ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 710-715

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 710-715

УДК 621.315.592

ISSN 1729-4428

П.О. Генцарь, О.І. Власенко

Оптичні дослідження сильнолегованих твердих розчинів n-$Ge_{1-x}Si_x$

Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
пр. Науки 41, м. Київ-28, 03028, E-mail: gentsar@isp.kiev.ua

В даній роботі проведено дослідження (рентгенографічний аналіз, еліпсометричні вимірювання при різних кутах падіння світла, спектри відбивання в діапазоні 2 – 25 мкм; спектри електровідбивання в діапазоні 2,5 – 3,8 еВ по електролітичній методиці) сильнолегованих твердих розчинів n-$Ge_{1-x}Si_x$ з концентрацією електронів $N = 10^{19} – 10^{20}$ см$^{-3}$ із складом розчину x в діапазоні $0,6 \le x \le 0,8$. Виявлено, що ефективна маса густини станів $m^*_{d_s}$ та $m_\perp$ для зразків із даним складом розчину практично співпадають із обчисленими значеннями на основі припущення про лінійні залежності ефективної маси густини станів $m^*_{d_s}$ та $m_\perp$ від складу розчину x.

Залежність сигналу електровідбивання $\Delta R/R$ (y_s) від безрозмірного нахилу зон y_s досліджених зразків показала, що в приповерхневій області напівпровідника наявне вбудоване електричне поле величиною $2\cdot10^8$ В/м.

Визначені фізичні параметри та параметри області просторового заряду досліджених зразків.

Основними механізмами уширення оптичних спектрів (спектри відбивання в діапазоні 2 – 25 мкм; спектри електровідбивання в діапазоні 2,5 – 3,8 еВ) зразків n-$Ge_{1-x}Si_x$ із даним складом розчину x є розсіювання на заряджених домішках і на випадковому потенціалі, що виникає із-за флюктуацій складу розчину x.

Стаття поступила до редакції 10.02.2008; прийнята до друку 15.09.2008.

В даній роботі з метою отримання даних про енергетичну зонну структуру, з'ясування фізичних процесів, механізмів та природи формування електронних і оптичних явищ на поверхні і в приповерхневому шарі досліджено сильнолеговані полікристалічні тверді розчини n-$Ge_{1-x}Si_x$ отримані із порошків і леговані до концентрацій електронів n = $10^{19} \div 10^{20}$ см$^{-3}$ з складом розчину x в діапазоні $0,6 \le x \le 0,8$. В сильно легованому матеріалі діють фізичні механізми, які ускладнюють тлумачення експерименту, тому при їх вивченні доцільно застосувати комплекс методів. У зв'язку з вищесказаним було проведено наступні дослідження: рентгенографічний аналіз; еліпсометричні вимірювання при різних кутах падіння світла; спектри відбивання в діапазоні 2÷25 мкм; спектри електровідбивання в діапазоні 2,5÷3,8 еВ по електролітичній методиці (електроліт 1N KCl) [1-5].

Рентгенографічний аналіз показав, що отримані сильнолеговані тверді розчини n-$Ge_{1-x}Si_x$ – типові полікристали, діаметр яких складає біля 1 мкм.

Із еліпсометричних вимірювань виконаних при двох кутах падіння світла розраховані оптичні константи твердого розчину. Показник заломлення досліджених зразків змінюється від значення n = 3,564 для твердого розчину із складом x = 0,8 до значення n = 3,634 для твердого розчину із складом x = 0,6.

Із вимірювань відбивання в інфрачервоному діапазоні визначено плазмові частоти $\left(\omega_p^2 = \dfrac{Ne^2}{\varepsilon\varepsilon_0 m^*_{opt}}\right)$ за допомогою яких обчислено оптичну масу носіїв заряду m^*_{opt}. Знаючи концентрацію електронів N зразків отримано ефективну масу густини станів $m^*_{d_S}$. Виявилось, що ефективна маса густини станів практично співпадає із обчисленою на основі припущення про лінійну залежність ефективної маси густини станів $m^*_{d_S}$ від складу розчину x.

