

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА SiO_2
В ОБЛАСТИ СПЕКТРА 5 ÷ 40 эВ*О. М. Сорокин, В. А. Бланк и Г. А. Лебедева*

Сообщается о результатах исследования оптических свойств двуокиси кремния. Приводятся экспериментальные кривые отражения поликристаллических слоев в области энергий фотонов 5 ÷ 20 эВ и пропускания свободных пленок в области 8 ÷ 40 эВ. На основании этих данных делается расчет мнимой части диэлектрической постоянной ϵ_2 и комбинированной межзонной плотности состояний $G(E)$. Из сопоставления литературных данных, результатов настоящей работы делаются выводы о возможности построения зонной схемы SiO_2 методом подбора спектров ϵ_2 и $\epsilon_2 E^2$ кварца и кремния. Обсуждается роль плазмонов в оптических свойствах SiO_2 .

Введение

Кристаллическая структура и энергетический спектр электронов кварца в течение многих лет занимают исследователей. Это связано с тем, что кварц является главной составной частью стекол и определяет их основные свойства. В последние годы интерес к кварцевым стеклам сильно возрос в связи с возможностью применения их в качестве матриц для активных сред лазеров.

Оптические свойства кварца хорошо изучены во всем длинноволновом спектральном диапазоне вплоть до порога основного поглощения. Однако данные об основном поглощении этого материала появились лишь совсем недавно [1-3, 4]. В этих работах были измерены спектры отражения кристаллического α -кварца в области энергий фотонов 5 ÷ 20 эВ.

Оптические константы веществ n и k , так же как ϵ_1 и ϵ_2 , в последнее время рассчитываются в основном из спектральной зависимости отражения $R(\lambda)$. Этот метод зарекомендовал себя как достаточно надежный, поэтому постановка экспериментов для прямого изучения поглощения на тонких пленках вследствие значительных трудностей при их изготовлении в настоящее время почти не применяется. Однако, нам кажется, забывать последний способ не следует по двум причинам. Во-первых, на поверхностные свойства кристаллов сильное влияние оказывают различного рода загрязнения, что искажает картину отражения. Ввиду этого прямые измерения пропускания оказываются более предпочтительными, поскольку при этом играют роль главным образом объемные свойства. Во-вторых, работа с тонкими пленками выявляет значительно больше особенностей в оптико-электронных свойствах твердых тел, чем в экспериментах на массивных кристаллах. Такие явления, как плазменные колебания, квантово-размерные явления, влияние поляризации света ярче проявляются при наличии двух близких границ кристалла. На тонких пленках намного легче проводить и количественные энергетические расчеты, например, квантового выхода фотоэмиссии при наличии параллельного эффекта на тыловой поверхности.

Для исследования оптических свойств двуокиси кремния в коротковолновой области спектра 280–30 нм нами употреблялись поликристаллические пленки, полученные методом реактивного катодного распыления [5] кремния в кислороде. Изучалось отражение слоев, приготовленных на подложках из полированного стекла. Для измерения пропускания изготавливались свободные пленки двуокиси кремния толщиной 100–200 нм и площадью 10×10 мм. Приготовление свободных пленок SiO₂ представляет серьезную экспериментальную проблему. Для их получения распыление кремния производилось на стеклянную пластинку, покрытую предварительно слоем хлористого калия или натрия [19].

Во избежание спекания SiO₂ со слоем NaCl и со стеклом при температурах, создаваемых в процессе распыления (300–500° С), на слой соли наносилась еще защитная прослойка алюминия (или золота). После распыления пленка двуокиси кремния отделялась от подложки сначала растворением соли в воде, а затем купанием в растворе щавелевой кислоты (или царской водки соответственно) для удаления металлической прослойки. Полученные таким образом свободные пленки SiO₂ укреплялись на оправках с отверстием диаметром 5 мм с упрочняющей сеткой или без нее в зависимости от толщины пленки.

Электронографический анализ слоев, нанесенных на металлическую подложку, на отражение, а также свободных пленок на пропускание, показал, что пленки имеют кристаллическую структуру, идентичную β-кристаллиту.

