

УДК 621.315.572

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ВАЛЕНТНЫХ И ОСТОВНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

О. А. Макаров, И. Г. Неизвестный, М. П. Силуков

Экспериментально установлено влияние электронов остовных уровней на плазменную частоту валентных электронов в полупроводниках.

Ранее [1, 2] мы сообщали об измерении плазменных частот валентных электронов в германии и кремнии.

Высокая плотность валентных электронов в полупроводниках приводит к тому, что частоты их коллективных возбуждений — плазменные колебания валентных электронов — лежат в ВУФ области спектра. В этой области спектра ($\hbar\omega \simeq 10\text{--}30$ эВ) отражательная способность полупроводников определяется коллективными свойствами валентных электронов, поскольку интенсивность переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости при энергиях кванта света выше 10 эВ становится незначительной. На этих частотах валентные электроны ведут себя как свободные, поскольку энергия связи валентных электронов с кристаллической решеткой существенно меньше, чем энергия плазменных колебаний. При этом оптические константы полупроводника в этой области энергий фотонов будут определяться, как для «газа свободных валентных электронов» с плазменной частотой

$$\omega_{pv}^2 = 4\pi N_v e^2 / m, \quad (1)$$

где N_v — плотность валентных электронов; e , m — заряд и масса свободного электрона. Однако это справедливо только в отсутствие электронов остовных уровней, расположенных близко по энергии. Согласно Филиппу и Эренрайху [3], взаимодействие валентных электронов с электронами остовных уровней приводит к увеличению плазменной частоты

$$\Omega_{pv}^2 = \omega_{pv}^2 + m^{-1} (e/\pi)^2 \int d^3k f_{vd}, \quad (2)$$

где f_{vd} — сила осциллятора для взаимодействия электронов валентной зоны с электронами остовных уровней. Вместе с этим положение наблюдаемого в спектрах отражения плазменного края Ω_{pv} зависит еще и от поляризуемости электронов остовных уровней

$$\Omega_{pv}^2 = \Omega_{pv}^{\prime 2} / (1 + \delta\epsilon_0), \quad (3)$$

где $\delta\epsilon_0$ — вклад электронов остовных уровней в поляризуемость. Таким образом, влияние электронов остовных уровней может привести к увеличению Ω_{pv} , если будет преобладать интегральный член в (2), или к уменьшению, если будет преобладать член $\delta\epsilon_0$ в (3).

Цель настоящей работы — исследовать влияние электронов остовных уровней на плазменную частоту валентных электронов. Для проведения эксперимента мы выбрали следующие полупроводники: кремний, германий и теллурид свинца. Они характеризуются различным энергетическим

положением остовных уровней. Так, в теллуриде свинца переходы с $5d$ -уровней свинца начинаются при $\hbar\omega = 18$ эВ, в германии переходы с $3d$ -уровней германия — при $\hbar\omega = 30$ эВ, а в кремнии переходы с $2p$ -уровней кремния — при $\hbar\omega$ более 100 эВ. Таким образом, можно было ожидать, что кремний относится к полупроводникам с хорошо изолированной валентной зоной, в то время как германий и теллурид свинца — к полупроводникам с близко расположенными уровнями остовных электронов, которые должны эффективно взаимодействовать с валентными электронами.

Значение плазменной частоты валентных электронов может быть получено из измерений спектра отражения полупроводника и вычисления на его основе функции $-\text{Im} \epsilon^{-1}(\omega)$, что и было сделано в [3]. Нами был предложен и реализован несколько улучшенный способ определения Ω_{pv} — по плазменному краю в спектрах отражения тонких полупроводниковых пленок [1, 2]. Кроме того, впервые была экспериментально установлена прозрачность полупроводников в ВУФ области спектра.

Пленки кремния, германия и теллурида свинца толщиной в несколько сотен ангстрем были выращены методом молекулярной эпитаксии на подложках из сапфира, арсенида галлия и фтористого бария соответственно. Спектры отражения, как и в [1, 2], получены на установке, использующей в качестве источника синхротронного излучения накопительное кольцо ВЭПП-2М [4].