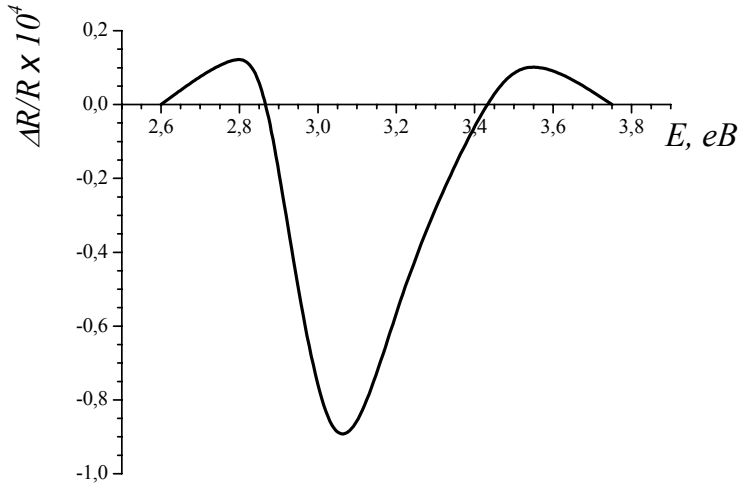

Рис. 1. Залежність сигналу електровідбивання ΔR/R від енергії $E = \hbar\omega$ твердого розчину n-$Ge_{1-x}Si_x$. N = $5\cdot10^{19}$ 1/см^3, x = 0,75.

$m^*_{d_s}$ (n-$Ge_{1-x}Si_x$) = $m^*_{d_s}$ (Ge) + [$m^*_{d_s}$ (Si) - $m^*_{d_s}$ (Ge)]·x (1)

або

$m^*_{d_s}$ (n-$Ge_{1-x}Si_x$) = $m^*_{d_s}$ (Si) - [$m^*_{d_s}$ (Si) - $m^*_{d_s}$ (Ge)]·(1 – x) (2)

де $m^*_{d_s}$ (Si) = 1,08m_0 [6]; $m^*_{d_s}$ (Ge) = 0,57m_0 [6].

Враховуючи, що мінімум зони провідності досліджених зразків знаходиться в напрямку Δ - зони Брілюена із оптичної маси m^*_{opt} і ефективної маси густини станів $m^*_{d_s}$ оцінено $m_\perp$ і $m_\parallel$

$$\frac{1}{m^*_{opt}} = \frac{1}{3}\left(\frac{1}{m_\parallel} + \frac{2}{m_\perp}\right) \quad (3)$$

$$m^*_{d_s} = K^{2/3}\left(m_\parallel \cdot m_\perp^2\right)^{1/3}, \quad (4)$$

де K – кількість еквівалентних мінімумів зони Брілюена, в даному випадку K = 6. Виявилось, що $m_\perp$ для зразків із даним складом розчину співпадає із лінійною залежністю $m_\perp$ від складу розчину x.

$m_\perp$(n-$Ge_{1-x}Si_x$) = $m_\perp$(Ge) + [$m_\perp$(Si) - $m_\perp$(Ge)]·x (5)

або

$m_\perp$(n-$Ge_{1-x}Si_x$) = $m_\perp$(Si) - [$m_\perp$(Si) - $m_\perp$(Ge)]·(1 –

