

# 锗上等离子体氧化膜的红外吸收光谱

刘春荣                      戚震中  
(安徽大学物理系)        (中国科学院固体物理研究所)

## 提 要

在高频激发的氧等离子体中实现了锗的阳极氧化。用 IR-450S 型红外分光光度计测量了锗上等离子体阳极氧化膜的红外透射比。实验指出,该氧化膜靠近  $870\text{ cm}^{-1}$ 、 $560\text{ cm}^{-1}$  各有一个红外吸收带。红外吸收数据与 Sen 和 Thorpe 的中心力网络模型的振动带边相结合,算出锗氧化膜的 Ge-O 键伸缩力常数  $\alpha=439\text{ N/m}$ , Ge-O-Ge 键角  $\theta=129^\circ$ 。

## 一、引 言

通常,提高样品温度对提高半导体材料的热氧化速率是有益的。由于锗的熔点只有  $941^\circ\text{C}$ ,不能象硅那样在  $1100\sim 1200^\circ\text{C}$  的高温下有效地进行热氧化。若降低温度,氧化速率也随之下落。近年来发展起来的氧等离子体阳极氧化是一种低温、干法工艺,在阳极氧化电场的协助下,氧化剂和衬底的基质离子徙动系数(migration coefficients)比没有电场时单纯氧化剂的扩散系数大几个数量级,因而可以在比较低的温度下获得较高的氧化速率。这就为锗的低温氧化开辟了一个新途径,从而有助于解决锗红外光学元件及光电子器件的减反射问题。

本文主要报道锗上等离子体阳极氧化(OPA)膜的红外吸收光谱,并用 Sen 和 Thorpe 的中心力网络模型<sup>[1]</sup>计算了该氧化膜 Ge-O 键伸缩振动力常数及最可几 Ge-O-Ge 键角。

## 二、实 验

### 1. 薄膜制备概述

为了保证样品有较高的透射比,我们采用电阻率较高的 n 型单晶锗作为衬底( $0.92\sim 1.06\ \Omega\cdot\text{cm}$ ,位错密度  $1500/\text{cm}^2$ ),晶向  $[111]$ ,厚度  $0.24\text{ mm}$ 。经检验,该衬底的红外吸收光谱反映了锗的特征晶格振动吸收,所含杂质均低于红外检验灵敏度。

我们在高频激发的氧等离子体中成功地实现了锗的阳极氧化,其装置与文献 [2, 3] 中报道的硅及砷化镓的氧化相似。双面抛光的锗片,经清洗后置于石英反应器内的阳极基座上。氧气压强  $0.5\sim 1\text{ Torr}$ ,用 2010 型高频电炉作为激发氧等离子体的高频电源,功率约为  $2.2\text{ kW}$ ,样品温度  $300\sim 390^\circ\text{C}$ 。逐步分段加上  $50\sim 150\text{ V}$  的直流阳极氧化电压。适当控制氧化时间,便可获一定厚度的 OPA 膜。图 1 是锗上 OPA 膜的俄歇电子谱(AES),  $O_{KLL}$  微

收稿日期: 1985 年 11 月 26 日; 收到修改稿日期: 1986 年 1 月 7 日

本文曾在 1985 年中国光学学会年会上宣读。

分俄歇电子峰的出现是锗上 OPA 膜生成的标志。

## 2. 薄膜折射率的测定

本文采用与晶体光学中油浸法类似的技术将已知折射率的折射液体与锗上 OPA 膜的折射率相匹配, 从而测定 OPA 膜的折射率。Lewis<sup>[4]</sup> 曾用这一方法测量硅上透明薄膜的折射率, 精确度达 0.001~0.006。先用熔融石蜡将锗上 OPA 膜的一部分保护起来, 待石蜡凝固后置于化学腐蚀剂中 (48%HF:H<sub>2</sub>O=1:1), 把未涂石蜡保护层的 OPA 膜腐蚀掉。然后依次用甲苯、丙酮和无水乙醇清除石蜡, 结果, 这一部分未剥离的 OPA 膜保留在锗衬底上, 并出现一个氧化物台阶(见图 2a)。采用下列四组已知折射率的液体: 松节油+丁香油; 丁香油+ $\alpha$ -溴代萘;  $\alpha$ -溴代萘+ $\alpha$ -氯代萘,  $\alpha$ -氯代萘+二碘甲苯, 分别按适当比例混合, 便可获得折射率为 1.480~1.740、间隔为 0.003 的系列浸油。将已配制好的系列浸油分别涂在 Ge-OPA 膜的台阶附近, 则空气-油界面代替了空气-氧化物界面。当油

