

Pokročilé disperzní modely v optice tenkých vrstev

Lekce 5: Disperzní model amorfních pevných látek – aplikace na a-Si:H

Daniel Franta

Ústav fyzikální elektroniky, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

jaro 2014

Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Základní charakteristiky modelu

- Model je kompletně popsáný v Thin Solid Films.^{1 2}
- Model je analytický, respektive je založen na implementaci speciálních funkcí (Dawsonův integrál, Exponenciální integrál).
- Hustota materiálu (density parameter N_a) je fitovací parametr.
- V implementaci není použito rozdělení na interní a materiálové parametry (v budoucnu dojde ke změně).
- Jako materiálové parametry lze považovat N_a a f_H .

¹D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, D. Chvostová, Application of Sum Rule to the Dispersion Model of Hydrogenated Amorphous Silicon, Thin Solid Films 539 (2013) 233–244

²D. Franta, D. Nečas, L. Zajíčková, I. Ohlídal, J. Stuchlík, Advanced modeling for optical characterization of amorphous hydrogenated silicon films, Thin Solid Films 541 (2013) 12–16

Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo**
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přečody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Sumační pravidlo

Síla přechodů pocházející od elektronů

$$N_e = (Z_{\text{Si}}f_{\text{Si}} + Z_{\text{H}}f_{\text{H}})N_a \quad \text{kde} \quad f_{\text{Si}} = 1 - f_{\text{H}}$$

Síla přechodů pocházející od Si a H jader

$$N_{\text{Si}} = \frac{Z_{\text{Si}}^2 m_e}{A_{\text{Si}} u - Z_{\text{Si}} m_e} f_{\text{Si}} N_a$$

$$N_{\text{H}} = \frac{Z_{\text{H}}^2 m_e}{A_{\text{H}} u - Z_{\text{H}} m_e} f_{\text{H}} N_a$$

Celková síla přechodu

$$N = N_e + N_{\text{Si}} + N_{\text{H}}$$

Fononová absorpce

$$N_p = \alpha_p N_{\text{H}}, \quad N_{\text{TO}} = \alpha_{\text{TO}} N_{\text{Si}}$$

Excitace core elektronů

$$N_{\text{K}} = n_{\text{K}} f_{\text{Si}} N_a, \quad N_{\text{L}} = n_{\text{L}} f_{\text{Si}} N_a$$

Sumační pravidlo

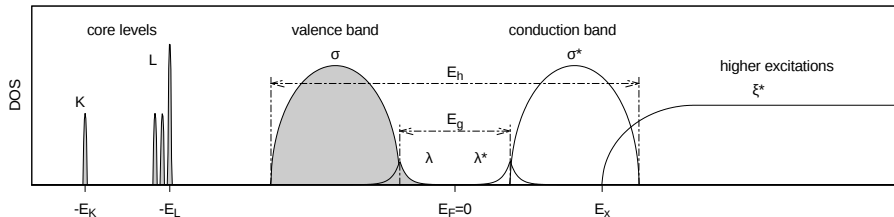
Síla valenčních elektronů

$$N_{ve} = N - N_K - N_L - N_{TO} - \sum_p N_p$$

Rozdělení valenčních elektronů

$$N_x = \alpha_x N_{ve}, \quad N_{lok} = \alpha_{lok} N_{ve}, \quad N_{ut} = \alpha_{ut} N_{ve}$$

$$N_{vc} = N_{ve} - N_x - N_{lok} - N_{ut}$$



Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce**
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Fononová absorpce

Normalizovaná dielektrická funkce odpovídající jednomu fononovému píku je tedy popsána následovně:

$$\varepsilon_{i,p}^0 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}B_p E_p} \left[\exp\left(-\frac{(E - E_p)^2}{2B_p^2}\right) - \exp\left(-\frac{(E + E_p)^2}{2B_p^2}\right) \right],$$

$$\varepsilon_{r,p}^0(E) = \frac{-\sqrt{2}}{\pi B_p E_p} \left[D\left(\frac{E - E_p}{\sqrt{2}B_p}\right) - D\left(\frac{E + E_p}{\sqrt{2}B_p}\right) \right],$$

kde $D(x)$ je Dawsonův integrál definovaný jako:

$$D(x) = \exp(-x^2) \int_0^x \exp(t^2) dt.$$

Dawsonův integrál lze v počítači efektivně implementovat jako funkce počítaná pomocí polynomů s libovolnou přesností (ostatně většina běžných funkcí je takto implementována) a potom tyto vztahy jsou co se týká efektivity výpočtu ekvivalentní analytickému vyjádření tlumeného harmonického oscilátoru a plně Loretzovy oscilátory nahrazují.

