

第一章 绪论

1.1 引言

近年来,由于光电子技术、信息技术、航空航天等高新技术领域对短波长发光器件的迫切需求, GaN、ZnO 等宽禁带半导体成为世界范围内的研究热点, GaN 蓝绿光 LED 已实现商品化。1997 年,日本 Nichia 公司利用 GaN 制备的 LD 连续工作的寿命已超过 10000 小时[1]。ZnO 与其他宽禁带半导体材料相比具有众多优点:高达 60meV 的激子束缚能使其有利于获得更高效、稳定的室温辐射;更低的外延温度能够减少材料制备时引入的杂质与缺陷,并可以大大简化生产设备与工艺,降低成本; ZnO 具有更高的热稳定性和更强的耐辐射能力,能满足航空航天技术的使用要求;丰富易得且无毒的原材料有利于降低成本、保护环境。ZnO 已成为继 GaN 之后又一重要的宽禁带半导体材料,在低阈值、高效率的短波长光电子器件领域有着极为广阔的应用前景[2-5]。

目前 ZnO 在国际上最被看好的两个潜在应用为 ZnO 基短波长发光二极管(LED)与 ZnO 基紫外探测器。稳定且性能可控的 p 型材料是制备结型器件的基础,也是 ZnO 材料实用化的关键。研究的突破极有希望解决半导体照明、紫外半导体激光器等多种技术的瓶颈问题。虽然自 1997 年 Minegishi 等人[6]首次报道制备出 p 型 ZnO 薄膜以来,已有众多研究者声称实现了 ZnO 的 p 型掺杂,但所获材料均不能满足高质量器件的应用要求。因此,对异质结器件的研究也逐渐受到关注,已经实现 p-GaN/n-ZnO 电致发光[7],然而如何使发光区域完全落在 ZnO 薄膜一侧从而利用 ZnO 优良的光学特性将是另一个有待研究的问题。

另外,由于 ZnO 基薄膜具有很好的光电导特性,在民用上有重大的应用价值,如臭氧检测仪、火焰传感器、污染监测仪等。禁带宽度为 3.37eV 的本征 ZnO 经掺杂后,如掺 Mg 形成 ZnMgO 合金,其禁带宽度可以随 Mg 含量的增加而变宽,从而使得探测范围能够向中紫外乃至深紫外这些具有重要应用价值的波段扩展。

总之,近些年对 ZnO 的研究受到越来越多的关注,材料本身各方面的特性被发掘出来,而且不会停留在基础研究领域,将逐渐走向实用化发展道路。

1.2 ZnO 的基本性质

1.2.1 ZnO 的晶体结构和基本物理参数

大部分 II-VI 族化合物半导体材料为闪锌矿或纤锌矿结构, 每个阴(阳)离子被四个位于四面体顶位的阳(阴)离子包围, 发生 sp^3 杂化。但是这种典型的 sp^3 共价键在这类化合物中却具有较强的离子键的性质。ZnO 是一种宽禁带直接带隙 II-VI 族氧化物半导体材料, 离子性介于共价和离子半导体之间。如图 1.1 所示[8], 它存在三种结构形式: 岩盐 (B1)、闪锌矿 (B3) 和纤锌矿 (B4) 结构。常温常压下, ZnO 的热力学稳定相是纤锌矿结构。亚稳态的闪锌矿 ZnO 只能在立方结构的衬底上通过异质外延获得[9]。常温下, 当压强达到 9GPa 时就可以由纤锌矿结构转变成岩盐结构[10]。

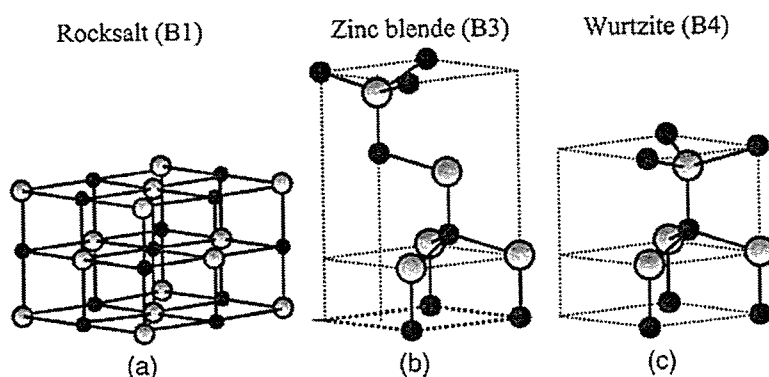


图 1.1 (a) 岩盐结构 (b) 闪锌矿结构 (c) 纤锌矿结构[8]

纤锌矿结构 ZnO 的晶格常数为 $a=3.2496\text{\AA}$, $c=5.2065\text{\AA}$, 空间群为 C_{6v}^4 或 $P6_3mc$ 。O 原子层和 Zn 原子层交替排列, 沿 $\langle 0001 \rangle$ 方向, 各自按照 $\cdots ABABAB \cdots$ 的六角密堆积顺序排列, 只是两套密堆积结构沿 c 轴有 $3c/8$ 的平移, 这是所有纤锌矿晶体结构的一个共同特点。表 1.1 给出了 ZnO 和其它几种已取得重要应用的半导体的一些物理常数的比较。从表中我们可以看出, ZnO 作为一种重要的直接跃迁型宽禁带半导体, 晶体结构和晶格常数与 GaN 接近, 但其最大的优点就是自由激子结合能比较高, 可以在室温或更高温度下实现激子增益。ZnO 的生长温度比较低, 比 GaN 几乎低一倍, 这就在很大程度上避免了因生长温度太高而导致的外延膜和衬底之间的原子互扩散, 更易于得到高质量的薄膜和制造低维量子结构[11]。

表1.1 ZnO和其它几种半导体的一些物理常数[3, 11-15]

材 料		ZnO (纤锌矿)	GaN (纤锌矿)	GaAs (闪锌矿)	Si (金刚石)
常温晶 格常数	a(nm)	0.32496	0.3189	0.5642	0.5431
	c(nm)	0.52065	0.5185	—	—
带隙 (室温, eV)		3.37 (直接)	3.39 (直接)	1.42 (直接)	1.12 (间接)
本征载流子浓度(cm^{-3})		$<10^6$		2×10^6	1.5×10^{10}
激子结合能 (meV)		60	25	4	15
电子有效质量		$0.24m_0$	$0.22m_0$	$0.067m_0$	$m_l:0.97m_0$
					$m_t:0.19m_0$
常温低n型电导电子霍耳迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)		200	500	9200	1450
空穴有效质量		0.59	0.96	$(m_p)_l:0.082$	$(m_p)_l:0.16$
				$(m_p)_h:0.45$	$(m_p)_h:0.54$
常温低p型电导空穴霍耳迁移率 ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$)		5~50	130	320	505
密度 (g/cm^3)		5.606	6.095	5.307	2.328
熔点 (K)		2248	1973	1511	1693
热导率 ($\text{W}/\text{cm}\cdot\text{K}$)		0.6,1-1.2	1.3	0.54	1.4
线性热膨胀系数 (K^{-1})		$a:6.5 \times 10^{-6}$	$a:5.59 \times 10^{-6}$	6.0×10^{-6}	2.44×10^{-6}
		$c:3.0 \times 10^{-6}$	$c:7.75 \times 10^{-6}$		
静介电常数		8.656	10.4	13.18	11.9
折射率		2.029	2.67	3.3	3.4223

由于纤锌矿结构的 ZnO 晶体难以达到完美的化学计量比, 自然产生 O 空位或者 Zn 间隙原子等点缺陷, ZnO 晶体中总有一些 Zn 原子的共价键是非饱和的, 出现自补偿现象, 加上薄膜生长过程极易存在非有意掺杂的氢的浅施主能级, 使得非掺杂 ZnO 薄膜晶体通常呈现 n 型[16]。

1.2.2 ZnO 的光学性质

半导体材料的光学性质与材料内部本征态的激发和外来杂质态的激发有关。本征态的光学跃迁包括导带内的电子向价带的跃迁, 价带内的空穴向导带的跃迁, 以及由库仑相互作用所形成的激子的跃迁。激子又分为自由激子(free exciton, FX)和束缚激子(bound exciton), 其中自由激子能够作为一个整体在固体中运动, 并传播能量和动量, 而束缚激子则被局域在杂质或缺陷的周围, 使激子的发

光能量进一步降低。这种杂质或缺陷能级一般出现在禁带中,形成光的吸收发射中心。束缚中心可以是中性或电离的施主或受主,这样的束缚激子表示为 D^0X (中性施主), D^+X (电离施主), A^0X (中性受主), A^-X (电离受主)。图 1.2 给出了 ZnO 块体的低温光致发光谱[17]。若 ZnO 晶体内既含有施主杂质又含有受主杂质,二者会通过库仑相互作用束缚在一起,形成新的状态—施主-受主对 (DAP),从而形成 DAP 的复合发光。虽然 ZnO 属于直接带隙半导体,实验发现在上述的辐射复合跃迁过程中,往往伴随有单声子 (LO)、双声子 (2LO) 和多声子 (nLO) 的发射。其中,相邻的两个伴随声子的跃迁之间的能量间隔为 ZnO 中一个声子的能量 (71-73meV)。

半导体中的光吸收主要包括本征吸收、激子吸收、晶格振动吸收、杂质吸收及自由载流子吸收。当入射光能量大于半导体材料禁带宽度时,价带中电子便会被入射光激发,越过禁带跃迁至导带而在价带中留下空穴形成电子—空穴对。这种由于电子在价带和导带的跃迁所形成的吸收过程称为本征吸收。大量实验证明这种价带电子跃迁的本征吸收是半导体中最重要的吸收,也是光电探测器工作的理论基础。

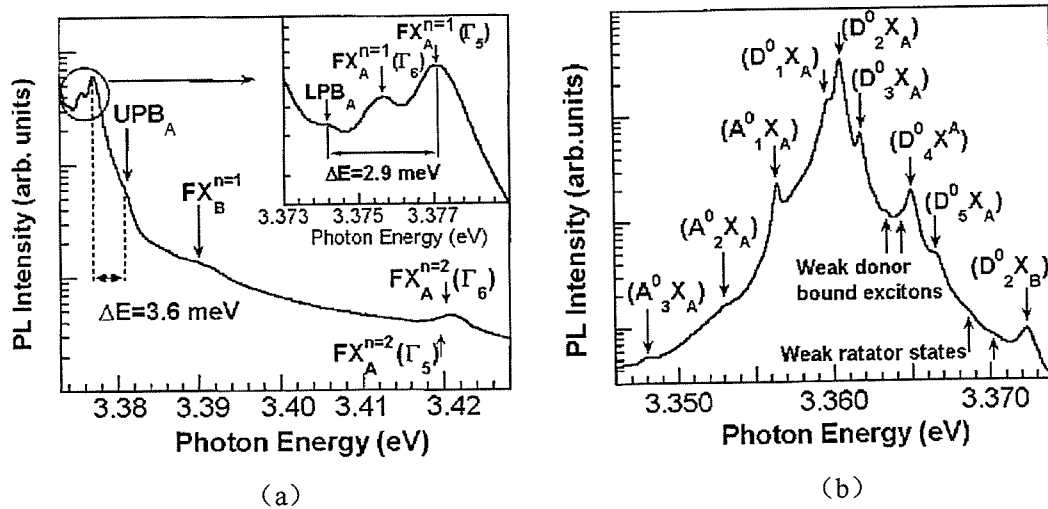


图 1.2 10K 下 ZnO 的 (a) 自由激子 (b) 束缚激子[17]

纤锌矿结构的 ZnO 在室温下的禁带宽度是 3.37eV,近带边吸收峰位于 380nm 附近,主要应用在紫外探测领域。而且其禁带宽度可以通过用其它二价金属阳离子替换 Zn 离子的办法得到调节。例如,用 Cd^{2+} 部分替换 Zn^{2+} 合成 $Cd_xZn_{1-x}O$ 可以使禁带宽度降低到约 3.0eV[18],在保持纤锌矿结构的条件下,用 Mg^{2+} 部分替

换 Zn^{2+} 合成 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$, 则可以使禁带宽度增加到 4.0eV 以上[18], 用在岩盐结构的 MgO 中掺 Zn 的方法获得的立方相的 $\text{Mg}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ 禁带宽度可在 5~7.8eV 变化[19], 使光电器件覆盖近紫外, 中紫外和远紫外波段, 在可见盲、日盲紫外探测领域有着广阔的应用前景。

