

РЕЗОНАНСНОЕ ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ГРАНУЛЯРНЫХ ПЛЕНКАХ ТЕЛЛУРА

Р. Б. Аль-Абделла, В. П. Костюк и И. Н. Шкляревский

Происходящее при вакуумном отжиге превращение сплошной пленки теллура в гранулярную приводит к исчезновению полосы поглощения, лежащей при $\lambda \approx 600$ нм и обусловленной межзонными переходами. Одновременно в УФ области спектра возникает резонансная полоса поглощения, отсутствующая в сплошных пленках.

В работе [1] исследовались оптические свойства гранулярных пленок Те в области длин волн $\lambda = 400-1000$ нм. Пленки толщиной $t > 90$ Å, при которой гранулы начинают сливаться, обнаруживают лежащую при $\lambda \approx 600$ нм полосу поглощения, связанную с межзонными переходами. У состоящих из изолированных гранул более тонких пленок эта полоса исчезает. Такое «исчезновение» полосы поглощения, связанной с межзонными переходами, в случае разобренных гранул кажется удивительным. У аналогичных пленок благородных металлов связанное с межзонными переходами поглощение сохраняется, накладываясь на резонансную полосу [2, 3]. Это и побудило нас вернуться к исследованию оптических свойств гранулярных пленок Те, расширив спектральный диапазон измерений.

Техника эксперимента

Для того чтобы получить гранулярные пленки Те с небольшим фактором заполнения, мы несколько изменили технологию приготовления образцов по сравнению с [1]. Пленки Те толщиной $t \approx 100-200$ Å осаждались в вакууме $\sim 5 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. на 6 кварцевых подложках размером 1.5×3.0 см, находящихся при комнатной температуре. Расстояние испаритель—подложка составляло 25 см.

Как показали электронно-микроскопические исследования, у таких пленок с ростом t губчатая структура переходит в сплошную. Гранулы же образуются при последующем отжиге. Мы увеличили по сравнению с [1] температуру отжига до 150° , а время отжига — до двух часов. Нагретая в вакууме до такой температуры пленка Те полностью реиспаряется. Для избежания этого образцы во время отжига плотно прикрывались чистой стеклянной пластинкой. Часть Те, реиспаряясь, осаждалась на пластинку, из остального же теллура образовывались гранулы на кварцевой подложке.

Далее образцы выдерживались в вакууме при комнатной температуре 20—30 ч, после чего проводились измерения коэффициентов отражения R и пропускания T на спектрофотометре СФ-4. Из полученной при одновременном испарении и отжиге партии отбирались 3—4 образца с одинаковыми коэффициентами пропускания T . Они были необходимы для измерения толщины и электронно-микроскопических исследований. Толщина пленок измерялась интерферометрическим методом. Так как серебро активно взаимодействует с теллуром, пленки Те алюминировались.

По измеренным значениям R , T и t пленок Те на ЭВМ по точным интерференционным формулам рассчитывались спектральные зависимости эффективных оптических постоянных n и k . Для пленок толщиной $t < 100 \text{ \AA}$ найденные по точным и приближенным [4, 5] формулам n и k совпадают. Электронно-микроскопические снимки делались обычным образом. Снятые электронограммы показали, что исследуемые нами гранулярные пленки Те, как и в [1], имеют кристаллическую структуру.

Результаты измерений

Прежде всего мы исследовали оптические свойства исходных пленок Те. На рис. 1 приведены частотные зависимости действительной ϵ_1 и мнимой ϵ_2 части диэлектрической постоянной для пленки с $t=230 \text{ \AA}$. Они хорошо совпадают с аналогичными величинами Ходжсона [6]. У более тонких пленок губчатой структуры пик поглощения, связанный с межзонными переходами [7], сохраняется. При этом оптические постоянные, естественно, изменяются.

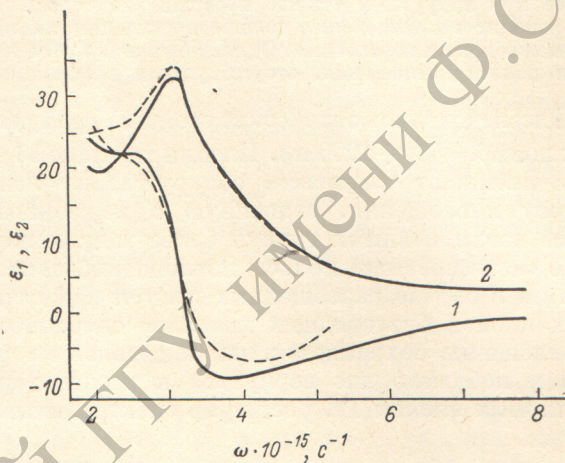


Рис. 1. Частотные зависимости ϵ_1 (1) и ϵ_2 (2) пленки теллура с $t=230 \text{ \AA}$. Штриховые линии — данные работы [6].

