

# p/p<sup>+</sup>Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te 液相外延层等离子体的红外反射光谱

冷 静 杨永年 袁诗鑫

(中国科学院上海技术物理研究所)

1981年6月19日收到

## 提 要

本文报道了对具有高浓度衬底的P型 Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te 液相外延层(p-Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te/p<sup>+</sup>-Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te)，用红外光谱仪测量的实验反射光谱以及用解光导纳方程的方法所获得的计算反射光谱，然后用曲线拟合技术修改参数，使计算光谱与实验光谱一致，最后得出在这样的外延层中载流子浓度的分布具有如下形式：

$$\log P = az^2 + bz + c.$$

P为载流子浓度，|z|为外延层内各截面到衬底之距离，a, b, c为常数且均大于零。

## 一、引言

在均匀掺杂的半导体中，常用红外等离子体反射光谱的测量来确定自由载流子浓度( $N$ 或 $P$ )，电极化有效质量( $m_s$ )和散射弛豫时间( $\tau$ )等。迄今为止，这个方法在理论和实验上都有了很大的发展<sup>[1-4]</sup>。对于P型 Pb<sub>1-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te合金，由于其大多数载流子均在〈111〉极值处，故由红外反射率来确定电极化有效质量 $m_s$ ，也是研究能带结构的手段之一<sup>[5-8]</sup>。

然而，把这种方法推广到非均匀掺杂的薄层却颇有困难。此时，反射光谱不仅取决于表面的载流子浓度也取决于浓度分布和非均匀层的厚度，即取决于整个非均匀层对光反射的累计效应。由于在非均匀介质中，麦克斯韦方程无平面波形式的解，所以计算这种光谱就很不容易。1978年曾提出了一个解光导纳方程的新方法<sup>[9]</sup>，并对Si进行了计算，1979年又报道了对于非均匀掺杂p型GaAs的计算光谱<sup>[10]</sup>，然而至今尚未见到理论与实验的比较。

本项工作的目的是首先要获得P型 Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te 液相外延层的实验光谱和计算光谱，其次要找出光谱和浓度分布的依赖关系，最后用曲线拟合的方法使计算光谱与实验光谱一致，从而确定外延层中的浓度分布函数。

## 二、实 验

用一台 IFS-113型红外付立叶光谱仪测量反射率。样品固定在CF-104型低温恒温

器的样品架上,用固定在同一支架上的热敏电阻来测温,反射率是用来自样品和来自铝镜的反射强度之比确定的。测量时,CF-104需单独抽空以避免低温下样品的表面结霜。测量温度77K。

样品衬底是本实验室汽相生长的P型 $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ 单晶,浓度约为 $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ ,径切、磨、抛工艺后,得到一长方体( $15 \times 5 \times 1 mm^3$ ),然后用液相外延技术生长一层P型 $Pb_{0.8}Sn_{0.2}Te$ 薄层,构成同质结,厚度 $\approx 14 \mu m$ ,表面浓度 $\approx 2 \times 10^{17} cm^{-3}$ 。先对外延后的新鲜表面进行光谱测量,然后将样品的背面及侧面均用光刻胶保护起来,用电解腐蚀的方法逐层剥离正面的外延层,用控制腐蚀时间的方法来控制剥去的厚度,并用精密天平称重计算,再用光谱图中干涉条纹计算校正,每次约腐蚀 $2-3 \mu m$ ,直至衬底内部。每腐蚀一次随即称重及光谱测量一次,这样,对于每一个样品便获得了一组反射光谱(对应于外延层的各个截面)。为了尽量减少表面沾污、吸附、氯化等作用对光谱的影响,腐蚀后需立即进行测量。

### 三、原 理

把金属的自由电子气模型用于固体等离子体,则在电磁波的作用下,这个等离子体的响应函数(即介电常数)可用Drude方程表示

$$\epsilon = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i/\tau)} \right). \quad (1)$$

其中  $\epsilon_\infty$ ——高频介电常数;

$\omega$ ——入射电磁波的圆频率;