1.2.3 ZnO 的极性

对于理想纤锌矿结构的晶体, 晶格参数 $c/a = \sqrt{8/3}$, $u=3/8$, 参数 u 定义为沿 c 方向的最邻近原子间距与晶格参数 c 的比, 如图 1.3 所示[8]。

ZnO 并非是理想的纤锌矿结构的晶体, 由于晶体内部的长程相互作用, 垂直于 c 轴方向的原子层相互挤压, 使得 α 键角减小为 108.044° , 导致沿 c 轴方向的对称性破缺, 所以在此方向上不存在对称反演中心。这类极性晶体中的阴离子或阳离子往往偏离对称中心, 导致电偶极矩的产生, 从而产生了极性, 这种现象被称为自发极化。自发极化方向通常都和极性晶体的某一特定方向一致, 在此方向上晶体内部存在固有的电场。两个极性方向的一般定义是: 沿 c 方向, 由 Zn 原子指向 O 原子的方向, 称为 Zn 极性方向, 或 $[0001]$; 沿 c 方向, 由 O 原子指向 Zn 原子的方向, 称为 O 极性方向, 或 $[000\bar{1}]$, 如图 1.4 所示[20]。

当具有纤锌矿结构的晶体沿 c 轴方向外延生长时, 薄膜的极性会对材料的各种性质产生很大的影响。曾有工作报道过 GaN 薄膜的极性对其光学性质[21]、电

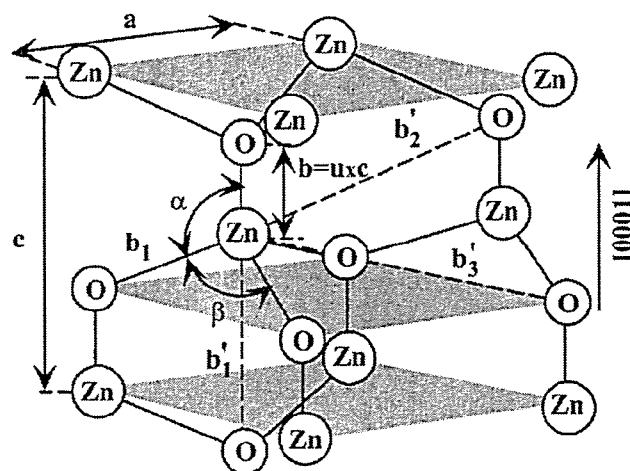


图 1.3 ZnO 纤锌矿结构示意图。其中 a 和 c 分别为基面和基轴的晶格常数, b 为最近邻原子间距, 与 u 存在 $u=b/c$ 的关系 (理想晶体中 $u=0.375$), α 和 β 为键角 (在理想晶体中为 109.47°) [8]。

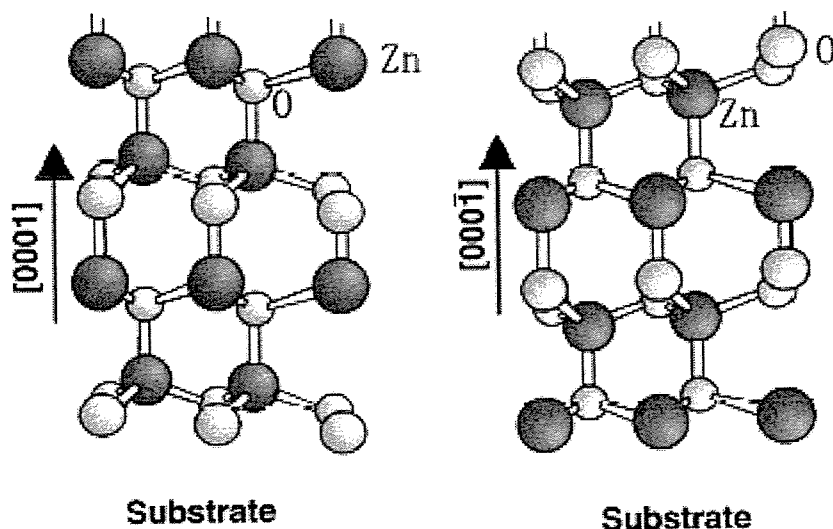


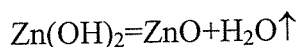
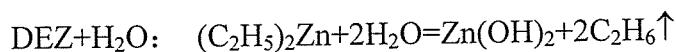
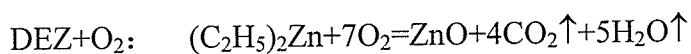
图 1.4 ZnO 晶体极性的定义: 左边为 Zn 极性, 右边为 O 极性[20]

学性质[22]、热稳定性[23]、掺杂[24]以及掺杂效率[25]等方面产生的重要影响。另外, 沿极性面制备的量子阱结构的发光器件会由于量子限制斯塔克效应 (Quantum Confined Stark Effect) 降低发光效率[26]。因此, 对 ZnO 极性的研究有着重要意义。

1.3 ZnO 薄膜的生长技术

1.3.1 金属有机化学气相沉积 (MOCVD)

金属有机化学气相沉积工艺 (Metal-organic chemical vapor deposition, MOCVD) 是将金属有机化合物作为源物质, 用载气将金属有机化合物蒸气经过开关网络送入反应室中加热的衬底上, 通过热分解反应最终在基材衬底表面生成固态沉积物的技术。对于氧化锌薄膜的金属有机物化学气相沉积来说, 大多数采用的金属有机源为二乙基锌 (DEZn) 或者乙酰丙酮化锌 $[\text{Zn}(\text{acac})_2]$, 采用氧气或水作为反应气体, 通过惰性气体作为载气与氧气混合带入反应室, 在加热的衬底上发生反应形成氧化锌薄膜:



一般 MOCVD 系统可分为以下五个部分：载气和源供应系统，反应室，控制系统，尾气处理系统，安全保障系统。

这种技术有如下优缺点：可以通过控制气态源的流量和通断时间来控制外延层的组分、掺杂浓度、厚度等，可以用于生长薄层和超薄层材料，适于多片和大片的外延生长，便于工业化大批量生产。对真空度的要求较低，反应室的结构较简单。但是金属有机化合物和氢化物源价格较为昂贵，部分源易燃易爆或者有毒，因此有一定的危险性，并且，反应后产物需要进行无害化处理，以避免造成环境污染。另外，由于所采用的源中包含其他元素（如 C，H 等），需要对反应过程进行仔细控制以避免引入非故意掺杂的杂质。

1.3.2 脉冲激光沉积（PLD）

脉冲激光沉积（Pulsed laser deposition, PLD）方法为高温制备高质量氧化锌薄膜提供了一种可能的途径。PLD 是将准分子脉冲激光器所产生的高功率脉冲激光束聚焦作用于靶材料表面，使靶材料表面产生高温及熔融，并进一步产生高温高压等离子体（ $T \geq 10^4 \text{K}$ ），这种等离子体定向局域膨胀发射并在衬底上沉积而形成薄膜。

与其他制膜技术相比，PLD 有自己的特点和优势[27]：

1、由于等离子体的瞬间爆炸式发射，不存在成分择优蒸发效应以及等离子体发射的沿靶轴向的空间约束效应，所以脉冲激光沉积的薄膜易于准确再现靶材的成分，适于制备多元化合物体系；

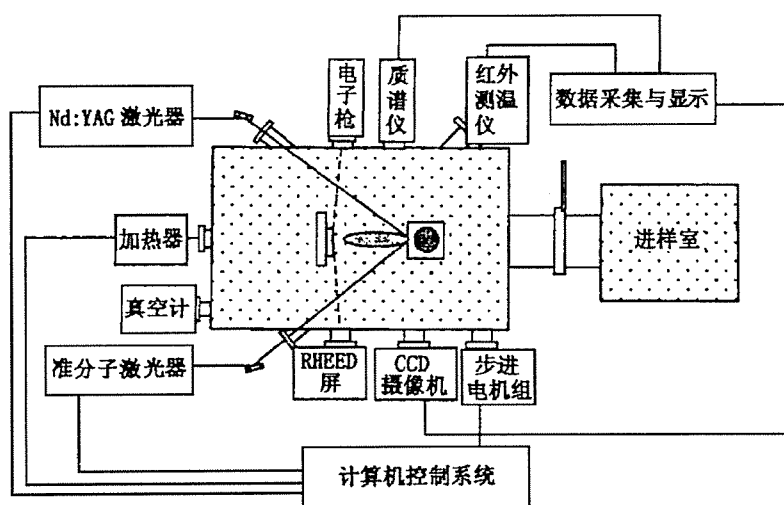


图 1.5 脉冲激光薄膜沉积设备

- 2、激光能量的高度集中有利于解决难熔材料的薄膜沉积问题;
- 3、高的粒子动能具有显著增强二维生长和抑制三维生长的作用, 能够沉积高质量纳米薄膜;
- 4、设备简单, 易于控制, 效率高, 灵活性大。

1.3.3 分子束外延 (MBE)

分子束外延技术是指在超高真空系统中, 加热固态源或是用气态等离子体使具有一定热能的分子或是原子喷射到加热的单晶衬底上, 通过原子、分子在表面上进行各种迁移、扩散, 并在表面发生反应而实现材料生长的一种外延生长技术。在本论文当中, 我们使用了分子束外延技术来进行高质量 ZnO 薄膜的生长, 具体细节将在下一章中进行重点的介绍。

1.4 ZnO 基紫外探测器

1.4.1 研究背景

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光电探测技术。紫外线 (尤其是日盲区 290nm 以下) 在进入大气层时被吸收, 而红外线则能穿过大气, 所以大气环境里的红外干扰比较严重, 而紫外探测器可以在强红外干扰环境下探测热源。现在有的加油站里也在使用紫外热源探测器来探测是否有危险热源。而红外探测器就容易因为干扰热源太多而产生误报警。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、红血球、白血球、细胞核等, 这种检测不但迅速、准确, 而且直观、清楚。

近年来对 III-V 宽禁带化合物半导体 GaN 研究较多, 其室温禁带宽度为 3.4eV, 三元合金 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, 随 Al 组分变化带隙在 3.4eV~6.2eV 连续变化且物理化学性质稳定, 是制造紫外探测器理想的材料之一。1992 年 M.A.Khan 等人首次用绝缘 GaN 材料研制出的光电导型紫外探测器, 在 -5V 偏压下峰值响应度 2000A/W, 响应时间 1ms[28]。1993 年 M.A.Khan 等人用 p 型 GaN 薄膜研制出肖

特基势垒光电二极管。1995 年 M.A.Khan 和 M.Raze ghi 小组同时报道了 pn 结型光电二极管。APA 光学公司在 1998 年初推出了世界上第一个商品化的 GaN 基 UV 探测器系列[29]。同传统的 Si 探测器相比, GaN 探测器在可见光范围内的工作要有效得多。硅基紫外光电管需要附带滤光片, 光电倍增管需要在高压下工作, 而且体积大、效率低, 对实际工作有一定的局限性[30]。为避免使用昂贵的滤波片及减小设备体积, 人们开始关注宽禁带半导体固体紫外探测器。

ZnO 与 GaN、SiC 等其他的宽带隙材料相比有很高的热稳定性、更好的抗辐射损伤的能力、较低的生长温度、适合作长寿命器件等优点。ZnO 基三元合金 $Mg_xZn_{1-x}O$, 随 Mg 组分的变化, 可以使其带隙在 $3.3\text{eV}\sim 7.8\text{eV}$ 连续可调[31], 实现太阳盲区紫外光的探测。1986 年, Fabricius 等人在溅射的 ZnO 薄膜上沉积 Au 制备出肖特基结探测器, 量子效率和光响应度分别为 1%和 3mA/W [32]。2001 年, Liang 等人在 MOCVD 法生长的 ZnO 薄膜上沉积 Ag 制备出 MSM 紫外探测器, 5V 偏压 368nm 的光响应度为 1.5A/W , 响应时间为上升 12ns, 下降 50ns[33]。2003 年, Jeong 等人在 p-Si (100) 上制备出 n-ZnO/p-Si 异质结探测器, 在 310nm 波长下的光响应度为 0.5A/W , 但是仍保持有可见光响应[34]。对于三元合金材料 MgZnO 也有进展, 2001 年 Yang 等人在 PLD 法生长的 $Mg_{0.34}Zn_{0.66}O$ 薄膜上沉积 Cr/Au 电极, 制备出光电导型紫外探测器, 在 5V 偏压 368nm 的光响应度为 1200A/W [35]。可见, 对 ZnO 基紫外探测器的研究受到越来越多的关注并且已取得很大进展, 但目前的成果离应用阶段还存在距离, 需要进一步研究。

