ФОТОЭЛЕКТРОНИКА PHOTOELECTRONICS

PACS: 81.10-h

УДК 621.315.592 DOI: 10.51368/1996-0948-2023-6-54-59 EDN: TTAQNB



Определение концентрации электронов по спектрам ИК-отражения в образцах *n*-GaAs, легированных теллуром и кремнием

Н. Ю. Комаровский, А. Г. Белов, Е. И. Кладова, С. Н. Князев, Е. В. Молодцова, И. Б. Парфентьева, А. А. Трофимов

Проведены измерения концентрации электронов проводимости по спектрам инфракрасного отражения в образцах n-GaAs, легированных теллуром и кремнием (~ 10^{18} см⁻³). Для каждого образца определялось значение характеристического волнового числа, по которому рассчитывалось значение концентрации электронов, N_{onm} . На этих же образцах выполнены электрофизические измерения концентрации электронов по методу Ван дер Пау, $N_{xoлл}$. Все измерения проводились при комнатной температуре. Установлено, что наблюдается корреляция между значениями $N_{xoлл}$ и N_{onm} . Показано, что теллур и кремний как легирующие примеси ведут себя одинаково. Показано также, что для всех исследованных образцов холловская концентрация электронов превышает оптическую. Выдвинуто предположение, что это может быть связано с наличием на поверхности образцов естественного окисного слоя. Проведена оценка толщины скин-слоя для образца n-GaAs с концентрацией электронов проводимости $1,0 \times 10^{18}$ см⁻³ и показано, что она равна 0,69 мкм.

Ключевые слова: арсенид галлия, концентрация электронов проводимости, спектры инфракрасного отражения, метод Ван дер Пау.

Введение

В АО «Гиредмет» в течение ряда лет ведутся работы по созданию бесконтактного неразрушающего метода определения концентрации свободных носителей заряда (КСНЗ) в сильнолегированных полупроводниковых материалах. Суть метода состоит в следующем. Записывается спектр отражения исследуемого образца в средней или дальней инфракрасной

Комаровский Никита Юрьевич ^{1,2} , Руководитель
научного проекта, аспирант.
E-mail: nickkomarovskiy@mail.ru
Белов Александр Георгиевич ¹ , в.н.с., к.фм.н.
Кладова Евгения Исааковна ¹ , н.с.
Князев Станислав Николаевич ¹ , нач. лаб., к.т.н.
Молодцова Елена Владимировна ¹ , с.н.с.
Парфентьева Ирина Борисовна ¹ , вед. инженер-
технолог.
Трофимов Александр Александрович ³ , зам. нач. се
рийного производства.
E-mail: aa-trofimov@yandex.ru

области при комнатной температуре. Полученный спектр отражения обрабатывается с помощью соотношений Крамерса-Кронига; определяются спектральные зависимости действительной, ε_1 , и мнимой, ε_2 , частей комплексной диэлектрической проницаемости $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, после чего вычисляется функция потерь LF = Im $\left(-\frac{1}{\varepsilon}\right) = \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}$ [1]. Частотная

Статья поступила в редакцию 17.10.2023 После доработки 2.11.2023 Принята к публикации 27.11.2023

© Комаровский Н. Ю., Белов А. Г., Кладова Е. И., Князев С. Н., Молодцова Е. В., Парфентьева И. Б., Трофимов А. А., 2023

¹ АО «Гиредмет».

Россия, 111524, Москва, Электродная ул., 2 стр. 1. ² НИТУ «МИСиС».

Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-кт, 4, стр. 1. ³ АО «НПО «Орион».

Россия, 111538, Москва, ул. Косинская, 9.

зависимость этой функции имеет характерный колоколообразный вид. Её максимум соответствует характеристической частоте (волновому числу), определив значение которого, можно вычислить значение КСНЗ. Используются специальные градуировочные зависимости, полученные расчётным путём; при этом учитывается взаимодействие плазменных колебаний с продольными оптическими фононами (плазмон-фононное взаимодействие).

Оптические методы определения КСНЗ имеют ряд преимуществ перед традиционными электрофизическими. Они являются неразрушающими, не требуют нанесения контактов, а локальность определяется размерами светового пятна. К тому же, перемещая образец относительно светового пятна, можно составить карту распределения значений КСНЗ про площади образца.