Fononová absorpce

Hodnoty parametrů popisující fononovou absorpci v a-Si:H.

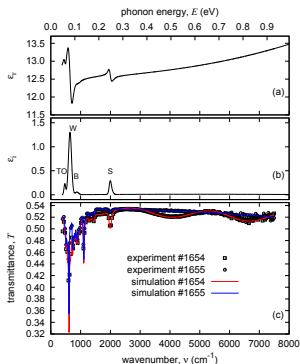
peak p	ν_p (cm ⁻¹)	β_p (cm ⁻¹)	α_p
S1	1996.6	87.8	0.114
S2	2073.6	87.8	0.019
S3	2120 [†]	87.8	0
B2	890 [†]	121.0	0.0092
B3	850 [†]	121.0	0.0050
W	644.1	121.0	0.234
R	590 [†]	121.0	0
TO	470 [†]	63.9	0.00028

[†] fixované hodnoty

Efektivní náboje vodíkových a křemíkových jader mají tedy hodnoty:

$$\alpha_H = 0.381 \quad \Rightarrow \quad e_H^* = \sqrt{\alpha_H} e = 0.617 e, \quad e_{Si}^* = 14\sqrt{\alpha_{TO}} e = 0.23 e.$$

$$E_p = hc\nu_p, \quad B_p = \frac{hc}{2\sqrt{2\ln 2}}\beta_p \text{ (FWHM)}$$



Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů**
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Excitace core elektronů

Normalizovaná dielektrická funkce odpovídající excitaci $\zeta = K, L$ elektronu:

$$\varepsilon_{i,\zeta}^0(E) = \frac{E_\zeta}{E^3} \Pi_{E_\zeta, \infty}(|E|),$$

$$\varepsilon_{r,\zeta}^0(E) = \frac{1}{\pi E^3} \left[E_\zeta \ln \left| \frac{E_\zeta + E}{E_\zeta - E} \right| - 2E \right],$$

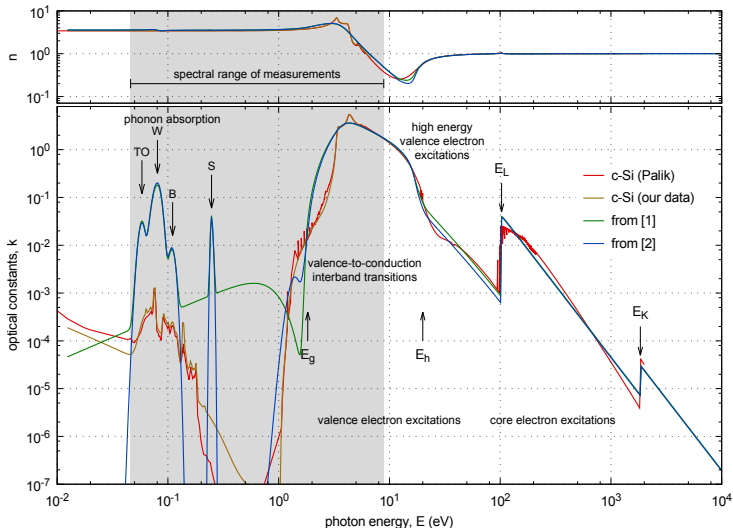
kde $E_\zeta = E_K + E_g/2$ nebo $E_\zeta = E_L + E_g/2$.

Všechny parametry byly fixované, takže výsledná funkce závisela jen na N_a a f_H a navíc ji v UV-VIS lze nahradit reálnou konstantou:

$$\varepsilon_\zeta^0(E) \approx \varepsilon_\zeta^0(0) = \frac{2}{3\pi E_\zeta^2}.$$

$$\begin{array}{lll} E_K = 1842 \text{ eV} & n_K = 1.55 & \varepsilon_K(0) = 1.2 \times 10^{-5} \\ E_L = 103 \text{ eV} & n_L = 8.33 & \varepsilon_L(0) = 0.0204 \end{array}$$

