

Optische Plasmaresonanz in CdO*

M. BISCHOFF, H. FINKENRATH und W. WAIDELICH

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

Eingegangen am 20. Oktober 1969

Optical Plasma Resonance in CdO

The plasma resonance in semiconducting CdO with different electron concentrations has been investigated by means of reflectivity measurements on thin films with metallic substrate. The results — especially the dependence of the plasma frequency on carrier density — are discussed within the framework of the classical dispersion theory. At some films peculiarities of the reflectivity have been observed which suggest inhomogeneities of the electron concentration along the layer normal.

1. Einleitung

Longitudinale elektrische Schwingungen in Festkörpern — Plasmaschwingungen des Elektronenkollektivs und (in polaren Kristallen) longitudinal-optische Gitterschwingungen — können unter geeigneten Bedingungen durch transversale elektromagnetische Wellen angeregt werden^{1–3}. Dazu durchstrahlt man dünne Schichten mit schräg einfallendem linear polarisiertem Licht derart, daß der E -Vektor parallel zur Einfallsebene liegt. Die Wechselwirkung der Normalkomponente von E mit dem Ladungskollektiv in der Schicht bewirkt selektive Absorptionen, deren Maxima bei den longitudinalen Eigenfrequenzen liegen.

Dieser bei Anregung der Leitungselektronen als Plasmaresonanzabsorption bezeichnete Effekt wurde bisher an einigen Metallen untersucht^{2,4,5}. Dort ist die die Plasmafrequenz bestimmende Elektronenkonzentration eine Materialkonstante. Bei Halbleitern dagegen lassen sich die Ladungsträgerdichte und damit die Plasmafrequenz durch präparative Maßnahmen innerhalb weiter Grenzen ändern. Entartete Halbleiter mit hoher Trägerdichte erscheinen zur Untersuchung beson-

* Auszugsweise vorgetragen auf der Tagung des Fachausschusses Halbleiter 1969 in München.

1 Ferrell, R. A., Stern, E. A.: Am. J. Phys. **31**, 810 (1962).

2 McAlister, A. J., Stern, E. A.: Phys. Rev. **132**, 1599 (1963).

3 Berreman, D. W.: Phys. Rev. **130**, 2193 (1963).

4 Hattori, M., Yamada, K., Suzuki, H.: J. Phys. Soc. Japan **18**, 203 (1963). — Brambring, J.: Z. Physik **200**, 186 (1967). — Skibowski, M., Feuerbacher, B., Steinmann, W., Godwin, R. P.: Z. Physik **211**, 329 (1968). — Schulz, D., Zurheide, M.: Z. Physik **211**, 165 (1968).

5 Bösenberg, J.: Z. Physik **218**, 282 (1969).

ders geeignet, da hier die Absorption auch in dünnen Schichten noch hinreichend stark ist und zudem die Plasmafrequenzen im bequem zugänglichen nahen Ultrarot liegen. Wir untersuchten deshalb die Plasmaresonanzabsorption (in Reflexion) an n -leitenden CdO-Schichten mit Elektronenkonzentrationen zwischen 10^{19} und einigen 10^{20} cm^{-3} . Der den zugehörigen Plasmafrequenzen entsprechende Spektralbereich lag zwischen 2 und 8 μm .

2. Transmission und Reflexion polarisierter Strahlung bei schrägem Einfall

2.1. Phänomenologische Beschreibung

Eine Schicht (Dicke d) mit der komplexen Dielektrizitätskonstante (DK) $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ werde unter dem Einfallswinkel ϑ mit linear polarisiertem Licht der Wellenlänge λ bestrahlt. Die Schicht befinde sich auf einem Träger mit der komplexen DK ε_T . Die Entwicklung der Fresnelschen Gleichungen² für die Durchlässigkeit T und das Reflexionsvermögen R der Schicht nach Potenzen von $\delta = 2\pi d/\lambda$ führt bei kleinen Schichtdicken ($\delta \ll 1$) zu sehr einfachen Ausdrücken³. Liegt der E -Vektor der Lichtwelle parallel zur Einfallsebene, so hat die freitragende Schicht ($\varepsilon_T = 1$) die Durchlässigkeit

$$T_{p1} = 1 - \delta \left[\varepsilon_i \cdot \cos \vartheta + \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta} \right] \quad (1)$$

und die Schicht auf einem Träger sehr hoher DK ($|\varepsilon_T| \gg |\varepsilon|$) das Reflexionsvermögen

$$R_{px} = 1 - 4\delta \left(\frac{\varepsilon_i}{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} \right) \frac{\sin^2 \vartheta}{\cos \vartheta}. \quad (2)$$