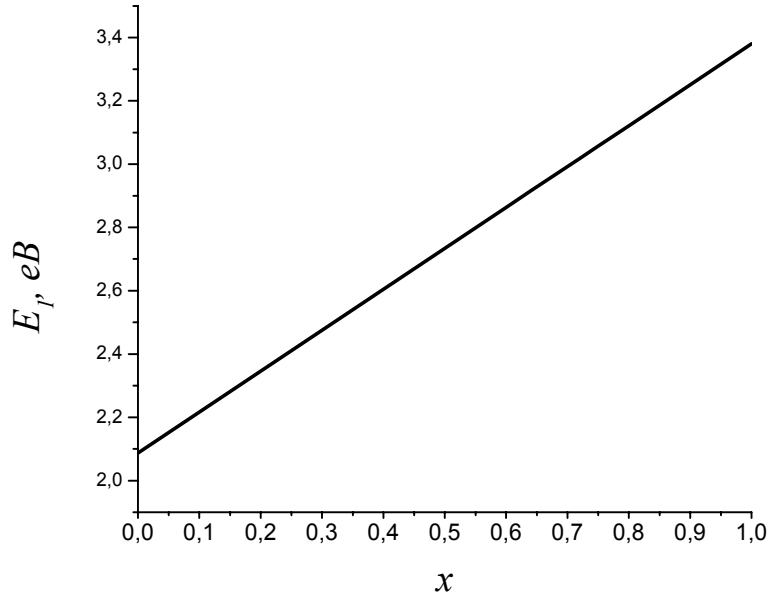

Рис. 2. Залежність енергії оптичного переходу E_1 твердих розчинів n-$Ge_{1-x}Si_x$ від складу розчину x.

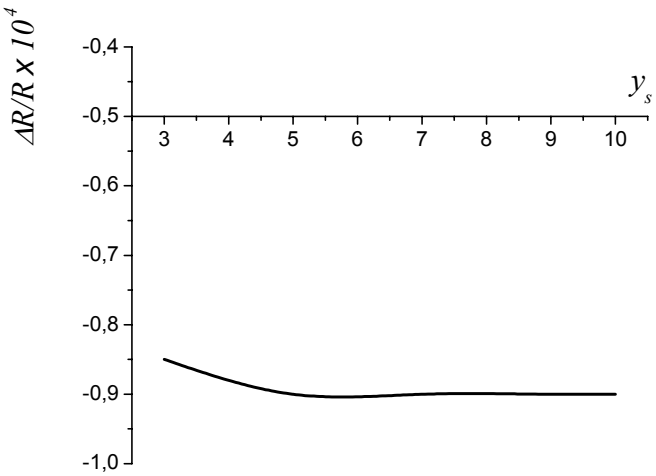

Рис. 3. Залежність сигналу електровідбивання $\Delta R/R$ n-$Ge_{1-x}Si_x$ від безрозмірного нахилу енергетичних зон y_s. $E_1 = \hbar\omega = 3,057\ eB$.

x) (6)

де $m_\perp$ (Si) = 0,19 m_0 [7]; $m_\perp$ (Ge) = 0,082m_0 [7].

На рис. 1 показано залежність сигналу електровідбивання ΔR/R в діапазоні 2,5 ÷ 3,8 еВ для зразка з концентрацією вільних носіїв N = $5\cdot10^{19}$ 1/см^3 із складом твердого розчину x = 0,75.

Форма спектрів електровідбивання, залежність сигналу електровідбивання ΔR/R від потенціалу на довжині хвилі домінуючого екстремуму в спектрі електровідбивання досліджених зразків, а також відсутність осциляцій Келдиша-Франца свідчить, що в умовах експерименту реалізується випадок, коли електрооптична енергія $\hbar\theta$ (додаткова енергія, яку набуває квантовомеханічна частинка з приведеною ефективною масою μ в електричному полі F_s) співставна із феноменологічним параметром уширення Г.

$$\hbar\theta = \left(\frac{e^2F_s^2\hbar^2}{2\mu}\right)^{\frac{1}{3}} \qquad (7)$$

Аналіз експериментальних даних по уширених функціях Ейрі і порівняння з літературними даними показав, що енергія оптичного переходу E_1 твердого розчину n-$Ge_{1-x}Si_x$ добре узгоджується із залежністю

$$E_1(\text{ n-}Ge_{1-x}Si_x) = E_1(Ge) + ax \qquad (8)$$

або

$$E_1(\text{ n-}Ge_{1-x}Si_x) = E_1(Si) - a(1-x) \qquad (9)$$

де E_1(Ge) = 2,087 еВ [8]; E_1(Si) = 3,38 еВ [9]; a = 1,293 еВ.

