \frac{R_{sh} l_n}{W} \quad (3.2)$$

其中 R_c 是接触电阻, R_{sh} 是半导体材料的方块电阻。

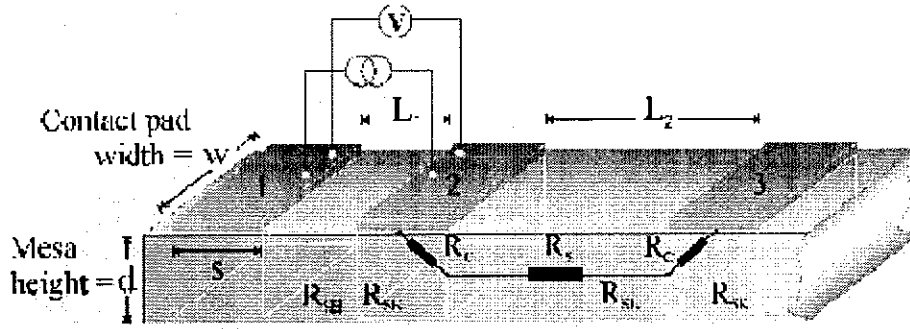


图 3.1 传输线结构的测试模型

Fig.3.1 Schematic diagram of a semiconductor material with ohmic contact pads prepared for TLM analysis

在不同距离 L_n 下可测出一系列对应的 R_T , 把这些点连接成如图 3.2 所示的一条直线, 直线的斜率就是 R_{sh}/W , 在 x 轴和 y 轴的交点分别是 L_x 和 $2R_c$, Reeves 等人^[9]把 R_c 用下式表达

$$R_c = \frac{R_{sk} L_T}{W} \quad \text{且} \quad L_T = \sqrt{\rho_C / R_{sk}} \quad (3.3)$$

R_{sk} 是欧姆接触下半导体的方块电阻, L_T 成为传输长度。若近似认为当合金化后, 欧姆接触下半导体的方块电阻和半导体材料的方块电阻 R_{sh} 相等, 则 $2L_T=L_x$, 所以

$$\rho_c = R_{sk} L_T^2 \approx R_{sh} L_T^2 = R_c^2 W^2 / R_{sh} \quad (3.4)$$

这可以简单计算接触的比接触电阻。但 R_{sk} 和 R_{sh} 确有不同, 为了精确计算比接触电阻值, Reeves 等人^[9]对此法提出修正, 在图 3.1 中测量电极 1, 2 间的电阻 R_{12} , 2, 3 间的电阻 R_{23} , 和 1, 3 间电阻 R_{13} , 根据等式 $R_T = 2R_c + \frac{R_{sh} l_n}{W}$,

可知

$$\begin{aligned} R_{12} &= R_{c1} + R_{c2} + R_{sh}(L_1/W) \\ R_{23} &= R_{c3} + R_{c2} + R_{sh}(L_2/W) \\ R_{13} &= R_{c1} + R_{c3} + R_{sh}((L_1 + L_2)/W) + R_{sk}(s/W) \end{aligned} \quad (3.5)$$

其中 s 是接触的长度, 接触末端电阻 $R_e: R_e = (R_{12} + R_{23} - R_{13})/2 = R_c - R_{sk} \cdot s/2W$
所以, $R_{sk} = (2W/s)(R_c - R_e)$

$$\rho_c = \frac{R_c^2 W s}{2(R_c - R_c)} \quad (3.6)$$

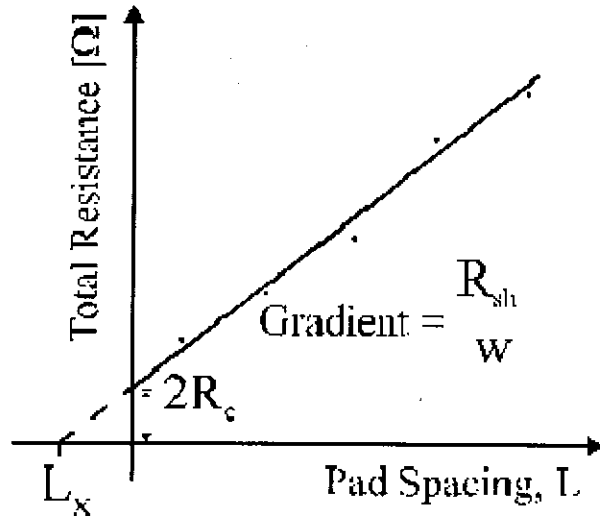


图 3.2 传输线模型结构下测量电阻与金属层间距的关系

Fig.3.2 An example of a plot of total resistance as a function of TLM pad spacing

3.2.3 实验

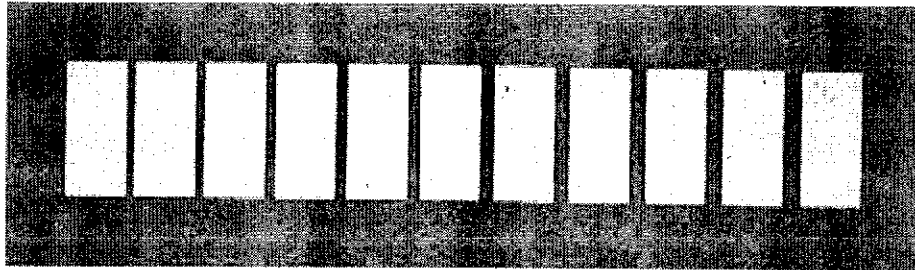


图 3.3 浮胶后 TLM 结构图

Fig3.3 TLM structure after lift-off

实验样品是采用金属有机化学汽相沉积 (MOCVD) 在 2 英寸 (0001) 晶向蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) 衬底上制备的 $\text{Al}_{0.35}\text{Ga}_{0.65}\text{N}$ 薄膜。p 型的掺杂浓度为 $5 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$, 激活后空穴浓度约为 $1 \times 10^{16} \text{cm}^{-3}$ 左右。晶片依次用氯仿-乙醚-丙酮-酒精清洗后, 用氮气吹干; 将清洗后的样品在酒精盐酸中浸泡 10min, 用去离子水冲洗 10 次; 采用标准光刻工艺来定义传输线模型 (TLM)。利用电子束蒸发系统在真空度为 10^{-4}Pa 下溅射金属薄膜 $\text{Ni}(100 \text{ \AA})/\text{Au}(300 \text{ \AA})$, 采用酒精浮胶, 浮胶后的照片如图 3.3, 金属层长 $250 \mu\text{m}$, 宽 $120 \mu\text{m}$, 间距从 $10 \mu\text{m}, 12 \mu\text{m}, 14 \mu\text{m}$ 一直到 $28 \mu\text{m}$ 。将退火的样品置于退火炉在空气中快速退火, 退火温度分别为 $400^\circ\text{C}, 500^\circ\text{C}, 550^\circ\text{C}, 600^\circ\text{C}, 700^\circ\text{C}$, 退火时间均为 4min。

3.2.4 电学性质

图 3.4 是在 10 μm 间距处不同退火温度下样品的 I-V 曲线。图 3.5 表示的是不同退火温度下测量的电阻与接触间距的关系。比接触电阻值使用传输线模型方法从测量的电阻和接触间距的数据中计算。退火前，电阻太大，无法测试出 I-V 曲线。退火后，测试清楚的表明 Ni/Au 与 AlGaN 界面仍然是整流接触，最小的接触电阻出现在 500 $^{\circ}\text{C}$ 。

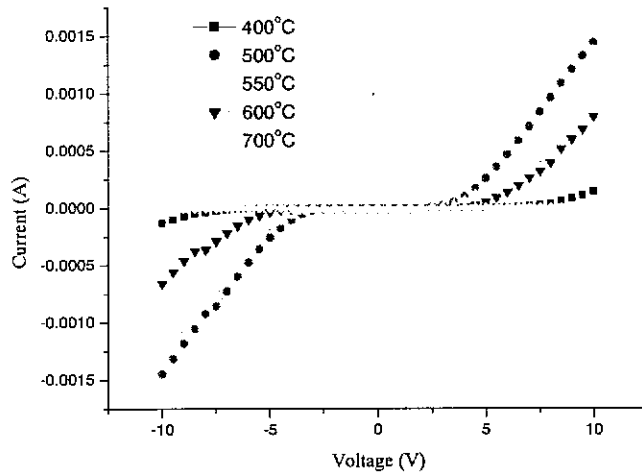


图3.4 不同退火温度下样品的I-V曲线

Fig.3.4 I-V characterization for Ni/Au contacts on AlGaN under different annealing

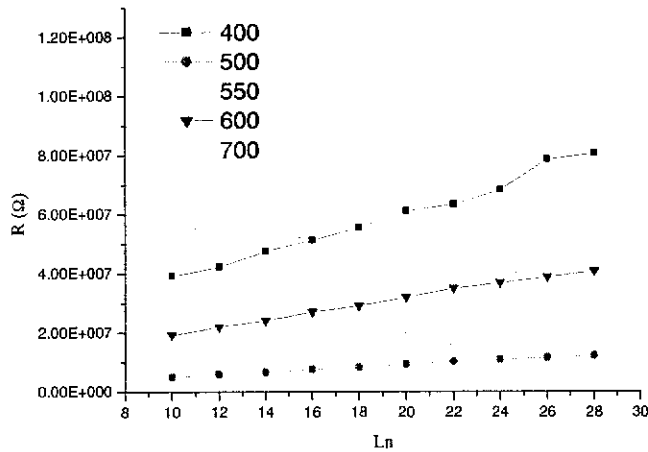


图 3.5 TLM 结构下测量电阻与间距的关系

Fig.3.5 Measured resistance versus gap spacing of the TLM pattern

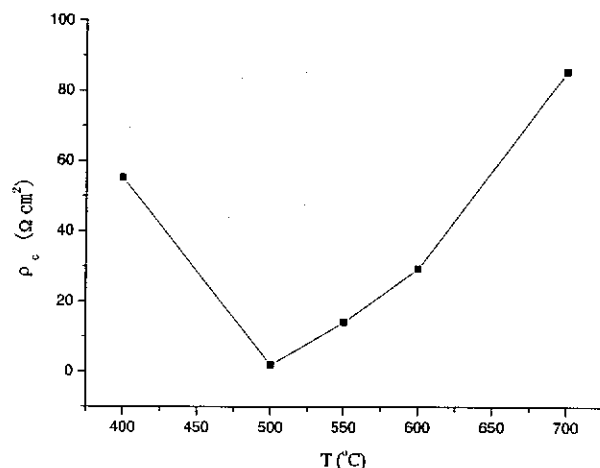


图 3.6 比接触电阻随退火温度的变化

Fig.3.6 Specific contact resistivity as a function of annealing temperature

利用最小二乘法线性拟合, 接触电阻 R_c 和面电阻 R_{sh} 可从直线的截距和斜率中得到, 比接触电阻 ρ_c 用 $R_c^2 W^2 / R_s$ 估算。得到的比接触电阻随退火温度的变化曲线如图 3.6。在 500°C 获得了最小的比接触电阻, 500°C 退火条件下的比接触电阻为 $1.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。在过低的温度下, 不足以使金属合金化; 在过高的温度下退火, 可能使 GaN 表面产生 N 空位, 造成电阻变大^[10]。目前 Al 组分较高的 p 型 AlGaN 的欧姆接触鲜见报道, Kim^[11] 的 p-Al_{0.15}Ga_{0.85}N 的比接触电阻做到 $3.1 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。

造成大的比接触电阻的根本原因主要是由于材料本身的原因, p 型材料生长工艺不成熟, 掺杂、激活等仍不能保持有效的结果。大的 p 型接触电阻将严重影响器件性能, 带来很大的串联电阻, 影响器件的响应时间。

3.2.5 分析

目前人们制备金属-半导体欧姆接触依据的主要是以下两条原则^[12-13]。

(1) 对于近似符合简单 Mott 理论的半导体, 若能找到一种比 n 型半导体功函数小或比 p 型半导体功函数大金属, 就应该能做成欧姆接触。

(2) 将紧靠金属的一层做成重掺杂半导体 (即载流子浓度很高), 此时耗尽层很薄, 以致能发生场发射 (即载流子可借隧道效应穿过势垒), 因此在零偏压下接触具有很低的电阻。绝大部分金属-半导体欧姆接触都是根据这一原则制成的。

然而, 对于 p-AlGa_N 来说, 实现其与金属间的欧姆接触存在着两大障碍: (1) 缺少功函数比 AlGa_N 功函数更大的金属或合金系统; (2) 尽管 Mg 的激活能 (170meV, 或 215meV) 与其它受主相比属较低的, 但是仍然太高, 室温下 Mg 的掺杂浓度即使达到 $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$, 也只有大约 1% 的 Mg 电离; 此外, Mg 还可与材料中的 H 形成络合物 Mg-H (即氢钝化作用), 并补偿部分残余施主杂质, 这些将使 p-AlGa_N 的空穴浓度进一步降低, 所以利用目前生长 AlGa_N 方法制备的 p-AlGa_N 的空穴浓度通常都难以达到 $1 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$, 实际上都非常低, 难以达到空穴可以隧穿 Schottky 势垒的水平。因而无法满足上面所述的两项条件, 形成金属-p-AlGa_N 欧姆接触比较困难。

3.3 n-Al_{0.45}Ga_{0.55}N 的持续光电导

制备高质量的 GaN 基体单晶材料和薄膜单晶材料是研究开发 III 族氮化物基发光器件、电子器件以及保证器件性能和可靠性的前提条件。目前高铝组分 AlGa_N 材料的制备中, 还有一定的难度。其原因不仅在于传统的 MOCVD 生长方法中晶格失配大、生长过程中各种反应过程复杂并难以控制等技术问题, 更有材料禁带宽度进一步变宽、掺杂的激活。

根据基本工作方式的不同, 可以将半导体光探测器分为光电导探测器(无结器件)和光生伏特探测器(结型器件)。光电导探测器的内部的光电子增益较高, 在同样的紫外光照射下, 它比光生伏特探测器有大得多的响应电流。是一种有发展前途的探测器。研究 GaN 的紫外光电导特性不但是研制紫外光电导探测器的基础, 还可从中获得材料能带结构的信息。目前王峰祥研究过 Al_{0.15}Ga_{0.85}N 光导器件^[14], 高 Al 组分 AlGa_N 光导器件还未见报道过。

本节介绍了利用 MOCVD 方法在蓝宝石(0001)衬底上生长 n 型 Al_{0.45}Ga_{0.55}N 外延层, 通过双晶摇摆曲线和透射光谱对材料进行了测试, 并以此为材料制作了 AlGa_N 紫外光电导探测器, 测量了该探测器的 I-V 特性和持续光电导(PPC), 结合材料性能分析了探测器中存在的持续光电导效应的产生机理。

3.3.1 实验

实验样品是基于 MOCVD 方法生长在蓝宝石衬底(0001)上的 AlGa_N 薄膜,

分别使用三甲基镓(TMGa)、三甲基铝(TMAI)和高纯氨气(NH₃)作为 Ga 源、Al 源和 N 源, 高纯 H₂ 作为载气。样品具体的制备过程是: 首先在 550℃ 生长一个低温 AlN 缓冲层(buffer), 厚度约为 40nm; 接着在 1150℃ 生长掺 Si 的 n 型 Al_{0.45}Ga_{0.55}N 外延层, 厚度约为 1μm, 掺杂浓度为 2.6×10¹⁸cm⁻³; 最后生长 10nm 的高掺杂 GaN, 以形成好的欧姆接触和防氧化。探测器样品结构如图 3.7 所示。

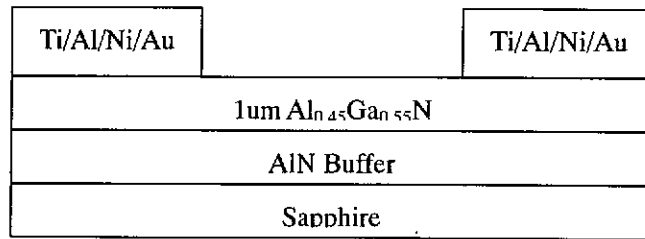


图 3.7 光导器件的结构图

Fig.3.7 Structure of photoconductor device

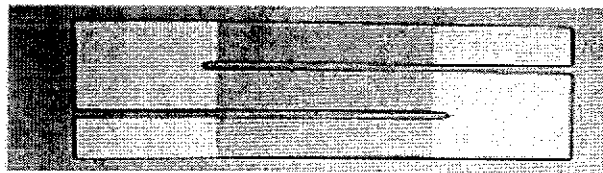


图 3.8 AlGaN 光导器件的显微照片

Fig.3.8 Micrograph of AlGaN photoconductor device

器件工艺采用标准的 III-V 器件工艺流程, 欧姆接触采用电子束蒸发 Ti/Al/Ni/Au, 在 600℃ 快速退火 1 分钟形成, 用 Au 加厚电极, 采用刻蚀成型。器件显微镜照片如图 3.8。

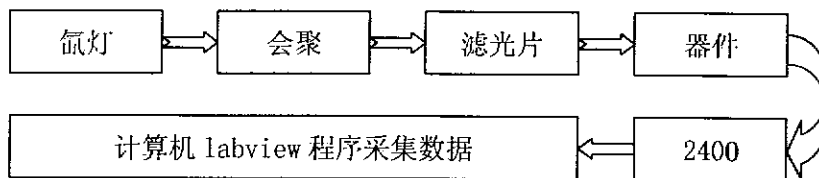


图 3.9 光电导的测试流程

Fig.3.9 Flow chart of photoconductivity testing

为了评价外延材料的质量和光学特性, 采用 Philips 公司生产的 X'pert-MRD 高分辨 X 衍射仪和紫外分光计测量了外延材料的双晶摇摆曲线和透射光谱, 并用 Keithly236 测试仪测量了该紫外探测器的 I-V 特性。持续光电导的测试流程如图 3.9 所示。该测试系统使用的光源为 300W 的氙灯, 氙灯发出的光经过会聚均匀后通过 251nm 滤光片, 照射到光导器件光敏面。恒压 5V 由 2400 源表提供并

同时测量器件电流，整个测试过程用基于 labview 的程序来控制。

3.3.2 结果和分析

图 3.10 给出了 AlGa_N 外延材料的双晶摇摆曲线。双晶摇摆曲线显示外延材料为单晶，单晶曲线并不平滑，毛刺多，并且单晶缝很宽，说明外延材料质量不高，这也印证了高 Al 材料生长困难。经过 Gaussian 拟合，得到 FWHM 为 0.23585° (849.1arcsec)。

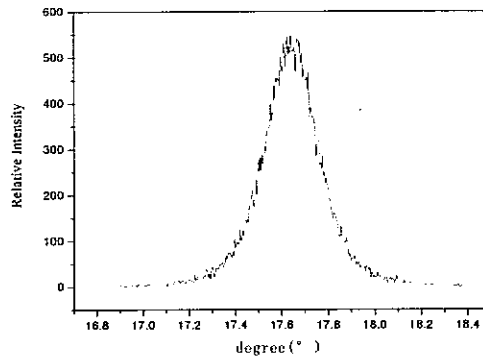


图 3.10 AlGa_N 材料外延层的双晶摇摆曲线

Fig.3.10 Rocking curve of the AlGa_N epitaxial material

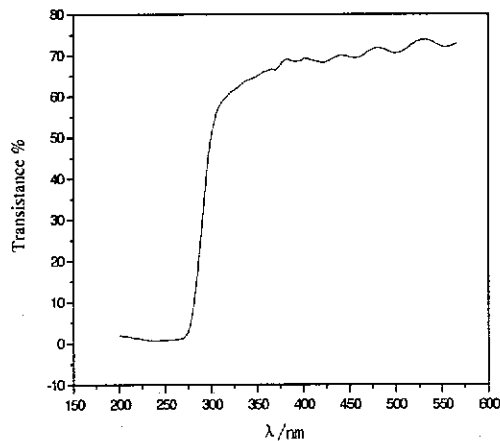


图 3.11 AlGa_N 外延材料的透射光谱

Fig.3.11 Transmittance measurement of AlGa_N epitaxial material

图 3.11 为 AlGa_N 外延材料的紫外透射光谱，从图中可以看出，280nm 是一个明显的分界线，280nm 以前的紫外光几乎被全部吸收，280nm 后的紫外光大部分透过。这表明：外延材料是 Al_{0.45}Ga_{0.55}N，该材料对 280nm 以前的紫外光有很强的响应。

利用半导体参数分析仪测量了探测器样品的伏安特性,如图 3.12 所示。伏安特性正反向均为线性,表明了制作的探测器电极具有良好的欧姆特性。

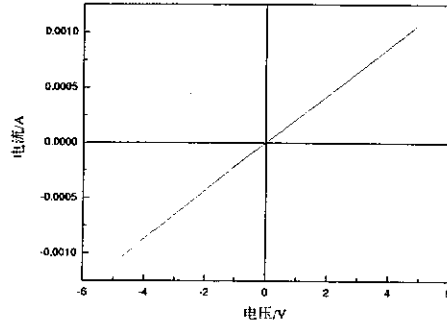


图 3.12 探测器的伏安特性

Fig.3.12 I-V curve of the ultraviolet detector

光电导是研究半导体材料中的深能级缺陷和能带结构的手段之一。持续光电导(PPC)是用光诱导自由载流子浓度发生变化,当样品受光照射时,光电导增加,而停止光照时,光电导衰变要持续较长时间才能恢复到初始的暗电导值。AlGa_N薄膜在光照下和撤去光照后,光电导表现出复杂的行为。图 3.13 为在室温下高 Al 组分 AlGa_N 的光电导产生和衰变过程。为了保证实验结果的正确性,光照前样品在暗室存放足够长的时间。

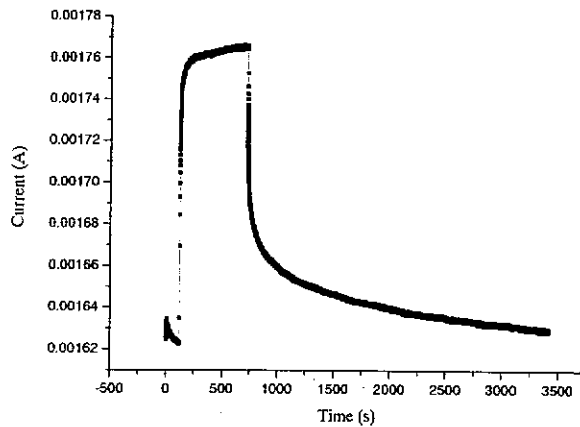


图 3.13 AlGa_N 薄膜光电导的产生和衰变过程

Fig.3.13 PPC spectra of AlGa_N epilayer

当光从光学窗口照射样品时,光照引起的光生载流子增加,电导显著增加,然而,电导的变化(光照产生的光电导或附加电导)仅为平衡暗电导的 1%左右,并逐渐趋于饱和;撤去照射光源盖住光学窗口后,附加电导衰变持续较长时间,光电流快速减小,但减小的速度越来越慢,并持续 10^3 - 10^4 s 的很长一段时间,显示出典型的持续光电导效应。