$\tau$ ——自由载流子的散射弛豫时间;

$$\omega_p = \sqrt{\frac{4\pi N e^2}{\epsilon_\infty m_s}} \quad (2)$$

是等离子振荡频率, $N$ 为自由载流子浓度;

$$m_s = \frac{1}{12\pi^3 \hbar N} \int v dS_F \quad (3)$$

是电极化有效质量,它取决于整个Fermi面上自由载流子运动速度的平均值。

当光垂直入射于无限厚均匀样品的表面时,光功率反射率为

$$R = \left| \frac{\mathcal{N} - 1}{\mathcal{N} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}, \quad (4)$$

其中

$$\mathcal{N} = \sqrt{\epsilon} = n - ik, \quad (5)$$

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'', \quad (6)$$

$$\begin{cases} \epsilon' = n^2 - k^2 \\ \epsilon'' = 2nk, \end{cases} \quad (7)$$

$$\begin{cases} n = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + \epsilon')} \\ k = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} - \epsilon')}. \end{cases} \quad (8)$$

将式(1)代入式(7)中,则有

$$\begin{cases} \epsilon' = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1}\right) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + G^2}\right) \\ \epsilon'' = \epsilon_\infty \cdot \frac{1}{\omega \tau} \cdot \frac{\omega^2 \tau^2}{\omega^2 \tau^2 + 1} = \epsilon_\infty \cdot \frac{G}{\nu} \cdot \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + G^2}. \end{cases} \quad (9)$$

$\nu = \frac{1}{\lambda} = \frac{\omega}{2\pi c}$  是入射光波真空中的波数,  $\nu_p = \frac{\omega_p}{2\pi c}$  称为等离子共振波数,  $G = \frac{1}{2\pi c \tau}$ .

在  $\omega \tau \gg 1$  的情况下: 当  $\omega \leq \omega_p$  时, 反射率极大,  $R = R_{\max}$ ; 当  $\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 - 1/\epsilon_\infty}}$

时, 反射率极小,  $R = R_{\min}$ , 把这时的频率记为  $\omega_{\min}$  (或  $\nu_{\min}$ , 反射极小对应的波数). 如某一材料其  $\epsilon_\infty = 3.5$ , 则其反射率由极大变到极小时波长仅改变 4%, 这个极小值十分尖锐, 故实验上可由  $\omega_{\min}$  来确定载流子浓度. 应当注意的是仅在  $\omega \tau \gg 1$  时,  $\omega_{\min}$  与  $\omega_p$  才有上述简单关系, 一般情况需用近似表示.

图 1 是对 P 型  $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  均匀材料  $\nu_p \sim P$  (空穴浓度) 关系的计算曲线 ( $m_s$  与  $\tau$  用已有的经验数据<sup>[5,6]</sup>),  $\nu_{\min} \sim P$  关系是根据已发表过的实验数据<sup>[5,6]</sup>绘出的.

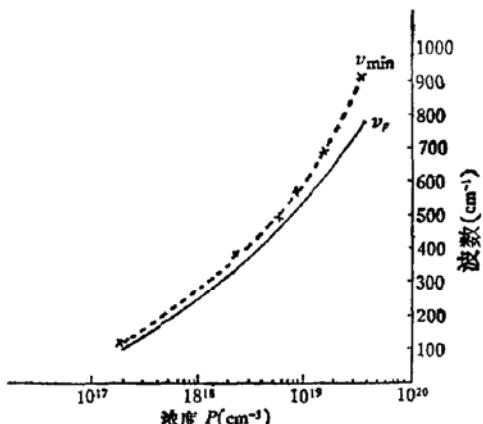


图 1  $\nu_{\min}, \nu_p$  与浓度的关系 (P型  
 $\text{Pb}_{0.5}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}, 77\text{K})$

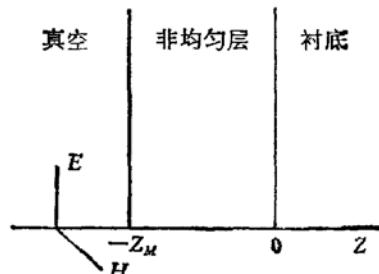


图 2 计算的模型

对于非均匀薄层情况要复杂得多, 其等离子反射谱不仅受表面浓度的影响而且受薄层内载流子浓度的分布和厚度的影响. 为了进一步了解上述参量的作用必须计算这种光谱, 然后修改分布函数, 用曲线模拟的方法与实验光谱比较, 当二者一致时, 计算中使用的浓度分布函数, 即为实际非均匀层中的浓度分布.

