

紫外波段 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 介质膜分布式布拉格 反射镜的制备与研究*

李志成¹⁾ 刘斌^{1)†} 张荣¹⁾ 张墨¹⁾ 陶涛¹⁾ 谢自力¹⁾ 陈鹏¹⁾ 江若璿¹⁾
郑有焯¹⁾ 姬小利²⁾

1) (南京大学电子科学与工程学院, 固体微结构物理国家重点实验室, 江苏省光电信息功能材料重点实验室, 南京 210093)

2) (中国科学院半导体研究所, 半导体照明研发中心, 北京 100083)

(2011年7月9日收到; 2011年12月12日收到修改稿)

采用光学传递矩阵方法设计了紫外波段 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 介质膜分布式布拉格反射镜, 并利用等离子体增强化学气相沉积技术在蓝宝石 (0001) 衬底上制备了 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 介质膜分布式布拉格反射镜. 光反射测试表明, 样品反射谱的峰值波长仅与理论模拟谱线相差 10 nm, 并随着反射镜周期数的增加而蓝移. 由于 SiO_2 与 Si_3N_4 具有相对较大的折射率比, 因而制备的周期数为 13 的样品反射谱的峰值反射率就已大于 99%. 样品反射谱的中心波长为 333 nm, 谱峰的半高宽为 58 nm. 样品截面的扫描电子显微镜和表面的原子力显微镜测量结果表明, 样品反射谱的中心波长蓝移是由于子层的层厚和界面粗糙度的变化引起的. X 射线反射谱表明, 子层界面过渡层对于反射率的影响较小, 并且 SiO_2 膜的质量比 Si_3N_4 差, 也是造成反射率低于理论值的原因之一.

关键词: 介质膜分布式布拉格反射镜, 传递矩阵方法, X 射线反射

PACS: 78.67.Pt, 68.37.Yz, 81.15.Gh

1 引言

分布式布拉格反射镜 (DBR) 作为垂直腔面发射激光器、共振腔发光二极管和共振增强型探测器的重要组成部分引起了人们的广泛兴趣. 将光电子器件的有源区置入一个两端由 DBR 构成的法布里 - 珀罗光学谐振腔, 达到波长选择的目的, 由于光在腔内多次反射, 可以得到高量子效率、高速的探测器^[1,2]. 近年来, GaN 基的紫外波段光电器件的研究引起了人们的广泛关注, 许多研究小组开展了紫外波段 DBR 的研究^[3,4]. 由于 GaN 基光电器件的有源区是需要生长在底镜上的, 而在晶格失配的底镜上生长 GaN 基有源层是非常困难的, 因此底镜一般都选取 GaN 基 DBR^[1,5,6].

对于紫外波段 GaN 基 DBR 结构, 由于高 Al 组分的 AlGaIn 生长比较困难, 再加上晶格失配和热失配引起的应力问题, 紫外波段 GaN 基 DBR 的制备一直没有太大的进展, 直到 Mitrofanov 等^[7] 的工作才有所突破. 他们制备了 25 周期的 AlGaIn/AlGaIn DBR, 在波长 $\lambda = 347$ nm 处反射率达到 99% 以上, 高反区宽度为 26 nm. Feltn 等^[3] 制备了 35 周期的 AlGaIn/AlGaIn DBR, 在 $\lambda = 347$ nm 处反射率超过 99%, 高反区宽度为 20 nm. Ji 等^[8,9] 发现随着 DBR 中 AlGaIn 的 Al 组分增加, Al 组分的推拉效应更加明显, 形成 Al 组分渐变的 AlGaIn 层, 从而影响 DBR 的光学特性^[10]. 由于顶镜的选择一般是任意的, 因此相比于 GaN 基 DBR, $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 介质膜分布式布拉格反射镜 (DDBR) 具有较宽的高

* 国家重点基础研究发展计划 (批准号: 2011CB301900)、国家自然科学基金 (批准号: 60990311, 60906025, 60936004, 10904100, 61176063)、江苏省高等学校自然科学研究基金 (批准号: BK2010385, BK2010178)、霍英东教育基金 (批准号: 122028)、中央高等学校基本科研基金 (批准号: 1105021008) 和高等学校博士学科点专项科研基金 (批准号: 20090091120020) 资助的课题.

