

Генцарь П. О., Власенко О. І., Стронський О.В.

Контроль структурної досконалості епітаксійних плівок n-GaP методом модуляційної спектроскопії електровідбивання

*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
03028 м. Київ-28, проспект Науки 41, gentsar@isp.kiev.ua.*

Досліджено спектри електровідбивання гомоепітаксійних плівок n-GaP (111) з концентрацією електронів $n = 10^{16} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ з використанням електролітичної методики в спектральному діапазоні 2.5-3.2 еВ. Вимірювання проведені при кімнатній температурі в неполяризованому світлі (для поверхні (111) поляризаційна залежність відсутня). Із кількісного аналізу спектрів електровідбивання отримані значення фізичних параметрів та параметрів області просторового заряду приповерхневого шару досліджуваного матеріалу: енергій оптичних переходів E_0 (перехід $\Gamma_{8V} - \Gamma_{6C}$) і $E_0 + \Delta_0 (\Gamma_{7V} - \Gamma_6)$, електрооптичної енергії $\hbar\theta$, поверхневого електричного поля F_s , феноменологічного параметру уширення Γ , енергетичного часу релаксації носіїв заряду τ , відносного фазового фактору ψ , протяжності осциляції хвильової функції квантово-механічної частинки $\lambda_{\text{КФ}}$ із приведеною ефективною масою μ при даному поверхневому електричному полі F_s , величини електронної рухливості μ_e . Зроблений аналіз зв'язку між періодами осциляцій Келдиша-Франца ΔE_m і електрооптичною енергією $\hbar\theta$.

Стаття поступила до редакції 07.07.2006; прийнята до друку 15.09.2006

Вступ

Товщина приповерхневого шару, яка формує сигнал електровідбивання, що спостерігається в особливих точках зони Брілюена, визначається глибиною проникнення електричного поля (глибина екранування L_d або L_{TF}) та світла

$(d = \frac{\lambda}{4\pi|N|})$, де $N = n + i\chi$ – комплексний показник заломлення).

Співвідношення даних величин є визначальним для отримання інформації про досліджуваний матеріал із спектрів електровідбивання [1-4]. Модуляційна спектроскопія електровідбивання дозволяє визначити енергію оптичних переходів для прямих міжзонних переходів (що пов'язано із зміною діелектричної проникності матеріалу $\epsilon (E = \hbar\omega, F, \epsilon)$) в умовах, коли коефіцієнт поглинання α дуже високий, щоб його можна було визначити, вимірюючи пропускання, тобто в області енергій фотона, значно більшої тієї, що відповідає краю поглинання. Для вимірювання відносної зміни відбиваючої здатності матеріалу

$\frac{\Delta R}{R}$ в електричному полі F , де R – коефіцієнт

відбивання, достатньо в приповерхневому шарі напівпровідника створити електричне поле. Електролітична методика [5, 6] дозволяє модулювати поле поверхневого бар'єру на зразку шляхом прикладання змінної напруги, а прикладаючи ще і постійне зміщення можна міняти середнє значення поля. Використання модуляційної спектроскопії електровідбивання дозволяє зробити висновки про структурну досконалість приповерхневих шарів матеріалів електронної техніки і виявити вплив фізико-хімічних обробок на стан поверхні. Геометричні розміри елементів електронних приладів сучасного покоління такі, що поверхня (приповерхневий шар) відіграє визначальну роль в їх роботі. Важливою сполукою для практичного використання в електронній техніці є фосфід галію завдяки своїм оптичним та електрофізичним властивостям. GaP є матеріалом для виготовлення приймачів випромінювання, світлодіодів, фотодіодів та ін. Завдяки цьому інтенсивно досліджуються як монокристали, так і епітаксійні плівки GaP.

Метою даної роботи був контроль структурної досконалості епітаксійних плівок n-GaP з використанням модуляційної спектроскопії електровідбивання.