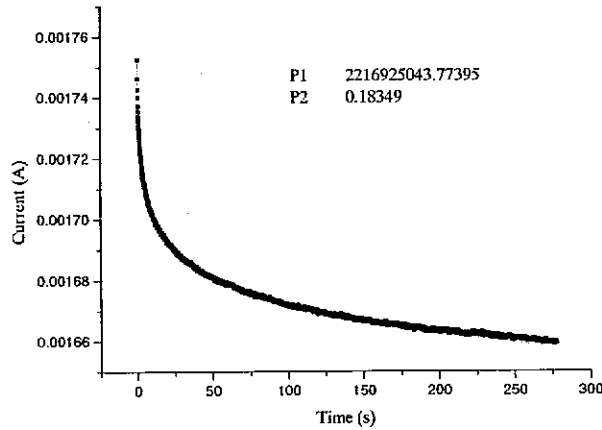


图 3.14 室温下的持续光电导与 KWW 函数的拟合

Fig.3.14 The Fitting between the persistent photoconductivity at KWW

持续光电导的衰减动力学函数表达式 KWW (known stretched exponential) [15]:

$$I_{PPC}(t) = I_{PPC}(0) \exp\left[-(t/\tau)^\beta\right], \quad (4.1)$$

在这里 $I_{PPC}(0)$ 是光被移开瞬间器件的最大光电流, τ 是持续光电导的衰减时间常数, β 是衰减指数。

利用持续光电导的衰减动力学函数表达式 KWW, 得到了持续光电导的衰减时间常数和衰减指数分别为 2.22×10^9 s 和 0.18。如此大的衰减时间常数是目前报道的最大衰减常数, 衰减时间常数远大于 H. M. Chen [15] 等人所报道的 n-GaN 的衰减时间常数 1027s。

目前普遍认为, 材料中的缺陷是导致 GaN 基紫外光电导探测器 PPC 效应的原因 [16-18]。从材料的双晶摇摆曲线看, 外延单晶材料本身存在相当多的缺陷, 样品中因 Si 的并入导致 AlGa_N 中的深能级缺陷增加。AlGa_N 基材料中存在均匀分布的点缺陷, 如杂质和空位; 在晶格不连续处也存在多种晶格缺陷, 如位错和晶粒间界等。无光照平衡状态下, 一部分缺陷会处于带电状态, 如 Ga 空位; 一部分缺陷会处于不带电的中性状态。紫外光照会使陷阱中的部分束缚电子离化成为自由电子, 降低了陷阱势垒高度, 减小了空间电荷区宽度, 从而增加了外延层的有效导电区, 所以可以产生很高的电流增益。光照停止后, 电子会重新被陷阱中心所俘获, 由于势垒的阻挡作用, 这个过程很慢, 也正是 PPC 效应的起因。

对于理想情况下无缺陷的 AlGa_N 材料, 紫外光照会离化晶格原子外层电子成为自由电子, 同时产生等量的空穴, 从而产生较大的光生电流, 此种情况下并不会产生 PPC 效应。由于目前生长的 AlGa_N 材料中存在很多的缺陷, 陷阱中心能够俘获一种过剩载流子, 正是其俘获过程对探测器的光电流衰变产生了重要影响, 从而导致了 PPC 效应。

3.4 小结

本章初步探讨了 p 型高 Al 材料的欧姆接触和 n 型高 Al 材料的持续光电导效应, 讨论了困扰 AlGa_N 器件的两大难题-----p 型高 Al 材料的欧姆接触和高 Al 材料的晶体质量, 以期有助于国内相关研究工作及其在实际生产中的应用。

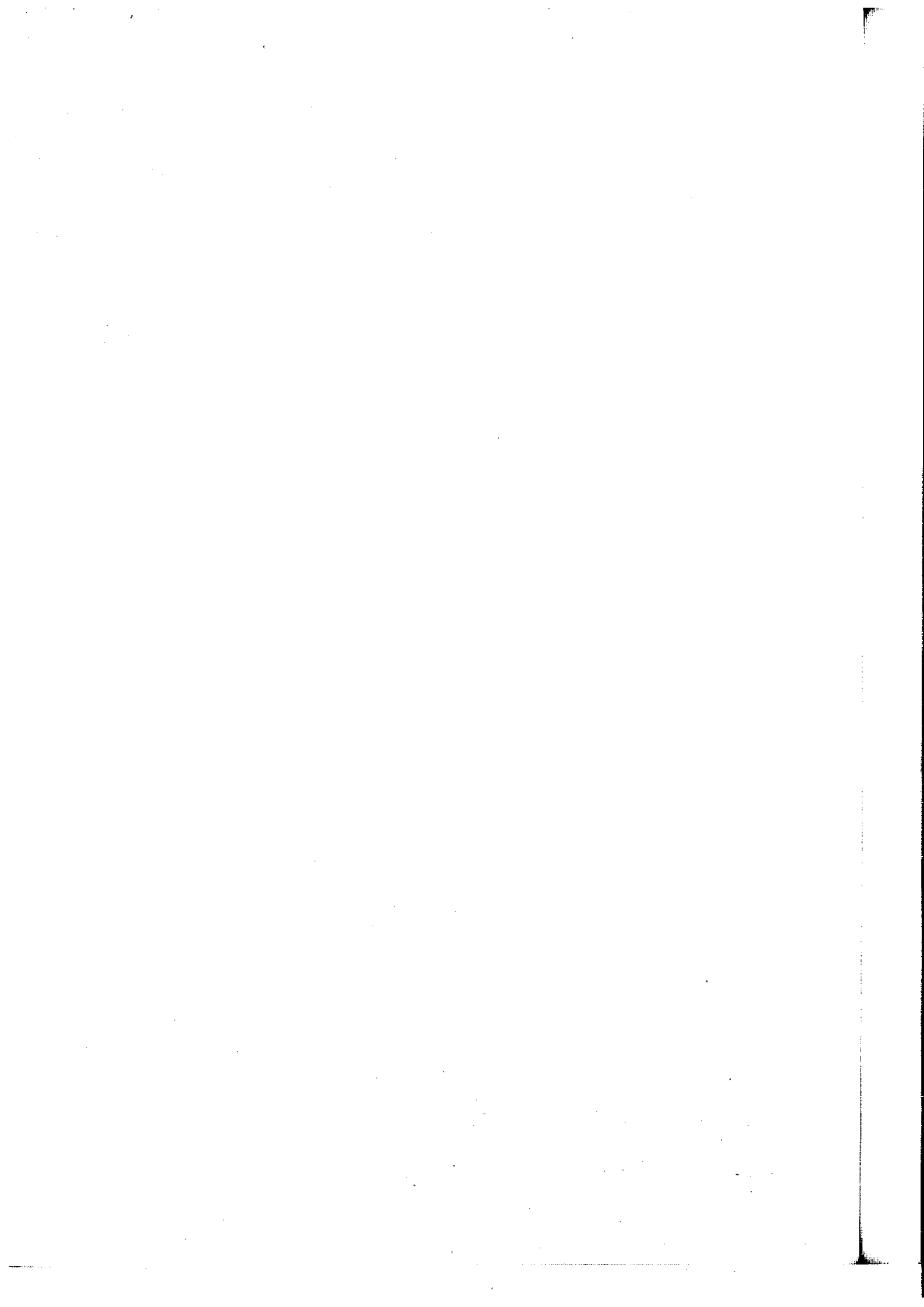
(1) 通过退火工艺条件的优化研究 Ni/Au 与 p-Al_{0.35}Ga_{0.65}N 的接触, 在 500°C 空气中快速热退火 4min 获得了较小的比接触电阻 $1.98\Omega\cdot\text{cm}^2$ 。p-AlGa_N 难以形成欧姆接触的原因主要是: 缺少功函数比 AlGa_N 功函数更大的金属或合金系统; p-AlGa_N 的空穴浓度低。

(2) 制备了高 Al 组分 n-Al_{0.45}Ga_{0.55}N 光导器件, 该光导器件具有明显的持续光电导效应, 持续光电导的衰减时间常数高达 $2.22\times 10^9\text{s}$, 如此大的衰减时间常数说明高 Al 组分 AlGa_N 中含有大量的缺陷。

参考文献

- [1] Kim J K, Jang H W, Jeon Changmin, et al. Reduction of ohmic contact resistivity on p-type GaN by surface treatment. *Current Applied Physics*, 2000, 1: 385 - 388.
- [2] Qiao D, Yu L S, Lau S S, et al. A study of the Au /Ni ohmic contact on p-GaN. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88 (7): 4196 - 4200.
- [3] Bradley S T, Goss S H, Hwang J, et al. Surface cleaning and annealing effects on Ni/AlGa_N interface atomic com₂ position and schottky barrier height. *Appl. Phys. Lett.*, 2004, 85 (8) : 1368 - 1370.
- [4] Ibrahim K, Aljubouri A A, Lee Y C, et al. Thermal Stability of Contacts on AlGa_N-based UV Photodetectors. *Semiconductor Photodetectors. Proceedings of SPIE*, 2004, Vol. 5353: 151 - 159.

- [5] S. Y. Kim, H. W. Jang, and J. L. Lee. Effect of indium-tin-oxide overlayer on transparent Ni/Au ohmic contact on p-type GaN, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 82, No. 1, 6 January 2003
- [6] J. K. Sheu, Y. K. Su, G. C. Chi, et al. High-transparency Ni/Au ohmic contact to p-type GaN, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 16, 19 April 1999
- [7] J. K. Ho, C. S. Jong, C. C. Chiu, et al. Low-resistance ohmic contacts to p-type GaN achieved by the oxidation of Ni/Au films, *J. Appl. Phys.*, Vol. 86, No. 8, 15 October 1999
- [8] 吴鼎芬, 颜本达, 金属-半导体界面欧姆接触的原理、测试与工艺, 上海交通大学出版社, 1989
- [9] G.K.Reeves and H.B.Harrison, *IEEE Electron Device letters*, 1982(EDL-3):111
- [10] I. Waki, H. Fujioka, M. Oshima, et al. Low-temperature activation of Mg-doped GaN with thin Co and Pt films. *Applied Surface Science*, 190 (2002) 339-342.
- [11] H. K. Kim, T. Y. Seong, I. Adesida, et al. Low-resistance Pt/Pd/Au ohmic contacts to p-type AlGaIn, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 84, No. 10, 8 March 2004
- [12] 黄昆, 韩汝琦. 半导体物理基础. 科学出版社, 1979
- [13] E.H. Rhoderick. 金属半导体接触. 周章文, 齐学参译. 科学出版社, 1984
- [14] 王峰祥, 郝跃. AlGaIn 紫外光电导探测器的研究. *现代电子技术*. 2004, 173(6):1~2
- [15] H. M. Chen, Y. F. Chen, M. C. Lee, et al. Persistent photoconductivity in n-type GaN, *J. Appl. Phys.*, 1997, 82(2): 899
- [16] S. Cai, G. Parish, J. M. Dell. Contribution of hole trap to persistent photoconductivity in n-type GaN. *J. Appl. Phys.* 96, 1019 (2004)
- [17] Michèle T. Hirsch, J. A. Wolk, W. Walukiewicz. Persistent photoconductivity in n-type GaN. *Appl. Phys. Lett.* 71, 1098 (1997)
- [18] A. Castaldini, A. Cavallini, L. Polenta. Yellow and green bands in GaN by resolved spectral photoconductivity. *Appl. Phys. Lett.* 87, 122105 (2005)



第四章 $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 感应耦合等离子体刻蚀 AlGaIn 的研究

4.1 引言

III 族氮化物是一种很重要的宽带隙半导体材料^[1], 但与其他半导体材料相比, III 族氮化物的化学性质不活泼, 并且具有很强的化学键, 如 GaN, InN, AlN 的键能分别为 8.92, 7.72 和 11.52 eV/atom, 而 GaAs 的键能为 6.52eV/atom。高键能特性使得 III 族氮化物具有很多优势: 宽带隙、热稳定性好以及高温下器件特性不易恶化等, 因此它可以用来制造紫光到黄光范围的光电子器件和高温、高频、高功率微电子器件^[2]。但是高键能也使得在刻蚀 III 族氮化物时需要比其他半导体材料更高的激活能。

近年来人们对紫外光电探测器的研究越来越感兴趣^[3,4]。AlGaIn 材料体系非常适合于制备工作在 200nm~365nm 波长范围的紫外光电探测器, 它们在航天、环境等各方面有着广泛的应用前景, 特别是在 250nm~280nm 的“日盲”紫外波段。低损伤、侧面光滑的刻蚀工艺是制备高性能 AlGaIn 紫外探测器的关键, 特别是大规模、高性能的 GaN 基紫外焦平面器件。然而, 目前对于 AlGaIn 材料特别是高 Al 组分材料的干法刻蚀工艺的研究报道还比较少^[5-9]。本章从制备 AlGaIn 紫外探测器的要求出发, 对 AlGaIn 材料的 ICP 干法刻蚀进行了研究。先探讨比较了湿法腐蚀以及几种常用的干法腐蚀, 介绍了干法刻蚀在 AlGaIn 紫外探测器制备中的使用情况及趋势; 介绍了 ICP 刻蚀的设备和原理, 选择了刻蚀气体并设计了实验方案, 然后从不同气体比例、不同 ICP 功率、不同直流偏压对 ICP 刻蚀 AlGaIn 进行了工艺研究; 采用扫描电镜(SEM)、原子力显微镜(AFM)对刻蚀形貌进行了表征, 采用 X 射线光电子能谱(XPS)研究了刻蚀前后材料表面的化学变化, 并采用传输线模型(TLM)测量了刻蚀前后材料方块电阻对材料电学损伤进行了分析; 采用快速热退火改善刻蚀损伤也进行了研究。

4.2 III 族氮化物的刻蚀（腐蚀）技术

4.2.1 湿法腐蚀

室温下对 III 族氮化物进行湿法腐蚀时, 表面只有极少的一部分键能被化学反应打断, 因此腐蚀速率极低。Pearson 等人^[10]在 30%~50% 的 NaOH 溶液中腐蚀 GaN, 腐蚀速率约为 2 nm/min, AlN 在稀释的 HF 中的腐蚀速率约为 3nm/min, InN 在 HCl/ HNO₃ 溶液中的腐蚀速率约为 1 nm/min。在较高温度下用高化学活性的腐蚀剂如 KOH 或 NaOH 溶液腐蚀 GaN 材料速率会提高一些。InN 在 60°C 的 KOH 或 NaOH 溶液中的腐蚀速率为 30~60 nm/min^[11]。

III 族氮化物腐蚀后的外延层很容易与衬底分离, 这是由于在衬底材料和外延层界面处存在大量缺陷的原因, 这种情况在用 AlN 做缓冲层时尤为明显。利用辅助增强腐蚀技术虽然可以提高腐蚀速率, 但是高速率会导致腐蚀速率不均匀, 从而使表面变得更粗糙, 在腐蚀后的表面上常常可以看到很多线位错和其他缺陷。例如纤锌矿结构的 GaN 腐蚀后往往会出现一些六角形的凹陷。

总之, 湿法腐蚀速率低, 腐蚀后的样品表面和侧壁都很粗糙, 工艺过程难以控制, 并且腐蚀图形精度低, 限制了图形关键尺寸的传输, 因此湿法腐蚀技术不适合用于 III 族氮化物器件的大规模生产制造。

4.2.2 III 族氮化物的干法刻蚀技术

干法刻蚀技术包括离子铣、反应离子刻蚀、化学辅助离子束刻蚀、低能电子增强刻蚀, 感应耦合等离子体刻蚀和电子回旋共振刻蚀等等。

4.2.2.1 离子铣

离子铣（离子束刻蚀）是利用离子束轰击固体表面形成几何图形的工艺^[14]。它的刻蚀原理是纯粹的物理轰击机制。离子铣于高压等离子体相比有两个重要的先进性：定向性和实用性。腐蚀的定向性是由于离子束中的离子是通过一个强垂直电场来加速的, 反应室的压力很低故原子间的碰撞是非常不可能的, 当原子撞击材料表面时原子速度是完全近乎垂直的。离子铣的第二个优点是它可以用来刻蚀许多种类的原料包括化合物和合金, 即便没有适当的挥发性刻蚀生成物。靶的刻蚀速率因为材料不同造成的变化不超过三倍。离子铣对掩膜和在其下的层的选

选择性通常接近于 1:1。大部分离子源的直径都小于 $200\mu\text{m}$ 。另外离子铣的腐蚀速度低且需要高的真空度。

离子 Pearton 等人^[15]报道了使用离子铣和 Ar^+ 离子刻蚀 GaN, InN 和 AlN 的研究结果。由于离子铣过的表面非常粗糙, 刻蚀损伤很严重, 因此在 III 族氮化物的器件研究和制造中没有任何应用, 同时说明刻蚀时需要化学反应来辅助物理轰击作用。

4.2.2.2 反应离子刻蚀(RIE)

传统的 RIE 技术是用平行板电极和一个电容耦合式 13.56 MHz 的射频源组成。射频源位于两个平行极板之间, 平行电极板中间充满反应气体。样品放在电源电极上, 电极能产生感应电势。穿过等离子腔室的离子能量一般为几百电子伏。

Adesida 等人首次利用 RIE 和 SiCl_4 气体刻蚀 GaN^[16], 刻蚀速率随着直流偏置电压的增加而升高, 并且在直流偏置为 -400 V 时刻蚀速率超过了 50 nm/min。近些年报道的 GaN 基紫外探测器多采用反应离子刻蚀。

另外, RIE 刻蚀 III 族氮化物的速率较低, 而制造 LED 和 LD 时需要较深的刻蚀深度(2~4 μm), 因此就阻碍了它在这些方面的应用。同时, 深度刻蚀需要高离子能量, 而高离子能量会给表面带来严重损伤, 且降低掩模和被刻蚀材料之间的选择性。这些都给 RIE 在刻蚀氮化物的应用上带来很大的挑战, 所以应该寻找既能高速率刻蚀又不会带来很大刻蚀损伤的刻蚀方法。

4.2.2.3 电子回旋共振(ECR) 刻蚀

第一个用于刻蚀的高密度等离子体(HDP)系统是电子回旋加速器共振系统^[17]。典型的 ECR 刻蚀系统使用 2.45GHz 的源, 这要一个 875Gauss 的场达到共振。Pearton 等人首先报道了用 ECR 刻蚀 GaN 材料, 在 150V 偏置电压下用 Cl_2/H_2 混合气体获得了 70nm/min 的速率^[10]。

用 ECR 刻蚀 III 族氮化物后的表面损伤小, 刻蚀图形各向异性好。但是与 ICP 设备相比, ECR 不如 ICP 结构简单、操作简便、便于自动控制。

4.2.2.4 感应耦合等离子刻蚀(ICP)

ICP 是近年来研究最热的一种高密度等离子体刻蚀技术, 它在 III 族氮化物的刻蚀中应用很广泛。ICP 系统具有两个独立的 13.56 MHz 的射频功率源, 其中

一个射频源通过电感耦合的方式使气体辉光放电,产生高密度等离子体。另一个射频源位于反应室底部,为等离子体提供一定的能量,使之产生垂直于样品的物理轰击作用。

ICP 相对于 RIE 来说有很大的优势,它能够分别控制等离子体密度和等离子体能量,从而可以产生比 RIE 系统高 2~4 个数量级的等离子体密度,这样能更有效地打断 III 族、V 族元素和 N 元素之间的化学键以及在表面进行有效的物理轰击,从而提高氮化物的刻蚀速率。同时离子能量较低并且可以调节(大小 20 eV),因此在保持较高刻蚀速率的同时能够产生高选择性和低损伤的刻蚀表面。ICP 还可以在低压下维持稳定的辉光放电,这就保证了离子轰击的方向性和刻蚀的均匀性。

Shul 等人首次研究使用 ICP 和 $\text{Cl}_2/\text{H}_2/\text{Ar}$ 混合气体刻蚀 GaN,刻蚀速率可以达到 $6875 \text{ nm/min}^{[18,19]}$ 。ICP 刻蚀 III 族氮化物可以获得很好的结果,比如利用 ICP 和 Cl_2/Ar 刻蚀气体,可以制作出侧壁陡直,粗糙度在 20nm 以下的 GaN/InGaIn/AlGaIn 异质结激光器腔面^[20]。

总之,ICP 刻蚀 III 族氮化物具有刻蚀速率快、选择比高、各向异性好、刻蚀损伤小、大面积均匀性好、刻蚀断面轮廓可控性高和刻蚀表面平整光滑等优点,因此它广泛应用在 III 族氮化物器件的大规模生产制造中。

常见刻蚀技术刻蚀 III 族氮化物的特性比较见表 4.1。

表 4.1 GaN 基材料常用刻蚀技术比较

Table 4.1 Summary of applicability of various etching techniques in GaN-based device fabrication.