После отжига оптические свойства пленок Те резко изменяются. У пленок с $t < 100 \text{ \AA}$ упомянутый пик поглощения (рис. 1) исчезает, а в УФ области спектра, где исходные пленки были относительно прозрачны, возникает новый пик поглощения. Рис. 2 иллюстрирует сказанное. На нем приведены спектральные зависимости $\epsilon_2(\omega)$ гранулярных пленок с $t=70, 75, 85$ и $110 \text{ \AA}$. Соответствующие им электронно-микроскопические снимки представлены на рис. 3, а—г. При $t > 100\text{--}150 \text{ \AA}$, как показывают электронно-микроскопические снимки, отдельные гранулы начинают объединяться. В этом случае можно наблюдать оба пика поглощения с различным соотношением интенсивности. Начальная стадия появления низкочастотного пика видна на рис. 2, г для пленки с $t=110 \text{ \AA}$.

Положение в спектре низкочастотного пика поглощения не зависит от толщины и структуры пленки. Максимум же $\epsilon_2(\omega)$ обнаруженного нами пика поглощения с ростом толщины пленки смещается в низкочастотную область спектра (рис. 2), т. е. ведет себя так, как резонансный пик поглощения благородных металлов [2, 3]. Это позволяет предположить, что поглощение гранулярных пленок Те носит резонансный характер. Но в этом случае свойства резонансного поглощения благородных металлов должны проявляться и у гранулярных пленок Те.

На рис. 2 (кривые 2) приведены частотные зависимости $\epsilon_2(\omega)$ залитых иммерсионной жидкостью с $\epsilon_0=2.2$ гранулярных пленок Те. Как и в слу-

чае Ag и Au [8, 9], увеличение диэлектрической постоянной ϵ_0 среды, окружающей гранулы, ведет к смещению полосы поглощения в низкочастотную область спектра и к существенному увеличению ϵ_2 .

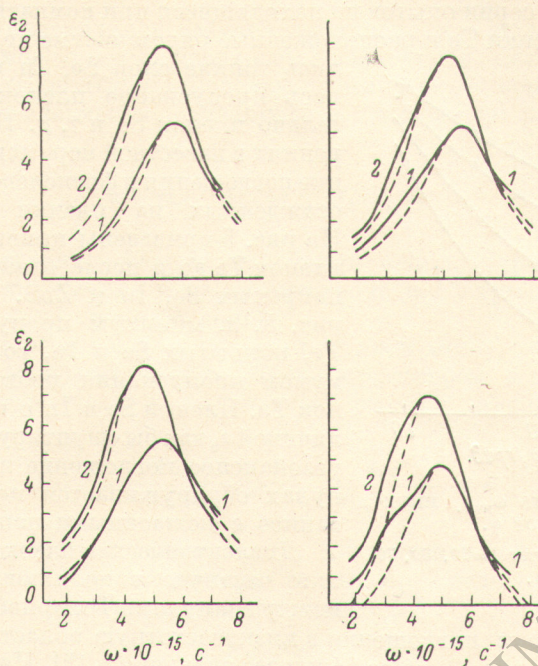


Рис. 2. Частотные зависимости ϵ_2 незалитых (1) и залитых иммерсионной жидкостью (2) гранулярных пленок Те.

Штриховые кривые — расчет по формуле (8). а, б, в, г — соответствуют t —70, 75, 85 и 110 Å.

