

# 飞秒激光改性6H-碳化硅晶体表面光电导增益现象研究\*

高仁喜<sup>1)†</sup> 高胜英<sup>1)2)</sup> 范光华<sup>1)</sup> 刘杰<sup>2)</sup> 王强<sup>1)</sup>  
赵海峰<sup>2)‡</sup> 曲士良<sup>1)</sup>

1) (哈尔滨工业大学 (威海) 理学院光电科学系, 威海 264209)

2) (中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 长春 130033)

(2013年11月21日收到; 2013年12月11日收到修改稿)

半绝缘6H型碳化硅(6H-SiC)具有高电阻率性质,在可见光照射下进行光电导测量时,通常光生电流很小;然而经过飞秒激光辐照改性之后,发现在可见光波段的光电导有明显的增益.本文利用紫外-可见-近红外吸收谱、X射线光电子能谱和发光光谱测量分析了激光改性之后碳化硅样品的光谱吸收、发射和晶体元素比例变化情况.分析认为碳化硅光电导增益的原因是飞秒激光辐照过程改变了碳化硅表面的硅碳元素的原子浓度比,形成新的物质结构形式,从而导致了表面光电导性能的提高.

**关键词:** 光电导增益, 6H碳化硅, 飞秒激光

**PACS:** 78.20.nc, 42.70.Qs, 79.20.Ds

**DOI:** 10.7498/aps.63.067801

## 1 引言

飞秒激光具有很高的脉冲功率和很短的脉冲持续时间,用飞秒进行精微加工是真正意义上的冷加工<sup>[1]</sup>,可以在玻璃、聚酰亚胺和宽带隙半导体材料等透明材料中进行三维加工<sup>[2]</sup>或材料局部改性<sup>[3]</sup>.在光电导改性方面,20世纪90年代有关于紫外激光辐射之后聚酰亚胺的电导率增强<sup>[4]</sup>,以及化学准分子激光辐照聚酰亚胺之后由于伴随着金属绝缘体相变从而引起电导率增加的报道<sup>[5]</sup>.最近,国外一些研究组报道了关于飞秒激光改性增强6H-SiC光吸收和光电流的研究<sup>[6,7]</sup>;国内也有关于飞秒激光诱导碳化硅表面纳米结构<sup>[8]</sup>以及飞秒激光加工宽带隙材料的研究<sup>[9]</sup>,也有关于两束干涉飞秒激光在6H-SiC表面制造亚微米坑阵列从而提高其光吸收能力的报道<sup>[10]</sup>.但是很多研究内容并没有对于其物理机制给出明确的解释.

6H-SiC具有比较宽的带隙(3.0 eV),并且是碳化硅中最稳定的形体,在光电子学、高温电子学、抗辐射电子学和高频大功率器件等领域都具有很高的应用价值.这要得益于它具有很高的击穿电场强度、高热导率、高速的电子饱和漂移速度.本文工作主要是对6H-SiC晶体进行飞秒激光辐照改性,对比了飞秒激光扫描前后的光电导特性之不同,并用吸收谱、X射线光电子能谱(XPS)和发光谱分析6H-SiC光电导在飞秒激光扫描之后发生光电导增益的原因,为开展SiC基光电子集成器件进行了有益的基础研究探索.

## 2 实验

实验选用的半绝缘6H-SiC(0001)是北京天科合达公司生产的2英寸的商品化晶片,晶片被切成15 mm × 5 mm的薄片,厚度为321 μm,两面抛光.将准备好的晶片依次在丙酮、酒精、去离子水中超

\* 国家自然科学基金(批准号: 11274082)和哈尔滨工业大学科研创新基金(批准号: HIT.NSRIF.2011121)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: gaorenxi@163.com

‡ 通讯作者. E-mail: Zhaohf@ciomp.ac.cn

声清洗 5 min, 然后在真空干燥箱中晾干. 用铝箔制作掩模, 将碳化硅晶片用铝箔包裹好, 在需要制作金电极的区域将铝箔减去, 两个喷金的电极区域间隔为 1.5 mm, 从而保证渡越时间小于激发光电子的寿命. 将准备好的样品放置在离子溅射仪中进行喷金, 喷金时间控制在 10 s. 喷金之后将铝箔掩模除去, 把喷金之后的样品放置在退火炉中, 在 950 °C 高温下退火 30 min, 将退火之后的样品在喷金处使用银胶引出电极, 样品干燥放置, 等银胶固化后, 准备进行下一步的测量. 将制作好的电极样品进行光电导测量. 因为 6H-SiC 为宽带隙半导体, 选用不同波长的光对样品进行照射, 在无光照和有光照的情况下测量样品的伏安特性.