Bei Polarisation senkrecht zur Einfallsebene ist unter sonst gleichen Bedingungen

$$T_{s1} = 1 - \delta \varepsilon_i / \cos \vartheta \quad \text{für } \varepsilon_T = 1, \quad (3)$$

$$R_{s\infty} \approx 1 \quad \text{für } |\varepsilon_T| \gg |\varepsilon|. \quad (4)$$

Die Frequenzen der longitudinalen Schwingungsmoden – Plasmafrequenz und longitudinal-optische Gitterschwingungsfrequenz – sind durch Maxima im spektralen Verlauf von $\text{Im}(-1/\varepsilon) = \varepsilon_i / (\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2)$ ausgezeichnet. Die Anregung dieser Moden ist nach Gl. (1) bis (4) nur bei Parallelpolarisation zu beobachten. Hierbei hat die Reflexionsmessung den Vorzug, daß der Beitrag des Terms mit $\text{Im}(-1/\varepsilon)$ – ohne die „störende“ Überlagerung des Einflusses von ε_i – wesentlich stärker ist als bei der Transmission. Deshalb wurden alle Messungen in Reflexion an Schichten mit metallischer Unterlage (Platin, abgesehen von einigen orientierenden Versuchen mit Gold) durchgeführt.

Die Meßbedingungen führten allerdings nicht zu dem durch Gl. (2) definierten Reflexionsvermögen $R_{p\infty}$. Das tatsächliche Reflexionsvermögen R_p unterscheidet sich von $R_{p\infty}$ durch einige komplizierte Korrekturglieder, die die Abweichungen von der Idealisierung $|\varepsilon_T| \gg |\varepsilon|$ berücksichtigen. Außerdem wurde nicht unmittelbar R_p gemessen; denn als Vergleichsnormale bei dem vorgegebenen Einfallswinkel ϑ diente die unbeschichtete Oberfläche des Trägermetalls mit dem Reflexionsvermögen R_T . Der experimentell bestimmte Reflexionskoeffizient

$$\rho = R_p/R_T \quad (5)$$

wurde durch ein Iterationsverfahren unter Berücksichtigung der optischen Konstanten des Trägers⁶ auf die idealisierte Reflexion $R_{p\infty}$ umgerechnet, die nach Gl. (2) eine einfache Auswertung und Interpretation gestattet.

2.2. Einfluß der Leitungselektronen

Nach der klassischen Theorie wird der Beitrag der Leitungselektronen zur komplexen DK durch

$$\varepsilon_r = \varepsilon_\infty \left[1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right] \quad (6)$$

und

$$\varepsilon_i = \varepsilon_\infty \frac{\omega_p^2 \tau}{\omega(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (7)$$

beschrieben. Hierin ist

$$\omega_p = \sqrt{\frac{e^2 N}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m^*}} \quad (8)$$

die Plasmafrequenz, $\omega = 2\pi c/\lambda$ die Strahlungsfrequenz, ε_∞ die optische DK und ε_0 die elektrische Feldkonstante. N ist die Anzahldichte der Leitungselektronen, m^* ihre effektive Masse und τ eine die Elektronenstreuung summarisch berücksichtigende Relaxationszeit.

Bei Schichten ohne polaren Bindungsanteil erhält man mit Gl. (6) und (7) für die Frequenzabhängigkeit von $R_{p\infty}$ außerhalb der Eigenabsorption:

$$R_{p\infty} = 1 - \frac{4d \sin^2 \vartheta}{c \varepsilon_\infty \tau \cos \vartheta} \frac{1}{\left(\frac{\omega_p}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 + \frac{1}{\omega_p^2 \tau^2}} \quad (9)$$

mit einem Minimum bei $\omega = \omega_p$.

⁶ Physics of thin films (eds. Hass, G., Thun, R.E., vol. 2, p. 337. New York: Academic Press 1964. — Yu, A.Y.-C., Spicer, W.E., Hass, G.: Phys. Rev. **171**, 834 (1968). — Die dort angegebenen Reflexionswerte für Platin wurden durch Kramers-Kronig-Analyse auf die optischen Konstanten umgerechnet.

