

## Die Struktur von Elektroreflexionsspektren dotierter Halbleiter

H. GOBRECHT, R. THULL und P. BAURSCHMIDT

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität, 1 Berlin 12

(Z. Naturforsch. 26 a, 2039—2043 [1971]; eingegangen am 18. September 1971)

*Electroreflectance Spectra in Doped Semiconductors*

Differences in the reflectance spectra of n- and p-doped Ge at the fundamental edge are interpreted in terms of the spatial field-dependence. These changes in the dielectric constants are achieved by a numerical solution of the Poisson equation and a calculation by the Franz-Keldysh-theory. Considering the inhomogeneous perturbation as a multilayer thin film problem the resulting reflectance was found by a recursion relation. Calculations were carried out for several dopings showing the existence of an optimal relation between the doping and the surface field. The ratio of field penetration to wavelength of the incident light accounts for the difference in optical behaviour. These results may well be understood by means of an exponential optical profile replacing the calculated one.

In den letzten Jahren wurden zahlreiche Elektroreflexionsspektren des Germaniums veröffentlicht, die in der energetischen Lage des Übergangspeaks der fundamentalen Bandkante zwar gut übereinstimmen, jedoch starke Abweichungen in der spektralen Struktur und in der Amplitude des Elektroreflexionssignals aufweisen. Für den Fall eigenleitender Germaniumkristalle zeigten ASPNES und FROVA<sup>1</sup>, daß berechnete Spektren den experimentellen Verlauf nur dann richtig wiedergeben können, wenn der inhomogene Feldverlauf innerhalb der Raumladungsschicht des Halbleiters in die Berechnungen miteinbezogen wird.

Der ortsabhängige Feldverlauf eines Eigenhalbleiters kann als Lösung der Poisson-Gleichung geschlossen angegeben werden. Dabei zeigt sich, daß für positive und negative Oberflächenfeldstärkewerte  $F_s$  die Feldstärkeverläufe, abgesehen vom Vorzeichen vollständig identisch sind; das heißt es gilt:  $F(x)_{F_s>0} = -F(x)_{F_s<0}$ . Hieraus folgt weiter, daß auch die aus der Franz-Keldysh-Theorie berechneten Änderungen der komplexen DK  $\Delta\bar{\epsilon}(x, E)$  unabhängig vom Vorzeichen der Oberflächenfeldstärke übereinstimmen müssen.

Dies gilt nicht mehr, wenn die Änderung des Reflexionsvermögens dotierter Halbleiter betrachtet wird. Auf Grund des dotierungsabhängigen Verlaufs des elektrischen Feldes im Innern des Halbleiters wird erwartet, daß bei konstanter Oberflächenfeldstärke positiven und negativen Vorzeichens, vonein-

ander abweichende Elektroreflexionsspektren auftreten müssen. Diese Annahme wird durch die in Abb. 1 dargestellten gemessenen Spektren einer n-dotierten Germaniumprobe im Kontakt mit einem wäßrigen

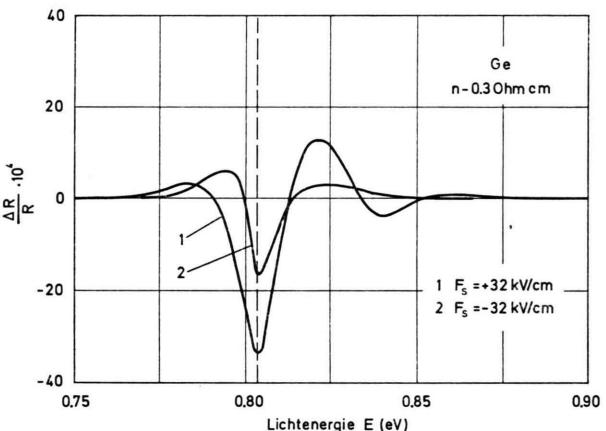


Abb. 1. Die spektrale Abhängigkeit der Reflexionsänderung für eine positive und eine negative Oberflächenfeldstärke.