I. Методика експерименту

Досліджено спектри електровідбивання гомоепітаксійних плівок n-GaP (111) з концентрацією електронів $n = 10^{16} \cdot 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ з використанням електролітичної методики (електроліт – водний розчин 1н. KCl). Вимірювання проведені в спектральній області 2,5 - 3,2 eV, яка включає прямі переходи E_0 ($\Gamma_{8v} - \Gamma_{6c}$) з енергією 2,74 eV і $E_0 + \Delta_0(\Gamma_{7v} - \Gamma_{6c})$ з енергією 2,84 eV в неполяризованому світлі (оскільки для поверхні (111) поляризаційна залежність відсутня). Експериментальні результати для даного матеріалу одержані при кімнатній температурі на частоті першої гармоніки модуляції ($f = 2.2 \text{ кГц}$) з пороговою чутливістю $5 \cdot 10^{-6}$ і спектральною роздільною здатністю $3 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$.

II. Результати та їх обговорення

На рис.1 приведений спектр електровідбивання епітаксійної плівки n-GaP (111) з концентрацією вільних електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Полярність екстремумів електровідбивання, а також залежність їх амплітуд від прикладеної напруги вказує на те, що на поверхні реалізується шар збіднення. Значення потенціала плоских зон складає, по даним електровідбивання, $\phi_{\text{тб}} = -1,8 \text{ В}$.

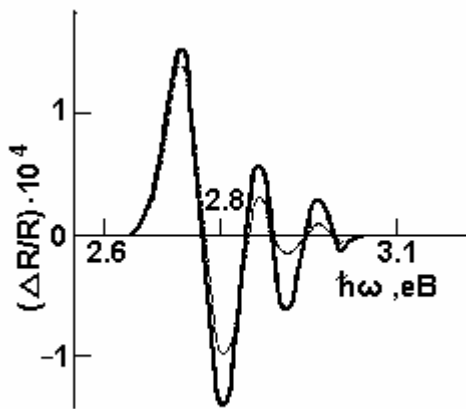


Рис. 1. Спектр електровідбивання епітаксійної плівки n-GaP (111) з концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Суцільна крива – експеримент. Пунктирна крива – теоретична для параметрів $E_0 = 2,74 \text{ eV}$; $\hbar\theta = 0,055 \text{ eV}$; $\Gamma = 0,034 \text{ eV}$.

Звертає на себе увагу той факт, що спектр електровідбивання на рис. 1 містить затухаючі осциляції Келдиша-Франца, які накладаються на порівняно слабкий сигнал електровідбивання, обумовлений переходами електронів із спин-орбітально відщепленої валентної зони в зону провідності. Це вказує на те, що наближення слабого поля [7] в умовах вимірювань не виконується, і теоретичний розрахунок кривої електровідбивання може бути виконаний чисельно з використанням уширених функцій Ейрі [1, 5, 6]. В

рамках одноелектронної теорії зміна дійсної частини діелектричної проникності

$$\Delta \epsilon_1(E, F) = \epsilon_1(E, F) - \epsilon_1(E, 0), \quad (1)$$

яка обумовлена електричним полем F , для трьохмірної критичної точки типу 3ДМ₀ рівна

$$\Delta \epsilon_1(E, F) = \frac{C(\hbar\theta)^{1/2}}{E^2} G(\eta), \quad (2)$$

де C – постійна величина; $E = \hbar\omega$ – енергія фотона; $G(\eta)$ – електрооптична функція другого роду, яка виражається через функції Ейрі, що описують одномірний рух вільних носіїв заряду в однорідному електричному полі зовнішніх сил [1, 5, 6, 8-10].

$$\eta = \frac{E_0 - \hbar\omega + i\Gamma}{\hbar\theta}, \quad (3)$$

де E_0 – енергія оптичного переходу; Γ – феноменологічний параметр уширення;

$\hbar\theta = \left(\frac{e^2 F^2 \hbar^2}{2\mu} \right)^{1/3}$ – характерний параметр теорії

ефекту Келдиша-Франца (електрооптична енергія); $\mu^{-1} = (m_c^*)^{-1} + (m_p^*)^{-1}$ – обернена приведена ефективна маса; m_c^* і m_p^* – ефективні маси відповідно електронів і дірок, які беруть участь в розглядуваному оптичному переході.