计算模型如图 2. 光线由  $z$  轴负方向入射, 在  $-z_M \leq z \leq 0$  范围内为一非均匀层,  $z < -z_M$  区为真空,  $z > 0$  区为无限厚的均匀衬底, 设电场仅有  $x$  分量  $E$ , 磁场仅有  $y$  分量  $H$ . 由麦克斯韦方程可得:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial z^2} + \frac{\partial}{\partial z} \left( \frac{1}{\epsilon} E \cdot \frac{\partial}{\partial z} \epsilon \right) = \frac{\epsilon}{C^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2}. \quad (10)$$

在非均匀层内, 式(10)无平面波解, 况且由于  $\epsilon$  在边界处是不连续的, 也给解这个方程带来了困难。因此要寻找另一函数, 它需具备以下三个条件: i) 在边界上是连续的; ii) 能表示反射率的大小; iii) 它满足的方程便于数值求解。光导纳函数  $r(z)$  恰恰具有上述性质, 根据定义<sup>[11]</sup>

$$r(z) = \frac{H_p}{E_p} = y_1(z) - iy_2(z) \quad (11)$$

$H_p, E_p$  是磁场和电场矢量平行于两种不同介质界面的分量, 在这里就是  $H$  和  $E$ 。

由麦克斯韦方程显然可见, 在只有一个行进波传播的均匀介质中(如图2的衬底区域),  $r = N$ , 所以  $y_1 = n$ ,  $y_2 = k$ 。此时, 光导纳函数就等于介质的复折射率; 在一个既有人射波又有反射波的均匀介质中(图2的真空区),  $r(z)$  将与入射波和反射波的振幅及传播距离  $z$  均有关, 不再是一常数; 在非均匀介质内, 由于式(10)无平面波解, 光导纳将具有更复杂的形式, 但因为  $H_p, E_p$  在交界处都是连续的, 故在图2的整个范围内,  $r(z)$  都是一连续函数。

设  $z < -z_M$  时,  $N = 1$ , 即非均匀层与真空相接, 则在  $z = -z_M$  处, 光波的反射比为

$$r = \frac{E_{\text{反射}}}{E_{\text{入射}}} = \frac{1 - r(-z_M)}{1 + r(-z_M)}, \quad (12)$$

$$R = r r^* = \left| \frac{1 - r(-z_M)}{1 + r(-z_M)} \right|^2 = \frac{[y_1(-z_M) - 1]^2 + [y_2(-z_M)]^2}{[y_1(-z_M) + 1]^2 + [y_2(-z_M)]^2}. \quad (13)$$

由式(13)可见, 无论非均匀层内的结构如何复杂, 其与真空连接的边界处的反射率, 可由该边界处的光导纳表示。

利用(10), (11)两式及麦克斯韦方程可得到

$$\frac{d\gamma}{dz} = \frac{i\omega}{C} [\gamma^2 - \epsilon(z)], \quad \text{光导纳方程} \quad (14)$$

或

$$\begin{cases} \frac{dy_1}{dz} = 2\pi\nu [2y_1y_2 - \epsilon''(z)] \\ \frac{dy_2}{dz} = -2\pi\nu [y_1^2 - y_2^2 - \epsilon'(z)]. \end{cases} \quad (15)$$

式(15)是一阶微分方程组, 求解比较容易, 故计算光谱就从光导纳方程入手,  $\epsilon'$  和  $\epsilon''$  用式(9)代入。

## 四、参数选择

### 1. 边界条件

如在图2的计算模型中, 取  $z = 0$  处为边界, 因为  $r(0) = N$ , 所以  $y_1(0) = n$ ,  $y_2(0) = k$ ,  $n, k$  分别为衬底的折射率和消光指数。在已经发表的有关计算中,  $n, k$  都取为不随

波数(或波长)  $\nu$  变化的常数, 这对于长波范围将引起较大的误差, 如 P 型  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ , 其  $n, k$  随  $\nu$  的变化如图 3 所示(这是按照式(8)和(9)计算出来的。 $m_s, \tau$  和  $\epsilon_\infty$  等都按已有的实验数据), 无论对哪一种浓度, 在  $100\text{--}400\text{cm}^{-1}$  波数范围内,  $n, k$  的变化都很大, 而且浓度越高变化越显著, 故在计算时, 用(8)(9)两式, 将  $n, k$  均写成  $\nu$  的函数。