技术	刻蚀性能	刻蚀表面及损伤	优点	缺点
湿法腐蚀	(1) 刻蚀图形效果差,很难控制; (2) 刻蚀速率非常低; (3) 适合于诊断研究,用于干法刻蚀后消除损伤。	非常粗糙,通常是各向同性刻蚀,无刻蚀损伤	简单,成本低,用光化学方法可以增强刻蚀	几乎没有溶剂可以刻蚀 III 族氮化物,很难获得稳定、重复的结果
离子铣	(1) 刻蚀图形效果极差; (2) 刻蚀速率很低; (3) 可用于研究刻蚀过程中的物理溅射过程,	很粗糙,刻蚀损伤及其严重	无	基本不能应用

RIE	(1) 刻蚀图形效果好, 不能分别控制离子能量和等离子体密度; (2) 刻蚀速率慢; (3) 在 III 族氮化物中的应用有限。刻蚀对于掩膜的选择性差, 需要很高的射频功率	粗糙, 在较高的工艺压强条件下, 各向异性很不好。刻蚀损伤严重。	对于 Cl 基窄线条的化学反应刻蚀很用	不能分别控制离子能量和等离子体密度
ECR	(1) 刻蚀图形效果很好; (2) 刻蚀速率快; 可分别控制离子能量和等离子体密度。	光滑, 能实现很好的各向异性刻蚀, 刻蚀损伤较低	可用于制造很多种器件结构	不能很好地按比例增加
ICP	(1) 刻蚀图形效果极好, 大面积比较均匀; (2) 刻蚀速率快; (3) 可分别控制离子能量和等离子体密度	光滑, 能实现很好的各向异性刻蚀, 刻蚀损伤较低。	可用于刻蚀各种深度的器件; 工作压强较低	开始时成本较高

4.2.3 干法刻蚀在紫外探测器中的应用

近些年来, GaN 基紫外探测器相继取得一些进展。表 4.2 是文献中 GaN 基紫外探测器所使用的干法刻蚀技术及其性能。

表 4.2 GaN 基紫外探测器中制备中使用的刻蚀技术
Table 4.2 Etching technologies in GaN-based detector fabrication

年份	第一作者	刻蚀技术	刻蚀气体	刻蚀速率	器件结构	器件性能	备注
1997	J. M. Van Hove	RIE	SiCl ₄	125 Å/min	GaN p-i-n 同质结	0.11A/W (360nm)	[21]
1997	G. Y. Xu,	RIE			AlGaIn/GaN	0.12A/W (364nm)	[22]
1997	A. Osinsky	RIE	SiCl ₄		GaN p-p-n 同质结	0.1A/W (363nm)	[23]
1998	D. Walker	ECR-rf			GaN p-i-n 同质结	0.15A/W (365nm)	[24]
1998	S. Krishnankutty	RIE			p-GaN i-GaN n-Al _{0.1} Ga _{0.9} N	0.2A/W (362nm)	[25]

1998	W. Yang	RIE	$\text{BCl}_3 + \text{Cl}_2$	1800 $\text{\AA}/\text{min}$	p-GaN i-GaN n- $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$	0.2A/W (355nm)	[26]
1999	J.D. Brown	RIE			p-GaN i-GaN n- $\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{N}$	0.2A/W (358nm)	[27]
1999	T. Li	RIE			p- $\text{Al}_{0.13}\text{Ga}_{0.87}\text{N}$ i-GaN n-GaN	57% (-5V)	[28]
1999	E. Monroy	ECR-rf			$\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$ 同质结		[29]
2000	J.D. Brown	RIE	BCl_3		p-GaN i-GaN n- $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$	0.2A/W (358nm)	[30]
2000	C. Pernot	RIE			p-GaN i- $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.44}\text{Ga}_{0.56}\text{N}$	12mA/W (270)	[31]
2000	J.D. Brown	RIE	BCl_3	175 $\text{\AA}/\text{min}$	p- $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.64}\text{Ga}_{0.36}\text{N}$	0.051A/W (273nm)	[32]
2001	P. Sandvik	ECR enhanced RIE	SiCl_4		p- $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.37}\text{Ga}_{0.63}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$	0.035A/W (278W)	[33]
2002	C. J. Collins	RIE	BCl_3^+ SiCl_4		p- $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.48}\text{Ga}_{0.52}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.57}\text{Ga}_{0.43}\text{N}$	850 $^{\circ}\text{C}10\text{min}$ 退火激活 Mg 并改善 损伤 0.09A/W (269nm)	[34]
2002	J.P. Long	RIE	BCl_3	175 $\text{\AA}/\text{s}$ 估计 有误	p-GaN i-GaN n- $\text{Al}_{0.23}\text{Ga}_{0.77}\text{N}$ p- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.64}\text{Ga}_{0.36}\text{N}$	0.2A/W (358nm) 0.0952A/W (265nm)	[35]
2004	R. McClintock	ECR			p- $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$	0.136A/W (282nm)	[36]
2005	R. McClintock	ECR			p- $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.36}\text{Ga}_{0.64}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$	0.0932A/W (278nm)	[37]

2005		RIE	CCl_2F_2		p- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$	0.11A/W (261nm)	[38]
2005	Su-Sir Liu	ICP-RIE	Cl_2+Ar		p- $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.26}\text{Ga}_{0.74}\text{N}$ n-GaN	0.04A/W 310nm	[39]
2006	M. B. Reine	ICP		900 $\text{\AA}/\text{min}$	p- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ i- $\text{Al}_{0.45}\text{Ga}_{0.55}\text{N}$ n- $\text{Al}_{0.60}\text{Ga}_{0.40}\text{N}$	外量子效 率 58%	[40]

纵观近些年来紫外探测器中所使用的干法刻蚀技术，早期一直使用 RIE，中期 ECR 得到应用，近期 ICP 在太阳盲阵列器件中得到应用。RIE 能发展，是因为对高选择比的各向异性刻蚀的强烈要求。第一个用于刻蚀的 HDP 系统是 ECR 系统，因此 ECR 比 ICP 在 GaN 基紫外探测器中应用更早。2006 年， 256×256 太阳盲焦平面阵列器件使用了 ICP 刻蚀，可见，ICP 刻蚀技术在紫外探测器制备中的优势。

4.3 刻蚀设备、原理

4.3.1 实验设备

ICP 刻蚀机采用中国科学院微电子研究所研制的 ICP-98C 型高密度等离子体刻蚀机。图 4.1 是 ICP-98C 型高密度等离子体刻蚀机的外观图。ICP-98C 是在 ICP-98A 型高密度等离子体刻蚀机的基础上，于 2000 年 10 月研制开发的一种双室高密度等离子体刻蚀机，是一种刻蚀速率高、加工精度高、损伤小的新一代先进刻蚀机。ICP-98C 型等离子体刻蚀机由两个腔体组成，其中一个腔体不接触大气，一直保持真空状态，更有利于腔体的保护及快速达到刻蚀所需的真空度。它由一组大功率的射频激励电源通过感应耦合在反应室内产生高密度等离子体，而由另一组功率较小的偏压电源引导离子垂直于被刻蚀物体运动，从而达到各向异性和高速低损伤刻蚀的目的。该机采用带 Load-Lock 双室结构，可以在反应室不接触大气的情况下送取基片，它可以使用氯基气体进行刻蚀。基片采用氦冷却水冷控温措施，可在高功率下进行刻蚀，工艺范围变得宽广。涡轮分子泵及机械真空泵都采用了特殊措施，增强了抗腐蚀性。该机采用分子泵机组抽真空。因而，能避免油沾污，能在低气压下刻蚀，从而获得深亚微米图形，并能减少片子表面

的聚合物淀积。该设备有 8 路进气，其中两路进气为清洗气体 N_2 ；一路进气为分子泵保护气体，用来稀释腐蚀性气体，保护分子泵不受腐蚀；一路进气为冷却气体 He ，同时也可以作为刻蚀气体；另外四路气体为刻蚀气体，分别是 Ar ， O_2 ， Cl_2 ， BCl_3 。

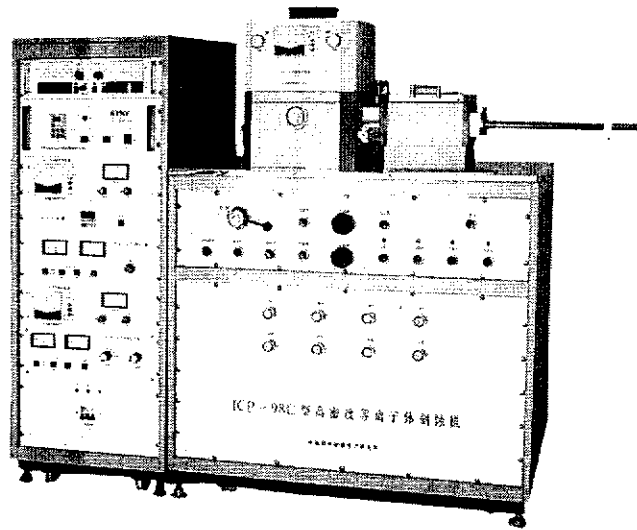


图 4.1 ICP-98C 刻蚀机外观图

Fig.4.1 The photo of ICP-98 etching machining

本设备可控制的工艺参数有 ICP 功率、RF 偏置功率、气体流量和气体组分等。在分子泵抽速固定的条件下，系统的工作压力 $0.2-1Pa$ （随气体总流量变化）。在实际的分析中，把直流自偏压（DC bias）也作为一个工艺参数来考虑，有时候用它来取代 RF 偏置功率来分析实验结果。这是因为直流自偏压可以直接反应离子的轰击能量。直流自偏压随着 ICP 功率的增大而减小，随着 RF 偏置功率的增大而增大。

4.3.2 干法刻蚀的原理

干法刻蚀是指在低气压下与等离子体有关的刻蚀方法。

当反应室中存在电磁场时，电子被加速并与反应室中的气体分子碰撞，通过激发、离子化、裂解等一系列的过程，在反应室中产生大量的激发态中性粒子、离子(主要是正离子)以及电子。当电离产生的带电粒子密度达到一定数值时，物质状态就会出现变化，不再是简单的气体状态，鉴于正电荷和负电荷的数目大致相等，所以称这种物质状态为等离子态。等离子体由带电粒子和中性粒子组成，

整体呈准电中性, 并表现出集体行为。等离子体被称为除固体、液体、气体之外, 物质存在的第四种状态。宇宙中 99% 的物质组成形态都是等离子体态。日常生活中我们所见到的闪电、极光、火焰等等都是等离子体。

当物质由气态转变成等离子态时, 其化学行为会发生很大的变化。因为等离子体空间富集离子、电子以及激发态的原子、分子和自由基, 这些都是极其活泼的反应性物种。通常条件下不能够进行的反应, 在等离子体态则能进行。例如通常认为氮气是不活泼的, 一般作为保护气体。在等离子体态下就很容易参加各种化学反应, 可以利用等离子体态下的氮制备仿金镀层 TiN 、黑色金刚石 BN 等等。

等离子体刻蚀或干法刻蚀包括两种机制:

(1) 化学反应机制。化学反应过程是指刻蚀气体通过辉光放电产生活性粒子, 活性粒子与样品表面相互作用产生易挥发性产物脱离样品表面, 从而达到刻蚀的目的。

(2) 物理溅射机制。物理溅射过程是指活性粒子对样品表面的轰击作用, 它可以起到打断化学键、加速反应物脱附、促进样品表面的化学反应等作用。刻蚀时如果只有化学反应起作用, 虽然离子能量低会降低刻蚀损伤, 但是低离子能量将导致在纵横方向的刻蚀速率基本相同, 从而表现出各向同性刻蚀特性, 这将会损失关键尺寸的图形传输。反过来, 如果刻蚀以物理溅射为主, 由于高能离子垂直轰击样品表面使其分解形成刻蚀产物, 因此表现出各向异性刻蚀特性, 但同时会带来很明显的刻蚀损伤、低选择比和偏离化学计量比的表面(这样会降低器件性能)。因此, 好的刻蚀工艺设计应该平衡刻蚀机制中的化学和物理过程, 从而实现低损伤、高精度图形传输的刻蚀结果。

4.4 实验方案

4.4.1 刻蚀气体的选择

在刻蚀等离子体的选择中, 刻蚀气体与刻蚀材料反应所生成产物的沸点是需考虑的重点, 对于 Al 、 Ga 、 In 来说它们的卤化物和甲基化合物是较好的选择, 表 4.3 给出了这几种刻蚀产物以及 $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 、 N 的卤化物和氨气的沸点^[41,42]。刻蚀过程是一个刻蚀产物的挥发与沉积的动态过程, 从表中可以看到对于 GaIn 基材来说甲烷基等离子体的刻蚀产物具有最好的挥发性, 特别是 $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ 的沸点比

其他卤化物的沸点低的多。因此在刻蚀含 In 量比较高的 GaN 基材料中 CH_4 是很有帮助的。但是中性甲基原子团与 In、Ga、Al 原子反应的化学活性比中性卤素原子要差很多,容易形成聚合物,这些聚合物常常沉积在表面和侧面从而影响刻蚀的质量。当然这个侧壁效应可以加以利用,获得较好的各向异性控制。但这些聚合物在表面的沉积会使刻蚀速率难以达到要求。甲烷基等离子体存在的另外一个问题就是 H^+ 离子的存在,它在 GaN 基材料中的穿透深度较大。此外 H 在 GaN 基材料中往往会影响材料的杂质特性,特别是 p 型材料, Mg-H 络合物的形成会急剧降低材料的导电性^[43]。

表 4.3 GaN 基材料在卤素基或 CH_4/H_2 基等离子体刻蚀中可能刻蚀产物的沸点
Table 4.3 Boiling points for possible etch products of GaN-based films etched in halogen- or CH_4/H_2 -based plasmas.

刻蚀产物	沸点 (°C)	刻蚀产物	沸点
AlCl_3	183	InCl_3	600
AlF_3	NA	InF_3	>1200
AlI_3	360	InI_3	NA
AlBr_3	263	InBr_3	升华
$(\text{CH}_3)_3\text{Al}$	126	$(\text{CH}_3)_3\text{In}$	134
GaCl_3	201	NCl_3	<71
GaF_3	1000	NF_3	-129
GaI_3	345 (升华)	NBr_3	NA
GaBr_3	279	NI_3	爆炸
$(\text{CH}_3)_3\text{Ga}$	55.7	NH_3	-33
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	-33	N_2	-196

对于 GaN 基材料的刻蚀来说,除了 In 含量很高的材料, Cl 基等离子体是较好的选择。常用的化学刻蚀气体有 Cl_2 、 SiCl_4 、 BCl_3 等,物理刻蚀作用可以通过加入惰性气体 Ar 来增强。此外对于 AlGaIn 材料的刻蚀,加入适量的 BCl_3 是很有必要的^[41]。由于 Al 原子比较活泼,容易与真空腔体中吸附或供气管道中残存的 O 原子发生反应,在材料的表面形成很难刻蚀的 Al_2O_3 ,产生“微掩膜”效应,使刻蚀表面产生“针状”的形貌。 BCl_3 可以比较有效地去除气氛中的 O。

结合 ICP-98C 刻蚀机的配置,选择 Cl_2 、Ar、 BCl_3 作为化学刻蚀气体。

4.4.2 实验设计

一般化学刻蚀的速率要远远大于物理刻蚀,所以通常化学气体比物理气体要

多, 它可由六个过程组成: 气体电离、反应基团到达材料表面、反应基团在材料表面扩散、反应基团和材料反应、反应产物脱附、反应产物被抽出反应室。所以一般刻蚀中, 化学气体要多于物理气体。

早期的报道中, Smith 研究 ICP 刻蚀 GaN、AlGaN、AlN 所用的气体为 Cl₂/Ar(4:1)^[44]。Lee 的研究发现, 无论是纯 Cl₂、Cl₂/10%BCl₃、还是纯 BCl₃, Ga/N 比都小于 1, 增加 BCl₃ 会降低 Ga/N 比, 增加 Ar 会增加 Ga/N 比, 适量的 Ar 可以获得好的化学计量比^[45]。Kim 的研究发现 Cl₂ 的作用要强于 Ar, 10%左右的 Ar 与 90%的 Cl₂ 能获得高刻蚀速率, 可以获得高的 Cl 中性基团^[46]。Han 等人^[47]发表的结果表明, Cl₂/Ar(4:1)ICP 刻蚀对 n-GaN 的损伤比较小。

Kim 等人研究了 Cl₂/BCl₃ ICP 刻蚀 GaN^[48], Cl₂/10%BCl₃ 刻蚀速率最高, 然后是 Cl₂/50%BCl₃, 纯 Cl₂ 次之, 刻蚀速率最慢的是纯 BCl₃。Kim 也研究了 Cl₂/BCl₃ ICP 刻蚀 AlGaN (Al 组分接近 0.3)^[49], 在纯 Cl₂ 中, AlGaN 的刻蚀速率较低, 随着 BCl₃ 的增加, AlGaN 的刻蚀速率增加, 而 AlGaN 在含 30%-50%BCl₃ 的 Cl₂/BCl₃ 中的刻蚀速率最高, 然后逐渐下降, BCl₃ 能与 O 形成 B_xCl_yO_z 可以阻止 Al 被氧化。韩彦军在他的另一篇文章中报道^[50]: 在刻蚀气体中加入 BCl₃ 后, BCl₃ 会优先和 O 结合, 在等离子体中形成 BCl_xO_y, 这是一种化学性质不活泼, 难于分解的气体, 可以很容易地被真空泵从系统里抽走。Singh 的博士论文中^[51]也提到, AlGaN 含 Al, 加入适量的 BCl₃ 是很有必要的。由于 Al 非常活泼, 容易与真空腔中吸附或供气管道中残存的氧发生反应, 在材料表面形成很难刻蚀的 Al₂O₃, 从而产生“微掩膜”效应, 使刻蚀表面产生“针状”形貌。所以 BCl₃ 可以在等离子体中有效去除 O。这对含 AlGaN 的刻蚀是十分有帮助的。

在此基础上, 将 Cl₂/Ar 的比例固定为 4:1, 然后调节其与 BCl₃ 的比例; 得到一个较合理的配比后, 先研究了与等离子体密度有关的 ICP 功率对刻蚀的影响; 然后, 研究了与离子能量有关的直流偏压对刻蚀的影响。

4.4.3 实验

ICP 刻蚀实验使用的样品主要有 n-Al_{0.33}Ga_{0.67}N、n-Al_{0.47}Ga_{0.53}N、n-Al_{0.45}Ga_{0.55}N, 材料均采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 的方法生长, 衬底为双面抛光 2" (0001) 方向的蓝宝石 (α-Al₂O₃), 缓冲层为 30nm 的 AlN, 外延层厚度为 1 或 1.5μm, n 型材料为 Si 掺杂。

实验采用传输线模型作为刻蚀图案，见图 4.2。传输线模型的方块长为 $250\mu\text{m}$ ，宽 $120\mu\text{m}$ ，方块间的间隙从 $10\mu\text{m}$ ， $12\mu\text{m}$ ， $14\mu\text{m}$ 一直到 $28\mu\text{m}$ 。

为了形成欧姆接触，在长掩膜之前先长Ti/Al/Ni/Au，厚度分别为 $200\text{\AA}/300\text{\AA}/100\text{\AA}/100\text{\AA}$ 在 N_2 中快速热退火40s。退火后的I-V曲线大体成线性，图 4.3是在 $10\mu\text{m}$ 间距处不同退火温度下样品的I-V曲线。

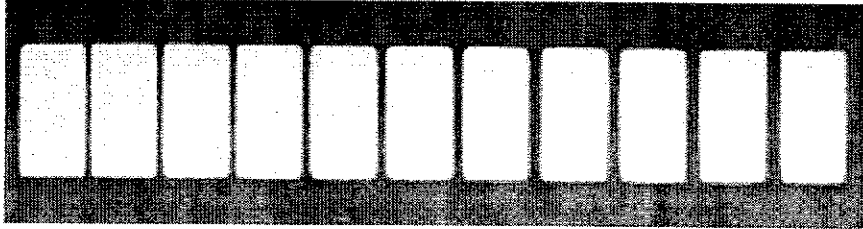


图 4.2 待刻蚀的 TLM 结构图

Fig.4.2 The photo for etching

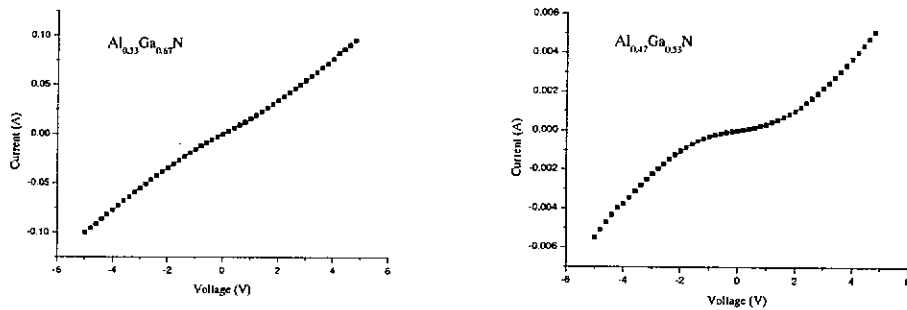


图 4.3 刻蚀前的 I-V 曲线

Fig.4.3 I-V characteristics of $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ and $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ before etching

4.5 AlGaN 的透射曲线

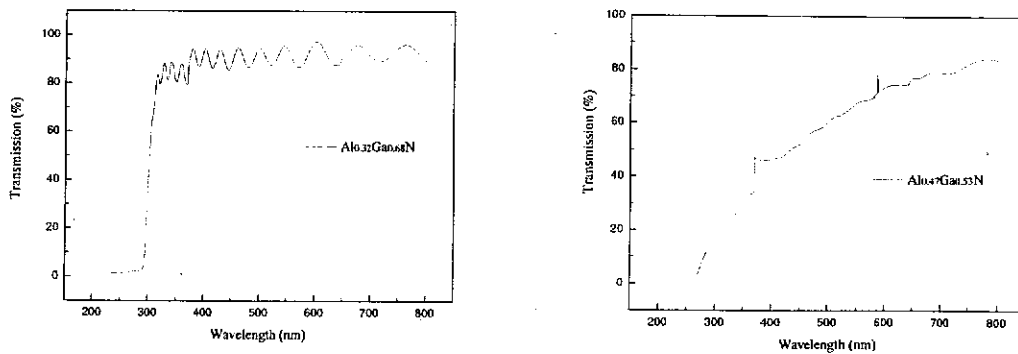


图 4.4 两种材料的透射曲线

Fig.4.4 optical transmission spectra of $\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{N}$ and $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$

为了更准确的反映刻蚀条件的刻蚀特征的影响，首先测试材料的透射曲线。图是 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 和 $\text{Al}_{0.47}\text{GaN}$ 的透射光谱曲线。 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 有陡峭的截止边和明显的干涉条纹，表明其组分均匀晶体质量好，而 $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ 的晶体质量则很差。

4.6 $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ ICP 刻蚀 AlGaN 特性

4.6.1 刻蚀速率

AlGaN 的 ICP 刻蚀特性依赖于离子体化学、等离子体密度、离子能量和反应室压力等参数。此外，刻蚀速率还受衬底温度影响，温度的高低影响到刻蚀产物的解吸附。 AlGaN 能获得较快的刻蚀速率是因为 GaCl_3 、 AlCl_3 的高挥发性。在刻蚀过程中，载片台采用循环水冷却。

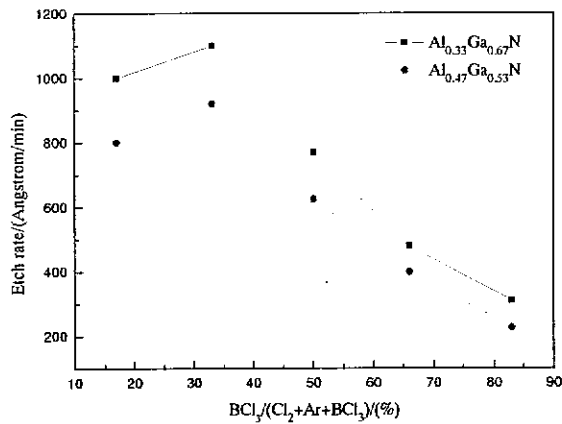


图 4.5 刻蚀速率随气体比例的变化

Fig. 4.5 Etching rates with $\text{BCl}_3/(\text{Cl}_2+\text{Ar}+\text{BCl}_3)/\%$

图 4.5 显示了 AlGaN 的刻蚀速率于 $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 气体中 BCl_3 所占百分比的关系。材料分别为 $n\text{-Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 和 $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ ，刻蚀过程中 ICP 功率为 350W，直流偏置电压为 -120V，反应室压强为 1Pa，气体流量总量保持为 30sccm。 $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 的气体流量依次为 4sccm/1sccm/25sccm；8sccm/2sccm/20sccm；12sccm/3sccm/15sccm；16sccm/4sccm/10sccm 和 20sccm/5sccm/5sccm。从图中可以看出，刻蚀速率对气体含量很敏感，随着 Cl_2/Ar 的下降， BCl_3 含量的增加， AlGaN 的刻蚀速率先略有升高，然后单调下降。

ICP 刻蚀样品存在十分复杂的化学过程和物理过程，其中的化学过程包括两

部分:

第一部分是刻蚀气体在感应耦合高能高频电磁场的作用下辉光放电,即在电磁场的作用下产生活性游离基、亚稳态粒子、原子等粒子,即产生等离子体。通常 Cl₂/Ar/BCl₃ 作为刻蚀 AlGa_N 基材料的主要刻蚀气体,在高频电磁场的作用下,Cl₂ 分解为 Cl, Cl⁺, Cl⁻; Ar 分解为 Ar⁺; BCl₃ 分解为 BCl, BCl₂, Cl, BCl⁺, BCl₂⁺, Cl₃⁺, B⁺。电离生成物之间也有相互作用,如 Cl+Cl→Cl₂; BCl₂→BCl₃+Cl, 相互作用的强度与等离子体的温度和密度有关。

化学过程的第二个主要反应是这些活性粒子与基片固体的相互作用,即刻蚀过程是一种固相界面上的化学反应过程。在 Cl₂/Ar/BCl₃ 辉光放电的生成物中,Cl 中性基团起主要的化学作用。一般认为 Cl 在 AlGa_N 刻蚀中反应生成物如下。



刻蚀过程中主要的物理过程是离子对基片表面的轰击。这里的物理轰击作用不等同与溅射刻蚀中的纯物理过程,它对化学反应具有明显的辅助作用,加速反应产物的脱附和去除材料表面非挥发性物质等作用,使得化学刻蚀更容易。这里起主要轰击作用的不仅有 Ar⁺, 还有 Cl₂⁺ 和 BCl₂⁺。

从图中可以看出,加入一定量的 BCl₃, 刻蚀速率增加。这主要是因为 BCl₃ 有效的起到了保护气体作用,优先和氧进行了反应,阻止了 Al₂O₃ 的形成。随着 BCl₃ 的增加,刻蚀速率减慢。BCl₃ 的刻蚀速率要大大低于纯 Cl₂, BCl₃ 产生的中性基团 Cl 要远低于 Cl₂。而中性基团 Cl 对刻蚀速率起着至关重要的作用。另外,从图中可以看出,Al_{0.53}Ga_{0.47}N 刻蚀速率始终低于 Al_{0.33}Ga_{0.67}N, 这是因为 Al 与 N 的结合能比 Ga 与 N 的结合能高^[49]。

图 4.6 是刻蚀速率随 ICP 的变化规律。刻蚀过程中, Cl₂/Ar/BCl₃ 的气体流量分别为 8sccm/2sccm/20sccm。从图看出,无论是 Al_{0.33}Ga_{0.67}N 还是 Al_{0.47}Ga_{0.53}N, 刻蚀速率都缓慢上升,升到一定程度后,开始下降。Al_{0.33}Ga_{0.67}N 在 550W 时刻蚀速率达到最大值 529 Å/min, Al_{0.47}Ga_{0.53}N 在 550W 时刻蚀速率达到最大值 423 Å/min。ICP 功率对等离子体的密度有决定性的影响,即 ICP 功率决定刻蚀气体的电离率。当功率值较小时,随着其值的增大,气体的电离率增大,等离子体中起主要作用的中性基团 Cl、活性离子 Ar⁺、Cl₂⁺ 和 BCl₂⁺ 的密度也在增大,所以刻蚀速率增大;而当 ICP 功率增大到一定程度时, Cl₂/Ar/BCl₃ 电离饱和,等离子体

的热运动起主要作用，离子之间碰撞复合增多，尤其是中性粒子 Cl 与腔室侧壁碰撞的几率增大，这样中性粒子 Cl 之间的复合几率也就增大，到达基片表面的有效刻蚀粒子减少，所以刻蚀速率有所下降。在该条件下，实际上 ICP 功率对刻蚀速率影响不大，这说明决定刻蚀速率的主要因素 Cl 中性基团的密度没有多大变化，在较低的功率下就可以已经获得了较高的等离子体密度；而在较高的功率 (650W) 时，基片温度会升高，带来一些不必要的影晌。因此 350W 的功率是一个比较适合的功率。

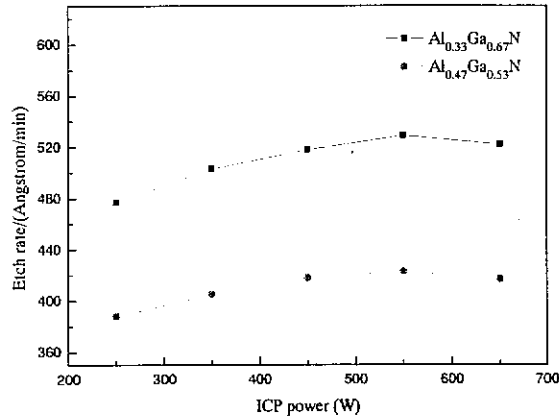


图 4.6 刻蚀速率随 ICP 功率的变化

Fig.4.6 Etch rate with different ICP power

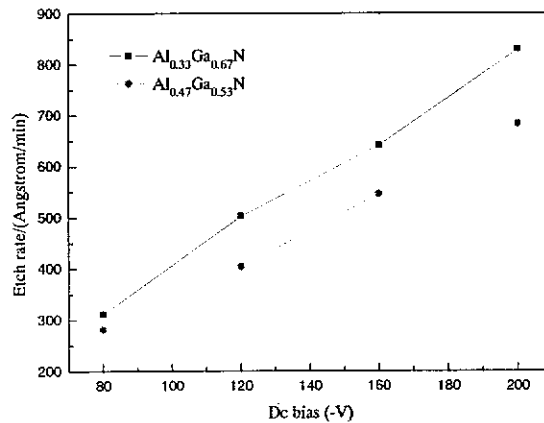


图 4.7 刻蚀速率随直流偏压的变化

Fig.4.7 Etch rate with different dc bias

图 4.7 是 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 和 $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ 随直流偏压变化的曲线。直流偏压控制着等离子体轰击基片的能量，直流偏压越大，等离子体中起主要物理作用的 Ar^+ 、 Cl_2^+ 和 BCl_2^+ 的能量越大，入射到样品表面的离子能量就越大，物理刻蚀的作用就越明显， Cl 吸附于 AlGaIn 表面并发生反应的机会也增加，同时入射粒子能量大也有利于刻蚀产物的挥发。从图中可以看出， AlGaIn 的刻蚀速率随直流

偏压单调增加。在-80V时, Al_{0.33}Ga_{0.67}N的刻蚀速率为 312 Å/min, Al_{0.47}Ga_{0.53}N的刻蚀速率为 281 Å/min; 在-200V时, Al_{0.33}Ga_{0.67}N的刻蚀速率为 830 Å/min, Al_{0.47}Ga_{0.53}N的刻蚀速率为 683 Å/min。

4.6.2 表面形貌

图 4.8 是刻蚀后 Al_{0.33}Ga_{0.67}N 和 Al_{0.47}Ga_{0.53}N 的表面粗糙度随气体比例的变化曲线。Cl₂/Ar 为 4: 1, 总流量 30sccm, 逐渐增加 BCl₃。

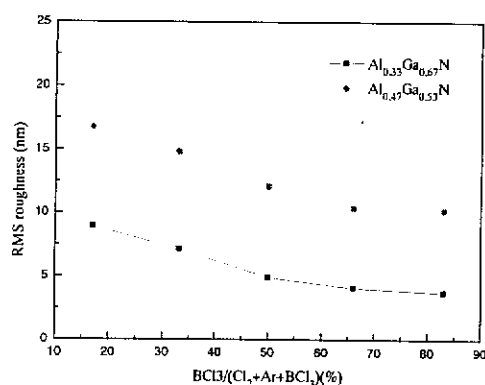


图 4.8 表面粗糙度随气体流量比例的变化

Fig.4.8 Surface rms roughness as a function of BCl₃ after etching

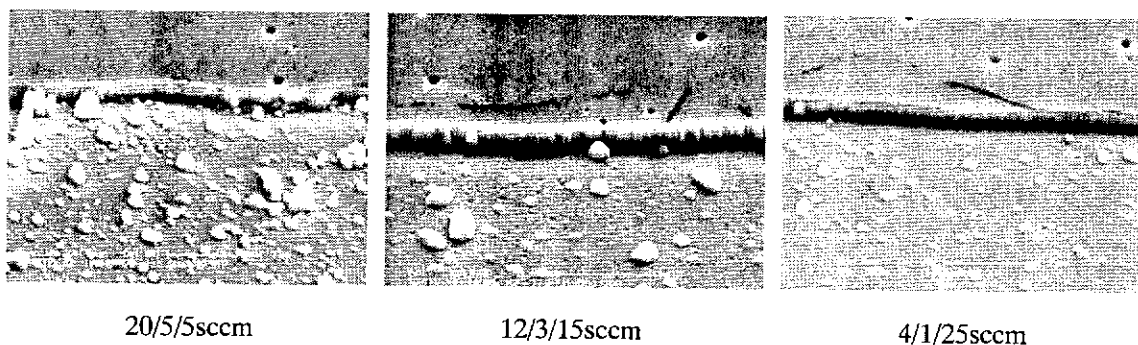


图 4.9 在不同气体比例下 Al_{0.33}Ga_{0.67}N 刻蚀后的 SEM 照片

Fig.4.9 SEM photograph of Al_{0.33}Ga_{0.67}N etched at different gas ratio

从图 4.8 看出, Al_{0.33}Ga_{0.67}N 的表面均比 Al_{0.47}Ga_{0.53}N 好, 这是因为 Al_{0.33}Ga_{0.67}N 比 Al_{0.47}Ga_{0.53}N 的晶体质量好的原因。从图还可以看出, 随着 BCl₃ 的增加, 表面粗糙度趋于变小, 也就是说 BCl₃ 有助于表面光滑。这与 Tripathy 的研究是一致的^[52]。但也要注意, BCl₃ 产生的 Cl 中性基团是很少的, 加入过高的 BCl₃, 刻蚀速率会很低^[48]。AlGa_N 的表面在刻蚀过程中氧化的程度对刻蚀后的表面粗糙度有有决定性的影响。腔体由于腔体的气密性、水气等原因, 以及

Al 的活泼性, 刻蚀过程中往往会发生氧化反应, 生成了难于刻蚀的 Al 的氧化物。这种氧化物会在接下来的刻蚀当中形成很强的自掩膜效应, 其结果是, 一方面最终导致刻蚀的表面很粗糙, 另一方面, Al-O 化学键的键合能为 21.2eV , 比氮化物的键能大, 一旦氧化物在表面形成了, 就会钝化 AlGaIn 层, 使 AlGaIn 层的刻蚀速率受限于表面氧化物。GaO 具有很高的化学反应性, 使 GaN 的刻蚀速率受氧的影响很小。因此, 对于 AlGaIn , 特别是高 Al 组分 AlGaIn , BCl_3 的含量不能过少, 高于 60% 是必要的。图 4.9 为 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 在 BCl_3 含量 17%、50%、83% 的 SEM 图片。

图 4.10 为 ICP 功率对刻蚀后表面粗糙度的影响, 图 4.11 为 240W 和 650W 时的 SEM 照片, 气体流量为 Cl_2 8sccm/ Ar 2sccm/ BCl_3 20sccm, 直流偏压为 -120V 。从图中可以看出, 表面形貌相对独立与 ICP 功率。这与 Tripathy^[52] 的研究是一致的。250W-650W 的 ICP 功率相对来说都不是很高。Shur^[53] 发现在 250W 和 500W 时, 表面轮廓各向异性, 在 1000W 时, 侧面恶化。

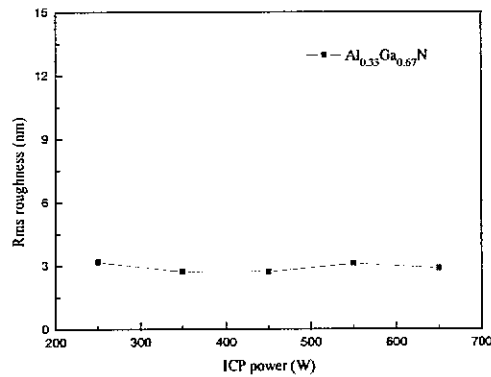


图 4.10 表面粗糙度与 ICP 功率的关系

Fig.10 RMS roughness as a function of ICP

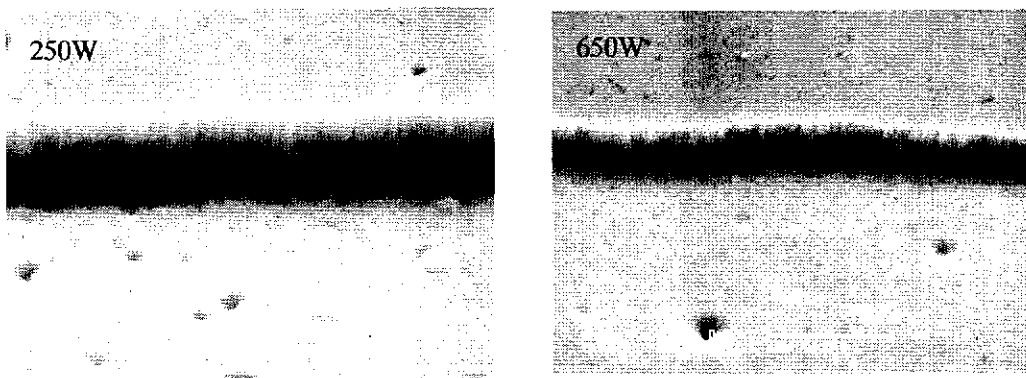


图 4.11 ICP 功率为 250W、650W 时 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 的 SEM 照片

Fig.4.11 SEM photograph of $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ etched at ICP power of 250W and 650W

图 4.12 为直流偏压对表面形貌的影响，气体流量固定为 Cl_2 8sccm/Ar 2sccm/ BCl_3 20sccm, ICP 功率固定为 350W。在-80V 时，刻蚀粗糙度较高；在-120V 时，粗糙度较小；160V、200V 的粗糙度也都不大，但粗糙度有增加的趋势。Shul^[53] 在研究 GaN 的 ICP 刻蚀时发现，-50V 不能形成各向异性的侧面，而在-300V 时侧面出现层状且表面粗糙。在较低的离子能量下，不足以对基片产生有效的轰击，这时主要是化学刻蚀，而纯粹的化学刻蚀会优先去除一些元素，形成粗糙的表面。直流偏压过大时，表面也会逐渐变粗糙。图 4.12 为直流偏压为-120V、-160V 的 SEM 照片。

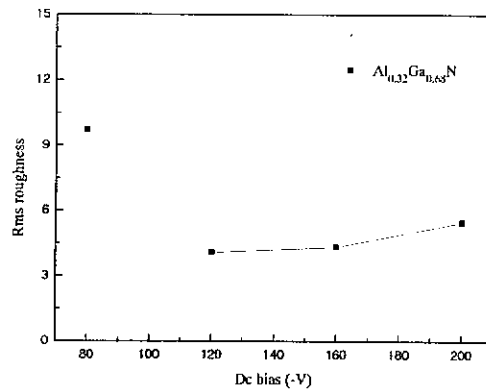


图 4.12 表面粗糙度随直流偏压的变化
Fig.4.12 Rms roughness as a function of dc bias

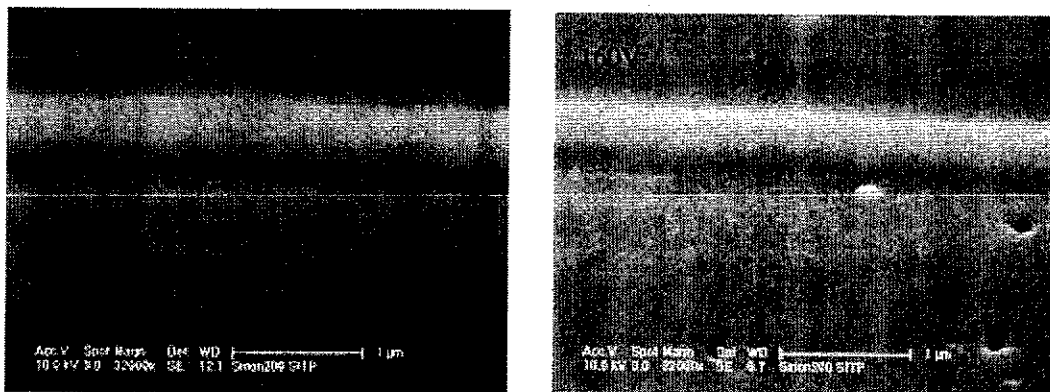


图 4.13 直流偏压下-120V、-160V 下刻蚀后 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 的 SEM 照片
Fig.4.13 SEM photographs of $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ at dc bias of -120V and -160V

扫描电镜照片存在着一些凹坑和小丘。前者很可能是生长过程中形成的孔洞，后者说明刻蚀中形成了第二相夹杂物，在刻蚀中难以去掉。

4.6.3 电学性能

ICP 干法刻蚀中既存在化学过程也存在物理过程，与纯湿法腐蚀比不可避免的存在刻蚀的损伤问题，而这往往会降低器件的性能^[1]。这里采用测试刻蚀前后材料方块电阻变化的方法来评价干法刻蚀的损伤。根据传输线模型的理论，不同间隙的接触方块间的电阻 R_T 与其间隙 L_n 符合线性关系，接触电阻 R_c 和方块电阻 R_{sh} 可以从直线的截距和斜率中得到^[8,9]。下面是材料在不同刻蚀条件下 TLM 测试电阻与间隙的关系，对图中不同条件下的数据点进行线性拟合，即可得到相应的方块电阻值。

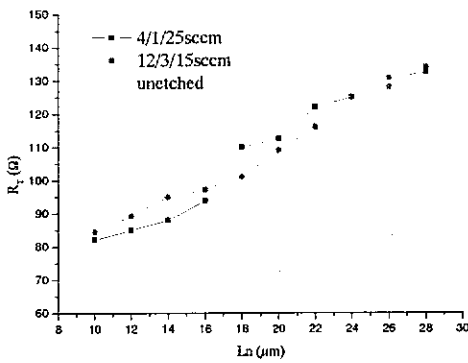


图 4.14 不同气体比例下各间隙间的电阻
Fig.4.14 R_T at different gas ratio

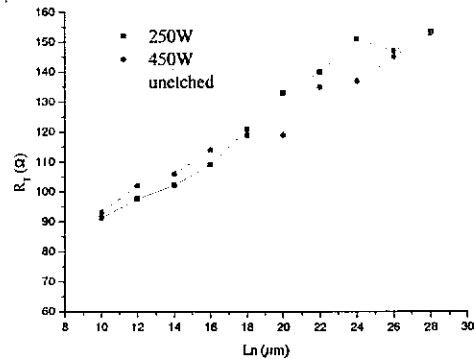


图 4.15 不同 ICP 功率下各间隙间的电阻
Fig.4.15 R_T at different ICP power

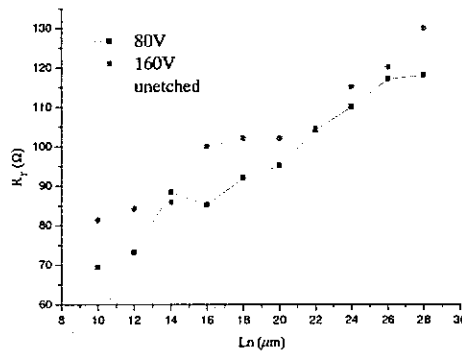


图 4.16 不同偏压下各间隙间的电阻
Fig.4.16 R_T at different dc bias

表 4.4 各刻蚀条件下计算得到的方块电阻
Fig.4.4 R_{sh} at different etching conditions

刻蚀条件	未刻蚀	4/1/25sccm	12/3/15sccm	250W	450W	-80V	-120V
方块电阻 (Ω)	322.5	790	702	930	802	690	642

图 4.14 为不同气体配比下测量的不同间距间的电阻，ICP 功率为 350W，直

流偏压为-120V；图 4.15 为不同 ICP 功率下测量的不同间距间的电阻，气体流量为 Cl_2 8sccm/Ar 2sccm/ BCl_3 20sccm，直流偏压为-120V；图 4.16 为不同偏压下测量的不同间距间的电阻，气体流量为 Cl_2 8sccm/Ar 2sccm/ BCl_3 20sccm，ICP 功率为 350W。表 4.4 为对应刻蚀条件材料的方块电阻。由于探针台在测试上不是很方便，测试存在一些误差，但总体情况仍然能真实反应刻蚀带来的损伤。从不同的气体比例下、不同的 ICP 功率下、不同的直流偏压下的各间隙间的电阻可以看出，刻蚀后增大。但注意到：在 4/1/25sccm、12/3/15sccm 气体配比下，相同间隙间的电阻相差不大；同样，在不同的 ICP 功率下和不同的直流偏压下，相同间隙间的电阻也很接近。这就说明，在以上的不同气体配比上，不同的 ICP 功率下，不同的直流偏压下，各损伤是相差不大的；从另一方面说，在该系列刻蚀条件的损伤都不大。从计算的方块电阻值也同样说明了此问题。实际上，很难判断 4/1/25sccm 与 12/3/15sccm 的气体配比下谁的损伤更大；很难判断 ICP 功率 250W 和 450W 谁的损伤大；从-80V 与-160V 各间隙间的电阻来看，似乎-160V 比-80 要大一点，但从计算的方块电阻来看，-80V 比-160V 反而大。

来和亢勇的结果比较一下。图 4.17 和图 4.18 是亢勇测试的不同直流偏压下各间隙间的电阻，他采用的气体为 $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{He}(10/6/15\text{sccm})$ ，ICP 功率为 350W。他采用的是指数坐标，因此他的间隙电阻和方块电阻是成数量级增长的，在-100V 时，其方块电阻接近刻蚀前的 10 倍，-120V 的方块电阻接近刻蚀前的 100 倍。不难看出在本章的系列条件下，损伤要小的多。

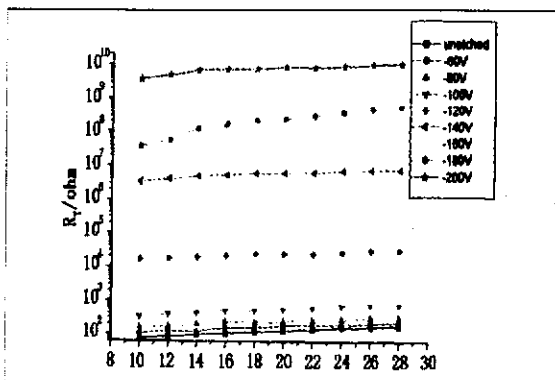


图 4.17 TLM 各间隙间的电阻
Fig.4.17 R_T at different TLM gap

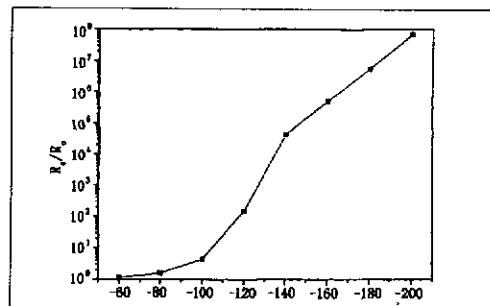


图 4.18 刻蚀后方块电阻与刻蚀前的比值
Fig.4.18 the ratio of R_{sh} after and before etching

4.6.4 刻蚀前后的 XPS 分析

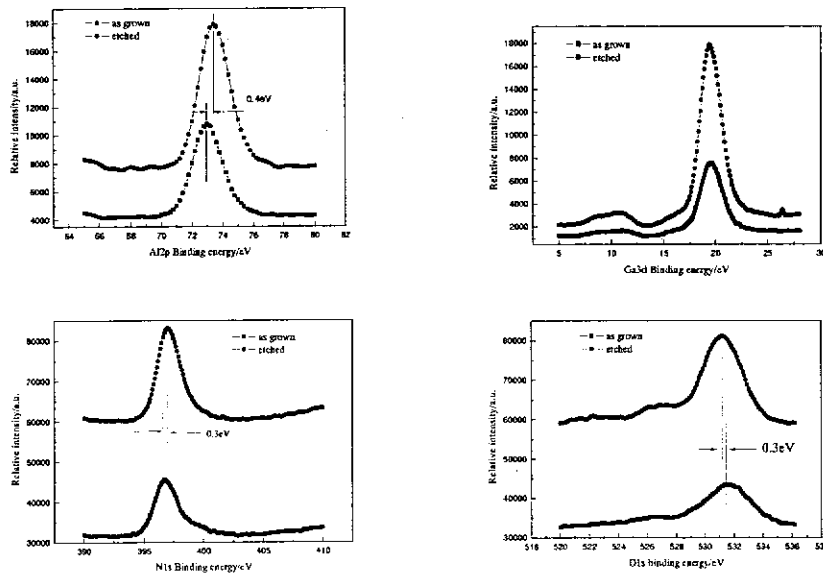
图 4.19 Al_{2p}、Ga_{3d}、N_{1s}、O_{1s} 等峰的谱图Fig.4.19 XPS spectra of Al_{2p}、Ga_{3d}、N_{1s}、O_{1s}