Згідно [11-12] для експериментального спектру електровідбивання в сильнопольовому режимі вимірювань справедливе співвідношення

$$m\pi = \psi + \frac{4}{3} \left(\frac{E_m - E_0}{\hbar\theta} \right)^{3/2}, \quad (4)$$

де Ψ – відносний фазовий фактор; m – номер осциляції; E_m – енергетичне положення екстремуму осциляції. Співвідношення (4) показує на те, що із нахилу залежності $\frac{4}{3\pi} (E_m - E_0)^{3/2}$ від номеру осциляції m можна визначити $(\hbar\theta)^{3/2}$, а звідси і електрооптичну енергію $\hbar\theta$. На рис. 2 побудована залежність $\frac{4}{3\pi} (E_m - E_0)^{3/2}$ від номеру осциляції m із спектру електровідбивання, наведеного на рис.1. Нахил цієї залежності складає $(\hbar\theta)^{3/2} = 1,29 \cdot 10^{-2} \text{ eV}^{3/2}$. Це відповідає електрооптичній енергії 0,055 eV. Значення поверхневого електричного поля визначалось за формулою

$$F_s = \left[\frac{2\mu(\hbar\theta)^3}{e^2 \hbar^2} \right]^{1/2} \quad (5)$$

і дорівнює $2,1 \cdot 10^7 \text{ В/м}$. Для розрахунку F_s були використані наступні значення ефективних мас в GaP: $m_c^* = 0,126 m_0$; $m_p^* = 0,5 m_0$ [13].

Аналіз експериментального спектру електровідбивання (рис.1) для епітаксійної плівки n-GaP (111) із концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ за допомогою функцій Ейрі від комплексної змінної, які враховують уширення оптичних спектрів (залежність аргументу η від феноменологічного параметру уширення Γ) пов'язане з часом енергетичної релаксації носіїв заряду τ , а також неоднорідність модулюючого

електричного поля F знайдено феноменологічний параметр уширення Γ , значення якого дорівнює 0,034 еВ. Отримане значення практично співпадає з напівшириною першого екстремуму в спектрі електровідбивання (рис.1). На рис. 1 разом з експериментальними даними представлені результати розрахунків (пунктирна крива) при отриманих параметрах: $E_0 = 2,74$ еВ (енергія першого екстремуму в спектрі електровідбивання); $\hbar\theta = 0,055$ еВ; $\Gamma = 0,034$ еВ. У високоенергетичній області спектру відмінність теоретичної кривої електровідбивання від експериментальної пояснюється залежністю феноменологічного параметру уширення Γ від енергії фотонів E .

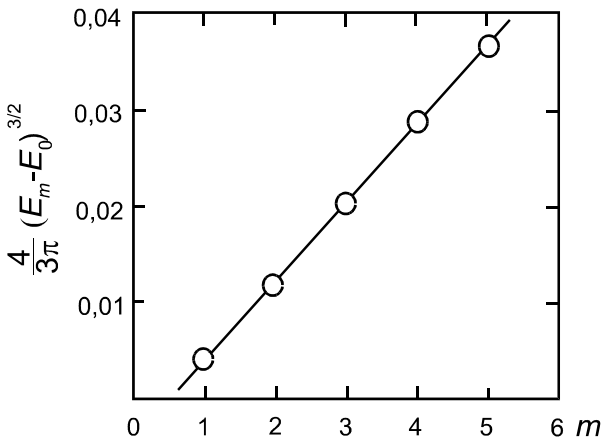


Рис. 2. Залежність $\frac{4}{3\pi}(E_m - E_0)^{3/2}$ від номеру осциляції m для епітаксійної плівки n-GaP (111) з концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Із формули (4) слідує, що

$$\Delta E_1 = E_1 - E_0 = \left[\left(\frac{3}{4}(\pi - \psi) \right)^{2/3} \right] \times \hbar\theta \quad (6)$$

$$\Delta E_m = E_m - E_{m-1} = \left[\left(\frac{3}{4}(m\pi - \psi) \right)^{2/3} - \left(\frac{3}{4}((m-1)\pi - \psi) \right)^{2/3} \right] \times \hbar\theta \quad (7)$$