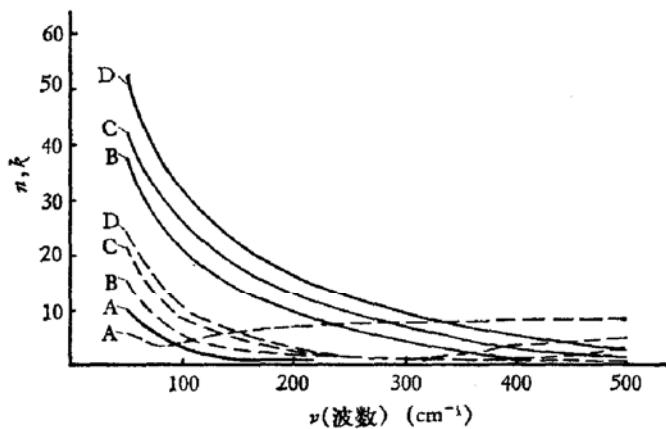


图 3  $n, k$  与  $\nu$  的关系(对  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$ , 自由电子气近似)

A.  $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$     B.  $2.45 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  ——  $n$   
 C.  $5.84 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$     D.  $8.68 \times 10^{18}\text{cm}^{-3}$  ——  $k$

## 2. 高频介电常数 $\epsilon_\infty$

$\epsilon_\infty$  是在波长远大于基本吸收边时束缚载流子电子云极化的贡献, 根据已有的实验数据, 在浓度为  $2 \times 10^{17}\text{--}2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  范围内  $\epsilon_\infty$  的变化是很平缓的, 故在计算中选为常数。

## 3. 电极化有效质量 $m_s$

由式(3)可见,  $m_s$  与能带结构有关, 如果是球形等能面,  $E = \hbar^2 k^2 / 2m^*$ , 则  $m_s = m^*$ , 与载流子浓度无关。但对  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  来说, 由于其带隙小、带间相互作用较强, 无论导带还是价带都是非抛物型的, 故  $m_s$  与  $P$  有关, 不能取为常数, 实验也证明了这一点, 当  $P$  由  $2 \times 10^{17}$  变到  $3.57 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  时,  $m_s$  由  $0.03m_0$  变化到  $0.142m_0$ <sup>[5]</sup>。在计算中根据已有的实验数据, 用方程

$$m_s = A - B \sqrt{C - (\log P - D)^2}, \quad (16)$$

来表示  $m_s$  随  $P$  的变化( $A, B, C, D$  为常数)。

## 4. 散射弛豫时间 $\tau$ (或 $G$ )

在非均匀层内,  $G$  应随浓度  $P$  而变化, 但以前计算这一类问题时,  $G$  也都视为常数。这是因为那些浓度分布的模型大都是表面浓度高而衬底浓度低, 浓度越高电磁波的穿透深度越小, 所以在那种情况下, 光反射时起主要作用的应是由最外表面的浓度所决定的  $G$  值。但对 P 型  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  的液相外延层来说则恰恰相反, 其表面浓度低(约  $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ )而衬底浓度高(约  $2 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$ ), 这时入射光可有几个微米至十几微米的穿透深度, 故  $G$  不能再被认为是一常数。如实验已给出<sup>[5]</sup>  $P = 2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  时,  $G = 37.62\text{cm}^{-1}$ ; 而  $P =$

$3.57 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  时,  $G = 193.39 \text{ cm}^{-1}$ , 在计算中也根据实验数据用一二次方程表示  $G$  随  $\log P$  的变化.

在国产 709 计算机上, 用 Runge-Kutta 法解光导纳微分方程(15), 为了达到一定的精度要求, 选择了适当的步长, 同时对  $z_M \rightarrow 0$  及  $z_M \rightarrow \infty$  等极限情况也进行了试算.

