



**БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНФОРМАТИКИ И РАДИОЭЛЕКТРОНИКИ**

КАФЕДРА МИКРО- И НАНОЭЛЕКТРОНИКИ

**С. А. Волчѐк
В. А. Петрович**

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

Лабораторный практикум
по курсу «Физика твердого тела»

Минск 2006

УДК 539.2 (075.8)

ББК 22.37 я 73

В 68

Рецензент:

профессор кафедры электронной техники и технологии БГУИР,
доктор технических наук В. В. Баранов

Волчѣк, С. А.

В 68

Оптические свойства твердых тел : лабораторный практикум по курсу «Физика твердого тела», раздел «Методы исследования свойств твердых тел» для студ. и магистр. спец. «Микро- и нанoeлектронные технологии и системы» и «Квантовые информационные системы» всех форм обуч. / С. А. Волчѣк, В. А. Петрович. – Мн. : БГУИР, 2006. – 52 с. : ил.

ISBN 985-444-999-8

Содержит сведения, необходимые для изучения теории и подготовки к выполнению экспериментальных исследований по разделу «Методы исследования твердых тел» предмета «Физика твердого тела».

Предназначен для студентов и магистрантов, а также может быть полезен аспирантам, научно-техническим работникам, интересующимся вопросами изучения оптических свойств полупроводников и диэлектриков.

УДК 539.2 (075.8)

ББК 22.37 я 73

ISBN 985-444-999-8

© Волчѣк С. А., Петрович В. А., 2006
© БГУИР, 2006

ВВЕДЕНИЕ

При рассмотрении оптических свойств полупроводников и диэлектриков следует различать два подхода.

Первый подход подразумевает наблюдение и описание явлений, возникающих при облучении твердого тела волнами СВЧ, ИК, видимого и ультрафиолетового диапазонов. При этом интерес представляют следующие явления:

1. Поглощение, рассеяние и отражение волн (в дальнейшем – света), не вызывающие изменений таких параметров твердого тела, как ширина запрещенной зоны, электропроводность, диэлектрическая и магнитная проницаемость, оптическая плотность, теплопроводность, время жизни избыточных носителей заряда и т.д.

2. Поглощение, рассеяние и отражение света, вызывающие изменение параметров изучаемого твердого тела.

3. Поглощение, рассеяние и отражение света при наличии дополнительных воздействий на твердое тело, таких как магнитное поле (статическое или переменное), электрическое поле (статическое или переменное), электрическое и магнитное поле одновременно, механическая деформация твердого тела, наличие в твердом теле градиента температур и т.д.

Второй подход подразумевает наблюдение и описание явлений, обратных вышеперечисленным. Это явления люминесценции и фосфоресценции твердых тел. При этом можно говорить, например, об электролюминесценции (излучение света вызвано прохождением тока в твердом теле), опто- или фотолюминесценции (облучение твердого тела с одной длиной волны обуславливает возникновение свечения твердого тела с другой длиной волны) и т.д.

В настоящем практикуме представлены материалы, связанные только с первым пунктом упомянутых выше оптических явлений.

Содержание первой лабораторной работы связано с изучением эффектов *интерференции* света, отраженного и прошедшего две границы раздела «твердое тело – окружающая среда», а также определением показателя преломления, диэлектрической проницаемости и толщины пленок, в том числе и двухслойных.

Содержание второй лабораторной работы связано с изучением *поглощения света носителями заряда*. Регистрация дисперсии коэффициента пропускания дает при этом возможность определять:

1. Ширину запрещенной зоны полупроводников и диэлектриков.

2. Характер энергетических зон изучаемого материала (прямозонное или непрямозонное это твердое тело).

3. Энергию и вид фононов, принимающих участие в поглощении света твердым телом.

4. Энергию экситонных состояний в твердом теле.

Содержание третьей лабораторной работы связано с изучением *поглощения света колебаниями (фононами) кристаллической решетки твердого тела и ее дефектами* (в том числе электрически неактивными). При этом регистрация дисперсии коэффициента пропускания дает возможность определять вид и концентрацию дефектов кристаллической решетки, в том числе и электрически неактивных.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ СЛАБОПОГЛОЩАЮЩИХ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК

Цель работы:

- 1) расширение и закрепление лекционного материала по разделу «Методы исследования твердых тел»;
- 2) освоение методики определения оптических постоянных слабопоглощающих пленок по спектрам пропускания;
- 3) изучение интерференционных эффектов в плоскопараллельных пленочных структурах.

1.1. Общие положения

Тонкие слабопоглощающие диэлектрические и полупроводниковые пленки находят широкое применение в оптике в качестве зеркал, интерференционных фильтров и просветляющих покрытий.

В *оптических резонаторах* используются зеркала с многослойными диэлектрическими покрытиями. По сравнению с металлическими покрытиями эти зеркала имеют ряд преимуществ: высокий коэффициент селективного отражения (когда коэффициент отражения может достигать 99,9%) и незначительное поглощение ($< 0,1\%$). Это обеспечивает высокую добротность резонатора.

Вакуумная технология нанесения на прозрачную подложку покрытий из чередующихся слоев диэлектриков с различающимися показателями преломления позволяет создавать *интерференционные фильтры* различных типов: отрезающие, полосовые и узкополосные для любого участка спектра.

При этом уменьшается отражающая способность границы раздела «воздух-стекло». Это очень важно при изготовлении оптических приборов наблюдения военного и мирного назначения.

Для *увеличения прозрачности оптических стекол* на них наносят диэлектрические пленки с показателем преломления, меньшим показателя преломления стекла.

1.2. Теоретическая часть

1.2.1. Оптические эффекты в плоскопараллельных однослойных пленках

Для решения ряда задач в микро- и наноэлектронике используются одно-, двух- и многослойные пленочные структуры. При этом толщина каждой из пленок может быть как больше, так и меньше длины волны света,

распространяющегося в этих пленках.

Рассмотрим основные закономерности, сопровождающие прохождение света в однослойных плоскопараллельных пленках.

При этом не будем учитывать эффекты рассеяния волн границами раздела и объемом твердых тел.

Рассмотрим процесс распространения света вдоль оси « x » в изотропном твердом теле (пленке).

При описании процесса распространения света в твердых телах используется комплексный показатель преломления

$$n^* = n - ik. \quad (1.1)$$

Коэффициент k (мнимая часть комплексного показателя преломления), характеризует поглощение энергии волны веществом и называется *коэффициентом экстинкции*; n - действительная часть комплексного показателя преломления, определяющая скорость распространения волны.

Из формул Максвелла, описывающих интересующий нас процесс, следует, что распространяющаяся в изотропном веществе с показателем преломления n^* вдоль оси x электромагнитная волна описывается формулой

$$E_x = E_0 \exp \left[i\omega \left(t - \frac{n^* x}{c} \right) \right], \quad (1.2)$$

где E_x - вектор напряженности электрического поля в направлении оси « x ».

С учетом формулы (1.1) получаем

$$E_x = E_0 \exp \left(-\frac{\omega k x}{c} \right) \exp i\omega \left(t - \frac{nx}{c} \right). \quad (1.3)$$

Формула (1.3) описывает волну с частотой ω , распространяющуюся со скоростью c/n . (вторая экспонента в формуле (1.3)) и затухающую по закону $\exp(-\omega k x/c)$.

В дальнейшем интерес представляют закономерности, сопровождающие процесс поглощения волны твердым телом, т.е. поведение первого экспоненциального множителя в формуле (1.3).

На практике обычно измеряют энергию или интенсивность волны I , которые пропорциональны квадрату напряженности электрического поля волны. Из формулы (1.3) следует, что интенсивность волны уменьшается с ростом x по закону

$$I(x) \sim \exp\left(-\frac{2\omega k x}{c}\right) = \exp(-\alpha x). \quad (1.4)$$

В формуле (1.4) использовано следующее обозначение:

$$\alpha = 2\frac{\omega k}{c} = 4\frac{\pi k}{\lambda}. \quad (1.5)$$

При этом α называется коэффициентом поглощения.

Часть энергии волны, падающей на твердое тело, отражается от его поверхности. Коэффициент R , представляющий собой долю интенсивности отраженной волны и определяемый формулой

$$R = \frac{I_R}{I_0}, \quad (1.6)$$

называется коэффициентом отражения. В формуле (1.6) I_R и I_0 – интенсивности отраженной и падающей волны соответственно.

Коэффициент пропускания T без учета интерференционных эффектов – это отношение интенсивностей прошедшей I_T и падающей I_0 волн:

$$T = \frac{I_T}{I_0}. \quad (1.7)$$

Численное значение T в обычных ситуациях (отсутствие эффекта генерации волны изучаемым твердым телом) не должно превышать единицы. Сказанное выше иллюстрирует рис. 1.1.

Определение оптических свойств материала тонких пленок можно осуществлять на основе регистрации их спектра пропускания в области прозрачности этих пленок. Покажем, как это делается.

Коэффициент пропускания T_u плоскопараллельной непоглощающей пленки ($k_2 = 0$) для нормального падения волны с учетом интерференции многократно отраженных лучей записывается следующим образом:

$$T_u = \frac{T_{21}^2}{1 + R_{21}^2 - 2R_{21} \cos \delta}. \quad (1.8)$$

В формуле (1.8) использованы следующие обозначения:

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} n_2 d_2; \quad R_{21} = \left(\frac{n_2 - 1}{n_2 + 1} \right)^2 \quad \text{и} \quad T_{21} = 1 - R_{21} = \frac{4n_2}{(n_2 + 1)^2}, \quad (1.9)$$

а R_{21} и T_{21} - соответственно коэффициент отражения и пропускания пленки без учета интерференционных эффектов.

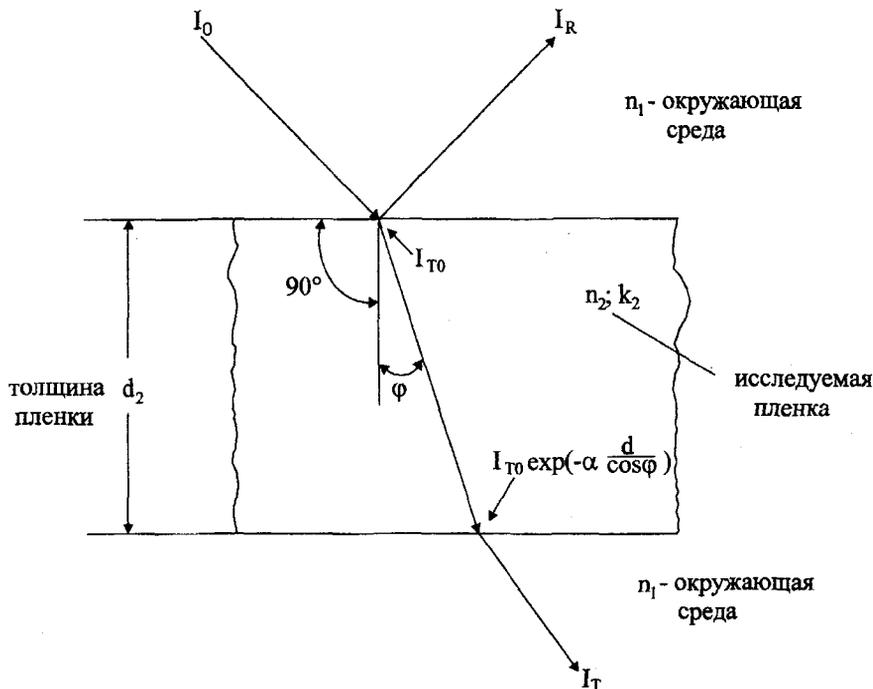


Рис. 1.1. Отражение, преломление и пропускание света в структуре «окружающая среда - изотропная пленка»

На практике часто реализуются такие условия, при которых $d_2 \gg \lambda$. Поэтому интерференционная картина, которая должна наблюдаться в спектре пропускания согласно формуле (1.8), в этом случае (при $d_2 \gg \lambda$) исчезает.

Действительно, для соседних экстремумов на спектре пропускания можно написать следующие формулы:

$$\frac{4\pi}{\lambda_1} n_2 d_2 = m\pi; \quad \frac{4\pi}{\lambda_2} n_2 d_2 = (m+1)\pi, \quad (1.10)$$

где m - порядок интерференции.

Из формул (1.10), вычитая одну из другой, получаем следующее:

$$4d_2n_2 \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right) = 4d_2n_2 \frac{\Delta\lambda}{\lambda_1\lambda_2} = 1; \quad (1.11a)$$

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_1\lambda_2}{4d_2n_2}. \quad (1.11b)$$

При $d_2 \gg \lambda_1, \lambda_2$ из формулы (1.11, б) следует, что $\Delta\lambda \ll \lambda$ и получаемый спектр пропускания не будет содержать интерференционных экстремумов. Этот спектр будет иметь вид плавной линии (зависимость 1 на рис. 1.2).

Коэффициент пропускания в этом случае определяется формулой

$$T_0 = \frac{T_{21}}{1 + R_{21}} = \frac{1 - R_{21}}{1 + R_{21}} = \frac{2n_2}{n_2^2 + 1}, \quad (1.12)$$

поскольку при $k_2 \rightarrow 0$ (или $ad \ll 1$) $R_{21} + T_{21} \rightarrow 1$ (см. рис. 1.1).

Таким образом, по величине коэффициента пропускания пленки T_0 можно рассчитать показатель преломления ее материала n_2 .

1.2.2. Оптические эффекты в плоскопараллельных двухслойных пленках

Спектры пропускания пленки с нанесенным на нее дополнительным тонким ($d_3 \sim \lambda$, где d_3 - толщина дополнительного слоя) слабопоглощающим слоем имеют ярко выраженные экстремумы (зависимости 2 и 3 на рис. 1.2).