† E-mail: bliu@nju.edu.cn

反射区、较少的层数即可达到较高的反射率、较窄的自发发射光谱以及制备简单、成本低等优点,非常适合制作光学谐振腔的顶镜. Stephens 等^[11]制备了 9 周期的可见光波段 SiO₂/Si₃N₄ DBR, 达到了 96% 的反射率, 中心波长为 563 nm, 高反射区宽度大于 80 nm. Feltn 等^[12]制备了 13 周期的 SiO₂/Si₃N₄ DBR, 中心波长为 422 nm, 反射率高于 99%, 并将其应用于垂直腔面发射激光器上. 本文利用传输矩阵方法设计了紫外波段 SiO₂/Si₃N₄ 的 DDBR 结构, 并利用等离子体增强化学气相沉积 (PECVD) 技术在蓝宝石衬底上生长了 DDBR 结构, 反射谱的中心波长为 330 nm.

2 DDBR 的设计与生长

理想情况下, DBR 的设计主要有折射率和层厚两个物理参数, 其中 SiO₂ 的折射率为 1.46, Si₃N₄ 的折射率为 2.05^[13]. DBR 的设计理论基于光学传递矩阵方法, 该方法在文献 [14] 中已有详细阐述. 对于一个理想的 DBR, 多层膜的传输矩阵 M 可表示为^[14]

$$M = \left\{ \begin{array}{c} \left[\begin{array}{cc} \cos \delta_L & (i \sin \delta_L) / n_L \\ in_L \sin \delta_L & \cos \delta_L \end{array} \right] \\ \left[\begin{array}{cc} \cos \delta_H & (i \sin \delta_H) / n_H \\ in_H \sin \delta_H & \cos \delta_H \end{array} \right] \end{array} \right\}^T. \quad (1)$$

这里, n_H 和 n_L 分别为两种不同介质中的高折射率和低折射率, T 为 DBR 的周期数,

$$\begin{aligned} \delta_L &= \frac{2\pi n_L d_L}{\lambda_0}, \\ \delta_H &= \frac{2\pi n_H d_H}{\lambda_0}, \\ d_H &= \frac{\lambda_0}{4n_H}, \\ d_L &= \frac{\lambda_0}{4n_L}, \end{aligned}$$

其中 λ_0 为入射光的波长.

中心反射率 $R(T)$ 可以由下式表示^[14]:

$$R(T) = \left[\frac{1 - \frac{n_o}{n_i} \left(\frac{n_H}{n_L} \right)^{2T}}{1 + \frac{n_o}{n_i} \left(\frac{n_H}{n_L} \right)^{2T}} \right]^2, \quad (2)$$

其中, n_i 和 n_o 分别为入射介质和出射介质的折射率. 设计的中心波长为 330 nm, 计算可得 SiO₂ 的厚度为 56.5 nm, Si₃N₄ 的厚度为 40.2 nm. 根据 (1) 式, 理论模拟的反射率与 DDBR 周期数的关系如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 要达到 99% 以上的反射率, 至少需要生长 9 对半 SiO₂/Si₃N₄, 即共 19 层材料.

DDBR 结构生长在蓝宝石 (0001) 衬底上. 首先, 依次在丙酮和酒精溶液中超声清洗蓝宝石衬底. 之后再用去离子水清洗衬底, 并用氮气枪吹干蓝宝石片, 放入 PECVD 反应腔中. 实验中, 分别由 SiH₄ (5%) 和 N₂ 的混合气体作为 Si 源, N₂ 作为 N 源生长 Si₃N₄; 用 N₂O 作为 O 源生长 SiO₂. 两种材料的生长条件如表 1 所列.