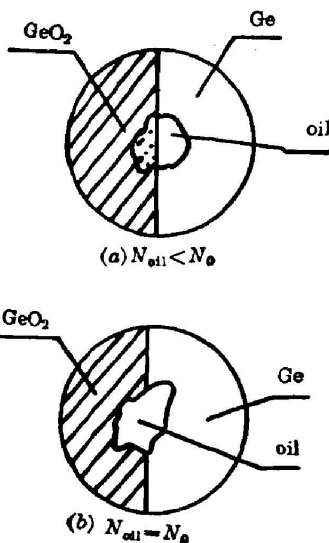


Fig. 2 Determination of the refractive index of germanium dioxide film on Ge from standard indices of refractive liquids

的折射率  $N_{oil}$  大于空气折射率、且小于氧化物折射率  $N_{ox}$  时, 该氧化膜的干涉条件与空气-氧化物界面相同, 干涉色也相同, 但强度减弱[图 2(a)]; 当所涂厚油层的折射率与氧化锗折射率相等时, 油-OPA 膜界面在光学上消失, 在油层下 Ge-OPA 膜台阶的 GeO<sub>2</sub> 一侧干涉色也消失, 从而看不见薄膜边界[图 2(b)]。我们曾测过两种不同厚度 (0.30  $\mu\text{m}$ 、0.62  $\mu\text{m}$ ) OPA 膜的折射率, 它们的原干涉色分别为蓝色和紫罗蓝色。当出现如图 2(b) 所示的状况时, 氧化膜的折射率均等于所用折射液体的折射率  $N_{ox} = N_{oil} = 1.66$ 。

## 3. 红外吸收光谱

我们用 IR-450S 型双光束红外分光光度计测量了锗上 OPA 膜的红外透射比  $\tau$  (见图 3)。为了消除锗衬底的晶格振动吸收, 在光度计的参考光束内放置一块与样品光束内锗衬底材料相同、厚度相等的双面抛光的裸锗片, 就可以补偿锗衬底的晶格振动吸收, 以便准确地测定锗上 OPA 膜的红外吸收带。由图 3 可见, 锗上氧等离子体阳极氧化

膜靠近波数 870  $\text{cm}^{-1}$ 、560  $\text{cm}^{-1}$  处各有一个红外吸收带。位于 560  $\text{cm}^{-1}$  的吸收带较弱 (Ge-Ge 伸缩振动)。870  $\text{cm}^{-1}$  的吸收带最强 (Ge-O 键伸缩振动), 在透射比几何平均值  $\bar{\tau} = (\tau_0 \tau_{min})^{1/2}$  处的半宽度  $\Delta\bar{\nu} = 83 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tau_0$  为基线透射比,  $\tau_{min}$  为吸收带的谷点透射比。若

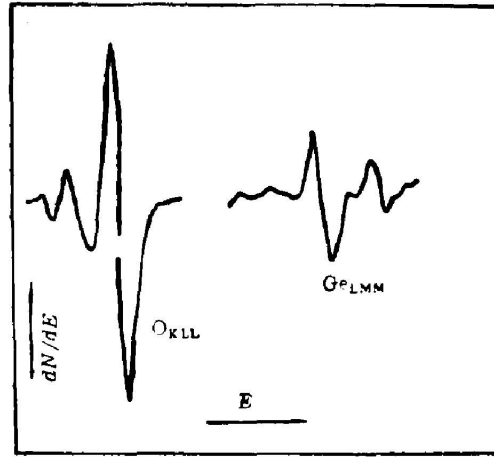


Fig. 1 AES of OPA film on a monocrystal germanium wafer

OPA-GeO<sub>2</sub>膜更厚些,在低波数端有可能观察到 Ge-O 键的弯曲振动膜。从整个吸收带的位置和形状来看,锗上 OPA 膜的红外吸收光谱与玻璃态二氧化锗(v-GeO<sub>2</sub>)类似<sup>[6]</sup>。

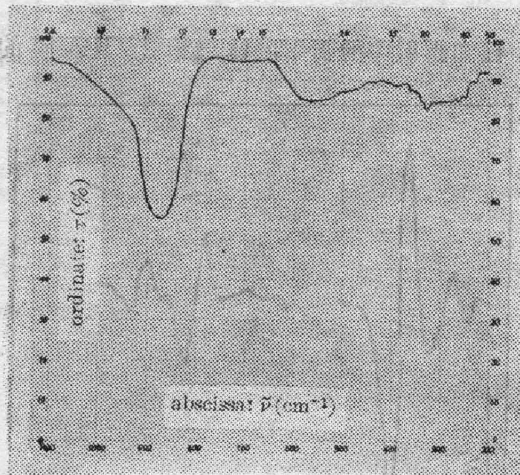


Fig. 3 IR transmittance of OPA film on Ge

长的透射比约增加 15%。在锗光电子器件制备过程中,前工序获得的优良性能的芯片,不能再置于高温下进行热氧化,以免引起施主或受主杂质的再分布而影响电学性能;其次,由于 GeO<sub>2</sub> 微溶于水,也不适宜于在化学溶液内进行阳极氧化。因此,本文报道的低温、干法等离子体阳极氧化技术特别适合于锗的氧化。

