

П.О. Генцарь, М.В. Вуйчик, О.В. Стронський

Вплив поверхні на спектри електровідбивання n-Si(110) та їх поляризаційну анізотропію

Інститут фізики напівпровідників ім. В.С. Лашкарьова НАН України, Київ, Україна, rastneg@isp.kiev.ua

Проаналізовано спектри електровідбивання, включаючи їх поляризаційні залежності, для n-Si (110) в енергетичному діапазоні 2,9 - 3,8 еВ. Були ідентифіковані та відокремлені два внески, що впливають із поверхневої (ізотропна частина відноситься до лінійного електрооптичного ефекту, властивого для (110) поверхні) та об'ємної складових (анізотропна частина стосується ефекту Франца - Келдиша) на основі оптичної анізотропії електрооптичного ефекту. Наявність такої крайності пояснюється нульовим значенням функції електронної хвилі на поверхні та (або) структурним гетеруванням вільних носіїв.

Ключові слова: електровідбивання, ефект Келдиша-Франца, поверхнева складова електровідбивання, об'ємна складова електровідбивання, n-Si (110).

Подано до редакції 19.08.2020; прийнято до друку 15.09.2020.

Вступ

Товщина поверхневого шару, що формує сигнал електровідбивання, який спостерігається в області прямих міжзонних переходів, визначається глибиною проникнення електричного поля (глибина

екранування $L_D = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T}{e^2 n} \right)^{\frac{1}{2}}$ або

$L_{TF} = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k T \cdot F_1(\mu^*)}{e^2 n \cdot F_{-1}(\mu^*)} \right)^{\frac{1}{2}}$ – позначення

загальноприйняті) та світла ($d = \frac{\lambda}{4\pi|N|}$, де $N = n + i\chi$ –

комплексний показник заломлення). Електролітична методика [1-3] дозволяє модулювати поле поверхневого бар'єру на зразку шляхом прикладання змінної напруги, а прикладаючи ще і постійне зміщення можна міняти середнє значення поля. Модуляційна спектроскопія електровідбивання дозволяє визначити енергію оптичних переходів для прямих міжзонних переходів (що пов'язано із змінною

діелектричної проникності матеріалу ε ($E = \hbar\omega$, F , \hat{e}) оскільки сила осцилятора для прямого оптичного переходу в декілька разів більша, ніж сила осцилятора для непрямого оптичного переходу) в умовах, коли коефіцієнт поглинання α дуже високий, щоб його можна було визначити, вимірюючи пропускання, тобто в області енергій фотона, значно більший тієї, що відповідає краю поглинання (для непрямих оптичних переходів сигнал електровідбивання $\frac{\Delta R}{R}$ дорівнює приблизно 10^{-8} , що

знаходиться за порогом чутливості реєструючих схем). Експериментально вимірюється відносна зміна відбиваючої здатності матеріалу $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R_F - R}{R}$ в

залежності від енергії фотонів $E = \hbar\omega$ (R_F – коефіцієнт відбивання зразка при наявності змінної напруги і постійного зміщення; R – коефіцієнт відбивання зразка без електричного поля F). Використання модуляційної спектроскопії електровідбивання дозволяє зробити висновки про структурну досконалість матеріалів електронної техніки і виявити вплив фізико-хімічних обробок на стан поверхні (приповерхневих шарів), оскільки ефект електровідбивання є поверхневим ефектом (високі

електричні поля $10^6 - 10^8$ В/м легко реалізувати в приповерхневій області напівпровідників, твердих розчинів на їх основі, напівпровідникових структур [4, 5]. Для відокремлення внесків поверхні і об'єму в ефект електровідбивання потрібний певний механізм. В даній роботі використаний механізм розділення, який полягає в тому, що використовується припущення про те, що поверхнева складова електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S$ ізотропна відносно вектора поляризації світла, а об'ємна складова електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V$ – анізотропна відносно вектора поляризації світлової хвилі. Розділення внесків поверхні та об'єму в інтегральний ефект електровідбивання важливо для з'ясування фізичних процесів, механізмів та природи формування електронних та оптичних явищ на поверхні і в приповерхневих шарах при збагаченні поверхні електронами як хімічно травленої поверхні, так і механічно полірованої [6-9]. Незважаючи на те, що пік інтенсивного дослідження оптичних та фізичних процесів, що відбуваються в кремнії минул, метою даної роботи було відокремлення внесків поверхні і об'єму в сигнал електровідбивання монокристалів n-Si (110), вивчення фізичних та оптичних явищ, що протікають поблизу поверхні і в приповерхневих шарах поверхні монокристалів n-Si (110).