改性实验所用的飞秒激光器的参数为: 波长 800 nm, 脉宽 120 fs, 重复频率 1 kHz. 激光强度的改变可以通过减光板调节来实现, 聚焦脉冲采用显微物镜 (10×). 样品放在三维加工平台上, 通过程序控制平台的移动, 使飞秒激光焦点在样品上进行区域扫描, 实现飞秒激光对 6H-SiC 晶体表面的改性. 图 1 为飞秒激光扫描晶体表面结构示意图和相应的光学照片. 两个电极之间的距离为 1.5 mm, 扫描的区域面积为 1.3 mm × 1.5 mm, 在改性过程中采用线扫描方式, 激光功率选择为 1.30 mW. 对激光改性之后的样品进行光电导测量, 并将数据和未进行激光扫描改性之前光电导测量结果进行对比. 为探究光电导增强的物理机制, 分别对飞秒激光改性区进行紫外-可见-近红外吸收谱、X 射线光电子能谱 (XPS) 和发光光谱的测量和分析.

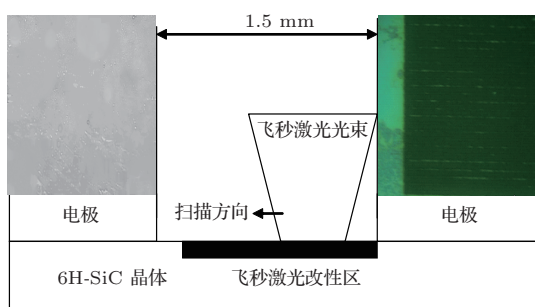


图 1 碳化硅飞秒激光改性示意图 (左上角为未改性之前晶体表面显微光学照片, 右上角为改性之后晶体表面显微光学照片)

### 3 实验结果与分析

将制备好电极的样品接入光电导测试电路, 在无光照和有光照的情况下分别测量样品的伏安特性. 结果表明, 未经过飞秒激光处理的 6H-SiC 表现

出高阻特性. 在激光扫描之前, 在有光照射的情况下, 其电阻率有一定的减小, 但不明显, 尤其是当对波长大于 560 nm 的光照射, 几乎不产生光电导效应, 如图 2 (a). 当激光对其表面改性之后, 在未加光照射时, 其电阻率依旧很大. 然后用不同波长的光进行照射, 测量其伏安特性, 如图 2 (b) 所示, 发现其电流数值在长波长段约增大 10 倍, 其电阻率明显减小. 在可见光-近红外波段, 我们进行了光电导谱计算, 结果如图 3 所示; 在 350—520 nm 范围, 光电导增强约 2—4 倍, 而在 580—800 nm 范围, 光电导增强达 10—20 倍. 在激光改性之后, SiC 表面可能生成碎屑. 为了确定是否为表面碎屑引起的光电导增益, 将激光扫描之后的样品依次放在丙酮、酒精、去离子水中超声清洗 5 min, 超声清洗之后同样在真空干燥箱中晾干, 最后在退火炉中进行高温退火. 完成这些步骤之后, 在不同波长的光照射下进行伏安特性的测量, 实验数据没有变化. 结果证明: 改性之后产生的表面碎屑对光电导增益没有贡献.

