

О КОРРЕКТИРОВКЕ ФАЗЫ В АНАЛИЗЕ КРАМЕРСА—КРОНИГА

В. К. Зайцев и М. И. Федоров

Предложен метод коррекции фазы при обработке спектров отражения по дисперсионным соотношениям Крамерса—Кронига. Метод применен для получения спектров поглощения твердых растворов на основе силицида кобальта.

Использование соотношений Крамерса—Кронига [1] для вычисления спектральной зависимости коэффициента поглощения по измеренному спектру отражения нашло широкое применение в спектрофотометрии. Как известно, для определения коэффициента поглощения эти соотношения требуют знания коэффициента отражения во всем интервале частот от нуля до бесконечности. Обычно спектроскопические исследования проводятся в ограниченном интервале частот, где и проводится численное интегрирование по соотношению

$$\varphi(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \quad (1)$$

а неизвестные края спектра отражения приходится экстраполировать, что может привести к значительной ошибке при недостаточной точной экстраполяции. Существуют два метода уменьшения этой ошибки: первый — это отыскание все более точных экстраполирующих функций [2] и второй — введение коррекции в рассчитанный спектр поглощения [3-5] при использовании экстраполяции краев исследуемого спектра в виде, удобном для интегрирования. Первый метод хорош в случае, если диапазон частот, в котором измерен спектр отражения, простирается до нескольких десятков эВ, когда основные осцилляторы практически исчерпаны. Когда же диапазон частот достигает лишь нескольких единиц эВ, то обычно достаточно большое число сильных осцилляторов лежит за пределами измеренного участка спектра, и требуемая экстраполирующая функция является слишком сложной. В этом случае практически единственным путем является коррекция рассчитанного спектра поглощения. Как известно, непосредственно по спектру коэффициента отражения рассчитывается спектр фазы отражения [1], и по нему совместно со спектром коэффициента отражения вычисляется показатель поглощения k

$$k = \frac{2\sqrt{R} \sin \varphi}{1 + R - 2\sqrt{R} \cos \varphi}. \quad (2)$$

В дальнейшем мы будем говорить о коррекции именно фазы отражения. Если положить, что коэффициент отражения за пределами экспериментально измеренного диапазона частот является константой, то ошибка в определении фазы может быть выражена рядом

$$\Delta\varphi(\omega_0) = \sum_{i=0}^{\infty} \left[a_i \left(\frac{\omega_0}{\omega_k} \right)^{2i+1} + b_i \left(\frac{\omega_0}{\omega_0} \right)^{2i+1} \right], \quad (3)$$

где

$$\Delta\varphi(\omega_0) = -\frac{\omega_0}{\pi} \int_0^{\omega_H} \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_H)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega - \frac{\omega_0}{\pi} \int_{\omega_k}^{\infty} \frac{\ln R(\omega) - \ln R(\omega_k)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega, \quad (4)$$

причем первые коэффициенты ряда (3) a_0 и b_0 составляют приблизительно 75% от суммы оставшихся коэффициентов. Таким образом, даже введением коррекции по первым двум членам ряда ошибка может быть в значительной степени скомпенсирована.

Встает вопрос о методах определения коэффициента поглощения в отдельных точках спектра. Проще всего обстоит дело, когда в спектре поглощения есть области, где коэффициент поглощения можно получить из измерения пропускания. В большом числе веществ измерить прозрачность в диапазоне частот до нескольких эВ затруднительно, тем не менее часто в спектре отражения таких веществ существуют области, в которых спектр

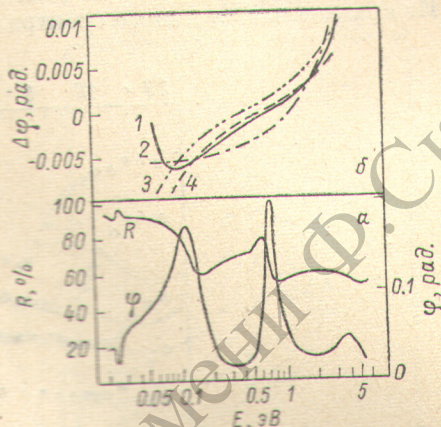


Рис. 1.

α — зависимость коэффициента отражения (R) и фазы (φ) от энергии для модельного спектра; β — спектры поправок к фазе, полученные из анализа Крамерса—Кронига: 1 — истинный спектр, 2 — аппроксимация спектра в виде $\Delta\varphi = a\omega + b$, 3, 4 — аппроксимация спектра в виде $\Delta\varphi = a\omega + b/\omega$ при различных положениях точек коррекции.