Подобный подход был использован применительно к материалам InSb [1], InAs [2], GaSb [3] *n*-типа электропроводности, а также к *n*-GaAs [4] и *p*-GaAs [5]. Для образцов InAs и GaAs *n*-типа значения концентрации электронов, полученные оптическим методом, сравнивались с данными гальваномагнитных измерений [2, 4]. При наличии свободных носителей заряда двух типов сопоставление оптических и холловских данных позволяло определить отношение подвижностей «лёгких» и «тяжёлых» электронов (*n*-GaSb) [3], или «лёгких» и «тяжёлых» дырок (*p*-GaAs) [5].

В работе [4] исследовался материал GaAs, легированный теллуром. Настоящая работа является продолжением [4]; теперь исследуются образцы арсенида галлия, легированные кремнием. Ставится задача выяснить, будут ли отличаться данные по КСНЗ, относящиеся к материалам, легированным разными примесями.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлен типичный спектр отражения образца *n*-GaAs, легированного кремнием (кривая 1) и соответствующая функция потерь, LF = $\varepsilon_2 / (\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2)$ (кривая 2).



Рис. 1. Спектр отражения образца n-GaAs, легированного кремнием ($N_{onm} = 1,30 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$) (кривая 1) и функция потерь LF (кривая 2). Вертикальной линией обозначено значение характеристического волнового числа v₊ (соответствует максимуму функции потерь)

В работе [4] подробно изложен алгоритм определения концентрации свободных электронов в образцах *n*-GaAs, легированных теллуром, по спектрам отражения в средней инфракрасной области при комнатной температуре. Там же объясняется необходимость учета плазмон-фононного взаимодействия и оценивается значение систематической погрешности, которая возникает, если упомянутым фактором пренебречь. Приводится и расчетная формула, связывающая значение характеристического волнового числа с концентрацией свободных электронов, N_{опт} [4]:

$$N_{orr} = 6,33 \times 10^{12} \times (v_{+})^{2} + +2,11 \times 10^{15} \times (v_{+}) - 6,81 \times 10^{17}.$$
 (1)

При этом использовалось значение волнового числа, отвечающего частоте продольного оптического фонона $v_{LO} = 246 \text{ см}^{-1}$. Впоследствии было установлено, что упомянутое значение составляет $v_{LO} = 291 \text{ см}^{-1}$ [6]. Откорректированная формула теперь примет вид:

$$N_{onr} = 6,98 \times 10^{12} \times (v_{+})^{2} + +1,55 \times 10^{15} \times (v_{+}) - 6,31 \times 10^{17}.$$
 (2)

Она и будет использоваться при расчетах. В формулах (1) и (2) v_+ берется в см⁻¹, а $N_{ont} - в$ см⁻³. Отметим, что при выводе формул (1) и (2) не учитывалось затухание плазмонов и продольных оптических фононов (подробнее – см. [4]).

Выше уже упоминалось, что значение характеристического волнового числа v_+ определяется по максимуму функции потерь (LF). Необходимо отметить, что такой подход справедлив лишь в том случае, если выполняются два условия:

$$\gamma_p^2 \ll v_p^2. \tag{3}$$

$$\gamma_{\rm LO}^2 \ll \nu_{\rm LO}^2. \tag{4}$$

Здесь γ_p и γ_{LO} , соответственно, коэффициенты затухания плазмонов и LO-фононов (в см⁻¹); ν_p и ν_{LO} , соответственно, волновые числа, отвечающие плазменной частоте и частоте продольного оптического фонона. К сожалению, нам не известны конкретные значения параметров γ_p и γ_{LO} для исследованных образцов, так что мы вынуждены лишь предположить, что условия (3) и (4) выполняются.

Концентрация электронов проводимости в исследованных образцах *n*-GaAs измерялась двумя способами: по спектрам инфракрасного отражения и по методу Ван дер Пау. Исследовались образцы, вырезанные перпендикулярно оси роста из монокристаллических слитков п-GaAs. полученных методом Чохральского. Образцы представляли собой плоскопараллельные пластины формы, близкой к квадратной, с линейными размерами (8-10) мм и толщиной (1-2) мм. Для проведения оптических измерений рабочие поверхности образцов подвергались вначале химической шлифовке. затем химико-механической а _ полировке. При проведении оптических измерений диаметр светового пятна составлял 4,5 мм.

