

固体光谱分析的样条函数方法

何星飞 莫 党

许跃生

(微电子研究所)

(计算机科学系)

摘 要

在三次样条函数插值的基础上,建立了微分能谱, Kramers-Kronig变换以及求和规则等计算方法;分析了由椭圆光谱法测得的Si介电函数的一阶和三阶微分谱, Kramers-Kronig变换以及其它积分关系,并与其它数值方法的结果比较。样条函数具有使用灵活,速度快和精度高等优点。结合最优化方法,由样条函数方法求出的微分能谱能够分析固体电子的临界点参量。

关键词 固体光谱, 样条函数, 微分能谱, Kramers-Kronig变换

本文提出了固体光谱分析的样条函数方法。利用样条函数在数值逼近方面的优点,把它应用于固体光谱的插值,微分和积分变换等数值分析。与其它方法比较,样条函数具有使用灵活,计算量小和精度高等优点。结合最优化方法^[1-4],应用样条函数由椭圆光谱测得的固体介电函数能有效地分析固体电子的临界点参量,带间跃迁和能带结构等动力学性质。

1 固体光谱中的电子结构

1.1 固体的微分能谱

固体的电子结构很复杂,但是在临界点(van Hove 奇点)处可用简单的参数表述。由固体理论可以证明, n 维固体临界点附近电子直接跃迁的带间介电函数可写为^[6]

$$\epsilon(E) = i^{r-n} C_n \int \frac{E - E_g + i\Gamma}{t^{\frac{n}{2}-2}} dt \quad (1)$$

式中

本文于1987年5月收到

● 中山大学高等学术研究中心基金会资助课题

$$C_n = (m_1 m_2 \cdots m_n)^{1/2} \left| \frac{\vec{e} \cdot \vec{M}}{e} \right|^2 \left(\frac{e}{m} \right)^2 \frac{A_n h^{2-n}}{\epsilon_0}$$

E 为光子能量, r 为临界点类型 ($0 \leq r \leq n$), E_g 和 Γ 分别为临界点能量和 Lorentz 唯象宽度常数, 它们分别描述临界点处的能隙和电子跃迁寿命, A_n 为常数. 对 (1) 式微分可得到临界点附近带间介电函数的 k 阶微分谱 ($k=1, 2, 3, \dots$)

$$E^{-2} \frac{d^k}{dE^k} [\epsilon_2(E)] = \frac{i^{r-n} C_{n,k}}{E^2} (E - E_g + i\Gamma)^{\frac{n}{2} - (k+1)} \quad (2)$$

式中 $C_{n,k} = \binom{n}{2-k} C_{n,k-1}$, 当 $k \geq 2$; $C_{n,1} = C_n$. 在临界点附近, (2) 式左端能量

E 可近似看成常数. 从 (2) 式可知, 微分能谱的极值正比于 $\Gamma^{\frac{n}{2} - (k+1)}$. 一般 Γ 很小, 因此微分的阶越高, 能谱的极值就越大. 由此可见, 微分能谱中电子的光谱结构比介电函数中要增强得多.

1.2 固体光谱的求和规则

固体光学常数的实部和虚部由 Kramers-Kronig 变换相互联系起来^[6]:

$$\epsilon_1(E_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E \epsilon_2(E) dE}{E^2 - E_0^2} \quad (3a)$$

$$\epsilon_2(E_0) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{E_0 \epsilon_1(E) dE}{E^2 - E_0^2} \quad (3b)$$

Kramers-Kronig 关系使人们当知道了光学常数的虚部在所有能量之下的值时, 就能够得出它的实部; 同样, 知道了实部就能够求出虚部. 从 Kramers-Kronig 关系可以得到有用的所谓求和规则^[7]. 第一个求和规则是固体介电常数与吸收谱的关系:

$$\epsilon(0)_{eff} = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{E_0} \frac{\epsilon_2(E) dE}{E} \quad (4)$$

$\epsilon(0)_{eff}$ 称为等效介电常数, 它直接依赖于固体的能带结构. 很明显, 吸收越大, 能隙越小, 介电常数就越大. 当 $E_0 \rightarrow \infty$ 时, $\epsilon(0)_{eff}$ 等于介电常数 $\epsilon(0)$. 第二个求和规则是等效自由电子密度与吸收谱的关系:

$$E_p^2 = \left(\frac{e^2 h^2}{4\pi^2 m \epsilon_0} \right) n_{eff} = \frac{2}{\pi} \int_0^{E_0} E \epsilon_2(E) dE \quad (5)$$

式中 E_p 为自由电子等离子能量, 等效自由电子密度 n_{eff} 描述在能量 $0 \sim E_0$ 范围内参与跃迁的电子数目. 当 $E_0 \rightarrow \infty$ 时, n_{eff} 等于固体中电子总密度 n , 这些积分关系常常用于分析光谱中的电子结构和检验数值计算的自治性.