В [10–12] показано, что при наклонном падении света резонансная полоса поглощения Cu, Ag и Au расщепляется на две составляющие. Положение в спектре минимума пропускания T , s -компоненты не зависит от угла

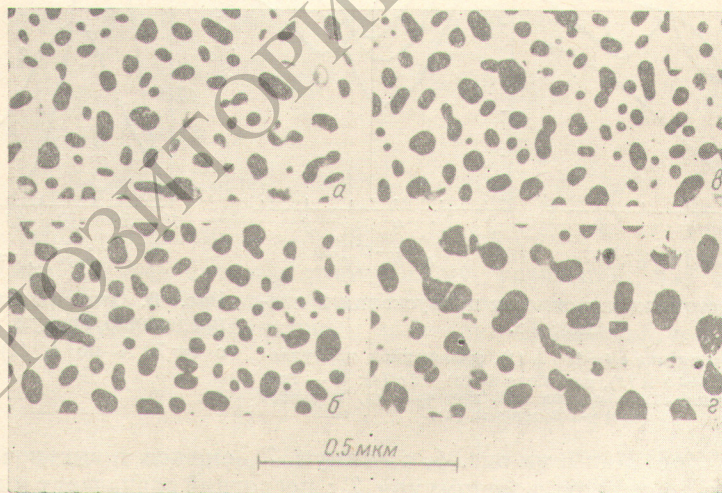


Рис. 3.

падающего, минимум же пропускания T_p p -компоненты с ростом угла падения света φ на образец смещается в высокочастотную область спектра. В случае гранулярных пленок Те мы обнаружили такое же расщепление полос поглощения. На рис. 4 приведена зависимость $\omega_{\text{мин}}$ минимума T_p от φ

для залитых иммерсионной жидкостью пленок Те толщиной 50—75 Å. С увеличением φ минимум T_p довольно сильно смещается в высокочастотную область спектра.

В следующей серии опытов на находящиеся при комнатной температуре гранулярные пленки Те и расположенные рядом чистые подложки осажда-

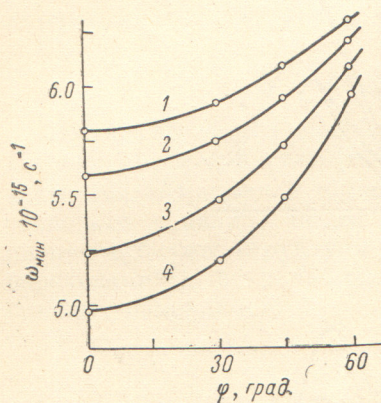


Рис. 4. Зависимость $\omega_{\min}$ минимума T_p от φ .
1, 2, 3, 4 соответствуют $t=50, 60, 70$ и 75 Å.

лись тонкие слои Se, In и ZnS. Измерялось пропускание пленок Te-Se относительно пленок Se и т. д. При таких измерениях в известной мере исключалось влияние поглощения и френелевского отражения осажденных на пленки Те покрытий. На рис. 5 приведены кривые пропускания пленок Те до и после отжига и пленок Те, покрытых Se, In и ZnS. Как следует из рис. 5, а, минимум пропускания пленок Те, покрытых Se и In, совпадает с минимумом пропускания неотожженных пленок Те. Пленки Se и In с комплексной величиной ϵ_0 как бы «шунтируют» гранулы Те, резонансное поглощение исчезает и в гранулах обнаруживается поглощение, связанное с межзонными переходами.

Диэлектрическая пленка ZnS, полностью или частично заполнившая промежутки между гранулами Те, приводит к смещению

резонансной полосы поглощения в низкочастотную область спектра, более сильному, чем на рис. 2, из-за большего значения ϵ_0 [9]. На рис. 5, б приведены частотные зависимости пропускания T_p и T_s при $\varphi=60^\circ$ пленок Те,

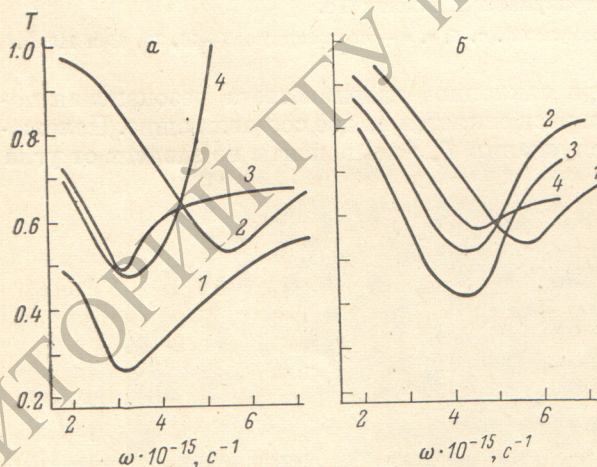


Рис. 5. Частотные зависимости пропускания T пленок Те.