1.4.2 紫外波段的基本特点和分类

波长范围在 10nm~400nm 的电磁波称为紫外光, 根据波长范围有不同的分类方法[36]:

近紫外 (NUV) 400nm~300nm

中紫外 (MUV) 300nm~200nm

远紫外 (FUV) 200nm~122nm

极紫外 (EUV) 121nm~10nm

除了这一分类方法, 也会遇到如下的分类方法:

UV-A 400nm~315nm

UV-B 315nm~280nm

UV-C 280nm~100nm

另外, 由于大气中的氧气分子对波长为 200nm 以下的紫外光有强烈的吸收作用, 使得 10nm~200nm 的紫外光只能在真空中获得, 因此这个波段的紫外光又被称为真空紫外 (VUV)。由于臭氧的强烈吸收作用和部分散射作用, 波长在 290nm 以下的紫外线几乎不能到达地球表面, 因此, 200~290 nm 波段的紫外光又称为太阳盲紫外或日盲紫外 (Solar Blind) [37]。

1.4.3 光电探测器的原理与主要性能参数

把光子能量转化为电能从而探测光能信息的半导体器件称为半导体光电探测器。半导体光电探测器一般有两个电极, 并加一定的偏压, 使用电流计检测电信号。当波长小于截止波长的光子进入半导体时, 能够激发产生电子-空穴对, 电子-空穴对在电场的作用下向电极漂移, 构成光电流, 形成电信号。

1.4.3.1 截止波长

一个光子的能量可表示为 $h\nu$, 或 hc/λ , ν 为频率, c 为光速, λ 为波长, h 为普朗克常量。当光子的能量大于等于半导体的带隙 E_g 时, 将能够激发产生电子-空穴对, 并在偏压下形成光电流。这个入射光的最大波长称为截止波长。

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

1.4.3.2 量子效率

每一个入射光子所产生的电子-空穴对数叫做量子效率。定义为

$$\eta = \frac{I_{ph}/q}{P_{opt}/h\nu} \quad (1-2)$$

其中, I_{ph} 为平均光电流, P_{opt} 为入射光功率, $h\nu$ 为入射光子能量。

考虑到实际器件应用中, 入射光在器件表面的反射、在有源层被吸收的程度等因素, 器件总的量子效率往往会更低, 称为外量子效率。而 (1-2) 式所定义的称为内量子效率。

1.4.3.3 光响应度

光电流与入射光功率之比叫做光响应度，单位是 A/W。

$$R \equiv \frac{I_{ph}}{P_{opt}} = \frac{\eta q}{h\nu} = \frac{\eta \lambda (\mu m)}{1.24} \quad (\text{A/W}) \quad (1-3)$$

光响应度反映了器件把光能转化为电能的能力。由 (1-3) 可知，在其他条件相同的情况下，对大波长的入射光具有更高的响应度。当量子效率为 1 时，得到最大光响应度为 $\lambda(\mu m)/1.24$ （不考虑增益的情况）。

1.4.4 紫外探测器的器件结构

1.4.4.1 光电导型

光电导型探测器的结构简单，由两端加上欧姆接触电极的半导体构成（图 1.6）。当有波长小于半导体截止波长的光入射到半导体表面时，产生光生电子-空穴对，导致半导体电导率增加，在外加偏压下形成光电流[38]。半导体电导率为

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (1-4)$$

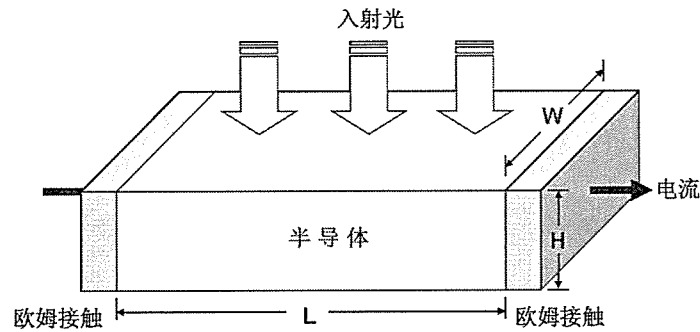


图 1.6 光电导型探测器结构示意图

电导率的增加主要是载流子增加导致。当单位体积的半导体内由于光照产生的载流子数为 n_0 ，那么在以后的某一时刻 t ，载流子数 n 将会因为电子空穴复合按

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (1-5)$$

的指数规律衰减，其中的 τ 为载流子寿命。假如有稳定的光子通量流均匀照射在面积为 $A=WL$ 的半导体表面时，则单位时间内到达半导体表面的光子数为 $P_{opt}/h\nu$ ， P_{opt} 为入射光功率。当器件工作在稳态时，载流子的产生率等于复合率，有

$$G = \frac{n}{\tau} = \frac{\eta(P_{opt}/h\nu)}{WLD} \quad (1-6)$$

G 为单位体积内载流子的产生率， η 为量子效率， n 为载流子数密度。光电流为

$$I_p = \sigma EWD = q\mu_n n EWD = qnv_d WD \quad (1-7)$$

E 为半导体内部的电场强度， v_d 为载流子漂移速度。(1-6) 代入上式得

$$I_p = q(\eta \frac{P_{opt}}{h\nu})(\frac{\mu_n \tau E}{L}) \quad (1-8)$$

定义一次光电流

$$I_{ph} \equiv q(\eta \frac{P_{opt}}{h\nu}) \quad (1-9)$$

则光电流增益

$$g = \frac{I_p}{I_{ph}} = \frac{\mu_n \tau E}{L} = \frac{\tau}{t_t}$$

$t_t = L/v_d$ ，为载流子渡越时间。

1.4.4.2 Schottky 和 MSM 型

对于金属而言，在一定的温度下，几乎所有的电子都填满了费米能级 E_F 以下的能级，只有少数的电子能够被激发到高能级去。也就是说金属内部的电子是在一个阱中运动，不能逃脱金属表面。如果希望电子逃脱金属表面就需要给电子外加能量。使得金属内部的电子逸出金属表面到真空中所需要的最小能量叫做逸出功，或金属功函数，由 W_m 表示。功函数的大小为金属费米能级和真空能级之差，即

$$W_m = E_0 - E_{Fm} \quad (1-10)$$

对于半导体存在同样的定义，半导体的功函数 W_s ，可表示为

$$W_s = E_0 - E_{Fs} \quad (1-11)$$

图 1.7 中给出了金属和 n 型半导体接触前后的能带图，其中， χ 为半导体电子亲和能，定义为导带底与真空能级的差， E_n 为导带底与费米能级的差， ϕ_{ns} 为 n 型半导体的 Schottky 势垒， V_D 为内建势，数值上等于金属和半导体的费米能级差。

下面简单说明 Schottky 势垒的形成过程。假定金属和 n 型半导体在接触前有如图 1.7 (a) 的能带位置关系，即金属功函数大于半导体功函数。此体系具有相

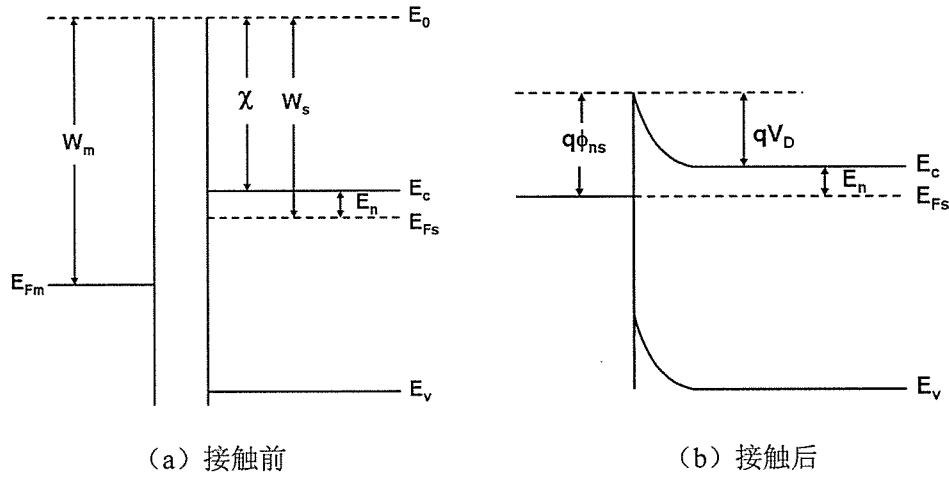


图 1.7 金属和 n 型半导体接触能带图

同的真空能级。当金属和半导体接触时，由于半导体的费米能级高于金属，电子会向金属方向流动，使得金属表面带负电，半导体表面带正电，它们所带电荷数值上相等，整个系统保持电中性。金属因此而电势降低，半导体电势提高。在电子的转移过程中，在金属和半导体内部形成了由半导体指向金属的内建电场，阻止电子进一步转移，最后达到平衡状态，如图 1.7 (b) 所示。金属和半导体的费米能级在同一水平线上，不再有电子的净流动，半导体的费米能级下降了 $W_m - W_s$ 。在金属和半导体的界面附近，由于 n 型半导体一侧电子的缺失，使得在一定空间范围内形成了耗尽层，并存在内建电场，造成能带弯曲。可以看到，半导体一侧的势垒高度为

$$qV_D = W_m - W_s \quad (1-12)$$

而金属一侧的势垒高度为

$$q\phi_{ns} = W_m - \chi \quad (1-13)$$

ϕ_{ns} 称为肖特基 (Schottky) 势垒。

当金属与 n 型半导体接触时，若 $W_m > W_s$ ，则会形成由半导体指向金属的电场，能带向上弯曲，构成一个高阻区域，形成电子的阻挡层，这种接触性质称为肖特基 (Schottky) 接触；反之，若 $W_m < W_s$ ，则会形成由金属指向半导体的电场，能带向下弯曲，界面处的电子浓度比体内高很多，构成一个低阻区域，对金属半导体接触电阻影响很小，称为欧姆 (Ohmic) 接触。对于 p 型半导体情况与 n 型相反，不再累述。

由形成 Schottky 接触的金属和半导体构成的器件称为 Schottky 二极管。有不同的理论对其电子输运过程进行了描述, 比如扩散理论[39, 40]、热电子发射理论[41]、热电子发射扩散理论[42]。各种描述给出了不同的伏安特性曲线, 但都具有整流特性。

扩散理论认为, 当势垒的宽度比电子的平均自由程大得多时, 电子通过势垒要发生多次碰撞, 势垒中存在电场, 有电势的变化, 载流子浓度不均匀。此理论给出 Schottky 二极管的伏安特性为

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{k_0 T}\right) \quad (1-14)$$

其中

$$J_0 = \sigma \sqrt{\frac{2qN_D}{\varepsilon_r \varepsilon_0}} (V_D - V) \exp\left(-\frac{qV_D}{k_0 T}\right) \quad (1-15)$$

式中 σ 为半导体电导率, N_D 为 n 型半导体掺杂浓度, V_D 为内建势, ε_r 和 ε_0 分别为半导体相对介电常数和真空介电常数。

热电子发射理论认为, 当电子平均自由程远大于势垒宽度时, 电子在势垒中的碰撞可以忽略, 势垒的高度起决定作用。半导体内部的电子只要有足够的能量越过势垒的顶点就可以进入金属, 反之亦然。此理论给出的 Schottky 二极管伏安特性为

$$J = J_0 \exp\left(\frac{qV}{k_0 T}\right) \quad (1-16)$$

其中

$$J_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\phi_{ns}}{k_0 T}\right) \quad (1-17)$$

$$A^* = \frac{4\pi q k^2 m^*}{h^3} \quad (1-18)$$

式中 A^* 为理查德森常数 (Richardson constant), ϕ_{ns} 为 Schottky 势垒, T 为绝对温度, k 为波尔兹曼常量 (Boltzmann constant), h 为普朗克常量, m^* 为电子的有效质量。