Нами были исследованы спектры пропускания SiO₂ в области 8–40 эв и отражения $R(\lambda)$ в области 5–20 эв. Измерения производились на вакуумных монохроматорах нормального падения типа ВМР-2. Контроль интенсивности светового потока производился в случае измерения $R(\lambda)$ с помощью ФЭУ-19, снабженного экранчиком из салицилата натрия. При измерении пропускания ввиду необходимости регистрации предельно слабых световых потоков (~100 кв/сек.) вследствие большого поглощения в SiO₂ нами применялся открытый электронный умножитель (в режиме счета отдельных актов эмиссии) с фотокатодом, чувствительным в рабочей области спектра [20]. Фотокатод можно было менять по желанию для обеспечения наибольшей чувствительности в требуемом участке спектра. Так как при измерении малых коэффициентов пропускания требовались большие перепады интенсивности света, не укладывавшиеся в динамический диапазон приемника, то для ослабления светового пучка употреблялись сетчатые аттенуаторы с делением 1 : 4 и 1 : 16.

Результаты и их обсуждение

Полученные спектральные распределения отражения и пропускания представлены на рис. 1. Наши данные по отражению хорошо согласуются с литературными [3], за исключением пика при $\lambda=140$ нм, который очень резко выражен. Кривые пропускания проявляют сильно развитую структуру, пики которой находятся в хорошем соответствии со структурой отражения.

Известно, что в пренебрежении интерференционными явлениями пропускание T тонкой пленки толщиной d точно выражается через отражение R и коэффициент поглощения α следующим образом:

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (1)$$

В приближении $R \ll 1$ имеет $T \approx e^{-\alpha d}$.

Мнимая часть ϵ_2 комплексной диэлектрической проницаемости, которая характеризует поглощение среды [6, 7], связана с пропусканием через оптическую плотность

$$\epsilon_2 = 2nk = 2na \frac{\lambda}{4\pi} = \frac{2.303D\lambda n}{2\pi d} \quad (2)$$

где $D = -\lg T$ — оптическая плотность слоя толщины d при длине волны λ , k и α — показатель и коэффициент поглощения соответственно [7], а n — показатель преломления.

С другой стороны, величина ϵ_2 связана с вероятностью межзонных переходов и плотностью состояний в соответствующих зонах с помощью соотношения [6, 7]

$$\epsilon_2(h\nu) \approx \frac{\hbar^2 e^2}{m h \nu} \sum_{i, k} f_{i, k} g(E_i, k), \quad (3)$$

где $f_{i, k} = 2(P_{i, k})^2 / m(E_k - E_i)$ — сила осциллятора для переходов между зонами i и k , $g(E_{i, k}) = A \int \frac{dS_k}{|\nabla_k(E_k - E_i)|}$ — комбинированная межзональная

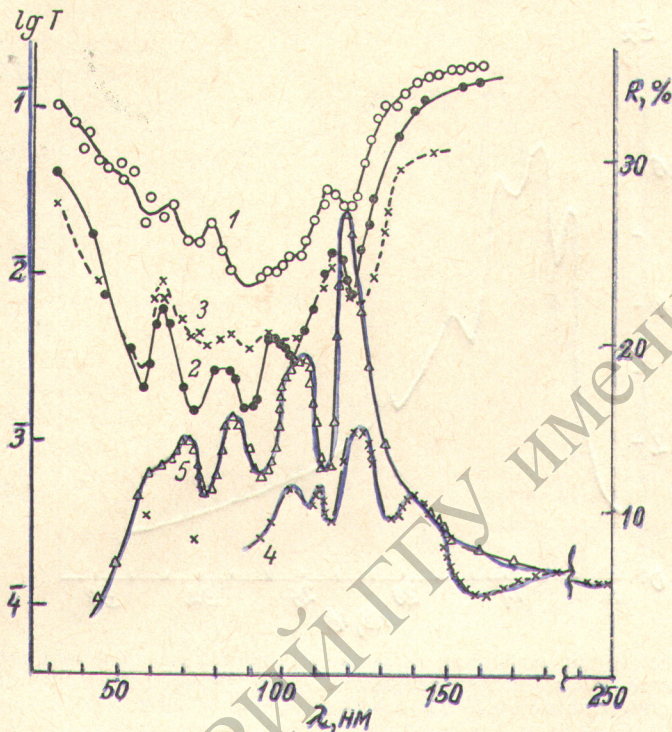


Рис. 1. Спектры пропускания и отражения двуокиси кремния.