锗上等离子体氧化膜红外吸收光谱的测量,无论对薄膜工艺检验,还是确定该氧化膜作为锗红外增透膜所适用的波段都是必要的。

#### 4. Ge-O 键力常数和键角

红外及喇曼谱是分析非晶态物质短程结构的有力手段。Sen 和 Thorpe 在 AX<sub>4</sub> 四面体局部有序和最近邻中心力的基础上,得到了该体系振动态密度(VDOS)的两个最高频带的频限<sup>[11]</sup>:

$$W_1^2 = (\alpha/m_x)(1 + \cos \theta), \quad (1)$$

$$W_2^2 = (\alpha/m_x)(1 - \cos \theta), \quad (2)$$

$$W_3^2 = W_1^2 + (4\alpha/3m_A), \quad (3)$$

$$W_4^2 = W_2^2 + (4\alpha/3m_A). \quad (4)$$

Galeener 等<sup>[7,8]</sup>曾将 ST 中心力网络模型与非弹性中子散射谱、喇曼谱、红外谱结合起来,分析计算了玻璃态 SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、BeF<sub>2</sub> 的局部有序结构,获得了颇有价值的结果。晶态和玻璃态 AX<sub>2</sub> 系列化合物 SiO<sub>2</sub>、GeO<sub>2</sub>、BeF<sub>2</sub> 的中子散射实验表明:对于这三种物质,晶态与玻璃态的频谱确实非常相似。在  $\tilde{\nu} > 200 \text{ cm}^{-1}$  的范围内,该结构的短程状况支配着振动态密度,

单晶锗在 2.5~25 μm 波段内有相当高的透射比(~50%),是优良的红外光学材料。由于锗折射率较大( $\lambda=1.8 \mu\text{m}$ ,  $N=4.1$ ),反射损失也较大。若在锗晶体上生长或淀积一层适当厚度的低折射率透明薄膜,可以减少光的反射损失。如前所述,OPA 膜的折射率小于锗,在 1200~4000 cm<sup>-1</sup> 波段没有吸收带。因此,OPA-GeO<sub>2</sub> 膜在近红外及中红外波段可作为锗晶体的红外增透膜。实验上也确实观察到这种增透作用[见图 4 曲线(b)], 0.62 μm 厚的 OPA 膜在最佳增透波

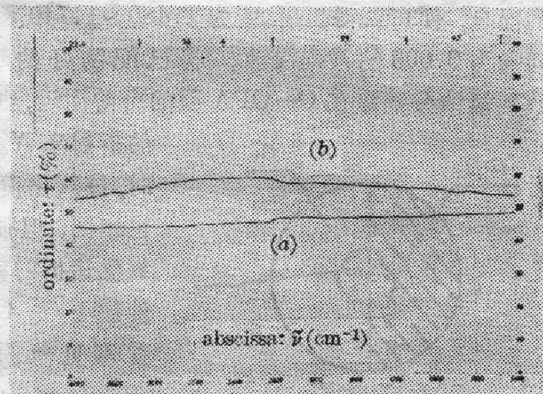


Fig. 4 Antireflection effect of OPA-GeO<sub>2</sub> film on crystal Ge

(a) Ge wafer (thickness of 0.24 mm);

(b) Ge+(OPA-GeO<sub>2</sub>) film (thickness of 0.62mm)

而 VDOS 对长程序的细节很不敏感<sup>[8]</sup>。如前所述, 锆上 OPA 膜的吸收光谱与  $v\text{-GeO}_2$  类似, 它也是非晶态结构。本实验测得的  $\tilde{\nu}_3 = 560 \text{ cm}^{-1}$  的吸收峰与  $v\text{-GeO}_2$  中子散射内中等波数的峰(即  $430 \sim 600 \text{ cm}^{-1}$  的带)、喇曼谱 HV 第三个频带的中心、介电常数的虚部  $\epsilon_2$  的第二个红外响应峰相近。对于  $v\text{-GeO}_2$ 、 $v\text{-SiO}_2$ 、 $v\text{-BaF}_2$ ,  $W_3$  虽然不与任何光谱特征始终如一地相对应; 但仅就  $v\text{-GeO}_2$  而言,  $W_3$  却与约化中子谱高频带中(即  $660 \sim 1100 \text{ cm}^{-1}$  的带)第二个可分辨的峰相近, 并与  $\epsilon_2$  的高频红外响应峰相对应<sup>[9]</sup>。本文测得的 OPA- $\text{GeO}_2$  膜的  $\tilde{\nu}_3 = 870 \text{ cm}^{-1}$  吸收峰也有同样的对应。该红外吸收带的中心位置也与标志着振态密度的  $v\text{-GeO}_2$  中子散射频带的中心相近。因此, 我们将  $\tilde{\nu}_2$ 、 $\tilde{\nu}_3$  所对应的角频率  $W_2$ 、 $W_3$  作为实验值, 连同氧原子质量  $m_o$ 、锆原子质量  $m_A$  一起代入方程(2)、(3), 便得 Ge-O 键伸缩振动力常数( $\alpha$ )和 Ge-O-Ge 最可几键角( $\theta$ ):