хорошо описывается на основе надежных модельных представлений. Например, в случае металлов, полуметаллов и сильно легированных полупроводников в низкочастотной области спектра часто наблюдается плазменный минимум отражения на свободных носителях. Спектр отражения в этой области хорошо описывается известными дисперсионными соотношениями. Из сравнения экспериментального спектра отражения и спектра, рассчитанного по дисперсионным соотношениям методом наименьших квадратов, можно вычислить коэффициент поглощения в этой области [6]. В результате мы получаем точку для коррекции спектра фазы. Аналогично обстоит дело, когда у образца в спектре отражения есть полоса остаточных лучей. Спектр поглощения в полосе остаточных лучей рассчитывается аналогично по дисперсионным соотношениям и также используется в качестве точки коррекции. Когда в спектре отражения нет областей, описываемых достаточно хорошо какой-либо моделью, а также для получения дополнительных точек коррекции, по-видимому, единственным методом получения оптических постоянных является эллипсометрия в отраженном свете. Поскольку достаточно определить коэффициент поглощения только на отдельных частотах, то можно использовать лазерный эллипсометр.

С целью уточнения влияния коррекции на спектр фазы по описанной выше методике был подвергнут анализу модельный спектр отражения (рис. 1, α), максимально приближенный к спектру CoSi.

Модельный спектр был рассчитан как сумма четырех классических осцилляторов с учетом вкладов от свободных носителей в области от 0.02 до 5.6 эВ по формулам

$$\sqrt{R} e^{i\varphi} = \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1}, \quad (5)$$

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\tau^{-1})} - \sum_j \frac{\rho_j}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\gamma_j\omega_j} \right). \quad (6)$$

При расчете принималось $\epsilon_{\infty} = 50$, $\omega_p = 1650 \text{ см}^{-1}$, $\tau = 10^{-14} \text{ с}$. Остальные параметры приведены в таблице. Анализ подвергалась часть спектра в области от 0.05 до 3.5 эВ. Точки коррекции брались при энергиях 0.149

j	$\rho_j, \text{см}^{-2}$	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	γ_j	j	$\rho_j, \text{см}^{-2}$	$\omega_j, \text{см}^{-1}$	γ_j
	1	$5.2 \cdot 10^4$	200		0.1	3	$1.08 \cdot 10^8$
2	$1.57 \cdot 10^7$	4800	0.2	4	$1.48 \cdot 10^8$	30000	0.6

и 1.95 эВ (кривые 2 и 4 на рис. 1, б) и при 0.091 и 3.32 эВ (кривая 3). Из сравнения модельного спектра и рассчитанного по Крамерсу—Кронигу

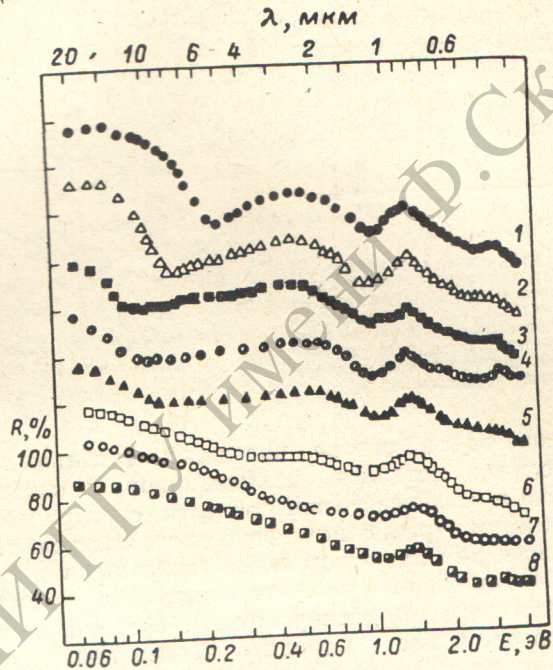


Рис. 2. Спектры отражения твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ и $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$.

1 — $x=0.07$, 2 — $x=0.05$, 3 — $x=0$, 4 — $y=0.1$, 5 — $y=0.03$, 6 — $y=0.15$, 7 — $y=0.5$, 8 — $y=1$. Шкала по оси ординат приведена для образца № 8, для всех остальных шкала последовательно смещена вверх на 20%.

была вычислена ошибка в фазе, вносимая при анализе Крамерса—Кронига (кривая 1 на рис. 1, б)

$$\Delta\varphi = \varphi_{\text{ист.}} - \varphi_{\text{Кр.-Кр.}}$$

Из рис. 1, б видно, что в области между точками коррекции к наименьшей ошибке приводит коррекция вида (кривые 3, 4) $\Delta\varphi(\omega) = a\omega + b/\omega$, в то время как линейная коррекция вносит заметное искажение в вид спектра в этой области.