Ist der spektrale Verlauf von $R_{p\infty}$ und damit ω_p experimentell ermittelt, so ermöglicht die Umformung von Gl. (9) in einfacher Weise die Bestimmung von τ und — neben anderen Methoden — von d :

$$\frac{1}{1-R_{p\infty}} = A + B \left(\frac{\omega_p}{\omega} - \frac{\omega}{\omega_p} \right)^2 \quad (10)$$

mit

$$A = \frac{c \varepsilon_\infty \cos \vartheta}{4d \omega_p^2 \tau \sin^2 \vartheta}$$

und

$$B = \frac{c \varepsilon_\infty \tau \cos \vartheta}{4d \sin^2 \vartheta}.$$

Die Darstellung von $1/(1-R_{p\infty})$ über $[(\omega_p/\omega) - (\omega/\omega_p)]^2$ sollte demnach — bei Gültigkeit der klassischen Theorie — einen linearen Verlauf ergeben, aus dessen Ordinatenabschnitt A und Steigung B sich τ und d berechnen lassen.

Besitzt — wie CdO — das Kristallgitter einen polaren Bindungsanteil, so ist die Lage des Minimums von $R_{p\infty}$ durch die Eigenfrequenzen der aus Plasma- und longitudinal-optischen Gitterschwingungen gemischten longitudinalen Schwingungsmoden bestimmt⁷. Eine Abschätzung aus den für CdO bekannten Gitterschwingungsparametern⁸ zeigt jedoch, daß in dem hier untersuchten Spektralbereich der Gitterbeitrag geringfügig und neben den Meßunsicherheiten vernachlässigbar ist (vgl. Fig. 3).

3. Herstellungs- und Meßverfahren

3.1. Probenpräparation und elektrische Messungen

Die als metallischer Untergrund dienenden Platinschichten wurden durch Kathodenzerstäubung in einer Argon-Gasentladung hinreichend dick auf Glaträgern kondensiert. Darauf wurden durch reaktive Zerstäubung von Cadmium in Sauerstoff die CdO-Schichten aufgetragen. Dabei war eine Hälfte des Platinspiegels abgedeckt. Die freie Platinoberfläche diente als Vergleichsnorm bei den optischen Messungen.

Die Elektronenkonzentration in CdO ist durch den Cd-Überschuß in der unstöchiometrischen Verbindung bestimmt. Sie konnte durch Variation der Präparationsbedingungen (Aufstäubleistung und Kondensationstemperatur) geändert werden.

Hallspannungs- und Leitfähigkeitsmessungen zur Bestimmung von Elektronenkonzentration und -beweglichkeit konnten — bedingt durch

7 Varga, B.B.: Phys. Rev. **137**, A 1896 (1965). — Singwi, K.S., Tosi, M.P.: Phys. Rev. **147**, 658 (1966).

8 Uhle, N.: Z. Angew. Phys. **27**, 5 (1969).

die metallische Unterlage – an diesen Schichten nicht durchgeführt werden. Diese Messungen wurden an Zwillingschichten vorgenommen, die bei jeder Präparation gleichzeitig, d.h. unter den gleichen Bedingungen, auf Pt-freien Glasträgern kondensiert waren. Die zur Auswertung der Messungen benötigte Schichtdicke – sie lag zwischen 150 und 1000 Å – wurde (unabhängig von der in 2.2 angedeuteten Möglichkeit) interferometrisch bestimmt.

3.2. Optische Messungen

Zur Messung des durch Gl. (5) definierten Reflexionsquotienten wurde für ein vorhandenes Transmissions-Spektralphotometer (Perkin-Elmer, Modell 13 U) ein Reflexionszusatz gebaut. Hierbei durchsetzte das aus dem Monochromator über eine Spiegeloptik austretende Parallellichtbündel einen Selenpolarisator und traf unter dem Einfallswinkel ϑ (zwischen 70 und 77°) auf die Probenoberfläche. Zur Messung der reflektierten Strahlung diente ein um die Probe schwenkbares Thermoelement. Die zur unmittelbar aufeinanderfolgenden Messung von R_p und R_T und zur Verstärkung der Meßsignale notwendige Modulation wurde – bei stillgelegtem Chopper hinter der Lichtquelle – auf folgende Weise erreicht: Die Probe war auf dem mit 13 Umdr./sec rotierenden Halter exzentrisch so befestigt, daß sich während einer Viertelperiode die freie Platinoberfläche (Reflexionsvermögen R_T), während der nächsten Viertelperiode die CdO-Schicht auf Pt (Reflexionsvermögen R_p) und während der letzten Halbperiode keine reflektierende Fläche im Strahlengang befand. Das so modulierte und anschließend verstärkte Detektorsignal wurde zwei auf der Achse des Probenhalters sitzenden, um 90° gegeneinander versetzten mechanischen Gleichrichtern zugeführt, die in phasenrichtiger Zuordnung zur Probenbewegung die R_T und R_p entsprechenden Signalkomponenten trennten und gleichrichteten. Im Schreiberteil des Photometers wurde daraus der Quotient $\rho = R_p/R_T$ gebildet und als Funktion der Meßwellenlänge registriert.