图 4.19 为 XPS 测试所得到得的 Al_{2p}、Ga_{3d}、N_{1s}、O_{1s} 等峰的谱图。刻蚀条件为：Cl₂/Ar/BCl₃(3/3/24sccm)，ICP 功率 350W，直流偏压 -100V。刻蚀材料为 n-Al_{0.45}Ga_{0.55}N。

表 4.5 XPS 测得样品表面各元素的含量

Table 4.5 Atomic concentrations of elements on the surfaces measured by XPS

element	C	O	N	Al	Ga	Cl	(Al+Ga)/N
as grown	41%	15.1%	20.4%	11.6%	12.9%	4.40×10 ⁵	1.20
etched	36.4%	18.8%	18.4%	11.2%	15.2%	7.61×10 ⁵	1.43

刻蚀前(as grown)Al_{2p}的结合能为73eV，刻蚀后(etched)为73.4eV。Al的结合能变大，说明Al被氧化的程度加深，这是因为Al原子比较活泼，容易与真空腔中吸附或供气管道中残存的O原子发生反应，加之刻蚀后不可避免的暴露于空气中。Ga的结合能基本不变，这意味着Ga没有进一步被氧化，也意味着氧化程度的增加主要集中在Al上；刻蚀后Ga的信号变强，说明Ga的浓度有所增加。N_{1s}的结合能向高能方向移动了0.3eV，氮原子对Al、Ga的束缚减弱，从而使得内层电子结合能增加，这也说明O对Al、Ga的作用增强。N与Al、Ga的结合变松，也间接的说明有N空位的出现。刻蚀前O的结合能为531.5eV，刻蚀后为531.2eV，向低能端移动了0.3eV，这意味着表面氧化程度增加，这可能和刻蚀后表面自然氧

化有关。

表 4.5 为刻蚀前后 C、O、N、Al、Ga、Cl 等的原子含量百分比及 (Al+Ga) 与 N 的元素化学比。从表中可以看出, C 污染比较严重, 刻蚀后, C 污染有所下降。刻蚀后, O 的比例略有升高, 表明刻蚀过程中的表面氧化得到控制。来看看 Al、Ga、N 三元素的含量, 刻蚀前, (Al+Ga) 与 N 的化学比为 1.20, 这说明生长过程中 AlGaIn 的表面本身就缺氮, 即具有 N 空位。刻蚀后, (Al+Ga) 与 N 的化学比为 1.43, 表面 N 空位加剧。这说明 ICP 刻蚀对表面有一定的冲击, N 将优先去掉, 形成 Ga、Al 的富集区。Cl₂ 作为刻蚀的主要化学气体在刻蚀后留下了微量痕迹。这些与 Tripathy^[52]报道的 GaN ICP 刻蚀前后表面的 XPS 分析是非常相似的, 相比之下这里的 N 空位并没有 Tripathy 报道的那么厉害, 这说明这里的刻蚀条件下损伤是比较小的。通常 Cl₂ 刻蚀表面形成 N 富集^[46], 但表面富 N 是往往稳定, N 面容易分解。在刻蚀后暴露和刻蚀后处理中, N 富集的刻蚀表面的附近的自由 N 原子可能重建形成 N₂ 分子, 类似于生长过程中的 N 空位重建。通常 Ar 形成 N 空位。在刻蚀过程中, 以 Cl₂ 刻蚀为主, Ar 刻蚀为辅, 可以获得好的化学计量比。

4.7 改善损伤

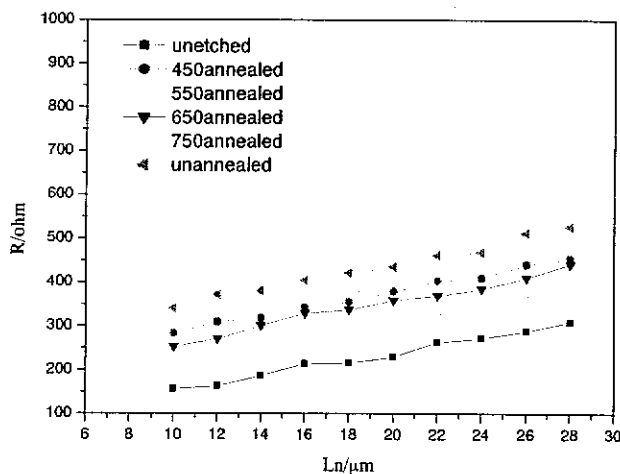


图 4.20 不同条件下 TLM 结构各间隙的电阻

Fig. 4.20 Total resistance as a function of TLM gap under various conditions.

ICP 干法刻蚀中既存在化学过程也存在物理过程, 与纯湿法腐蚀比不可避免的存在刻蚀的损伤问题, 而这往往会降低器件的性能。我们用测试刻蚀前后材料

方块电阻变化的方法来评价干法刻蚀的损伤。根据传输线模型的理论,不同间隙的接触方块间的电阻 R_T 与其间隙 L_n 符合线性关系,接触电阻 R_c 和方块电阻 R_{sh} 可以从直线的截距和斜率中得到。图 4.20 是 n 型材料在没有刻蚀下、刻蚀后各种温度退火下以及刻蚀后不退火下的 TLM 测试电阻与间隙的关系,退火氛围为高纯 N_2 ,退火时间均为 3min。从图中可以看出没有刻蚀 (unetched) 的方块电阻最低;刻蚀后 (unannealed) 方块电阻迅速增加,这表明刻蚀对材料的损伤是明显的。在 450°C 、 550°C 、 650°C N_2 气中退火,方块电阻均有下降,其中 550°C 好于 650°C , 650°C 好于 450°C 。 N_2 气中退火,可以形成保护气,不被氧化,还有一种可能的作用,那就是弥补刻蚀过程中产生的 N 空位^[54]。在 750°C N_2 气中退火,方块电阻反而上升,这可能是由于反应相的变化和 AlGaIn 外延层的分解造成的^[55]。

从理论上说 AlGaIn 材料较 GaIn 具有更稳定的化学性质,在 ICP 刻蚀中通常要求更高的功率、偏压和等离子体密度,这样刻蚀损伤就更容易发生。ICP 刻蚀不仅有化学过程,而且有物理过程。离子轰击造成被刻蚀材料化学键的断裂,同时形成了粗糙的表面、悬挂键、缺陷等。 N_2 气中适当的温度快速热退火能使材料因干法刻蚀造成的晶格缺陷得到一定程度的恢复。

4.8 紫外探测器的刻蚀条件选定

综合前面的理论及实验分析,按照制备紫外探测器的要求,得到的 ICP 干法刻蚀 AlGaIn 的条件为:主功率 350W,直流自偏压 -120V, $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3=8/2/20\text{sccm}$,刻蚀过程中反应室压强为 1Pa。在该条件下, n- $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 的刻蚀速率为 $480\text{\AA}/\text{min}$, n- $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ 的刻蚀速率为 $397\text{\AA}/\text{min}$ 。

在该条件下的优点:

化学、物理、保护气体配比在理论上更合理。

直流偏压合理 (过小的直流偏压“刻不动”,表面非常粗糙,过大将导致损伤过大)。

刻蚀速率适中,刻蚀时间容易控制。通常 p-i-n 紫外探测器的刻蚀深度在 $0.7\mu\text{m}$ 左右,刻 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 需 14.6min,刻 $\text{Al}_{0.47}\text{Ga}_{0.53}\text{N}$ 需 17.6min。(注意:由于该刻蚀机由手动调节,误差较大,刻蚀前最好先使用陪片。)

刻蚀表面较好、刻蚀损伤小。

4.9 小结

本章从制备 GaN、AlGaN 紫外探测器出发, 针对不同 Al 组分的 AlGaN 材料的 ICP 干法刻蚀工艺、损伤、改善进行了系统的研究。主要从不同气体组分、不同 ICP 功率、不同直流偏压等几个方面展开, 并结合传输线模型测量刻蚀前后方块电阻的变化, 扫描电镜、原子力显微镜观察形貌、表面粗糙度。实验表明: 随着 Al 组分的增加, 刻蚀速率变小; 材料组分越均匀晶体质量越好, 刻蚀形貌越好; 在该系列气体组分配比下, 刻蚀损伤均不大; 一定量的 BCl_3 有助于防治刻蚀过程中 Al 的氧化 (特别是对气密性不是很好的设备), 有利于获得光滑的刻蚀表面; ICP 功率对刻蚀速率影响不大, 但过高的 ICP 功率会导致基片温度升高, 产生不利影响; ICP 刻蚀后, 表面成分化学计量比良好, 没有形成较多的 N 空位; 在 N_2 气中 550°C 快速退火 3min 可以有效的减小损伤, 恢复材料性能。实验得到的最佳刻蚀条件为: ICP 功率 350W, 直流自偏压-120V, $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 气体流量 8sccm/2sccm/20sccm, 刻蚀过程中反应室压力为 1Pa。该条件已用于紫外探测器的制备。

参考文献

- [1] S. Strite and H. Morkoc. GaN, AlN, and InN: A review. J. Vac. Sci. Technol. B 10(4), Jul/Aug 1992: 1237-1266
- [2] S. J. Pearton, J. C. Zolper, R. J. Shul, F. Ren, GaN: Processing, defects and devices, J. Appl. Phys., 1999, 86(1): 1-78.
- [3] J. D. Brown, Z. Yu, J. Matthews et al, Visible-Blind UV Digital Camera Based on a 32×32 Array of GaN/AlGaN p-i-n Photodiodes, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 1999, 4: #9.
- [4] M. B. Reline, A. Hairston, P. Lamarre, et al., Solar-blind AlGaN 256×256 p-i-n detectors and focal plane arrays, Proc. of SPIE Vol. 6119 611901-1, 2006
- [5] H.S. Kim, D.H. Lee, J.W. Lee, et al. Effects of plasma conditions on the etch properties of AlGaN. Vacuum 56 (2000) 45-49

- [6] 亢勇, 李雪, 何政, 等. 高 Al 组分 AlGaIn 的 ICP 干法刻蚀. 激光与红外, 2005, 35(11): 885-887
- [7] V. Kuryatkov, B Borisov, J. Saxena, et al. Analysis of nonselective plasma etching of AlGaIn by $\text{CF}_4/\text{Ar}/\text{Cl}_2$. J. Appl. Phys. 97, 073302 (2005).
- [8] Influence of cathode material and SiCl_4 gas on inductively coupled plasma etching of AlGaIn layers with Cl_2/Ar plasma. J. Vac. Sci. Technol. A 22(6), 2004: 2236-3341
- [9] Y.J. Han, S. Xue, T. Wu, et al. Nonselective and smooth etching of GaN/AlGaIn heterostructures by $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ inductively coupled plasmas. J. Vac. Sci. Technol. A 22(2), 2004: 407-412
- [10] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, et al. Dry and wet etching characteristics of InN, AlN, and GaN deposited by electron cyclotron resonance metalorganic molecular beam epitaxy. J. Vac. Sci. Technol. A, 1993, 11(4): 1771-1775.
- [11] Q. X. Guo, O. Kato, A. Yoshida, et al. Chemical etching of indium nitride. J. Electrochem. Soc., 1992, 139: 2008-2009
- [12] R. Singh, High-density plasma etching of III-Nitrides: process development, device application and damage remediation, doctoral dissertation, Boston University, 1997
- [13] S. J. Pearton, R. J. Shul, and Fan Ren, A review of dry etching of GaN and related materials, MRS Internet J. Nitride Semicond. Res., 2000, 5: 11.
- [14] Stephen A. Campbell 著, 曾莹, 严利人, 王纪民等译. 微电子制造科学原理与工程技术 (第二版). 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [15] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, F. Ren, et al. Ar^+ -ion milling characteristics of III-V nitrides. J. Appl. Phys., 1994, 76(2): 1210-1215.
- [16] I. Adesida, A. Mahajan, E. Andideh, et al. Reactive ion etching of gallium nitride in silicon tetrachloride plasmas. Appl. Phys. Lett., 1993, 63(3): 2777-2781.
- [17] K. Suzuki, S. Okudaira, N. Sakudo, et al. Microwave plasma etching, Jpn. J. Appl. Phys. 16 : 1979(1977).
- [18] R. J. Shul, G. B. McClellan, S. J. Pearton, et al. Comparison of dry etch techniques for GaN. Electron. Lett., 1996, 32(15): 1408-1409.
- [19] R. J. Shul, G. B. McClellan, S. A. Casalnuovo, et al. Inductively coupled plasma etching of GaN. Appl. Phys. Lett., 1996, 29(8): 1119-1121.

- [20] Fakhani, Lzhou, Atping, et al. Inductively coupled plasma reactive ion etching of Al_xGa_{1-x}N for application laser facet formation. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 1999, 17(6): 2750-2754.
- [21] J. M. Van Hove, R. Hickman, J. J. Klaassen, et al., Ultraviolet-sensitive, visible-blind GaN photodiodes fabricated by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* **70**, 1248(1997)
- [22] G. Y. Xu, A. Salvador, W. Kim, et al., High speed, low noise ultraviolet photodetectors based on GaN(p) and AlGa_N(p)-Ga_N(i)-Ga_N(n) structures, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2154(1997)
- [23] A. Osinsky, S. Gangopadhyay, R. Gaska, et al., Low noise p-p-n GaN ultraviolet photodetectors, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2334(1997)
- [24] D. Walker, A. Saxler, P. Kung, et al., Visible blind GaN p-i-n photodiodes, *Appl. Phys. Lett.* 1998, 72(25), 3303-3305
- [25] S. Krishnankutty, W. Yang, T. Nohava, et al., Fabrication and Characterization of GaN/AlGa_N Ultraviolet-Band Heterojunction Photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **3**, 7 (1998).
- [26] W. Yang, T. Nohava, S. Krishnankutty, et al., Back-illuminated GaN/AlGa_N heterojunction photodiodes with high quantum efficiency and low noise, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 73, No. 8, 24 August 1998
- [27] J. D. Brown, Z. Yu, J. Matthews et al, Visible-Blind UV Digital Camera Based on a 32×32 Array of GaN/AlGa_N p-i-n Photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 1999, **4**: #9.
- [28] T. Li, A. L. Beck, C. Collins, et al., Improved ultraviolet quantum efficiency using a semitransparent recessed window AlGa_N/Ga_N heterojunction p-i-n photodiode, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 75, No. 16, 18 October 1999: 2421-2423
- [29] E. Monroy, M. Hamilton, D. Walker, et al., High-quality visible-blind AlGa_N p-i-n photodiodes, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 74, No. 8, 22 February 1999: 1171-1173
- [30] J. D. Brown, J. Boney, J. Matthews et al, UV Specific(320-365) Digital Camera Based on a 128 x 128 Focal Plane Array of GaN/AlGa_N p-i-n photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 2000, **5**: #6.
- [31] C. Pernot, A. Hirano, M. Iwaya, et al., Solar-blind UV photodetectors based on GaN/AlGa_N p-i-n photodiodes, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 76, No. 4, 24 January 2000
- [32] J. D. Brown, Jizhong Li, P. Srinivasan, et al., Solar-blind AlGa_N Heterostructure photodiodes, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* **5**, 9 (2000)

- [33] Peter Sandvik, Kan Mi, Fatemeh Shahedipour, et al., AlGa_{1-x}N for solar-blind UV detectors, *Journal of Crystal Growth*, 2001, 231, 366-370
- [34] C. J. Collins, U. Chowdhury, M. M. Wong, Improved solar-blind detectivity using an AlGa_{1-x}N heterojunction p-i-n photodiode, *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 80, No. 20, 20 May 2002
- [35] J. P. Long, S. Varadaraajan, J. Matthews etc, UV detectors and focal plane array imagers based on AlGaIn p-i-n photodiodes, *OPTO-ELECTRONICS REVIEW*, 2002, 10(4): 251-260.
- [36] R. McClintock, A. Yasan, K. Mayes, et al., High quantum efficiency AlGaIn solar-blind p-i-n photodiodes, *APL*, 2004, 84(8), 1248-1251
- [37] R. McClintock, A. Yasan, K. Mayes, et al., Back-illuminated solar-blind photodetectors for imaging applications, *Proc. of SPIE Vol. 5732*, 175-784, 2005
- [38] E. Ozbay, T. Tut, and N. Biyikli, High-performance solar-blind AlGaIn photodetectors, *Proceedings of SPIE Vol. 5732*, 375-388
- [39] Su-Sir Liu, Pen-Wei Li, W.H. Lan, et al., Improvements of AlGaIn/GaN p-i-n UV sensors with graded AlGaIn layer for the UV-B (280–320 nm) detection, *Materials Science and Engineering B* 122 (2005) 196–200
- [40] M. B. Reline, A. Hairston, P. Lamarre, et al., Solar-blind AlGaIn 256×256 p-i-n detectors and focal plane arrays, *Proc. of SPIE Vol. 6119* 611901-1, 2006.
- [41] R. Singh, High-density plasma etching of III-Nitrides: process development, device application and damage remediation, doctoral dissertation, Boston University, 1997
- [42] S. J. Pearton, R. J. Shul, and Fan Ren, A review of dry etching of GaN and related materials, *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.*, 2000, 5: 11.
- [43] S. Nakamura and G. Fasol, *The Blue Laser Diode*, Springer, New York, 1997.
- [44] S. A. Smith, C.A. Wolden, M. D. Bremser, et al. High rate and selectively etching of GaN, AlGaIn and AlN using an inductively coupled plasma. *Appl. Phys. Lett.*, 71(25): 3631-3633.
- [45] Y. H. Lee, H. S. Kim, G. Y. Yeom, et al. Etch characteristics of GaN using inductively coupled Cl_2/Ar and Cl_2/BCl_3 plasmas. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1998, 16(3): 1478-1482.
- [46] H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, et al. A study of GaN etch mechanisms using inductively coupled Cl_2/Ar plasmas. *Thin Solid Films* 341(1999) 180-183
- [47] Y. J. Han, S. Xue, W. P. Guo, et al. Characteristics of n-GaN after Cl_2/Ar and Cl_2/N_2 Inductively coupled Plasma Etching. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2003, 42(10): 6409-64012

- [48] H. S. Kim, G. Y. Yeom, J. W. Lee, et al. Characteristics of inductively coupled Cl_2/BCl_3 plasma during GaN etching. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 1999, 17(4): 2214-2219
- [49] H. S. Kim, D. H. Lee, J. W. Lee, et al. Effects of plasma conditions on the etch properties of AlGaN. *Vacuum*, 2000, 56: 45-49.
- [50] 韩彦军, 薛松, 吴桐. $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 感应耦合等离子体 GaN/ $\text{Al}_{0.28}\text{Ga}_{0.72}\text{N}$ 的非选择性刻蚀. *中国科学 E 辑*, 2004, 34(3): 345-352.
- [51] R. Singh, High-density plasma etching of III-Nitrides: process development, device application and damage remediation, doctoral dissertation, Boston University, 1997.
- [52] S. Tripathy, A. Ramam, S. J. Chua, et al. Characteristics of inductively coupled plasma etched surface of GaN using Cl_2/BCl_3 chemistry. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2001, 19(5), 2522-2532
- [53] R. J. Shul, L. Zhang, A. G. Baca, and et al. Inductively coupled plasma-induced etch damage of GaN p-n junctions. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2000, 18(4): 1139-1143.
- [54] Fan Qian, Chevchenko S, Ni Xiangfeng, et al. Reactive ion etch on GaN and its recovery [J]. *J. Vac Sci Technol B*, 2006, 24(3): 1197.
- [55] Wenzel R, Fischer G, Rainer S F, et al. Ohmic contacts on p-GaN: investigation of different contact metals and their thermal treatment. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2001, 4(4): 357

第五章 128×1GaN/AlGaN 紫外焦平面探测器的制备及其光电特性

5.1 引言

在过去几十年里, 半导体探测器取得了巨大的进展。在远红外(8-14 μm)有 HgCdZnTe, 中红外(2-5 μm)是 InSb, 近红外(0.9-1.68 μm)是 InGaAs, 而可见光则是 Si 的天下。然而一直到近十几年, 严格的半导体紫外探测器才取得进展。制造这种器件最大的困难是缺少合适的材料; 随着 III 氮化物的研究进展, 如 GaN、AlGaN, 终于找到了这种尴尬局面的解决方法。

近些年来, III-V 族氮化物半导体吸引了大量的注意力。作为第三代半导体材料的 GaN 属直接带隙半导体, 具有禁带宽度大、电子漂移速度高、介电常数小等优点。优越的物理化学稳定性使其可以在苛刻的条件下工作, 适合制备多种器件。特别是其三元合金 AlGaN, 随 Al 组分的变化禁带宽度在 3.4~6.2eV 之间连续变化, 对应波长范围为 200~365nm, 是制作紫外探测器的理想材料之一^[1-3]。

在过去的近十年里, GaN基紫外探测器相继取得一些进展, 主要是美国北卡大学(North Carolina State University)、Honeywell技术中心以及美国军队夜视实验室^[4-7]。在国内, 中科院上海技术物理研究所也获得了一些进展^[8,9]。

面阵探测器是光电器件的发展方向之一, 大规模、多波段集成的成像探测器件的使用, 是简化应用系统、提高应用系统能力的重要手段之一。GaN基紫外面阵探测器目前的发展方向主要是朝着大规模日盲型发展。

本章报道了用MOCVD方法在蓝宝石(0001)衬底上生长的p-i-n型GaN/AlGaN 142#、151#两种外延材料, 制备了背照式可见盲128×1紫外探测器, 测试了器件的光电特性, 结合材料性能对光电性能进行了比较。151#线列探测器与电路进行了互连, 测出了焦平面响应信号, 计算出信号的不均匀性, 实现了128×1 GaN/AlGaN线列焦平面扫描成像。建立了背照射照射异质结p-i-n响应模型, 对背照射GaN/AlGaN p-i-n响应光谱进行了拟合, 分析了紫外响应机理。