Elektrolyten bestätigt. Eine optimale Reproduzierbarkeit wurde durch Anwendung eines besonderen Meßverfahrens<sup>2</sup> erreicht, das es gestattet, das Elektroreflexionssignal  $(R - R_0)/R_0$  für mehrere positive und negative Oberflächenfeldstärkewerte gleichzeitig in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie  $E$  aufzuzeichnen.

Die Spektren zeigen abhängig vom Vorzeichen der Feldstärke  $F_s$  einen stark unterschiedlichen Verlauf.

<sup>1</sup> D. E. ASPNES u. A. FROVA, Sol. State Comm. 7, 155 [1969].

<sup>2</sup> H. GOBRECHT u. R. THULL, Ber. Bunsenges. 74, 1234 [1970].

Dies gilt sowohl für die Struktur als auch für die Änderungsamplitude des gemessenen Reflexionsvermögens.

Für einen Vergleich mit berechneten Spektren muß zunächst der ortsabhängige Feldstärkeverlauf durch Integration der Poisson-Gleichung berechnet werden. Allerdings gelingt dies im Gegensatz zu eigenleitenden Kristallen für dotierte Halbleiter nicht mehr geschlossen, so daß numerische Methoden benutzt werden müssen. Die in Abb. 2 dargestellten Feldstärke-

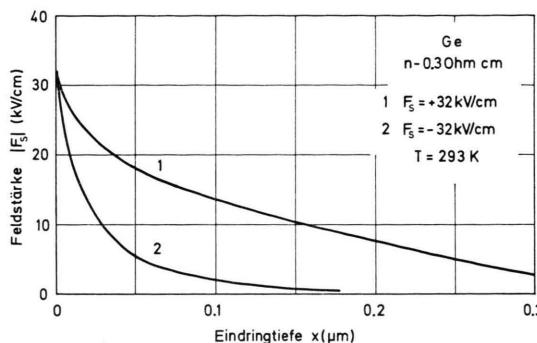


Abb. 2. Der Feldverlauf in einem n-0,3 Ohm cm dotierten Germaniumkristall bei einer Oberflächenfeldstärke  $|F_s| = 32 \text{ kV/cm}$ .

verläufe werden mit Hilfe des Runge-Kutta-Verfahrens für eine Schrittweite von  $\Delta x = 5 \text{ Å}$  bis zu einer Grenze von  $F(x_g) = 200 \text{ V/cm}$  bestimmt. Da die Raumladungsschicht von n-dotierten Halbleitern für positive Oberflächenfeldstärkewerte im wesentlichen nur aus den Minoritätsladungsträgern und den ortsfesten ionisierten Störstellen aufgebaut wird, ist der Feldstärkegradient wesentlich kleiner als im Fall negativer Oberflächenfeldstärken. Hieraus ergibt sich, daß die Reflexionsänderung bei positiven Feldstärkewerten weit weniger vom berechneten Wert bei homogenem Feld abweichen wird, als im Fall negativer Oberflächenfeldstärken.

Zur Berechnung des Elektroreflexionsspektrums werden mit Hilfe der von ASPNES<sup>3</sup> angegebenen elektrooptischen Funktionen  $F(\beta)$  und  $G(\beta)$  der Imaginär- und Realteil der Komplexen DK

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_2 &= \frac{2 e^2 B^2}{m^2 \omega^2 \hbar} \left( \frac{2 \mu}{\hbar} \right)^{3/2} \Theta^{1/2} F(\beta), \\ \Delta\epsilon_1 &= \frac{2 e^2 B^2}{m^2 \omega^2 \hbar} \left( \frac{2 \mu}{\hbar} \right)^{3/2} \Theta^{1/2} G(\beta) \end{aligned} \quad (1)$$

<sup>3</sup> D. E. ASPNES, Phys. Rev. **154**, 696 [1967].

mit

$$F(\beta) = \pi [A i'^2(\beta) - \beta A i^2(\beta)] - (-\beta)^{1/2} u(-\beta),$$

$$G(\beta) = \pi [A i'(\beta) B i'(\beta) - \beta A i(\beta) B i(\beta)] + \beta^{1/2} u(\beta)$$

und

$$\Theta = \left( \frac{e^2 F^2}{2 \mu \hbar} \right)^{1/3}, \quad \beta = \frac{\omega_g - \omega}{\Theta} \quad u(\beta) \text{ Stufenfunktion}$$

und unter Berücksichtigung des ortsabhängigen Feldverlaufs die Änderungen des komplexen Brechungsindex bestimmt.