Schottky 型探测器实际上就是工作在反向偏压下的 Schottky 二极管, 由一个肖特基接触和一个欧姆接触构成。探测过程如图 1.8 所示。当有波长小于半导体截止波长的光入射到半导体一侧的耗尽层时, 激发电子-空穴对, 光生载流子立

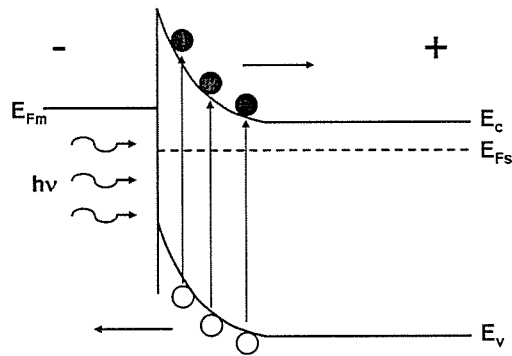


图 1.8 Schottky 型探测器探测过程

即被结区的内建电场扫出耗尽层，电子向半导体一侧（正电极）移动，空穴越过界面向金属一侧（负电极）移动，构成光电流。

两个金属电极都为 Schottky 接触的半导体探测器叫做金属-半导体-金属（MSM）型探测器。它实际上由背对背串联的两个 Schottky 二极管构成。为了减小寄生电容，两个电极一般制成叉指形状，如图 1.9 所示[43]。器件工作时，

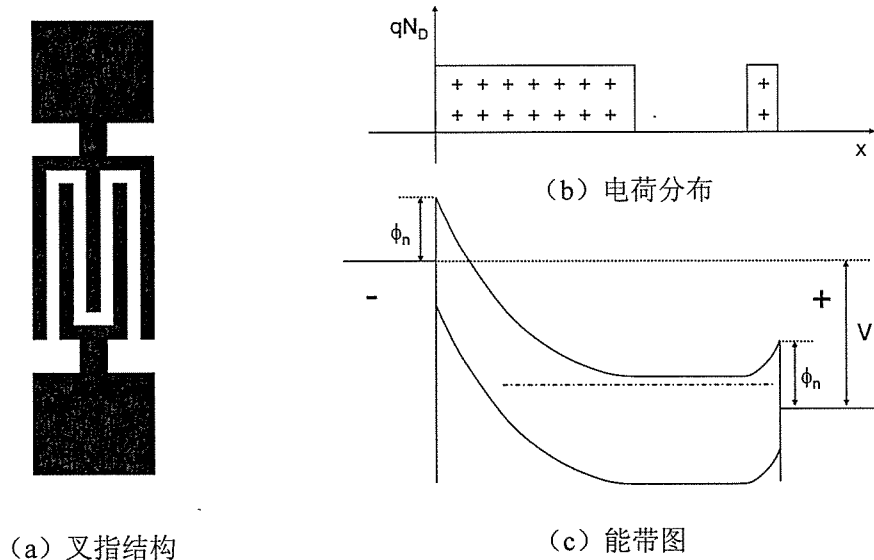


图 1.9 MSM 型探测器 (a) 叉指结构, (b) 外加偏压下的电荷分布和 (c) 能带图

两个二极管一个处于正向偏置，另一个处于反向偏置，图 1.9 (b) 和 (c) 分别给出了偏压下的器件电荷分布和能带图。通过作用在两个肖特基耗尽结区上的电场来分离光生电子-空穴对，产生光响应。

上面介绍了理想情况下金属与半导体接触所形成 Schottky 势垒的过程，但是实际上，种种测量表明[14]，不同的金属，虽然功函数相差很大，而对比起来，它们与半导体接触时形成的势垒高度相差却很小。这说明金属功函数对势垒高度

没有多大影响, 其实这是由于半导体表面存在表面态的缘故。

半导体的禁带中存在一些由表面态产生的表面能级, 分为施主型和受主型两种。被电子占据时呈电中性, 释放电子后呈正电性的表面态为施主型; 无电子占据呈电中性, 俘获电子后带负电的表面态为受主型。一般表面态在半导体禁带中形成一定的分布, 表面处存在一个距离价带顶为 $q\phi_0$ 的能级, 电子正好填满 $q\phi_0$ 以下时表面呈电中性。 $q\phi_0$ 以下的表面态空着时, 表面带正电; $q\phi_0$ 以上的表面态被电子填充时, 表面带负电。假如一个 n 型半导体的 E_F 高于 $q\phi_0$, 则 $q\phi_0$ 到 E_F 之间的能级基本上被电子填满, 表面带负电。这样, 表面附近将出现正的空间电荷区, 产生电子势垒。而如果表面态密度很大, 只要 E_F 比 $q\phi_0$ 高一点, 在表面态上就会积累很多负电荷, 电子势垒高度等于原来与 E_F 的 $q\phi_0$ 差, 在这种情况下, 金属和半导体接触时, 同样有电子流向金属, 但是电子不是来自半导体体内, 而是由表面态提供, 由于表面态密度很大, 能够放出足够多的电子, 则半导体势垒基本不变, 这叫做势垒高度被高表面态密度钉扎 (Pinned)。而此时形成的势垒高度当然与金属的功函数基本无关。

1.4.4.3 pn 和 p-i-n 型

当 p 型半导体和 n 型半导体紧密接触时, n 型半导体中的电子会扩散到 p 型区域与空穴复合, p 型半导体中的空穴扩散到 n 型区域与电子复合, 从而在界面附近形成了空间电荷区, 又叫做耗尽层。在扩散运动中, 由 n 型指向 p 型的内建电场形成, 阻碍载流子的进一步扩散, 最终达到平衡, 形成 pn 结。图 1.10 为 pn 结的结构图和能带示意图。在无外加偏压下, 费米能级在同一水平线上, 电荷的转移造成 n 型半导体电势升高, p 型电势降低, 内建电势高度为 V_D 。

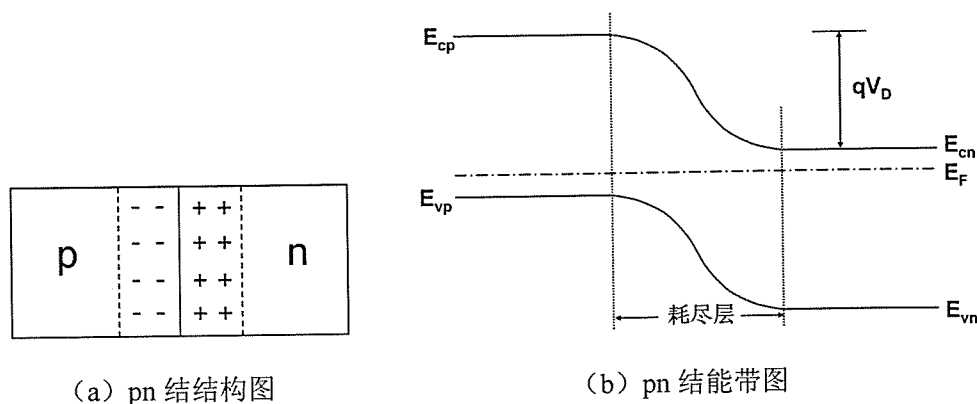


图 1.10 pn 结结构图和能带图

理想 pn 结的伏安特性为

$$J = J_s [\exp(\frac{qV}{k_0 T}) - 1] \quad (1-19)$$

其中

$$J_s = \frac{qD_n n_{p0}}{L_n} + \frac{qD_p p_{n0}}{L_p} \quad (1-20)$$

式中 J_s 为反向饱和电流, n_{p0} 和 p_{n0} 分别是 p 区和 n 区中平衡时的电子和空穴浓度, D_n 和 D_p 分别为 p 区和 n 区中电子和空穴的扩散系数, L_n 和 L_p 分别为 p 区和 n 区中电子和空穴的扩散长度, $L_{n,p} = (D_{n,p} \tau_{n,p})^{1/2}$ 。

pn 结型探测器是工作在反向偏压（或零偏压）下的 pn 结光电二极管。半导体内因光吸收而产生电子-空穴对, 在耗尽层内或其扩散长度内产生的电子-空穴对被电场分开, 在外电路形成光电流。而实际中用的最多的却是 p-i-n 结, 其结构是在重掺杂的 pn 结中加入一层本征（intrinsic）半导体, 如图 1.11 所示。由于

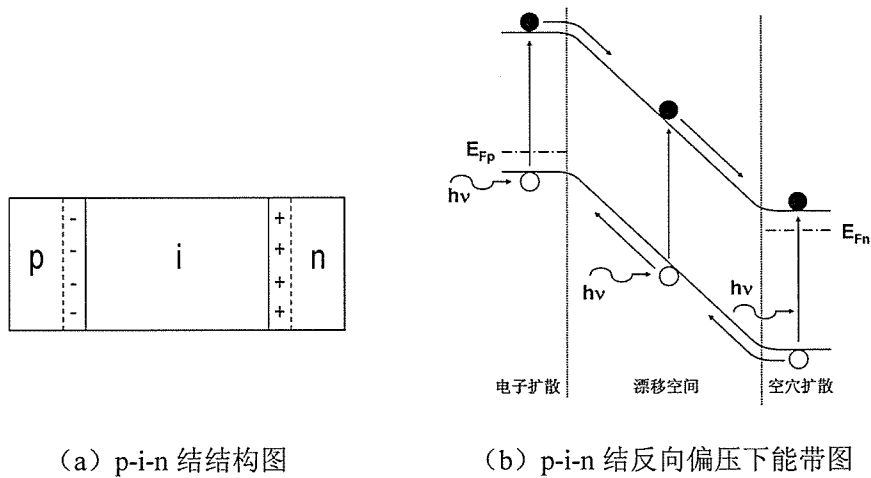


图 1.11 p-i-n 结结构图及其在反向偏压下受光照时的能带图

中间的半导体为非掺杂或极轻掺杂, 在零偏压或很小的反向偏压下便可耗尽, 而两侧的重掺 p 区和 n 区导致这些区域的耗尽层非常窄, 此时的耗尽层宽度基本与外加偏压无关, 近似等于本征层宽度。重掺区域的少数载流子扩散长度很小, 因此, p-i-n 结型光电探测器中绝大部分的光电流是中间本征区产生的载流子组成。

1.4.4.4 各类型探测器比较

光电导型探测器结构简单, 内部增益高, 但是宽禁带材料容易存在的持续光电导现象给应用带来一系列问题, 主要表现在响应速度慢、响应时间是光照强度

的函数、暗电流高等,不适合于直流、高速的工作要求。最近对持续光电导的研究发现,大偏置下的 GaN 光导器件的持续光电导可以得到极大的消退。这一现象的发现可能为 GaN 光导器件应用带来新的机会。与其相比, pn 结探测器的优点为:具有更低的背底电流;具有高阻抗,有利于焦平面面阵探测器读出电路的集成;适合与平面器件工艺兼容[44]。p-i-n 结探测器的显著优点是通过使 i 层的制作宽度等于待测波长的吸收系数倒数,二极管就能够在这一波长下获得最大的响应,并且由于大部分光电流在 i 区产生,它的频率响应比 pn 结探测器要大得多[45]。Schottky 型探测器中热电子发射过程明显,因此在相同的内建电场下,产生更大的反向电流,并且内建电场一般小于同种半导体所形成的 pn 结所产生的电场。但是,由于 pn 结中少数载流子的存储效应,使得在高频器件中的应用受到限制。Schottky 型探测器为多子器件,不存在上述的少子存储问题,响应时间极短,适合制备高频器件。

1.5 本论文的研究内容

ZnO 由于其在光电子器件方面的巨大应用前景而受到广泛关注,在本论文中,我们利用先进的射频等离子体辅助分子束外延(Radio frequency plasma-assisted molecular beam epitaxy, rf-MBE)设备研究了 ZnO 非极性面的外延生长,并利用微纳加工设备设计和制备了各种结构的 ZnO 基紫外探测器。基于能带关系中 MgO 层对 Si 中的电子和 ZnO 中空穴的势垒高度的不同,设计并成功制备出 p-Si/i-MgO/n-ZnO 异质结可见盲紫外探测器,为 Si 基可见盲紫外探测器的实现提出新的研究思路。研究了温度对 Ag 在 ZnO (0001) 表面沉积行为的影响,通过低温沉积法,获得了较薄的 Ag 连续薄膜,并形成 Ag/ZnO 的 Schottky 接触,制备出 MSM 型紫外探测器。在 MBE 生长系统中,提出一种利用金属源蒸发出的原子与腔内活性气体的反应来实时监测金属源束流的微小变化,从而精确控制金属束流的新方法并制作出监测装置,此方法被用于精确控制 Mg 束流而成功生长出高 Mg 组分 MgZnO 薄膜材料,并基于此薄膜制备出只在日盲波段有光响应的日盲探测器。