а — исходная пленка с $t=100$ Å (1), отожженная гранулярная пленка с $t=85$ Å (2), покрытая Se (3) и In (4); б — гранулярная пленка (1), покрытая ZnS при $\varphi=0$ (2) и $\varphi=60^\circ$ s- (3) и p-компонента (4).

покрытых ZnS. Как и на рис. 4, минимум T_p смещен в высокочастотную область по сравнению с минимумом T_s ; последний совпадает с минимумом T при $\varphi=0$.

Как следует из рис. 3, гранулы Те имеют форму вытянутых лепешек, ширина l_1 и длина l_2 которых значительно больше t пленки. На рис. 6 приведено относительное распределение гранул по этим размерам для пленки с $t=70$ Å. Максимальные значения l_1 и l_2 превышают t соответственно в ~ 5 и ~ 7 раз. В этом случае значения факторов заполнения q можно определить как удельные площади гранул.

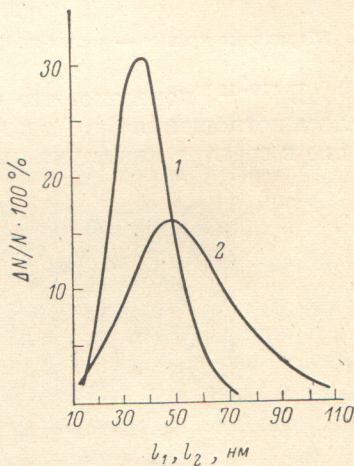


Рис. 6. Относительное распределение гранул пленки Те с $t=70$ Å по l_1 (1) и l_2 (2).

Теоретическое обоснование возникновения резонансного поглощения в гранулярных пленках теллура

Пусть в полупроводнике имеется изолированная полоса поглощения, обусловленная межзонными переходами электронов. Согласно Лорентцу, ее можно описать, пользуясь моделью классического осциллятора. Уравнение движения электрона, связанного с положением равновесия, записывается [13]

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_{0m}^2 x = \frac{e}{m} E_0 \exp i\omega t, \quad (1)$$

где ω_{0m} — собственная частота колебаний осциллятора, γ — декремент затухания, e и m — заряд и масса электрона и $E_0 \exp i\omega t$ — действующее на осциллятор поле световой волны.

Рассмотрим теперь тонкую пленку полупроводника, образованную изолированными сферическими гранулами, с фактором заполнения q . Для отдельной гранулы поле $E_0 \exp i\omega t$ в (1) следует заменить эффективным полем [14, 2]

$$E e^{i\omega t} = \frac{3\varepsilon_0}{\varepsilon_{1m} + 2\varepsilon_0} E_0 e^{i\omega t} - \frac{4\pi P}{\varepsilon_{1m} + 2\varepsilon_0} + E_d, \quad (2)$$

где ε_0 и ε_{1m} — действительные части диэлектрической постоянной вне и внутри гранулы, P — поляризация среды, E_d — поле, создаваемое остальными гранулами — диполями плоского коллоида.

$$P = Nex, \quad (3)$$

где N — концентрация электронов.

$$E_d = \frac{4\pi Nex}{3\bar{\varepsilon}} \left(\frac{a_0}{a} \right)^3 \sum_{m,n} \frac{2m^2 - n^2}{(m^2 + n^2)^{5/2}} = 4\pi Nex A, \quad (4)$$

где $\bar{\varepsilon} = q\varepsilon_{1m} + (1-q)\varepsilon_0$, a_0 и a — радиус гранулы и расстояние между центрами соседних гранул, m и n — целые числа. В плоском коллоиде одинаковые гранулы расположены упорядоченно: $a = a_x = a_y$.

Подставляя (3) и (4) в (2), а затем в (1), получим

$$\ddot{x} + \gamma \dot{x} + \omega_{0g}^2 x = k \frac{e}{m} E_0 \exp i\omega t, \quad (5)$$

где $k = 3\varepsilon_0(\varepsilon_{1m} + 2\varepsilon_0)^{-1}$ и

$$\omega_{0g}^2 = \omega_{0m}^2 + \omega_p^2 (\varepsilon_{1m} + 2\varepsilon_0)^{-1} - \omega_p^2 A = \omega_{0m}^2 + \omega_0^2 - \omega'^2, \quad (6)$$

а $\omega_p^2 = 4\pi Ne^2/m$ — плазменная частота колебаний.