При проведении электрофизических измерений контакты припаивались оловом в торец по углам образца. Держатель с двумя образцами (по одному с каждой стороны) размещался в зазоре между полюсами электромагнита перпендикулярно направлению вектора магнитной индукции. Измерения удельного электрического сопротивления проводились в отсутствие магнитного поля; коэффициента Холла – в магнитном поле с индукцией 0,5 Тл; значение силы тока через образец составляло 200 мА.

Все измерения проводились при комнатной температуре.

Всего было исследовано 23 образца, легированных теллуром, и 17 образцов, легированных кремнием. Полученные результаты представлены в таблице.

Случайная относительная погрешность вычисления значения Nont определяется погрешностью нахождения значения характеристического волнового числа по максимуму функции потерь, который, в свою очередь, определятся разрешением прибора. В нашем случае оно составляет $\pm 2 \text{ см}^{-1}$, то есть случайная относительная погрешность определения N_{опт} не превышает ±0,6 % (весьма высокая точность!). Что касается значений N_{холл}, то согласно материалам метрологических исследований, для образцов указанного размера случайная относительная погрешность определения N_{холл} с доверительной вероятностью 0,95 не превосходит ±6 %. Соответственно, в таблице значения Nont приводятся с тремя значащими цифрами, а значения N_{холл} - с двумя.

Таблица

Значения концентрации электронов, полученные оптическим (N_{onm}) и холловским (N_{холл}) методами. Образцы расположены в порядке возрастания N_{onm}

Теллур		Кремний	
N _{опт} ×10 ¹⁷ ,	N _{холл} ×10 ¹⁷ ,	$N_{omr} \times 10^{17}$,	N _{холл} ×10 ¹⁷ ,
см-3	см ⁻³	см ⁻³	см-3
7,89	8,0	7,41	6,4
8,14	8,0	9,39	9,3
8,71	9,1	10,4	10
8,97	9,3	11,2	12
10,9	12	11,4	12
11,3	12	12,9	15
11,7	12	13,0	15
12,3	13	13,3	15
12,7	15	16,6	19
13,2	15	19,1	21
13,5	15	21,0	25
13,7	16	21,4	23
14,2	15	23,9	25
15,6	18	23,9	25
16,3	18	24,6	26
17,7	20	25,0	31
18,0	21	28,2	29
20,3	23		
22,1	25		
23,2	26]	
24,4	29		
29,8	34		
30,9	35]	

На рисунке 2 представлены экспериментальные данные (N_{холл} и N_{опт}) для образцов GaAs, легированных теллуром (темные кружки) и кремнием (светлые кружки). С целью выявить корреляцию между значениями N_{холл} и N_{опт} каждый набор точек аппроксимировался линейной функцией. Аппроксимация осуществлялась по методу наименьших квадратов в рамках стандартной программы Excel.



Рис. 2. Значения $N_{xoлл}$ и N_{onm} для исследованных образцов. Темные кружки – образцы, легированные теллуром; светлые – кремнием. Линейная аппроксимация: сплошная линия – Те, штриховая – Si

Установлено, что экспериментальные данные для образцов с теллуром описываются линейной функцией (сплошная линия) с параметрами:

GaAs(Te):
$$N_{xonn} = 1,1895 \times N_{ont} - 1,1875$$
; (5)
(R² = 0,9952).

Экспериментальные данные для образцов с кремнием описываются линейной функцией (штриховая линия) с параметрами:

GaAs(Si):
$$N_{xonn} = 1,1446 \times N_{ont} - 0,822;$$
 (6)
(R² = 0,9665).

Значение коэффициента R^2 характеризует применимость линейной аппроксимации: чем ближе R^2 к единице, тем лучше набор экспериментальных точек описывается линейной функцией. Видно, что в случае образцов, легированных теллуром, R^2 ближе к единице.

Представляет интерес выяснить, при каких значениях $N_{\text{равн}}$ холловская концентрация сравняется с оптической. Это легко сделать, положив в формулах (5) и (6) $N_{\text{холл}} = N_{\text{опт}}$; тогда получим:

GaAs(Te):
$$N_{\text{равн}} = 6,27 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$$
;
GaAs(Si): $N_{\text{равн}} = 5,68 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

Имеющийся в нашем распоряжении спектральный прибор (фурье-спектрометр Tensor-27) позволяет надежно определять значения характеристического волнового числа только в интервале $v_+ \ge 350$ см⁻¹, что соответствует минимальному значению концентрации электронов $N_{\text{мин}} \approx 7,67 \times 10^{17}$ см⁻³, так что оба значения $N_{\text{равн}}$ для нас оказываются недоступными.