表 1 DDBR 中 Si₃N₄ 和 SiO₂ 的生长条件

生长材料	Si ₃ N ₄	SiO ₂
SiH ₄ 和 N ₂ 混合气体流量/cm ³ ·min ⁻¹	25	170
N ₂ 流量/cm ³ ·min ⁻¹	900	0
N ₂ O 流量/cm ³ ·min ⁻¹	0	710
反应腔气压/Pa	80	133
射频功率/W	15	20
反应腔温度/°C	300	300

由于 DBR 设计要求, 起始层和终止层均需高折射率材料, 因此先在蓝宝石上生长 Si₃N₄, 然后交替生长 SiO₂/Si₃N₄, 最后一层仍然是 Si₃N₄ 材料. 为此, 实验共制备了 4 个样品, 分别命名为样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D, 生长条件除了 DDBR 周期数不同之外, 其余生长条件 (见表 1) 完全相同. 样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 的周期数分别为 8, 9, 11 和 13. 利用 Varian 公司生产的 UV5000 型紫外 - 可见分光光度计对样品反射光谱进行了表征, 利用 JEOL 公司生产的扫描电子显微镜 (SEM) 和 DI 公司生产的原子力显微镜 (AFM) 观察了 DDBR 结构的界面和表面形貌, 并采用 PANalytical 公司生产的高分辨 X 射线反射谱 (XRR) 仪研究了 DDBR 的周期结构和界面性质.

3 DDBR 的表征及讨论

图 2 示出了样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 通过紫外-可见分光光度计测量得到的反射光谱, 所有数据均经过标准铝镜反射光谱测量数据的校准.

实测曲线中, 样品 A、样品 B、样品 C 和样品 D 反射光谱的中心波长分别为 342, 337, 335 和 333 nm, 谱峰的半高宽分别为 69, 60, 61 和 58 nm, 峰值反射率分别为 92.6%, 95.3%, 96.4%和 99.5%. 理论计算所得 9 对 DDBR 反射光谱的中心波长为 330 nm, 谱峰半高宽约为 78 nm, 峰值反射率大于 99%. 可以看出, 随着周期数的增加, 峰值反射率逐渐增加, 与理论计算结果 (图 1) 相符. 实测反射光谱的谱峰半高宽随着 DDBR 周期数的增加而逐渐减小, 并逐渐趋近于 56 nm 左右, 而理论计算表明半高宽逐渐趋近于 78 nm. 实验中, 如果要使反射率达到 99%以上, 至少需要制备 13 对 DDBR, 与 III 族氮化物基 DBR 比较 [3,7], 所需的周期数减少了 10—20, 谱峰的半高宽也增加了 1 到 2 倍. 此外, 较之于制备 III 族氮化物基 DBR 所需的金属有机物化学气相沉积技术, 制备 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 所需的 PECVD 技术工艺更简单, 成本更低. 另一方面, 从不同周期数的 DDBR 反射光谱中可以观察到, 随着 DDBR 周期数的增加, 中心波长发生了蓝移. 在材料折射率 n 一定的条件下, 根据 (1) 式的计算结果可知, 中心波长的位置与层厚是直接相关的, 即层厚越小, 中心波长越短. 所以, 中心波长的蓝移表明, 随着周期数的增加, 层厚逐渐减小, 这一结果得到了 SEM 测量结果的验证.