$$\Delta n(x, E) = \frac{n \Delta\epsilon_1 + k \Delta\epsilon_2 - i(n \Delta\epsilon_2 - k \Delta\epsilon_1)}{2(n^2 + k^2)}. \quad (2)$$

Der Verlauf des Brechungsindex gibt an, daß die Raumladungsschicht des Halbleiters als optisch inhomogener Festkörper aufgefaßt werden muß. Dies bedeutet, daß das Reflexionsvermögen im allgemeinen geschlossen nicht anzugeben ist.

Die numerische Berechnung der Änderung des Reflexionsvermögens läßt sich einfach durchführen<sup>4</sup>, indem der inhomogene Festkörper durch eine Anzahl von homogenen, planparallelen und isotropen Schichten mit veränderlichem Brechungsindex  $\Delta n_j$  ersetzt wird (Abb. 3). Die Amplitude der reflektierten Welle  $\tilde{r}_0$  wird unter Berücksichtigung der Vielfachreflexionen, beginnend am ungestörten Halbleitervolumen zur Oberfläche hin, mit Hilfe einer Rekursionsformel berechnet:

$$\tilde{r}_{j-1} = \frac{\tilde{r}_j + \tilde{r}_j \exp\{-2i\varphi_j\}}{1 + \tilde{r}_{j-1} \tilde{r}_j \exp\{-2i\varphi_j\}} \quad (\nu = j, j-1, \dots, 2, 1) \quad (3)$$

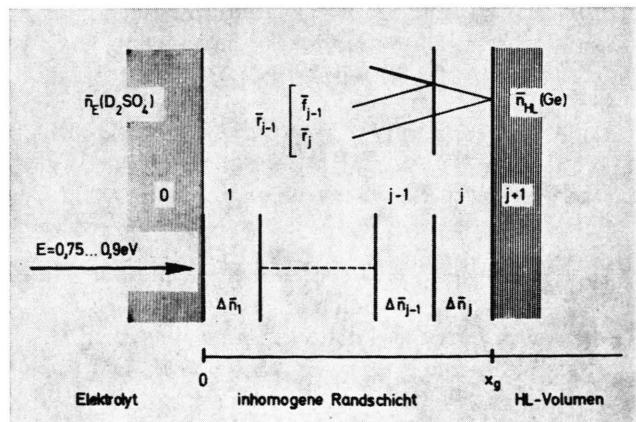


Abb. 3. Vielschichtmodell einer inhomogenen Randschicht.

<sup>4</sup> P. E. BERNING, Physics of Thin Films, Academic Press, New York 1963, p. 69.

mit  $\varphi_j = 2 \pi (d/\lambda) (\bar{n}_{\text{HL}} + \Delta \bar{n}_v)$ .

Hierbei gilt für die Fresnel-Koeffizienten der Grenzflächen  $j+1, j$  und  $j, j-1$

$$\bar{r}_j = \frac{\Delta \bar{n}_j}{2 \bar{n}_{\text{HL}} + \Delta \bar{n}_j}, \quad \bar{f}_{j-1} = \frac{\Delta \bar{n}_{j-1} - \Delta \bar{n}_j}{2 \bar{n}_{\text{HL}} + \Delta \bar{n}_{j-1} + \Delta \bar{n}_j}. \quad (4)$$

Für den letzten Koeffizienten an der Phasengrenze Halbleiter/Elektrolyt ergibt sich:

$$\bar{f}_0 = [\bar{n}_E - (\bar{n}_{\text{HL}} + \Delta \bar{n}_1)] / [\bar{n}_E + (\bar{n}_{\text{HL}} + \Delta \bar{n}_1)]. \quad (5)$$