I. Результати та обговорення

Спектри електровідбивання монокристалів n-Si(110) з концентрацією $n = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (велика концентрація носіїв заряду у зразку необхідна для вивчення впливу поверхні на анізотропні спектри електровідбивання, оскільки діелектрична проникність матеріалу залежить від концентрації) досліджено в спектральному діапазоні 2,9 - 3,8 еВ по електролітичній методиці при напрямках вектора поляризації світла $\hat{e} \parallel [001]$ і $\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]$ та кімнатній температурі. В експериментальних спектрах електровідбивання монокристалів n-Si (110) змінюється енергетичне положення нулів електровідбивання із зміною вектора поляризації, що свідчить про порушення критерію слабкопольового режиму електровідбивання. Оскільки осциляції Келдиша-Франца не проявляються, то можна зробити висновок, що реалізується проміжний випадок, коли характерна електрооптична енергія $\hbar\theta$ виявляється співмірною із параметром уширення Γ . Слід відмітити, що в області проміжних полів зміна діелектричної проникності $\Delta\varepsilon = \varepsilon(E, F) - \varepsilon(E, 0)$ приблизно лінійна по електричному полю F .

На рис. 1 показано спектр електровідбивання монокристалів n-Si(110) із концентрацією $n = 10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$, помірний при напрямках вектора поляризації світла $\hat{e} \parallel [001]$ (суцільна крива), і $\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]$ (пунктирна крива). Використовуючи експериментальні спектри електровідбивання

монокристалів n-Si(110) при напрямках вектора поляризації світла $\hat{e} \parallel [001]$ і $\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]$, отримані при зміщеннях, які збагачують поверхню кремнію електронами виділено внесок поверхневої складової електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S$ і об'ємної складової електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V$.

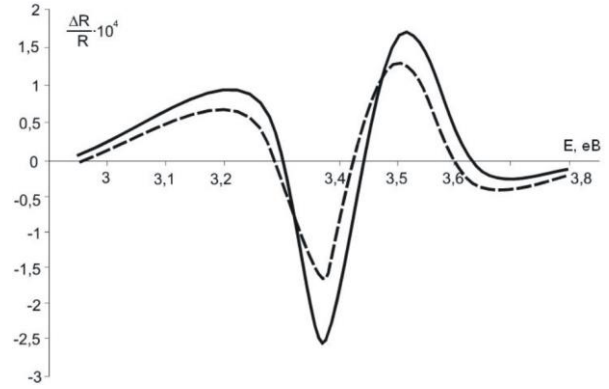


Рис. 1. Виміряні спектри електровідбивання n-Si(110) при двох поляризаціях: $\hat{e} \parallel [001]$ (суцільна лінія) і $\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]$ (пунктирна лінія).

Припущення про те, що поверхнева складова електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S$ ізотропна відносно вектора поляризації світлової хвилі, а об'ємна складова електровідбивання анізотропна відносно орієнтації світлової хвилі реалізується при наявності пов'язаного з поверхнею лінійного електрооптичного ефекту в центросиметричному кубічному кристалі [10]. Якщо виділити поблизу поверхні напівнескінченного монокристалічного напівпровідника перехідний шар з товщиною d_S з показником заломлення $N_S = n_S + i\chi_S$, який відрізняється від показника заломлення об'єму $N_V = n_V + i\chi_V$ і врахувати, що сигнал електровідбивання визначається зміною дійсної частини діелектричної проникності $\Delta\varepsilon_1$ та уявної частини $\Delta\varepsilon_2$ у вигляді $\frac{\Delta R}{R} = A\Delta\varepsilon_1 + B\Delta\varepsilon_2$, де A і B парціальні коефіцієнти Серафіна [2], то в цьому припущенні для поляризації світла $\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]$ маємо

$$\frac{\Delta R}{R} = \sum_{i=1}^2 (A_i \Delta\varepsilon_{is} + B_i \Delta\varepsilon_{iv}) = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S + \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V. \quad (1)$$

