

InSb 表面损伤层的光谱特性和 损伤层厚度的测量

张春平 张光寅 常甲辰 商美茹

(南开大学物理系)

孙 迺 寅

(华北光电研究所)

1985年1月12日收到

我们测量了 InSb 表面损伤层的反射光谱随损伤层厚度的变化。利用振子拟合法计算了损伤层的反射光谱，计算结果与测量结果相一致。提出了一种测量 InSb 损伤层厚度的新方法。

一、引 言

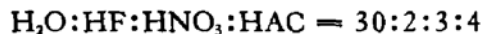
III-V 族半导体材料 InSb 是制造红外探测器和滤光片的较理想的材料。但是，由于 InSb 的硬度低，在机械抛光过程中，将给 InSb 表面带来不同程度的损伤，而表面损伤对制造红外器件会产生不利的影晌。因此，测量 InSb 的表面损伤层的厚度和判别各种抛光方法产生的损伤程度具有实际的意义。

关于某些材料的表面机械损伤程度的测试已有报道^[1-3]。关于 InSb 的机械损伤层厚度的测量还未见报道。我们测量了 InSb 表面损伤层的紫外反射光谱的反射率随损伤层的深度的变化，根据其变化规律以及剥去的损伤层的厚度可以确定表面损伤层的厚度。

二、测 量

测量用的 InSb 样品用金刚砂细磨，白刚玉抛光粉抛光 7 小时，最后用 $\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$ (pH 值为 0—7) 抛光 5—8 小时。样品的清洗程序为顺次放入甲苯、丙酮和乙醇中进行多次超声清洗，每种试剂清洗 5 分钟。

为了逐层测量损伤层中各薄层的反射光谱，采用腐蚀剥层技术，所用腐蚀液的配比为：



每次腐蚀时间为一秒，然后用去离子水或蒸馏水冲洗干净并吹干，再用无水乙醇擦洗吹干，然后进行反射光谱的测量，重复上述的过程即可得到反射光谱随损伤层中各层离表面距离的变化。测量所用的仪器为日立 340 分光光度计。在紫外区有高的灵敏度和重复

性(优于 0.2%)。测量结果如图 1 所示,曲线 0 表示未腐蚀前 InSb 样品的反射光谱,曲线 1 表示第一次腐蚀后测量的反射光谱,曲线 2、3 和 4 依次表示第二次、第三次和第四次腐蚀后测量的反射光谱。由于机械抛光使晶体表面形成一层机械损伤层如图 2 所示。