де $m = 2, 3, 4, \dots$. Крім того із формули (4) випливає, що

$$\Delta E = E_m - E_0 = \left(\frac{3}{4}(m\pi - \psi) \right)^{2/3} \cdot \hbar\theta, \quad (8)$$

де ΔE – віддаль від енергії переходу до екстремума останньої осциляції. Між отриманими експериментальними параметрами повинен існувати зв'язок

$$\Delta E = E_m - E_0 = 2 \frac{(\hbar\theta)^3}{\Gamma^2} = 2 \left(\frac{e^2 F^2 \tau^2}{2\mu} \right). \quad (9)$$

Згідно наших експериментальних даних значення ψ , отримане із екстраполяції прямої на рис. 2 і формули (4) дорівнює $\frac{\pi}{2}$. Відомо, що

модуляційний спектр $\frac{\Delta R}{R}$ має різкий екстремум

при енергії забороненої зони E_0 , швидко затухає нижче E_0 (в класично забороненій енергетичній області $\hbar\omega < E_0$) і осцилює вище E_0 (класично дозволена область енергії фотонів $\hbar\omega > E_0$) [1, 2, 6, 9]. Для випадку $\psi = \pi/2$ на основі формул (6)-(7) отримуємо наближені співвідношення $\Delta E_1 = 1.115\hbar\theta$; $\Delta E_2 = 1.205\hbar\theta$; $\Delta E_3 = 0.94\hbar\theta$; $\Delta E_4 = 0.82\hbar\theta$; $\Delta E_5 = 0.745\hbar\theta \dots$

Виходячи із асимптотичної форми високопольової границі електрооптичних функцій, авторами [14] також було показано, що період третьої осциляції складає $\Delta E_3 = 0.94\hbar\theta$. У наших вимірюваннях $\Delta E_3 = 0,052$ еВ для епітаксійної плівки n-GaP (111) із концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ (рис.1), що добре узгоджується з результатом, отриманим в [14]. Співвідношення (6)-(7) дуже важливі для безпосереднього визначення електрооптичної енергії по експериментальній кривій електровідбивання (для трьохмірної критичної точки $\psi = \pi/2$). В таблиці наведені значення ΔE_m , які визначені згідно рис.1 та $\hbar\theta$, які обчислені згідно формул (6)-(7) для епітаксійної плівки n-GaP (111) із концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Таблиця підтверджує справедливості використання формул (6)-(7).

Таблиця

Значення ΔE_m і $\hbar\theta$ для епітаксійної плівки n- GaP (111) з концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$

GaP		
m	ΔE_m ,	$\hbar\theta$,
1	0,061	0,0547
2	0,066	0,05477
3	0,052	0,05532
4	0,045	0,05488
5	0,041	0,05503

Виходячи з принципу невизначеностей Гейзенберга для енергії E і часу t ($\Delta E \Delta t \geq \hbar$), релаксаційні ефекти в поглинанні світла кристалом описують [1] феноменологічним параметром уширення Γ , пов'язаного з часом життя τ фотогенерованих носіїв заряду співвідношенням $\Gamma = \hbar/\tau$. Це співвідношення дозволяє оптичним методом електровідбивання оцінити значення τ для відповідних електронних переходів. Для епітаксійної плівки n-GaP (111) з концентрацією вільних електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ $\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} = 1,94 \cdot 10^{-14} \text{ с}$. Використовуючи зв'язок між

феноменологічним параметром уширення Γ і рухливостю [15] можна оцінити величину електронної рухливості в мінімумі зони провідності Γ_{6c} для епітаксійної плівки n-GaP з концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. Отримане значення електронної рухливості дорівнює $\mu_e(\Gamma_{6c}) = 370 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$.