Как видно из рис. 2, наборы экспериментальных точек мало отличаются между собой. То же самое относится к аппроксимирующим линейным функциям и к вычисленным по этим функциям значениям N_{равн}. Иначе говоря, никакой принципиальной разницы в поведении легирующих примесей теллура и кремния применительно к нашим образцам не наблюдается.

Таким образом, можно считать установленным, что для исследованных образцов с учетом линейной аппроксимации значения холловской концентрации превышают аналогичные значения концентрации оптической.

Необходимо отметить, что оптические измерения позволяют получить информацию, относящуюся к приповерхностному слою образца, тогда как холловские – ко всему его объёму. Попытаемся оценить толщину упомянутого слоя, предположив, что в этом качестве выступает скин-слой. Воспользуемся известной формулой:

$$l = c \times \sqrt{\frac{2\varepsilon_0}{\omega \eta e N \mu}}.$$
 (7)

Здесь с = 3×10^{10} см/с – скорость света в вакууме; $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-14} \, \Phi/$ см – диэлектрическая постоянная; $\omega = 2\pi cv (c^{-1})$ – круговая частота света; η – безразмерная магнитная проницаемость материала; $e = 1,6 \times 10^{-19} \, \text{Кл}$ – заряд электрона; N – концентрация электронов проводимости; μ – их подвижность.

Выберем для оценки следующие значения входящих в формулу (7) параметров: $v \approx v_{+} = 390 \text{ см}^{-1} \ (\omega = 7,35 \times 10^{13} \text{ c}^{-1}); \ \eta = 1 \ (\text{не-магнитный материал}); \ N = 1,0 \times 10^{18} \text{ см}^{-3} \ (\text{соот-ветствует значению } v_{+} = 390 \text{ см}^{-1}); \ \mu = 3,0 \times \times 10^{3} \text{ см}^{2}/(\text{B·c}).$ Тогда в соответствии с формулой (7) получим : $1 \approx 6.9 \times 10^{-5}$ см = 0.69 мкм. Учитывая, что толщина скин-слоя – это расстояние, на котором интенсивность электромагнитной волны убывает в «е» ≈ 2.71 раза (основание натурального логарифма), можно утверждать, что толщина приповерхностного слоя, с которого мы собираем информацию при проведении оптических измерений, не превосходит 3 мкм.

Исходя из изложенного выше, можно предположить, что значения N_{ont} и N_{xonn} могут отличаться друг от друга. В данном конкретном случае из полученных данных следует, что на поверхности исследованных образцов свободных электронов меньше, чем в объёме. Это может быть связано с наличием на поверхности образцов некоего естественного окисного слоя (см., например [7, 8]).

Для выяснения этого вопроса необходимо проведение специальных исследований на образцах с поверхностью, обработанной разными способами; например, с нанесением защитных покрытий.

Заключение

1. На образцах *n*-GaAs, легированных теллуром и кремнием, проведены оптические и электрофизические измерения концентрации электронов проводимости. Показано, что обе легирующие примеси ведут себя одинаково.

2. Проведена аппроксимация полученных наборов экспериментальных точек и показано, что в обоих случаях они удовлетворительно описываются линейными функциями с близкими параметрами.

3. Показано, что с учётом линейной аппроксимации значения холловской концентрации превышают аналогичные значения концентрации оптической во всём исследованном диапазоне. Иначе говоря, на поверхности исследованных образцов концентрация свободных электронов меньше, чем в объёме. Выдвинуто предположение, что это может быть связано с наличием на поверхности образцов естественного окисного слоя, обеднённого свободными электронами.

4. Проведена оценка толщины скин-слоя для образца *n*-GaAs с концентрацией электронов проводимости $N = 1,0 \times 10^{18}$ см⁻³. Показано, что она равна 0,69 мкм.

Авторы выражают благодарность Игорю Андреевичу Денисову за полезные замечания при обсуждении результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Belova I. M., Belov A. G., Kanevsky V. E., Lysenko A. P. / Semiconductors. 2018. Vol. 52. № 15. P. 1942–1946.

2. Yugova T. G., Belov A. G., Kanevskii V. E., Kladova E. I., Knyazev S. N., Parfent eva I. B. / Modern Electronic Materials. 2021. Vol. 7. № 3. P. 79–84.