На рис. 2 показана залежність оптичного переходу $E_1 = \Lambda_1^c - \Lambda_3^v$ твердих розчинів n-$Ge_{1-x}Si_x$ від складу розчину x (0,6 ≤ x ≤ 0,8). Дана залежність є практично лінійною. Якщо на енергетичній шкалі при x = 0 відкласти значення E_1 = 2,087 еВ [8], а при x = 1 значення E_1 = 3,38 еВ [9], то дану прямолінійну залежність можна екстраполювати на весь діапазон зміни x (0 ≤ x ≤ 1) (рис. 2).

На рис. 3 показана залежність сигналу електровідбивання $\Delta R/R$ від безрозмірного нахилу енергетичних зон $y_s = \frac{eV_s}{kT}$, поміряна на довжині хвилі домінуючого екстремуму ($E_1 = \hbar\omega = 3,057\ eB$) для зразка n-$Ge_{1-x}Si_x$ з концентрацією електронів N = $5\cdot10^{19}$ см$^{-3}$ із складом розчину x = 0,75 (V_s – поверхневий потенціал).

Як видно із рисунка сигнал електровідбивання $\Delta R/R$ в даній області зміни потенціалу майже не залежить від y_s. Спостережувану залежність $\Delta R/R\,(y_s)$ можна пояснити наявністю в приповерхневій області напівпровідника достатньо високого вбудованого електричного поля. Сигнал електровідбивання $\Delta R/R\,(y_s)$ в цьому випадку має вигляд [10]

$$\frac{\Delta R}{R}(y_s) = k\left[\left(\frac{F_k}{F_s}\right)+1\right]\cdot d\,, \qquad (10)$$

де k – коефіцієнт пропорційності, який має розмірність 1/нм; F_k – контактне електричне поле в шарі виснаження; F_s – напруженість електричного поля на поверхні напівпровідника; d – товщина шару виснаження.

Поверхневе електричне поле F_s визначається за формулою

$$F_s = \frac{eN}{\varepsilon\varepsilon_0}L_{TF}\,, \qquad (11)$$

де довжина екранування Томаса-Фермі L_{TF} дорівнює

$$L_{TF} = \left(\frac{\varepsilon\varepsilon_0 kTF_{1/2}(\mu^*)}{e^2NF_{-1/2}(\mu^*)}\right)^{1/2}, \qquad (12)$$

де μ^* - приведений хімічний потенціал (μ^* = 2 [10]).

Кількісний аналіз експериментального спектра електровідбивання зображеного на рис. 1 показав, що поверхневе електричне поле F_s дорівнює приблизно $2\cdot10^6$ В/м.; електрооптична енергія $\hbar\theta$ (μ = 0,02m_0 [10]) дорівнює 0,424 еВ; феноменологічний параметр уширення Г визначений по напівширині домінуючого екстремума зображеного на рис. 1 дорівнює 0,3 еВ; енергетичний час релаксації τ ($\tau = \hbar/\Gamma$) дорівнює $2{,}2\cdot10^{-15}$ с. Таким чином відношення феноменологічного параметра уширення Г до електрооптичної енергії $\hbar\theta$ становить 0,7, що добре узгоджується із даними роботи [10]. Використовуючи феноменологічний підхід [9,11,12] визначено: класичну товщину шару збагачення ($L = \frac{2kT}{eF_s}$), яка дорівнює 2,5 нм; характерний для ефекту Келдиша-Франца параметр $\lambda_{K\Phi}$ ($\lambda_{K\Phi} = \frac{\hbar\theta}{eF_s}$) з довжиною, яка визначає протяжність осциляції хвильової функції частинки з приведеною масою μ в однорідному електричному полі F_s (довжина хвилі електрона з енергією $\hbar\theta$), який дорівнює 2,12 нм; довжину хвилі де Бройля $\lambda_{Д-Б}$ квантово-механічної частинки з ефективною масою густини станів $m^*_{d_s}$ ($\lambda_{Д-Б} = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{2m^*_{d_s}kT}{\hbar^2}}}$), яка дорівнює 7,95 нм; довжину проникнення світла d (d $= \frac{\lambda}{4\pi n}$) в енергетичному діапазоні 2,5 – 3,8 еВ, яка змінюється від 7,18 нм (E = 3,8 еВ) до 10,9 нм (E = 2,5 еВ). Слід відмітити, що глибина екранування L_{TF} становить 2,94 нм.