Уравнение (5) подобно соответствующему уравнению для колебаний электронного газа в гранулах благородных металлов [2]. Как и в [2], оно приводит к следующим эффективным значениям действительной

$$\varepsilon_1 = \bar{\varepsilon} + \frac{kq\omega_p^2 (\omega_{0g}^2 - \omega^2)}{(\omega_{0g}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (7)$$

и мнимой части диэлектрической постоянной

$$\varepsilon_2 = q\varepsilon_{2m} + \frac{kq\omega_p^2 \gamma \omega}{(\omega_{0g}^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}. \quad (8)$$

Включенные в (7) и (8) на основании аддитивности диэлектрической постоянной слагаемые $\bar{\varepsilon}$ и $q\varepsilon_{2m}$ учитывают вклад ε_0 окружающей гранулы среды и $\bar{\varepsilon}_m = \varepsilon_{1m} - i\varepsilon_{2m}$ полос поглощения полупроводника, лежащих в высокочастотной области спектра.

Таким образом, вместо связанной с межзонными переходами полосы поглощения с максимумом при ω_{0m} возникает резонансная полоса поглощения, частота максимума ω_{0q} которой определяется соотношением (6). Так как в (6) $\omega_0 > \omega'$, резонансная полоса локализуется в высокочастотной области спектра.

Д и с к у с с и я

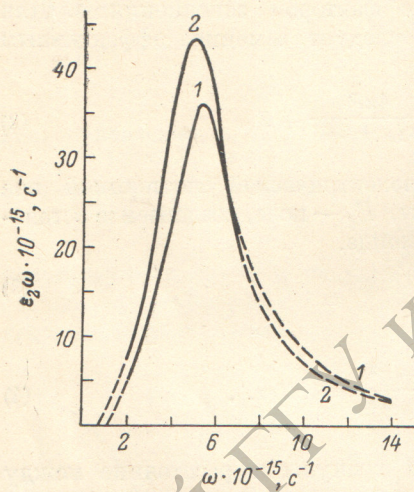
Уравнения (2)—(8) получены для идеализированного случая плоского коллоида, состоящего из упорядоченно расположенных одинаковых сферических гранул. При резко отличающихся от сферической формы гранулах величины k , ω_0 и ω' в этих уравнениях будут иметь другие значения. В оптическом поведении пленок могут возникнуть особенности, связанные с лепешкообразной формой гранул. Сопоставляя эксперимент и теорию, нужно иметь это в виду.

Прежде всего, изложенная теория объясняет появление лежащего в УФ области спектра резонансного поглощения света в гранулярных пленках Те. Как следует из описанных

выше экспериментов, это поглощение внешне подобно резонансному поглощению света свободными электронами в гранулярных пленках благородных металлов.

Остановимся на следующих особенностях резонансного поглощения света в пленках Те. В отличие от Cu, Ag и Au [2, 3] у пленок Те полуширина полосы поглощения в 3—4 раза больше. У пленок Cu и Au при любых размерах гранул на резонансную полосу накладывается квантовое поглощение, что приводит к отступлению контура $\varepsilon_2(\omega)$ от лорентцовского с высокочастотной стороны спектра. У пленок Те такое отступление наблюдается с низкочастотной стороны. Оно тем больше, чем больше размеры гранул, и резко возрастает при их слиянии — восстанавливается связанная с межзонными переходами полоса поглощения. Вторая полоса поглощения Те лежит в вакуумном ультрафиолете [6] и не искажает полосу резонансного поглощения.

Рис. 7. Частотная зависимость $\varepsilon_2 \omega$ исходной (1) и залитой жидкостью (2) пленки с $t=110 \text{ \AA}$.



Большая величина расщепления полосы поглощения (рис. 4), возникающая при наклонном падении света, не может быть объяснена только тем, что для p -компоненты при $\varphi \rightarrow 90^\circ$ $\omega' \rightarrow 0$. По-видимому, в дополнение к изложенному в [10] механизму на расщепление влияет и форма гранул, приводящая к анизотропии.