1.3 椭圆光谱方法

把实验测得的介电函数或其微分谱与 (1) 或 (2) 式比较, 原则上都可以确定电

子结构参量 E_g 和 Γ 。然而, 与(1)式比较, 由于(2)式消除了本底光谱, 而且在微分能谱中电子跃迁光谱结构得到增强, 因而用微分能谱能更精确地计算临界点参量。调制光谱术曾被广泛地应用于这一领域, 因为它直接测量了微分谱^[8]。例如温度、波长和压力调制的一阶微分谱; 电场调制的三阶微分谱等。最近几年的研究表明, 对于广泛的材料, 在紫外-可见区域的椭圆光谱包含着更多关于固体电子结构信息^[9-11]。用椭圆光谱测量固体的介电函数再进行数值微分, 同样能求得微分能谱和确定临界点参量^[12,13]。

从测量得到的光谱进行微分或积分变换, 计算方法直接影响结果的精确性。人们先后提出了各种数值方法, 如微分和线性滤波方法^[14], Fourier方法^[15]等。本文证明, 样条函数是固体光谱分析的有效工具。

2 样条函数方法

对测量光谱求微分或积分变换, 可以建立在样条函数插值的基础上。先建立样条插值函数作为能谱的逼近函数, 再用样条函数的微分或积分代替能谱的微分或积分。考虑到能谱能量测量的任意性, 我们选择任意分划的样条函数方法^[16]。

2.1 三次样条函数插值、微分和积分

设 E 为光谱能量, f 为光学常数, 记测得的 m 组能谱数据为: $E_j, f_j; j=1, 2, \dots, m$ 。能谱的三次样条插值函数为

$$f(E) = \frac{M_j}{6h_j} (E_{j+1} - E)^3 + \frac{M_{j+1}}{6h_j} (E - E_j)^3 + \left(\frac{f_j}{h_j} - \frac{M_j h_j}{6} \right) \cdot (E_{j+1} - E) + \left(\frac{f_{j+1}}{h_j} - \frac{M_{j+1} h_j}{6} \right) (E - E_j) \quad (6)$$

$$E_j \leq E \leq E_{j+1}; \quad j=1, 2, \dots, m-1.$$

式中 $h_j = E_{j+1} - E_j$, M_j 为样条函数结点 E_j 上的二阶导数。对(6)式微分得

$$\begin{aligned} \frac{d}{dE} f(E) = & -\frac{M_j}{2h_j} (E_{j+1} - E)^2 + \frac{M_{j+1}}{2h_j} (E - E_j)^2 \\ & - \frac{f_j - f_{j+1}}{h_j} + \frac{(M_j - M_{j+1})h_j}{6} \end{aligned} \quad (7)$$

$$E_j \leq E \leq E_{j+1}; \quad j=1, 2, \dots, m-1.$$

从结点 E_l 到 E_u 的定积分为:

$$\int_{E_l}^{E_u} f(E) dE = \sum_{j=1}^{u-1} \frac{h_j}{2} [f_j + f_{j+1} - \frac{h_j^2}{12} (M_j + M_{j+1})] \quad (8)$$

其中 $1 \leq l < u \leq m$ 。若积分上限并非结点, 则(8)式应加上一项积分 $\int_{E_u}^E f(E) dE$, 这里 $E_u < E < E_{u+1}$ 。