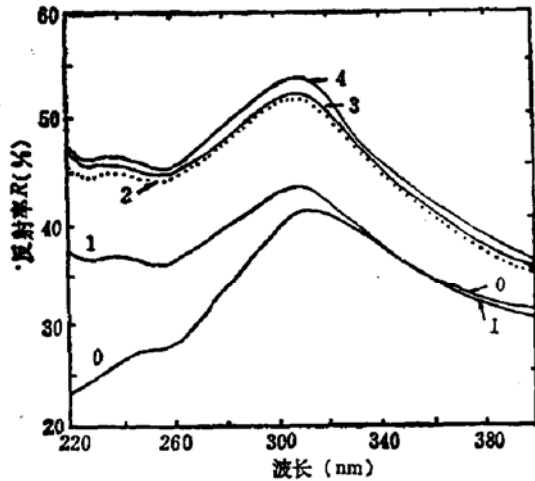


图 1 InSb 样品的反射率随腐蚀次数的变化

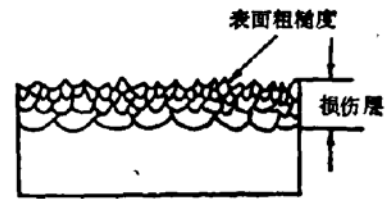


图 2 机械损伤层的示意图

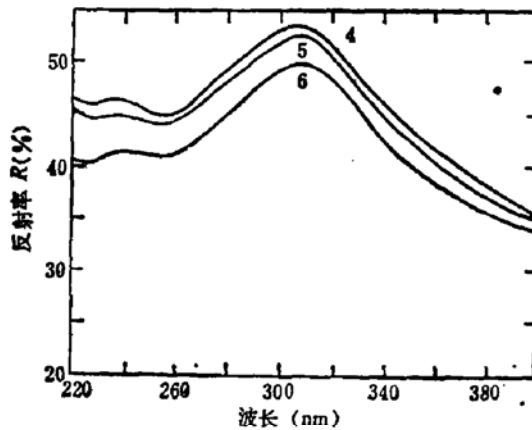


图 3 InSb 样品的反射率随过量腐蚀而降低

损伤程度随着离表面距离的增大而减小直至消失。机械抛光也使表面具有一定的粗糙度,在抛光液中含有 H_2O_2 ,但其腐蚀作用很弱。因此抛光过程中形成的主要是机械损伤。由图 1 可见,随着腐蚀将损伤部分逐层剥去,样品的反射率逐渐升高,InSb 样品在紫外反射光谱中的峰结构也变得明显。一般情况下,机械抛光的样品表面,在表面损伤最严重,随着离开表面的距离的增大,损伤程度减小,直到接近完整的单晶区,损伤消失。由于 InSb 在紫外光谱区有强的吸收以及波长较短,每次测量的反射光谱只反映很薄的一层区域中的损伤情况,因此图 1 中所示的反射光谱就是反映各层中的特征。在我们所用的腐蚀液和腐蚀时间的情况下,当腐蚀到第四次以后,反射率达到最大,再继续腐蚀,反射率不再上升反而下降,这时测量的反射光谱如图 3 所示。曲线 4、5 和 6 分别表示第四次、第五次和第六次腐蚀后测量的反射光谱,腐蚀时间均为一秒。在第四次腐蚀后测量的反射光谱的反射率达到最大、在适当浓度的腐蚀液和腐蚀时间下,首先表面粗糙度造成的表面起伏变小,然后机械损伤层逐渐均匀地被腐蚀掉。如果腐蚀液浓度太高和腐蚀时间过长,将产

生非均匀的腐蚀,腐蚀后的平面常常呈现桔子皮形状。随着腐蚀次数的增加,腐蚀液造成的非均匀腐蚀将逐步加大,因此,在机械损伤层的逐层除去的同时伴随着非均匀腐蚀造成的表面起伏和腐蚀损伤的逐渐加大。在机械损伤层即将全部剥去而腐蚀影响又不太大时,存在一个最佳的表面。在图3中的曲线4和5,哪一条更能表征机械损伤层的大小,人们有不同的看法。我们认为,从得到反射率较高的较为理想的表面来看可以用曲线4来表征这样的表面。如果纯粹从去掉机械损伤层的深度来看,曲线5更能表征这样的表面。因为机械损伤层除去后,由于多次腐蚀作用,腐蚀造成的影响将使反射率有所下降。还因为腐蚀对表面的非均匀作用也形成表面的腐蚀损伤,造成表面结构的不完整。适当的腐蚀可除去表面层中的机械损伤,过量的腐蚀则会产生新的腐蚀损伤。

从测量结果也可以看出,机械损伤引起的反射率下降是在整个光谱区内均匀下降,这与表面粗糙度引起的反射下降是不同的,表面粗糙度散射造成的下降与波长有关,在短波长区反射率下降得多,后面我们还将讨论这个问题。

根据前面介绍的测量的反射光谱变化规律,我们可以确定各种加工方法形成的表面损伤程度的大小,也可以确定损伤层的厚度。为了确定损伤层,可以根据反射光谱的反射率达到最大时被腐蚀剥去的晶体样品的重量以及样品的表面积计算出腐蚀掉的厚度。在这种测量中,只有测量出反射率达到最大又开始下降时才能判断出刚好去掉损伤层时的腐蚀次数。在图3中的曲线4和5之间可能存在一个反射率更高的表面。因此为了更精确的测量,可以减少每次的腐蚀时间而增加腐蚀次数。在我们的实验中,分别测量了腐蚀前和第5次腐蚀后样品的重量,然后根据样品的密度和表面积算出腐蚀掉的厚度。我们测得的一块样品(抛光条件如前所述)的损伤层厚度为 2.5 ± 2 微米。每次腐蚀的平均速率为0.5微米/秒。

用不同浓度的腐蚀液和腐蚀时间得到的反射光谱是不一样的。例如同样浓度的腐蚀液一次腐蚀两秒钟与两次各腐蚀一秒所得结果是不完全相同的。这是因为腐蚀液浓度过高和一次腐蚀时间过长均能造成较明显的腐蚀不均匀性,特别是腐蚀液浓度过高时,影响更大。因此其光谱特性也不一样,所以测量中要通过实验选择合适的腐蚀液浓度和腐蚀时间,每次腐蚀后都要清洗干净。

根据多次测量的结果和规律,也可以只用第一次腐蚀测得的反射率的大小来判别和推算损伤程度。但是所测样品的表面粗糙度的差别不能太大。

从前面的讨论可知,有机械损伤的表面和过量腐蚀的表面都不是所需要的表面。为了得到较为理想的表面,需要使用好的抛光方法并选择适当的腐蚀液和腐蚀时间。因此要对同一种加工方法得到的样品进行上述的腐蚀剥层和反射率的测定以确定获得最佳表面的处理条件。