1 — пропускание свободной пленки SiO_2 толщиной 70 нм, полученной методом распыления кристалла электронной бомбардировкой; 2 — пропускание свободной пленки SiO_2 толщиной 130 нм, полученной реактивным катодным распылением SiO_2 с последующим травлением в щавелевой кислоте (время травления ~ 2—3 мин.); 3 — пропускание свободной пленки SiO_2 толщиной 140 нм, полученной тем же способом, что и 2 (время травления — несколько часов, в результате чего увеличилось рассеяние: максимумы сглажены, длинноволновый край занижен); 4 — отражение слоя SiO_2 на стекле, полученного реактивным катодным распылением; 5 — отражение монокристалла SiO_2 из работы [3].

плотность пар состояний (к. м. п. с.) для зон i и k , таких что $E_k - E_i = h\nu$ [6, 7], $|P_{i, k}|^2 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_k^* P \psi_i d\tau \right|^2$ — квадрат матричного элемента, характеризующий вероятность перехода между этими зонами.

Если квадрат матричного элемента, соответствующий вероятности перехода между зонами, не зависит от энергии, то сила осциллятора обратно пропорциональна $(E_k - E_i)$ и произведение $\epsilon_2 E^2$ с точностью до постоянного множителя будет выражать спектральный ход к. м. п. с..

На основании данных по пропусканию были рассчитаны спектральные зависимости величин ϵ_2 и $\epsilon_2(h\nu)^2$ по формуле (2) (рис. 2). Для простоты принималось $n = \text{const} = 1$ в соответствии с [21].

Следует отметить, однако, что приближение $n=1$ является весьма грубым для области, где ϵ_2 имеет пиковую структуру, так как по данным, например, для кремния [6], n изменяется в этом спектральном диапазоне от 1 до 4.6. Учет этого обстоятельства для SiO_2 очень сильно скажется на абсолютном значении величины ϵ_2 и сделает структуру кривых в области пиков более резкой, не меняя, однако, их спектрального хода в целом.

Как видно из кривых (рис. 2), начало поглощения, характеризующее ширину запрещенной зоны, соответствует $h\nu=8.5$ эв. Пики поглощения располагаются при 10.2, 11.8—13.0, 14.4, 17.0 и 20.0 эв. Наши результаты находятся в хорошем согласии с данными по отражению из работ [1-3], а также с результатами рентгеноспектральных исследований [4]. Последние дают для ширины запрещенной зоны величину 7 ± 0.5 эв, а для валент-

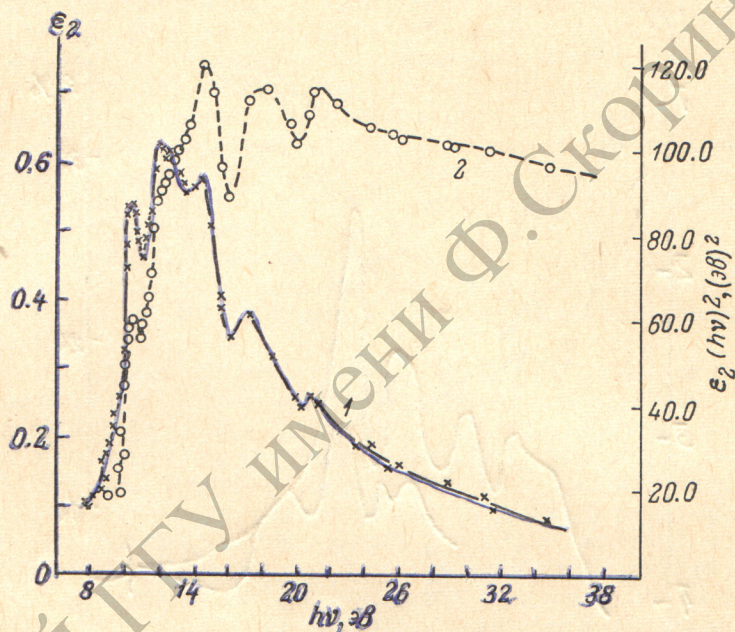


Рис. 2. Спектральная зависимость мнимой части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ_2 (1) и комбинационной плотности состояний $G(E) \sim \epsilon_2 (h\nu)^2$ (2) для SiO_2 , полученная расчетным путем из ряда кривых пропускания (рис. 1).