На рис. 4 показано спектральну залежність коефіцієнта відбивання R в діапазоні довжин хвиль 2÷25 мкм. Експериментальна залежність добре узгоджується із кількісним аналізом спектрів відбивання за формулою:

$$R = \frac{(n-n_0)^2+\chi^2}{(n+n_0)^2+\chi^2}. \qquad (13)$$

В цьому випадку дуже легко розрахувати теоретичне значення коефіцієнта відбивання R і побудувати спектральну залежність коефіцієнта відбивання в інфрачервоній області спектру, тобто залежність R від довжини хвилі, або хвильового числа ν ($\nu = \frac{1}{\lambda}$).

Згідно моделі Друде [2, 3] діелектрична функція ε в загальному випадку має вигляд

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty\left[1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\frac{1}{\tau_p^2}}\left(1-i\frac{\frac{1}{\tau_p}}{\omega}\right)\right], \qquad (14)$$

де τ_p – час релаксації вільних носіїв по імпульсу.

Із формули (14) випливає, що дійсна ε_1 та уявна ε_2 частини діелектричної проникності дорівнюють:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty\left(1-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\frac{1}{\tau_p^2}}\right), \qquad (15)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty\cdot\omega_p^2\cdot\frac{1}{\tau_p}}{\omega\left(\omega^2+\frac{1}{\tau_p^2}\right)}. \qquad (16)$$

Із класичної оптики відомо, що оптичні константи ε_1, ε_2, n, χ зв'язані між собою наступними співвідношеннями:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2, \qquad (17)$$

$$\tilde{N} = n + i\chi, \qquad (18)$$

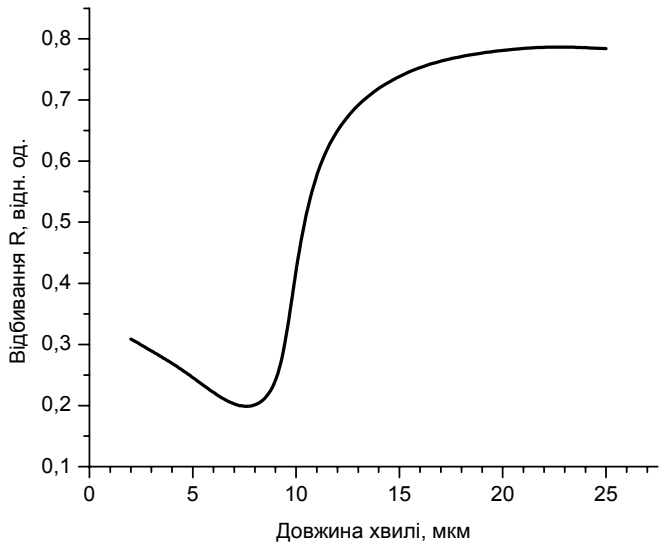

Рис. 4. Залежність сигналу відбивання R n-$Ge_{1-x}Si_x$ від довжини хвилі λ. N = $5\cdot10^{19}$ 1/см^3, x = 0,75.