三、分 析

由机械抛光引起的表面损伤,在表面损伤层内的晶格发生严重的畸变,并将产生缺陷,空位等,完整的单晶表面被破坏。这些影响改变了晶格的周期结构,增加了对激发态电子的俘获中心和散射中心。这些作用都引起晶体的光学结构的展宽^[3],因而引起晶体宏

观性质例如反射率的变化。为了描述损伤引起的反射率的变化,我们利用洛伦兹振子模型来描述电子的带间跃迁^[4]。我们测量的 InSb 的紫外反射光谱的主要结构是由电子的带间跃迁产生的。在振子模型中,损伤引起的能级展宽^[3]表明振子阻尼常数的加大。因此我们利用阻尼常数的大小表征损伤的大小并考查阻尼常数的变化对反射率的影响。

InSb 为闪锌矿结构,文献[5]中给出了它的能带结构。根据能带理论和基本反射光谱的研究工作可知,在紫外区域有一强反射带对应于直接跃迁 $X_{3V}-X_{1C}$,在更短波长的区域内又是一双峰反射带 ($E_3^{(1)}, E_3^{(2)}$),对应于直接跃迁 $L_{3V}-L_{3C}$ 。根据我们测量的反射光谱反射率随损伤层的变化可知,在可见区的双峰反射带变化不大,而在紫外区的几个反射带变化比较明显,因此用它们的反射率的变化来反映损伤程度是适宜的。如前所述,我们引入洛伦兹振子来描写电子的带间跃迁,并用阻尼常数来表征损伤对振子的影响。在紫外光谱区,即使在反射光谱的峰值处,其带间跃迁也是连续分布的,这时晶体的介电函数可表示为多振子线性组合的形式

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{N e^2 f_j}{m \omega_j^2 \omega_0} \cdot \frac{\omega_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j}, \quad (1)$$

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 = \epsilon_\infty + \sum_j \frac{S_j(\omega_j^2 - \omega^2)\omega_j^2}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2}, \quad (2)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa = \sum_j \frac{S_j\omega_j^2\omega\gamma_j}{(\omega_j^2 - \omega^2)^2 + \omega^2\gamma_j^2}, \quad (3)$$

式中

$$S_j = \frac{N e^2 f_j}{m \omega_j^2 \epsilon_0}. \quad (4)$$

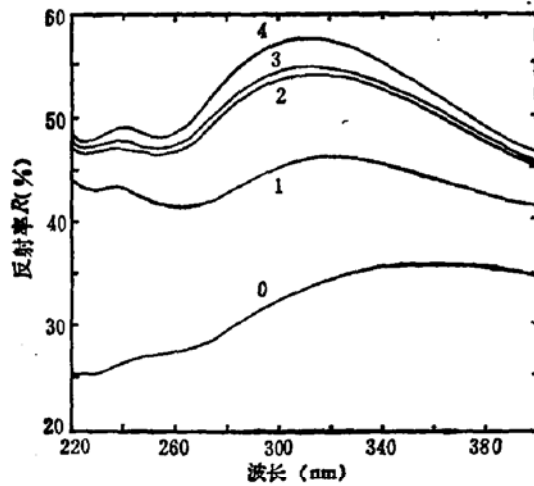
其中 ω 为外场频率, N 为单位体积内的跃迁电子数, e 和 m 分别为电子电荷和有效质量, f_j 为振子强度,且有 $\sum_j f_j = 1$, S_j 叫做振子振幅, γ 为振子的阻尼常数。 n 和 κ 分别为晶体的折射率和消光系数。

反射率 R 与折射率 n 和消光系数 κ 之间的关系为

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \quad (5)$$

利用公式(2)–(5),我们就可以用多振子拟合法计算出反射光谱随阻尼常数的变化。我们的目的是考查引入的阻尼常数 γ_j 对反射光谱的影响,为了使问题简化和得到阻尼常数与反射光谱之间的简单明了的关系,我们选用三个等效洛伦兹振子来描述在紫外光谱区内的三个主要反射带。根据振子拟合理论,在拟合过程中要考虑到:(1)反射峰出现在振子共振频率的高频方向,(2)阻尼常数 γ 对反射率大小和反射谱带宽都有影响和(3)高频方向的振子强度增大会使低频边的反射带减弱和变窄。通过多次选取 ω_j , S_j 和 ν_j 的数值进行拟合计算直到所得到的反射光谱与我们所测量的反射光谱类似为止,这时所采用的 ω_j 和 S_j 的数值即为反映反射光谱特征的振子的合适参量。得到的三个振子分别位于 3.5eV, 5.0eV 和 5.8eV。三个振子的振幅分别为 $S_1 = 7.85$, $S_2 = 0.45$ 和 $S_3 = 0.51$ 。在计算中,根据 InSb 的介电常数的实验值^[6],取 $\epsilon_\infty = 1.45$ 。