3. Белов А. Г., Молодиова Е. В., Кормилицина С. С., Козлов Р. Ю., Журавлёв Е. О., Климин С. А., Новикова Н. Н., Яковлев В. А. / Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. № 7. С. 919–925.

4. Yugova T. G., Belov A. G., Kanevskii V. E., Kladova E. I., Knyazev S. N. / Modern Electronic Materials. 2020. Vol. 6. № 3. P. 85–89.

5. Belov A. G., Kanevskii V. E., Kladova E. I., Knyazev S. N., Komarovskiy N. Yu., Parfent eva I. B., Chernyshova E. V. / Modern Electronic Materials. 2023. Vol. 9. № 2. P. 69–76.

6. New semiconductor materials. Biology systems. Characteristics and properties. Band structure and carrier concentration of gallium arsenide (GaAs). URL. https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/index.html

7. Берковиц В. Л., Гордеева А. Б., Кособукин В. А. / Физика твёрдого тела. 2001. Т. 43. № 6. С. 985–991.

8. *Торхов Н. А.* / Физика и техника полупроводников. 2003. Т. 37. № 10. С. 1205–1213.

Determination of electron concentration by IR reflection spectra in *n*-GaAs samples doped with tellurium and silicon

N. Yu. Komarovskyi^{1,2}, A. G. Belov¹, E. I. Kladova¹, S. N. Knyazev¹, E. V. Molodtsova¹, I. B. Parfent eva¹ and A. A. Trofimov³

> ¹ Giredmet, JSC Bd. 1, 2 Elektrodnaya st., Moscow, 111524, Russia E-mail: nickkomarovskiy@mail.ru

² National University of Science and Technology MISiS Bd. 1, 4 Leninsky Ave., Moscow, 119049, Russia

> ³ Orion R&P Association, JSC
> 9 Kosinskaya st., Moscow, 111538, Russia E-mail: aa-trofimov@yandex.ru

Received 17.10.2023; revised 2.11.2023; accepted 27.11.2023

Infrared reflectivity and Hall measurements of free electron concentration have been carried out on n-GaAs samples, doped with tellurium and silicon (~10¹⁸ cm⁻³). For every sample the value of characteristic wave number has been determined and the value of electron concentration N_{opt} has been calculated. Van der Pau measurements have been carried out on these very samples also and electron concentration values N_{Hall} have been obtained. All measurements have been carried out at room temperature. The correlation between N_{Hall} and N_{opt} values has been established. Tellurium and silicon as doping impurities were shown to be analogical. It was shown also that for all measured samples Hall concentration values exceed optical ones. The suggestion has been made that it may be connected with the presence of natural oxide layer on sample surfaces. Skin-layer thickness has been calculated for n-GaAs sample with free electron concentration 1.0×10^{18} cm⁻³ and it was shown to be equal to 0.69 micrometers.

Keywords: gallium arsenide, conductivity electron concentration, infrared reflectivity spectra, Van der Pau method.

DOI: 10.51368/1996-0948-2023-6-54-59

REFERENCES

1. Belova I. M., Belov A. G., Kanevsky V. E. and Lysenko A. P., Semiconductors 52 (15), 1942–1946 (2018).

2. Yugova T. G., Belov A. G., Kanevskii V. E., Kladova E. I., Knyazev S. N. and Parfenteva I. B., Modern Electronic Materials 7 (3), 79-84 (2021).

3. Belov A. G., Molodtsova E. V., Kormilitsina S. S., Kozlov R. Yu., Zhuravlev E. O., Klimin S. A., Novikova N. N. and Yakovlev V. A., Optika i spektroskopiya **131** (7), 919–925 (2023).

4. Yugova T. G., Belov A. G., Kanevskii V. E., Kladova E. I. and Knyazev S. N., Modern Electronic Materials **6** (3), 85–89 (2020).

5. Belov A. G., Kanevskii V. E., Kladova E. I., Knyazev S. N., Komarovskiy N. Yu., Parfenteva I. B. and Chernyshova E. V., Modern Electronic Materials **9** (2), 69–76 (2023).

6. New semiconductor materials. Biology systems. Characteristics and properties. Band structure and carrier concentration of gallium arsenide (GaAs). URL. https://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/GaAs/index.html

7. Berkovits V. L., Gordeeva A. B. and Kosobukin V. A., Fizika tverdogo tela 43 (6), 985–991 (2001).

8. Torkhov N. A., Fizika i tekhnika poluprovodnikov 37 (10), 1205–1213 (2003).