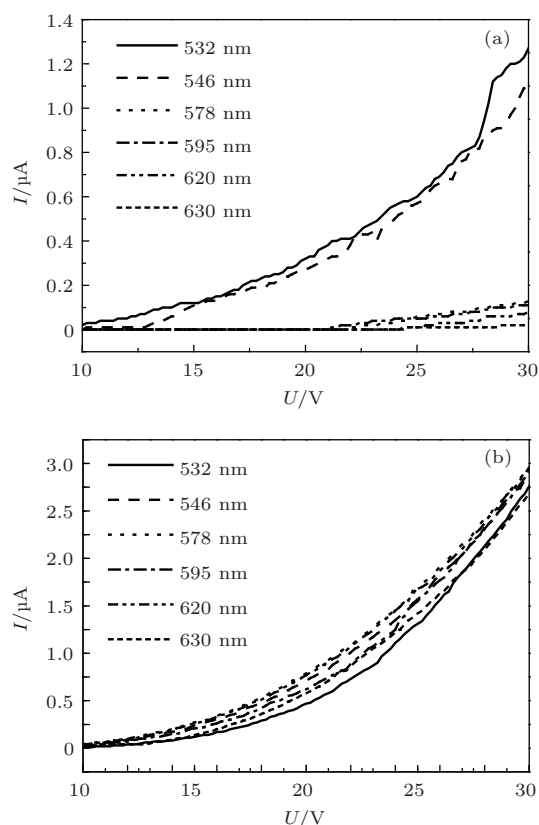


图 2 6H-SiC 在不同波长光照明下伏安特性曲线测量 (a) 未经飞秒激光改性的样品; (b) 经飞秒激光改性后的样品

为了探究经飞秒激光改性之后 6H-SiC 的电阻率成倍减小的原因, 对 6H-SiC 激光改性前后分别

进行吸收谱测量, 从而进行对比分析. 样品改性前后的吸收谱如图 4 所示. 从其吸收谱中可以明显地看出, 在激光扫描之前, 碳化硅晶体只在 400 nm 以下波段才对光有强烈吸收, 这正对应于 6H-SiC 的禁带宽度; 而在波长大于 400 nm 波段直到红外波段吸收率都很小. 在用飞秒激光对碳化硅晶体表面进行改性之后, 可以明显看出, 在整个可见光谱范围内, 碳化硅晶体都表现出很强的吸收, 对应大量缺陷态吸收. 并且对应的禁带吸收边红移, 即吸收边禁带宽度变小. 这表明: 飞秒激光改性后碳化硅晶体结构发生微小变化. 直接在白光照明条件下用眼睛观察, 加工后的碳化硅晶片呈现灰色; 对加工改性区, 其扫描电镜照片如图 5 所示, 可见在碳化硅晶体表面产生复杂多孔的微结构形貌. 结合已报道的飞秒激光加工硅片产生黑硅效应 [11,12], 可以推断: 飞秒激光扫描碳化硅晶体表面之后, 晶体结构变化并且产生多种缺陷, 导致了晶体对可见光的吸收增强, 进而对光电流的产生起到了增益作用.

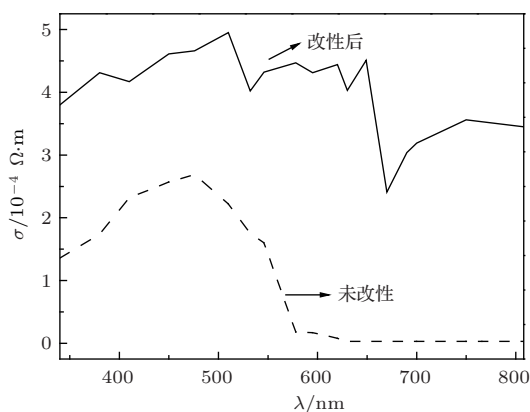


图 3 激光改性前后碳化硅样品的光电导谱

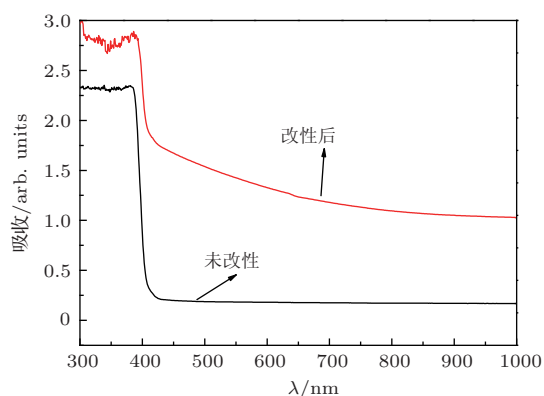


图 4 碳化硅晶片经飞秒激光改性后和未改性的吸收谱

为了进一步解释飞秒激光表面改性之后的碳化硅光电导增益现象, 我们通过 XPS 能谱图分析激

光扫描前后元素含量以及物质结构的变化. 图 6 为激光扫描前后对 6H-SiC 进行 XPS 测量的全谱图. 同时为了更明确地说明碳元素和硅元素的含量变化, 在全谱扫描之后再选取碳元素和硅元素的能量区间进行单独扫描 (如图 7 所示), 从而可以更直观地反映这两种元素的含量变化及这两种元素的含量比, 进而找出激光改性前后导致光电导变化的直观原因. 根据谱峰强度改变, 可以知道在激光改性之后, 表面的碳元素和硅元素都有所减少; 同时可以明显看出, 表面的氧元素有了明显增加. 根据元素灵敏度因子法定量分析硅元素和碳元素的含量比, 结果表明: 激光改性之前的碳硅元素原子浓度之比接近于 1, 在激光改性之后碳硅元素原子浓度之比小于 1. 也就是说, 在激光改性之后碳硅元素的减少量不均衡, 碳元素的减少量大于硅元素的减少量, 从而导致了碳硅元素含量比值发生了变化.