Формула для коэффициента пропускания этой системы в экстремальных точках при нормальном падении волны на границу раздела «окружающая среда-пленка» имеет вид:

$$T_{\text{экстр}} = \frac{16n_2n_3}{(n_3 + 1)^3 (n_2^2 + n_3) e^{\gamma_3} - (n_3 - 1)(n_2^2 - n_3) e^{-\gamma_3} + (-1)^m \cdot 2(n_3^2 - 1)(n_2^2 - n_3^2)}, \quad (1.13)$$

где $\gamma_3 = \frac{4\pi}{\lambda} k_3 d_3$; $n_3^* = n_3 - ik_3$ - комплексный показатель преломления дополнительного слоя; n_3 - действительная часть показателя преломления этого слоя, а k_3 - его коэффициент экстинкции. Для практических целей микро- и нанoeлектроники наиболее интересен случай, когда $k_3 \ll 1$ (слабопоглощающий слой).

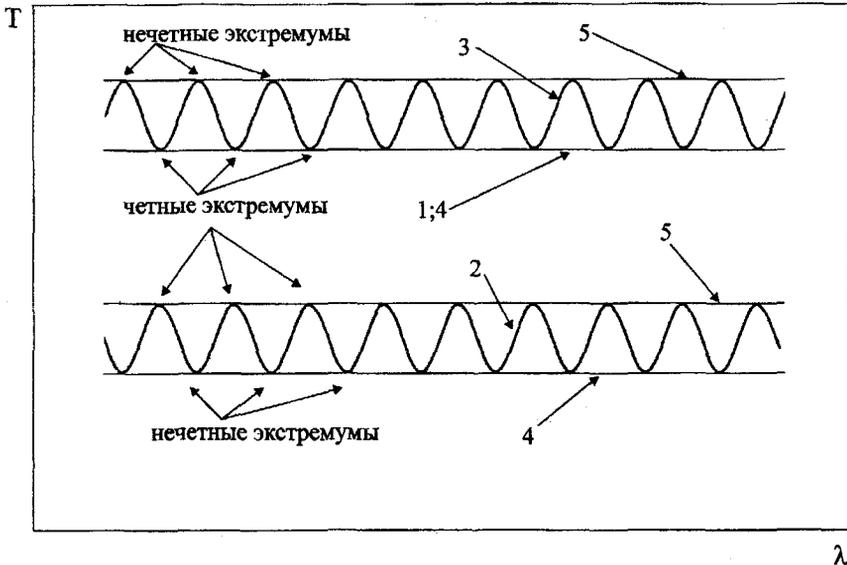


Рис. 1.2. Спектры пропускания: 1 – однослойной однородной пленки ($d_2 \gg \lambda$); 2 – слабопоглощающего слоя на пленке при $n_3 > n_2$; 3 – слабопоглощающего слоя на пленке при $n_3 < n_2$; 4, 5 – огибающие экстремумов

Порядок интерференции m при $k_3 \ll 1$ определяется из условия

$$\delta = \frac{4\pi}{\lambda} (n_3 - ik_3) d_2 \approx m\pi. \quad (1.14)$$

Если $k_3 = 0$, то условие (1.14) выполняется точно: $\frac{4\pi}{\lambda} n_3 = m\pi$. При этом (случай полного отсутствия поглощения дополнительным слоем) формула (1.13) значительно упрощается и принимает следующий вид:

$$T_{\text{экстр}}^0 = \frac{2n_2}{n_2^2 + 1} \quad (1.15)$$

для четных m и

$$T_{\text{экстр}}^0 = \frac{4n_2 n_3^2}{(n_3^2 + 1)(n_2^2 + n_3^2)} \quad (1.16)$$

для нечетных m .

Из формул (1.15) и (1.16) видно, что для четных m значение коэффициента пропускания системы «пленка – слабопоглощающий слой» совпадает с коэффициентом пропускания пленки, определяемым формулой (1.12) (случай однослойной пленки).

Отношение экстремальных величин коэффициентов пропускания, определяемых формулами (1.15) и (1.16), имеет при этом следующий вид:

$$\chi = \frac{T_{\text{экстр}}^0(m - \text{нечетное})}{T_{\text{экстр}}^0(m - \text{четное})} = \frac{2n_3^2(n_2^2 + 1)}{(n_3^2 + 1)(n_2^2 + n_3^2)}. \quad (1.17)$$

Численное значение χ может быть как меньше, так и больше единицы (в зависимости от соотношения n_2 и n_3). При $n_3 > n_2$ $\chi < 1$, а при $n_3 < n_2$ $\chi > 1$. Другими словами, для $n_1 < n_3 < n_2$ четное m соответствует минимуму коэффициента пропускания (кривая 3 на рис. 1.2). При $n_1 < n_3 > n_2$ четное m соответствует максимуму коэффициента пропускания (кривая 2 на рис. 1.2).

Последние заключения вытекают из анализа граничных условий: при нормальном падении света на границу раздела с оптически более плотной средой фаза отраженной волны отличается от фазы падающей волны на π . При отражении от границы с менее плотной средой изменения фазы волны не происходит.

Напомним, что n_1 – показатель преломления окружающей среды (обычно – воздух, для которого $n_1 \approx 1$).

Используя формулы (1.12) – (1.16), можно определить величину n_2 , n_3 и γ_3 по спектральным зависимостям коэффициента пропускания. Для этого нужно зарегистрировать отдельно спектральные зависимости коэффициента пропускания пленки и пленки с нанесенным на нее дополнительным слоем.

По величине коэффициента пропускания пленки в соответствии с формулой (1.12) определяется величина n_2 . Поскольку формула (1.13) содержит две неизвестные величины (n_3 и k_3), то используется метод последовательных приближений.

В случае слабого поглощения экспонента $\exp(\pm \gamma_3)$ разлагается в ряд и тогда формула (1.13) для нечетного m принимает следующий вид:

$$T_{\text{экстр}} = T_{\text{экстр}}^0 \left[1 - A\gamma_3 + \left(A^2 - \frac{B}{2} \right) \gamma_3^2 \right], \quad (1.18)$$

где $T_{экстр}^0$ определяется формулой (1.16). При этом

$$A = \frac{(n_2^2 + n_3)(n_3 + 1)^3 + (n_2^2 - n_3)(n_3 - 1)^3}{4(n_3^2 + 1)(n_2^2 + n_3^2)}; \quad (1.19)$$

$$B = \frac{(n_2^2 + n_3)(n_3 + 1)^3 - (n_2^2 - n_3)(n_3 - 1)^3}{4(n_3^2 + 1)(n_2^2 + n_3^2)}. \quad (1.20)$$

Пользуясь формулами (1.13), (1.16) - (1.20), можно рассчитать n_3 и γ_3 следующим образом.

Первое приближение для n_3 получится, если пренебречь поглощением в экстремуме с нечетным m и рассчитать n_3 по формуле (1.16). Так определяется значение n_3 при длинах волн λ , соответствующих нечетным экстремумам коэффициента пропускания. Для определения показателя преломления при других длинах волн следует воспользоваться интерполяционной кривой, соединяющей все нечетные экстремумы (зависимость 4 и 5 на рис. 1.2).

Первое приближение для γ_3 рассчитывается по формуле (1.13), взятой с четным m . В качестве n_3 используется его уже найденное первое приближение. Для $T_{экстр}$ берется значение коэффициента пропускания в четных экстремумах. Для расчета γ_3 при произвольной длине волны нужно воспользоваться интерполяционной кривой, соединяющей четные экстремумы (кривая 5 на рис. 1.2).

Для перехода от первого приближения ко второму, от второго к третьему и т.д. пользуются формулами (1.18) - (1.20). Подставив в левую часть формулы (1.18) экспериментальное значение $T_{экстр}$ с нечетным m , а в правую коэффициенты A , B и γ_3 , можно получить скорректированное с учетом поглощения значение $T_{экстр}^0$. По этому значению рассчитывается следующее приближение для n_3 и γ_3 .

Указанная процедура повторяется до тех пор, пока следующее приближение величин n_3 и γ_3 будет отличаться от предыдущего на оговоренную заранее величину. Это условие в свою очередь определяется требуемой точностью в определении n_3 и γ_3 .

Когда n_3 и γ_3 найдены окончательно, k_3 рассчитывается с использованием формулы (1.14):

$$k_3 = \gamma_3 \frac{\lambda}{4\pi d_3} = \frac{n_3 \gamma_3}{m\pi}. \quad (1.21)$$

Порядок интерференции определяется формулой

$$m = \frac{\lambda_{m+1}}{\lambda_m - \lambda_{m+1}}, \quad (1.22)$$

где λ_m и λ_{m+1} - длины волн в двух соседних экстремумах. Если формула (1.22) дает дробное значение, нужно взять ближайшее целое число.

1.3. Задание к выполнению экспериментальной части работы

1. Для однослойной структуры зарегистрировать спектр пропускания пленки и определить ее показатель преломления n_2 .

2. Для двухслойной структуры зарегистрировать спектр пропускания и рассчитать n_3 и γ_3 (или k_3) для разных длин волн; построить спектральную зависимость n_3 и γ_3 (или k_3).

3. Рассчитать порядок интерференции m для экстремумов на полученных спектрах. По величине m определить толщину нанесенного на пленку слабопоглощающего слоя.

4. Для двухслойного образца, использованного при выполнении пункта 2 задания, обеспечить обратное соотношение величин n_2 и n_3 (см. рис. 1.2 и текст после формулы (1.17)). Повторить выполнение пунктов 2 и 3 задания. Сравнить полученные спектры и результаты вычислений. Проанализировать причины несовпадений полученных параметров пленок: n_2 , n_3 , γ_3 (или k_3).

5. По данным пункта 1 «Задания» определить диэлектрическую проницаемость пленки; осуществить идентификацию материала, из которого изготовлена эта пленка.

ИССЛЕДОВАНИЕ СОБСТВЕННОГО ОПТИЧЕСКОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ И ДИЭЛЕКТРИКАХ

Цель работы:

- 1) расширение и закрепление лекционного материала по теме «Оптические свойства твердых тел»;
- 2) изучение и освоение методики определения коэффициента поглощения;
- 3) определение вида оптических переходов носителей заряда (прямые или непрямые) из валентной зоны в зону проводимости и характера энергетических зон с использованием спектров пропускания;
- 4) определение ширины запрещенной зоны изучаемого материала по спектрам пропускания;
- 5) определение энергии фонов и идентификация вида фононов, принимающих участие в оптических переходах «зона-зона»;
- 6) идентификация материала с использованием полученных экспериментальных результатов.

2.1. Общие положения

Если пренебречь эффектами рассеяния, то при прохождении света через вещество его интенсивность уменьшается вследствие отражения и поглощения. Пусть интенсивность падающей волны I_0 , отраженной - I_R . Величину

$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2.1)$$

называют коэффициентом отражения. Графическая зависимость коэффициента отражения от длины волны $R(\lambda)$ или ее частоты $R(\omega)$ называется *спектром отражения*.

В лабораторной работе предлагаются к изучению (теоретическому и экспериментальному) пленочные образцы с плоскопараллельными поверхностями при нормальном падении на их поверхность света. Эффектами рассеяния света поверхностями и объемом образца при этом пренебрежем. Последнее условие в микроэлектронике достигается достаточно легко: размер неоднородностей, практически не влияющих на вид спектров отражения и пропускания, должен быть не более $\lambda/8$, где λ - длина волны, при которой регистрируется соответствующий коэффициент.

Для ИК-диапазона, в пределах которого осуществляются исследования в данной лабораторной работе, значения длин волн находятся в пределах 2,5 –

25 мкм. Для видимого диапазона длины волн соответствуют интервалу 0,33 – 0,8 мкм, а для ультрафиолетового диапазона – длинам волн от 0,2 до 0,36 мкм.

Химико-динамическая полировка поверхности материалов, используемая в технологии микро- и нанoeлектроники, обеспечивает четырнадцатый класс чистоты поверхностей. Этого вполне достаточно для устранения эффектов рассеяния поверхностями изучаемых образцов.

Обозначим интенсивность света, падающего на слой dx в твердом теле толщиной d , через I , (рис. 2.1).

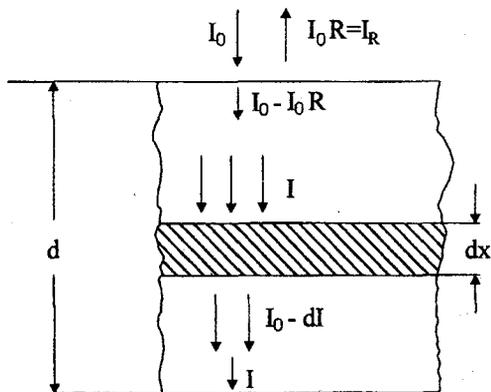


Рис. 2.1. Схема прохождения света через твердое тело

Вследствие эффекта поглощения в слое dx интенсивность света уменьшится на величину dI . Величина dI пропорциональна количеству падающей на слой интенсивности света I и толщине поглощающего слоя dx :

$$-dI = \alpha I dx. \quad (2.2)$$

Коэффициент α называется *коэффициентом поглощения*. Он имеет размерность обратной длины и его можно интерпретировать как вероятность поглощения света слоем единичной длины.

Величина, обратная α , имеет смысл длины свободного пробега волны в изучаемой среде.

Проинтегрируем формулу (2.2):

$$\int_{I_0 - R I_0}^I dI / I = - \int_0^d \alpha dx. \quad (2.3)$$

При этом получим следующий результат:

$$I = I_0(1 - R)\exp(-\alpha d). \quad (2.4)$$

Формула (2.4) известна как *закон Бугера-Ламберта*.

Зависимость коэффициента поглощения от длины волны света $\alpha(\lambda)$ или его частоты $\alpha(\omega)$ называется *спектром поглощения вещества*.

Поглощение света в твердых телах может быть связано с изменением энергетического состояния свободных или связанных с атомами электронов, а также с изменением колебательной энергии атомов решетки. В связи с этим в твердых телах различают пять основных типов поглощения:

- 1) *собственное*, связанное с возбуждением электронов из валентной зоны в зону проводимости;
- 2) *экситонное*, связанное с образованием экситонов;
- 3) *примесное*, обусловленное переходами электронов между примесным уровнем и какой-либо зоной;
- 4) *поглощение свободными носителями заряда*, связанное с возбуждением свободных электронов и дырок в пределах одной и той же разрешенной зоны;
- 5) *колебательное (или решеточное)*, связанное с возбуждением колебаний кристаллической решетки и ее дефектов.