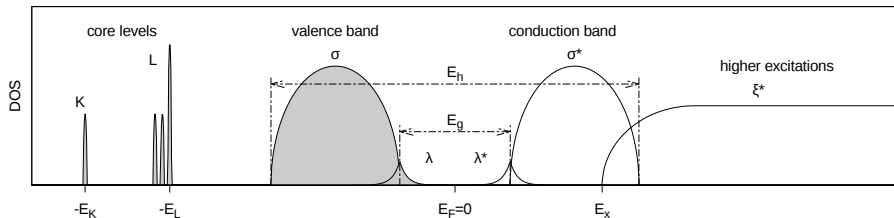
Excitace core elektronů



Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů**
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Excitace valenčních elektronů



Absorpce na lokalizovaných stavech

$$\lambda \rightarrow \lambda^*$$

Urbachův chvost (tail)

$$\lambda \rightarrow \sigma^* \quad \text{a} \quad \sigma \rightarrow \lambda^*$$

Excitace do vyšších energiových stavů

$$\sigma + \lambda \rightarrow \xi^*$$

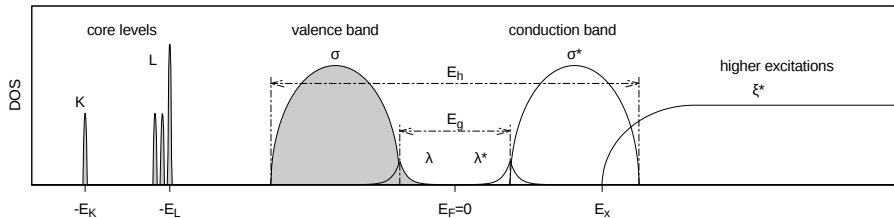
Přechody z valenčního do vodivostního pásu

$$\sigma \rightarrow \sigma^*$$

Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech**
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přečody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Absorpce na lokalizovaných stavech



Nelze počítat jako korelaci λ a λ^2 jak se většinou postupuje:

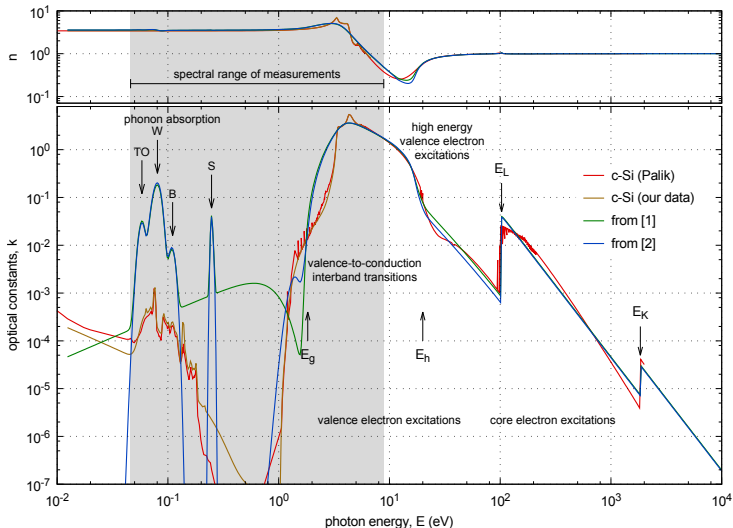
$$\varepsilon_{i,vc}(E) \propto \frac{|P_{vc}|^2 \mathcal{J}_{vc}(E)}{E^2},$$

kde $\mathcal{J}_{vc}(E)$ je JDOS (sdružená hustota stavů) vypočtená z hustot stavů (DOS), t.j. $\mathcal{N}_v(S)$ a $\mathcal{N}_c(S)$:

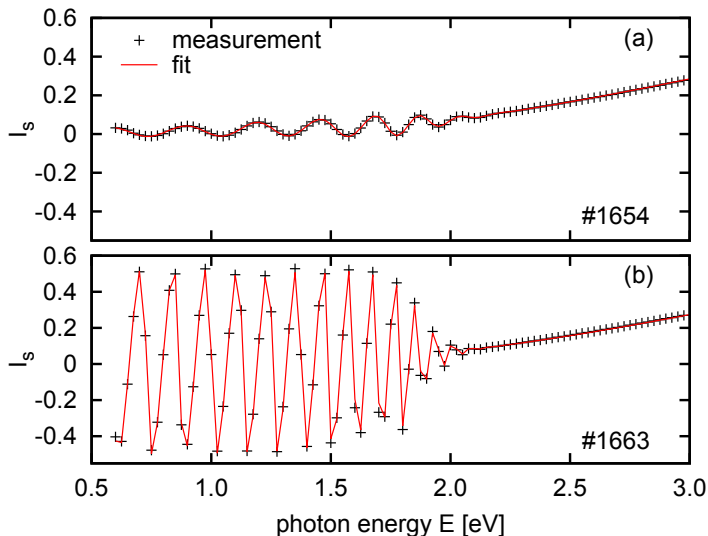
$$\mathcal{J}_{vc}(E) = \int_{-\infty}^{\infty} \mathcal{N}_v(S) \mathcal{N}_c(S + E) dS.$$

Předpokládáme gaussovský tvar ε_i^0 s parametry α_{lok} , E_{lok} a B_{lok} .