На рис. 1, приведен спектр отражения пленки теллурида свинца. Он характеризуется наличием осциллирующей интерференционной части спектра при энергиях кванта $\hbar\omega \geq 20$ эВ, что обусловлено прозрачностью пленки за плазменным краем. Кругом выделена область, соответствующая одночастичным переходам с $5d$ -уровней свинца в зону проводимости. Эти переходы наблюдаются более отчетливо в спектрах массивных образцов, когда они не искажаются интерференционными явлениями. Спектры пленок германия и кремния имели аналогичный вид.

Определение значений плазменных частот из экспериментальных спектров производилось с помощью сравнения с теоретическим спектром отражения. В расчете использованы формулы Френеля для вычисления коэффициента отражения от полупроводниковой пленки, расположенной на полубесконечной подложке. Диэлектрическая функция пленки описывалась выражением

$$\epsilon(\hbar\omega) = 1 - [\hbar\Omega_{pv}/(\hbar\omega + i\hbar/\tau)]^2. \quad (4)$$

где τ — время релаксации плазменных колебаний. Значения параметров рассчитывались с помощью подгонки методом наименьших квадратов.

Параметры исследуемых образцов (в эВ)

	$\hbar\omega_{pv}$	$\hbar\Omega_{pv}$	$\hbar\Omega_{pv}$ [3]	$\hbar\Omega'_{pv}$
	1	2	3	4
PbTe	10.06	13.1	—	16.2
Ge	15.64	15.8	16.0	24.3
Si	16.59	16.8	16.4	16.59

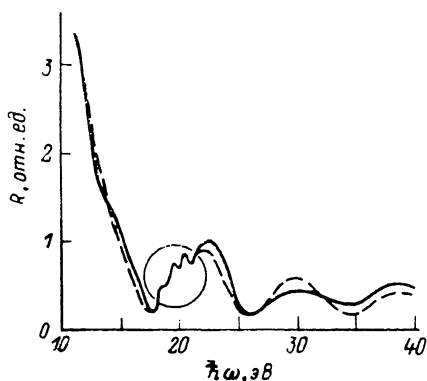


Рис. 1. Спектр отражения пленки теллурида свинца толщиной 54 нм, выращенной на подложке из фтористого бария.

Для сравнения с экспериментом были рассчитаны плазменные частоты «газа свободных электронов» с помощью выражения (1). Плотность валентных электронов определялась с помощью табличных данных. Рассчитанные значения $\hbar\omega_{pv}$ приведены в стб. 1 таблицы. В частности, для теллурида свинца были использованы значения плотности 8.16 г/см^3 и молекулярного веса 334.9 г/моль . Найденные нами значения энергий плазменных колебаний $\hbar\Omega_{pv}$ для исследованных образцов приведены в стб. 2 таблицы. Штрихом на рис. 1 показан расчетный спектр отражения, полученный при $\hbar\Omega_{pv}=13.1$ и $\hbar/\tau=2.76 \text{ эВ}$. В стб. 3 таблицы приведены значения $\hbar\Omega_{pv}$ для германия и кремния, определенные в [3] из измерений спектров отражения массивных образцов по максимуму функции $-\text{Im} \epsilon^{-1}(\omega)$. Значения Ω_{pv} и ω_{pv} для кремния и германия совпали с точностью лучше 2%. Это совпадение лежит в пределах ошибки определения Ω_{pv} по спектрам отражения тонких пленок. Для теллурида свинца влияние близко расположенного остоного уровня проявляется в значительном отличии $\hbar\Omega_{pv}=13.1 \text{ эВ}$ от $\hbar\omega_{pv}=10.06 \text{ эВ}$. Более детально влияние остоных уровней можно проследить, разделив два противоположных механизма их влияния на плазменную частоту Ω_{pv} . Для этого в стб. 4 таблицы приведены значения энергий плазменных колебаний $\hbar\Omega'_{pv}$, которые наблюдались бы в отсутствие эффектов экранировки, обусловленных вкладом электронов остоных уровней в поляризуемость, как это представлено в выражении (3).