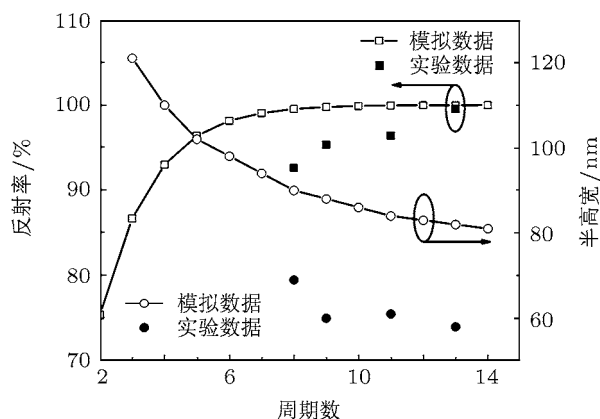


图 1 反射率和反射峰半高宽与 DDBR 周期数的关系

图 3 所示为样品 D 的表面 AFM 照片, 从图中计算得出的表面均方根粗糙度为 4.417 nm. 采用同样方法计算得到样品 A 和样品 C 的表面均方根粗糙度分别为 3.887 和 4.311 nm. 结果表明, 样品的粗糙度随着 DDBR 的周期数的增加而增加. 图 4 给出了样品 C 的截面 SEM 照片, 较浅的是 SiO_2 层, 较深的是 Si_3N_4 层. 从图 4 可以清楚地观察到交替生长的 DDBR 层状结构, 周期数为 11, 最上面一层和

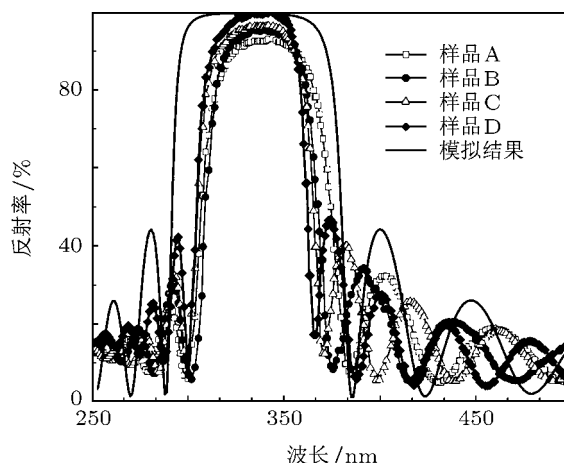


图 2 不同周期数的 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ DDBR 反射光谱

最下面一层均为 Si_3N_4 层, 衬底为蓝宝石. 由 SEM 照片可以测得样品总厚度约为 1020 nm, 而设计样品总厚度为 1101.5 nm, 所以实际生长的样品厚度要小于设计值. 由此可知, 随着周期数的增加, 表面粗糙度不断增加, 材料的生长速率降低, 即在相同的生长条件下, 每一层 SiO_2 或 Si_3N_4 的厚度会随着周期数的增加而减小. 这就是造成 DDBR 反射光谱中心波长蓝移的原因.

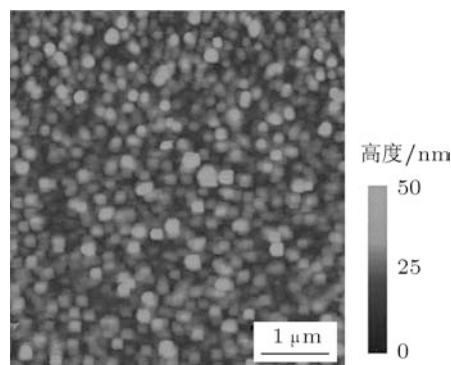


图 3 样品 D 的表面 AFM 照片

为了进一步研究 DDBR 界面的性质, 我们利用 XRR 对 DDBR 样品进行了表征. XRR 不仅可以得到关于层厚和材料成分的信息, 而且对于界面粗糙度和平整度非常敏感. 一般情况下, XRR 对 0.1 nm 左右的粗糙度变化都可以分辨 [15]. 对于一个理想的界面, 如果掠入射角度为 ϕ , 那么由 Fresnel 公式可得反射率 R_F 为

$$R_F = \left(\frac{\sin \phi - \sqrt{n^2 - \cos^2 \phi}}{\sin \phi + \sqrt{n^2 - \cos^2 \phi}} \right)^2, \quad (3)$$