## 五、计算光谱及其与实验之比较

对具有不同分布函数的 30 个模型进行了计算, 结果可归纳如下:

### 1. 阶梯分布

如图 4 给出的分布函数模型, 对厚度  $z_M = 1, 2, 5, 10, 20 \mu\text{m}$  分别进行了计算、计算光谱如图 5 所示. 随厚度的增加与第一个反射极小  $R_{\min}$  所对应的波数  $\nu_{\min}$  向更低的

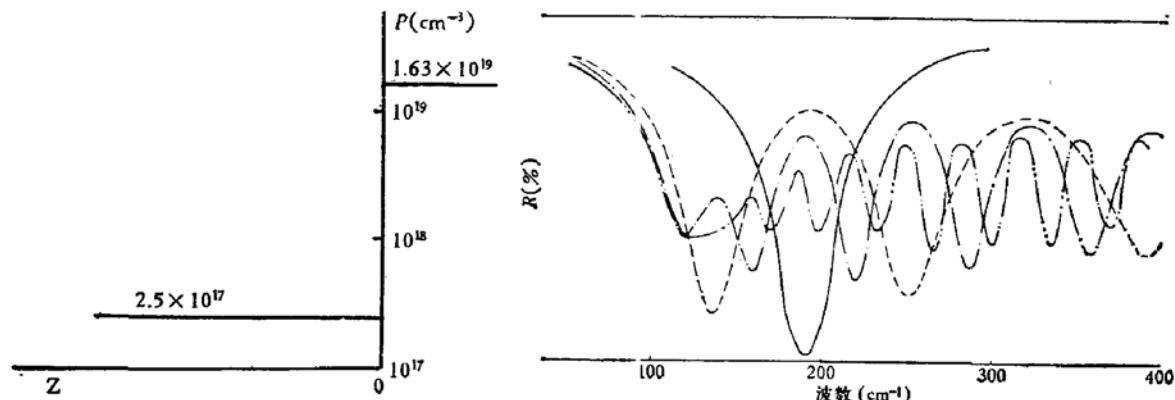


图 4 分布模型 13

图 5 分布模型 13 的计算光谱  
 $z_M = 2 \mu\text{m}$  ———  $z_M = 5 \mu\text{m}$  - - -  
 $z_M = 10 \mu\text{m}$  - · - -  $z_M = 20 \mu\text{m}$  - · - -

方向移动, 而且当厚度  $> 10 \mu\text{m}$  时,  $\nu_{\min}$  已不再变化, 这时与浓度为  $2.5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  均匀材料的  $\nu_{\min}$  十分接近, (见图 6) 当厚度较小时, 不能用均匀材料近似.

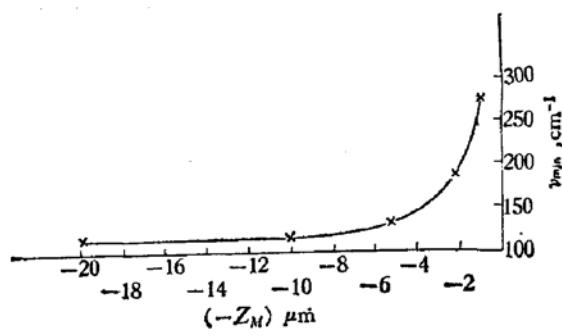


图 6  $\nu_{\min}-z_M$  的关系(对模型 13)

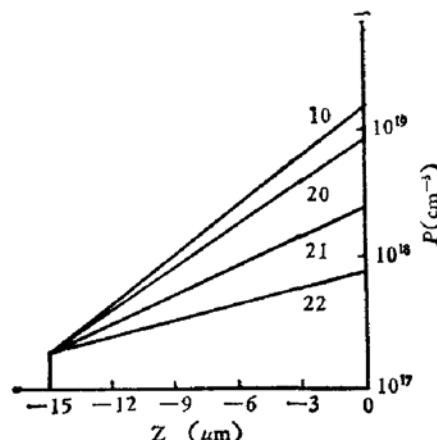


图 7 分布模型 10, 20, 21, 22

## 2. 指数分布

模型 10, 20, 21 和 22 都有同样的厚度 ( $15\mu\text{m}$ ) 和表面浓度 ( $2 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$ ), 图 8 给出了它们的计算光谱. 随着  $\log P(z)$  斜率的增加,  $\nu_{\min}$  向高波数方面移动, 斜率越小, 越接近于均匀材料, 斜率越大, “分布”对光谱的影响也越显著, 这是不难理解的.