参考文献

1. S. Nakamura, et al., Japanese Journal of Applied Physics **36** (1997), p. L1568-L1571.
2. D.M. Bagnall, et al., Applied Physics Letters **73** (8) (1998), p. 1038-1040.
3. Z.K. Tang, et al., Applied Physics Letters **72** (25) (1998), p. 3270-3272.
4. A. Yamamoto, et al., Applied Physics Letters **75** (4) (1999), p. 469-471.
5. D.C. Look, Materials Science and Engineering B **80** (1-3) (2001), p. 383-387.
6. K. Minegishi, et al., Japanese Journal of Applied Physics **36** (1997), p. L1453-L1455.
7. H.Y. Xu, et al., Applied Physics B-Lasers and Optics **80** (7) (2005), p. 871-874.
8. U. Ozgur, et al., Journal of Applied Physics **98** (4) (2005), p. 041301-103.
9. A.B.M.A. Ashrafi, et al., Applied Physics Letters **76** (5) (2000), p. 550-552.
10. S. Desgreniers, Physical Review B **58** (21) (1998), p. 14102.
11. S. Fung, et al., Journal of Applied Physics **84** (4) (1998), p. 2355-2357.
12. Y. Chen, D. Bagnall, and T. Yao, Materials Science and Engineering B **75** (2-3) (2000), p. 190-198.
13. 李名復, 《半导体物理学》, 科学出版社 (2000 年).
14. 刘恩科, 朱秉升, 罗晋生等, 《半导体物理学》, 国防工业出版社 (1994 年).
15. 施敏主编, 刘晓彦等译, 《现代半导体器件物理》, 科学出版社 (2001 年).
16. F. Oba, et al., Journal of Applied Physics **90** (2) (2001), p. 824-828.
17. A. Teke, et al., Physical Review B **70** (19) (2004), p. 195207.
18. T. Makino, et al., Applied Physics Letters **78** (9) (2001), p. 1237-1239.
19. N.B. Chen and C.H. Sui, Materials Science and Engineering: B **126** (1) (2006), p. 16-21.
20. C. Noguera, Journal of Physics: Condensed Matter **12** (31) (2000), p. R367-R410.
21. V. Kirilyuk, et al., Applied Physics Letters **76** (17) (2000), p. 2355-2357.
22. R. Dimitrov, et al., Journal of Applied Physics **87** (7) (2000), p. 3375-3380.
23. C.J. Sun, et al., Journal of Applied Physics **76** (1) (1994), p. 236-241.

24. M. Sumiya, et al., *Applied Physics Letters* **76** (15) (2000), p. 2098-2100.
25. L.K. Li, et al., *Applied Physics Letters* **76** (13) (2000), p. 1740-1742.
26. P. Waltereit, et al., *Nature* **406** (6798) (2000), p. 865-868.
27. 李美成等, *真空与低温* **6** (2000), p. 63-70.
28. M.A. Khan, et al., *Applied Physics Letters* **60** (23) (1992), p. 2917-2919.
29. 徐立国等, *半导体光电* **25** (2004), p. 411-416.
30. 邓宏等, *物理* **35** (2006), p. 595-598.
31. F.K. Shan, et al., *Journal of Applied Physics* **95** (9) (2004), p. 4772-4776.
32. H. Fabricius, T. Skettrup, and P. Bisgaard, *Appl. Opt.* **25** (16) (1986), p. 2764-2767.
33. S. Liang, et al., *Journal of Crystal Growth* **225** (2-4) (2001), p. 110-113.
34. I.S. Jeong, J.H. Kim, and S. Im, *Applied Physics Letters* **83** (14) (2003), p. 2946-2948.
35. W. Yang, et al., *Applied Physics Letters* **78** (18) (2001), p. 2787-2789.
36. ISO 21348 Definitions of Solar Irradiance Spectral Categories.
37. 李炳军, 江文杰, 梁永辉, *航天电子对抗* **22** (2006), p. 7-10.
38. [美]施敏著, 黄振岗译, 魏策军校, 《半导体器件物理》, 电子工业出版社.
39. W. Schottky and E. Spenke, *Wiss. Veroff. Siemens-Werken* **18** (1939), p. 225.
40. E. Spenke, *Electronic Semiconductors* (McGraw-Hill, New York) (1958).
41. H.A. Bethe, MIT Radiation Laboratory Report No. 43-12 (1942).
42. A.M. Cowley and S.M. Sze, *Journal of Applied Physics* **36** (10) (1965), p. 3212-3220.
43. 史常忻著, 《金属-半导体-金属光电探测器》, 上海交通大学出版社 (2000).
44. M. Razeghi and A. Rogalski, *Journal of Applied Physics* **79** (10) (1996), p. 7433-7473.
45. R.F. Pierret 著, 黄如等译, 韩汝琦审校, 《半导体器件基础》, 电子工业出版社 (2004).

第二章 实验仪器、原理和研究方法

本论文的薄膜制备工作是在一台射频等离子体辅助分子束外延 (rf-MBE) 设备上开展的, 薄膜的生长过程可以由 RHEED 进行原位监测, 薄膜生长完毕后可进行的表征手段主要有: AFM, XRD, PL, TEM, HALL 等。器件制备工艺中, 利用磁控溅射方法沉积金属电极, 并利用微纳加工设备制作微纳器件, 主要仪器包括: 电子束曝光 (EBL)、紫外光刻系统, 反应离子刻蚀 (RIE)、超声压焊系统、台阶扫描系统。器件性能的表征主要用到 I-V 特性, 光响应谱。本章将着重介绍与薄膜生长和器件制备与表征相关的一些主要设备及其工作原理。

2.1 分子束外延技术简介

分子束外延 (MBE) 技术是于 1968 年由美国贝尔实验室的 J. R. Arthur 等人提出、并于 1971 年由卓以和等人发展起来的一种薄膜材料生长技术[1-4]。它指的是在超高真空系统 ($<10^{-7}$ Torr, 极限真空可以达到 10^{-11} Torr) 中, 加热束源使具有一定热能的分子或原子喷射到加热的单晶衬底表面, 通过分子、原子在衬底表面迁移并和表面发生反应而达到外延生长的目的。MBE 技术的主要优点是:

1. 具有超高真空生长环境, 外延材料的纯度特别高, 衬底在蒸发前能保持清洁状态, 这为表面分析技术的应用提供了条件;
2. 蒸发源和衬底分开加热, 可以分别加以控制和调整, 得到均匀组成和结构有序的单晶薄膜;
3. 生长速率较慢 ($0.1\sim 1\text{nm/s}$), 可以精确控制薄膜厚度;
4. 生长温度较低, 可以避免生长过程中衬底或外延层中原子的互扩散问题, 获得非常陡峭的界面, 适合生长超晶格、量子阱等特殊材料, 还可以避免高温热缺陷的产生;
5. 非热力学平衡生长模式, 可严格控制组元的成分和杂质浓度, 制备出具有急剧变化的杂质浓度和组成的器件, 也有可能进行超过固溶度极限的高浓度杂质掺杂;
6. 反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 的原位监测技术可以使整个外延生长过程

得到严格的控制和及时的调整。

以上优点保证了人们可以利用 MBE 技术生长出不同元素、不同组分、不同掺杂浓度及厚度的材料, 满足科研和实际应用的需要。

自 MBE 技术诞生以来, 人们已经利用它取得了许多重大成果, 以下是 MBE 发展史上取得的主要成果:

- | | |
|-------------|---|
| 1968 年 | 测定了生长 GaAs 的分子束源 Ga 和 As ₂ 的凝聚系数[1] |
| 1969 年 | 用反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 技术原位监测 GaAs 的生长 [5] |
| 1971-1978 年 | 解决 GaAs 材料的掺杂问题[6-8], 实现 III-V 族常规器件的 MBE 生长[9, 10], 开始用 MBE 生长 GaN[11] |
| 1975 年 | 第一次生长 Ge _x Si _{1-x} /Si 超晶格 |
| 1978 年 | 观察到调制掺杂 GaAs 中电子迁移率的提高[12] |
| 1980 年 | 实现气相源 III-V 族 MBE 生长[13] |
| 1982 年 | 发现 GaAs 二维电子气 (2DEG) 分数量子霍尔效应[14] |
| 1983 年 | 首次报道 GaAs 生长时的 RHEED 强度振荡现象[15] |
| 1987 年 | 首次实现用 MBE 生长高温超导氧化物薄膜[16] |
| 1991 年 | MBE 生长出高纯 GaAs, 电子迁移率达到 400,000cm ² /Vs[17] |
| 1995 年 | MBE 生长出 AlGaIn/GaN 异质结场效应晶体管 (HFET) [18] |

MBE 技术虽然已经取得了巨大成功, 推动了整个半导体工业的迅速发展, 但是在生长 III-V 族氮化物时碰到一个特别突出的问题, 即 N 源问题, 这与 N 的特性密切相关。N₂ 分子是由三对共用电子对形成的非常稳定的共价键结构, N₂ 通常以气态形式存在, 这样通过 N₂ 获得 N 原子非常困难。另一种获得 N 源的途径就是热裂解 NH₃, 可是 NH₃ 对真空系统的真空泵有一定的腐蚀作用, 并且 H 原子的存在对于 GaN 的 p 型掺杂也不利。这是传统气源 MBE 系统遇到的困难, 为此人们发展了新型的气源 MBE 系统, 即等离子体辅助分子束外延系统 (P-MBE)。如射频等离子体辅助分子束外延系统 (rf-MBE), 电子回旋共振等离子体辅助分子束外延系统 (ECR-MBE)。这也为 II-VI 氧化物的生长奠定了基础, 本章将详细介绍射频等离子体辅助分子束外延 (rf-MBE) 设备及其生长技

术。

2.2 射频等离子体辅助分子束外延 (rf-MBE) 设备

射频等离子体辅助分子束外延 (rf-MBE) 系统就是在传统 MBE 系统的基础上增加了能够产生等离子体的射频等离子体源。如图 2.1 所示为我小组使用的自行设计、由德国 OmniVac 公司制造的 rf-MBE 设备的实物图和结构示意图。包括如下主要部分：1、真空系统，一般由干泵、涡轮分子泵、离子泵、升华泵组成，背景真空维持在 1×10^{-10} mbar；2、真空测量系统，真空度一般由电阻规和离子规来测量；3、束源炉用来在超高真空条件下提供高纯金属锌，金属镁等金属元素，氧、氮射频等离子体源用来产生活性的氧原子和氮原子；4、样品台操作部分（加热和旋转）；5、样品传输系统，包括进样室 (LoadLock)、传样杆、样品托等。另外，腔体内侧还有用来吸附杂质气体和降温的冷阱（内部可以通液氮）。下面将主要介绍 MBE 源炉 (Zn 源)、射频等离子体源 (O 源) 以及反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 等主要部件的构造及其工作原理。