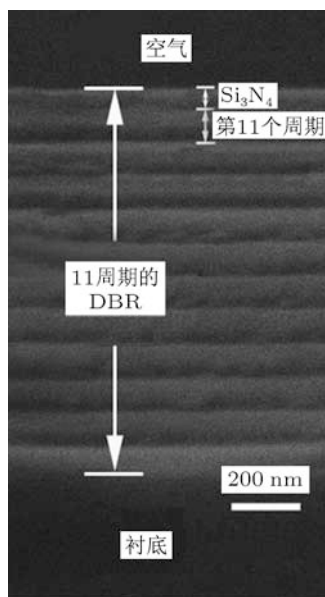


图4 样品C的截面 SEM 照片

其中 n 为介质折射率. 对于 X 射线而言, 一般材料的折射率 n 通常小于 1,

$$n = 1 - \delta - i\beta, \quad (4)$$

其中, δ 与介质材料的组成和密度有关, β 与 X 射线的波长有关. 如果界面是粗糙的, 则 X 射线的反射率 R 须由 R_F 乘以一个 Debye-Waller 因子 $\exp(\sigma^2 K_{\perp} K'_{\perp})$ ^[16,17], 即

$$R = R_F \exp(\sigma^2 K_{\perp} K'_{\perp}), \quad (5)$$

其中 σ 为均方根粗糙度, K_{\perp} 和 K'_{\perp} 分别为界面上、下两面内垂直于界面的波矢量.

由 XRR 可以获得材料的密度、厚度和粗糙度的信息, 但是不能由 XRR 直接得到这些参数值, 必须通过拟合, 并根据最佳的拟合结果才能确定材料的一系列参数值. 对于单层膜的 X 射线小角

反射, Parrat^[18] 已做过介绍; 对于多层膜的 X 射线小角反射, 相关研究组已经对 XRR 的拟合方法做过系统的研究^[19,20]. 我们利用 PANalytical X'Pert Reflectivity 软件进行图谱分析和拟合. 图 5 所示为样品 B 的 XRR, 包括实验测量值和最佳的拟合结果. 拟合时, 我们采用的是各层独立变化的参数, 并不是同一材料的所有层数均采用相同的参数. 另外, 衬底材料选用蓝宝石, 厚度为 430 μm . 最佳拟合得到的样品参数如表 2 所列.

表 2 XRR 最佳拟合得到的样品参数

	密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	厚度/nm
SiO_2	1.84 ± 0.34	55.5 ± 2.4
Si_3N_4	3.73 ± 0.67	42.5 ± 2.9

表 2 的数据中, “ \pm ” 号之前的数据是统计平均值, “ \pm ” 号之后的数据是标准差, 即方差的算术平方根. 除了表 2 列出的密度和厚度外, 拟合所得的样品参数中还有粗糙度值. 在最佳拟合结果中, 由衬底到表面的每一层材料 (包括 SiO_2 和 Si_3N_4) 都存在一定的粗糙度, 但是除了第 2 层、第 3 层、第 6 层有大于 0.1 nm 的粗糙度之外, 第 1 到第 9 层的其余各层粗糙度均小于 0.05 nm. 而第 10 层到第 19 层, 也就是表面 5 周期之内, 均有大于 0.7 nm 的粗糙度, 甚至有若干纳米的粗糙度. 值得一提的是, XRR 只对表面的几层比较敏感, 根据文献 [21] 报道, X 射线只影响到从表面向下的 8 个周期超晶格结构. 在本实验中可以看出, X 射线对表面的 5 个周期比较敏感. 在最佳拟合结果中, 表面几层的粗糙度都在 2.5 nm 左右, 而最大粗糙度达到了 5 nm 左右, 与 AFM 测量结果比较接近.