$\bar{n}_{\text{HL}}$ ,  $\bar{n}_E$  bedeuten die komplexen Brechungsindizes des ungestörten Halbleitervolumens und des Elektrolyten. Die diskontinuierliche Folge  $\Delta \bar{n}_v(E)$  wird aus dem ortsabhängigen Verlauf  $\Delta \bar{n}(x, E)$  bestimmt. Dazu werden zur Abgrenzung der feldbeeinflußten Halbleiterrandschicht Änderungen des Brechungsindex durch Feldstärkewerte  $F(x) = 200 \text{ V/cm}$  als vernachlässigbar klein nicht berücksichtigt, so daß sich für die Ausdehnung  $x_g = x(F = 200 \text{ V/cm})$  ergibt. Für die Änderung des Brechungskoeffizienten der einzelnen Schicht folgt dann:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{n}_v(E) & \quad (6) \\ &= \frac{\Delta \bar{n}(x = (\nu - 1)(x_g/j), E) + \Delta \bar{n}(x = \nu(x_g/j), E)}{2}. \end{aligned}$$

Die normierte feldstärkeabhängige Änderung des Reflexionsvermögens ergibt sich im wesentlichen aus dem Quadrat des letzten Fresnel-Koeffizienten  $\bar{r}_0$  zu:

$$\frac{\Delta R}{R_0} = \frac{|\bar{r}_0|^2 - R_0}{R_0}, \quad R_0 = \left( \frac{\bar{n}_{\text{HL}} - \bar{n}_E}{\bar{n}_{\text{HL}} + \bar{n}_E} \right)^2. \quad (7)$$

Abbildung 4 zeigt die berechneten Spektren einer n-0,3 Ohm cm dotierten Germaniumprobe für eine

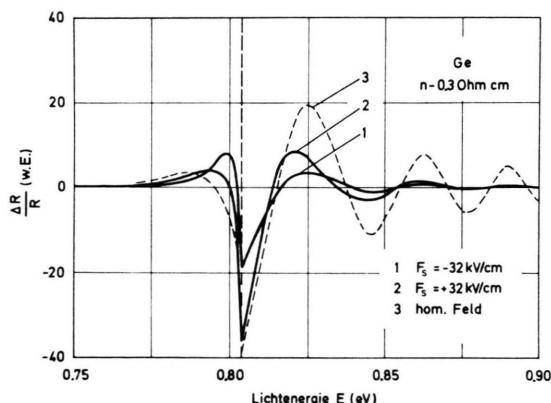


Abb. 4. Berechnete Spektren von n-0,3 Ohm cm Germanium. Zusätzlich ist ein „homogenes“ Spektrum (gestrichelt) eingezeichnet.

positive und eine negative Oberflächenfeldstärke  $F_s = \pm 32 \text{ kV/cm}$ . Die Rechnungen erfolgten mit einer Schichtenzahl  $j = 1500$  und einem maximalen Fehler von 1%. Zusätzlich ist in der Abbildung das berechnete Spektrum für den Fall eines homogenen Feldverlaufs angegeben. Die Anpassung an die gemessene Signalamplitude erfolgte am direkten Band-Band-Übergang. Für die Konstante  $B$  in Gl. (1) wurde der Wert  $B = 7,1 \cdot 10^{22} \text{ sec}^{-3/2}$  gefunden. Die lineare Anpassung im gesamten Spektralbereich ist hier möglich, da die feldstärkeabhängigen Änderungen  $\Delta \bar{n}_v(E)$  sehr klein gegenüber dem Brechungsindex  $\bar{n}_{\text{HL}}$  des Germaniums sind.

Die Struktur der gemessenen Elektroreflexionspektren wird in den besonders charakteristischen Punkten, wie Amplitudenverhältnis und spektralem Verlauf, auf beiden Seiten der Bandkantenenergie durch die Rechnung sehr gut wiedergegeben. Entsprechend den unterschiedlichen Feldstärkeverläufen zeigen die beiden Spektren auffallende Unterschiede. Die maximale Reflexionsänderung für die positive Oberflächenfeldstärke ist etwa doppelt so groß wie die Reflexionsänderung bei gleicher, negativer Feldstärke. Auf Grund des kleineren Feldstärkegradienten ist das Spektrum für positive Feldstärkewerte dem Spektrum unter Berücksichtigung eines homogenen Feldes erwartungsgemäß ähnlicher.