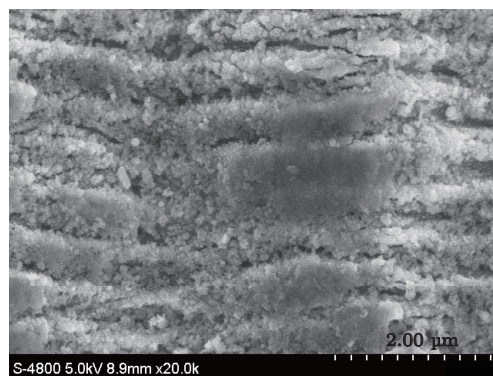


图 5 碳化硅晶体表面飞秒激光改性区形貌

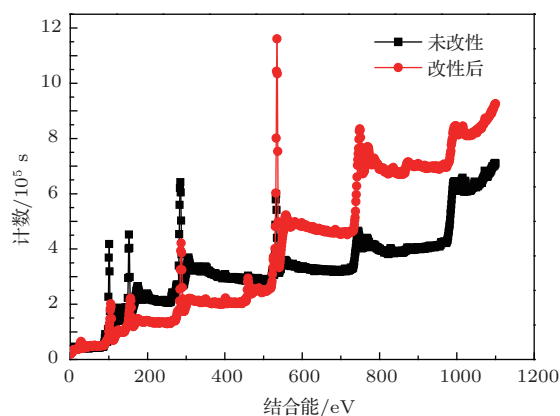


图 6 激光改性前后 6H-SiC XPS 全谱图

图 7 (a) 为碳元素的单独区间扫描 XPS 分析结果. 从图中可以看出, 在飞秒激光未对晶体表面进行改性之前, 光电子射线能谱中有两个结合能峰值. 其中第一个为 282.8 eV, 经过与标准结合能对比, 此峰值为 C—Si 键结合能所对应的数值 [13]. 第二个为 285.5 eV, 所对应的为 C—C 键的

峰值<sup>[13]</sup>. 在未进行表面改性之前, 表面主要存在的是C—Si键<sup>[14]</sup>; 同时还存在一定数量的C—C键. 在飞秒激光对其表面进行改性之后, C—Si键所对应的峰值有非常明显的下降, C—Si键被飞秒激光破坏. 同时C—C键所对应的峰值有明显的漂移, 变为287 eV, 这个数值所对应的为C=O键<sup>[14]</sup>. 以上分析说明: 在飞秒激光改性之后, 原来的C—C键被破坏, 同时碳元素与氧元素结合, 形成了碳氧化物.

图7(b)为硅元素的单独区间XPS扫描结果. 从图中可以看出, 在飞秒激光未对晶体表面改性之前, 晶体表面光电子能谱的峰值位于100.8 eV, 对应硅碳键的结合能数值<sup>[15]</sup>. 在飞秒激光对晶体表面进行改性之后, 硅碳键峰值明显下降, 但是出现了一个新的峰值, 位于105.5 eV, 这个数值与Si—O键结合能对应<sup>[15]</sup>. 谱图数据表明: 经过飞秒激光改性之后, 晶体表面改性区域的硅碳键大部分被破坏, 同时有硅氧化物生成. 硅氧键的形成成为晶体提供了类似的杂质能级, 这些杂质能级对光电导增益起着主要作用, 其具体机制和存在状态有待进一步研究.