5.2 半导体光电二极管基本理论

探测器的电流响应率 R_λ 定义为探测器产生的输出电流 i_p 除以二极管辐照功率 P_λ , 即^[8],

$$R_\lambda = i_p / P_\lambda = q\eta / h\nu = \left(\frac{q\eta}{hc}\right)\lambda \quad (\text{A/W}) \quad (5.1)$$

这里 q 是电子电量, η 是外量子效率, h 是普朗克常量, ν 是辐射频率。注意到 R_λ 与光学频率 ν 成反比, 相应的, 最大响应率 ($\eta=1$) 是很小的——在 365nm 时 $R_\lambda=0.294 \text{ A/W}$, 在 200nm 时 $R_\lambda=0.161 \text{ A/W}$ 。

光电探测器的光谱探测率可以表达为

$$D^* = (q\eta/h\nu)[(4kT/R_0A) + 2q^2\eta\Phi_b]^{-1/2} \quad (\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}) \quad (5.2)$$

中括号中的第一部分 $(4kT/R_0A)$ 来自于探测器的热噪声, 第二项 $(2q^2\eta\Phi_b)$ 是背景辐射 Φ_b 引起的。如果器件受限于热噪声, 即热噪声远远大于背景辐射产生的信号, 上式括号中第一项远大于第二项, 探测率可以表达为

$$D^* = (q\eta/h\nu)[(4kT/R_0A)]^{-1/2} = R_\lambda(R_0A/4kT)^{1/2} \quad (\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}) \quad (5.3)$$

这里 k 是波尔兹曼常数, T 是绝对温度。注意到探测率 D^* 在噪声限制时直接与 R_0A 相关。在这篇文章中, 将采用公式 5.3 来估算 D^* 。

5.3 器件制备

制备背照射 AlGaIn p-i-n 紫外探测器所用的材料采用金属有机化学气相沉积 (MOCVD) 的方法生长, 衬底为 2" (0001) 方向的双面抛光蓝宝石 ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), 缓冲层为 AlN 约 20~30nm。在蓝宝石衬底上先低温沉积一层 AlN 缓冲层, 然后是 Si 掺杂的高组分 n 型窗口层, 非故意掺杂的低组分 i 型层和 Mg 掺杂的低组分 p 型层。142# 外延材料由中科院半导体研究所生长, 151# 外延材料由中科院物理研究所生长, 材料供应方均未提供材料各层掺杂浓度或载流子浓度。材料结构示意图见图 5.1。

128×1 紫外焦平面探测器的制备工艺流程图见图 5.2。材料的清洗主要是为了去除各种有机的污染物, 获得较为清洁的样品, 通常采用的有机溶剂为氯仿—乙醚—丙酮—酒精, 为了提高溶剂的去污能力可适当进行加热或超声波。表面处理主要是为了去除 GaN 表面的氧化层有利于 p 型接触的形成, 采用的溶液为酒

精基盐酸^[9]，去离子水冲洗后，用高纯 N_2 吹干，马上装入真空腔体中。

每次光刻后采用辉光去胶，主要是为了去除残余的光刻胶。因为在器件规模比较大、图形密度比较高的时候，残余的光刻胶会对图形的转移产生比较大的影响，辉光放电产生的等离子体能有效的去除残留的光刻胶。

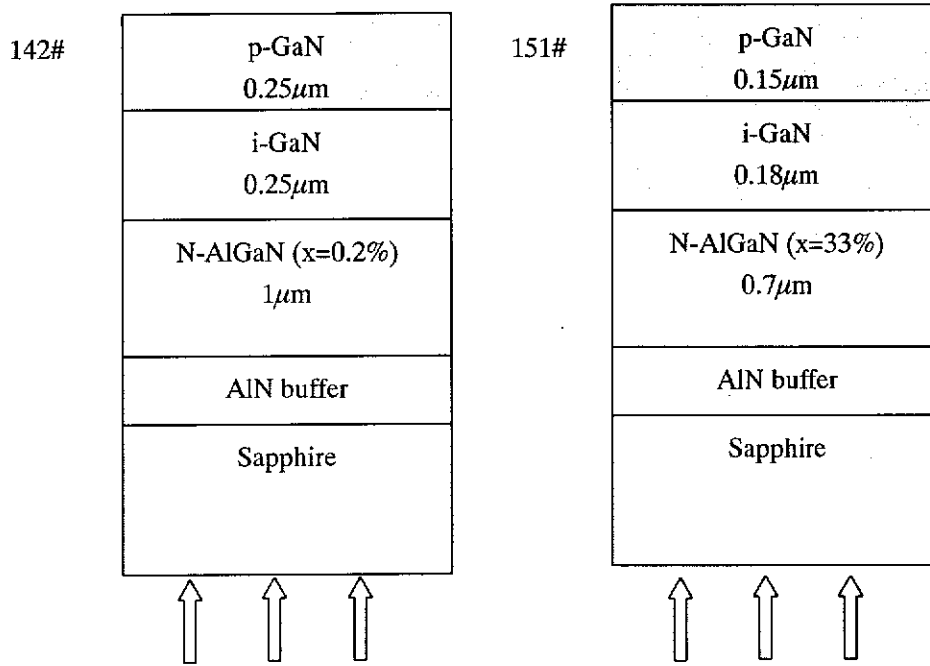


图 5.1 两种背照射结构的材料

Fig.5.1 Two kinds of material structure for back-illumination

p 电极的金属采用 Ni/Au，采用电子束蒸发生长，厚度约为 $200\text{\AA}/200\text{\AA}$ 。采用 AZ4620 正性光刻胶光刻 p 电极图形后，分别用 Au 腐蚀液和 Ni 腐蚀液腐蚀出图形。浮胶并清洗后，马上放入快速热退火炉进行退火，退火条件为空气中退火 550°C 4min。

台面刻蚀采用 $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ ICP 刻蚀，平均刻蚀速率为 $280\text{\AA}/\text{min}$ 。台面成型后，采用 Ni 腐蚀液腐蚀 Ni 掩膜，然后马上移入磁控溅射腔体中，溅射生长 SiO_2 ，厚度约 2000\AA 。由磁控溅射生长的 SiO_2 比较容易腐蚀，在用 HF 腐蚀时 2~3 秒钟即可腐蚀干净。

n 电极接触与 p 电极相比要容易实现欧姆接触。由于工艺上的原因，电子束蒸发 Ti/Al 退火后往往不牢固，采用离子束溅射 In/Au 作为 n 电极。

器件主要工艺流程如图 5.2。

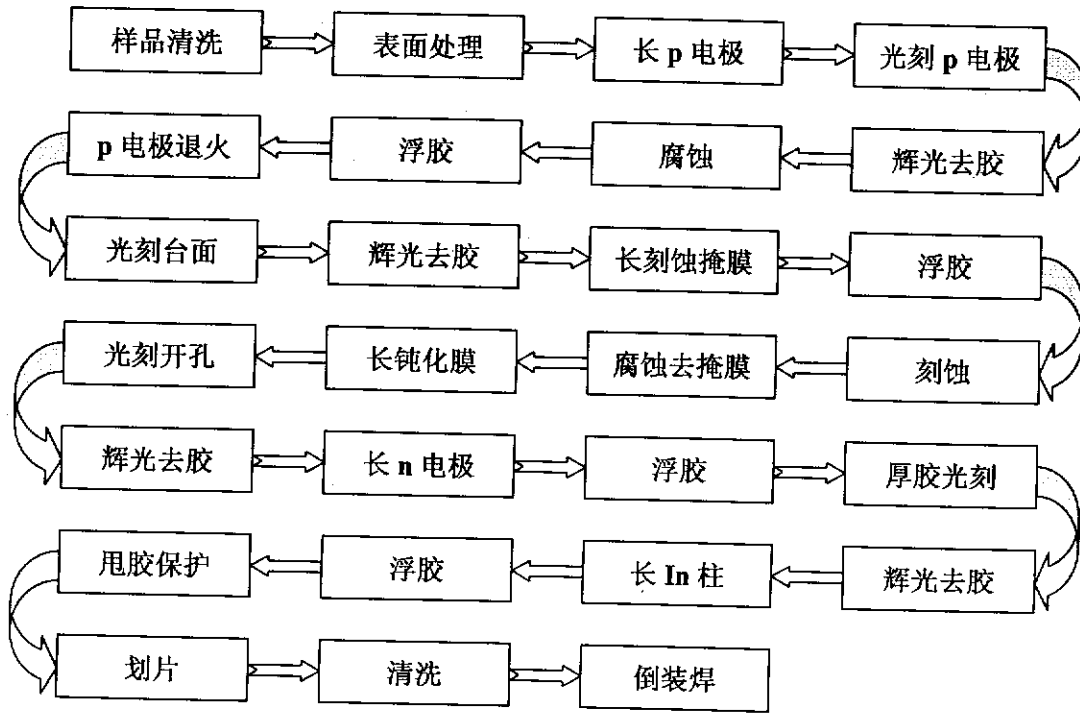


图 5.2 器件制备工艺流程图
Fig.5.2 Flow chart of device fabrication

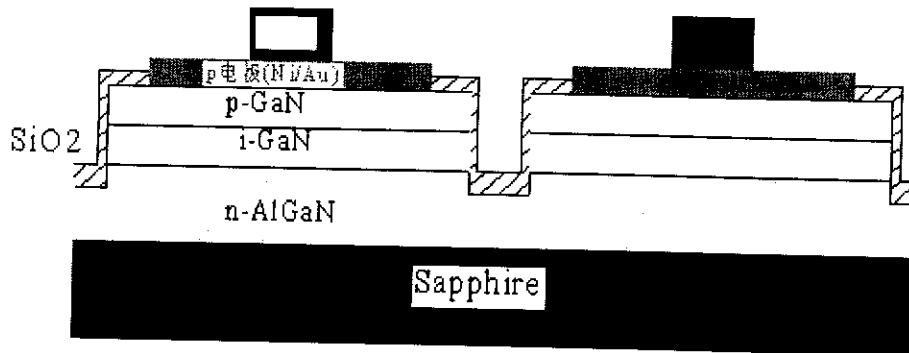


图 5.3 背照射 GaN/AlGaN 紫外探测器解剖示意图
Fig.5.3 Schematic diagram of back-illuminated GaN/AlGaN UV detectors

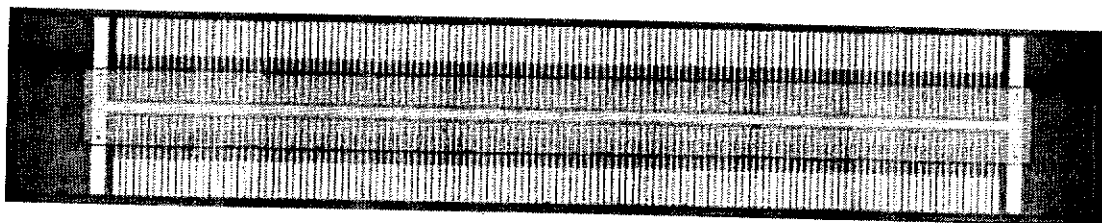


图 5.4 倒装互连好的 128x1 线列紫外探测器芯片照片
Fig.5.4 Photograph of 128x1 linear UV photodetector array after flip chip bonding.

128×1 线列芯片先与宝石过渡电极板互连, 电极板上生长与探测器芯片相对应的 In 柱, 倒焊好的芯片如图 5.4 所示。读出电路与过渡电极板采用平面键合。焦平面器件的封装采用陶瓷双列直插的集成电路管壳, 如图 5.5 所示。紫外探测器为单管壳封装的双色紫外线列探测器组件, 内部有 128×1 日盲型 (240nm~280nm) 探测器和 128×1 可见盲型 (310nm~365nm) 探测器各一条, 这两条探测器各自具有独立的读出电路。在后面只讨论可见盲 128×1 紫外探测器。像元的光敏面尺寸为 $200\mu\text{m}\times 85\mu\text{m}$, 像元中心距为 $100\mu\text{m}$, 实际像元数为 130 元。

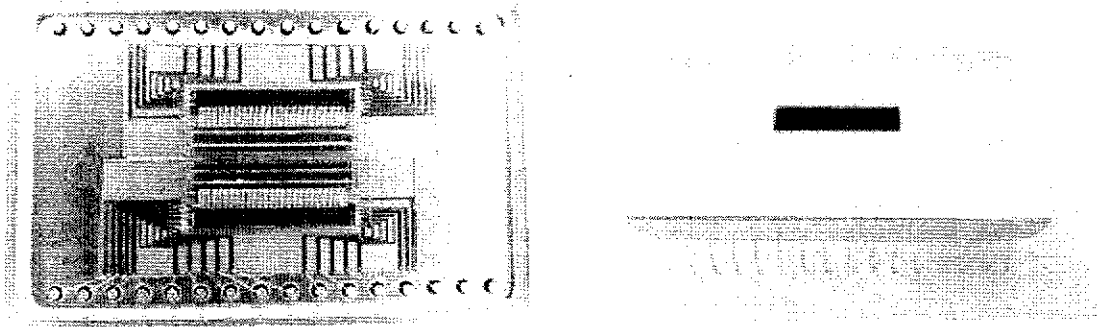


图 5.5 和 128×1 紫外焦平面封装结构照片

Fig.5.5 Package photographs of 128×1 UV focal plane array.

5.4 器件测试

在器件响应光谱测试中, 用氙灯作为紫外光源 (350W), 其出射光经熔融石英透镜聚焦后进入光栅单色仪 (北京光学仪器厂 WDG30, 光栅 1200 线/mm, 分辨率=0.1nm) 的入射狭缝 (宽度 2mm, 高度 4mm), 入射光经单色仪控制后, 从出射狭缝 (宽度 1mm) 出射, 照射到待测器件上。器件的光生电流经电流放大器 (Stanford SR570) 放大后, 经数字万用表 (VC98) 采集。单色仪的控制和万用表数据的采集均通过计算机的 RS232 接口完成。用紫外增强的 Si 光电二极管对器件的响应光谱进行标准化处理。

器件电学性能的测试采用计算机控制的 KEITHLEY 236 电流/电压源。

室温零偏压下动态电阻 R_0 是将器件 I-V 曲线经过数值微分后取零电压附近 5 个点的数据平均后获得的。 R_0 与器件的光敏元面积相结合可得到光伏器件的优值因子 R_0A 。通过优值因子 R_0A 获得探测率 D^* 。

5.5 分立器件性能

在与电路互连之前, 采用杜瓦对 128 芯片单元进行了抽测。

5.5.1 142#

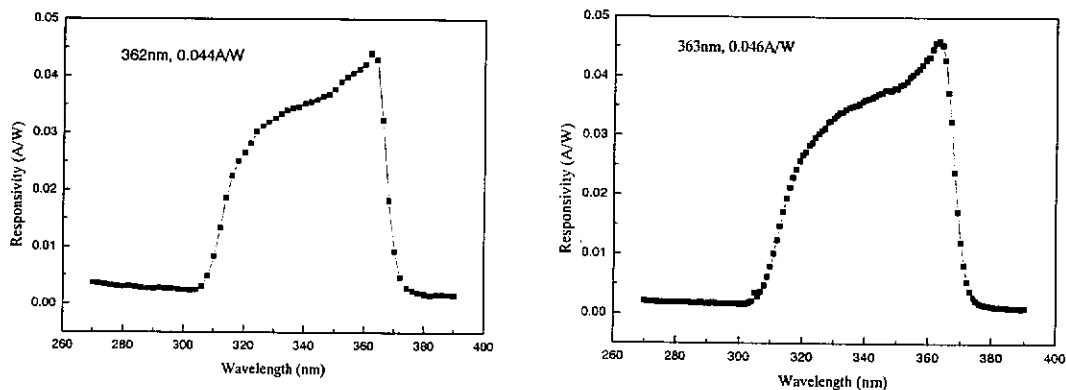


图 5.6 142#响应光谱

Fig.5.6 Spectral responsivity spectra for 142# detectors

图 5.6 显示了 142# GaN/AlGaIn 128×1 线列焦平面探测器在零偏压下、无光照时两元的响应光谱。从图中可以看出, 紫外器件在 310~365nm 出现了响应。在 363nm 处, 响应率出现峰值, 最大响应率为 $R=0.046\text{A/W}$, 对应的量子效率为 16%。波长超过 365nm 时, 器件的响应率开始急剧下降, 因为在这个区域器件是透明的; 相似的, 波长短于 310nm 时, 响应率也变得很小, 这是因为器件窗口层 n-AlGaIn 的吸收。实际上, 材料的组分存在偏差, n-AlGaIn 的 Al 组分接近 0.3。

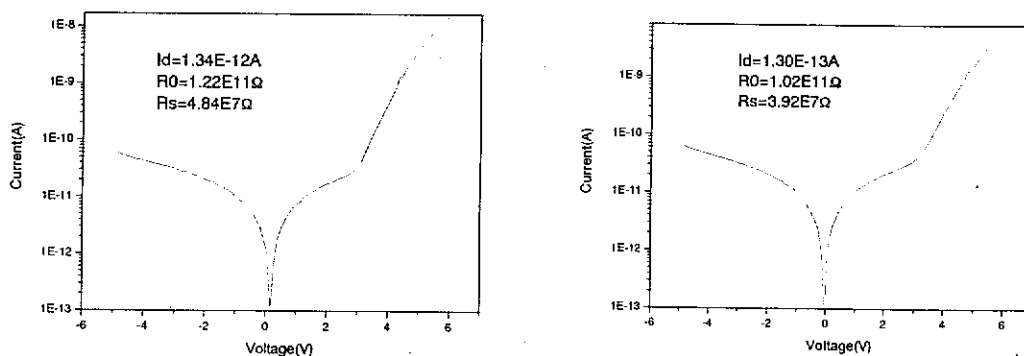


图 5.7 142#的 I-V 特性

Fig.5.7 I-V characters of 142# detectors

图 5.7 是 142# 两元对应的 I-V 曲线。从图看出, 两元器件的零偏压下的暗电流 I_d 达到 10^{-12} A, 动态零偏压电阻 R_0 达到 10^{11} Ω, 串联电阻 R_s 高达 10^7 Ω。第一元的优值因子 R_0A 为 $2.07 \times 10^7 \text{Ω} \cdot \text{cm}^2$, 在 363nm 处, 对应的探测率 $1.56 \times 10^{12} \text{cmHz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$; 第二元的优值因子 R_0A 为 $1.73 \times 10^7 \text{Ω} \cdot \text{cm}^2$, 在 363nm 处, 对应的探测率 $1.49 \times 10^{12} \text{cmHz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

串联电阻是这样获得的: 由 I-V 的变化公式

$$\frac{dV}{dI} I = R_s I + \frac{nkT}{q} \quad (5.4)$$

将 $\frac{dV}{dI} I - I$ 进行线性拟合, 便可以得到串联电阻 R_s 。

5.5.2 151#

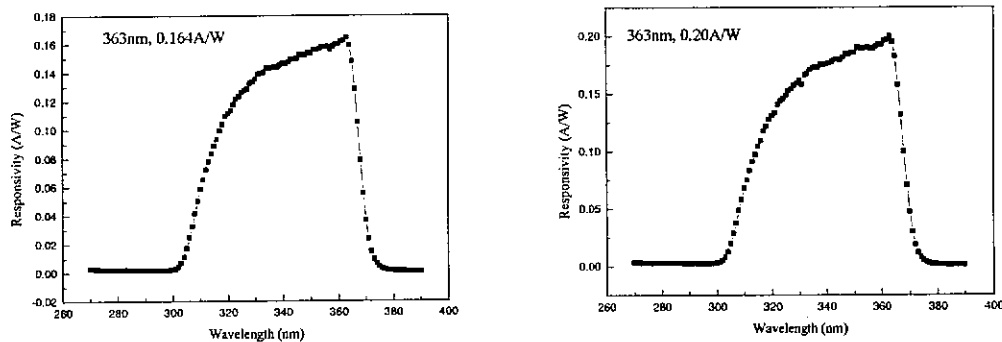


图 5.8 151# 响应光谱

Fig.5.8 Spectral responsivity spectra for 151# detectors

图 5.8 显示了 151# GaN/AlGaN 128×1 线列焦平面探测器在零偏压下、无光照时两元的响应光谱。从图中可以看出, 紫外探测器在 310~365nm 波段出现明显的响应, 表现了优良的剪裁性。在 363nm 处, 响应率出现峰值, 最大响应率为 $R=0.20 \text{A/W}$, 对应的量子效率为 74.2%。器件响应率达到国外相应探测器的最好水平^[4,5]。考虑空气-蓝宝石、蓝宝石-AlGaN 以及 AlGaN-GaN 界面的反射损失为 12%, 可以得到器件的内量子效率为 82%。在波长 310nm 左右, 响应率急剧上升, 这是因为只有波长大于 310nm 的光能透过窗口层 $\text{Al}_{0.3}\text{Ga}_{0.7}\text{N}$; 相似的, 波长大于 365nm 后, 探测器的响应率开始急剧下降, 这体现了 GaN 的锐利截止。

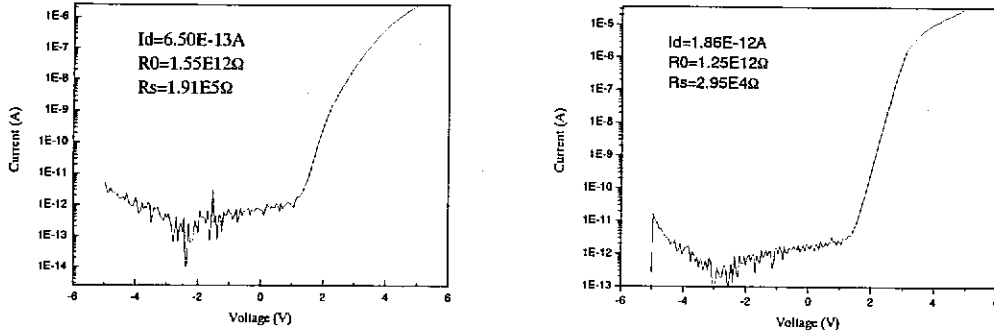


图 5.9 151#紫外探测器的 I-V 特性
Fig.5.9 I-V characters of 151# UV detectors

图 5.9 给出了室温下，零偏压下 151#异质结 GaN/AlGaN 背照式紫外探测器的 I-V 曲线。在零偏压下，器件同样具有很小的暗电流。器件的动态零偏压电阻达到 $10^{12}\Omega$ 。器件的光敏面面积 $200\mu\text{m}\times 85\mu\text{m}$ 。第一元的优值因子 R_0A 为 $2.64\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，在 360nm 处，探测率 $D^*=2.07\times 10^{13}\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ ；第二元的优值因子 $R_0A=2.13\times 10^8\Omega\cdot\text{cm}^2$ ，在 360nm 处，探测率 $D^*=2.26\times 10^{13}\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ 。目前文献报道的紫外探测器最大探测率为 $6.3\times 10^{13}\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ [10]，151#器件的探测器达到了同一个数量级。