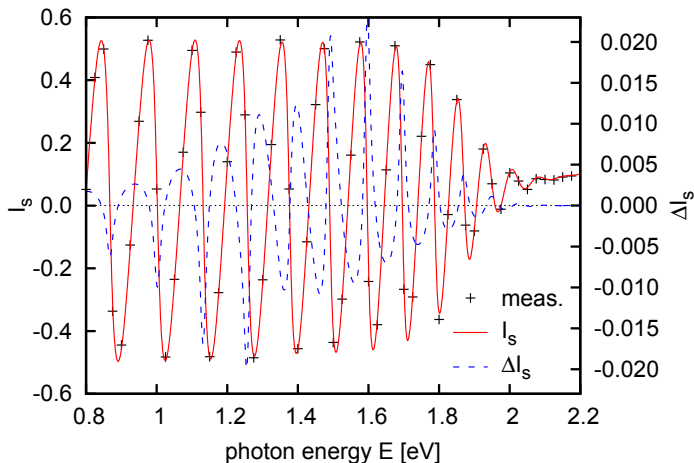
Absorpce na lokalizovaných stavech



Absorpce na lokalizovaných stavech

Vliv $\lambda \rightarrow \lambda^*$ na interference

Absorpce na lokalizovaných stavech

Vliv $\lambda \rightarrow \lambda^*$ na interference

$$\alpha_{\text{lok}} = (17.1 \pm 0.9) \times 10^{-6} \quad E_{\text{lok}} = 1.393 \pm 0.005 \text{ eV} \quad B_{\text{lok}} = 0.134 \pm 0.007 \text{ eV}$$

Absorpce na lokalizovaných stavech

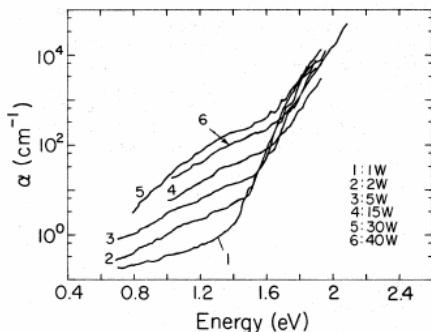
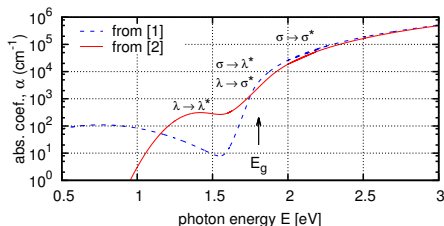
Vliv $\lambda \rightarrow \lambda^*$ na interference

FIG. 1. Absorption coefficient vs energy for undoped α -Si:H for various rf powers, substrate temperature $T_s = 230^\circ\text{C}$.

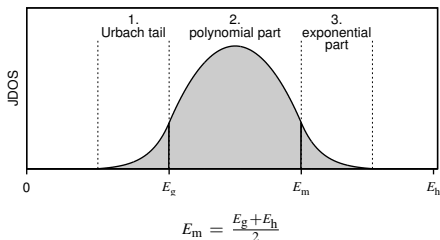
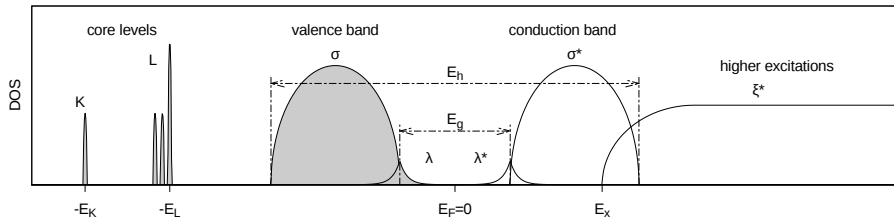
Srovnání s PDS (photothermal deflection spectroscopy).³