Существенный интерес для изучения свойств полупроводниковых и диэлектрических твердых тел, а также их идентификации, представляет собственное поглощение.

2.2. Собственное поглощение

Следует иметь в виду следующее обстоятельство.

Название настоящей лабораторной работы содержит слова «оптическое поглощение».

В зависимости от ширины запрещенной зоны твердого тела разность энергий E_C и E_V (рис. 2.2) может соответствовать и инфракрасному, и видимому, и ультрафиолетовому диапазону частот (длин волн) света. Здесь и в дальнейшем под словом «оптическое поглощение» подразумевается любой из этих диапазонов. При этом экспериментальные исследования полупроводников и диэлектриков будут проводиться и на приборе IR-SPECORD (инфракрасный диапазон), и на приборе UV, VIS-SPECORD (прибор ближнего ультрафиолетового и видимого диапазона).

Если энергия фотонов света $\hbar\omega \geq E_g$, где E_g - ширина запрещенной зоны твердого тела, то возможны переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости. При этом наблюдается сильное поглощение света твердым телом. Такое поглощение принято называть *собственным* или *фундаментальным*.

2.2.1. Прямозонные и непрямозонные полупроводники и диэлектрики

Характер собственного поглощения существенно зависит от структуры энергетических зон твердого тела. Известные в настоящее время полупроводники и диэлектрики в соответствии с конфигурацией их зон делятся на два основных вида. У первого из них минимум энергии в зоне проводимости (характеризуемый волновым вектором \vec{k}_{\min}) и максимум энергии в валентной зоне (характеризуемый волновым вектором \vec{k}_{\max}) расположены в одной и той же точке зоны Бриллюэна (обычно при $\vec{k} = 0$). Другими словами, у таких твердых тел $\vec{k}_{\min} = \vec{k}_{\max}$ (рис. 2.2, а) и они называются *прямозонными*.

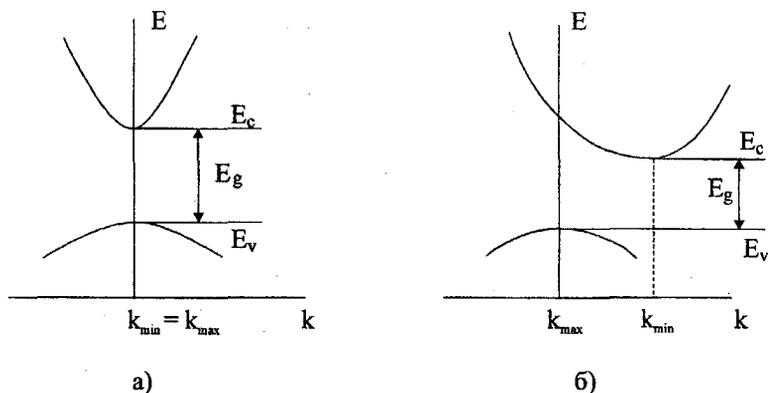


Рис. 2.2. Энергетические диаграммы прямозонного (а) и непрямозонного (б) твердых тел

У второго типа твердых тел абсолютные экстремумы в зоне проводимости и валентной зоне находятся в разных точках зоны Бриллюэна, т.е. $\vec{k}_{\min} \neq \vec{k}_{\max}$ (рис. 2.2, б). Такие твердые тела называются *непрямозонными*.

2.2.2. Разрешенные прямые переходы

Переходы электронов между состояниями с одинаковым значением волнового вектора \vec{k} называются *прямыми*.

Рассмотрим квантовый переход из состояния j в состояние f при поглощении фотона $\hbar\omega$ и определим, при каких условиях он возможен. Схема, поясняющая процесс поглощения фотона электроном валентной зоны, имеет вид, представленный на рис. 2.3.

На этой схеме

$$V_{k_f, k_j}^{e-\text{фот}} = \int \psi_{k_f} V \psi_{k_j} d\vec{r} \quad (2.5)$$

представляет собой матричный элемент электрон-фотонного взаимодействия для состояний с волновыми векторами \vec{k}_j и \vec{k}_f . Точка на схеме обозначает само взаимодействие, а непрерывная горизонтальная линия - состояния системы.

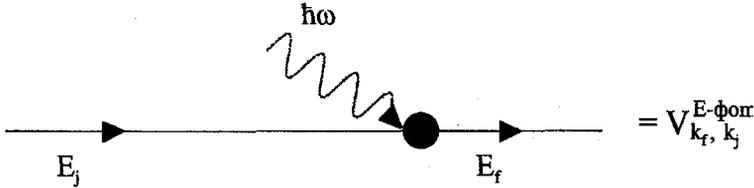


Рис. 2.3. Схема, поясняющая поглощение фотона электром (прямой переход)

Схема показывает, что в результате взаимодействия с фотоном $\hbar\omega$ электрон переходит непосредственно из состояния с энергией E_j в состояние с энергией E_f . Итоговое возмущение V при этом можно записать в виде плоской монохроматической волны

$$V = A \exp(i\vec{k}_{\text{фот}} \vec{r}), \quad (2.6)$$

где $\vec{k}_{\text{фот}}$ - волновой вектор фотона, $\vec{k}_{\text{фот}} = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{n}$ (\vec{n} - единичный вектор в направлении $\vec{k}_{\text{фот}}$), а временной множитель $\exp(-i\omega t)$ включен в коэффициент A .

Волновые функции электронов в кристалле берутся в виде блоховских функций:

$$\psi_{k_j} = \exp(i\vec{k}_j \vec{r}) U_{k_j}(\vec{r}), \quad \psi_{k_f} = \exp(i\vec{k}_f \vec{r}) U_{k_f}(\vec{r}). \quad (2.7)$$

Подставляя формулы (2.6) и (2.7) в формулу (2.5), можно убедиться, что подынтегральная функция в матричном элементе будет содержать множитель

$$\exp[i(-\vec{k}_f + \vec{k}_j + \vec{k}_{\text{фот}}) \vec{r}].$$

Этот множитель осциллирует в пространстве за исключением случая, когда

$$-\vec{k}_f + \vec{k}_j + \vec{k}_{\text{фот}} = 0. \quad (2.8)$$

Поэтому при интегрировании по \vec{r} при всех значениях \vec{k}_j и \vec{k}_f , не удовлетворяющих этому равенству, величина $V_{k_f, k_j}^{e-\text{фот}}$ обращается в нуль.

Отсюда вытекает правило отбора по волновому вектору при прямых оптических переходах $j \rightarrow f$:

$$\vec{k}_j + \vec{k}_{\text{фот}} = \vec{k}_f. \quad (2.9)$$

Формула (2.9) отражает закон сохранения волнового вектора или квазиимпульса (т.к. $p = \hbar k$). Поскольку волновой вектор электрона в кристалле определен с точностью до вектора обратной кристаллической решетки, то условие (2.9) определено с такой же точностью.

Волновой вектор электрона имеет величину порядка $\frac{\pi}{a} \approx 10^8 \text{ см}^{-1}$, где a — параметр прямой кристаллической решетки. Волновой вектор фотона ($2\pi/\lambda$) в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях имеет значение порядка $\approx 10^5 \text{ см}^{-1}$. Поэтому $|\vec{k}_f|, |\vec{k}_j| \gg \vec{k}_{\text{фот}}$ и формула (2.9) приобретает вид

$$\vec{k}_f = \vec{k}_j. \quad (2.10)$$

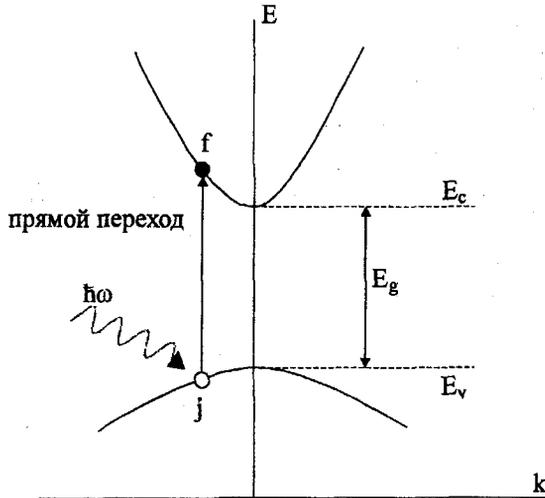


Рис. 2.4. Энергетическая диаграмма, поясняющая процесс поглощения фотона электроном в прямозонном твердом теле (прямой переход)

Таким образом, при взаимодействии электрона с фотоном могут осуществляться только переходы без изменения волнового вектора, т. е. между состояниями, расположенными в одной и той же точке k -пространства (или одной и той же точке зоны Бриллюэна). На диаграмме переход, изображенный вертикальной линией, называется *прямым (вертикальным) переходом* (рис. 2.4).

Формулы (2.9) и (2.10) оценивают условия, при котором матричный элемент $V_{k_f, k_j}^{e-фот}$ будет отличен от нуля.

Для осуществления реального перехода электрона из валентной зоны в зону проводимости необходимо дополнительно соблюсти закон сохранения энергии. В рассматриваемом случае это требование отвечает условию

$$E_j + \hbar\omega = E_f. \quad (2.11)$$

2.2.3. Разрешенные не прямые переходы

Переходы электронов между состояниями с различным значением волнового вектора \vec{k} называются *непрямыми*.

Если j - и f -состояния принадлежат, например, одной долине (подзоне) зоны проводимости или валентной зоны или различным зонам, экстремумы которых расположены в разных точках зоны Бриллюэна, то непосредственный переход $j \rightarrow f$ между этими состояниями должен быть запрещен, т. к. для него возмущение $V_{ff} = 0$. Однако равенство $V_{ff} = 0$ не означает, что переход $j \rightarrow f$ вообще невозможен. Он невозможен лишь в первом приближении теории возмущений, но может быть возможен во втором приближении при переходе через виртуальное состояние.

Так как взаимодействие только с фотоном практически не изменяет волнового вектора электрона, то для осуществления перехода при условии $|\vec{k}_j - \vec{k}_f| > \vec{k}_{фот}$ необходим дополнительный процесс рассеяния с участием так называемых рассеивающих центров. Взаимодействие с рассеивающими центрами должно обеспечить изменение волнового вектора электрона. Такими рассеивающими центрами могут быть фононы, примесные атомы (узловые, междоузельные), собственные междоузельные атомы, вакансии и т.д.

Рассмотрим не прямой оптический переход $j \rightarrow f$, определяющий процесс поглощения фотона $\hbar\omega$ с рассеянием за счет взаимодействия с фононом $\hbar\Omega_{фон} = E_\phi$ (рис. 2.5).

На этом рисунке для определенности показано, что рассеяние осуществляется путем *испускания* фонона E_ϕ с волновым вектором $\vec{k}_{фот}$.

Матричный элемент $V_{k_f, k_j}^{e\text{-фот}}$ по прежнему (см. формулу (2.5) и соответствующий текст) учитывает электрон-фононное взаимодействие. Состояние с энергией E_l есть виртуальное состояние.

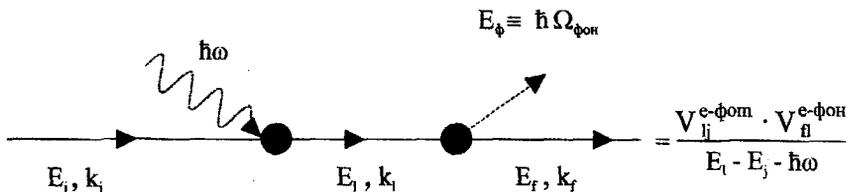


Рис. 2.5. Схема, поясняющая поглощение фотона электром через виртуальное состояние (непрямой переход)

Если начальное j -состояние принадлежит максимуму валентной зоны, а конечное f -состояние - непрямоу минимуму зоны проводимости, то процесс поглощения фотона на энергетической диаграмме можно изобразить следующим образом (рис. 2.6).

Под воздействием возмущения электрон переходит из j -состояния в валентной зоне в промежуточное, виртуальное l -состояние в зоне проводимости. Таким состоянием должно быть *реально существующее* (например, более высоко лежащее) состояние в зоне проводимости (состояние 1 на рис. 2.6).

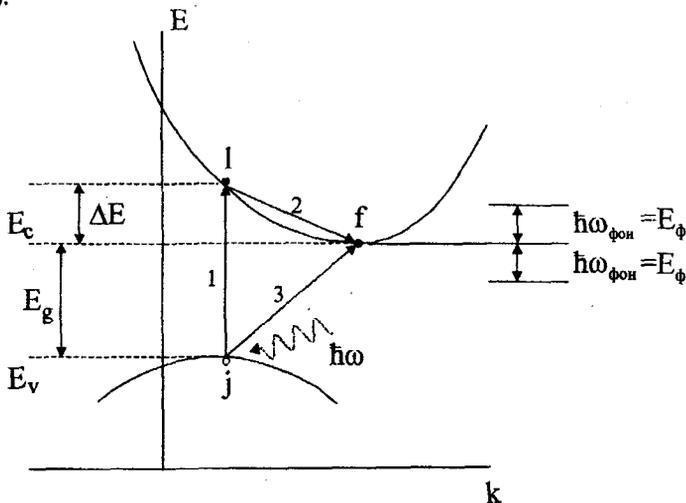


Рис. 2.6. Энергетическая диаграмма, поясняющая процесс поглощения фотона электроном в непрямозонном твердом теле (непрямой переход)

Находясь в виртуальном l -состоянии, электрон взаимодействует с фононом, (переход 2 на рис. 2.6). В результате этого взаимодействия электрон переходит в конечное f -состояние.

Полный переход $j \rightarrow f$ возможен, если соблюдаются законы сохранения энергии и импульса (волнового вектора). В рассматриваемом случае эти законы выглядят следующим образом:

$$E_j + (\hbar\omega \pm E_\phi) = E_f; \quad (2.12)$$

$$\vec{k}_j \pm \vec{k}_{\text{фон}} = \vec{k}_f. \quad (2.13)$$

Здесь знаки плюс и минус соответствуют поглощению и испусканию фотона соответственно.