从上面各式可知, 只要把 M_j 求出, 则所求样条插值函数及其导数和积分便可按

(6)~(8)式确定。要求样条函数的导数在结点上连续,再增加两个边值条件,可以完全确定 M_j 的值。若记边界导数分别为 f'_1 和 f'_m ,则决定 M_j 的 m 个方程式为三弯矩形式:

$$q_j M_{j-1} + 2M_j + (1 - q_j) M_{j+1} = d_j \quad (9)$$

$$j = 1, 2, \dots, m.$$

式中

$$\begin{cases} q_1 = 0 \\ q_j = h_{j-1} / (h_{j-1} + h_j), \quad j = 2, 3, \dots, m-1. \\ q_m = 1 \end{cases}$$

$$\begin{cases} d_1 = 6 \left(\frac{f_2 - f_1}{h_1} - f'_1 \right) / h_1 \\ d_j = 6 \left(\frac{f_{j+1} - f_j}{h_j} - \frac{f_j - f_{j-1}}{h_{j-1}} \right) / (h_{j-1} + h_j), \quad j = 2, 3, \dots, m-1. \\ d_m = 6 \left(f'_m - \frac{f_m - f_{m-1}}{h_{m-1}} \right) / h_{m-1} \end{cases}$$

(9)式是关于 M_j 的三对角带状非奇异 m 阶方程组,方程的解唯一确定。实际计算中,边界导数常用差分代替。这样,能谱的插值、微分和积分归结为(9)式的代数问题。

2.2 光谱测量能量的选择

光谱测量能量(也就是计算时样条函数结点)的适当选择能提高计算精度。从理论上说,对于某一能量范围的光谱,测量点越多,结点越多,这时光谱包含的信息就越多,样条函数逼近的效果越佳。然而,实际上实验测量数目总受到光谱仪的分辨率,测量周期等因素的限制。利用样条函数插值可以补偿未被测量到的光谱信息。在这个意义上,样条函数插值对光谱分析具有积极的作用。因此,光谱变化大的区域,如极值和拐点附近,适当增加测量点,在其它区域,测量点相对可以少些。有选择地测量,既可以保证精度,又可减少测量时间。样条函数方法这些特点,很适应于自动化程度不高的光谱仪测量得到的光谱的分析计算。

3 Si的紫外—可见区光谱分析

为了检验样条函数方法,我们用文献〔17〕中由椭圆光谱法测得的Si介电函数在1.5~6.0eV能量范围的实验数值进行分析,对于1.5~6.0eV区域以外的光学常数,我们采用文献〔18〕的数值。

Si介电函数的样条函数插值结果见图1。圆点为实验值,实线和虚线为(6)式的插值函数。从图1可见,样条插值时根据测量点数据构造出光滑的光谱函数。光谱的峰值并不一定在测量点处。样条函数方法按三弯矩模型补充未被测量到的光谱信息,这些未被测到的峰值被样条函数插值补偿出来。由(7)式求得的Si一阶微分能谱见图2。

从图2可知,Si光谱中的 E_1 , E_2 和 E_1' 跃迁清楚地表现出来,图3为3.4eV附近Si的 E_1

跃迁的三阶微分谱。实线为重复应用(7)式得出的结果,虚线为 Aspnes^[16]用同样的数据由Fourier方法求出的相应结果。从图3可以看出,两种方法求出的三阶微分谱符合得相当好。Si在3.4eV附近的光谱是能量相近的多个临界点跃迁光谱的迭加,主要是Brillouin区(111)方向跃迁的贡献^[19],光谱结构比较复杂。

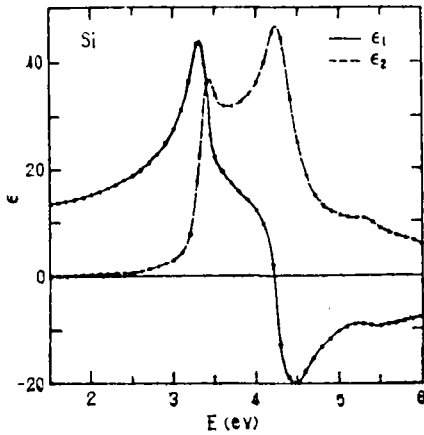


图1 Si介电函数的样条插值结果
(圆点为实验值)

Fig. 1 Spline interpolation lineshapes of Si dielectric function. Experimental data are indicated by solid points