³W. B. Jackson, N. M. Amer, Direct measurement of gap-state absorption in hydrogenated silicon by photothermal deflection spectroscopy, Phys. Rev. B 25 (8) (1982) 5559–5562

Obsah

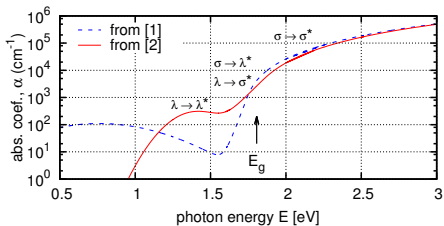
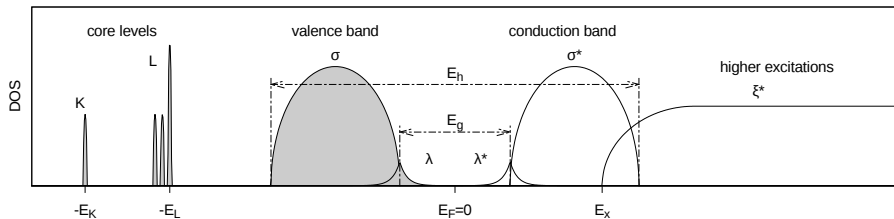
- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost**
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Urbachův chvost



$$\begin{aligned} \varepsilon_{i,u}^0(E) = & \frac{\text{sgn}(E)}{C_N E^2} \left\{ \exp\left(\frac{|E| - E_g}{E_u}\right) \Pi_{E_g/2, E_g}(|E|) \right. \\ & + \left[1 + \frac{E_m - E_g}{4E_u} - \frac{(2|E| - E_m - E_g)^2}{4E_u(E_m - E_g)} \right] \Pi_{E_g, E_m}(|E|) \\ & + \exp\left(\frac{E_m - |E|}{E_u}\right) \Pi_{E_m, E_m + E_g/2}(|E|) \\ & \left. - \exp\left(-\frac{E_g}{2E_u}\right) \Pi_{E_g/2, E_m + E_g/2}(|E|) \right\}, \end{aligned}$$

Urbachův chvost

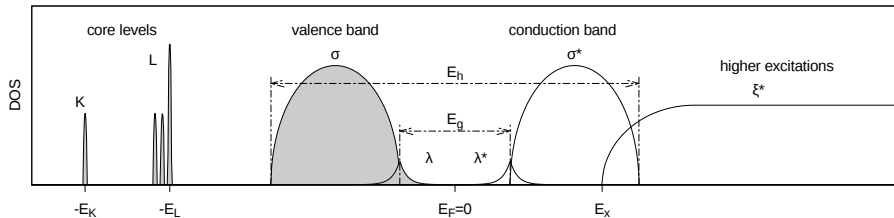


	α_u	E_u (eV)
[1]	0.035	0.029
[2]	0.045	0.0749

Obsah

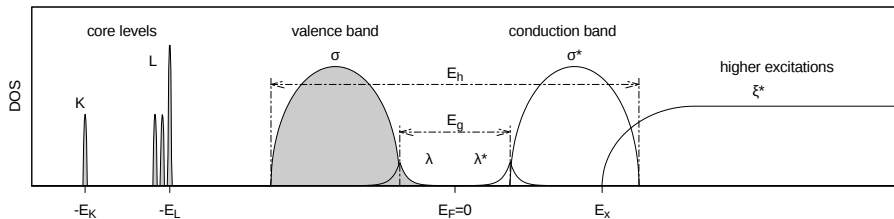
- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů**
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí

Excitace valenčních elektronů do vyšších energetických stavů



- Modelováno tak, aby příspěvek začínal pozvolně (žádné skoky).
- Z předpokladu, že 'pásky' jsou parabolické vyplývá, že korelace dvou odmocninových závislostí dá kvadratickou závislost (Tauc) $F(E) \sim E^2$ na začátku příspěvku.
- Klasická limita pro velké E , t.j. $F(E) \sim 1/E^3$.
- $E_x = 8 \text{ eV}$.