Для реализации прямых переходов необходима «встреча» двух частиц: электрона и фотона. Для реализации же не прямых переходов «встречаются» уже три частицы: электрон, фотон и фонон. Поэтому вероятность таких переходов существенно ниже, чем прямых, а соответствующее значение коэффициента поглощения α существенно меньше, чем для прямых переходов.

Примечание: в матричных элементах для не прямых переходов стоит энергетический множитель $(E_l - E_j - \hbar\omega)^{-1}$, рис. 2.5. Поэтому, чем ближе виртуальное состояние расположено по энергии к конечному f -состоянию (чем меньше энергетическая щель ΔE), тем больше будет вероятность непрямого перехода.

2.3. Форма края собственного поглощения

Край собственного поглощения — это зависимость коэффициента поглощения или пропускания от частоты фотона (энергии, волнового числа, длины волны) вблизи $\hbar\omega = E_g$, (рис. 2.7).

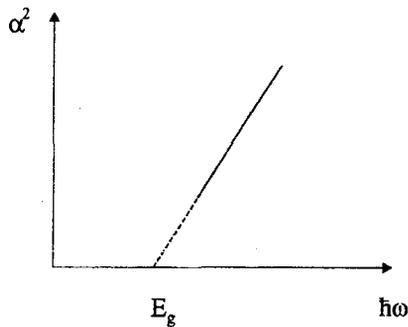


Рис. 2.7. Край собственного поглощения при прямых переходах в прямозонных твердых телах

Форма края собственного поглощения определяется особенностями структуры энергетических зон твердого тела, а следовательно – вероятностью реализации прямых или непрямых оптических переходов.

2.3.1. Форма края собственного поглощения в прямозонных твердых телах без учета экситонного поглощения

Коэффициент поглощения α пропорционален вероятности перехода W_{jf} , а также плотности начальных (занятых) и конечных (свободных) электронных состояний, разделенных энергией $\hbar\omega$, для которых выполняются правила отбора (2.9), (2.10). Число пар таких состояний, приходящихся на единичный интервал энергии и единицу объема твердого тела, называется *комбинированной плотностью состояний*. Обозначим это количество пар как $N(\hbar\omega)$. Тогда

$$\alpha \approx W_{jf} \cdot N(\hbar\omega). \quad (2.14)$$

Учитывая, что f -состояние расположено в зоне проводимости, j -состояние – в валентной зоне и приняв, что $E_C = 0$, а зоны вблизи экстремумов носят параболический характер, можно записать:

$$E_j = -E_g - \frac{(\hbar\omega)^2 k^2}{2m_p^*}; \quad E_f = \frac{(\hbar\omega)^2 k^2}{2m_n^*}. \quad (2.15)$$

Из этих формул следует, что

$$E_f - E_j = \hbar\omega = E_g + \frac{(\hbar\omega)^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_n^*} + \frac{1}{m_p^*} \right) = E_g + \frac{(\hbar\omega)^2 k^2}{2m_r^*}, \quad (2.16)$$

где $m_r^* = m_n^* m_p^* / (m_n^* + m_p^*)$.

Условие (2.10) позволяет определить комбинированную плотность состояний следующим образом. Объем сферического слоя в \vec{k} -пространстве толщиной dk (при больших численных значениях k) равен $4\pi^2 k^2 dk$. При этом одно состояние в \vec{k} -пространстве занимает объем $(2\pi)^3/V$, где V - объем твердого тела. Приняв $V=1$ и учитывая спиновое вырождение (равное двум), с учетом формулы (2.16) получаем следующее:

$$N(\hbar\omega)d(\hbar\omega) = \frac{8\pi k dk}{(2\pi)^3} = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (\hbar\omega - E_g)^{1/2} d(\hbar\omega). \quad (2.17)$$

Вероятность оптического перехода W_{if} определяется квадратом матричного элемента $|V_{if}|^2$, вид зависимости от k (или от $\hbar\omega$) которого связан с симметрией волновых функций U_{kj} и U_{kf} . Для большинства твердых тел (полупроводников и диэлектриков) симметрия U_{kj} и U_{kf} такова, что V_{if} слабо зависит от волнового вектора. Такие переходы называются *разрешенными по симметрии*. В этом случае можно положить $V_{if} = V_{CV}(k=0) = const$. Тогда из формул (2.14) и (2.17) коэффициент поглощения для прямых разрешенных переходов будет иметь следующий вид:

$$\alpha = A(\hbar\omega - E_g)^{1/2}. \quad (2.18)$$

Из формулы (2.18) следует, что α растет с увеличением энергии фотонов при $\hbar\omega$, превышающих величину E_g . При этом форма полосы собственного поглощения при прямых переходах в координатах « $\hbar\omega - \alpha^2$ » будет представлять собой прямую линию, пересекающую ось энергий в точке $\hbar\omega = E_g$, (рис.2.7).

2.3.2. Форма края собственного поглощения в прямозонных твердых телах с учетом экситонного поглощения

При исследовании края собственного поглощения ряда материалов было обнаружено, что экспериментальные данные существенно отличаются от теоретических, (рис. 2.8).

Это отличие объясняется тем, что при выводе формулы (2.18) не учитывалось взаимодействие между электроном и дыркой, созданными в результате поглощения фотона. На самом деле, электрон и дырка, кулоновски взаимодействуя друг с другом, образуют квазичастицу, называемую *экситоном*.

Экситону можно приписать кинетическую энергию, связанную с движением центра его масс, и внутреннюю энергию, обусловленную кулоновским взаимодействием электрона и дырки. Систему «электрон-дырка», являющуюся экситоном, можно считать в некоторой степени аналогичной атому водорода.

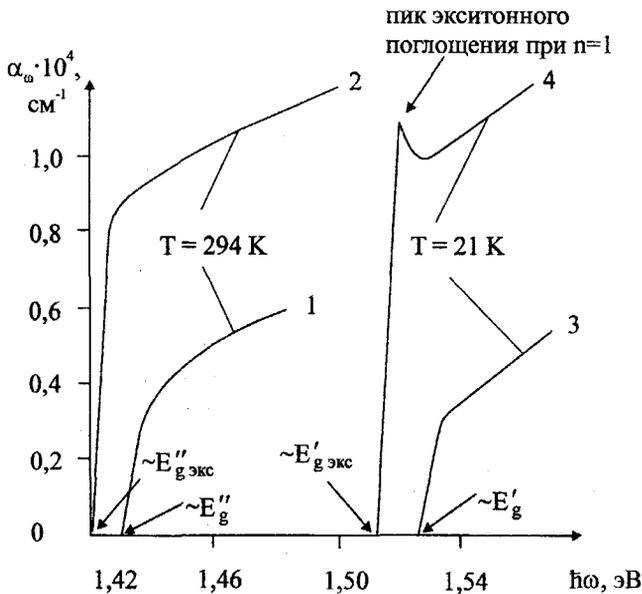


Рис. 2.8. Край собственного поглощения арсенида галлия при различных температурах:
1, 3 - рассчитанный по формуле (2.18); 2, 4 - экспериментальный результат

В отличие от атома водорода, экситон является возбужденной неравновесной квазичастицей. Он может исчезнуть либо в результате теплового «довозбуждения» (т.е. термической диссоциации) либо вследствие рекомбинации электрона и дырки с испусканием фотона.

Решение уравнения Шредингера для полной энергии экситона дает следующий результат:

$$E_{\text{экс}}(k_{\text{экс}}) = \frac{\hbar^2 k_{\text{экс}}^2}{2M} + E_C + E_n, \quad (2.19)$$

где $k_{\text{экс}}$ - волновой вектор экситона, а $M = m_p + m_n$.

Величина E_n определяется следующим образом:

$$E_n = -R \frac{(m_r^*/m_0)}{\epsilon_r^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{E_{\text{экс}}}{n^2}, \quad (2.20)$$

где $n = 1, 2, \dots$; $R = 13,52$ эВ - постоянная Ридберга, m_0 - масса свободного электрона; ϵ_r - относительная диэлектрическая проницаемость твердого тела.

Смысл величины m^* раскрыт при рассмотрении формулы (2.16).

Таким образом, полная энергия экситона $E_{\text{экс}}$ состоит из его кинетической энергии $\hbar^2 k_{\text{экс}}^2 / 2M$, определяемой движением центра его масс, и внутренней энергии $E_C + E_n$.

Из формул (2.19) и (2.20) следует, что энергетический спектр экситонов содержит серию дискретных параболических зон, расположенных ниже дна зоны проводимости. Эти зоны сливаются в континуум при $n \rightarrow \infty$, т.е. при энергиях фотонов, соответствующих величине E_g , (рис. 2.9). Каждая из зависимостей $E(k_{\text{экс}})$ с конкретным n образует экситонную зону. Точка 0 по вертикали на рис. 2.9 – это энергия невозбужденного твердого тела. Минимальная энергия $E_{g\text{экс}} = E_g - E_{\text{экс}}$, необходимая для создания экситона, называется *экситонной шириной запрещенной зоны*.

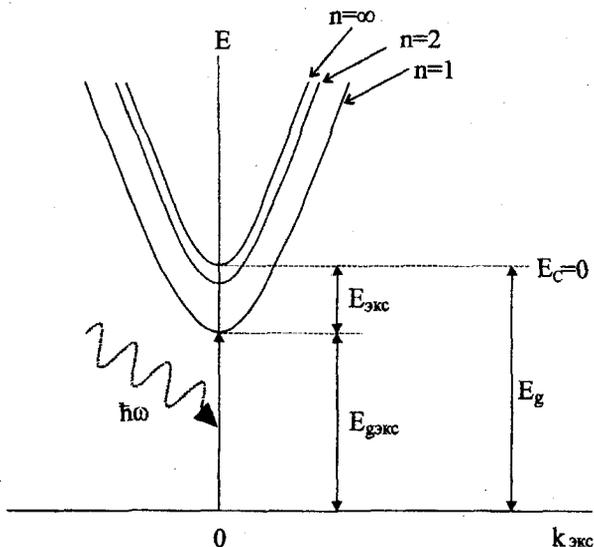


Рис. 2.9. Экситонные энергетические состояния в твердых телах

Экситонные состояния и эффекты, связанные с ними, не могут быть изображены на обычных энергетических диаграммах типа рис. 2.4 и рис. 2.6: эти диаграммы справедливы в одноэлектронном приближении, а экситон состоит как минимум из двух частиц: электрона и дырки. Поэтому рис. 2.9 принципиально отличается от рис. 2.4 и рис. 2.6 несмотря на внешнюю схожесть. В частности, по горизонтальной оси отложен квазиволновой вектор экситона, а не электрона.

Непосредственный оптический переход в экситонное состояние при

поглощении фотона $\hbar\omega$ будет возможен при соблюдении закона сохранения энергии и квазиимпульса:

$$\hbar\omega = \hbar^2 k_{\text{экс}}^2 / 2M + E_C + E_n; \quad \hbar k_{\text{фот}} = \hbar k_{\text{экс}}. \quad (2.21)$$

Поскольку $\hbar k_{\text{фот}} \rightarrow 0$ и начальному состоянию отвечает точка $k_{\text{экс}} \approx 0$, непосредственные оптические переходы возможны только с образованием экситона с $k_{\text{экс}} \approx 0$. Поэтому спектр собственного поглощения в области края полосы собственного поглощения с учетом экситонных эффектов должен состоять из серии линий

$$\hbar\omega = E_g - \frac{E_{\text{экс}}}{n^2}, \quad (2.22)$$

которые переходят в непрерывный спектр при $\hbar\omega \geq E_g$. Следует учитывать и то, что каждая из экситонных линий уширена как за счет тепловых флуктуаций энергии, так и принципа неопределенности Гейзенберга. Поэтому в реальных условиях в спектре поглощения относительно четко проявляется только линия с $n=1$, а линии с $n \geq 2$ накладываются друг на друга, образуя сплошной спектр (рис. 2.8).

2.3.3. Форма края собственного поглощения в непрямозонных твердых телах без учета экситонного поглощения

Законы сохранения энергии и импульса для непрямых переходов вблизи края полосы собственного поглощения в таких материалах будут определяться формулами (2.12) и (2.13).

Непрямой переход с поглощением фонона E_ϕ через виртуальное состояние l изображен на рис. 2.6.

Пусть оптический переход из j -состояния в виртуальное l -состояние разрешен. Тогда оптический матричный элемент $V_{jl}^{e-\text{фот}}(\vec{k}) = V_{jl}(0) = \text{const}$. При этом коэффициент поглощения будет пропорционален комбинированной плотности состояний, разделенных энергией $\hbar\omega = E_\phi$, и вероятности взаимодействия электронов и дырок с фононами. При поглощении фонона вероятность взаимодействия будет пропорциональна концентрации фононов N_ϕ .

Так как фононы подчиняются статистике Бозе-Эйнштейна, то их концентрацию можно определить так:

$$N_\phi = N / \exp(E_\phi / kT) - 1. \quad (2.23)$$

При непрямых переходах возможны переходы из любого занятого j -состояния валентной зоны в любое свободное f -состояние зоны проводимости. Необходимое условие при этом – выполнение закона сохранения энергии (см. формулу 2.12). Тогда комбинированная плотность состояний $N(\hbar\omega)$ будет определяться интегралом по всем возможным парам состояний, разделенных энергией $\hbar\omega = E_\phi$, от произведения плотностей занятых j -состояний и свободных f -состояний. Для зон с параболическим характером энергетических зон получится следующая формула:

$$N(\hbar\omega) = \frac{N}{\pi^3} \left(\frac{2}{\hbar^2} \right)^3 (m_n^* m_p^*)^{3/2} (\hbar\omega + E_\phi - E_g)^2. \quad (2.24)$$

При этом зависимость коэффициента поглощения от частоты для непрямых переходов примет следующий вид:

$$\alpha'(\omega) = \frac{B}{\exp\left(\frac{E_\phi}{kT}\right) - 1} \cdot (\hbar\omega + E_\phi - E_g)^2. \quad (2.25)$$

Величина коэффициента B зависит от произведения квадрата оптического матричного элемента $V_{jl}^{e\text{-фот}}$ и квадрата матричного элемента рассеяния $V_{jl}^{e\text{-фон}}$, эффективных масс m_n^* и m_p^* , множителя $(\hbar\omega + E_j - E_l)$, а также других констант.