$$\alpha = (W_3^2 - W_2^2) m_o / (2 + 4m_o/3m_A) = 439 \text{ N/m},$$

$$\theta = \cos^{-1} \{ [W_3^2 - W_2^2(1 + 4m_o/3m_A)] / (W_3^2 + W_2^2) \} = 129^\circ.$$

目前还未见到 OPA- $\text{GeO}_2$  膜的 X 射线衍射及电子衍射数据可供比较, 与 Galeener 由  $v\text{-GeO}_2$  喇曼谱中  $W_1 = W_R$  (主喇曼峰),  $W_3$  作为实验数据算出的结果 ( $\alpha = 431 \text{ N/m}$ ,  $\theta = 128^\circ$ ) 符合得很好, 并与 X 射线测定的  $v\text{-GeO}_2$  的  $\theta_X = 133^\circ$ <sup>[10]</sup>、 $125 \sim 152^\circ$  相一致<sup>[6]</sup>。

将由红外吸收数据算得的  $\alpha$ 、 $\theta$  值代入(1)式, 可得到与  $W_1$  相对应的波数值  $\tilde{\nu}_1 = 419 \text{ cm}^{-1}$ , 与 Galeener 在实验上测得的  $v\text{-GeO}_2$  主喇曼峰  $420 \text{ cm}^{-1}$  对应得很好。这从另一个侧面说明了 OPA- $\text{GeO}_2$  与  $v\text{-GeO}_2$  短程结构上的类似性, 用 ST 中心力网络模型处理 OPA- $\text{GeO}_2$  膜中  $\text{GeO}_4$  无序体系是可取的。

陶小玲、丁星兆、沈国杰参加了与本文有关的实验, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [1] P. N. Sen, M. F. Thorpe; *Phys. Rev. (B)*, 1977, **15**, No. 8 (Apr), 4030.
- [2] 刘春荣, 汪光纯; 《红外研究》, 1984, **3**, No. 2, 129.
- [3] 穆永民, 黄平等; 《半导体杂志》, 1985, **9**, No. 2, 1.
- [4] A. E. Lemis; *J. Electrochem. Soc.*, 1964, **111**, No. 8 (Aug), 1007.
- [5] 刘春荣; 《红外研究》, 1985, **4**, No. 2, 220.
- [6] V. C. 法默编; 《矿物的红外光谱》, (应育浦等译, 科学出版社, 北京, 1982年), 387.
- [7] F. L. Galeener; *Phys. Rev. (B)*, 1979, **19**, No. 8 (Apr), 4292.
- [8] F. L. Galeener; *Phys. Rev. (B)*, 1983, **27**, No. 2 (Jan), 1052.
- [9] 同[8], p. 1069.
- [10] 同[7], p. 4295.

## Infrared absorption spectra of plasma-anodized germanium dioxide film on a monocrystal wafer

LIU CHUNRONG

*(Department of Physics, Anhui University, Hefei)*

QI ZHENZHONG

*(Institute of Solid State Physics, Academia Sinica, Hefei)*

(Received 26 November 1985; revised 7 January 1986)

### Abstract

This paper describes the anodization of germanium in an oxygen-plasma excited by a high-frequency electromagnetic field. The refractive index of the plasma-anodized  $\text{GeO}_2$  film is about 1.66. The transmittance of the oxide film on Ge was measured on an IR-450S type infrared spectrophotometer. The experiments show that infrared absorption bands of the  $\text{GeO}_2$  film are at  $870\text{ cm}^{-1}$  and  $560\text{ cm}^{-1}$ . The stretching constant of the Ge-O bond  $\alpha$  ( $439\text{ N/m}$ ) and the Ge-O-Ge bond angle  $\theta$  ( $129^\circ$ ) were calculated from the infrared absorption data together with the edges of vibration bands predicted by the center-force-network model of Sen and Thorpe.