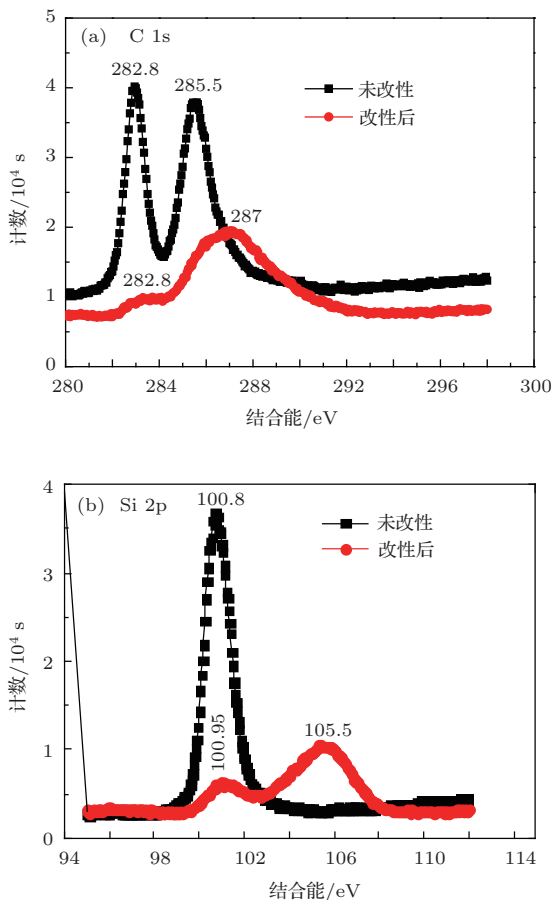


图7 元素单独区间XPS谱图 (a) 碳元素; (b) 硅元素

为验证这些杂质能级在禁带中的分布状况, 我们采用325 nm的He-Cd激光为激发源, 分别对晶片衬底本身和飞秒激光辐照区进行了微区发光测量, 实验结果如图8所示. 未改性的6H-SiC晶体基本不发光; 而改性的晶体发光谱很宽, 主要集中在400—650 nm, 能量小于SiC禁带宽度(对应400 nm的光), 属于禁带中杂质能级参与的荧光发射. 所以, 我们认为: 激光辐照形成的杂质能级分布在禁带中很宽的范围内, 这些能级的存在导致了晶体样品对可见光的吸收增强, 进而提高了光电导效率.

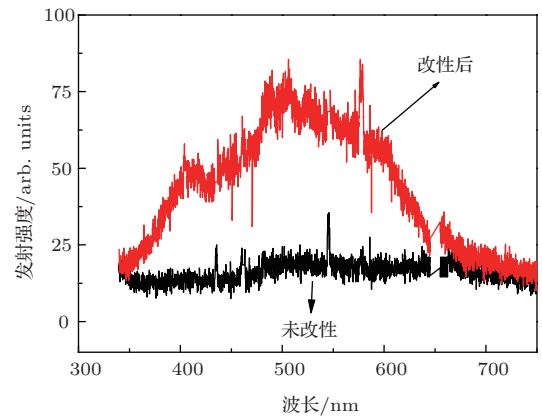


图8 碳化硅晶体的发光光谱(激发波长为325 nm)

## 4 结 论

对6H-SiC晶体进行飞秒激光辐照改性之后, 光电导出现了较大增益. 分析吸收光谱发现, 经过飞秒激光改性的6H-SiC晶体对可见光波段吸收大大增强; XPS扫描分析发现, 晶体表面辐照改性区域碳元素浓度比硅浓度低. 飞秒激光对晶体表面改性, 改变了碳化硅原本的成键结构. 同时碳元素和硅元素分别与氧元素形成相应的碳氧和硅氧化物, 发光光谱也验证了这些硅氧结构的存在, 其能级分布在禁带中很宽的范围, 它们最终改变了碳化硅宽禁带半导体的光学和电学性质, 从而导致其光电导增益的作用. 飞秒激光辐照可以明显改善6H-SiC晶体的光电性质, 为其在光电集成方面的应用提供了可能.