Аналогичные рассуждения можно привести и для переходов с *испусканием* фононов. При этом знак перед E_ϕ в формулах (2.24) и (2.25) изменится на противоположный. Поэтому для переходов с *испусканием* фононов

$$\alpha''(\omega) = \frac{B}{1 - \exp\left(\frac{E_\phi}{kT}\right)} \cdot (\hbar\omega - E_\phi - E_g)^2. \quad (2.26)$$

Анализ формул (2.25) и (2.26) позволяет сделать вывод, что для непрямых переходов поглощение фотона с одновременным *испусканием* фонона будет начинаться при энергии $\hbar\omega_a = E_g + E_\phi$, а с поглощением фонона – при энергии $\hbar\omega_a = E_g - E_\phi$. Суммарный коэффициент поглощения вследствие соблюдения принципа суперпозиции можно записать следующим образом:

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + \alpha''(\omega). \quad (2.27)$$

Как видно из формулы (2.27), форма края собственного поглощения при непрямых переходах в координатах « $\hbar\omega - \alpha^{-1/2}$ » будет представлять собой две прямые, пересекающиеся ось абсцисс в точках $E_g + E_\phi$ и $E_g - E_\phi$, (рис. 2.10). Очевидно, что значение E_g лежит посередине между этими точками.

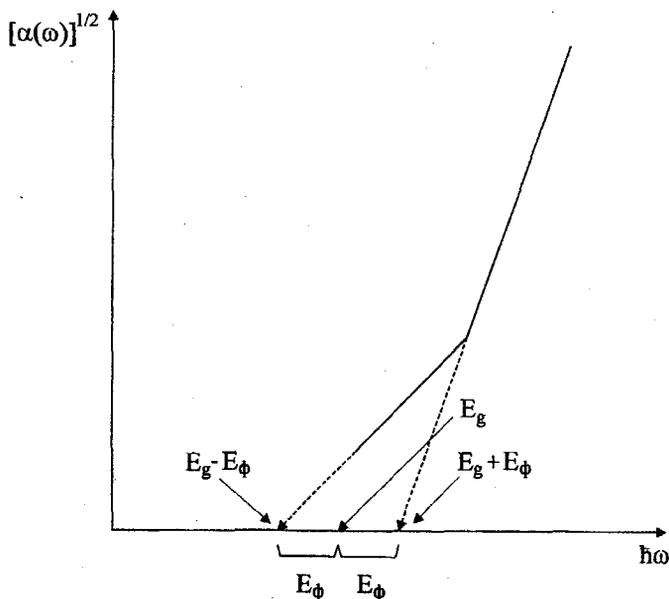


Рис. 2.10. Край собственного поглощения при непрямых переходах

При получении формул (2.25) и (2.26), а также построении рис. 2.10 учтено взаимодействие только с одним фононом. Поэтому рис. 2.10 позволяет определить энергию фононов E_ϕ . С учетом того, что энергия фононов (как и ширина запрещенной зоны) индивидуальна для каждого твердого тела, полученный результат дает дополнительную информацию в вопросе идентификации изучаемого твердого тела (см. также теоретическую часть лабораторной работы № 3, а также раздел 2.4 данной лабораторной работы, последние четыре абзаца).

При наличии фононов разных типов коэффициент поглощения можно представить в виде суммы:

$$\alpha(\omega) = \sum_i [\alpha_i'(\omega) + \alpha_i''(\omega)], \quad (2.28)$$

где индекс суммирования i означает конкретный вид фононов.

2.3.4. Форма края собственного поглощения в непрямозонных твердых телах с учетом экситонного поглощения

Кулоновское взаимодействие электронов и дырок, приводящее к образованию экситонов, может существенно влиять на форму края поглощения и при непрямых переходах.

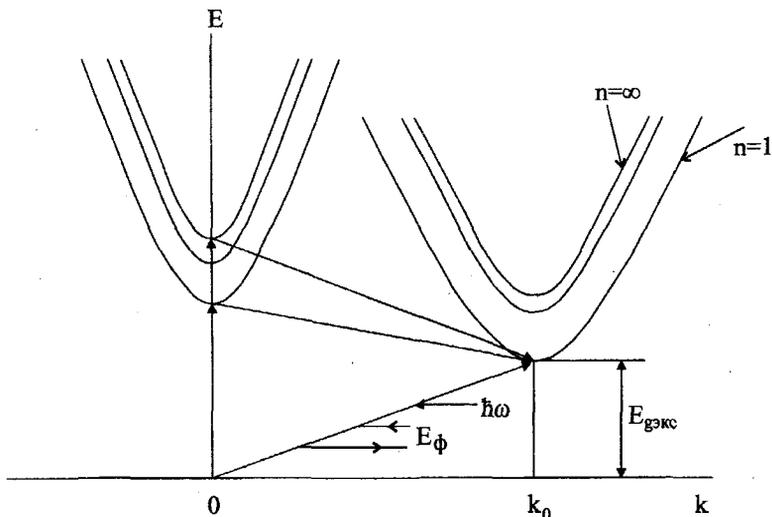


Рис. 2.11. Непрямые оптические переходы в экситонные состояния при взаимодействии с фононом E_ϕ

Непрямые экситонные переходы, как и непрямые электронные переходы, возможны во втором приближении теории возмущений. Для их осуществления необходимо рассеяние на фононах. Процесс экситонного поглощения при непрямых переходах поясняет рис. 2.11. Начальным состоянием здесь также является состояние невозбужденного кристалла с $\vec{k} = 0$.

При непрямых экситонных переходах в спектре поглощения не будут проявляться резкие линии. Это объясняется тем, что благодаря участию фононов возможны переходы не только в точку k_0 , но и в любое состояние около нее. При этом частотная зависимость коэффициента поглощения от каждого экситонного состояния с заданным n будет определяться изменением плотности состояний в экситонной зоне. Эта плотность состояний изменяется аналогично в зоне проводимости. Поэтому для непрямых переходов в экситонные состояния получается следующая формула для коэффициента поглощения:

$$\alpha(\omega) = \alpha'(\omega) + \alpha''(\omega) = \frac{C}{\frac{E_\phi}{e^{kT}} - 1} \left[(\hbar\omega - E_{g_{\text{экс}}} + E_\phi)^{1/2} + e^{\frac{E_\phi}{kT}} (\hbar\omega - E_{g_{\text{экс}}} - E_\phi)^{1/2} \right], \quad (2.29)$$

где $E_{g_{\text{экс}}} = E_g - E_{\text{экс}}$.

Формула (2.29) справедлива лишь в области $E_{g_{\text{экс}}} \leq (\hbar\omega \pm E_\phi) < E_g$. При $(\hbar\omega - E_{g_{\text{экс}}}) \gg E_{\text{экс}}$ она переходит в формулы (2.25) и (2.26), описывающие процесс поглощения без участия экситонного поглощения. Реальный спектр поглощения будет определяться суммой спектров, обусловленных взаимодействием с различными типами фононов.

Коэффициент поглощения α рассчитывается по данным измерений коэффициента пропускания образца T . Коэффициентом пропускания T называется отношение интенсивности I_T света, прошедшего через образец, к интенсивности падающего света I_0 . Если толщина образца d много больше длины волны λ , то связь между коэффициентом пропускания T , коэффициентом отражения R и коэффициентом поглощения α выглядит следующим образом (без учета эффектов рассеяния и интерференции и при нормальном падении света):

$$T = \frac{(1-R)^2 \left[1 + (\lambda\alpha/4\pi n)^2 \right]}{\exp(\alpha d) - R^2 \exp(-\alpha d)}. \quad (2.30)$$

В этом выражении n - действительная часть коэффициента оптического преломления материала (см. раздел 1.2 лабораторной работы № 1).

В области изменения коэффициента пропускания образца от $(1-R)/(1+R)$ до 10% для коэффициента пропускания получается более простое выражение:

$$T = \frac{(1+R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)}. \quad (2.31)$$

Когда $T < 10\%$, формула (2.31) приобретает следующий вид:

$$T = (1-R)^2 \exp(-\alpha d). \quad (2.32)$$

При этом коэффициент поглощения определяется следующим образом:

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{(1-R)^2}{T}. \quad (2.33)$$

Из формулы (2.33) следует, что для расчета α кроме коэффициента пропускания необходимо измерить еще и коэффициент отражения R . Этого можно избежать, если измерять коэффициент пропускания T двух идентичных образцов с толщинами d_1 и d_2 . В этом случае

$$\alpha = \frac{1}{d_1 - d_2} \cdot \frac{\lg T_1 - \lg T_2}{\lg e}. \quad (2.34)$$

Примечание. Величина $D = -\lg T$ называется *оптической плотностью* образца и на приборе SPECORD UV VIS может регистрироваться непосредственно.

В простейшем случае в узкой спектральной области вблизи края собственного поглощения можно просто пренебречь изменением коэффициента отражения R .

Для определения типа оптических переходов и величины E_g необходимо построить зависимости $\alpha^2 = f(\hbar\omega)$ и $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$. Если зависимость $\alpha^2 = f(\hbar\omega)$ будет представлять собой прямую линию, то это указывает на то, что твердое тело – прямозонное (см. подраздел 2.3.1). Если же прямую линию будет представлять собой зависимость $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$, то это будет указывать на непрямозонное твердое тело. Величина E_g определяется при экстраполяции прямой к значению $\alpha = 0$ (см. рис. 2.7 и. рис. 2.10 соответственно).

В том случае, если построение этих зависимостей будет соответствовать рис. 2.10, то появится возможность определить так же энергию и вид фононов, участвующих в поглощении света.

Что касается вида фононов, то следует отметить следующие основные моменты.

В твердых телах существуют продольные (L) и поперечные (T) колебания кристаллической решетки твердых тел. Соответствующие этим колебаниям фононы носят название продольных оптических и акустических (LO и LA соответственно) и поперечных оптических и акустических (TO и TA соответственно).

Энергии фононов (LO, LA, TO и TA) квантуются и имеют конкретные численные значения для конкретных материалов. Эти значения энергией фононов могут быть использованы для уточнения в идентификации изучаемого твердого тела (см. раздел 3.4 лабораторной работы № 3).

В заключение следует отметить, что в поглощении света могут

участвовать не только одиночные фононы (LO, LA, TO и TA), но и их линейные комбинации. Например, 2LO; 2TA; LO+TA; LO+2TA; LO+LA+TO и т.д. Это обстоятельство может существенно осложнить интерпретацию получаемых экспериментально спектральных кривых.

2.5. Задание к выполнению экспериментальной части работы

1. Зарегистрировать спектр пропускания предложенных полупроводников и диэлектриков.

2. Используя полученные в пункте 1 спектры в области края собственного поглощения, перерассчитать спектр пропускания в спектр поглощения.

3. Построить зависимости $\alpha^2(\hbar\omega)$ и $\alpha^{1/2} = f(\hbar\omega)$ для исследуемых образцов. Определить тип оптических переходов (прямые или не прямые) и ширину запрещенной зоны образцов, энергию и вид фононов, принимающих участие в фундаментальном поглощении.

4. Сравнить полученные значения параметров по пункту 3 с табличными значениями и идентифицировать изучаемое твердое тело.

Табличные данные для ряда используемых в микроэлектронике материалов приведены в инструкции по проведению экспериментальной части лабораторной работы.

ИЗУЧЕНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКОЙ И ДЕФЕКТАМИ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Цель работы:

- 1) ознакомление с теоретическими основами процесса взаимодействия света ИК-диапазона с кристаллами, имеющими ионный и ковалентный характер межатомной связи;
- 2) получение практических навыков в определении коэффициентов оптического преломления и показателя поглощения (коэффициента экстинкции), низкочастотной и оптической диэлектрической проницаемости твердых тел по ИК-спектрам отражения кристаллов с ионным характером межатомной связи;
- 3) получение практических навыков в определении плазменной частоты, частоты и энергии продольных и поперечных оптических фононов в кристаллах с ионным характером межатомной связи;
- 4) получение практических навыков при интерпретации ИК-спектров пропускания и определении энергии и вида комбинирующих фононов в твердых телах с ковалентным характером межатомной связи;
- 5) получение практических навыков при определении вида и концентрации электрически неактивной примеси в твердых телах по спектрам поглощения.

3.1. Общие положения

Динамические свойства идеальной кристаллической решетки являются определяющими для многих физических явлений. Поэтому представляет интерес определение энергии фононов в кристаллах, законов их дисперсии и т.д. С этой целью широко используются оптические методы и прежде всего – изучение поглощения инфракрасного излучения колебаниями кристаллической решетки.

Исследование поглощения света дефектами кристаллической решетки также является важным методом определения физических свойств кристаллов и широко используется для определения концентрации примесей. Прежде всего это касается примесей, не проявляющих электрической активности. К таким примесям относятся междоузельный кислород в германии и кремнии, углерод в кремнии, водород. Содержание этих примесей невозможно определить из данных эффекта Холла, исследований проводимости, методом вольт-емкостной спектроскопии.

Даже при самых низких температурах атомы кристалла совершают колебания, амплитуда которых возрастает с повышением температуры.

Существуют оптические и акустические, продольные и поперечные колебания, отличающиеся законом дисперсии, т.е. зависимостью частоты

колебаний ω от квазиволнового вектора q (в дальнейшем – волнового вектора), рис. 3.1.