## 3. “高斯”分布

模型 25—29 是  $\log P = az^2 + bz + c$  形式的抛物线 ( $a$  大于 0 或小于 0). 图 10 给出了它们的反射谱. 其规律性也是很明显的, 抛物线向上凸 ( $a < 0$ ),  $\nu_{\min}$  向高波数方向移动, 且  $R_{\min}$  压得很低; 抛物线向下凹 ( $a > 0$ ),  $\nu_{\min}$  偏向低波数方面,  $R_{\min}$  上抬.

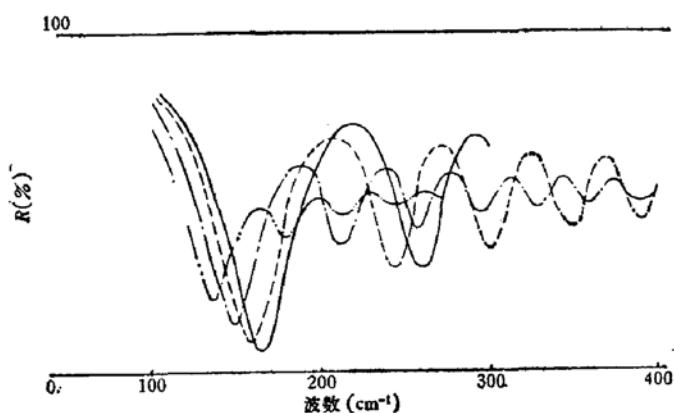


图 8 分布模型 10, 20, 21 和 22 的计算光谱  
——分布模型 10.----分布模型 20.—·—分布模型 21-----分布模型 22

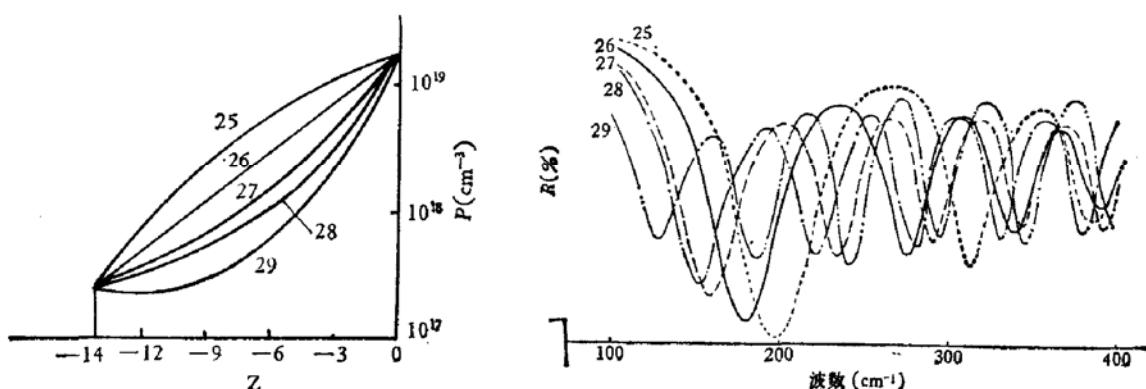
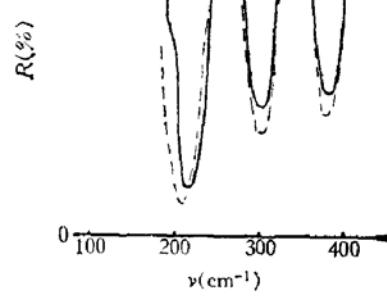
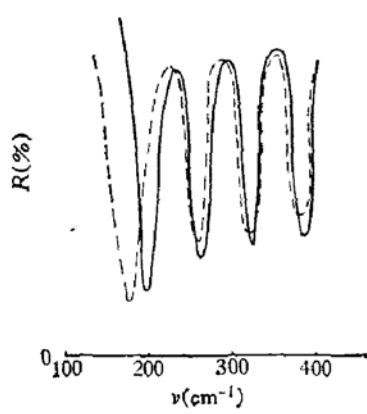
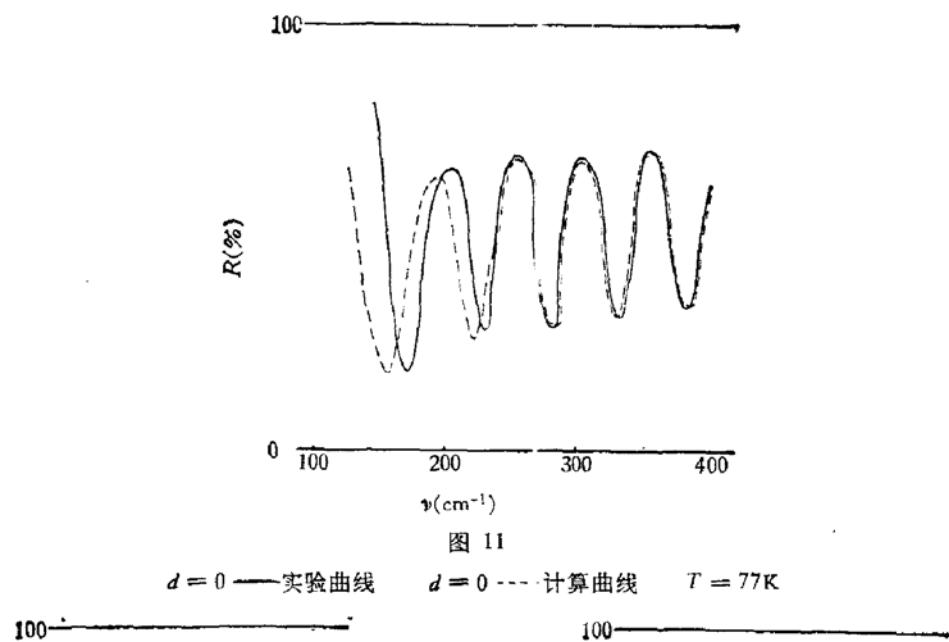