На рис. 2 штриховые кривые построены по (8) без учета слагаемого $q\varepsilon_{2m}$. Теоретические кривые привязывались к экспериментальным в точках $\omega = \omega_{0q}$, где

$$kq\omega_p^2 = \varepsilon_2(\omega_{0q}) \gamma \omega_{0q}. \quad (9)$$

Величина γ бралась по высокочастотной части контура, частота ω_{0q} находилась обычным образом [3, 9], $\varepsilon_2(\omega_{0q})$ — значение ε_2 при $\omega = \omega_{0q}$.

По известному правилу сумм [15] Ходжсон [6] рассчитал силу осцилляторов f лежащей у $\lambda \approx 600 \text{ нм}$ полосы поглощения Те. Оказалось, что из шести валентных электронов в колебаниях участвуют 1.8, т. е. $f=0.3$. Применение правила сумм к гранулярной пленке дает

$$\int_0^\infty \varepsilon_2(\omega) \omega d\omega = \frac{\pi}{2} \omega_p^2 f q. \quad (10)$$

По сравнению с массивным веществом в (10) введен в качестве множителя фактор заполнения q . Левые части (10) могут быть найдены графически по измеренным значениям ε_2 . На рис. 7 приведена частотная зависимость $\varepsilon_2 \omega$ исходной и залитой жидкостью пленки с $t=110$ Å. Лежащие вне области измерений части кривых найдены путем экстраполяции [6].

Номер образца	t , Å	q	f	$f_{\text{ж}}$	$f_{\text{ж}}/f$
1	70	0.24	0.64	0.80	1.27
2	75	0.23	0.62	0.78	1.26
3	85	0.29	0.66	0.78	1.18
4	110	0.27	0.66	0.76	1.15

Как следует из рис. 7, площадь залитой жидкостью пленки, ограниченная кривой $\varepsilon_2 \omega$ и осью абсцисс, больше исходной, т. е. с ростом ε_0 сила осцилляторов растет. Зная q и $\omega_p \approx 2.4 \cdot 10^{16} \text{ с}^{-1}$ [6], можно рассчитать силы осцилляторов f и $f_{\text{ж}}$ исходных и залитых жидкостью пленок. Они приведены в таблице. Найденные нами f и $f_{\text{ж}}$ полосы резонансного поглощения гранулярных пленок Te в 2—2.5 раза больше, чем f полосы поглощения в [6], обусловленной межзонными переходами. Точность рассчитанных f зависит от точности определения q , она невысока. Отношение $f_{\text{ж}}/f$ не зависит от q и определяется более точно.

В заключение авторы выражают благодарность В. К. Милославскому и Р. Г. Яровой за полезную дискуссию.

Литература

- [1] И. Н. Шкляревский, А. И. Усоскин, В. П. Лебедев, Е. Н. Алексеев. *Опт. и спектр.*, **36**, 785, 1974.
- [2] И. Н. Шкляревский, П. Л. Пахомов, Т. И. Корнеева. *Опт. и спектр.*, **34**, 729, 1973.
- [3] И. Н. Шкляревский, А. И. Усоскин, П. Эсичке. *Опт. и спектр.*, **38**, 1006, 1975.
- [4] H. Wolter. *Zs. Physik*, **105**, 269, 1937.
- [5] И. Н. Шкляревский, О. И. Шкляревский. *Опт. и спектр.*, **27**, 654, 1969.
- [6] J. N. Hodgson. *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1737, 1962.
- [7] J. Stuke, H. Keller. *Phys. Stat. Sol.*, **7**, 189, 1964.
- [8] В. Н. Лебедева. *Опт. и спектр.*, **32**, 772, 1972.
- [9] И. Н. Шкляревский, Е. Аначкова, Г. С. Бляшенко. *Опт. и спектр.*, **43**, 723, 1977.
- [10] И. Н. Шкляревский, Г. С. Бляшенко. *Опт. и спектр.*, **44**, 545, 1978.
- [11] Г. С. Бляшенко, И. Н. Шкляревский. *Тез. докл. республ. конф.*, **13**. Ужгород, 1977.
- [12] V. V. Truong, G. D. Scott. *J. Opt. Soc. Am.*, **67**, 502, 1977.
- [13] А. В. Соколов. *Оптические свойства металлов*. ГИФМЛ, М., 1961.
- [14] Г. Фрёлих. *Теория диэлектриков*. ИЛ, М., 1960.
- [15] Б. Пайнс. *Элементарные возбуждения в твердых телах*. «Мир», М., 1965.

Поступило в Редакцию 12 сентября 1978 г.
В окончательной редакции 12 декабря 1979 г.