Тоді для напрямку вектора поляризації світлової хвилі $\hat{e} \parallel [001]$ можна записати:

$$S \left(\frac{\Delta R}{R}\right) = \sum_{i=1}^2 (A_i \Delta\varepsilon_{is} + S_0 B_i \Delta\varepsilon_{iv}) = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S + S_0 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V, \quad (2)$$

де S_0 – коефіцієнт поляризаційної анізотропії об'ємної складової електрооптичного ефекту за яку несе відповідальність ефект Келдиша-Франца. Припускаємо, що із-за екрануючої дії приповерхневого шару в об'ємі реалізується критерій

слабкого поля [11], тому коефіцієнт S_0 постійний по спектру і однаковий для дійсної та уявної компонент $\Delta\varepsilon_V$ [12]. Із співвідношень (1-2) отримуємо

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S = \frac{S_0 - S}{S_0 - 1} \frac{\Delta R}{R}, \quad (3)$$

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V = \frac{S - 1}{S_0 - 1} \frac{\Delta R}{R}. \quad (4)$$

Коефіцієнт поляризаційної анізотропії об'ємної складової електрооптичного ефекту S_0 дорівнює

$$S_0 = \frac{2m_t + 2m_l}{3m_t + m_l} \quad (5)$$

Для кремнію $m_l = 0,92 m_0$; $m_t = 0,19 m_0$ [13], звідси S_0 складає 1,22.

При розділенні внесків поверхневої складової електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S$ і об'ємної складової електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V$ за формулами (3) і (4)

прийнято $S = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\hat{e} \parallel [001]} / \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]}$;
 $\left(\frac{\Delta R}{R}\right) = \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]}$.

На рис. 2 показано результати розділення поверхневої складової електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_S$ (пунктирна крива) і об'ємної складової електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V$ (суцільна крива).

Об'ємна складова електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V$ отримана для вектора поляризації світлової хвилі $\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]$. Амплітуда об'ємної складової електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_V$ для напрямку вектора поляризації світлової хвилі $\hat{e} \parallel [001]$ буде в S_0 раз більша. Із отриманих результатів зроблений висновок, що спектр об'ємної складової електровідбивання (ефект Келдиша-Франца) по формі і енергіям піків добре узгоджується із помірним в області слабкого збагачення n-Si(110) електронами. Нами також побудований різницевий спектр електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\hat{e} \parallel [001]} - \left(\frac{\Delta R}{R}\right)_{\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]}$ від енергії фотонів $E = \hbar\omega$ (рис. 3).

Отримані результати (рис. 2 і рис. 3) свідчать про однакову форму об'ємної складової електровідбивання і різницевого спектру. В [3] відмічено, що внесок поверхні можна оцінити на основі відмінності анізотропних оптичних спектрів. Різницю оптичних спектрів поміряних при різних векторах поляризації світлової хвилі, тобто відмінність оптичних спектрів при різних векторах

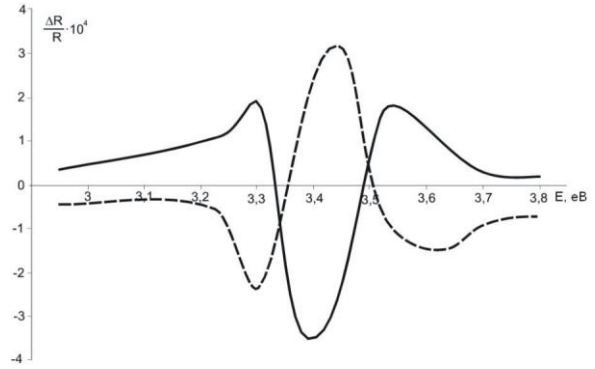


Рис. 2. Об'ємний внесок спектра електровідбиття (ефект Франца – Келдиша) (суцільна лінія) та поверхневий внесок спектра електровідбиття (пунктирна лінія), отриманий за допомогою поляризаційної залежності електрооптичного ефекту.