Excitace valenčních elektronů do vyšších energetických stavů



$$\varepsilon_{i,vx}^0(E) = \frac{F_{vx}^0(E)}{E} = \frac{3E_\xi(|E| - E_\xi)^2}{E^5} \Pi_{E_\xi, \infty}(|E|),$$

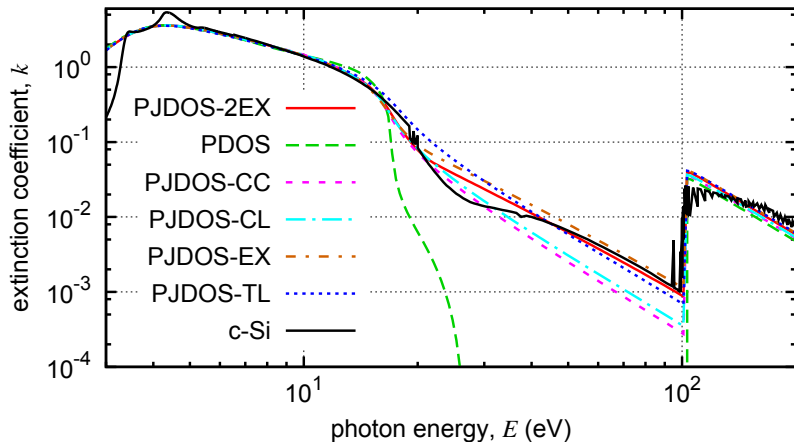
kde $E_\xi = E_g/2 + E_x$

$$\varepsilon_{r,vx}^0(E) = \frac{3E_\xi}{\pi E^2} \left[a(E) \ln \left| 1 - \frac{E}{E_\xi} \right| + b(E) \ln \left| 1 + \frac{E}{E_\xi} \right| - \frac{2}{3E_\xi} - \frac{2E_\xi}{E^2} \right],$$

$$a(E) = -\frac{(E_\xi - E)^2}{E^3}, \quad b(E) = \frac{(E_\xi + E)^2}{E^3}.$$

Excitace valenčních elektronů do vyšších energetických stavů

$$\alpha_x = 0.138$$



Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu**
- 10 Shrnutí

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

19. století Drude(?) klasický model tlumeného harmonického oscilátoru (DHO)

$$\varepsilon_{i,\text{DHO}}^0(E) = \frac{2}{\pi} \frac{B E}{(E^2 - E_c^2)^2 + B^2 E^2}$$

$$F_{\text{DHO}}^0(E) = \frac{2}{\pi} \frac{B E^2}{(E^2 - E_c^2)^2 + B^2 E^2}$$

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

1986 Forouhi–Bloomer model ⁴

$$k(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad n(E) = n(\infty) + \frac{B_0E + C_0}{E^2 - BE + C}$$

$$B_0 = \frac{A}{Q} \left(-\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right) \quad C_0 = \frac{A}{Q} \left[(E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right]$$

$$Q = \sqrt{C - \frac{B^2}{4}} \quad \Rightarrow \quad C > \frac{B^2}{4}$$

Nesmyslné vlastnosti

$$k(\infty) = A \quad k(E) > 0 \quad \text{pro} \quad E < E_g$$

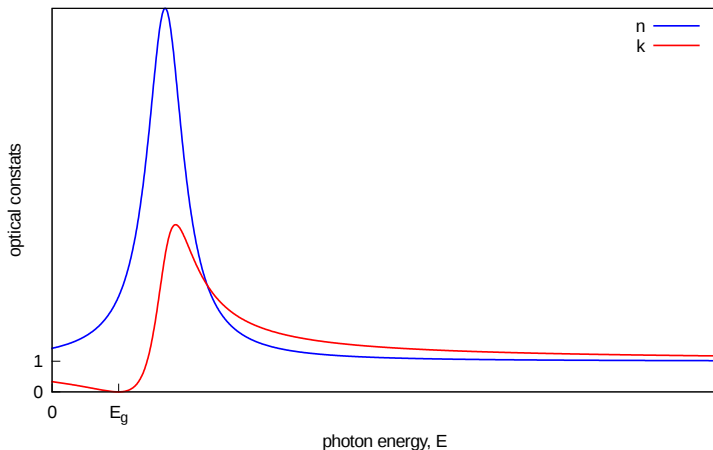
Přičemž správně je pro velká E

$$k(E) \sim \varepsilon_i(E) \sim \frac{1}{E^\kappa} \quad \text{kde} \quad \kappa > 2 \quad \kappa = 3 \quad (\text{klasická limita})$$

Model nesplňuje ani jednu ze 3 základních fyzikálních podmínek.