Messungen an p-dotierten Germaniumproben zeigen ein entsprechendes Verhalten, d. h. eine gute Übereinstimmung der gemessenen Spektren für negative Feldstärkewerte, eine starke Abweichung vom Spektrum bei homogenem Feldverlauf für positive Feldstärkewerte.

Dies wurde durch Berechnungen bestätigt, in denen das Reflexionsvermögen in Abhängigkeit von der Dotierung für einen negativen Feldstärkewert ermittelt wurde. Der Zusammenhang ist im oberen Teil der Abb. 5 dargestellt. Zur weiteren Veranschaulichung sind im unteren Teil der Abbildung für einige charakteristische Dotierungen als Zwischenergebnis die Feldverläufe eingezeichnet.

Es zeigt sich, daß sich für die bereits untersuchte n-0,3 Ohm cm Germaniumprobe wieder der halbe Wert der maximalen Reflexionsänderung ergibt, dagegen findet man für die hier gewählte Feldstärke die Übereinstimmung des homogenen und inhomogenen berechneten Reflexionsvermögens für eine sogen. optimale Dotierung von p-0,3 Ohm cm. Beim Übergang zu positiven Feldstärken verschiebt sich diese optimale Dotierung vom p- in den n-dotierten

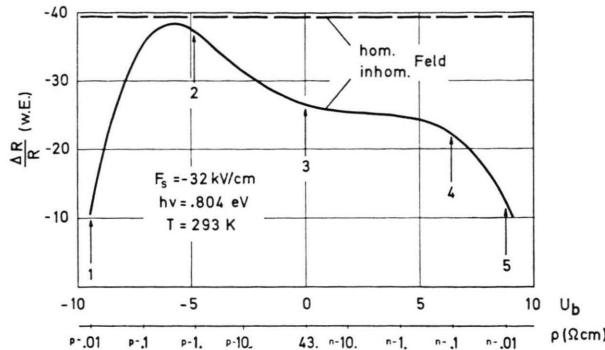


Abb. 5. Abhängigkeit der maximalen Reflexionsänderung von der Dotierung sowie für einige charakteristische Dotierungen die zugehörigen Feldverläufe.

Bereich. Für die untersuchte  $n=0,3 \text{ Ohm cm}$  Probe ergibt sich andererseits eine optimale Feldstärke von  $F_s = +35 \text{ kV/cm}$ .

Aus diesen Darstellungen folgt, daß selbst ein relativ inhomogener Feldverlauf bereits einen hohen Grad an Homogenität vortäuschen kann. Verantwortlich dafür ist zum einen die Proportionalität zwischen der Debye-Länge  $L_D$  und der Eindringtiefe der optischen Störung  $L_N$  und zum anderen das Verhältnis von  $L_N$  zur Wellenlänge des eingestrahlten Lichts  $\lambda$ .

Diese Zusammenhänge werden an Hand einer gesonderten Untersuchung aufgezeigt, in der das Reflexionsvermögen einer Halbleiteroberfläche unter Berücksichtigung einer exponentiellen Störung der optischen Konstanten dieser Randschicht in Abhängigkeit von dem Verhältnis  $L_N/\lambda$  berechnet wird. Zusätzlicher Parameter ist der Extinktionskoeffizient  $k$ . Im oberen Teil der Abb. 6 ist eine schematische Darstellung des Problems angegeben. Für sehr kleine Verhältnisse  $L_N/\lambda$  ist die Störung für das einfallende

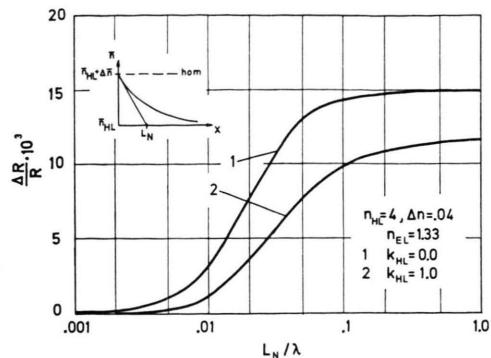


Abb. 6. Änderung des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit vom Verhältnis  $L_N/\lambda$  ( $j=1000$ ).