Віддаль ΔE від енергії переходу E_0 до екстремума останньої осциляції для епітаксійної плівки n-GaP (111) з концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ дорівнює $\Delta E = 0,265$ еВ. Глибина проникнення світла обчислена за формулою

$d = \frac{\lambda}{4\pi N}$, (де N – комплексний показник заломлення) в енергетичному діапазоні 2,5-3,2 еВ змінюється від 9,76 нм (для $E = 3,2$ еВ) до 12,49 нм (для $E = 2,5$ еВ). При обчисленні глибини проникнення світла приймали значення діелектричної проникності ϵ фосфіду галію рівне 10. Глибину проникнення електричного поля оцінено згідно [6] за формулою $L_d = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{e^2 n} \right)^{1/2}$. У нашому випадку L_d складає 21,46 нм ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{М}}$, $kT = 0,025$ еВ). Відомо, що інформаційна глибина досліджуваного матеріалу визначається найменшою із величин глибини проникнення світла і глибини проникнення електричного поля. Тому можна зробити висновок, що інформаційна глибина для епітаксійної плівки n-GaP (111) визначається глибиною проникнення світла d . Протяжність осциляції хвильової функції квантово-механічної частинки $\lambda_{\text{кф}}$ ($\lambda_{\text{кф}} = \frac{\hbar\theta}{eF_s}$) із приведеною ефективною масою μ в однорідному електричному полі F_s (рис. 2) дорівнює 2,62 нм.

Висновки

Експериментальні результати дослідження гомоепітаксійних плівок n-GaP (111) з концентрацією електронів $10^{16} - 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ методом електровідбивання показали:

1. Експериментальні спектри електровідбивання епітаксійних плівок n-GaP (111) добре узгоджуються з теоретичними спектрами електровідбивання побудованими за допомогою функцій Ейрі, які враховують уширення оптичних спектрів (залежність η від Γ) пов'язане з часом

енергетичної релаксації носіїв заряду τ , а також неоднорідність модулюючого електричного поля при отриманих параметрах.

2. Із кількісного аналізу спектрів електровідбивання отримано значення фізичних параметрів та параметрів області просторового заряду плівок: енергій оптичних переходів E_0 (перехід $\Gamma_{8v} - \Gamma_{6c}$) і $E_0 + \Delta_0 (\Gamma_{7v} - \Gamma_6)$, електрооптичної енергії $\hbar\theta$, поверхневого електричного поля F_s масою μ при даному поверхневому електричному полі F_s , величини електронної рухливості μ_e в мінімумі зони провідності Γ_{6c} , феноменологічного параметру уширення Γ , енергетичного часу релаксації носіїв заряду τ , відносного фазового фактору ψ , протяжності осциляції хвильової функції квантово-механічної частинки $\lambda_{\text{кф}}$ із приведеною ефективною.

3. Зроблений аналіз зв'язку між періодами осциляцій Келдиша-Франца ΔE_m і електрооптичною енергією $\hbar\theta$, який дозволяє визначити величину $\hbar\theta$ безпосередньо із самого спектру електровідбивання.

4. Значення феноменологічного параметру уширення Γ для епітаксійної плівки GaP (111) з концентрацією електронів $n = 3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, яке дорівнює 0,034 еВ свідчить про її високу досконалість. Отримане значення рухливості $370 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в плівках GaP при концентрації електронів $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ підтверджує цей висновок.

5. Експериментальні і теоретичні результати досліджених спектрів електровідбивання свідчать про ефективне використання осциляцій Келдиша-Франца для визначення фізичних параметрів та параметрів області просторового заряду приповерхневого шару напівпровідникових матеріалів.

- [1] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Киев, Наукова думка, 302с., (1980).
- [2] Ю.В. Воробьев, В.Н. Добровольский, В.И. Стриха *Методы исследования полупроводников*. Киев, Выща школа, 232с., (1988).
- [3] А.О. Волков, О.А. Рябушкин Радиочастотно – оптический модуляционный спектроскоп для исследования полупроводниковых структур // *Приборы и техника эксперимента*. 5, сс. 121–125, (2001).
- [4] Р.В. Кузьменко, В.А. Ганжа, Э.П. Домашевская, В. Кирхер, Ш. Хильдебрандт Обобщенная многослоевая модель для количественного анализа электромуляционных компонент спектров электроотражения и фотоотражения полупроводников в области фундаментального перехода E_0 // *ФТП*, **34**(9), сс. 1086-1092, (2002).
- [5] М. Кардона *Модуляционная спектроскопия*. М., Мир, 416с., (1972.)
- [6] М. Кардона *Основы физики полупроводников*. Москва, Физматлит, 560с., (2002).
- [7] D.E. Aspnes Third – Derivative Modulation Spectroscopy with Low-Field Electroreflectance // *Surface Science*, **37**(2), pp. 418 – 442, (1973).
- [8] S.P. Pond, P. Handler Flatband Electroreflectance of Gallium Arsenide. II. Comparison of Theory and Experiment // *Phys. Rev. B*, **8**(6), pp. 2869 - 2879 (1973).
- [9] А.И. Ансельм *Введение в теорию полупроводников*. М., Наука, 616с., (1978).