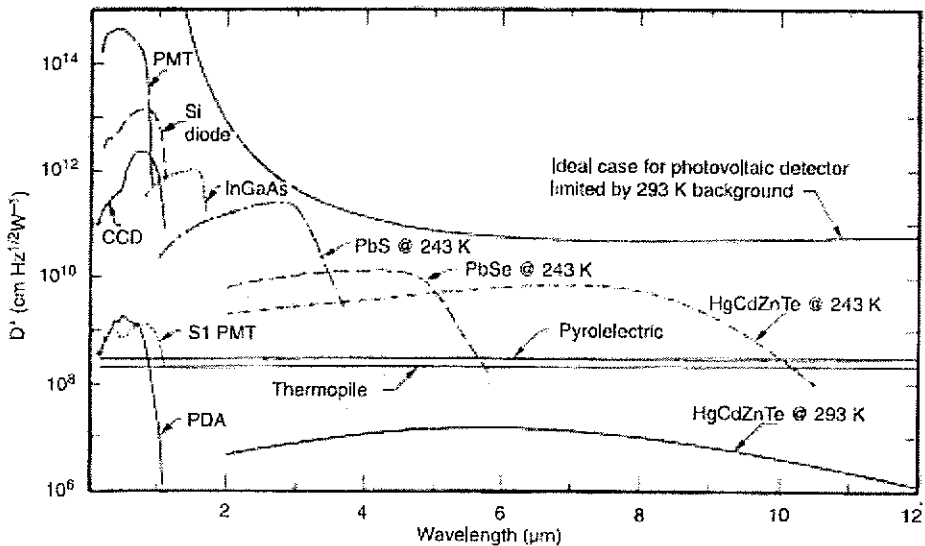


图 5.10 各种探测器的探测率
Fig.5.10 Detectivity D^* versus wavelength for selected photodetectors

图 5.10 是一系列商用探测器的光谱探测率 [11]，它的范围从紫外 0.2 μm 到红外 12 μm 。从图中可以看出红外探测器显示的 D^* 值在 $10^7\text{-}10^{10}\text{cmHz}^{1/2}\text{W}^{-1}$ ，这取

决于探测器的类型、工作温度以及它设计的波长区域。工作在短波区域的探测器通常显示了大的探测率，300nm 时光电倍增管 (PMT) 达到 $4 \times 10^{14} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 。在紫外波段，Si 探测器必须加过滤设备，从而降低了实际应用的探测率，通常在 $4 \times 10^{10} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 量级。因此，AlGaIn 紫外探测器比 Si 器件更加灵敏。图中也显示了室温下 (293K) 理想光伏探测器受限于背景热辐射的曲线。探测器 D^* 位于这条线附近时会受到背景的限制。

5.5.3 142#和 151# 比较

比较一下 142#与 151#器件性能，表 5.1 为 142#、151#探测器的主要性能差异。

表 5.1 142#与 151#紫外探测器的主要性能比较
Table 5.1 Comparison between 142# and 151# UV detectors

	I_d	R_0	R_s	$R_{\lambda \text{max}}$
142#	1.34E-12A	1.22E11Ω	4.84E7Ω	0.044A/W
	1.30E-13A	1.02E11Ω	3.92E7Ω	0.046A/W
151#	6.50E-13A	1.55E12Ω	1.91E5Ω	0.164A/W
	1.86E-12A	1.25E12Ω	2.95E4Ω	0.20A/W

可以看出，在零偏压下的暗电流上，两种器件在同一个数量级上；动态零压电阻 151#比 142#高一个数量级；142#串联电阻很大，151#比它低 2~3 个数量级；在响应率上，151#几乎比 142#高一个数量级。

从第二章中我们知道，142# p、i 两层 GaN 的位错密度比 151#大两个数量级。我们知道，在 GaN 基 p-i-n 结构中，存在两大难题：一是很难获得高阻本征层，通常都是弱 n 型；二是很难获得高质量的 p 型材料。当本征层位错密度过高时，带来的直接影响是对光生载流子形成散射，影响了光生载流子的产生效率，这直接影响到量子效率和响应率；另外，位错等缺陷导致了材料呈弱 n 型，使得动态零偏压电阻变小；当 p 层位错密度过高时，同样也影响了 p 层空穴的激活效率，使得 p 层更难形成欧姆接触，串联电阻变大，其结果是直接影响器件的响应时间。

5.6 128×1 焦平面可见盲探测器性能

焦平面测试工作由邵秀梅等人完成。图 5.11 是 151# 128×1 紫外焦平面响应直方图。紫外光源采用的是汞灯。

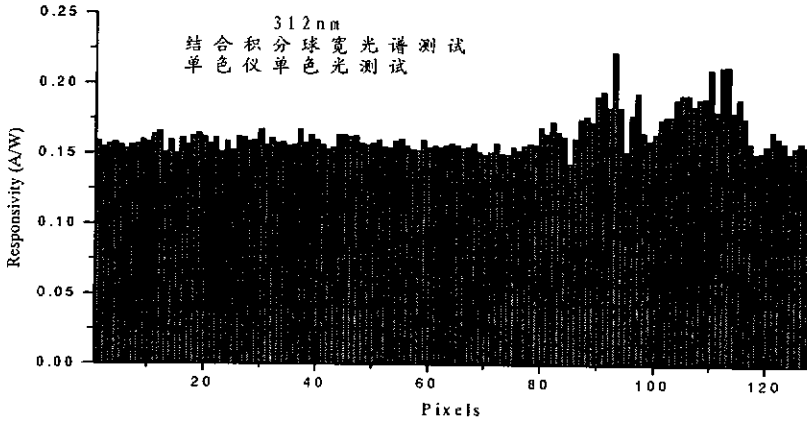


图 5.11 151# 128×1GaN/AlGaIn 焦平面响应直方图

Fig.5.11 The histogram of the response of the 151# 128×1 element GaN/AlGaIn

从图中可以看出，在 312nm 处，绝大部分像元的响应率在 0.15A/W 以上，最小响应率为 0.144A/W，最大响应率为 0.223A/W，平均响应率为 0.164A/W。器件无盲元，响应率不均匀性为 8.82%。响应率不均匀性是响应均方根偏差与平均响应率的比值，见公式 5.5^[12]。

$$U_R = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (R_i - \bar{R})^2} \tag{5.5}$$

式中 N 为探测器个数， R_i 为第 i 个探测器响应率， \bar{R} 是平均响应率。

5.7 可见盲器件成像



图 5.12 128×1 GaN/AlGaIn 线列焦平面扫描图像

Fig.5.12 Scanning image by 128×1 element GaN/AlGaIn linear focal plane

器件成像工作由黄翌敏完成。图 5.12 为 151# 128×1 GaN/AlGaN 线列焦平面获得的可见盲通道图象。扫描环境为白天室温，图象较为清晰。

5.8 响应分析

5.8.1 异质结背照式 p-i-n 响应模型

p-i-n 是由一层“本征”（实际是轻掺杂）i 层夹在重掺杂的 p 区和 n 区之间的三层结构器件。由于是轻掺杂，在零偏压下是全耗尽的。而外部 n 区和 p 区的重掺杂导致这些区域的耗尽区宽度非常窄。因此，在器件的内部的耗尽区宽度实际上等于与外加反向偏压无关的 i 层宽度^[13]。

在稳态的静电平衡状态下，突变 pn 结的耗尽层宽度 W 可以表示为^[14]：

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon_s}{q} \left(\frac{N_A + N_D}{N_A N_D} \right) V_{bi}} \quad (5.6)$$

其中， ϵ_s 为半导体的介电常数， N_A 为受主浓度， N_D 为施主浓度， q 为电子电量， V_{bi} 为 pn 结内建电势，可以表示为

$$V_{bi} = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A N_D}{n_i^2}\right) \quad (5.7)$$

其中， n_i 为本征载流子浓度， $n_i = (N_C N_V)^{1/2} e^{-E_g/2kT}$ ， N_C 为导带底能态密度

$$N_C = 2 \left(\frac{m_{dn} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad N_V \text{ 为价带顶能态密度, } N_V = 2 \left(\frac{m_{dp} kT}{2\pi\hbar^2} \right)^{3/2}, \quad m_{dn}, m_{dp} \text{ 分别为}$$

电子、空穴的态密度有效质量。p 区耗尽的宽度 $x_p = \frac{N_D}{N_A + N_D} W$ ，n 区耗尽的

$$\text{宽度 } x_n = \frac{N_A}{N_A + N_D} W。$$

有必要举个实例来算以下，在 GaN 基材料重，通常， $N_D=10^{18}\text{cm}^{-3}$ ，在 p 型 Mg 的激活效率太低， $N_A=10^{16}\text{cm}^{-3}$ 。在 300k 时， $V_{bi}=3.16\text{V}$ ， $W=0.579\mu\text{m}$ 。在本章的器件结构中，i 层区域都明显小于这一值。

实际的 GaN 基器件存在着许多问题。相对于 p 型 AlGaIn 来说，n 型 AlGaIn 相对比较容易制备。一般用外延生长方法制备的 GaN 及其合金材料都具有较高的 n

型背景载流子浓度。Si是GaN材料中的浅施主，一般掺Si可实现较高浓度的n型掺杂。但是随合金中Al组份的增加n型掺杂变得困难起来，成为需要面对的一个问题。

本征层是p-i-n结构中吸收入射光的主要区域。GaN及其合金中较高的背景载流子浓度对于p-i-n结构中的本征层(i层)性能带来了很多不利因素。高的背景载流子浓度，使电压不能有效落在本征层的两侧，降低了器件的性能。对于GaN及其合金材料中高的n型背景载流子浓度产生的机理现在还存在争议，它可能与材料中的氮空位有关，但也有一些证据表明它与材料中的氧等杂质有关。

GaN的p型掺杂一直是材料生长的难点，虽然现在有了比较大的突破，但目前Mg的激活效率仍然比较差，一般只有百分之几^[15]。正是这些掺入的Mg杂质，虽然只有少数对提供空穴有贡献，但是它们却都对空间电荷有贡献，且浓度相当高（ 10^{20}cm^{-3} 量级）。

从GaN基p-i-n材料的现状出发，不难理解目前的GaN基p-i-n紫外探测器普遍响应率不高的原因。由于n区、p区的高掺杂，使得势垒区只能出现在i区，外部n区和p区的重掺杂等原因导致这些区域的耗尽区宽度非常窄。因此在下面的响应光谱模型中，只考虑势垒区出现在i区。我们知道，势垒区的量子效率是接近100%的。由于n区AlGaIn窗口层对器件响应波段内的光几乎是不吸收的，如果i区全耗尽，器件的量子效率是非常高的，这显然与目前所制作的器件性能相违背。因此，可以推测i区并不是全耗尽的。i区实际上是弱n型材料，靠近p区的i区是耗尽的，靠近n区的i区并没有耗尽。

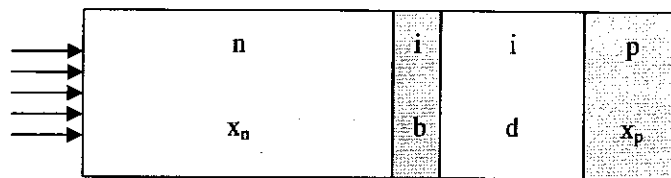


图 5.13 p-i-n 光敏二极管分析模型
Fig.5.13 the model of p-i-n photodiode

下面对背照射 GaN/AlGaIn p-i-n 探测器进行分析，建立异质结背照式 p-i-n 响应模型。图 5.13 是 GaN/AlGaIn 背照式紫外探测器响应分析模型图。

假设器件是理想突变异质结，符合 Anderson 模型^[16]。如图，从光入射方向，将器件的工作区域分为四个区域：扩散区 n 区，厚度为 x_n ；扩散区 i 区，厚度为

b: 漂移区 i 区, 也就是耗尽区, 厚度为 d; 扩算区 p 区, p 区厚度为 x_p 。

结合齐丕智的 PIN 正照射光敏二极管响应模型^[17], 推导了异质结背照式紫外响应模型公式。

n 区量子效率。n 区为窗口层, 光生少子作热扩散运动, 到达势垒区的少子对量子效率有贡献。 L_p 为空穴少子的扩散长度, a_n 为 n 区吸收系数。这里值得注意一点的是, n 区少子要跨过扩散区 i 区。

$$\eta_{11} = \frac{\alpha_n L_p}{1 - \alpha_n L_p} \left[\exp\left(-\frac{b}{L_p} - \alpha_n x_n\right) - \exp\left(-\frac{x_n + b}{L_p}\right) \right] \quad (5.8)$$

i 区扩散量子效率, 扩散区厚度为 b, a_i 为 i 区吸收系数。因为 i 区是弱 n 层, 所以也算作 n 区量子效率。

$$\eta_{12} = \exp(-\alpha_n x_n) \cdot \frac{\alpha_i L_p}{1 - \alpha_i L_p} \cdot \left[\exp(-\alpha_i b) - \exp\left(-\frac{b}{L_p}\right) \right] \quad (5.9)$$

$$\eta_1 = \eta_{11} + \eta_{12} \quad (5.10)$$

i 区漂移量子效率, 也就是势垒区量子效率。由于光生载流子在势垒区的渡越时间远小于少子寿命, 势垒区有接近 1 的量子效率。势垒区厚度为 d。

$$\eta_2 = \exp(-\alpha_n x_n) \exp(-\alpha_i b) [1 - \exp(-\alpha_i d)] \quad (5.11)$$

p 区扩散量子效率, a_p 为 p 区吸收系数, L_n 为 p 区电子的扩散长度。

$$\eta_3 = \exp(-\alpha_n x_n) \exp(-\alpha_i b) \exp(-\alpha_i d) \cdot \frac{\alpha_p L_n}{1 - \alpha_p L_n} [1 - \exp\left(-\frac{x_p}{L_n} - \alpha x_p\right)] \quad (5.12)$$

总量子效率

$$\eta = \eta_1 + \eta_2 + \eta_3 \quad (5.13)$$

考虑到 air/sapphire、sapphire/detector 的反射, 反射率为 R。器件的响应率为

$$R\lambda = (1 - R) \cdot \eta \cdot \frac{q\lambda}{hc} \quad (5.14)$$

5.8.2 响应光谱拟合分析

在对器件响应光谱的拟合分析中, 以及前面的势垒分析计算中, 相关的材料参数见表 5.2^[18]。

表 5.2 拟合中所用的相关参数的值

Table 5.2 Related parameter values in fitting process.

参数	数值	备注	参数	数值	备注
T	300K	室温	$N_C(\text{GaN})$	$4.3 \times 10^{14} \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	导带有效态密度
c	$2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$	真空光速	$N_V(\text{GaN})$	$8.9 \times 10^{15} \times T^{3/2} \text{ cm}^{-3}$	价带有效态密度
h	$6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$	普朗克常数	$\epsilon(\text{GaN})$	$9.5\epsilon_0$	介电常数
k	$1.381 \times 10^{-23} \text{ J/K}$	波尔兹曼常数	$\epsilon(\text{AlN})$	$8.5\epsilon_0$	
q	$1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$	电子电量	$m_n(\text{GaN})$	$0.2m_0$	有效电子质量
$E_g(\text{GaN})$	3.4eV	禁带宽度	$m_n(\text{AlN})$	$0.4m_0$	
$E_g(\text{AlN})$	6.2eV		$m_p(\text{GaN})$	$1.5 m_0$	有效空穴质量
			$m_p(\text{AlN})$	$7.26 m_0$	

对于 air/sapphire、sapphire/AlGaN、AlGaN/GaN 的反射，取 0.15。

目前，对于 GaN 基材料的本征吸收系数 a 仍然没有很好的经验公式，特别是在吸收边附近，在这里采用 G. Yu 等人的结果^[19]。对于背照射结构，忽略激子效应。图 5.14 是 GaN 的吸收系数。

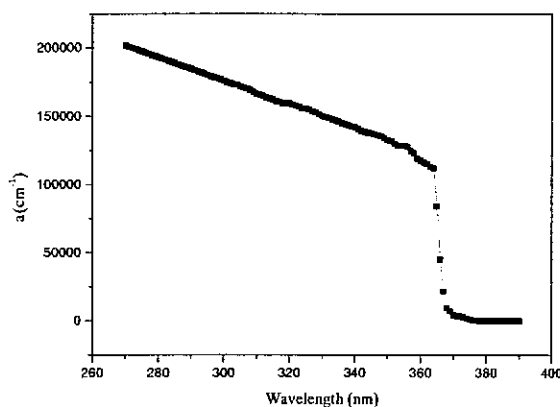


图 5.14 GaN 的本征吸收系数

Fig.5.14 Intrinsic absorption coefficient of GaN.

对于 $n\text{-Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ ，难以找到合适的吸收系数。在这里，结合 AlGaN 的本征吸收长波限，从 GaN 的吸收系数进行推导 AlGaN 的吸收系数。首先根据公式 5.15^[20]计算出材料的带隙，转换成响应的波长，按照其与 GaN 截止波长的差异对 GaN 的吸收系数作整体平移。

$$E_g(x) = E_g(\text{GaN})(1-x) + E_g(\text{AlN})x - bx(1-x) \quad (5.15)$$

其中 $E_g(\text{GaN})=3.4 \text{ eV}$ ， $E_g(\text{AlN})=6.2 \text{ eV}$ ， b 为弯曲参数， $b=1.0 \text{ eV}$ 。

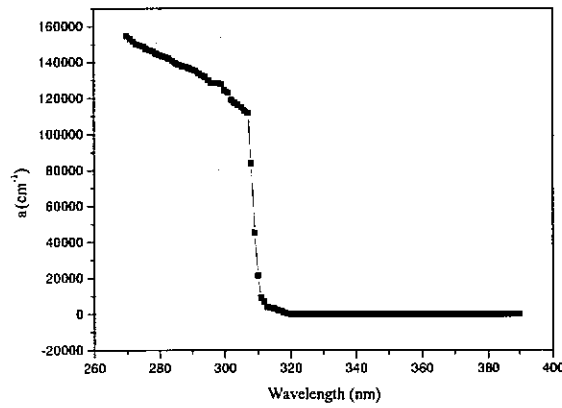


图 5.15 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 的本征吸收系数
Fig.5.15 Intrinsic absorption coefficient of $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$.

至于 142#, 从响应光谱来看, 其 n 层 Al 组分也应该在 0.33 左右, 而不是 0.2。因此, 142# n 区 AlGaN 也应用 $\text{Al}_{0.33}\text{Ga}_{0.67}\text{N}$ 的吸收系数。

在器件的响应光谱拟合中, 将扩散区 i 区厚度 b 、漂移区 i 区厚度 d 、n 区空穴扩散长度 L_p 、p 区电子扩散长度 L_n 作为拟合参数, 调节这几个参数的值计算得到的响应率与实验响应率偏差最小即为拟合结果。

下面对响应光谱进行拟合。图 5.16 为 142#响应光谱拟合, 图 5.17 为计算得到的 142#各区的量子效率, 表 5.3 为 142#响应光谱拟合得到的参数。

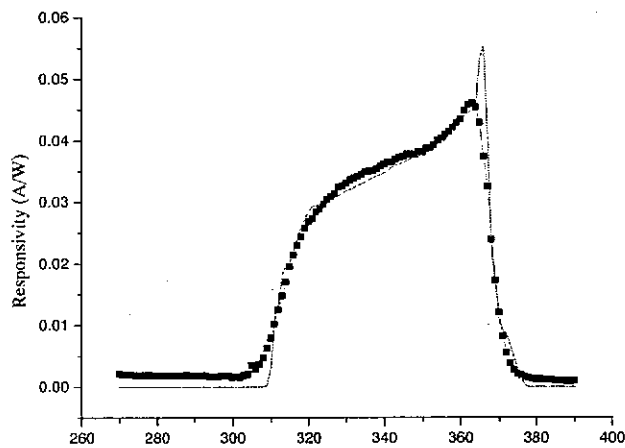


图 5.16 142#响应光谱拟合
Fig.5.16 Responsivity spectra fitting of 142#

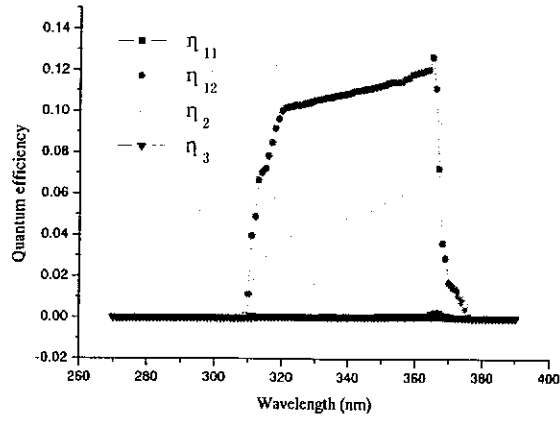


图 5.17 142#各区量子效率

Fig.5.17 Calculated contributions to the to the total quantum efficiency of 142#

表 5.3 142# 拟合得到的参数

Table 5.3 Parameters from 142# fitting

拟合参数	b	d	L_p	L_n
拟合结果	180nm	70nm	46nm	2nm

图 5.18 为 151#响应光谱拟合，图 5.19 为计算得到的 151#各区的量子效率，表 5.4 为 151#响应光谱拟合得到的参数。

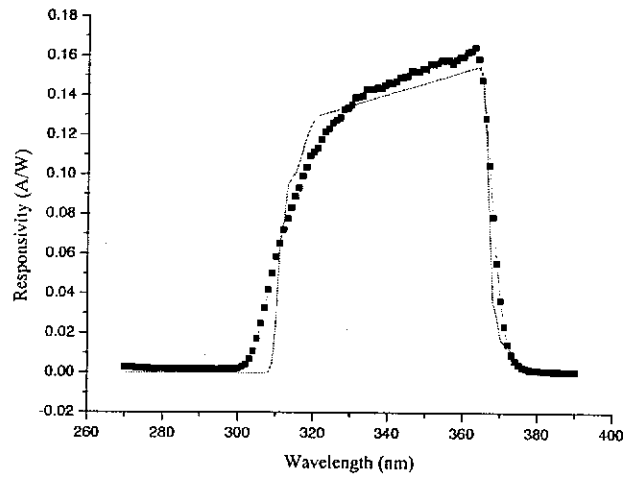


图 5.18 151#响应光谱拟合

Fig.5.18 Responsivity spectra fitting of 151#

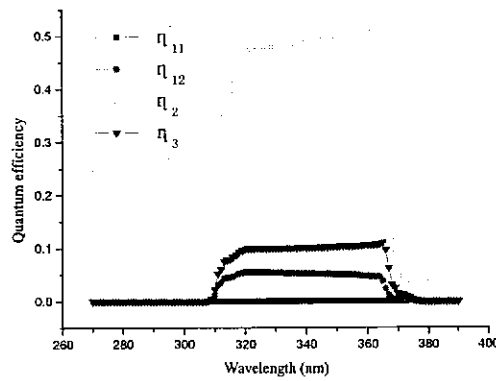


图 5.19 151#各区量子效率

Fig.5.19 Calculated contributions to the to the total quantum efficiency of 151#

表 5.4 151#拟合得到的参数

Table 5.4 Parameters from 151# fitting

拟合参数	b	d	Lp	Ln
拟合结果	40nm	140nm	20nm	40nm

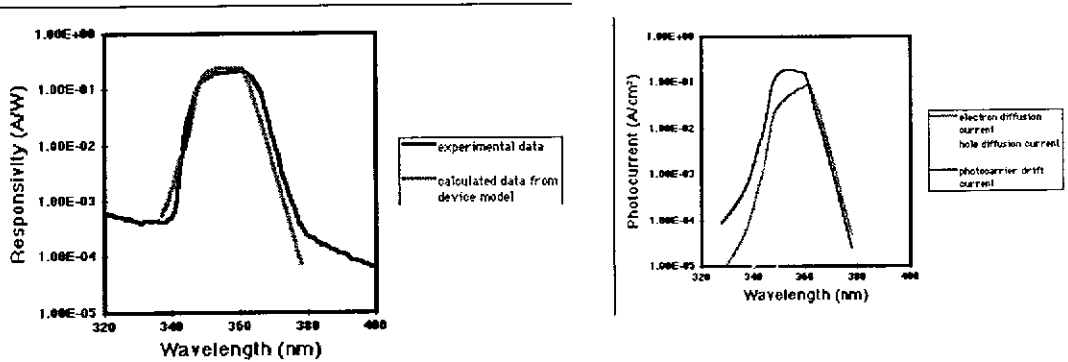


图5.20 S. Krishnankutty的拟合结果

Fig.5.20 the fitting results of S. Krishnankutty

从图可以看出，拟合的效果还是比较好的，尤其是142#，说明异质结背照式 p-i-n响应模型建立地很合理。从各区对量子效率的贡献来看：n区对量子效率几乎是没有贡献的，n区是窗口层，低于带隙能量的光子几乎是不吸收的，对于高于带隙能量的光子，高达1um的n区将其吸收殆尽，从这一点可以看出背照射剪裁波段的巨大优越性；i区分为两个部分，靠近n区的部分也是扩散区，光生少子在这里作扩散运动，这部分扩散量子效率对总的量子效率起着主要作用；i区