Licht nicht vorhanden, wächst dann aber linear mit  $L_N/\lambda$  (zu beachten ist der logarithmische Maßstab für  $L_N/\lambda$ ) bis etwa zu einem Wert  $L_N/\lambda \leq 0,02$ , um dann in die Sättigung für Werte von  $L_N \geq 0,1 \lambda$  überzugehen. Daraus folgt aber, daß sich eine exponentielle Inhomogenität mit charakteristischen Längen  $L_N \geq 0,1 \lambda$  praktisch wie eine homogene Störung verhält, d. h. die Schicht wirkt optisch homogen. Für den Fall eines adsorbierenden Mediums erhält man eine ähnliche Kennlinie. Die Kennlinien stimmen überein, wenn sie auf den Wert für  $L > \lambda$  normiert werden.

Diese numerisch berechnete Kennlinie hat den Charakter einer Bewertung, so daß sich die Änderung des Reflexionsvermögens in Abhängigkeit von  $L_N/\lambda$  näherungsweise ( $\pm 10\%$ ) durch den Ansatz

$$\frac{\Delta R(L_N/\lambda)}{R} = \left( \frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{hom}} \cdot [1 - \exp\{-30 L_N/\lambda\}] \quad (8)$$

darstellen läßt. Dabei ist der Term  $(\Delta R/R)_{\text{hom}}$  Ausdruck einer homogenen Störung im Kristall mit dem Brechungsindex der Oberfläche. Die Näherungsfunktion  $(1 - \exp\{-30 L_N/\lambda\})$  hängt nur vom optischen Profil und nicht von den Materialeigenschaften ab. Die Tatsache, daß bei kleinen Verhältnissen die Änderung der Reflexion linear mit der charakteristischen Länge  $L_N$  verknüpft ist, gilt für sämtliche Arten von optischen Profilen, insbesondere auch für dünne, optisch homogene Schichten. So haben McINTYRE und ASPNES<sup>5</sup> bei Untersuchungen von Deckoxydschichten mit der Dicke  $d$  einen linearen Zusammenhang bis zum Verhältnis  $L_N/\lambda = 0,02$  gefunden.

<sup>5</sup> I. D. E. McINTYRE u. D. E. ASPNES, Surface Sci. **24**, 417 [1971].

Wird die Approximation nach  $L_N/\lambda$  entwickelt, so erhält man die lineare Näherung

$$\frac{\Delta R(L_N/\lambda)}{R} = \left( \frac{\Delta R}{R} \right)_{\text{hom}} 30 L_N/\lambda, \quad (9)$$

die bis zu einem Wert von  $L_N/\lambda = 0,02$  in guter Übereinstimmung mit der Kennlinie steht, und mit dem von McIntyre und Aspnes angegebenen Wert verträglich ist. Eine mögliche Absorption braucht

nicht speziell berücksichtigt zu werden, da der Term  $(\Delta R/R)_{\text{hom}}$  Funktion von  $n$  und  $k$  ist.

Die vorhandene Proportionalität zwischen der Debye-Länge  $L_D$  und der charakteristischen Länge  $L_N$  gestattet es nun, eine Abschätzung der zu erwartenden feldabhängigen Reflexionsänderung vorzunehmen, die im Vergleich mit Abb. 5 gut mit den genauen Berechnungen übereinstimmt.

## Die Molekülstruktur des Tetracyanmethans

HEINZ OBERHAMMER

Zentrum Chemie–Physik–Mathematik der Universität Ulm, Karlsruhe

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2043–2046 [1971]; eingegangen am 29. September 1971)

Die Molekülstruktur des Tetracyanmethans in der Gasphase wurde mit Hilfe der Elektronenbeugung bestimmt. Für die Bindungsabstände ergaben sich folgende Werte:

$$r_{C-C} = 1,484 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad \text{und} \quad r_{C-N} = 1,161 \pm 0,003 \text{ \AA}.$$

Außerdem wurden die Bastansen-Morino-Shrinkage-Effekte für die ungebundenen interatomaren Abstände experimentell ermittelt.