ной зоны — 17 эв (вершина зоны на уровне 7 эв от дна зоны проводимости, а дно при 24 эв). Нужно заметить, что ширина валентной зоны, определенная по ширине эмиссионной полосы кислорода и кремния, получается разной. Для кремния она простирается от 7 до 19.5 эв, а для кислорода — от 8 до 24 эв. Это с очевидностью указывает на гибридизацию электронов Si и O в определенной энергетической области, во-первых, и на наличие области заполненных состояний, соответствующих только атомам одного вида, во-вторых,

Более детальные выводы относительно электронного спектра двуокиси кремния были получены в работе [8] на основе метода МО ЛКАО. Валентная зона строится за счет σ связи между четырьмя тетрагональными атомными орбиталями sp^3 -гибридизованных электронов кремния ($3s^2 3p^2$) и четырьмя электронами с $3p$ -гибридизованных орбиталей четырех атомов кислорода ($2s 2p$), окружающих атом Si и служащих мостиками от одного элементарного тетраэдра SiO_4 к другому. Таким образом, из шести валентных электронов кислорода два sp -гибридизованных неспаренных электрона участвуют в образовании трехцентровой σ связи с двумя атомами Si, а две $2p$ -орбитали со спаренными электронами осуществляют промежуточную π связь донорно-акцепторного типа с незаполненными sd^3 -гибридизованными орбиталями Si ($4s 3d$). Естественно, что, как более

слабые, $\pi\sigma$ -связи соответствуют более высоколежащим энергетическим уровням, чем σ связи [8]. Это несколько не согласуется с рентгеновскими измерениями [4], в которых чисто кислородные состояния валентной зоны расположены ниже гибридных; правда, при построении зонной модели SiO_2 автор [4] считал тождественным положение дна зоны проводимости вблизи атомов Si и O, что, вообще говоря, не обязательно, тем не менее ошибка в определении положения дна в $(24-19.5)=4.5$ эв вряд ли возможна.

Метод МО ЛКАО для построения зонной модели SiO_2 был применен также и другими авторами [9, 10], однако полученные данные, на наш взгляд, далеко не совершенны и не объясняют всех особенностей спектра поглощения. Хороших квантово-механических расчетов зонной структуры кварца до настоящего времени нет.

Учитывая структурное подобие кристаллических решеток β -кварца и веществ IV группы, можно предположить, что зонная схема двуокиси кремния SiO_2 , полученной по нашей методике, будет подобна зонной схеме германия и кремния, для которых она определена с большой точностью (как уже говорилось, наши пленки имели кубическую структуру β -кристаллита). Этот полуэмпирический метод структурного подобия был предложен Кардоной и Гринэвем [11] для объяснения спектров поглощения PbS , PbSe и PbTe . Нами была произведена попытка применить его и для SiO_2 . При сравнении спектров ϵ_2 и $\epsilon_2(h\nu)^2$ для SiO_2 , с одной стороны, и, например, для Si, с другой (рис. 3), кроме общего сходства наблюда-

ется и сходство в деталях пиков. Так, пик при 10.3 эв подобен пику в спектре Si при 3.5 эв, соответствующему образованию гибридного экситона [12] или переходу $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$ [13]. Последнее нам кажется более вероятным для Si, хотя в ряде работ этот пик трактуют как экситонный. Что касается SiO_2 , то есть много аргументов в пользу того, чтобы пик при 10.3 эв трактовать как экситонный, и, по-видимому, наиболее веским из них является сильная зависимость его (рис. 1, кривые 4, 5) как по форме, так и по интенсивности от способа приготовления образцов. Для чистых монокристаллических поверхностей он имеет рекордную величину, в то время как для тонких пленок, приготовленных в разряде, когда безусловно загрязнений значительно больше, его величина вследствие уменьшения времени жизни экситонов у поверхности резко уменьшается. Одновременно это говорит за то, что пик не является чисто примесным.