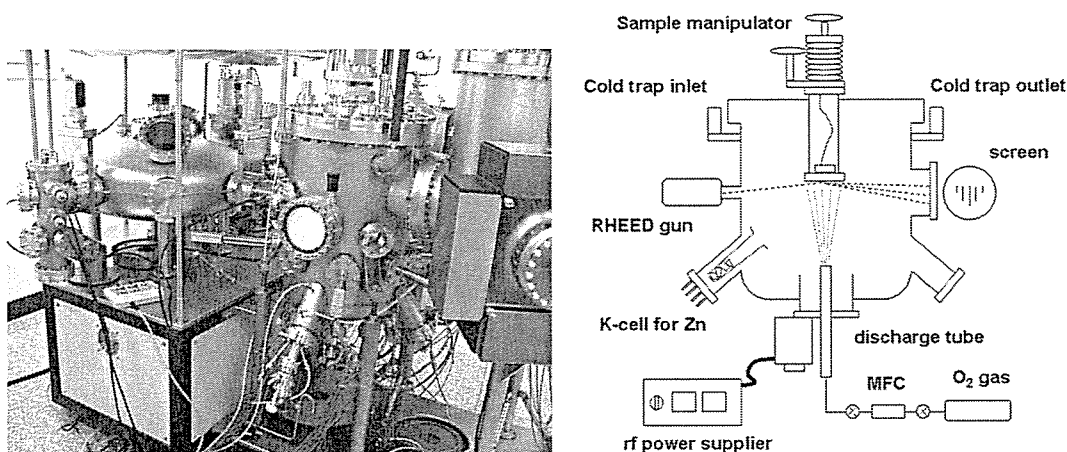
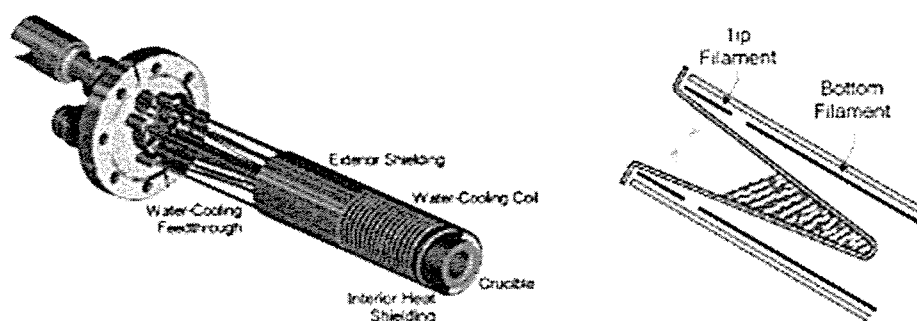


图 2.1 射频等离子体辅助分子束外延设备的实物图和结构示意图

2.2.1 MBE 源炉 (Zn 源)

图 2.2 (a) 为标准的 MBE 源炉装置束源扩散炉 (Knudsen Diffusion Cell)。主要包括：1、热解氮化硼 (PNB) 坩埚，内装高纯金属源，坩埚本身具有较好的热稳定性、热导率和化学惰性，可以耐 1500°C 的高温而不分解；2、给坩埚加热用的电阻丝，通常由具有低饱和蒸汽压的高纯 Ta 制成；3、热屏蔽罩和水冷装

置, 用于减小热辐射的损耗, 保证源炉中部温度的均匀性; 4、热电偶位于坩埚底部, 用于测量坩埚的温度; 5、电源控制单元, 可以精确控制坩埚的升降温速率及目标温度 (可精确到 0.1°C), 从而保持源的束流稳定不变; 6、跟真空腔的连接部分, 包括法兰和无氧铜垫圈。另外, 外延生长 ZnO 单晶薄膜所用的 Zn 束流是用努的森扩散炉蒸发高纯固体 Zn 源 (纯度为 7 个 9) 得到的。实际的 MBE 生长腔一般有多个源炉, 可以同时沉积不同元素和进行掺杂, 实现一些复杂结构的生长。



(a) 标准的 MBE 束源扩散炉

(b) 束源炉 (含坩埚) 局部截面图

图 2.2 (a) 标准的 MBE 束源扩散炉, (b) 束源炉局部截面图

为了精确控制束流的开关时间, 实现超晶格等特殊材料的生长, 在每个努的森扩散炉坩埚的前端小口处都有一个挡板。

2.2.2 射频等离子体源 (O 源)

射频放电是在薄膜合成工艺和集成电路制备工艺中最常采用的一种放电类型。放电的频率一般在兆赫以上, 目前国际上常用的射频放电频率为 13.56MHz 。这种放电可以产生大体积的稳态等离子体。根据电源的耦合方式的不同, 射频放电可以分为电容耦合型和电感耦合型; 根据电极放置的位置, 又可以分为外电极式和内电极式, 外电极式又称无极式。对于外电极式放电来说, 电容耦合是将两环形电极以适当间隔匹配在放电管上, 或者把电极分别放置在圆筒形放电管的两侧。加在电极上的高频电场能透过陶瓷管壁使管内的气体放电形成等离子体。而电感耦合则用绕在放电管上的线圈代替电极, 借助于高频磁场在放电管中产生的涡流电场来电离气体。外电极放电的最大优点是避免了由电极的溅射而造成的污染, 可以产生均匀而纯净的等离子体。这对采用等离子体技术制备高纯度的薄膜

材料非常重要。在我们的射频等离子体源当中，就是采用了这种电感耦合式外电极放电模式。

该系统由高纯氧（纯度为 5 个 9）气瓶、双面抛光 1/4 英寸不锈钢气路管道、质量流量控制仪（Mass Flow Controller, MFC）和射频等离子体源（含射频信号发生器）几部分组成。图 2.3 为我们所使用的美国 SVT 公司生产的高生长速率 RF4.5ALO 型射频源（最高生长速率为 $5\mu\text{m/h}$ ）的内部构造图。

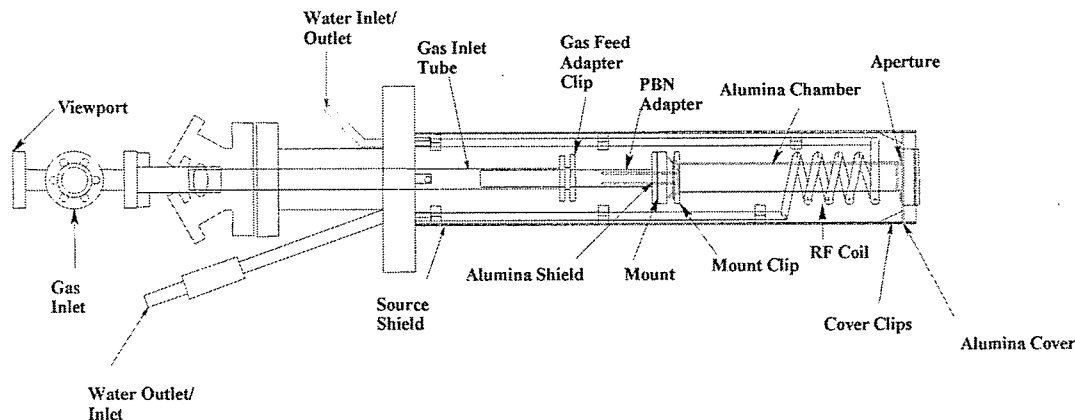


图 2.3 美国 SVT 公司 RF4.5ALO 型射频等离子体源结构示意图

氧射频等离子体源结构比较复杂，主要由射频等离子体电源（频率：13.56MHz）、偏转电压源、匹配箱、电感线圈、放电套管、点火装置、冷却水管和挡板等组成。

整个系统的主要工作目标是将射频信号发生器产生的射频功率（13.56MHz）无反射、无损耗地传递给放电管，用以产生原子含量尽可能高的等离子体活性基团。射频等离子体源工作时，为了达到最大的原子产生效率，需要平衡调节两个

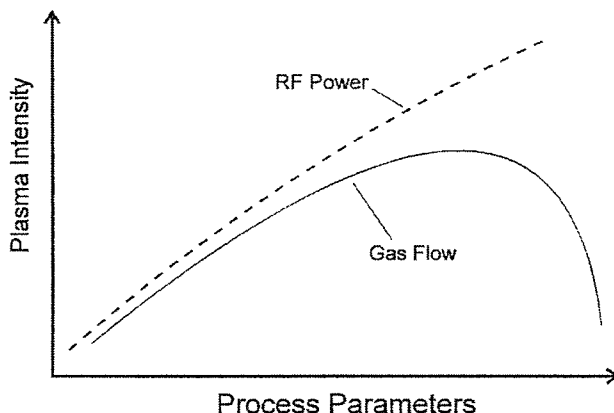


图 2.4 等离子体强度与作用参数的关系

主要的参数: 射频源的输出功率和工作气体的流量。一般来说, 活性原子在出射束中的含量会随着射频功率的增加而呈近乎线性的变化趋势, 但是它和气体流量的关系就很复杂, 基本上遵循的是图 2.4 所示的关系曲线。从图中我们可以看到, 在一定的输出功率条件下, 活性原子的含量会随着气体流量的增加而呈现先增加后衰减的趋势, 因此只有找到一个合适的气体流量值, 才能获得较高的原子输出效率。

2.2.3 反射式高能电子衍射仪 (RHEED) 系统[19, 20]

反射式高能电子衍射仪 (Reflection High-Energy Electron Diffraction) 是 MBE 系统中最重要原位分析和监控仪器, 在表面重构、表面相以及晶体生长过程中的细节研究中发挥重要作用。其结构简单, 主要由高能电子枪和荧光屏两部分组成。电子枪和荧光屏分别处在样品的两侧, 不影响束源炉的安装, 使实时监控成为可能。工作时, 高能电子枪发射 $10\sim 30\text{keV}$ 的电子束以小于 5° 的小角度掠入射到样品表面发生衍射, 因此具有很强的穿透能力的高能电子仅作用于表面 $2\sim 3$ 层原子, 使 RHEED 具有很高的表面灵敏度。它的最大的优点是可以方便的装入分子束外延装置, 用来对薄膜的生长过程进行原位的观测和研究。通过 CCD 摄像头, 可使 RHEED 衍射图象直接呈现在显示器上

RHEED 的工作原理可用图 2.5 所示的厄华德球 (Ewald sphere) 图解法来说明。厄华德球图解法是高能电子衍射遵循的布拉格定律的几何表达形式。晶体倒空间结构和厄华德球 (Ewald sphere) 的交点满足布拉格衍射条件。厄华德球的半径 R 由入射电子束的波矢 K_0 ($1/\lambda$, λ 为入射电子的德布洛意波长) 决定, 由于入射电子能量高, 波长短, 相应的厄华德球的半径 R 非常大。由于电子束仅作用于靠近表面的几层原子, 这样就使得倒易点在垂直于样品表面的方向上拉长形成倒易杆 (reciprocal lattice rods)。倒易杆之间的间距为倒格矢矢量, 连接球心和倒易杆与球面的一个交点就可以得到出射电子束的波矢 K_i ($1/\lambda$), 显然 K_0 和 K_i 两者振幅相同, 且仅差一个倒格矢, 即满足衍射条件 $\Delta K = G$ 。所以厄华德球面和倒易杆的交点决定了出射波矢的方向。每一个很长的有一定横向尺寸的倒易杆和厄华德球相交, 形成衍射条纹。表面结构的衍射图案多为条纹状, 如图 2.5 (a)。所以 RHEED 图案实际上是表面附近几层原子的倒空间结构在某一方向的反映。

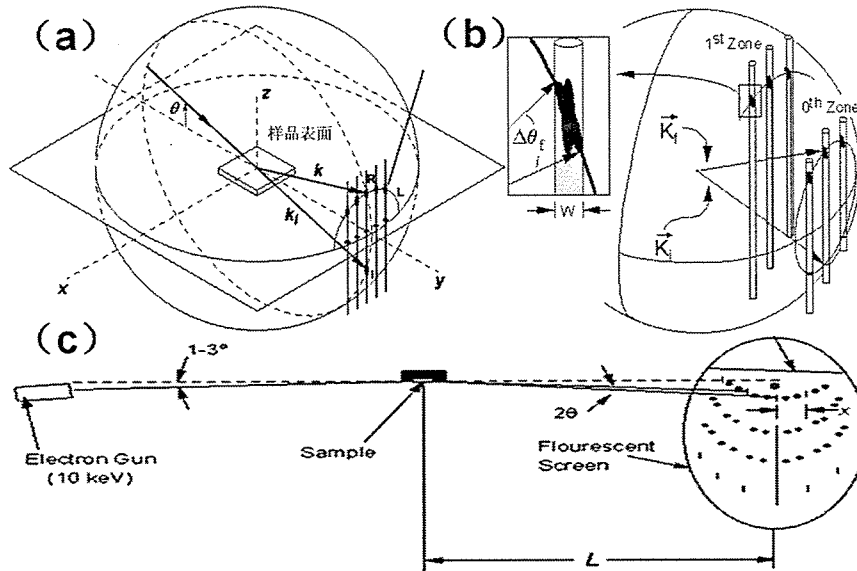
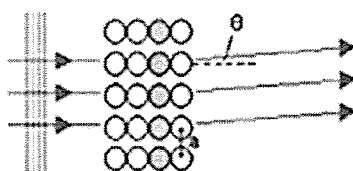