图 9 分布模型 25—29

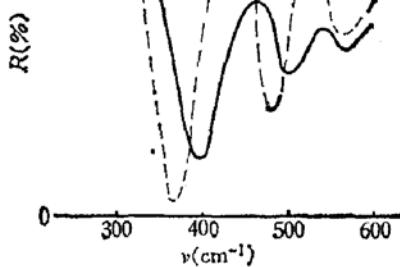
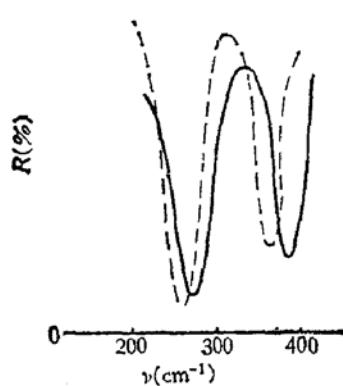
图 10 分布模型 25—29 的计算光谱  
-----分布模型 25——分布模型 26——分布模型 27  
——分布模型 28-----分布模型 29

## 4. 与实验光谱的比较

将上述计算光谱逐一地与  $p/p^+ \text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  液相外延片的实验反射光谱进行了对比, 只有分布模型 27 的计算谱线与实验谱线十分接近, 无论这个样品在逐层剥离之前还是经过每次腐蚀之后, 两个光谱都很一致(见图 11—16). 图中  $d$  是腐蚀减少的厚度及相应的



100—————  
100—————



计算厚度。样品的外延工艺条件是：起始温度 540℃，结束温度 520℃，外延时间 75 分钟。图 17 给出了外延层内空穴浓度的分布曲线， $d \leq 13\mu\text{m}$  时，曲线是由模型 27 的参数用  $\log P = az^2 + bz + c$  公式计算得来， $d > 13\mu\text{m}$  时，曲线是根据实验光谱用均匀材料近似外推得出，因为实验证明在这个范围内浓度梯度已很小，用均匀材料近似是可行的。