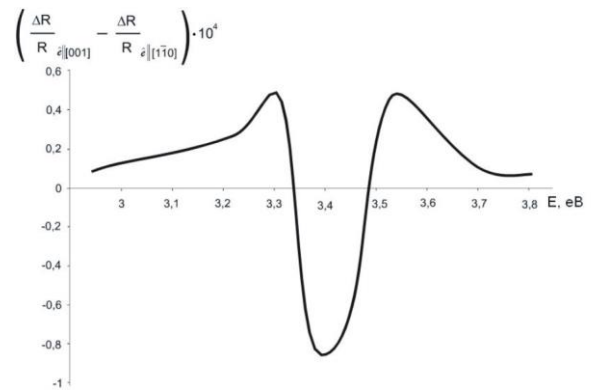


Рис. 3. Різниця спектра електровідбивання при двох поляризаціях світла $\hat{e} \parallel [001]$ і $\hat{e} \parallel [1\bar{1}0]$.

поляризації світлової хвилі використовують в спектроскопії різницевого відбивання (електровідбивання) з метою діагностики напівпровідникових матеріалів і структур на їх основі. Однакова форма виділеного спектру об'ємної складової електровідбивання і різницевого спектру підтверджує припущення, яке було зроблено при розділенні внесків поверхні і об'єму в сигнал електровідбивання. Слід відмітити, що явище просторової дисперсії, тобто залежність діелектричної проникності напівпровідника $\varepsilon(E, \hat{e})$ від вектора поляризації \hat{e} ефективно для поверхні (110) внаслідок симетрії $\varepsilon(E)$. Різниця у фазах поверхневої складової електровідбивання і об'ємної складової по всій ймовірності пов'язано із немонотонною залежністю електростатичного потенціалу напівпровідника V від координати z . Тобто енергетична діаграма хімічно травленої поверхні n-Si(110) містить екстремум (рис. 4). Одержані експериментальні спектри електровідбивання n-Si(110) (рис. 1) свідчать, що по порядку чергування екстремумів в спектрі енергетичні зони в напрямку до поверхні нахилені вгору. Оскільки поверхня травлена (поверхневих зарядів немає), то поява такого екстремума може

бути пов'язана із тим, що хвильова функція електронів $\psi(z)$ на поверхні рівна нулю. Ми працюємо в області збагачення і довжина хвилі де-Бройля

$$\lambda_{D-B} = \frac{2\pi}{\sqrt{\frac{2m_n kT}{\hbar^2}}}, \quad (6)$$

(для Si $m_n = 0,92 m_0$, звідси $\lambda_{D-B} = 8,08$ нм) квантовомеханічної частинки, яка бере участь у оптичному переході, більша, ніж область просторового заряду. У нас змінюється комплексний показник заломлення $N = n + i\chi$ приповерхневого шару (який відповідальний за сигнал електровідбивання) і який визначається нерівноважною концентрацією носіїв заряду. А занулення хвильової функції електронів на поверхні (концентрація носіїв заряду визначається згідно квантової механіки квадратом хвильової функції електронів $\psi(z)$) приводить до того, що енергетична діаграма хімічно травленої поверхні n-Si(110) містить екстремум.

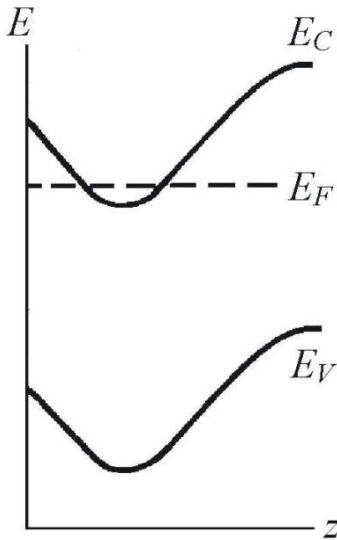


Рис. 4. Ескіз енергетичної діаграми хімічно витравленої поверхні n-Si з орієнтацією (110).