4. Meßergebnisse

Der Einfluß der Polarisationsrichtung auf das Reflexionsspektrum ist aus Fig. 1 ersichtlich. Der selektive Verlauf mit einem Minimum bei ω_p ist – wie auch bei der Transmission dünner Metallschichten⁴ – nur bei Parallelpolarisation zu beobachten.

Diese ersten Messungen mit Gold als Unterlage dienten nur zur Orientierung. Sie wurden nicht auf $R_{p\infty}$ bzw. $R_{s\infty}$ umgerechnet. Daraus und aus der relativ großen Schichtdicke erklärt sich im wesentlichen die Abweichung der Meßwerte gegenüber der Erwartung nach Gl. (2) und (4).

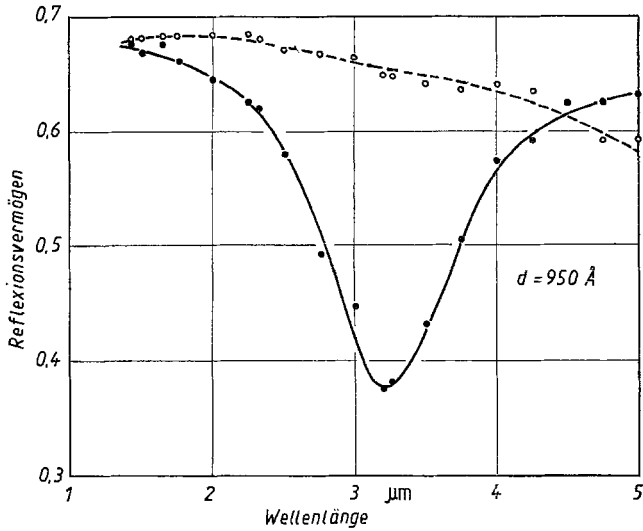


Fig. 1. Reflexionsvermögen (unkorrigierte Werte) einer Schicht auf Gold bei paralleler (—) und senkrechter (---) Polarisation. $\vartheta = 77^\circ$

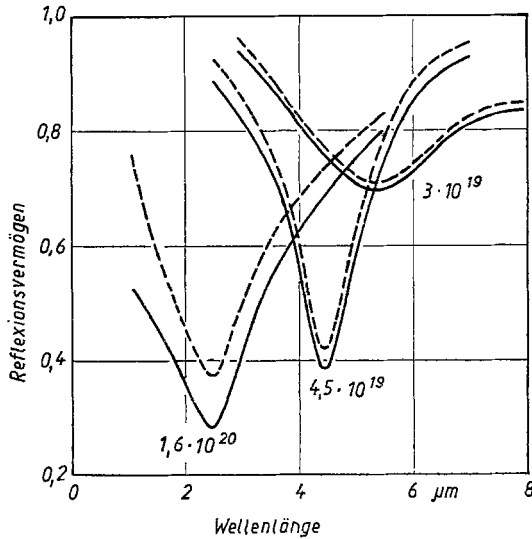


Fig. 2. Meßkurven ρ (---) und auf $R_{p\infty}$ umgerechnete Spektren (—) für drei Schichten mit verschiedener Elektronenkonzentration (in cm⁻³). $\vartheta = 70,3^\circ$

Fig. 2 zeigt aus der Reihe der aufgenommenen Spektren drei charakteristische Beispiele für verschiedene Elektronenkonzentrationen. Gestrichelt sind hierbei die unmittelbar registrierten Meßkurven $\rho(\lambda)$,

ausgezogen die Umrechnung auf $R_{p\infty}$. In einigen Fällen deuteten sich unterschiedlich stark ausgeprägte Nebenminima an (vgl. Fig. 5), auf deren mögliche Erklärung in 5.3 kurz eingegangen wird.