Начало поглощения при 8.5 эв, на наш взгляд, следует связать с непрямыми переходами из валентной зоны на уровни дна зоны проводимости типа $\Gamma_{25'} \rightarrow X_1$ в Si. Естественно, что в структуре типа поликристаллической пленки такие переходы будут более вероятны в связи с большим числом нарушений кристаллической структуры и возмущений периодического

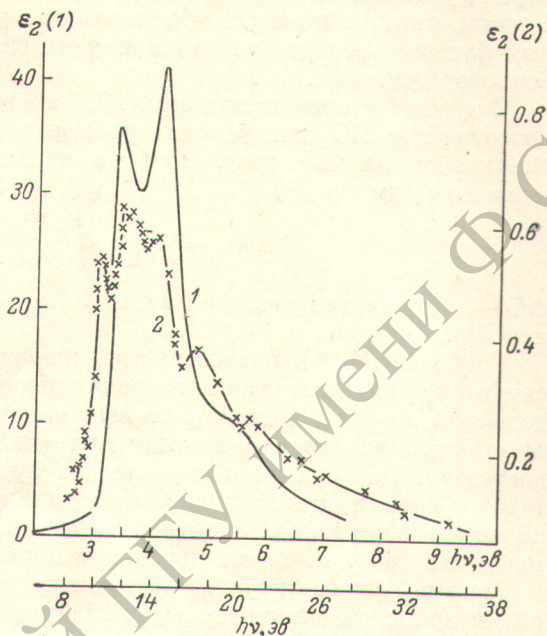


Рис. 3. Спектральная зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ_2 для кремния (1) [6] и для двуокиси кремния (2) из настоящей работы.

Нижняя шкала для кривой (2).

потенциала по сравнению с монокристаллом, в чем мы и убеждаемся по рис. 1 (кривые 4, 5).

Пики при 11.8, 13.0 и 14.4 эв сопоставимы с переходами $X_4 \rightarrow X_1$, $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$ и $L_{3'} \rightarrow L_3$ в Si.

Не имеют аналогов в спектре кремния пики при 17.0 и 20.0 эв, однако можно думать, что подобно пикам PbTe при $h\nu > 6$ эв [6], они связаны с особенностями структуры валентной зоны.

Рассмотрение кривых $\epsilon_2(h\nu)^2$, представляющих к. м. п. с., показывает, что величина $g(E_{i,k})$ для переходов в области $h\nu < 15$ эв того же порядка, что и при $h\nu > 15$ эв. Это, по-видимому, говорит о том, что спад ϵ_2 в коротковолновой области связан либо просто с ростом энергетического зазора (с увеличением $h\nu$), либо с уменьшением вероятности перехода между зонами, которое может иметь место при уменьшении перекрытия волновых функций вследствие изменения их симметрии вдоль валентной зоны [см. формулу (5)].

С другой стороны, пик при 20.0 эв хорошо совпадает с плазменной частотой для SiO_2 при условии участия в плазменных колебаниях восьми электронов на молекулу. Энергия плазмонов (19.5 эв) рассчитывалась нами по формуле [14]

$$h\nu_p = h\nu_0 \left[1 + \left(\frac{\Delta E}{h\nu_0} \right)^2 \right]^{1/2}, \text{ где}$$

ΔE — ширина запрещенной зоны, а $h\nu_0$ — резонансная энергия по Пайнсу [15].

Согласно [14, 16], механизм возбуждения плазмонов в изоляторах описывается в приближении электронно-дырочных пар, в котором при определенной энергии воздействия возникают коллективные колебания возбужденных электронов за счет кулоновского взаимодействия в случае достаточной делокализации волновых функций. Действительно, в изоляторах обычно пик плазменных колебаний лежит на коротковолновом краю области возбуждения валентной зоны, когда особенности, связанные с распределением к. м. п. с., перестают проявляться [17].

Весьма веским аргументом в пользу того, что пик при 20.0 эв обязан своим происхождением процессу возбуждения плазмонов, является почти полное отсутствие его в спектре для массивных образцов (рис. 1, перегиб на кривой 4). В то же время он резко проявляется в спектрах тонких пленок (рис. 1, кривая 3). Подобная зависимость проявления поглощения на плазменной частоте от толщины образца может быть понята из рассмотрения работ [18], где показано, что доля плазменного механизма в спектре поглощения может быть существенно связана с глубиной возникновения плазмонов, поскольку длина свободного пробега их ограничена. Именно поэтому плазмоны ярче проявляются в спектрах тонких пленок, и, видимо, должна существовать оптимальная толщина, где эффект особенно выражен. По-видимому, для продольных колебаний электронной плотности, которые характерны для плазмонов, границы пленки представляют своего рода резонатор, способствующий уменьшению затухания колебательного процесса.