- [10] A. Hamnett, J. Gilman, R.A. Batchelor Theory of electroreflectance and photorefectance of semiconductors // *Electrochimica Acta*. **37**(5), pp.949–956, (1992).
- [11] D. E. Aspnes, A.A. Studna Schottky - Barrier Electroreflectance: Application to GaAs // *Phys. Rev. B.*, **7**(10), pp. 4605-4625, (1973).
- [12] D.E. Aspnes Band nonparabolicities, broadening and internal field distributions: The spectroscopy of Franz–Keldysh oscillations // *Phys. Rev. B*, **10**(10), pp. 4228 - 4238, (1974).
- [13] С.А. Груша, А.М. Евстигнеев, Р.В. Конакова, Ю.А. Тхорик, А.Н. Красико, П.А. Генцар, О.В. Снитко Влияние γ - радиации на спектры электроотражения эпитаксиальных пленок n-GaP // *Поверхность.*, **6**, сс. 155 - 157, (1990).
- [14] О.Ю. Борковская, С.А. Груша, Н.Л. Дмитрук, А.М. Евстигнеев, Н. А. Клебанова, Р.В. Конакова, А.Н. Красико, К.А. Исмаилов, И.К. Сенищук, М.Е. Лисогорский Структурно примесное упорядочение под действием малых доз проникающей радиации // *ЖТФ.*, **55**(10), сс. 1977 – 1982, (1985).
- [15] А.М. Евстигнеев, П.А. Генцар, С.А. Груша, Р.В. Конакова, А.Н. Красико, О.В. Снитко, Ю.А. Тхорик Столкновительное уширение оптических спектров и его связь с подвижностью // *ФТП.*, **21**(6), сс. 1138 – 1141, (1987).

P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, O.V. Stronski

The Control of Structural Perfection of n-GaP Epitaxy Film by a Modulation Spectroscopy Method of Electroreflection

*V.E. Lashkarev Institute of semiconductors physics, NAN of Ukraine
Kiev - 028, prospect Nauki, 45, e-mail: gentsar@isp.kiev.ua*

The electroreflection spectra of n-GaP (111) homoepitaxy films with electron concentration $n = 10^{16} - 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ were investigated by means of electroreflective technique in a spectral range 2,5-3,2 eV. The measurements are carried out at the room temperature in non-polarized light (for a surface (111) polarizing dependence is absent). From the quantitative analysis of electroreflection spectra the magnitudes of physical parameters of spatial charge of surface layer of a researched material were obtained: energy of optical transitions E_0 (transition $\Gamma_{8v} - \Gamma_{6c}$) и $E_0 + \Delta_0 (\Gamma_{7v} - \Gamma_{6c})$, electrooptical energy $\hbar\theta$, superficial electrical field F_s , phenomenological parameter of broadening Γ , the energy time of charge carries relaxation τ , relative phase factor ψ , extension of wave function oscillations of a quantum-mechanical particle $\lambda_{\text{кф}}$ with given effective mass μ at the given electrical field F_s , the value of electronic mobility μ_e in the minimum of conductivity zone Γ_{6c} . The analysis of connection between the Franz-Keldysh oscillation periods ΔE_m and electrooptical energy $\hbar\theta$ was executed. The experimental spectra of electroreflection of n-GaP (111) homoepitaxy films are well described by the one-electronic theory by means of obtained electronic parameters.