Для расчета значений Ω'_{pv} необходимо воспользоваться правилами сумм, т. е. рассчитать эффективную плотность электронов — плотность валентных электронов, увеличенную за счет взаимодействия осцилляторов v -и d -зон

$$\frac{2\pi^2 N e^2}{m} n_{\text{эфф}} = \int_0^{\omega_0} \omega \epsilon_2(\omega) d\omega, \quad (5)$$

где N — плотность атомов вещества; ω_0 — предельная частота, при которой насыщается сумма сил осцилляторов для переходов из валентной зоны в зону проводимости. С другой стороны, Ω'_{pv} можно определить с помощью выражения (3), рассчитав вклад электронов остоных уровней в поляризуемость

$$\epsilon_{0 \text{ эфф}} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\omega_0} \omega^{-1} \epsilon_2(\omega) d\omega, \quad (6)$$

$\epsilon_{0 \text{ эфф}}$ — эффективная диэлектрическая проницаемость, возникающая за счет межзонных переходов. При $\omega_0 \rightarrow \infty$ величина $\epsilon_{0 \text{ эфф}}$ преобразуется к виду $\epsilon_{0 \text{ эфф}} = \epsilon_{0, v} + \delta\epsilon_0$, где член $\epsilon_{0, v}$ обусловлен валентными электронами, а $\delta\epsilon_0$ представляет собой вклад остоных электронов в низкочастотную диэлектрическую проницаемость.

Диэлектрическую проницаемость можно рассчитать с помощью анализа Крамеса—Кронига. С этой целью в диапазоне от 4 до 40 эВ были записаны спектры отражения массивных образцов, а для расширения пределов интегрирования в длинноволновую область привлекались литературные данные. На рис. 2, 3 приведены результаты вычисления $n_{\text{эфф}}$ и $\epsilon_{0 \text{ эфф}}$ для теллурида свинца. Зависимость $n_{\text{эфф}}(\hbar\omega)$ обнаруживает два отчетливых перегиба при 5 и 18 эВ. Оба они обусловлены особенностями в спектре отражения. Первый — переходами из Δ_6 валентной зоны в зону проводимости, второй — переходами $5d$ -электронов свинца в зону проводимости. Возрастание $n_{\text{эфф}}$ выше 5 электронов на атом при энергиях, меньших 18 эВ, связано, очевидно, с перемешиванием сил осцилляторов между валентной и d -зонами. Чтобы оценить величину Ω'_{pv} , необходимо из величины $n_{\text{эфф}}$ исключить вклад, обусловленный переходами $5d$ -электронов

свинца в зону проводимости. Поэтому была проведена экстраполяция зависимости $n_{эфф}(\hbar\omega)$ для энергий фотонов выше 18 эВ (штриховая линия на рис. 2). Эта часть зависимости испытывает насыщение при $\hbar\omega \approx 30$ эВ и выходит на величину $n_{эфф} \approx 13$, что позволяет определить значение $\hbar\Omega'_{pv} \approx 16.2$ эВ.

Зависимость $\epsilon_{0,эфф}$ выходит на насыщение уже при $\hbar\omega \approx 10$ эВ. Для определения $\delta\epsilon_0$ нужно из ϵ_∞ вычесть величину $\epsilon_{0,эфф}$ в насыщении. На рис. 3 эта величина около 35—36. Согласно работе [5], для теллурида свинца $\epsilon_\infty = 33$. Однако проведенные нами измерения ИК спектров отражения пленок теллурида свинца приводили к значению ϵ_∞ в интервале от 35 до 38. Поэтому для оценки вклада остовных уровней в поляризуемость теллурида свинца мы воспользовались соотношением (3) и получили $\delta\epsilon_0 \approx 0.24$.

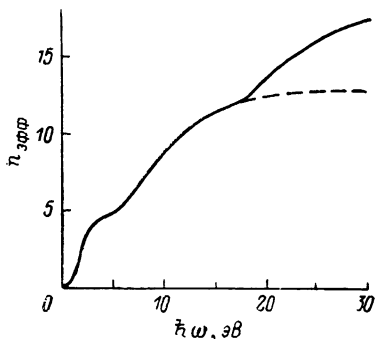


Рис. 2. Расчет эффективной плотности $n_{эфф}$ (электронов на атом) для РbТe.

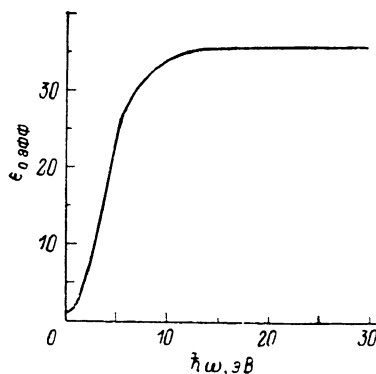


Рис. 3. Расчет эффективной диэлектрической проницаемости для РbТe.