Іншою причиною появи такого екстремума може бути пов'язано із структурним гетеруванням, тобто поглинанням, яке обумовлено наявністю ділянок Si(110), що мають дефектну структуру і володіють здатністю активно поглинати точкові дефекти і зв'язувати домішки. В кремнії роль гетера виконують шари SiO_x , SiO_2 , Si_3N_4 , $SiO_{2-x}P$, SiC та інші. Із кількісного аналізу спектрів електровідбивання n-Si(110) для зразка з концентрацією електронів $n = 5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ шляхом феноменологічного підходу [14-16] знайдено фізичні параметри та параметри області просторового заряду: $E_1 = \Lambda_1^C - \Lambda_3^V = 3,38 \text{ eV}$; $\hbar\theta = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ eV}$; $\Gamma = 0,1 \text{ eV}$; $F_S = 7,6 \cdot 10^6 \text{ В/м}$; $\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} = 6,58 \cdot 10^{-15} \text{ с}$; $\mu = 0,02 m_0$; $\lambda_{FK} = \frac{\hbar\theta}{eF_S} = 6,32 \cdot 10^{-9} \text{ м}$. Глибина проникнення світла в енергетичному діапазоні 2,9 - 3,8 eВ змінюється від

7,53 нм (для $E = 3,8 \text{ eВ}$) до 9,87 нм (для $E = 2,9 \text{ eВ}$). При обчисленні глибини проникнення світла діелектричну проникність ϵ для Si було взято 11,9. Глибину проникнення електричного поля можна

оцінити згідно формули $L_D = \left(\frac{\epsilon \epsilon_0 kT}{e^2 n} \right)^{1/2}$. У нашому випадку L_D складає 1,81 нм ($\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$). Звідси слідує, що електричне поле вздовж координати z , яка є перпендикуляром до поверхні і направлена в глибину зразка, є неоднорідним.

Висновки

Отримані результати можна коротко підсумувати наступним чином:

1. Відокремлено внесок поверхні n-Si(110) в електрооптичний ефект електровідбивання із використанням поляризаційної (тензорної) анізотропії електрооптичного ефекту, в припущенні,

що поверхнева складова електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_S$

(за яку несе відповідальність лінійний електрооптичний ефект, що пов'язаний з поверхнею n-Si(110)) ізотропна, а об'ємна складова

електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_V$ (за яку несе

відповідальність ефект Келдиша-Франца) анізотропна відносно орієнтації вектора поляризації світлової хвилі.

2. Об'ємна складова електровідбивання $\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_V$

по формі, по енергіям піків добре узгоджується із

залежністю $\left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{el} [100]} - \left(\frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{el} [1\bar{1}0]}$ від енергії

фотонів $E = \hbar\omega$ і із помірними спектрами електровідбивання в області збагачення поверхні n-Si(110) електронами при даних напрямках вектора поляризації світлової хвилі.

3. Енергетична діаграма хімічно травленої поверхні n-Si(110) містить екстремум, який пов'язується із тим, що хвильова функція електронів $\psi(z)$ на поверхні рівна нулю, або із структурним генеруванням (в кремнії роль гетера виконують шари SiO_x , SiO_2 , Si_3N_4 , $SiO_{2-x}P$, SiC та інші).

4. Із кількісного аналізу спектрів електровідбивання n-Si(110) з концентрацією $5 \cdot 10^{24} \text{ м}^{-3}$ отримано фізичні параметри і параметри області просторового заряду приповерхневого шару: енергію оптичного переходу E_1 ($E_1 = \Lambda_1^C - \Lambda_3^V = 3,38 \text{ eВ}$); електрооптичну енергію $\hbar\theta$ ($\hbar\theta = 0,048 \text{ eВ}$); феноменологічний параметр уширення Γ ($\Gamma = 0,1 \text{ eВ}$); поверхневе електричне поле F_S ($F_S = 7,6 \cdot 10^6 \text{ В/м}$); класичну товщину шару збагачення L ($L = 6,58 \text{ нм}$); приведену ефективну масу μ для даного оптичного переходу ($\mu = 0,02 m_0$); енергетичний час релаксації

вільних носіїв заряду τ ($\tau = \frac{\hbar}{\Gamma} = 6,58 \cdot 10^{-15}$ с);
 характерний параметр для ефекту Келдиша-Франца
 $\lambda_{\text{FK}} (\lambda_{\text{FK}} = \frac{\hbar\theta}{eF_S} = 6,32 \cdot 10^{-9}$ м).