为了利用阻尼常数 γ_j 的变化表征图 1 中我们测量的反射光谱随腐蚀次数的变化,根

图 4 计算的反射光谱随阻尼常数 γ 的变化

据前述的拟合方法,经过多次反复计算,得到了图 4 所示的反射光谱。比较图 1 和图 4 可以看出,图 4 中的曲线 1—4 与图 1 中的曲线 1—4 是相对应和类似的。在计算图 4 中的曲线时,所用的 γ_i 值如表 1 所列:

表 1

曲 线	γ_1	γ_2	γ_3
0	2.1	1.06	1.09
1	2	1.05	1.08
2	1.42	1.01	1.05
3	1.4	0.98	1.03
4	1.26	0.95	1.0

根据上面介绍的结果,利用阻尼常数的变化能够说明损伤对反射光谱的影响。但是仅用阻尼常数的变化不能表示腐蚀前的 InSb 表面的反射光谱(图 1 中的曲线 0)。曲线 0 的反射率在短波长区有明显的下降。为此,我们考虑到未腐蚀时,样品表面的粗糙度的影响较大,表面粗糙度引起光的散射而使反射率下降,粗糙度引起的光的散射在短波长区比较严重。如果未考虑表面粗糙度的影响时,样品表面的反射率为 R , 考虑了表面粗糙度的影响后的样品表面的反射率为 R_s , 则有^[7]

$$R_s = R \exp[-(4\pi\sigma)^2/\lambda^2]. \quad (6)$$

式中 λ 为光波长, σ 为表面粗糙度。利用公式(6)和图 4 中曲线 1 的反射率数值即可得到图 4 中的曲线 0, 计算中取 $\sigma = 130 \text{ \AA}$ 。

从测量的反射光谱和计算的反射光谱相一致可以说明利用多振子拟合法和振子阻尼常数的变化可以表征损伤对反射光谱的影响。随着损伤层的逐渐剥去,损伤程度减轻,相应于阻尼常数减小,因而反射率变大,反射带的结构变得明显。从前面的计算结果和实验结果也可以看出,损伤与表面粗糙度二者对反射光谱的影响是不一样的,表面损伤引起反射光谱在整个测量波段内的整体近似平移下降,而表面粗糙度对反射光谱的影响则是在短波长区域反射率下降得厉害如图 1 和图 4 中的曲线 0 所示。因而损伤层对反射光谱的影响不能用表面粗糙度的影响来描述,当然表面损伤程度与表面粗糙度有一定联系,但二

者对反射光谱的影响的机理不同。

总之,根据文中所述的方法可以得到反射率与损伤程度的关系,从而可以确定损伤层的深度,也能够从反射率的测量预计损伤程度或深度。从而为测量 InSb 表面损伤程度或深度提供一种简便的方法。

参 考 文 献

- [1] P. J. Zanzucchi and W. R. Frenchu, *Applied Opics*, 20, 643 (1981).
- [2] P. J. Zanzucchi, M. T. Duffy and R. C. Alig, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 299 (1978).
- [3] D. D. Sell and A. U. Macrae, *J. Appl. Phys.*, 41, 4929 (1970).
- [4] 莫斯, 半导体光学性质(中译本), 上海科学技术出版社 (1963).
- [5] F. H. Pollak, C. W. Higginbotham and M. Cardona, *J. Phys. Soc. Japan (suppl.)*, 21, 20 (1966).
- [6] H. R. Philipp and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, 129, 1550 (1963).
- [7] H. E. Bennett and J. O. Portens, *J. Opt. Soc. Am.*, 51, 123 (1951).

Optical Spectral Properties of Surface Damage Layer of InSb and Measurements of Damage Layer Thickness

Zhang Chunping, Zhang Guangyin, Chang Jiachen, Shang Meiru
(Department of Physics, Nankai University)

and Sun Naiyin

(North China Research Institute of Electro-Optics)

Abstract

The reflectance spectra of surface damage layer of InSb as a function of the thickness of surface damage layer have been measured. The reflectance spectra of surface damage layer are calculated using the method of oscillator fitting. The calculated results agree with the measured results. A new method for measuring the thickness of a damage layer is suggested.