图 16

$d = 12\mu\text{m}$  —— 实验  
 $d = 13\mu\text{m}$  —— 计算  
 $T = 77\text{K}$

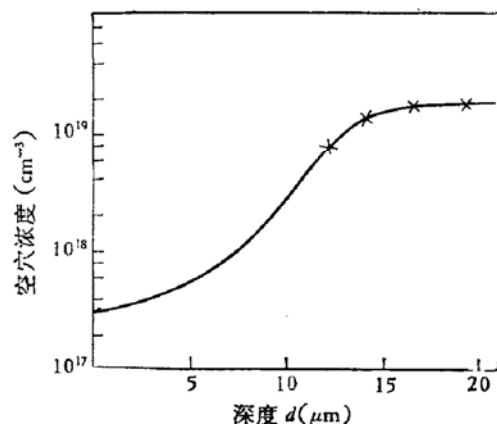


图 17 液相外延层的空穴浓度分布

## 六、结 论

1) P 型  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  液相外延层内载流子浓度分布具有  $\log P = az^2 + bz + c$  的形式，且  $a, b, c$  均大于零，这种分布在越靠近表面处其载流子的浓度梯度越小，这是由于在外延生长过程中衬底的高浓度源向表面扩散的结果，同时说明扩散系数和载流子浓度有明显的依赖关系；

2) 由第一个  $\nu_{\min}$  的位置已不能直接确定表面载流子浓度，只有当浓度梯度很小且厚度又足够大时，方可用均匀材料近似；

3) 分布函数在表面附近的斜率越大，第一个  $\nu_{\min}$  越向高波数方面偏移，同时第一个  $R_{\min}$  越小，反之亦然；

4) 计算中略去了纵光学声子与等离子振荡的耦合<sup>[12]</sup>，因为对 P 型  $\text{Pb}_{0.8}\text{Sn}_{0.2}\text{Te}$  材料，当  $P = 2.5 \times 10^{17}\text{cm}^{-3}$  时， $\epsilon_f/\epsilon_L \approx 9$ ；当  $P = 1.63 \times 10^{19}\text{cm}^{-3}$  时， $\epsilon_f/\epsilon_L \approx 200$ ， $\epsilon_f/\epsilon_L$  是自由载流子和晶格振动分别对介电常数的贡献之比。

本工作是在汤定元先生的全面指导下完成的，并得到方俊鑫先生许多有益的指点和启示。实验样品由本所 150 组制备，该组同志还为本工作提供了一切便利条件。光谱实验和计算工作分别得到复旦大学物理二系激光化学研究室于敏、刘先年、金凤娣等老师和上海计算技术研究所徐学荣同志的大力协助，由于他们的热心努力才使本工作得以顺利

进行。对此,一并表示由衷地感谢。

### 参 考 文 献

- [1] W. G. Spitzer and H. Y. Fan., *Phys. Rev.*, **106**, 882. (1957).
- [2] W. G. Spitzer and H. Y. Fan., *Phys. Rev.*, **144**, 59 (1959).
- [3] P. A. Schumann and R. P. Phillips., *Sol. State. Elec.*, **10**, 943 (1967)
- [4] T. S. Moss., *J. Phys. C*, **1**, 1435 (1968).
- [5] G. Dionne and J. C. Woolley., *Phys. Rev. B*, **6**, 3893 (1972).
- [6] J. C. Ramage et al., *J. Phys. D. Appl. Phys.*, **8**, 1918 (1975).
- [7] J. R. Dixon and H. R. Riedl, *Phys. Rev.*, **138**, 3A, A873 (1965).
- [8] H. R. Riede et al., *Phys. Rev.*, **162**, 692 (1967).
- [9] E. Hild and A. Grofcsik, *Infra. Phys.*, **18**, 23 (1978).
- [10] 陈娓兮等, 半导体学报, **1**, 26 (1980).
- [11] B. S., Blaisse, *J. Physique*, **11**, 315 (1950).
- [12] B. B. Varga. *Phys. Rev.*, **137**, 6A, A1896 (1965).

## Infrared Plasma Reflection Spectra of p/p<sup>+</sup> Pb<sub>0.8</sub> Sn<sub>0.2</sub> Te LPE Layer

Leng Jing, Yang Yongnian and Yuan Shixin  
(Shanghai Institute of Technical Physics, Academia Sinica)

### Abstract

The experimental and calculated reflection spectra obtained respectively by using an Infrared Fourier Transform Spectrometer and solving the optical admittance equation are reported for p/p<sup>+</sup> Pb<sub>0.8</sub>Sn<sub>0.2</sub>Te LPE layer. We apply curve-fitting technique to make the calculated curves in agreement with the experimental spectra, then obtain the concentration profile of inhomogeneous layer. In such layer, it takes the form of distribution function  $\log P = az^2 + bz + c$ ,  $P$  is the hole concentration,  $|z|$  is the distance from substrate,  $a, b, c > 0$ .