Генцарь П.О. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;
Вуйчик М.В. – к.ф.-м.н., старший науковий співробітник;
Стронський О.В. – д.ф.-м.н., завідувач відділу фізики оптоелектронних приладів.

- [1] M. Cardona, Solid State Physics: Modulation Spectroscopy (Academic Press: 1969).
- [2] V.A. Tyagay, O.V. Snitko, Electrootrazheniye sveta v poluprovodnikah (Kyiv: Naukova Dumka: 1980) (in Russian).
- [3] P. Yu, M. Cardona, Osnovy poluprovodnikov (Fizmatlit, Moscow, 2002) (in Russian).
- [4] Yu.V. Borobyev, V.N. Dobrovolski, V.I. Strikha, Metodi isledovaniya poluprovodnikov (Vyscha Shkola, Kyiv, 1988) (in Russian).
- [5] G.P. Peka, V.I. Strikha, Poverhnevi ta kontaktni yavyscha v napivprovidnikah (: Lybid', Kyiv, 1992).
- [6] A.M. Yevstigneev, O.V. Snitko, L.V. Artamonov, P.O. Gentsar, A.N. Krasiko, Ukr. J. Phys. 31(5), 756 (1986).
- [7] A.M. Yevstigneev, O.V. Snitko, A.N. Krasiko, P.O. Gentsar, Ye.V. Mozdor, Ukr. J. Phys. 32(2), 269 (1987).
- [8] O.I. Vlasenko, P.O. Gentsar, A.V. Stronski, Functional Materials 16(3), 286 (2009).
- [9] P.O. Gentsar, New technology: Issue of Kremenchuk University of Economy, Information technology and Management 3(33), 17 (2011) (in Ukrainian).
- [10] R. Del Sole, D.E. Aspnes, Phys. Rev. B 17(8), 3310 (1978) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.17.3310>).
- [11] D.E. Aspnes, Surface Science 37(2), 418 (1973) (DOI: [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(73\)90337-3](https://doi.org/10.1016/0039-6028(73)90337-3)).
- [12] K. Kondo, A. Moritani, Phys. Rev. B 14(4), 1577 (1976) (<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.14.1577>).
- [13] K.V. Shalimova, Fizika poluprovodnikov (Moscow: Energoatomizdat: 1985) (in Russian).
- [14] E.F. Venger, P.O. Gentsar, L.A. Matveeva, Ukr. J. Phys. 51(7), 679 (2006).
- [15] P.A. Gentsar, A.I. Vlasenko, Semiconductors 40(9), 1066 (2006) (<https://doi.org/10.1134/S1063782606090144>).
- [16] P.O. Gentsar, O.I. Vlasenko, O.V. Stronskii, Physics and Chemistry of Solid State 7(4), 780 (2006).

P.O. Gentsar, M.V. Vuichyk, A.V. Stronski

Impact of a Surface on the Electro-Reflectance Spectra of n-Si(110) and their Polarization Anisotropy

V.E. Lashkaryov Institute of Semiconductor Physics NAS of Ukraine, Kyiv, Ukraine, rastneg@isp.kiev.ua

The electro-reflectance spectra, including their polarization dependencies were analyzed for n-Si(110) in the energy range of 2.9 - 3.8 eV. Based on the optical anisotropy of electro-optical effect, two contributions originated from a surface, (isotropic part relates to the linear electro-optical effect which inherent for (110) surface) and bulk, (anisotropic part relates to the Franz-Keldysh effect) were identified and separated. The presence of such extreme is explained by the zero value of the electron wave function on the surface and (or) the structure gettering of the free carriers.

Keywords: electro-reflectance, Franz-Keldysh effect, surface and bulk contributions of electro-reflectance, n-Si (110).