де $\tilde{\varepsilon}$ і $\tilde{N}$ - комплексні величини діелектричної проникності та показника заломлення.

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{N}^2, \quad (19)$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = (n + i\chi)^2. \quad (20)$$

Звідси слідує

$$\varepsilon_1 = n^2 - \chi^2, \quad (21)$$

$$\varepsilon_2 = 2n\chi. \quad (22)$$

Із останніх співвідношень слідує, що n і χ визначаються через ε_1 і ε_2 наступним чином

$$n = \frac{\left[\varepsilon_1 + \left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2\right)^{1/2}\right]^{1/2}}{\sqrt{2}}, \quad (23)$$

$$\chi = \frac{\left[-\varepsilon_1 + \left(\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2\right)^{1/2}\right]^{1/2}}{\sqrt{2}}. \quad (24)$$

Знаючи n і χ визначається R. Експериментальні результати добре узгоджуються із теорією, якщо прийняти час релаксації носіїв заряду по імпульсу τ_p порядка 10^{-14} с. Крім того, згідно експериментальних даних визначено: $m^*_{opt} = 0{,}224m_0$; $m_\perp = 0{,}163m_0$; $m_\parallel = 0{,}896m_0$.

Слід відмітити, що $d << \lambda/4\pi n$ (для зразка n-$Ge_{1-x}Si_x$ із складом розчину $x = 0{,}75$ показник заломлення n дорівнює 3,617). Основними механізмами уширення оптичних спектрів є розсіювання на заряджених домішках і на випадковому потенціалі, що виникає із-за флюктуацій складу розчину x.

Таким чином проведені дослідження (рентгенографічний аналіз, еліпсометричні вимірювання при різних кутах падіння світла, спектри відбивання в діапазоні 2 – 25 мкм; спектри електровідбивання в діапазоні 2,5 – 3,8 еВ по електролітичній методиці) сильнолегованих твердих розчинів n-$Ge_{1-x}Si_x$ з концентрацією електронів $N = 10^{19} – 10^{20}$ см$^{-3}$ із складом розчину x в діапазоні $0{,}6 \le x \le 0{,}8$ дозволяють зробити наступні висновки:

1. Ефективна маса густини станів $m^*_{d_s}$ та $m_\perp$ для зразків із даним складом розчину практично співпадають із обчисленими значеннями на основі припущення про лінійні залежності ефективної маси густини станів $m^*_{d_s}$ та $m_\perp$ від складу розчину x.

2. Аналіз експериментальних даних спектрів електровідбивання по уширених функціях Ейрі і порівняння з літературними даними показав, що енергія переходу E_1 твердих розчинів n-$Ge_{1-x}Si_x$ добре узгоджується із залежністю:

E_1(n-$Ge_{1-x}Si_x$) = E_1(Ge) + ax або E_1(n-$Ge_{1-x}Si_x$) = E_1(Si) - $a(1 - x)$

де E_1(Ge) = 2,087 еВ; E_1(Si) = 3,38 еВ, a = 1,293 еВ.

3. Залежність сигналу електровідбивання $\Delta R/R\,(y_s)$ від безрозмірного нахилу зон y_s досліджених зразків показала, що в приповерхневій області напівпровідника наявне вбудоване електричне поле величиною 10^8 В/м.

4. Основними механізмами уширення оптичних спектрів (спектри відбивання в діапазоні 2 – 25 мкм; спектри електровідбивання в діапазоні 2,5 – 3,8 еВ) зразків n-$Ge_{1-x}Si_x$ із даним складом розчину x є розсіювання на заряджених домішках і на випадковому потенціалі, що виникає із-за флюктуацій складу розчину x.

[1] М. Кардона. *Модуляционная спектроскопия*. Мир, М. 416 с. (1972).