Возможно, что при больших энергиях фотонов, достаточных для возбуждения самых глубоких состояний валентной зоны, и даже несколько больших, электроны зоны начинают приобретать некоторые коллективные свойства и сильно взаимодействуют друг с другом [16]. При этом может стать весьма вероятным возбуждение одним фотоном в одном акте двух электронов валентной зоны при условии $h\nu_p > 2\Delta E$, что должно найти отражение и в спектрах фотоэмиссии.

По-видимому, природу этого пика могло бы прояснить использование поляризованного излучения. Мы надеемся, что в ближайшее время появятся результаты исследования двуокиси кремния с применением сильно поляризованного синхротронного излучения. Мы также надеемся на то, что данные по характеристическим потерям электронов и фотоэлектронной эмиссии дополняют существующую картину.

Наконец, необходимо отметить, что спектры поглощения SiO_2 в различных его модификациях (α -кварца [1, 2], плавленного кварца [3, 10] и β -кварца, в настоящей работе), а также спектры поглощения кварцевого стекла [4] в рассматриваемой области спектра не имеют существенных различий. Поэтому причину подобия этих спектров между собой и со спектрами веществ IV группы следует искать, по-видимому, не столько в трансляционной симметрии решетки, сколько в особенностях электронной конфигурации элементарного молекулярного тетраэдра SiO_4 , определяемого в основном тетраэдрической симметрией атомно-молекулярных гибридных орбиталей. В настоящее время эти вопросы успешно решаются методами квантовой химии кристаллов.

В заключение авторы приносят благодарность А. Ф. Первееву за изготовление слоев SiO_2 методом испарения электронной бомбардировкой, Г. П. Тихомирову за съемку и расшифровку электронограмм слоев двуокиси кремния, а также выражают свою глубокую признательность Л. В. Ширягиной за большую помощь в разработке технологии получения свободных пленок SiO_2 , изготавливаемого методом реактивного катодного распыления.

Литература

- [1] E. L o h. Solid State Comm., 2, 269, 1964.
- [2] H. R. P h i l i p p. Solid State Comm., 4, 73, 1966.
- [3] K. P l a t z o d e r. Phys. Stat. Sol., 29, K63, 1968; K. P l a t z o d e r. W. S t e i n m a n. JOSA, 58, 588, 1968.
- [4] О. А. Ершов. Автореф. канд. дисс., ЛГУ, 1966.
- [5] О. А. Мотовилов. Автореф. канд. дисс., ГОИ, 1969.
- [6] Дж. Филиппс. Оптические спектры твердых тел в области собственного поглощения, 25, 1968.
- [7] Я. Тауц. Оптические свойства полупроводников, 9. М., 1967.
- [8] А. Р. Силинь. Автореф. канд. дисс., Латвийский гос. унив., 1971.
- [9] A. R. R u f f a. Phys. Stat. Sol., 29, 605, 1968.
- [10] M. H. R e i l y. J. Phys. Chem. Sol., 31, 1041, 1970.
- [11] M. C a r d o n a, D. L. G r e e n a w a y. Phys. Rev., 133, A 1685, 1964.
- [12] J. C. P h i l l i p p s. Phys. Rev. Lett., 10, 329, 1963; J. C. P h i l i p p s. Phys. Rev., 139, A1291, 1965.
- [13] D. B r u s t. Phys. Rev., 139, A 489, 1965.
- [14] C. H o g g i e. Progr. Theor. Phys., 21, 113, 1959.
- [15] Д. Пайнс. Элементарные возбуждения в твердых телах, 24. М., 1965.
- [16] C. S t e p h a n, J. C. L e m o n i e r. S. R o b i n. JOSA, 57, 486, 1967.
- [17] О. Sueoka. J. Phys. Soc. Japan., 20, 2226, 1965.
- [18] В. М. Агранович, М. А. Мехтиев. ФТТ, 10, 2913, 1968; М. А. Мехтиев. ФТТ, 10, 779, 1968.
- [19] О. М. Сорокин, В. А. Бланк. Опт. и спектр., сб. 4 «Спектроскопия твердого тела», 175, 1969.
- [20] О. М. Сорокин, С. П. Розов, В. А. Бланк. Опт.-мех. промышл. № 2, 29, 1968.
- [21] F. C. B r o w n et al. Phys. Rev., 2, 2126, 1970.

Поступило в Редакцию 16 мая 1972 г.