Что касается германия, то для него, наоборот, оказалось затруднительным определить величину, которая соответствует насыщению зависимости $n_{эфф}(\hbar\omega)$. В то же время по зависимости $\epsilon_{0,эфф}(\hbar\omega)$ достаточно корректно определялась величина $\delta\epsilon_0 \approx 0.5$. Используя затем (3), можно было оценить для германия $\hbar\Omega'_{pv} \approx 24.3$ эВ и $n_{эфф} \approx 10$.

Для кремния зависимость $n_{эфф}(\hbar\omega)$ выходит на насыщение уже при $\hbar\omega \approx 20$ эВ на ожидаемое значение — 4 электрона на атом, а $\epsilon_{0,эфф}$ в насыщении соответствует значению ϵ_∞ . Это позволяет сделать вывод, что взаимодействием валентных электронов с остовными можно пренебречь, так же как и вкладом остовных электронов в поляризуемость. Следовательно, для кремния $\Omega'_{pv} = \omega_{pv}$ и $\delta\epsilon_0 = 0$.

На основании полученных экспериментальных данных и теоретических представлений, развитых Филиппом и Эренрайхом, можно проанализировать влияние электронов остовных уровней на плазменную частоту валентных электронов. Так, для кремния, где ближайший остовный уровень $2p$ -электронов отстоит от потолка валентной зоны на величину более 100 эВ, электроны остовных уровней не вносят сколько-нибудь заметного вклада в поляризуемость и их взаимодействием с электронами валентной зоны практически можно пренебречь. В германии ближайший остовный уровень $3d$ -электронов расположен на расстоянии около 30 эВ от потолка валентной зоны. Несмотря на то что экспериментально измеренное значение плазменной частоты валентных электронов Ω_{pv} хорошо соответствует рассчитанной плазменной частоте ω_{pv} для «газа свободных электронов», влияние электронов остовных уровней обнаруживается при вычислении сумм (5), (6). Взаимодействие валентных электронов с электронами остовных уровней приводит к тому, что величина $n_{эфф}(\hbar\omega)$ уже

при $\hbar\omega \simeq 11.3$ эВ становится больше четырех. Однако экранирующее действие электронов остовных уровней вследствие их вклада в поляризуемость практически компенсирует их вклад в $n_{эфф}$. В теллуриде свинца ближайший остовный уровень $5d$ -электронов свинца расположен на расстоянии около 18 эВ от потолка валентной зоны. Взаимодействие валентных электронов с электронами остовного $5d$ -уровня свинца проявляется в заметном отличии плазменной частоты валентных электронов $\hbar\Omega_{pv} = 13.1$ эВ от рассчитанной частоты $\hbar\omega_{pv} = 10.06$ эВ для «газа свободных электронов». Меньший вклад остовных электронов в поляризуемость по сравнению с германием, по-видимому, связан с тем, что только половина узлов кристаллической решетки теллурида свинца принадлежит атомам свинца, которые обуславливают основной вклад в поляризуемость.

В заключение авторы выражают благодарность Е. С. Глускину и персоналу комплекса ВЭПП-2 Института ядерной физики СО АН за предоставленные возможности для проведения экспериментов.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Макаров О. А., Неизвестный И. Г., Синюков М. П. // Письма в ЖЭТФ. 1983. Т. 37. № 10. С. 476—479.
- [2] Bizyaev S. L., Makarov O. A., Sinyukov M. P. // Nucl. Instr. and Methods. 1987. V. A261. P. 126—127.
- [3] Филипп Х., Эренрайх Х. // Оптические свойства полупроводников. М.: Мир, 1970. С. 103—135.
- [4] Makarov O. A., Sinyukov M. P., Gluskin E. S., Zakharov V. M. // Nucl. Instr. and Methods. 1983. V. 208. P. 419—421.
- [5] Lowney J. R., Senturia S. D. // J. Appl. Phys. 1976. V. 47. N 5. P. 1771—1774.

Институт физики полупроводников
СО АН СССР
Новосибирск

Поступило в Редакцию
13 апреля 1989 г.