5. Auswertung und Diskussion

5.1. Zuordnung von Plasmafrequenz und Elektronenkonzentration

Die Meßpunkte in Fig. 3 zeigen die experimentell ermittelte Abhängigkeit der Plasmafrequenz – hier ausgedrückt durch $\tilde{\nu}_p = \omega_p / 2\pi c$ – von der Elektronenkonzentration. In der doppeltlogarithmischen Darstellung wäre nach Gl. (8) ein linearer Verlauf zu erwarten. Bei hoher Besetzung des Leitungsbandes sind jedoch m^* und ϵ_∞ von der Ladungsträgerdichte abhängig^{9,10}. Der unter Berücksichtigung dieser Änderungen zu erwartende Zusammenhang zwischen $\tilde{\nu}_p$ und N wird durch die ausgezogene Kurve wiedergegeben. Die Meßpunkte folgen dem Trend dieser Kurve, zeigen jedoch in einigen Fällen stärkere Abweichungen, für die sich folgende Erklärungen anbieten:

1. Plasmafrequenz und Elektronenkonzentration wurden an zwei verschiedenen, gleichzeitig aufgestäubten Schichten gemessen. Dabei ist nicht unbedingt sichergestellt, daß bei den unterschiedlichen Konden-

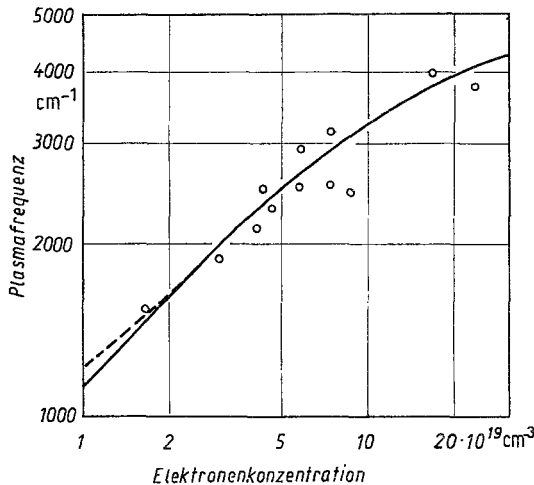


Fig. 3. Plasmafrequenz in Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration. Experimentelle Werte (o o o), Berechnung nach Gl. (8) unter Berücksichtigung der Konzentrationsabhängigkeit von m^* und ϵ_∞ (ausgezogene Kurve) und Berechnung des Einflusses der Plasmon-Phonon-Kopplung (gestrichelt)

9 Finkenrath, H., Köhler, H., Lochmann, M.: Z. Angew. Phys. **21**, 512 (1966).
 10 Finkenrath, H., Ortenberg, M. von: Z. Angew. Phys. **23**, 323 (1967).

sationsbedingungen auf Metall bzw. Glas die Schichteigenschaften exakt übereinstimmen.

2. Die an einigen Schichten beobachteten Nebenminima im Reflexionsspektrum deuten (vgl. 5.3) auf Inhomogenitäten im Schichtaufbau hin. Die der Lage der Hauptminima entnommenen Plasmafrequenzen – sie zeigen die stärksten Abweichungen von der berechneten Kurve – stellen dann keine einheitliche Materialeigenschaft mehr dar.

Die Berechnung des im hier untersuchten Spektralbereich nur geringfügigen Einflusses der Plasmon-Phonon-Kopplung nach 2.2 wird durch den unteren gestrichelten Kurvenast wiedergegeben.

5.2. Relaxationszeiten

Das zur Bestimmung von τ und d beschriebene Auswerteverfahren [Gl. (10)] basiert auf der klassischen Theorie, die für CdO allerdings nur näherungsweise anwendbar ist. Deshalb ergab die Auftragung von $1/(1-R_{p\infty})$ über $[(\omega_p/\omega) - (\omega/\omega_p)]^2$ nur für ein begrenztes Intervall um ω_p die erwartete lineare Abhängigkeit. Ein Beispiel hierfür zeigt Fig. 4. Die Auswertung war nur dann sinnvoll, wenn in den Meßkurven keine Nebenminima auftraten.