⁴A. R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, Phys. Rev. B 34 (1986) 7018–7026

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

1986 Forouhi–Bloomer model ⁴

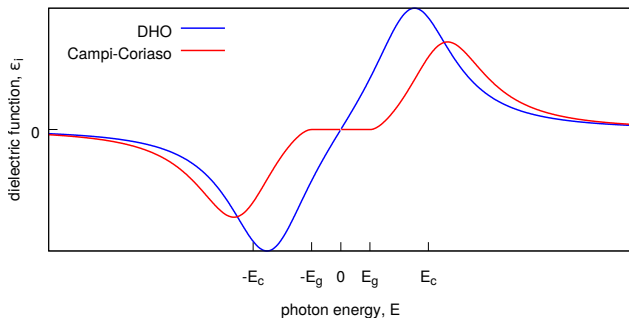
⁴A. R. Forouhi, I. Bloomer, Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics, Phys. Rev. B 34 (1986) 7018–7026

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

1988 Campi–Coriaso model ⁵

$$\varepsilon_{i,\text{vcx}}^0(E) = \frac{F_{\text{DHO}}^0(|E| - E_g)}{E} \Pi_{E_g, \infty}(|E|)$$

$$\varepsilon_{i,\text{vcx}}^0(E) = \frac{2B(|E| - E_g)^2 \Pi_{E_g, \infty}(|E|)}{\pi E \left\{ [(|E| - E_g)^2 - (E_c - E_g)^2]^2 + B^2 (|E| - E_g)^2 \right\}}$$



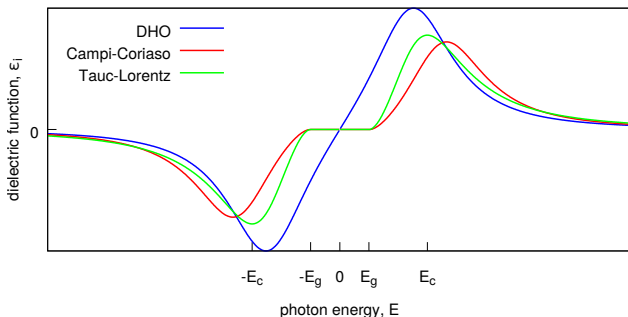
⁵D. Campi, C. Coriaso, Prediction of Optical Properties of Amorphous Tetrahedrally Bounded Materials, J. Appl. Phys. 64 (1988) 4128–4134

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

1996 Jellison–Modine (Tauc–Lorentz) model ⁶

$$\varepsilon_{i,\text{vcx}}^0(E) = \frac{1}{C_N} \frac{(|E| - E_g)^2}{E^2} \varepsilon_{i,\text{DHO}}^0(E) \Pi_{E_g,\infty}(|E|)$$

$$\varepsilon_{i,\text{vcx}}^0(E) = \frac{(|E| - E_g)^2 \Pi_{E_g,\infty}(|E|)}{C_N E [(E^2 - E_c^2)^2 + B^2 E^2]}$$



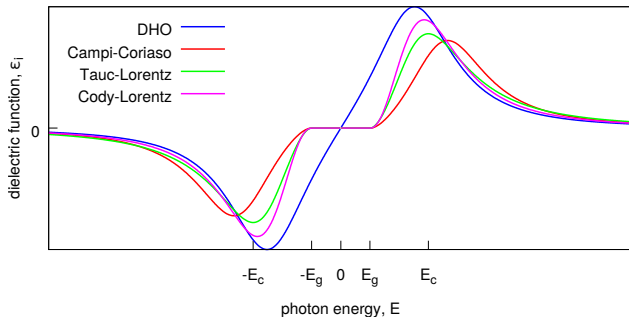
⁶G. E. Jellison, F. A. Modine, Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region, Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 371–373

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

2002 Ferlauto et al. (Cody-Lorentz) model ⁷

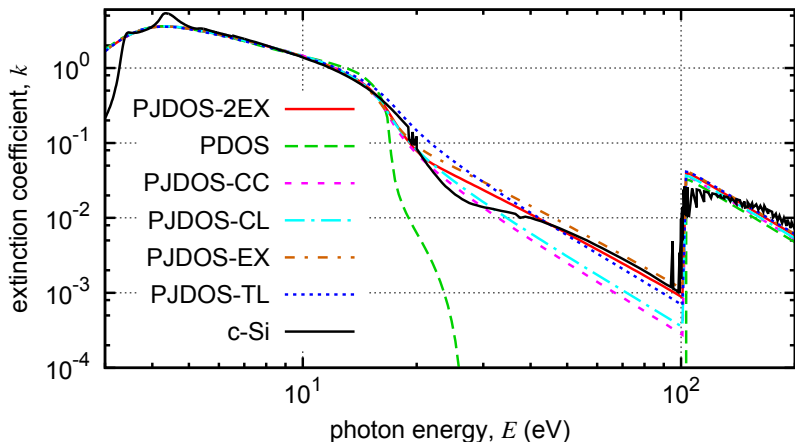
$$\varepsilon_{i,\text{vcx}}^0(E) = \frac{1}{C_N} \frac{(|E| - E_g)^2}{(|E| - E_g)^2 + E_p^2} \varepsilon_{i,\text{DHO}}^0(E) \Pi_{E_g,\infty}(|E|)$$