图 2.5 (a) 电子束同表面有序原子结构作用示意图；(b) 倒空间衍射示意图；(c) 衍射过程示意图

图 2.6 给出了电子束的晶格衍射示意图， θ 为衍射角，可以看出，表面原子的周期性排布就类似光学衍射中的光栅。通过对衍射图案的分析，可以得出垂直于入射束方向上的周期结构。按照衍射理论，(00) 束应取镜面反射方向，如 K_i ，由于厄华德球半径很大，和球面相交的除 (00) 杆外，还有 (01)、(0 $\bar{1}$) 杆，(02)、(0 $\bar{2}$) 杆，这些杆将形成相应的衍射条纹。若已知样品至荧光屏距离为 L ，衍射条纹之间的距离为 S ，则



$$\because \operatorname{tg} \theta = \frac{|a_1^*|}{1/\lambda} = \frac{S}{L} \quad \therefore |a_1^*| = \frac{S}{L\lambda}$$

图 2.6 晶格衍射示意图

如果保持晶面法线的方向不变，绕法线转动晶体一定角度，就可以测出 $|a_1^*|$ 的大小，从而确定晶面单元网格的形状和大小，获得不同晶向上的结构信息。因此，通过对 RHEED 图的简单分析，就可以得到很多关于表面的信息，如：表面重构、原胞大小、形状、表面对称性等。

RHEED 由于采用掠入射，所以对表面有很高的灵敏度，而恰恰是这一点使得 RHEED 不仅用来观测表面的结构，也可以用于实时监控薄膜的原子层状生长，应用于分子束外延生长过程中，这也是这项技术最重要、最广泛的应用。在晶体

生长过程中, RHEED 图案可以很好的反映出晶体的层状生长模式, 即可以观察到 RHEED 图中衍射条纹强度的周期性振荡。如图 2.7 所示, 左边的 θ 为覆盖度,

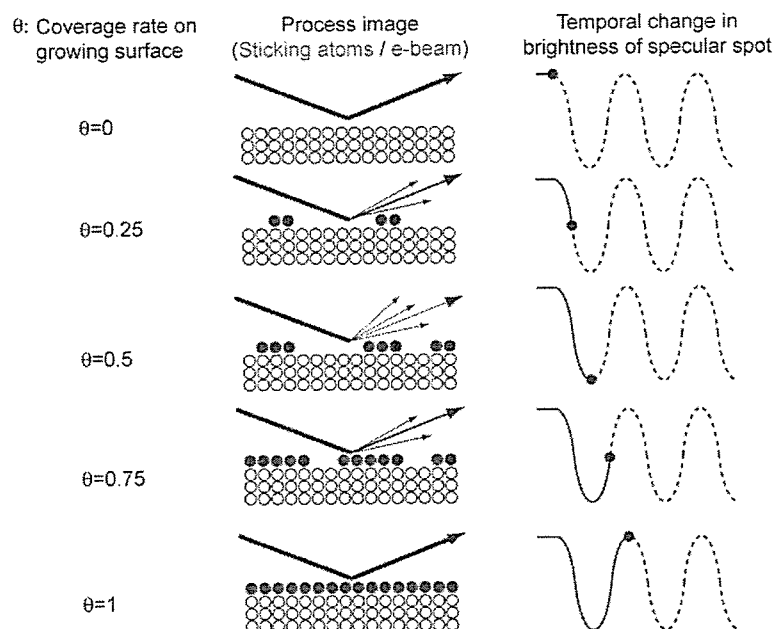


图 2.7 RHEED 强度振荡峰随沉积原子的覆盖度的变化情况

中间为二维层状生长不同阶段的示意图, 右边为衍射条纹的强度随时间的变化, 即条纹强度和覆盖度 θ 的关系。图中的圆点所示的强度对应着左边给出的覆盖度 θ 。可以看出, θ 为 0 时, 由于表面是完整有序的一层, 所以 RHEED 条纹的强度在最大; 随着晶体生长的进行, 表面出现零星的小岛, 表面的平整、有序被破坏, 强度降低; 当 $\theta=0.5\text{ML}$ 时, 强度达到最低。继续生长, 小岛逐渐形成大岛, 新一层的表面逐渐形成, 有序度增加, 强度也随之增加, 待新的表面完全长成, 强度重又回到最高峰。所以, 在层状生长模式下 RHEED 衍射条纹强度随时间周期性振荡的基础上, 可由振荡周期推算出晶体生长的速率, 不仅如此, 生长中晶体表面的粗糙程度也同时反映到 RHEED 图案上。因此 RHEED 成为 MBE 外延生长中不可缺少的监控手段之一。不过值得注意的是, 并不是所有的层状生长都能观测到 RHEED 的强度振荡, 如果不是 Step-flow 的生长模式, RHEED 强度是很难看到变化的。

2.3 器件制备工艺

从生长出高质量的半导体到最终制备出能够应用的器件, 需要复杂的器件制

备工艺。以最为成熟的硅工艺为例，在 p 型硅衬底上制备一个 pn 结二极管通常需要以下流程[21]：

氧化：热生长一层氧化层作为扩散的掩蔽层。

光刻：在氧化层上做出图形并刻蚀出待扩散的窗口。

扩散：在未被氧化层保护的区域进行磷的预沉积和再分布，形成 n+-p 结。

电极沉积：在样品表面沉积金属电极。

光刻：刻蚀掉扩散层以外的金属电极区域。

上述工艺为制备一个简单 pn 结二极管的主要工艺过程，实际的生产步骤要更加复杂，为了优化器件性能，需加入某些工艺，比如清洗，磷沉积的氧气氛围，金属电极的退火处理，器件的背电极沉积，引线，封装等。

本论文所讨论的器件制备为原理性器件，主要涉及光刻、电极沉积、刻蚀、引线等工艺。用到微纳加工技术和相关设备。接下对其进行简单介绍。

2.3.1 光刻技术[22]

光刻技术是利用光线将掩模板上的图形转移到衬底表面光致抗蚀剂薄膜上的一种工艺。光线透过掩模对光致刻蚀剂层进行选择曝光，由于刻蚀剂层的已曝光部分和未曝光部分在显影液中的溶解速度不同，经过显影后，衬底上就形成了预期的光致刻蚀剂图形，以便进行下一步的刻蚀或溶脱等。一般的光刻工艺如图 2.8 所示流程（以正性光刻胶为例）。

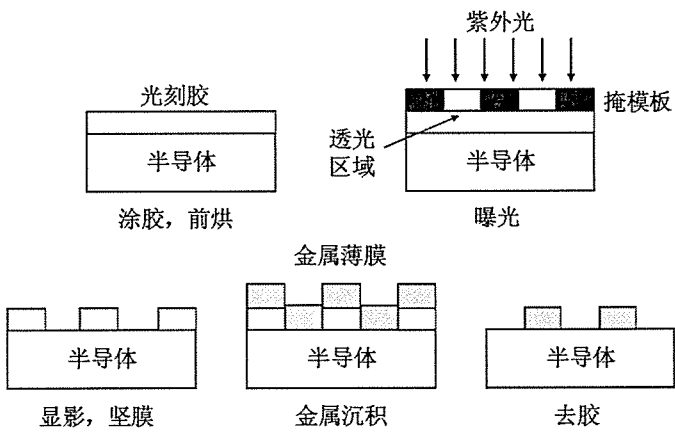


图 2.8 光刻工艺流程

光刻技术所用的光线通常指紫外光,掩模板通常是在透明的石英或玻璃板上按照设计的图形沉积一层铬膜而成的,铬膜对于紫外光是不透明的,因此掩模板上透明和不透明的区域就形成了将要转移到光致刻蚀剂薄膜上的图形。光致刻蚀剂又称为光刻胶,是光刻工艺中用于图形转移的一种临时材料,分为正性光刻胶和负性光刻胶。正胶曝光后可溶入显影液,而负胶未曝光时可溶,曝光后不溶于显影液。可根据不同制备过程选择使用光刻胶。

电子束曝光技术是利用电子束的扫描将有机聚合物加工成精细掩模图形的工艺技术。其目的和方法与普通紫外光刻技术一样,只是电子束曝光技术中所采用的电子束抗蚀剂对电子束比较敏感,受电子束辐照后,物理和化学性能发生变化,在一定的显影液中表现出良溶(正性电子束抗蚀剂)和非良溶(负性电子束抗蚀剂)特性,从而形成所需图形。

下面分别对紫外曝光和电子束曝光设备和原理进行简单介绍。

2.3.1.1 紫外曝光技术

紫外曝光的原理很简单,光源发出的紫外光透过掩模板,将掩模板上的图形复制到衬底表面,使得涂覆在衬底表面的光刻胶层按照掩模板上的图形感光。经过后续的显影和定影工序后,即可得到由光刻胶形成的图形。我们所用的是德国生产的 Karl Suss MA6 紫外曝光设备(Submicron Ultraviolet Mask Aligner),如图 2.9 所示,右图为曝光中所用到的掩模板的照片(叉指形状)。紫外光由设备中的汞灯提供,波长为 365nm,曝光的最小线宽为 0.5 微米。MA6 为接触式曝光系统,掩模板的铬膜朝向晶面一侧,被置于掩模板支承架上,涂覆光刻胶的晶片被

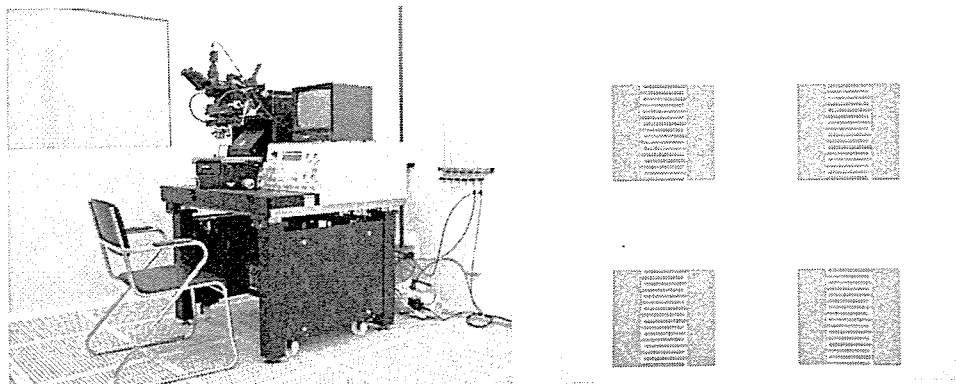


图 2.9 Karl Suss MA6 紫外曝光系统和掩模板叉指图形

安放在晶片台上，通过调整晶片台，使掩模板上的图形放在晶片的某个位置上，然后使晶片台继续上升，掩模板与晶片表面的光刻胶直接接触，曝光时紫外光透过掩模板的透明区，使图形转移到光刻胶上。如果需要多次曝光，还要在掩模板与晶片接触前将掩模板图形和晶片上已有的图形用显微镜对准，然后再使其接触并曝光，这种方法叫做套刻。

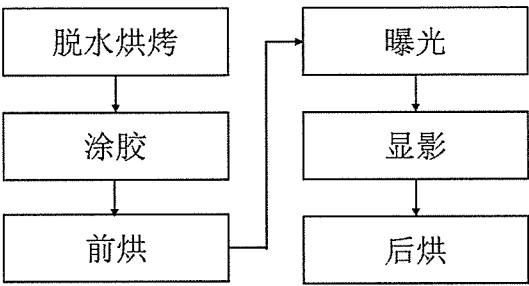


图 2.10 紫外曝光工艺流程图

图 2.10 给出了紫外曝光工艺的典型流程图。样品清洗后，一般在干燥氮气氛中以 $150^{\circ}\text{C}\sim 200^{\circ}\text{C}$ 进行烘烤去表面吸附的水分，然后进行旋转涂胶，转速可在 $2000\sim 6000\text{ rpm}$ 调节。涂胶后，根据所选用的光刻胶的种类选择合适的温度和时间进行前烘，目的是去除光刻胶中的溶剂并增强光刻胶与基片的附着力。接下来进行紫外曝光，主要是结合光强参数确定曝光时间，过曝光或欠曝光都会影响图形质量。显影时间也要参考之前的曝光时间确定。显影后可进行后烘，也叫做坚膜，使光刻胶图形更坚固不易变形。