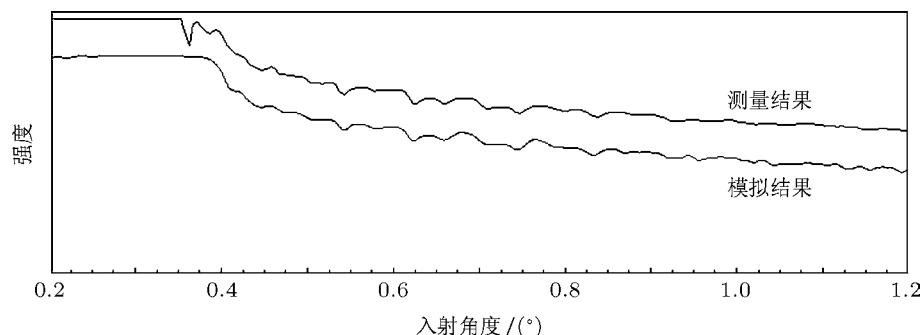


图5 样品B的XRR及拟合结果

XRR 的结果与材料密度有关, 因此 XRR 结果并不能分辨是粗糙度的影响还是界面过渡层的影响, 所有的影响均表现在拟合结果的粗糙度中 [22]. 但是, AFM 所得的 DDBR 粗糙度值和拟合所得的粗糙度值非常接近, 相差不到 1 nm, 由此可知, 样品的界面过渡层对于反射光谱的影响很小, 主要影响来自于粗糙度. 根据文献 [11] 报道, $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ 的界面过渡层层厚在 1—2 nm 左右, 与本文的实验结果相符. 另外, 最佳拟合结果中 SiO_2 密度为 $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 左右, XRR 结果同时说明 SiO_2 膜的质量比 Si_3N_4 差. 这可能是造成 DDBR 反射率低于理论值的原因之一.

4 结论

设计并制备了紫外波段的 $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ DDBR 结构, 并从理论和实验上对 DDBR 结构进行了研究. 结果表明, 反射谱的峰值波长与设计值略有偏差且随着周期数的增加而蓝移, 反射率略低于理论值. SEM 照片和 AFM 照片表明, 反射谱峰值波长的偏差和蓝移是由层厚变化引起的, 而反射率低于理论值是由于表面粗糙度引起的. 另外, 层厚随着周期数的增加而减小也是由表面粗糙度引起的. XRR 表明, 界面过渡层对于反射率的影响比较小, 而粗糙度对反射率的影响比较大.

- [1] Kishino K, Ünlü M S, Chyi J I, Reed J, Arsenault L, Morkoc H 1991 *IEEE J. Quantum Electron.* **27** 2025
- [2] Ünlü M S, Strite S 1995 *J. Appl. Phys.* **78** 607
- [3] Feltin E, Carlin J F, Dorsaz J, Christmann G, Butté R, Lügüt M, Illegems M, Grandjean N 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 051108
- [4] Mitrofanov O, Schmult S, Manfra M J, Siegrist T, Weimann N G, Sergent A M, Molnar R J 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 171101
- [5] Li T, Carrano J C, Eiting C J, Grudowski P A, Lambert D J H, Kwon H K, Dupuis R D, Campbell J C, Tober R T 2001 *Fiber Integ. Opt.* **20** 125
- [6] Kishino K, Yonemaru M, Kikuchi A, Toyoura Y 2001 *Phys. Stat. Sol. A* **188** 321
- [7] Mitrofanov O, Schmult S, Manfra M J, Siegrist T, Weimann N G, Sergent A M 2006 *Appl. Phys. Lett.* **88** 171101
- [8] Ji X L, Jiang R L, Liu B, Xie Z L, Zhou J J, Li L, Han P, Zhang R, Zheng Y D, Zheng J G 2008 *Phys. Stat. Sol. A* **205** 1572
- [9] Ji X L, Jiang R L, Xie Z L, Liu B, Zhou J J, Li L, Han P, Zhang R, Zheng Y D, Gong H M 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1735
- [10] Liu B, Zhang R, Zheng J G, Ji X L, Fu D Y, Xie Z L, Chen D J, Chen P, Jiang R L, Zheng Y D 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 261916
- [11] Stephens D J, He S S, Lucovsky G, Mikkelsen H, Leo K, Kurz H 1993 *J. Vac. Sci. Technol. A* **11** 4
- [12] Feltin E, Christmann G, Dorsaz J, Castiglia A, Carlin J F, Butte R, Grandjean N, Christopoulos S, Baldassarri G, Hogerthal H V, Grundy A J D, Lagoudakis P G, Baumberg J J 2007 *Electron. Lett.* **43** 17
- [13] Palik E D 1985 *Handbook of Optical Constants of Solids* (San Diego: Academic Press) pp719—774
- [14] Macleod H A 1986 *Thin Film Optical Filters* (3rd ed) (London: Institute of Physics Publishing) pp12—186
- [15] Tanner B K, Bowen D K 1992 *J. Cryst. Growth* **126** 1
- [16] Nevot L, Croce P 1980 *Revue Phys. Appl.* **15** 761
- [17] Sinha S K, Sirota E B, Garoff S, Stanley H B 1988 *Phys. Rev. B* **38** 2297
- [18] Parrat L G 1954 *Phys. Rev.* **95** 359
- [19] Bevington P R, Robinson D K 1969 *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Science* (3rd ed) (New York: McGraw-Hill) pp142—174
- [20] Press W H, Teukolsky S A, Vetterling W T, Flannery B P 1986 *The Art of Scientific Computing* (3rd ed) (New York: Cambridge University Press) pp773—836
- [21] Matney K, Goorsky M S 1995 *J. Cryst. Growth* **148** 327
- [22] Bowen D K, Wormington M 1993 *Adv. X-Ray Anal.* **35** 35