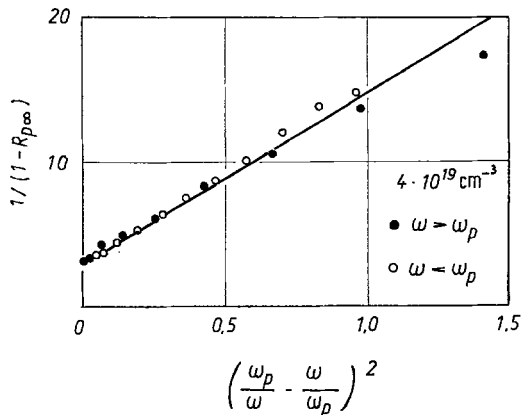


Fig. 4. Beispiel für die Linearisierung der Meßwerte nach Gl. (10) zur Bestimmung von τ und d

Die mit Gl. (10) berechneten Relaxationszeiten liegen zwischen 4 und $8 \cdot 10^{-15}$ s, in größenordnungsmäßiger Übereinstimmung mit den Ergebnissen früherer UR-Absorptions- und Dispersionsmessungen^{10, 11}.

11 Finkenrath, H.: Z. Physik **158**, 511 (1960). — Finkenrath, H., Volkmann, M.: phys. stat. sol. **2**, 850 (1962).

12 Altwein, M.: Diplomarbeit Darmstadt 1967.

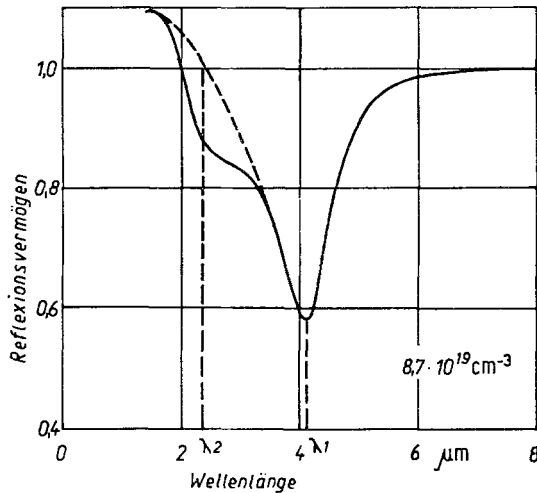


Fig. 5. Reflexionsspektrum einer inhomogenen Schicht mit einem kurzwelligen Nebenminimum bei λ_2 . $\beta = 70,3^\circ$

Die sich aus dieser Auswertung ergebenden Schichtdicken stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den interferometrisch ermittelten Werten überein.

5.3. Anomalien im Reflexionsspektrum

Fig. 5 zeigt ein besonders ausgeprägtes Beispiel für das Auftreten eines Nebenminimums im Reflexionsspektrum. Ähnliche Anomalien wurden von Bösenberg⁵ in der Plasmaresonanzabsorption von Kalium auf der langwelligen Seite des Spektrums beobachtet. Der Autor konnte diese Abweichungen in plausibler Weise durch die Annahme von Inselstrukturen in Form isolierter Partikel erklären, deren Existenz durch extrem hohe Schichtwiderstände nahegelegt wurde. Diese Deutung trifft hier für CdO sicher nicht zu; denn die Widerstände dieser Schichten zeigten ein völlig normales Verhalten. Außerdem lagen alle Nebenminima – im Gegensatz zu den Beobachtungen und Modellrechnungen von Bösenberg – auf der kurzwelligen Flanke der Hauptminima.

Vermutlich liegt die Ursache hier in einer Änderung der elektronischen Parameter (Trägerdichte und Beweglichkeit) in Normalenrichtung beim Aufwachsen der Schicht. Die Existenz solcher Inhomogenitäten wurde bereits auf Grund vergleichender Hallspannungs- und Thermospannungsmessungen vermutet¹². Mit einem einfachen Modell zweier übereinanderliegender Schichten mit verschiedenen Elektronenkonzentrationen und unterschiedlichen Dicken läßt sich dann die Überlagerung zweier

Minima mit den Plasmawellenlängen λ_1 und λ_2 verstehen. Auch die stärkeren Abweichungen einiger Meßpunkte in Fig. 3 werden damit verständlich, da die Plasmafrequenz aus der Lage λ_1 des tieferen Minimums berechnet wurde. Eine quantitative Auswertung dieses Modells, das zudem einige offene Parameter enthält, erscheint jedoch nicht sinnvoll, da die Annahme zweier überlagerter Schichten mit *diskontinuierlicher* Änderung der Eigenschaften sicher unrealistisch ist.

Unser Dank gilt Herrn Dr. Uhle für seine Hilfe bei der numerischen Auswertung der Messungen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

Dipl.-Phys. M. Bischoff
Prof. Dr. H. Finkenrath
Prof. Dr. W. Waidelich
I. Physikalisches Institut
der Technischen Hochschule
6100 Darmstadt, Hochschulstr. 2