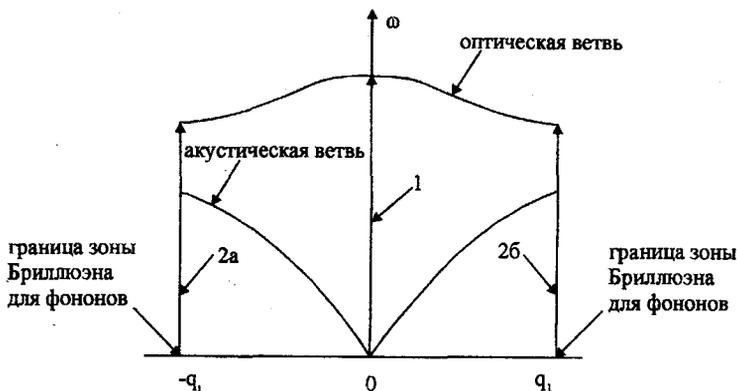


Рис. 3.1. Дисперсионные зависимости для оптической и акустической ветви колебаний одномерной цепочки атомов

Если в химической связи между атомами кристалла имеется ионная доля (*гетерополярные* или просто *полярные твердые тела*), то при оптических колебаниях индуцируется дополнительный дипольный момент. Системы с переменным дипольным моментом могут поглощать и испускать излучение. Полосы поглощения, соответствующие таким колебаниям, называют *фундаментальными*, а сами колебания – *полярными*. В области фундаментальных полос существенно изменяется как коэффициент отражения, так и коэффициент поглощения.

В квантовой теории поглощение и испускание инфракрасного излучения кристаллической решеткой представляют как взаимодействие фотонов с фононами. Фундаментальным полосам соответствует однофононный процесс: поглощается фотон – возникает фонон. Энергия возникающего фонона равна энергии поглощенного фотона.

Следствием закона сохранения импульса является то, что фундаментальное однофононное поглощение возможно с участием только оптических фононов, так как они при малых значениях q ($q \rightarrow 0$), характерных для фотонов, имеют энергию в ИК-области. У акустических же фононов при $q \rightarrow 0$ $\omega \rightarrow 0$, т.е. к нулю стремится и их энергия.

Интенсивность полос поглощения при однофононном поглощении велика. Поэтому изучать это поглощение можно и по спектрам отражения, и по спектрам пропускания (поглощения).

Однофононное поглощение не наблюдается у *гомополярных* (*неполярных*) кристаллов: кремний, германий, алмаз. В этих кристаллах между

атомами существует только ковалентная связь, т.е. дипольный момент пары соседних атомов равен нулю.

Взаимодействие фотона в этом случае возможно одновременно с двумя или более фононами. При этом один из фононов индуцирует изменение эффективного заряда, смещающегося под действием второго фонона. Тем самым создает дипольный момент, обеспечивающий взаимодействие со светом. В сумме это аналогично формированию ангармоничности в колебаниях кристаллической решетки.

Процесс двухфононного взаимодействия при этом может быть представлен и как переход электрона под действием фотона из валентной зоны в виртуальное состояние в зоне проводимости с последующим мгновенным возвращением в валентную зону и двухфононной эмиссией.

Суммарная энергия фононов при этом равна энергии фотона, а импульсы фононов практически равны по величине и противоположны по направлению (рис. 3.1, переходы 2, а и 2, б).

Двухфононные процессы поглощения возможны только в особых точках зоны Бриллюэна. Для кристаллических решеток алмаза, германия и кремния это точки на границах зоны Бриллюэна по осям высшей симметрии: X , L , W (рис. 3.2). При этом комбинируют фононы только определенных типов (см. таблицу 3.1 в разделе 3.3).

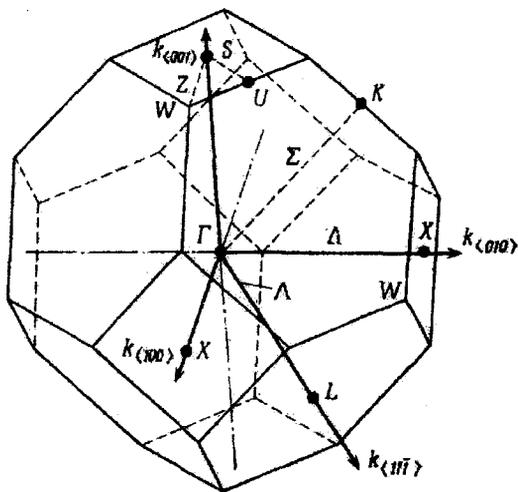


Рис. 3.2. Первая зона Бриллюэна решетки алмаза и решетки цинковой обманки и основные точки и линии симметрии

Интенсивность двухфононных полос значительно меньше, чем однофононных. Экспериментально наблюдать эти полосы целесообразней путем регистрации спектров пропускания.

Возможны полосы с участием трех и более фононов, причем один или несколько фононов могут поглощаться вместе с фотоном, а в результате взаимодействия образуется несколько других фононов.

3.2. Колебательное поглощение идеальной кристаллической решеткой в гетерополярных твердых телах (однофононное поглощение)

В полярных твердых телах оптические колебания кристаллической решетки обусловлены собственным электрическим дипольным моментом пары соседних ее узлов. По этой причине оптические колебания могут быть возбуждены непосредственно электромагнитной волной ИК-диапазона.

Под действием электрического поля $E = E_0 e^{i\omega t}$ уравнение, описывающее движение диполя (структурная единица кристаллической решетки гетерополярного кристалла), выглядит так:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + m\gamma \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = eE_0 e^{i\omega t}. \quad (3.1)$$

В этом уравнении ω_0 - резонансная (собственная) частота колебаний, а γ - постоянная затухания.

Уравнение (3.1) имеет следующее решение:

$$x = \frac{e}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (3.2)$$

При концентрации фононов N дипольный момент единицы объема кристалла P_{om} (поляризованность) будет иметь следующий вид:

$$P_{om} = eNx = \frac{Ne^2}{m} \frac{E_0 e^{i\omega t}}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} = \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \epsilon_0 E_0 e^{i\omega t}, \quad (3.3)$$

где ω_p - определяемая формулой (3.4) плазменная частота:

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{m\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.4)$$

Поскольку поляризованность P_{omn} равна:

$$P_{omn} = \varepsilon_0(\varepsilon_{omn} - 1)E, \quad (3.5)$$

то с использованием формул (3.3) и (3.5) получим значение комплексной диэлектрической проницаемости в следующем виде:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \varepsilon_{omn} + \frac{\omega_p^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}. \quad (3.6)$$

Между действительной (ε') и мнимой (ε'') частями диэлектрической проницаемости, а также показателем преломления n и показателем поглощения k взаимосвязь устанавливается соотношениями Крамерса-Кронига:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2; \quad \varepsilon'' = 2nk. \quad (3.7)$$

Избавляясь от мнимости в знаменателе формулы (3.6) получим следующие формулы:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 = \varepsilon_{omn} + \omega_p^2 \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}; \quad (3.8)$$

$$\varepsilon'' = 2nk = \omega_p^2 \frac{\omega\gamma}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \gamma^2}. \quad (3.9)$$

Из этих формул находим явные выражения для величин коэффициента оптического преломления n и коэффициента экстинкции k :

$$n = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\varepsilon' + (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}; \quad (3.10)$$

$$k = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[-\varepsilon' + (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)^{\frac{1}{2}} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3.11)$$

Коэффициент отражения бесконечно протяженного кристалла при нормальном падении света на границу раздела «вакуум – кристалл» равен

$$R_{\infty} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (3.12)$$

В качестве примера на рис. 3.3 показаны величины ε' , ε'' и R_{∞} как функции приведенной частоты ω_p/ω_0 с произвольно выбранными величинами $\varepsilon_r = 15$; $\varepsilon_{\text{отт}} = 12$; $(\omega_p/\omega_0)^2 = 3$ и $\gamma/\omega_0 = 0,05$ (величины, близкие к реально наблюдаемым на практике).

Как видно из рис. 3.3, вблизи резонансной частоты ω_0 имеется резкий максимум значения $2nk$ и достаточно широкий – для значений R_{∞} . При этом частотная зависимость величины $(n^2 - k^2)$ близка к зависимости $\frac{\partial(2nk)}{\partial\omega}$.

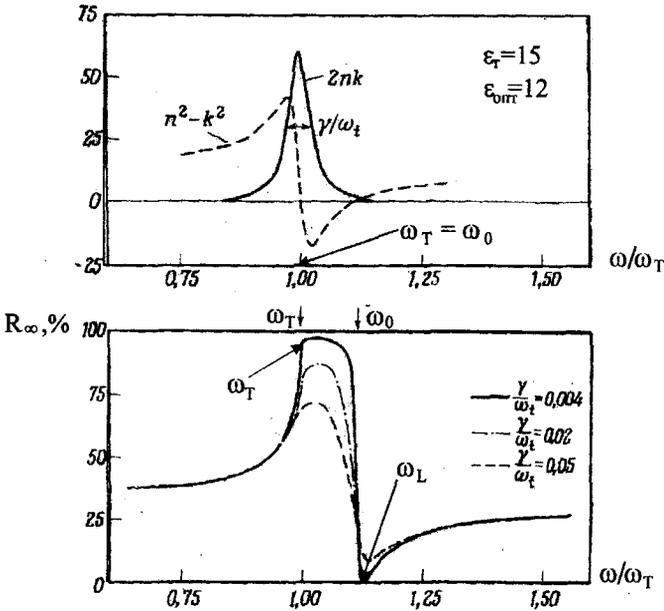


Рис. 3.3. Рассчитанные по формулам (3.8), (3.9) и (3.12) зависимости действительной ($n^2 - k^2$) и мнимой ($2nk$) частей диэлектрической проницаемости от частоты (а) и коэффициента отражения (б) при различных значениях постоянной затухания γ

Статическую диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{\text{ст}}$ можно определить по формуле (3.8), если положить в ней $\omega = 0$. При этом

$$\varepsilon'_{cm} = \varepsilon_{omn} + \left(\frac{\omega_p}{\omega_0} \right)^2. \quad (3.13)$$

Примечание. Статическую диэлектрическую проницаемость можно определить для диэлектриков и в радиотехническом диапазоне частот. Для этого в лаборатории «Физика твердого тела» имеется набор соответствующего оборудования, и предлагаются для выполнения исследований три отдельных лабораторных работы [8-10]. Очевидно, что результаты определения ε'_{cm} с использованием оптического оборудования и оборудования радиотехнического диапазона частот (10 кГц – 300 МГц) должны соответствовать друг другу.

Коэффициент отражения R_∞ имеет минимум при значении приведенной частоты

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \left(\frac{\varepsilon'_{cm} - 1}{\varepsilon_{omn} - 1} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.14)$$

В том случае, когда ε'_{cm} и ε_{omn} существенно больше единицы, формула (3.14) принимает упрощенный вид:

$$\frac{\omega}{\omega_0} \approx \left(\frac{\varepsilon'_{cm}}{\varepsilon_{omn}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (3.15)$$

Отношение, стоящее в правой части формулы (3.15), равно отношению частот продольных и поперечных оптических фононов, т.е.

$$\left(\frac{\varepsilon'_{cm}}{\varepsilon_{omn}} \right)^{\frac{1}{2}} = \frac{\omega_L}{\omega_T} \approx \frac{\omega}{\omega_0}. \quad (3.16)$$

Электромагнитная волна, распространяющаяся в твердом теле, возбуждает поперечные колебания решетки. Поэтому собственная частота колебаний решетки ω_0 равна частоте ω_T . При этом минимум коэффициента отражения соответствует частоте продольных оптических фононов ω_L , рис. 3.3.

3.3. Колебательное поглощение кристаллической решетки в гомеоплярных твердых телах (многофононное поглощение)

Как отмечалось выше (см. раздел 3.1), в гомеоплярных твердых телах узлы кристаллической решетки диполей не формируют. Поэтому колебания кристаллической решетки таких твердых тел не могут сопровождаться непосредственным взаимодействием с фотоном. К таким телам, в частности, относятся германий и кремний (полупроводники), а также алмаз (диэлектрик).

На рис. 3.4 в качестве примера представлен спектр поглощения кремния, содержащего примесь кислорода.

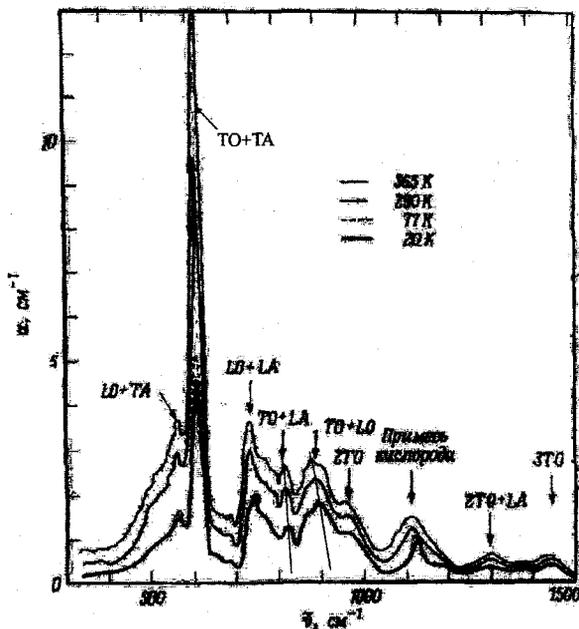


Рис. 3.4. Спектр поглощения кремния, отвечающий процессу двух- и трехфотонного поглощения

Значения частот (и энергий) света, взаимодействующих с кристаллической решеткой, определяются совокупностью оптических и акустических ветвей колебаний (рис. 3.1).

В разделе 3.1 подчеркивалось, что процесс поглощения фотона кристаллической решеткой должен сопровождаться законом сохранения импульса. Импульс фотона пренебрежимо мал по сравнению с импульсом фонона. Поэтому в процессе поглощения фотона должны принимать участие (комбинировать) два или более фонона. Критерий для выбора количества и энергий комбинирующих фононов можно записать следующим образом:

$$\sum_i E_{\text{фон}} = E_{\text{фот}}; \quad \sum_i q_{\text{фон}} \approx 0. \quad (3.17)$$

В формулах (3.17) i - количество комбинирующих фононов, $\sum_i E_{\text{фон}}$ и $\sum_i q_{\text{фон}}$ - суммарная энергия и суммарный волновой вектор фононов, а $E_{\text{фот}}$ - энергия фотона.

На рис. 3.1 изображен случай двухфононного поглощения ($i=2$) с участием оптических фононов. Одному фонону соответствует волновой вектор q_1 (переход 2, а), а второму - волновой вектор $q_2 \pm \Delta q_2$ (переход 2, б). При этом выполняется условие $|q_1| = |q_2|$, а $\Delta q_2 \rightarrow 0$.