Разработанная методика была применена для исследования энергетического спектра некоторых силицидов 3-d-переходных металлов, в частности CoSi и его твердых растворов с NiSi и FeSi [?]. CoSi является перспективным термоэлектрическим материалом, однако разработка путей и методов дальнейшего повышения термоэлектрической эффективности в настоящее время затруднена из-за отсутствия надежных данных об особенностях его зонной структуры, что привело к необходимости оптических исследований этого соединения. Исследованиями электрических свойств

установлено, что CoSi — типичный полуметалл с перекрывающимися зонами (энергия перекрытия составляет 0.02 эВ при 0° К), что обуславливает наличие высокой концентрации носителей тока при всех температурах ($\geq 2 \cdot 10^{20}$ см⁻³). Для определения параметров зоны проводимости CoSi исследованы оптические свойства твердых растворов CoSi с содержанием до 7 ат.% NiSi. Для определения параметров валентной и более глубоких зон были исследованы оптические свойства ряда твердых растворов системы CoSi—FeSi вплоть до FeSi. Анализ экспериментальных результатов проведен в модели жестких зон, т. е. предполагается, что в исследованных веществах структура энергетических зон не претерпевает существенных изменений, а все наблюдаемые эффекты связаны только с изменением концентрации носителей тока, и, следовательно, с положением уровня Ферми. На рис. 2 приведены спектры отражения этих твердых растворов, измеренные в диапазоне от 0.06 до 4 эВ. Видно, что на первых пяти спектрах наблюдается плазменный минимум, величина и положение которого закономерно смещаются с изменением концентрации носителей тока. Исследование спектров отражения вблизи плазменного минимума позволило получить низкочастотную точку для коррекции при анализе Кра-

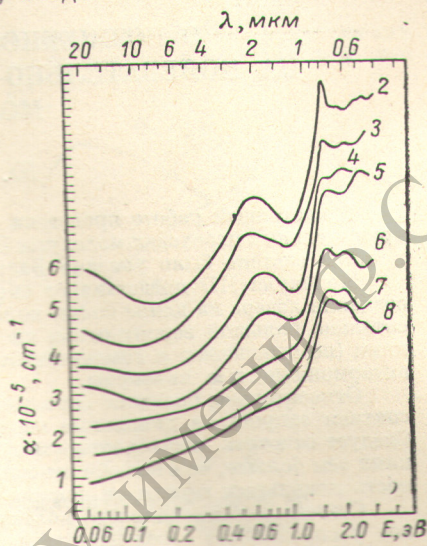


Рис. 3. Спектры поглощения твердых растворов $\text{Co}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Si}$ и $\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{Si}$.

Нумерация спектров та же, что и на рис. 2. Шкала по оси ординат приведена для образца № 8, для всех остальных шкала последовательно смещена вверх на $8 \cdot 10^4$ см⁻¹.

мера—Кронига [6]. Для исследования оптических свойств во всем диапазоне частот был применен анализ Крамерса—Кронига. Для получения второй точки коррекции коэффициент поглощения при $\lambda = 0.6328$ мкм был измерен на эллипсомере ЛЭФ-2. Спектры 6, 7, 8 анализировались с одной точкой коррекции при $\lambda = 0.6328$ мкм. На рис. 3 приведены рассчитанные таким образом спектры поглощения; нумерация спектров та же, что и на предыдущем рисунке.

Видно, что на верхних четырех спектрах наблюдается широкий пик поглощения, который проявляет слабую зависимость от положения уровня Ферми и присутствует только в тех образцах, где в зоне проводимости CoSi имеются электроны. По-видимому, этот пик соответствует переходам из зоны проводимости CoSi в вышележащую зону. Второй пик при 1.5 эВ наблюдается на всех спектрах. Это позволяет предположить, что этот пик соответствует переходам из валентной зоны FeSi в зону проводимости CoSi, тем более, что исследования электрических свойств показывают, что уровни Ферми CoSi и FeSi отстоят примерно на ту же энергию. Интерпретация других особенностей спектров поглощения пока затруднительна ввиду отсутствия расчетов зонной структуры CoSi и FeSi.

В заключение авторы приносят искреннюю благодарность М. И. Абаеву за помощь в проведении эллипсометрических измерений.

Литература

- [1] F. Jahoda. Phys. Rev., 107, 1261, 1957.
- [2] В. Б. Тульвинский, Н. И. Терентьев. Опт. и спектр., 28, 894, 1970.
- [3] В. К. Милославский. Опт. и спектр., 21, 343, 1966.
- [4] Л. И. Альперович. Метод дисперсионных соотношений. «Ирфон», Душанбе, 1973.
- [5] Г. С. Соловьева, В. С. Либов. В сб.: VII Уральская конференция по спектроскопии, вып. 3. Свердловск, 1971.
- [6] В. К. Зайцев, М. И. Федоров, В. И. Тарасов, А. Адилбеков. ФТТ, 19, 1707, 1977.
- [7] В. К. Зайцев, М. И. Федоров, В. И. Тарасов, Л. В. Прокофьева. Тр. III Междунар. конф. по узкозонным полупроводникам. Варшава, 1977.