$$\varepsilon_{i,\text{vcx}}^0(E) = \frac{E (|E| - E_g)^2 \Pi_{E_g,\infty}(|E|)}{C_N [(|E| - E_g)^2 + E_p^2] [(E^2 - E_c^2)^2 + B^2 E^2]}$$



⁷ A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, X. M. Deng, G. Ganguly, Analytical model for the optical functions of amorphous semiconductors from the near-infrared to ultraviolet: Applications in thin film photovoltaics, J. Appl. Phys. 92 (2002) 2424–2436

Přechody z valenčního do vodivostního pásu



	CC	TL	CL	PDOS	PJDOS-EX	PJDOS-2EX
par. (fixed)	3	3	4	8	4(2)	8(2)
χ	1.156	1.404	1.160	1.151	1.180	1.149

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

Naše modely předpokládají konečný pás:

PJDOS-EX

$$\varepsilon_{i,vc}^0(E) = \text{sgn}(E) \frac{(|E| - E_g)^2 (|E| - E_h)^2 \Pi_{E_g, E_h}(|E|)}{C_N E^2 [(E^2 - E_c^2) + B_c^2]}$$

PJDOS-2EX

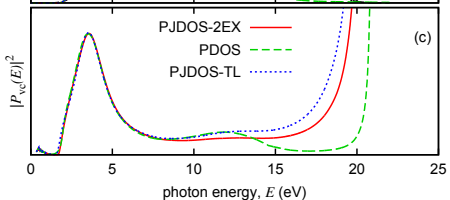
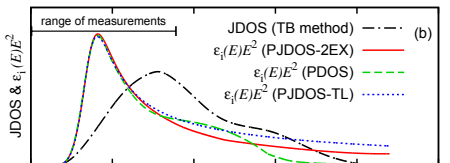
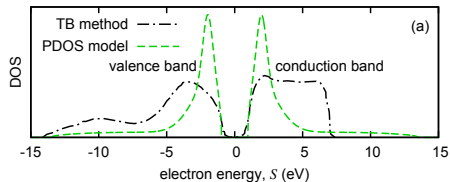
$$\varepsilon_{i,vc}^0(E) = \frac{\varepsilon_{i,idt}^0(E) + A_1 \varepsilon_{i,ex1}^0(E) + A_2 \varepsilon_{i,ex2}^0(E)}{1 + A_1 + A_2}$$

$$\varepsilon_{i,idt}^0(E) = \text{sgn}(E) \frac{(|E| - E_g)^2 (|E| - E_h)^2 \Pi_{E_g, E_h}(|E|)}{C_N E^2}$$

Exciton \equiv vícečásticová korekce

Přechody z valenčního do vodivostního pásu

$$\varepsilon_{i,vc}(E) \propto \frac{|P_{vc}|^2 \mathcal{J}_{vc}(E)}{E^2}$$



Obsah

- 1 Základní charakteristiky modelu
- 2 Sumační pravidlo
- 3 Fononová absorpce
- 4 Excitace core elektronů
- 5 Excitace valenčních elektronů
- 6 Absorpce na lokalizovaných stavech
- 7 Urbachův chvost
- 8 Excitace valenčních elektronů do vyšších energiových stavů
- 9 Přechody z valenčního do vodivostního pásu
- 10 Shrnutí**

Shrnutí

- Prezentovaný model ukazuje jak modelovat nejenom a-Si:H.
- Na příkladu excitací valenčních elektronů bylo ukázáno, že je možné konstruovat různé funkce popisující lépe či hůře daný příspěvek. Přičemž je nutno zvolit optimum mezi počtem parametrů a dokonalostí popisu.
- Model je možno nadále vylepšovat: zahrnout korektně X-ray oblast; rozšířit do FIR a podrobněji popsat vibrace Si atomů; zavést tepelné závislosti; atd.