靠近p区的部分是漂移区，也就是势垒区，可吸收的光子在i区扩散区已经吸收了大部分，所以其对量子效率的贡献比i区扩散区要小；由于i区和p区是同质结，i区的厚度达到0.25 μm ，到达p区可吸收的光子已经是非常少了，而且p区为扩散区，所以p区对总量子效率的贡献也是非常低的。从拟合结果来看，i区靠近n区有180nm没有耗尽，耗尽区的厚度为70nm。142#响应率偏低的原因正是i区没有全耗尽的原因，i区扩散区高达180nm，扩散区的量子效率是低的，而大部分光子在这里被吸收了。为什么i区不能全耗尽，这主要是两个方面的原因：一是n区、p区掺杂浓度不高，n区由于Al组分的增加掺杂效率变得困难起来，而p区掺杂一直是难题；二是i区背景载流子浓度过高，在小的场强下不能耗尽。142#空穴少子扩散长度为46nm，从结构来看，i区180nm的区域也是起着n区空穴扩散的作用，i区的晶体质量通常比n区、比p区都要好，所以i区空穴扩散长度相对较高。反观电子少子扩散长度只有2nm，这是因为p区Mg杂质浓度非常高（ 10^{20}cm^{-3} ），能够充当受主的Mg杂质只有百分之几，其余大部分仍以深能级杂质的形式存在^[15]。

151#也获得了较好的拟合结果。从各区的量子效率来看：窗口层n区所起作用仍然非常小；i区扩散量子效率起到一个较小的作用，扩散区厚度为40nm；起主要作用的是i区漂移量子效率，漂移区（势垒区）厚度140nm；由于i区厚度只有180nm，有不少光子能够到达p区，p区扩散量子效率也起到一定作用。151#因为i区扩散区厚度小，漂移区厚度大，所以其量子效率高，响应率高。151#空穴少子扩散长度为20nm，电子少子扩散长度为40nm。

142#、151#的i区均为耗尽，这主要与材料有关，一是i区的背景载流子浓度，而是p区激活浓度不够，前面我们已将器件主要性能参数与材料晶体质量联系起来分析过。相比之下，151#势垒区（漂移区）的厚度比142#要大的多，而i区扩散区比142#小的多，漂移区有比扩散区大得多的量子效率，从而使得151#器件的响应率比142#大得多。从材料设计来讲，在目前材料难以将i区全耗尽的情况下，适量减少i区厚度可以获得大的响应率。

来看看少子扩散长度与材料的关系。从材料来看，从第二章我们知道，142# GaN的位错密度为 $1.33\times 10^7\text{cm}^{-2}$ ，AlGaIn的位错密度为 $3.40\times 10^7\text{cm}^{-2}$ ；151# GaN的位错密度为 $7.25\times 10^5\text{cm}^{-2}$ ，AlGaIn的位错密度 $5.74\times 10^7\text{cm}^{-2}$ 。151# n区的位错密度是最高的，i区尽管位错密度低，但i区扩散区厚度小且靠近n区，通常界面处晶

体质量较差,因此151#空穴少子扩散长度较小;142# i区扩散区厚度180nm,空穴由i区扩散区扩散到i区势垒区相对容易,所以142#空穴少子扩散长度较大。142#电子少子扩散长度为2nm,151#电子少子扩散长度为40nm,这与142# p区比151# p区大两个数量级是相联系的。

S. Krishnankutty^[21]曾对背照射n-Al_{0.1}Ga_{0.9}N/i-GaN/p-GaN进行了一个简单的拟合,如图所示。从图中可以看出,我们的拟合有很大的相似性。他采用的是对数坐标,而我的拟合是线性的,应该说我的拟合效果更好。

5.9 小结

本章成功地制备了142#和151#两种128×1线列紫外探测器,测试分析了其光电特性。GaN/AlGaN 128×1紫外焦平面探测器填补了国内GaN/AlGaN异质结背照式焦平面紫外探测器的空白。

142#器件的响应区域为310~365nm,在363nm附近响应率最大,达到0.046A/W,优值因子 R_0A 达到 $2.07 \times 10^7 \text{O} \cdot \text{cm}^2$,对应的探测率达到 $1.49 \times 10^{12} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 。151#器件的响应区域为310~365nm,在363nm处响应率最大,达到0.20A/W,优值因子 R_0A 达到 $2.13 \times 10^8 \text{O} \cdot \text{cm}^2$,对应的探测率达到 $2.26 \times 10^{13} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 。151#探测器性能接近国际先进水平。

151#线列紫外探测器与读出电路进行了互连,焦平面测试表明,在312nm处,151#线列器件的平均响应率为0.164A/W,最小响应率为0.144A/W,最大响应率为0.223A/W,器件无盲元,响应率不均匀性为8.82%。151#线列焦平面获得了清晰的可见盲图象。151#线列焦平面性能接近国际先进水平。

对比分析142#和151#的动态零压电阻、串联电阻、响应率等,并结合第二章的高分辨X射线衍射,我们认为,正是151# p、i两层的GaN质量比142#好,使得151#的动态零压电阻高,串联电阻低,响应率高。

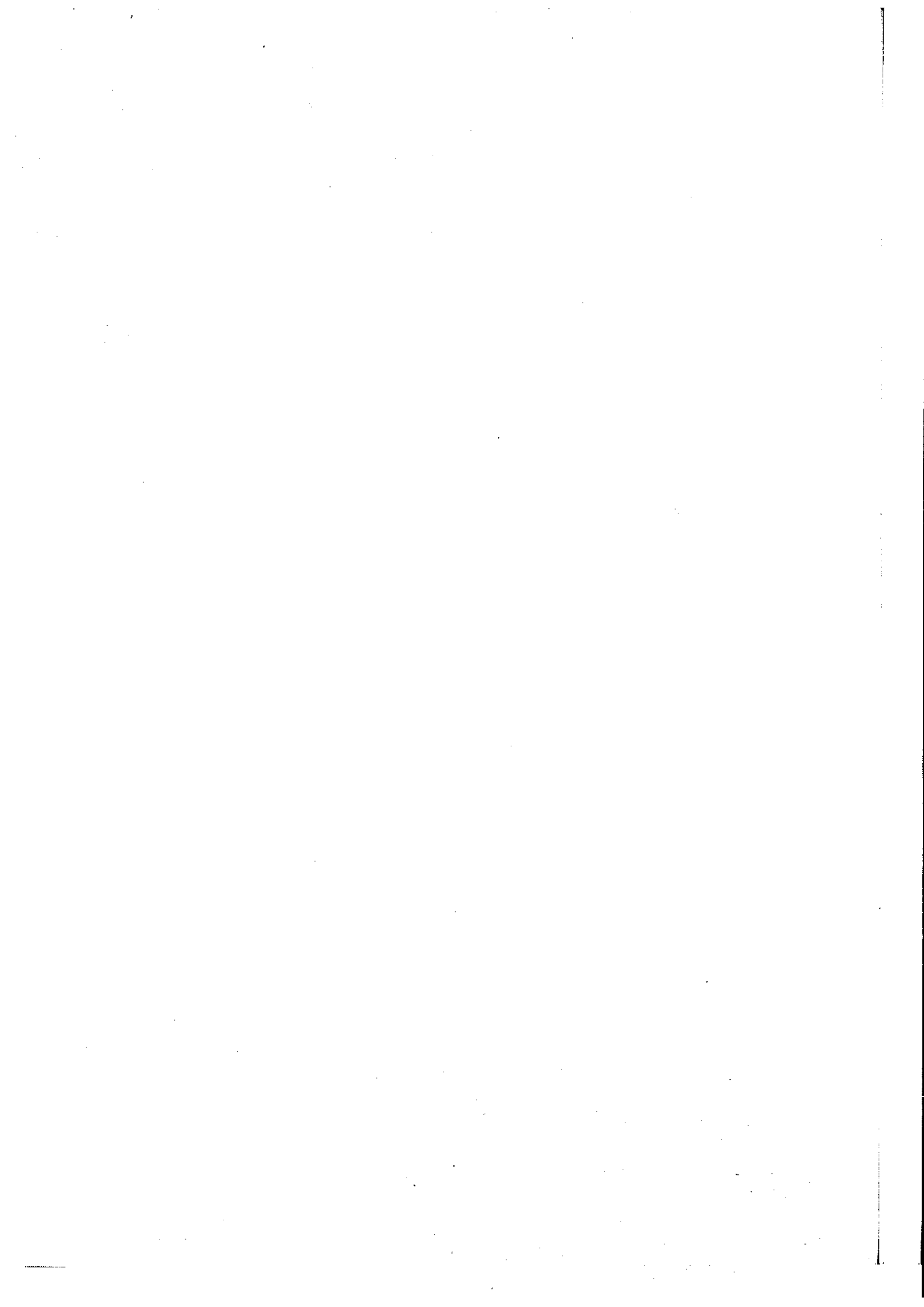
为了更好的理解异质结器件性能,推导了异质结量子效率公式,建立了异质结背照式p-i-n光电响应模型,并成功的对两种器件进行了拟合。结果表明:窗口层n区对量子效率几乎没有贡献;器件的量子效率主要来自i区,但i区通常并不能全耗尽,靠近n区的部分产生的是扩散电流、靠近p区的部分产生的是漂移电流,扩散与漂移的份额由器件材料的质量决定;p区对量子效率的贡献也非

常小, 但当 i 区的厚度较小时, p 区对量子效率将产生一定的贡献。另外, 材料晶体质量对少子寿命影响明显。响应模型的建立对于理解背照式紫外探测器的响应机理和合理设计紫外探测器是十分有帮助的。

参考文献

- [1] Shur M S, Gaska R, Bykhovski A. GaN-based electronic device [J]. Solid State Electron. 1999, 43(8): 1451
- [2] Walker D, Saxler A, Kung P, et al. Visible blind GaN p-i-n photodiodes [J]. Appl Phys Lett, 1998, 72(25):3303
- [3] 龚海梅, 李向阳, 亢勇等. III族氮化物紫外探测器及其研究进展 [J]. 激光与红外, 2005, 35(11):812-816
- [4] J.D. Brown, J. Boney, J. Matthews, et al. UV-Specific (320-365 nm) Digital Camera Based On a 128x128 Focal Plane Array of GaN/AlGa_N p-i-n Photodiodes [J]. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000, 5, 6
- [5] R. McClintock, K. Mayes, A. Yasan, D. Shiell, P. Kung, and M. Razeghia, 320x256 solar-blind focal plane arrays based on Al_xGa_{1-x}N [J]. Appl. Phys. Lett., 2005, 86: 011117
- [6] J.D. Brown, Zhonghai Yu, J. Matthews, et al. Visible-Blind UV Digital Camera Based On a 32 x 32 Array of GaN/AlGa_N p-i-n Photodiodes [J]. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res, 1999, 4, 9
- [7] J.P. Long, S. Varadaraajan, J. Matthews, et al. UV detectors and focal plane array imagers based on AlGa_N p-i-n photodiodes [J]. Opto-electronics Review. 2000, 10(4), 251-260
- [8] J.D. Brown, Jizhong Li, P. Srinivasan, et al. Solar-blind AlGa_N Heterostructure photodiodes. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res, 2000, 5,9
- [9] Jong Kyu Kim, Jong-Lam Lee, Jae Won Lee, Hyun Eoi Shin, Yong Jo Park, and Taeil Kim, Low resistance Pd/Au ohmic contacts to p-type GaN using surface treatment [J]. Appl. Phys. Lett. 73(1998)2953
- [10] J.D. Brown, J. Boney, J. Matthews, et al. UV-Specific (320-365 nm) Digital Camera Based On a 128x128 Focal Plane Array of GaN/AlGa_N p-i-n Photodiodes [J]. MRS Internet J. Nitride Semicond. Res. 2000, 5, 6.

- [11] J.D. Brown, Jizhong Li, P. Srinivasan, et al. Solar-Blind AlGa_N heterostructure photodiodes. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 5, 9 (2000).
- [12] 红外焦平面测试评价技术研究课题组, 焦平面探测器测试与评价, 中国科学院上海技术物理研究所, 上海, 1995.
- [13] Robert F. Rierret 著, 黄如, 王漪, 王金延等译. 半导体器件基础. 北京: 电子工业出版社, 2004.
- [14] 施敏, 半导体器件物理, 电子工业出版社(北京), 1987.
- [15] M. Schmeits, N. D. Nguyen, M. Germain, Competition between deep impurity and dopant behavior of Mg in GaN Schottky diodes, *J. Appl. Phys.*, **89**, 1890-1897, 2001. p 型激活百分之几
- [16] 虞丽生编著. 半导体异质结物理(第二版). 北京: 科学出版社, 2006.
- [17] 齐丕智等编著. 光敏感器件及其应用. 北京: 科学出版社, 1987.
- [18] M. E. Levinshstein, S. L. Rumyantsev, M. S. Shur 编, 杨树人, 段景志译. 先进半导体材料性能与数据手册. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [19] G. Yu, G. Wang, H. Ishikawa, M. Umeno, et al., Optical properties of wurtzite structure GaN on sapphire around fundamental absorption edge (0.78–4.77eV) by spectroscopic ellipsometry and the optical transmission method, *Appl. Phys. Lett.* 70 (24), 1997, 3209-3211.
- [20] Y. Koide, H. Itoh, M. R. H. Khan, et al., Energy band-gap parameter in an Al_xGa_{1-x}N alloy, *J. Appl. Phys.*, 1987, **61**: 4540-4543.
- [21] S. Krishnankutty, W. Yang, T. Nohava, et al. Fabrication and Characterization of GaN/AlGa_N Ultraviolet-Band Heterojunction Photodiodes. *MRS Internet J. Nitride Semicond. Res.* 3, 7 (1998).



第六章 结论

6.1 结论

GaN 和 III 族氮化物是第三代半导体材料的典型代表。近年来,由于新的 GaN 异质外延方法代替传统生长方法, GaN 外延膜位错密度大大下降,使 GaN 基材料成为光电子材料领域研究的重要课题。AlGaN 作为一种优异的宽禁带半导体材料,具有直接带隙、截止波长可调、对可见光不响应等特性,使之成为制备高性能半导体紫外探测器的首选材料。本文从研制性能优良的 GaN 基 p-i-n 线列紫外探测器出发,围绕 GaN/AlGaN p-i-n 多层结构外延材料的评价,高 Al 材料的欧姆接触及光导器件, AlGaN 材料的 ICP 刻蚀, GaN/AlGaN 128×1 p-i-n 可见盲线列紫外焦平面探测器的制备与光电特性研究。论文获得的主要结论如下:

(1) 通过高分辨 XRD 技术,对 GaN/AlGaN p-i-n 多层外延材料进行了测试与分析。首先通过双晶衍射测试了 142#和 151#,两种多层材料的各衍射峰相对独立,表明其界面质量较好。142# GaN 的半高宽为 205.1arcsec, AlGaN 的半高宽为 216.6arcsec; 151# GaN 的半高宽为 210.0arcsec, AlGaN 的半高宽为 211.7arcsec。另外,通过 PV 函数法拟合从倒易空间图(RSM)中分离出三轴衍射峰的方法来计算多层 GaN/AlGaN 外延材料中各层的位错密度, 142# GaN 的位错密度为 $1.33 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$, AlGaN 的位错密度为 $3.40 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$; 151# GaN 的位错密度为 $7.25 \times 10^5 \text{cm}^{-2}$, AlGaN 的位错密度 $5.74 \times 10^7 \text{cm}^{-2}$ 。142#与 151#上层 GaN 材料质量的差异与 142#与 151#器件的性能差异是密切相关的。

(2) 初步探讨了 p 型高 Al 材料的欧姆接触和 n 型高 Al 材料的持续光电导效应,讨论了困扰太阳盲器件的两大难题-----p 型高 Al 材料的欧姆接触和高 Al 材料的晶体质量。通过退火工艺条件的优化研究 Ni/Au 与 p-Al_{0.35}Ga_{0.65}N 的接触,在 500°C 空气中快速热退火 4min 获得了较小的比接触电阻 $1.98 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 。制备了 n-Al_{0.45}Ga_{0.55}N 光导器件,并测试了其持续光电导,光导器件具有明显的持续光电导,持续光电导的衰减时间常数高达 $2.22 \times 10^9 \text{s}$,这说明高 Al 材料中具有大量深能级缺陷。

(3) 从气体配比、ICP 功率、直流偏压,刻蚀后的表面形貌、粗糙度、表面

化学成分, 刻蚀后的热退火改善等方面系统地研究了 AlGaIn 的 ICP 刻蚀。少量的 BCl_3 可以加快刻蚀速率; Cl_2/Ar 含量越高, 刻蚀速率越快; BCl_3 含量增加, 刻蚀速率减慢。刻蚀中对刻蚀速率取主要作用的是 Cl_2 , Ar 主要起物理辅助作用, BCl_3 能有效保护刻蚀过程中刻蚀表面不被氧化; ICP 功率对刻蚀速率影响不大, 但过高的 ICP 功率会导致基片温度升高, 产生不利影响; 直流偏压越大, 刻蚀速率越大。加入一定量的 BCl_3 , 有助于获得平滑的刻蚀表面; ICP 功率对表面粗糙度影响不大; 过小的直流偏压使得刻蚀表面非常粗糙, 过大的直流偏压也使得刻蚀表面粗糙。刻蚀后材料的方块电阻增幅不大, 说明该系列条件下刻蚀损伤不大。刻蚀后表面没有形成大的氮空位, 体现了 ICP 刻蚀的优越性。刻蚀后 N_2 气中快速热退火对材料损伤有一定的改善作用。实验得到的最佳刻蚀条件为: ICP 功率 350W, 直流自偏压-120V, $\text{Cl}_2/\text{Ar}/\text{BCl}_3$ 气体流量 8sccm/2sccm/20sccm, 刻蚀过程中反应室压力为 1Pa。

(4) 利用 MOCVD 方法在蓝宝石(0001)衬底上生长的两种 p-i-n 型 GaN/AlGaIn 外延片, 国内首次制备出高性能 GaN/AlGaIn 异质结 128×1 线列背照式可见盲紫外焦平面探测器。142#器件的响应区域为 310~365nm, 在 363nm 附近响应率最大, 达到 0.046A/W, 优值因子 R_0A 达到 $2.07 \times 10^7 \text{O} \cdot \text{cm}^2$, 对应的探测率达到 $1.49 \times 10^{12} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 。151#器件的响应区域为 310~365nm, 在 363nm 处响应率最大, 达到 0.20A/W, 优值因子 R_0A 达到 $2.13 \times 10^8 \text{O} \cdot \text{cm}^2$, 对应的探测率达到 $2.26 \times 10^{13} \text{cmHz}^{1/2} \text{W}^{-1}$ 。焦平面测试表明, 在 312nm 处, 151#线列器件的平均响应率为 0.164A/W, 最小响应率为 0.144A/W, 最大响应率为 0.223A/W, 器件无盲元, 响应率不均匀性为 8.82%。151#线列焦平面获得了清晰的可见盲图象。对比分析 142#和 151#的动态零压电阻、串联电阻、响应率等, 并结合第二章的高分辨 X 射线衍射, 我们认为, 正是 151# p、i 两层的 GaN 质量比 142#好, 使得 151#的动态零压电阻高, 串联电阻低, 响应率高。为了更好的理解异质结器件性能, 推导了异质结量子效率公式, 建立了异质结 p-i-n 光电响应模型, 并成功的对两种器件的响应光谱进行了拟合。结果表明: 窗口层 n 区对量子效率几乎没有贡献; 器件的量子效率主要来自 i 区, 但 i 区通常并不能全耗尽, 靠近 n 区的部分产生的是扩散电流、靠近 p 区的部分产生的是漂移电流, 扩散与漂移的份额由器件材料决定; p 区对量子效率的贡献也非常小, 但当 i 区的厚度较小时, p

区对量子效率将产生一定的贡献。响应模型的建立对于理解背照式紫外探测器的响应机理和合理设计紫外探测器是十分有帮助的。

6.2 展望

虽然本论文工作取得了上述的研究成果,但仍然还有些问题没有得到充分的研究,有待在今后的工作中进一步开展。

(1) 影响器件性能的不仅有位错密度,还有应变、极化等,深入的研究异质结与器件性能之间的联系,给予异质结紫外探测器以理论上的指导。

(2) 对 p 型 AlGaIn 的欧姆接触进一步、系统地研究。严格清洗外延片表面、选用适当的金属或合金系统、采用适当的合金化工艺,是降低比接触电阻 ρ_c 、改善欧姆接触性能的主要方法。

(3) ICP 刻蚀已在紫外探测器中得到广泛的应用,不同气体配比等因素对刻蚀表面能产生不同的影响,研究刻蚀条件对 p 型、i 型、n 型材料的影响,采用对各层材料有利的刻蚀条件来分别刻蚀 p 层、i 层、n 层,可以获得更好的刻蚀效果。

(4) 结合第五章的器件模型,对器件进行合理地设计,设计出不同器件参数的材料,制备器件,比较器件性能。有望制备出性能更好的紫外探测器。