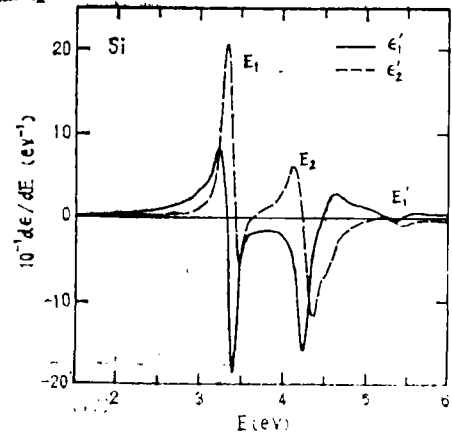


图2 用样条函数方法求出的Si一阶微分谱

Fig. 2 First derivative energy spectra of Si obtained by spline function methods

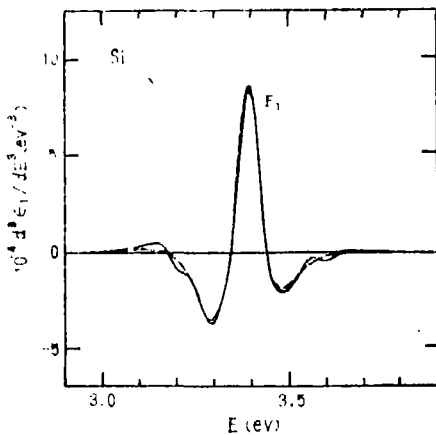


图3 Si在3.4eV附近E₁跃迁的三阶微分谱
(实线为用(7)式求得的结果,虚线为Aspnes用Fourier方法求得的结果)

Fig. 3 Third derivative lineshapes of E₁ transitions of Si near 3.4 eV
Solid curve: spline function methods using eq.(7).
Dashed curve: Fourier methods by Aspnes

Kramers-Kronig变换见图4所示.图中画出了由样条函数方法计算出的Kramers-Kronig变换与测量值的误差。椭圆偏光法同时测得固体光学常数的实部和虚部,而不象反射光谱法,需要借助Kramers-Kronig关系求出光学常数。因此,Kramers-Kronig关系既可用以检验计算方法,也可用以检验测量结果^[20],样条函数方法特别适

应于象Kramers-Kronig关系这种具有表观奇点函数的数值积分。根据L'Hopital法则，分式在奇点处的值由分子分母导数构成的分式确定，由于样条函数同时计算了光谱的插值和导数，在奇点处，被积函数的值由样条函数求得的导数给出，因此不论是否在被积函数的奇点处，都保证了积分的收敛。

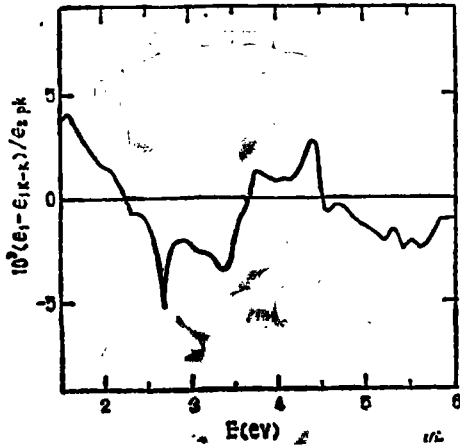


图4 Kramers-Kronig变换求出的介电函数实部 ϵ_1 与实验值的偏差

Fig. 4 Deviation of ϵ_1 spectrum by Kramers-Kronig transform from experimental data

由求和规则(4)和(5)计算出的Si的等效介电常数和等效自由电子密度与能量的关系分别如图5和图6所示。图中还分别画出了Philipp和Ehrenreich用反射谱方法并利用Kramers-Kronig关系求出的结果^[18]。从图中可知，两种方法的结果很好地符合。

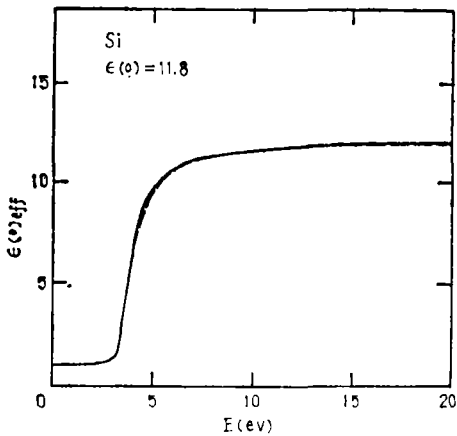


图5 用(8)式求得的Si等效介电常数(实线)并与Philipp和Ehrenreich的结果(虚线)比较

Fig. 5 Effective dielectric constants of Si evaluated by eq.(8) (solid curve) and by Philipp and Ehrenreich (dashed curve)