接触式光刻机在曝光时，掩模板与晶片保持紧密接触的状态，理论上不会存在衍射效应的影响，可以得到极高的分辨率。但是由于光刻胶有一定厚度，掩模板和晶片也不可能完全平整，以及间隙中进入空气或其他气体等原因，分辨率会受到一定的影响。而且这种接触过程会对光刻胶造成一定程度的损伤，掩模板也会被磨损，沾污上光刻胶或其他颗粒污染物。

2.3.1.2 电子束曝光技术

我们所使用的电子束曝光（Electron Beam Lithography, EBL）设备是产自德国的 Raith 150，其外观如图 2.11 所示[22]。电子束曝光系统主要包括：1、电子光学部分，用于形成和控制电子束，是电子束曝光系统的核心，由电子枪、透镜系统、束闸、偏转系统等组成；2、工件台系统，用于样品进出样品室，以及样

品在室内的精确移动; 3、真空系统, 用于实现和保持样品室及电子枪的真空; 4、图形发生器及控制电路, 作用是根据计算机的命令对电子束进行控制; 5、电力供应系统; 6、计算机控制系统。

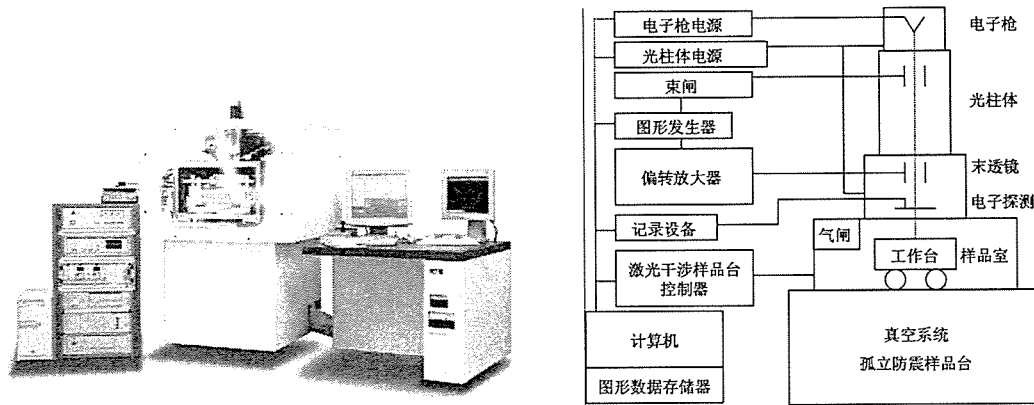


图 2.11 Raith 150 电子束曝光设备和系统方框图[22]

制作抗蚀剂图形的工艺与紫外曝光基本相同, 可参照图 2.10 的流程。

电子束曝光的主要特点是: 1、具有非常高的分辨率, 几乎接近原子水平; 2、技术灵活, 可以在不同种材料上实现各种尺寸及数量的曝光; 3、同光学曝光相比, 速度较慢; 4、设备昂贵, 使用和维护费用较高。

2.3.2 磁控溅射镀膜技术

磁控溅射 (Magnetron Sputtering) 技术是工业生产和科研等各个领域所广泛应用的镀膜技术。1852 年 Grove 首次描述溅射这种物理现象, 20 世纪 40 年代溅射作为一种沉积镀膜方法开始得到应用和发展, 60 年代后期随着半导体工业的迅速崛起, 这种技术在集成电路生产工艺中, 用于沉积集成电路中晶体管的金属电极层, 才真正得以普及和广泛的应用[23]。

磁控溅射的原理: 磁控溅射系统在阴极靶材的背后放置 100~1000 高斯的强力磁铁, 真空室充入 0.1~10Pa 的氩气作为气体放电的载体。由于高频射频信号的作用, 使得大部分的电子在半个周期内没有足够的时间移动至正电极, 因此这些电子将会在电极间作振荡, 并与气体分子产生碰撞。氩离子在电场的作用下加速轰击靶材, 溅射出大量的靶材原子, 呈中性的靶原子 (或分子) 沉积在基片上成膜。二次电子在加速飞向基片的过程中受到磁场洛伦兹磁力的影响, 被束缚在靠近靶面的等离子体区域内, 该区域内等离子体密度很高, 二次电子在磁场的作用

下围绕靶面作圆周运动，该电子的运动路径很长，在运动过程中不断的与氩原子发生碰撞电离出大量的氩离子轰击靶材，经过多次碰撞后电子的能量逐渐降低，摆脱磁力线的束缚，远离靶材，最终沉积在基片上。磁控溅射就是以磁场束缚和延长电子的运动路径，改变电子的运动方向，提高工作气体的电离率和有效利用电子的能量。图 2.12 为磁控溅射原理图[23]。

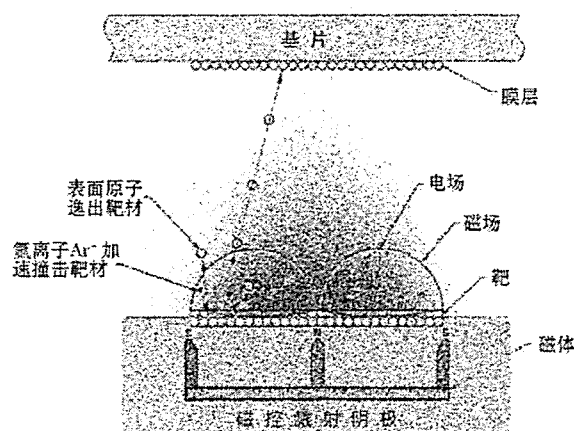


图 2.12 磁控溅射原理图[23]

与其它离子镀技术相比，磁控溅射技术具有以下优点：工作参数动态调节范围广，镀膜沉积速度和厚度可控；磁控靶几何形状不受限制，镀膜均匀性好；膜层不存在液滴颗粒；几乎所有金属、合金和陶瓷材料都可以制成靶材。由于其设备简单，成本较低，镀膜速度快等特点，适合大批量、高效率的工业生产。

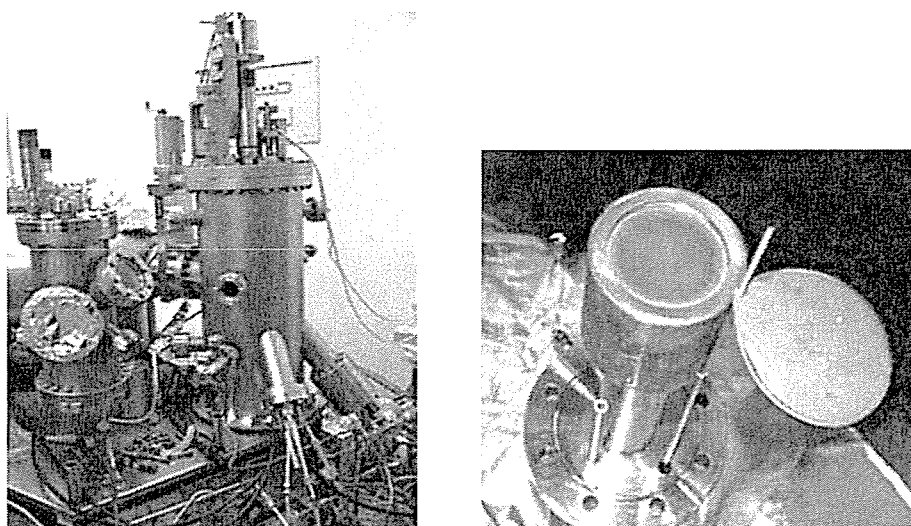


图 2.13 磁控溅射设备和溅射靶

图 2.13 为我们所使用的磁控溅射设备，溅射室由 MBE 的准备室改造而成，可同时安装两台溅射靶，腔体与 MBE 的传样室相连并用闸板阀隔开，可实现将 MBE 生长后的薄膜直接在超高真空环境下导入溅射室镀膜的工艺。此溅射室的样品台可加热到 600°C ，用来给样品热处理，高温溅射或后退火；在腔体内壁装有冷阱，可通液氮冷却，用来实现低温沉积并减少腔壁中杂质的脱附；射频电源最高可提供 500W 的射频信号，可溅射 Ti、Au、Al、Ni、Ag、Ir、 SiO_2 等多种材料。

2.3.3 反应离子刻蚀技术

反应离子刻蚀（Reactive ion etching, RIE）技术通过气体分子的辉光放电产生活性离子，并对衬底进行物理轰击和化学反应双重作用刻蚀。其设备通常由一个真空室、电力供应系统、冷却系统、气体管路等构成。真空室中的样品台与接地的腔壁隔离。我们所使用的设备如图 2.14 所示。

刻蚀气体通入真空室后，通过控制流量和真空泵前的阀门来控制腔内的气压。刻蚀过程如下：首先交变电磁场使得用于刻蚀的气体辉光放电，电子在腔内做竖直方向的上下振荡，碰撞到接地的腔壁后导出，而碰撞到样品台的电子积累并与腔壁产生电势差，通常为几十到几百伏特。在电场的作用下，被电离的带正电的气体离子向样品台加速并轰击样品，同时与样品需要刻蚀的材料发生化学反

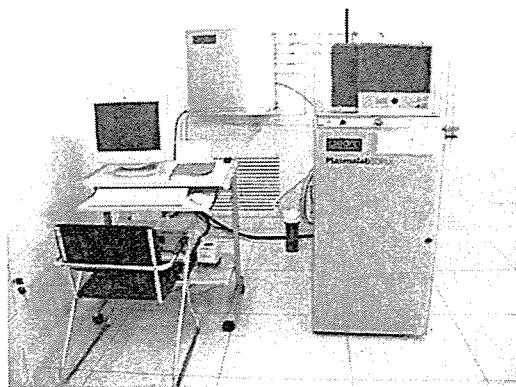


图 2.14 PlasmaLab 80 Plus 反应离子刻蚀系统

应生成可挥发性气体被抽走，完成刻蚀过程。刻蚀参数通常为气体流量、气压、射频功率。其刻蚀过程与溅射相似，但是同时具有溅射刻蚀和等离子体刻蚀的特点。

2.3.4 超声压焊引线技术[24]

超声压焊引线（Ultrasonic Wire Bonder）技术是指在常温环境下，通过超声振动和劈刀压力的作用，将引线（一般是铝丝）键合到芯片焊盘和基板上的方法[25]。超声压焊引线技术的研究始于 20 世纪 70 年代末，一般认为键合强度形成过程有以下几个阶段：1、在劈刀压力作用下，被键合的两种材料（引线与基板

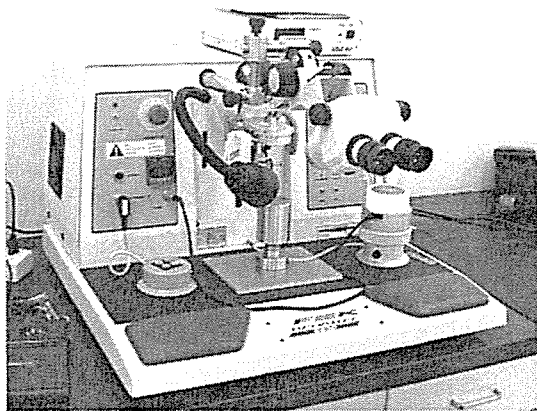


图 2.15 F&K5430 超声压焊引线仪

或芯片焊盘）接触在一起并产生最初的变形，此时由于接触面存在氧化层，二者不会产生连接强度；2、超声振动能量经换能器和劈刀传递到键合界面，以平行振动的方式作用在键合面上，将接触面的氧化层去除，同时，引线吸收超声能量后软化，在劈刀压力作用下变形并在接触面周边产生微小键合点；3、进一步的超声振动能量使引线产生塑性变形，在劈刀压力作用下使接触面积增大、微键合点数量增多、键合的深度增加，由此产生键合强度。

图 2.15 所示为我们所使用的 F&K5430 超声压焊引线仪。可调整的关键参数为压焊力度、超声功率和焊接时间。

2.4 薄膜和器件表征技术介绍

2.4.1 原子力显微技术

原子力显微术（Atomic Force Microscopy, AFM）是由 IBM 公司的 Binnig 与史丹佛大学的 Quate 于一九八五年所发明的，其目的是为了使得非导体也可以采用扫描探针显微镜（SPM）进行观测。原子力显微镜是一种可用来研究包括绝缘