Tetracyanmethan wurde erstmals von MAYER<sup>1</sup> durch Reaktion von Tricyanmethylsilber mit Chlorcyan dargestellt. Eine Probe davon wurde uns zur Strukturbestimmung zur Verfügung gestellt, wofür ich mich an dieser Stelle herzlich bedanken möchte. Das IR-Spektrum in Gasphase<sup>2</sup>, das allerdings nur im Bereich  $\geq 400 \text{ cm}^{-1}$  vorliegt, ist mit der Annahme regulärer Tetraederstruktur ( $T_d$ -Symmetrie) verträglich. Diese Annahme sollte durch die Strukturbestimmung mit Hilfe der Elektronenbeugung an Gasen verifiziert werden. Außerdem bietet Tetracyanmethan auf Grund seiner Symmetrie die Möglichkeit, den Standardwert für den Bindungsabstand zwischen  $sp^3$ - und  $sp$ -hybridisiertem Kohlenstoff zu bestimmen und den Einfluß des linearen und nicht-linearen Bastansen-Morino-Shrinkage-Effektes auf die Intensitätsverteilung der gestreuten Elektronen zu untersuchen.

### Experimentelles

Die Beugungsaufnahmen wurden mit dem Gasdiffraktograph KD-G2<sup>3</sup> bei zwei verschiedenen Kameraabständen (Abstand Gaseinlaßdüse – photographische Platte), nämlich 500 mm und 250 mm gemacht. Die Beschleunigungsspannung für die Elektronen betrug bei beiden Kameraabständen ca. 60 kV. Die Konstanz der Hochspannung wurde während des Experiments mit Hilfe eines Digitalvoltmeters kontrolliert und war in jedem Falle besser als 0,025%.

Die bei Zimmertemperatur feste Substanz sinteret bei 180 °C ohne zu schmelzen, der Sublimationsdruck bei ca. 125 °C genügte jedoch für die Durchführung des Beugungsexperiments. Die zur Festlegung der  $s$ -Skala ( $s = 4\pi/\lambda \cdot \sin \vartheta/2$ ,  $\vartheta$  = Streuwinkel) benötigte Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt. Sie ergab sich zu  $\lambda = 0,049274 \pm 0,000017 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda = 0,049120 \pm 0,000016 \text{ \AA}$  für die beiden Kameraabstände. Die Auswertung der photographischen Platten und die Bestimmung der experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion  $M^{\text{expt}}(s)$  erfolgte nach dem üblichen Verfahren<sup>4</sup> (Abb. 1). Die zunächst näherungsweise bestimmte Untergrundstreuung wurde nach Berechnung der experimentellen Radialverteilungsfunktion nach dem in<sup>4</sup> angegebenen Verfahren verbessert.

Die bei Zimmertemperatur feste Substanz sinteret bei 180 °C ohne zu schmelzen, der Sublimationsdruck bei ca. 125 °C genügte jedoch für die Durchführung des Beugungsexperiments. Die zur Festlegung der  $s$ -Skala ( $s = 4\pi/\lambda \cdot \sin \vartheta/2$ ,  $\vartheta$  = Streuwinkel) benötigte Wellenlänge der Elektronen wurde mit Hilfe einer Eichbeugung an ZnO bestimmt. Sie ergab sich zu  $\lambda = 0,049274 \pm 0,000017 \text{ \AA}$  bzw.  $\lambda = 0,049120 \pm 0,000016 \text{ \AA}$  für die beiden Kameraabstände. Die Auswertung der photographischen Platten und die Bestimmung der experimentellen modifizierten molekularen Intensitätsfunktion  $M^{\text{expt}}(s)$  erfolgte nach dem üblichen Verfahren<sup>4</sup> (Abb. 1). Die zunächst näherungsweise bestimmte Untergrundstreuung wurde nach Berechnung der experimentellen Radialverteilungsfunktion nach dem in<sup>4</sup> angegebenen Verfahren verbessert.

<sup>1</sup> E. MAYER, Monatsh. Chem. **100**, 462 [1969].

<sup>2</sup> R. X. HESTER, K. M. LEE u. E. MAYER, im Druck.

<sup>3</sup> W. ZEIL J. HAASE u. L. WEGMANN, Z. Instrumentenkde. **74**, 84 [1966].

<sup>4</sup> H. OBERHAMMER Z. Naturforsch. **25 a**, 1497 [1970].