## 参考文献

[1] Chichkov B N, Momma C, Nolte S 1996 *Appl. Phys. A* **63** 109



- [2] Matsuo S, Kiyama S, Shichijo Y, Tomita T, Hashimoto S, Hosokawa Y, Masuhara H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93** 051107
- [3] Zeng H D, Qu S L, Jiang X W, Qiu J R, Zhu C S, Gan F X 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2525 (in Chinese)[曾惠丹, 曲士良, 姜雄伟, 邱建荣, 朱从善, 干福熹 2003 物理学报 **52** 2525]
- [4] Phillips H M, Wahl S, Sauerbrey R 1993 *Appl. Phys. Lett.* **62** 2572
- [5] Ball Z, Phillips H M, Callahan D L, Sauerbrey R 1994 *Phys. Rev. Lett.* **73** 2099
- [6] Manato D, Takuto I, Minoru Y, Takuro T, Shigeki M, Shuichi H, Takahiro K, Toshiro I, Shinobu O, Takeshi O 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 133104
- [7] Zhao Q Z, Ciobanu F, Malzer S, Wang L J 2007 *Appl. Phys. Lett.* **91** 121107
- [8] Wu X J, Jia T Q, Zhao F L, Huang M, Chen H X, Xu N S, Xu Z Z 2007 *Acta Opt. Sin.* **27** 106 (in Chinese)[吴晓君, 贾天卿, 赵福利, 黄敏, 陈洪新, 许宁生, 徐至展 2007 光学学报 **27** 106]
- [9] Jiang T, Zhao Q L, Dong Z W, Fan R W, Yu X 2010 *Infrared and Laser Engineering* **39** 1044 (in Chinese)[姜涛, 赵清亮, 董志伟, 樊荣伟, 于欣 2010 红外与激光工程 **39** 1044]
- [10] Zhang Y, Jia Xin, Xiong P X, Jia T Q 2010 *Chin. Opt. Lett.* **8** 1203
- [11] Zhao M, Su W F, Zhao L 2003 *Physics* **32** 455 (in Chinese) [赵明, 苏卫锋, 赵利 2003 物理 **32** 455]
- [12] Sarnet T, Halbax M, Torres R, Delaporte P, Sentis M, Martinuzzi S, Vervisch V, Torregrosa F, Etienne H, Roux L, Bastide S 2008 *Proc. of SPIE* **6881** 688119
- [13] Ding S J, Wang P F, Zhang W, Wang J T, Wei W L 2001 *Chin. Phys.* **10** 324
- [14] Che J F, Zhou L, Ma J J, Wu Y L, Wang X 2005 *J. Vacuum Sci. Technol.* **25** 252 (in Chinese) [车剑飞, 周莉, 马佳郡, 伍玉兰, 汪信 2005 真空科学与技术学报 **25** 252]
- [15] Strass A, Bieringer P, Hansch W, Fuenzalida V, Alvarez A, Luna J, Martil I, Martinez F L, Eisele I 1999 *Thin Solid Films* **349** 135

# Enhancement of surface photoconductivity in 6H-silicon carbide crystal modified by femtosecond laser pulse irradiation\*

Gao Ren-Xi<sup>1)†</sup> Gao Sheng-Ying<sup>1)2)</sup> Fan Guang-Hua<sup>1)</sup> Liu Jie<sup>2)</sup>  
Wang Qiang<sup>1)</sup> Zhao Hai-Feng<sup>2)‡</sup> Qu Shi-Liang<sup>1)</sup>

1) (*Department of Optoelectronic Science School of Science, Harbin Institute of Technology at Weihai, Weihai 264209, China*)

2) (*Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China*)

( Received 21 November 2013; revised manuscript received 11 December 2013 )

## Abstract

The photocurrent is very small when the visible light irradiates the semi-insulating silicon carbide. The femtosecond laser pulses are used to modify the silicon carbide surface, and the result shows that the photocurrent is enlarged several times according to the measurement results of photoconductivity. In order to explain the reasons for this change, some characterization means are employed, including the absorption, emission and X-ray photoelectron spectra. There are found some changes in the absorption spectra and emission spectra, and also in the silicon and carbon atom ratio according to the test results of X-ray photoelectron spectrum. We think that the changes of the crystal structure and atom ratio between silicon and carbon lead to the change of electronic energy band structure and the occurrence of many defect states. As a result, the photocurrents are improved in the range of visible light on the surface of 6H-SiC after the femtosecond laser pulses have irradiated the surface.

**Keywords:** photoconductivity, 6H-SiC, femtosecond laser

**PACS:** 78.20.nc, 42.70.Qs, 79.20.Ds

**DOI:** [10.7498/aps.63.067801](https://doi.org/10.7498/aps.63.067801)

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11274082) and the Natural Scientific Research Innovation Foundation in Harbin Institute of Technology, China (Grant No. HIT.NSRIF.2011121) .

† Corresponding author. E-mail: [gaorenxi@163.com](mailto:gaorenxi@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [Zhaohf@ciomp.ac.cn](mailto:Zhaohf@ciomp.ac.cn)