[2] В.А. Тягай, О.В. Снитко. *Электроотражение света в полупроводниках*. Наукова думка, К. 302 с. (1980).

[3] М. Кардона. *Основы физики полупроводников*. Физматлит., М. 560 с. (2002).

[4] Ю.В. Воробъев, В.М. Добровольский, В.И. Стриха. *Методы исследования полупроводников*. “Вища школа”, К. 232 с. (1988).

[5] Г.П. Пека, В.І. Стріха. *Поверхневі та контактні явища у напівпровідниках*. Либідь, К. 238 с. (1992).

[6] В.Л. Бонч-Бруевич, С.Г. Калашников. *Физика полупроводников*. Наука, Москва 672 с. (1977).

[7] К.В. Шалимова. *Физика полупроводников*. Энергоатомиздат., Москва 392 с. (1985).

[8] S. Koeppen, P. Handler, S. Jasperson. Parallel nature of the Λ_1 - Λ_3 energy bands in germanium // *Phys. Rev. Lett.*, 27, 5. pp. 265-269 (1971).

[9] П.О. Генцарь, О.І. Власенко, О.В. Стронський. Внесок поверхні в ефект електровідбивання і його відокремлення з використанням поляризаційної (тензорної) анізотропії електрооптичного ефекту в n-Si(110) // *Наук. вісник Кременчуцького університету економіки, ін форм. Технологій і управління*. Нові технології, **2**(12), сс. 26-32 (2006).

[10] О.И. Гужва, П.А. Генцар, А.М. Евстигнеев, А.Н. Красико, Н.Д. Марчук, Т.Н. Николаева, О.В. Снитко, В.П. Черкашин. Оптические и электрофизические свойства сильно легированных сплавов n-$Ge_{1-x}Si_x$ // *ФТП,* **21**(8), сс. 1408-1412 (1987).

[11] П.О. Генцарь, О.І. Власенко, Л.А. Демчика. Вплив стану поверхні на анізотропні спектри електровідбивання n-Ge(110) // *Фізика і хімія твердого тіла*. **6**(3), сс. 387-393 (2005).

[12] П.А. Генцарь, А.И. Власенко. Исследование электронных свойств поверхности полупроводников методом спектроскопии электроотражения // *ФТП,* **40**(9), сс. 1094-1098 (2006).

P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko

Optical Researches of n-$Ge_{1-x}Si_x$ Heavily Doped Solid Solutions

V. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics of the National Academy of Sciences of Ukraine,
45 Nauky Prospect, 03028 Kyiv, Ukraine, gentsar@isp.kiev.ua

X-ray analysis, ellipsometric measurements at the various angles of incident light, reflection spectra in a range 2-25 microns; electroreflection spectra in a range 2.5-3.8 eV (by electrolytic technique) were carried out for heavily doped solid solutions of n-$Ge_{1-x}Si_x$ with electron concentration N = 10^{19} - 10^{20}. The x- range was $0.6 \le x \le 0.8$. It is revealed, that effective mass of state density $m^*_{d_s}$ and $m_\perp$ for samples with the given structure practically coincide with the calculated meanings on the basis of an assumption about linear dependence of effective mass of state density of $m^*_{d_s}$ and $m_\perp$ on solution structure x.

The dependence of electroreflection signal of $\Delta R/R\,(y_s)$ on a dimensionless inclination of zones of the investigated samples has shown, that electrical field by size of $2 \cdot 10^8$ V/m exists in the interface region of a spatial charge of the semiconductor.

The physical parameters and parameters of a spatial charge area were determined for the investigated samples.

The electron scattering on the charged impurity and on casual potential, which arises on the fluctuations of solution structure x, are the basic mechanisms of optical spectra broadening (the reflection spectra in a range 2-25 microns; the electroreflection spectra in a range 2.5-3.8 eV) for samples of n-$Ge_{1-x}Si_x$ with the given solution structure x.