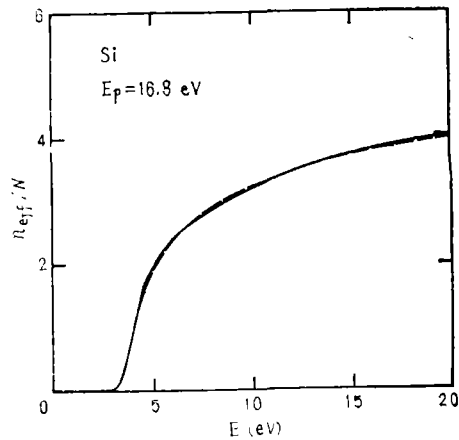


图6 用(8)式求出的Si等效自由电子密度(实线)并与Philipp和Ehrenreich的结果(虚线)比较，其中N为Si的原子密度

Fig. 6 Effective densities of free-electrons of Si calculated by eq. (8) (solid curve) and by Philipp and Ehrenreich (dashed curve), where N is the atom density of Si

4 结论

总结起来,样条函数是由分片光滑函数通过一些测量点(结点)联结而成。由于它具有装配式特点,不受测量点的限制。在光谱分析中显得灵活,计算费用小。对于三次样条函数,其光滑度为二次连续可微。作为固体光谱的微分和积分变换等数值分析的逼近工具,精度高,效果良好。而且,样条函数按某种数学模型补偿测量点以外的光谱,在固体光谱分析中具有积极的作用。另一方面,由于样条函数插值没有滤波作用,因此在数值计算中不能消除测量中的随机误差,这对测量光谱的精度要求较高。

参 考 文 献

- [1] Mo Dang(莫党)and He Xingfei(何星飞), *Chin. Phys. Lett.*, 3(1986), 229.
- [2] 何星飞、莫党, 中山大学学报(自然科学版), 1986, 3, 81.
- [3] 何星飞、莫党, 物理学报, 35(1986), 1567.
- [4] He Xingfei(何星飞) and Mo Dang(莫党), in *Proc. Intern. Conf. Semiconductor and Integrated Circuit Technology*, eds. Wang Xiuying and Mo Bangxian, (World Scientific, Singapore, 1986), p.95.
- [5] M. Okuyama, T. Nishino and Y. Hamakawa, *J. Phys. Soc. Japn.*, 35(1973), 134.
- [6] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State*, (Academic, New York, 1976).
- [7] P. Nozieres and D. Pines, *Phys. Rev.*, 113(1959), 1254.
- [8] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, (Academic, New York, 1969).
- [9] D. E. Aspnes, in *Optical Properties of Solids: New Developments*, ed. B. O. Seraphin, (North-Holland, Amsterdam, 1976), p.799.
- [10] 莫党, 自然杂志, 9(1986), 827.
- [11] D. E. Aspnes, *J. Phys. (Paris)*, C10(1983), 3; *Appl. Surf. Sci.*, 22/23(1985), 792.
- [12] H. Arwin and D. E. Aspnes, *J. Vac. Sci. Technol.*, A2(1984), 1316.
- [13] M. Erman, J. P. Andre and J. LeBris, *J. Appl. Phys.*, 59(1986), 2019.
- [14] A. Savitzky and M. J. E. Golay, *Anal. Chem.*, 36(1964), 1627.
- [15] D. E. Aspnes, *Surf. Sci.*, 135(1983), 284.
- [16] 李岳生、黄友谦, 数值逼近, 人民教育出版社, 1978.
- [17] D. E. Aspnes and A. A. Studna, *Phys. Rev.*, B27(1983), 985.
- [18] H. R. Philipp and H. Ehrenreich, *Phys. Rev.*, 129(1963), 1550.
- [19] J. R. Cheikowsky and M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, B10(1974), 5095.
- [20] 莫党、何星飞、江任荣、项颂光, 红外研究, 3(1984), 338.

Analysis of Optical Spectra of Solids by Spline Function Methods

He Xingfei Mo Dang Xu Yuesheng

Abstract

Spline function methods are presented for the analysis of optical spectra of solids. Algorithms for differential energy spectra, Kramers-Kronig transform and sum rules are developed on the basis of the third spline interpolation. We demonstrated the first and the third differential spectra, Kramers-Kronig transformation and other integral relations of Si dielectric function measured by ellipsometric spectroscopy and compared them with those by other numerical methods. Spline function methods have the merits of flexibility, high speed and high accuracy. By means of optimization, the electronic critical point parameters can be determined from the differential spectra obtained using spline function.

Keywords optical spectra of solids, spline function, differential energy spectra, Kramers-Kronig transformation