Design and fabrication of $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ dielectric distributed Bragg reflectors for ultraviolet optoelectronic applications*

Li Zhi-Cheng¹⁾ Liu Bin^{1)†} Zhang Rong¹⁾ Zhang Zhao¹⁾ Tao Tao¹⁾ Xie Zi-Li¹⁾
Chen Peng¹⁾ Jiang Ruo-Lian¹⁾ Zheng You-Dou¹⁾ Ji Xiao-Li²⁾

1) (National Laboratory of Solid State Microstructures, Key Laboratory of Advanced Photonic and Electronic Materials of Jiangsu Province,

School of Electronics Science and Engineering, Nanjing University, Nanjing 210093, China)

2) (Semiconductor Lighting Research and Development Center, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China)

(Received 9 July 2011; revised manuscript received 12 December 2011)

Abstract

In this paper, we design a $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ dielectric distributed Bragg reflector (DDBR) by the transfer-matrix method, which is grown by plasma-enhanced chemical vapor deposition on sapphire (0001). There exists a slight difference between theoretical and experimental results in peak wavelength (~ 10 nm). The peak wavelength is blue shifted with the number of DDBR pairs increasing. The 13-pair DDBR provides a 58 nm wide stop band centered at 333 nm with a maximal reflectivity of higher than 99%, as the refractive index ratio of Si_3N_4 to SiO_2 is relatively high. It is proved by the scanning electron microscope and atomic force microscope measurements that the variations of thickness and roughness of Si_3N_4 layer with respect to SiO_2 layer during growth contribute to the blue shift of peak wavelength. The X-ray reflectivity measurements indicate that the interfacial degradation of the samples has little effect on the maximum reflectivity, and the relatively poor quality of SiO_2 compared with Si_3N_4 may be one of the reasons that cause the difference between the measurements and simulations.

Keywords: dielectric distributed Bragg reflector, transfer-matrix method, X-ray reflection

PACS: 78.67.Pt, 68.37.Yz, 81.15.Gh

* Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. 2011CB301900), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 60990311, 60906025, 60936004, 10904100, 61176063), the Natural Science Foundation of Institution of Higher Education of Jiangsu Province, China (Grant Nos. BK2010385, BK2010178), the Fok Ying-Tung Education Foundation, China (Grant No. 122028), the Fundamental Scientific Research Foundation for the Central Universities of China (Grant No. 1105021008), and the Specialized Research Foundation for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20090091120020).

† E-mail: bliu@nju.edu.cn