Практической расшифровке спектров пропускания существенно помогают сведения о виде и энергиях фононов, индивидуальных для каждого конкретного кристалла (см. таблицы 3.1 и 3.2).

Следует отметить следующие особенности спектров многофононного поглощения, подтвержденные многочисленными экспериментами.

1. При понижении температуры наблюдается сдвиг максимумов на спектрах в сторону больших энергий (больших значений волновых чисел). При этом интенсивность соответствующих максимумов уменьшается. В качестве примера на рис. 3.4 этим особенностям спектров отвечают прямые линии, проведенные через максимумы поглощения для комбинирующих фононов (TO+LA) и (TO+LO).

Сдвиг максимумов поглощения с изменением температуры в первом приближении можно связать с изменением энергии взаимодействия узлов кристаллической решетки. Понижение температуры приводит к уменьшению размеров твердого тела, т.е. уменьшению расстояния между узлами кристаллической решетки. Это эквивалентно увеличению энергии упругой связи между узлами и росту энергий фононов.

Таблица 3.1

Фононы, участвующие в колебательном поглощении света кремнием:

$E_{\text{ТО}} = 0,0598$ эВ; $E_{\text{ЛО}} = 0,0513$ эВ; $E_{\text{ЛА}} = 0,0414$ эВ; $E_{\text{ТА}} = 0,0158$ эВ

	Волновое число, см ⁻¹	Энергия максимума поглощения, эВ	Комбинация фононов
Двухфононное поглощение	541	0,0671	ЛО+ТА
	609	0,0756	ТО+ТА
	747	0,0927	ЛО+ЛА
	816	0,1012	ТО+ЛА
	896	0,1111	ТО+ЛО
Трехфононное поглощение	964	0,1196	2ТО
	1298	0,1610	2ТО+ЛА
	1378	0,1709	2ТО+ЛО
	1448	0,1795	3ТО

Таблица 3.2

Фононы, участвующие в колебательном поглощении света арсенидом галлия:

$$E_{TO1} = 0,0324 \text{ эВ}; E_{TO2} = 0,0316 \text{ эВ}; E_{TA} = 0,0092 \text{ эВ},$$

$$E_{LO} = 0,0288 \text{ эВ}; E_{LA} = 0,0241 \text{ эВ}$$

	Волновое число, см ⁻¹	Энергия максимума поглощения, эВ	Комбинация фононов
Двухфононное поглощение	306	0,038	LO+TA
	320	0,0398	TO ₂ + TA
	333	0,0413	TO ₁ +TA
	387	0,048	2LA
	411	0,051	LO+LA
	442	0,0548	TO ₂ +LA
	456	0,0565	TO ₁ +LA
	464	0,0576	2LO
	487	0,0604	TO ₂ +LO
	493	0,0612	TO ₁ +LO
	509	0,0632	2TO ₂
Трехфононное поглощение	522	0,0648	2TO ₁
	577	0,0716	2TO ₂ +TA
	592	0,0735	2TO ₁ +TA
	693	0,086	2TO ₂ +LA
	689	0,0855	2TO ₁ +LA
	770	0,0955	

2. Процесс взаимодействия фотона с фононами является вероятностным процессом. При повышении температуры концентрация фононов возрастает. Поэтому вполне очевидно и заключение об обязательном увеличении вероятности этого процесса с ростом температуры. Эта закономерность также отчетливо видна при рассмотрении рис. 3.4.

3. Интенсивность максимумов на спектрах выше для двухфононных процессов по сравнению с интенсивностью максимумов для трехфононных процессов (при условии комбинирования фононов одного и того же вида). Например, на рис. 3.4 максимум, отвечающий комбинированию фононов (TO+LA) существенно больше, чем максимумы (2TO+LA); максимум для комбинирующихся фононов (2TO=2TO+OLA) больше, чем для (2TO+LA).

Эта особенность спектров также объясняется вероятностным характером многофононного поглощения. Действительно, при фиксированной концентрации фононов (фиксированная температура) вероятность «встречи» двух частиц (фононов) больше, чем трех, четырех и т.д.

4. При увеличении концентрации легирующей примеси вплоть до 10^{18} см^{-3} положение максимумов, связанных с многофононным поглощением, на спектрах практически не меняется.

Напомним, что концентрация примеси (доноров или акцепторов) порядка 10^{18} см^{-3} соответствует концентрационному вырождению полупроводника, т.е. превращению его в полуметалл. Процессу вырождения полупроводника

отвечают два критерия. Первый критерий – классическое уширение локальных энергетических уровней примеси в запрещенной зоне (электростатическое взаимодействие атомов примеси друг с другом). Второй критерий – квантовомеханический, отвечающий процессу взаимного перекрытия волновых функций валентных электронов атомов примеси.

Стабильность в положении максимумов поглощения при этом может быть связана с тем, что спектр оптических и акустических колебаний кристаллической решетки в широком диапазоне концентраций легирующей примеси не меняется. При этом механические напряжения, возникающие в кристаллической решетке после легирования, практически не влияют на энергию фононов.

3.4. Колебательное поглощение примесями

Введение примесных атомов в кристаллическую решетку идеального кристалла изменяет динамические свойства этой решетки. Вступая в связь с атомами кристаллической решетки, примесные атомы фиксируются в определенных положениях, соответствующих минимуму их суммарной потенциальной энергии. При этом примесные атомы совершают колебания относительно положения равновесия. Частота этих колебаний определяется силой связи примесных атомов и атомов кристаллической решетки, а также массой примесных атомов.

Если частота колебаний примесного атома попадает в область фундаментальных колебаний, то этот атом будет излучать упругую волну, теряя при этом энергию. В этом случае говорят о кристаллических колебаниях атомов примеси.

Частота колебаний примесного атома может либо попасть в запрещенную щель между разрешенными зонами частот колебаний кристаллической решетки (если такая щель существует), либо превышать максимальную частоту колебаний атомов кристаллической решетки. В этих случаях говорят о щелевой и локальной модах колебаний примесных атомов соответственно.

При колебаниях атомов примеси вследствие отклонения их от положения равновесия происходит изменение в электронной связи с частотой, равной частоте колебаний. Иначе говоря, индуцируется дипольный момент. В результате становится возможным поглощение света, частота которого равна частоте колебаний примесного атома.

Интегральное поглощение в области какой-либо локальной моды пропорционально концентрации примеси и описывается формулой

$$\int \alpha(\tilde{\nu}) d(\tilde{\nu}) = A \eta^2 N, \quad (3.18)$$

где α - показатель поглощения; $\tilde{\nu}$ - волновое число, соответствующее данной частоте света; N - концентрация примеси; A - множитель, определяемый коэффициентом преломления, массой примесного атома и массой атома кристалла, частотами и плотностью фононов; η - дипольный момент, индицируемый при единичном смещении примесного атома из положения его равновесия. Параметр η называют *эффективным зарядом*.

Обычное значение подынтегрального выражения с достаточной степенью точности аппроксимируется произведением показателя поглощения в максимуме полосы поглощения α_{\max} на ее полуширину $\Delta\tilde{\nu}_{0,5}$. Полушириной называют величину $\Delta\tilde{\nu}_{0,5} = |\tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1|$, где $\tilde{\nu}_1$ и $\tilde{\nu}_2$ - волновые числа, где α составляет 0,5 от α_{\max} , рис. 3.5.

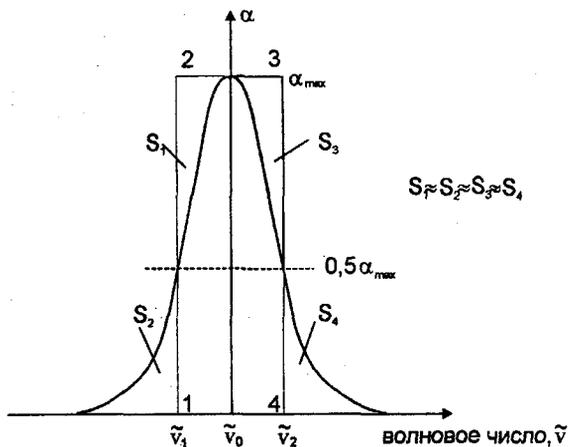


Рис. 3.5. Характерный контур полосы поглощения и характеризующие его величины

3.4.1. Спектры колебательного поглощения кислородом в кремнии

Монокристаллы кремния для микроэлектроники и приборостроения в основном получают методами Чохральского и бестигельной зонной плавки (БЗП). Первый метод обеспечивает высокую степень кристаллического совершенства. Он отличается несложным оборудованием и относительно простой технологией. Второй метод при сложном оборудовании и существенно более трудоемкой технологии позволяет получать суперчистые монокристаллы с удельным сопротивлением 500-5000 Ом·см и более.

Несмотря на очевидные преимущества монокристаллов, выращенных методом БЗП, большую часть кремния производят методом Чохральского, хотя при этом кремний насыщается кислородом.

Технология производства монокристаллов кремния обеспечивает два диапазона содержания кислорода. При выращивании монокристаллов методом

БЗП концентрация кислорода близка к $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$. При выращивании монокристаллов методом Чохральского концентрация кислорода лежит в пределах $(2 \div 10) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

Кислород в кремнии оказывает как положительное, так и отрицательное воздействие на свойства монокристаллов кремния. Его положительная роль состоит в повышении прочностных характеристик монокристаллов и возможности инициирования геттерирующих эффектов. В то же время кислород ухудшает стабильность электрофизических параметров кремния, способствует дефектообразованию при распаде пересыщенного твердого раствора кислорода с возникновением донорных и акцепторных центров (и соответствующих им уровней в запрещенной зоне кремния).

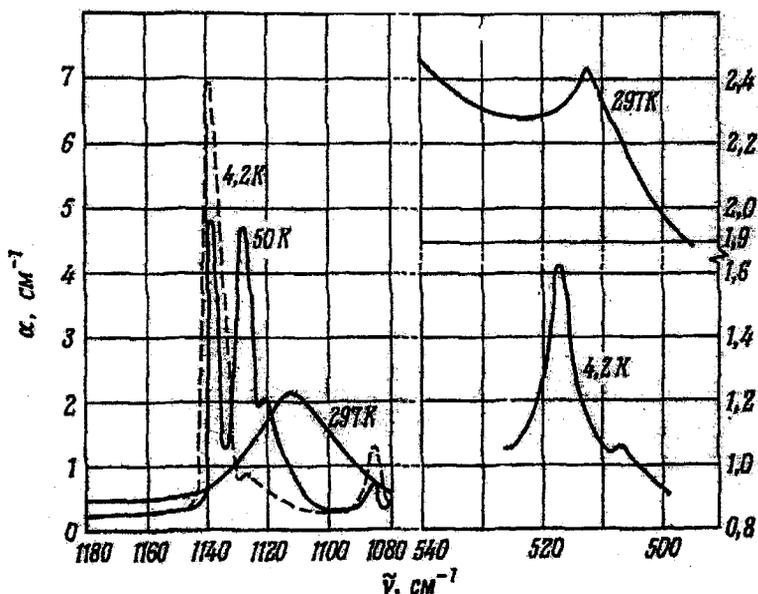


Рис. 3.6. Спектры поглощения света в кремнии, обусловленные примесью кислорода при температурах 4,2 50 и 297 К. Кристалл содержит кислород, обогащенный изотопами O^{16} (12%) и O^{17} (1%); полосы поглощения изотопа O^{16} находятся при $\tilde{\nu}_1 = 1106$ и $\tilde{\nu}_2 = 515 \text{ см}^{-1}$

Таким образом, если исходить из требований суперчистоты полупроводникового материала, то избыток кислорода сверх фонового содержания нежелателен. В то же время (как выясняется при более глубоком понимании технологии производства) кислород играет важную роль в обеспечении функционирования полупроводниковых приборов и интегральных

схем. Он образует в объеме полупроводника области-геттеры, которые способствуют очищению рабочих областей от дефектов. Это обеспечивает устойчивую работу изделий микроэлектроники.

Кислород является электрически неактивной междуузельной примесью в кремнии. При этом он при температурах, близких к комнатным, обуславливает существование двух полос поглощения: при волновых числах $\tilde{\nu}_1 = 1106 \text{ см}^{-1}$ и $\tilde{\nu}_2 = 513 \text{ см}^{-1}$ (рис. 3.6). Этим волновым числам соответствует энергия 141 и 64 мэВ соответственно.

Обе эти полосы можно использовать для определения концентрации междуузельного кислорода. В то же время практика показала, что интенсивность полосы поглощения при $\tilde{\nu}_1 = 1106 \text{ см}^{-1}$ существенно выше, чем полосы при $\tilde{\nu}_2 = 513 \text{ см}^{-1}$. Этот факт иллюстрирует и рис. 3.6, по которому легко определить значение $\alpha_{\text{max}} \approx 1,5 \text{ см}^{-1}$ при $\tilde{\nu}_1 = 1106 \text{ см}^{-1}$ и $\alpha_{\text{max}} \approx 0,2 \text{ см}^{-1}$ при $\tilde{\nu}_2 = 513 \text{ см}^{-1}$. По этой причине для практической работы обычно используют полосу поглощения при $\tilde{\nu}_1 = 1106 \text{ см}^{-1}$. При этом (путем проведения калибровочных экспериментов) были определены численные значения величин η и A , входящих в формулу (3.18). После подстановки этих значений получается практическая формула для определения концентрации междуузельного кислорода в кремнии:

$$N[\text{см}^{-3}] = 3,3 \cdot 10^{17} \alpha_{\text{max}}[\text{см}^{-1}]. \quad (3.19)$$

В этой формуле величина α_{max} должна быть выражена в обратных сантиметрах на основе полученного спектра пропускания.

3.4.2. Спектры колебательного поглощения А-центрами в кремнии

После облучения кремния высокоэнергетичными нейтронами, электронами или гамма-квантами в кристаллической решетке кремния возникают первичные радиационные дефекты: междуузельные атомы и вакансии. Последние, обладая высокой подвижностью даже при криогенных температурах, ассоциируют с междуузельным кислородом. В результате формируется комплекс «вакансия – междуузельный атом кислорода». Этот комплекс носит название А-центра. А-центр формирует в запрещенной зоне кремния энергетический уровень, отстоящий от дна зоны проводимости на 0,17 эВ. Этот уровень – глубокий примесный уровень. Степень его ионизации при температурах, близких к комнатным, незначительна. Поэтому определять концентрацию А-центров в кремнии электрическими методами весьма затруднительно. Более эффективным при этом становится метод оптической спектроскопии.

Поскольку содержащийся в кремнии междоузельный кислород при формировании А-центров изменяет свою конфигурацию, то линия колебательного поглощения кислорода с $\tilde{\nu}_1 = 1106 \text{ см}^{-1}$ смещается $\tilde{\nu}_3 = 829 \text{ см}^{-1}$. Концентрация А-центров связана с максимальным значением коэффициента поглощения следующей практической формулой:

$$N[\text{см}^{-3}] = 10^{17} \alpha_{\text{max}}[\text{см}^{-1}]. \quad (3.20)$$

3.4.3. Спектры колебательного поглощения водородом в пористом кремнии

В последние годы резко возрос интерес к пористому кремнию (ПК).

ПК впервые был получен в 1956 году в ходе исследований процесса электрохимической полировки поверхности кремния в водных растворах плавиковой кислоты. Пленки ПК длительное время считали лишь лабораторным курьезом и детально не изучали. И все же этот материал привлекал внимание исследователей, поскольку механизм его формирования был совершенно непонятен.

Интерес исследователей к ПК возрос после обнаружения в 1990 году люминесценции ПК при комнатной температуре в видимой области спектра (красно-оранжевая область спектра).

Интерес к люминесценции ПК и материалов на его основе вызван тем, что практически вся полупроводниковая промышленность использует монокристаллический кремний. Монокристаллический кремний не может быть использован для создания светонизлучающих устройств, так как его излучательная эффективность ничтожно мала (менее 0,001%). Это связано с непрямозонным характером его энергетических зон.

Традиционным способом получения ПК является электрохимическое травление пластин монокристаллического кремния в этаноловом растворе плавиковой кислоты. При положительном потенциале на кремниевом электроде (аноде) протекают сложные многоступенчатые реакции химического и электрохимического растворения и восстановления с участием атомов кремния. При подходящем выборе плотности электрического тока на поверхности монокристаллического кремния происходит формирование пористого слоя.

В ПК в основном сохраняется порядок расположения атомов, унаследованный от подложки. При этом после получения ПК поверхность его кремниевого скелета в значительной степени покрыта адсорбированным в различных вариантах водородом. Это группы SiH , SiH_2 и SiH_3 . Иногда их называют кратко SiH_x -связями.

Значительный практический интерес представляет вопрос определения количества адсорбированного водорода в виде тех или иных групп. Каждой из

упомянутых SiH_x -связей «кремний-водород» отвечает вполне определенное положение их полос поглощения на спектрах.

Наибольший практический интерес представляют полосы поглощения, лежащие в области волновых чисел порядка 2100 см^{-1} (рис. 3.7).

В этой области волновых чисел отсутствуют другие сильные полосы поглощения, мешающие качественной и количественной интерпретации получаемых результатов. Кроме этого, при волновых числах порядка 2100 см^{-1} четко разделяются все SiH_x – связи (рис. 3.7, а). Сильная же линия при волновых числах порядка 900 см^{-1} (рис. 3.7, б) позволяет следить только за SiH_2 –связями. Хотя линия SiH_2 –связи при этом сильная, рядом зачастую расположены также сильные полосы поглощения иных дефектов кристаллической решетки. На рис. 3.7, б наблюдается за полосой поглощения SiH_2 – связи препятствует полоса поглощения Si-O– связи.

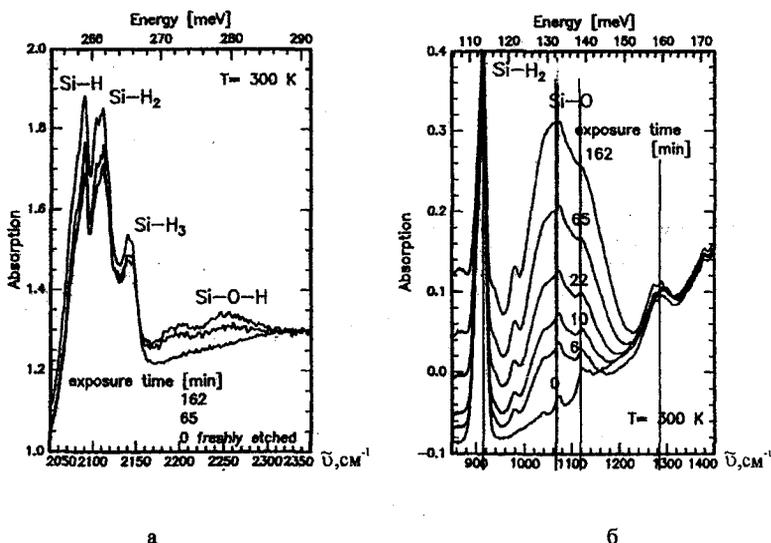


Рис. 3.7. Спектры поглощения пористого кремния, обусловленные наличием SiH -, SiH_2 - и SiH_3 -связями

Связям вида SiH соответствует полоса поглощения с $\tilde{\nu}_1 = 2086 \text{ см}^{-1}$, связям вида SiH_2 и SiH_3 соответствует полосы поглощения с волновыми числами 2116 см^{-1} и 2145 см^{-1} соответственно. Используя информацию о численном значении коэффициента поглощения α для каждого из видов связей SiH_x , легко следить за изменением концентрации адсорбированного ПК водорода в слоях ПК.

При этом, как и в случае слежения за концентрацией кислорода в кремнии (разделы 3.4.1 и 3.4.2), используется следующая практическая формула:

$$N[\text{см}^{-3}] = 5 \cdot 10^{18} \alpha_{\text{max}}[\text{см}^{-1}]. \quad (3.21)$$

Формула справедлива для определения концентраций водорода, адсорбированного в ПК во всех видах, т.е. при $x = 1$, при $x = 2$ и при $x = 3$.

3.5. Задание к выполнению экспериментальной части работы

1. Зарегистрировать спектры отражения предложенных преподавателем гетерополярных кристаллов. Используя полученные спектры, определить коэффициент оптического преломления, коэффициент экстинкции, оптическую и низкочастотную диэлектрическую проницаемости изучаемых образцов.
2. По результатам пункта 1, а также результатам исследований тех же образцов по заданию лабораторной работы № 2 (если она уже выполнялась) идентифицировать материал, из которого изготовлен изучаемый образец.
3. По результатам пункта 1 определить плазменную частоту, а также частоту, энергию и волновое число продольных и поперечных оптических фононов. Использовать эти данные для подтверждения правильности идентификации материала по пункту 2.
4. Зарегистрировать спектры пропускания гомеополярных кристаллов. Определить вид, количество и энергию комбинирующих фононов при поглощении кристаллами фотонов ИК-диапазона.
5. Зарегистрировать спектры пропускания кислородсодержащего кремния и кремния, содержащего А-центры. По полосе поглощения при $\tilde{\nu}_1 = 1106 \text{ см}^{-1}$ определить концентрацию междоузельного кислорода. По полосе поглощения при $\tilde{\nu}_2 = 829 \text{ см}^{-1}$ определить концентрацию А-центров.
 Для устранения влияния SiO – связей, содержащихся на поверхности кремния, перед регистрацией спектров подвергнуть кремний 10-15-секундной обработке последнего в плавиковой кислоте. Для этих же целей в канал сравнения спектрофотометра разместить бескислородный, не подвергнутый облучению и очищенный в плавиковой кислоте образец кремния.
6. Зарегистрировать спектры пропускания пористого кремния различной толщины. По полосам поглощения в районе волновых чисел 2100 см^{-1} определить концентрацию водорода, сорбированного на SiH-, SiH₂- и SiH₃-связях. Построить графики зависимости концентрации водорода от толщины слоя ПК для каждого вида связи.

Список использованной литературы

1. Киреев П.С. Физика полупроводников. Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., доп. М.: Высш. шк., 1975. – 584 с.
2. Шалимова К.В. Физика полупроводников. Учебник для студентов вузов, обучающихся по специальности «Полупроводниковые и микроэлектронные приборы». Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Энергия, 1976. – 416 с.
3. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников: Учеб. пособие для вузов, 2-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1990. – 688 с.
4. Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков: Учеб. пособие для специальности «Полупроводники и диэлектрики» вузов. М.: Высш. школа, 1977. – 448 с.
5. Технология тонких пленок (справочник). Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. Нью-Йорк, 1970; Пер. с англ. под ред. М.И. Елинсона, Г.Г. Смолко. Т. 2. М.: Сов. радио, 1977. – 768 с.
6. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии: Пер. с англ. - М.: Мир, 1984. – 475 с.
7. Зеегер К. Физика полупроводников: Пер. с англ. - М.: Мир, 1977. – 616 с.
8. Методическое пособие по курсу «Физика твердого тела» для студентов специальности «Микроэлектроника» всех форм обучения / В.А. Петрович, С.А. Волчек. - Мн.: БГУИР, 2003. – 80 с.
9. Методическое пособие по курсу «Физика твердого тела» для студентов специальностей «Микро- и нанозлектронные технологии и системы», «Квантовые информационные системы» всех форм обучения / В.А. Петрович, С.А. Волчек. - Мн.: БГУИР, 2005. – 59 с.
10. Методическое пособие по курсу «Физика твердого тела», раздел «Вольтамперная спектроскопия полупроводников» для студ. и магистр. спец. «Микроэлектроника» и «Квантовые информационные системы» всех форм обучения / В.А. Петрович, В.А. Сокол, С.А. Волчек. - Мн.: БГУИР, 2005. – 40 с.
11. Физика твердого тела: Лабораторный практикум. Под ред. А.Ф. Хохлова. Н. Новгород: Изд-во Нижегород. гос. ун-та, 2000. ч. II, с. 265 – 273.
12. Уханов Ю.И. Оптические свойства полупроводников. М.: Наука, 1977. – 278 с.
13. Валева А.С. Оптика и спектроскопия. - М.: Высш. шк., 1963. – 412 с.
14. Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. М.: Мир, 1973. – 346 с.
15. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая оптоэлектроника. М.: Мир, 1976. – 398 с.
16. Пихтин А.Н. Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники. М.: Высшая школа, 1983. – 415 с.
17. Lamedica G., Balucani M., Bondarenko V., Franchina L., Dolgyi L., Yakovtseva V., Ferrari A. Investigation of morphology of porous silicon formed on n⁺-type silicon. Journal of Porous Materials, V.7, No 1/2/3, January 2000, p. 23-26.
18. Petrovich V., Volchek S., Dolgyi L. at all. Formation Features of Deposits during a Cathode Treatment of Porous Silicon in Aqueous Solutions of Erbium Salts // Journal of Electrochemical Society, Vol. 147 (2), 2000, p. 655-658.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
Лабораторная работа № 1. Определение параметров слабопоглощающих полупроводниковых и диэлектрических пленок.....	5
1.1. Общие положения.....	5
1.2. Теоретическая часть.....	5
1.2.1. Оптические эффекты в плоскопараллельных однослойных пленках...	5
1.2.2. Оптические эффекты в плоскопараллельных двухслойных пленках...	9
1.3. Задание к выполнению экспериментальной части работы.....	13
Лабораторная работа № 2. Исследование собственного оптического поглощения в полупроводниках и диэлектриках.....	14
2.1. Общие положения.....	14
2.2. Собственное поглощение.....	16
2.2.1. Прямозонные и непрямозонные полупроводники и диэлектрики.....	17
2.2.2. Разрешенные прямые переходы.....	17
2.2.3. Разрешенные не прямые переходы.....	20
2.3. Форма края собственного поглощения.....	22
2.3.1. Форма края собственного поглощения в прямозонных твердых телах без учета экситонного поглощения.....	23
2.3.2. Форма края собственного поглощения в прямозонных твердых телах с учетом экситонного поглощения.....	24
2.3.3. Форма край собственного поглощения в непрямозонных твердых телах без учета экситонного поглощения.....	27
2.3.4. Форма края собственного поглощения в непрямозонных твердых телах с учетом экситонного поглощения.....	30
2.5. Задание к выполнению экспериментальной части работы.....	33
Лабораторная работа № 3. Изучение колебательного поглощения кристаллической решеткой и дефектами в твердых телах методами инфракрасной спектроскопии.....	34
3.1. Общие положения.....	34
3.2. Колебательное поглощение идеальной кристаллической решеткой в гетерополярных твердых телах (однофононное поглощение).....	37
3.3. Колебательное поглощение кристаллической решетки в гомеополярных твердых телах (многофононное поглощение).....	41
3.4. Колебательное поглощение примесями.....	44
3.4.1. Спектры колебательного поглощения кислородом в кремнии.....	45
3.4.2. Спектры колебательного поглощения А-центрами в кремнии.....	47
3.4.3. Спектры колебательного поглощения водородом в пористом кремнии.....	48
3.5. Задание к выполнению экспериментальной части работы.....	50
Список использованной литературы.....	51

Учебное издание

**Волчѣк Светлана Анатольевна
Петрович Владимир Алексеевич**

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ ТЕЛ

**Лабораторный практикум
по курсу «Физика твердого тела»,
раздел «Методы исследования свойств твердых тел»
для студентов и магистрантов специальностей
«Микро- и нанoeлектронные технологии и системы» и
«Квантовые информационные системы»
всех форм обучения**

В авторской редакции.
Ответственный за выпуск С. Н. Воробьева

Подписано в печать 19.09.2006.	Формат 60x84 1/16.	Бумага офсетная.
Гарнитура «Таймс».	Печать ризографическая.	Усл. печ. л. 3,26.
Уч.-изд. л. 3,0.	Тираж 100 экз.	Заказ 342.

Издатель и полиграфическое исполнение: Учреждение образования
«Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»
ЛИ №02330/0056964 от 01.04.2004. ЛПТ №02330/0131666 от 30.04.2004.
220013, Минск, П. Бровки, 6