

VILNIAUS UNIVERSITETAS

FIZIKOS FAKULTETAS

Puslaidininkų fizikos katedra

Puslaidininkių defektų liuminescencinė spektroskopija

Laboratorinis darbas Nr. 11

Darbo aprašą paruošė
prof. V. Gavriušinas

VILNIUS - 2007

Puslaidininkių defektų liuminescencinė spektroskopija

Darbo tikslas:

- Susipažinimas su automatizuoto duomenų apdorojimo eksperimentine technika.
- Liuminescencijos spektrų matavimai plačiajuosčių puslaidininkių kristaluose.
- Spektrų teorinė analizė ir gilių defektų parametrų nustatymas.
- Įvairių galimų liuminescencijos procesų ir jų savybių aptarimas.

Darbo eiga:

- Susipažinti su literatūra .
- Susipažinti su tyrimo aparatūra.
- Išmatuoti bandinių liuminescencijos spektrines priklausomybes.
- Importuoti duomenys į MatCAD failą ir suderinti pamatuotus spektrus su teoriniais.
- Aptarti tyrimų rezultatus ir nustatyti išmatuotų spektrų pagrindinį rekombinacijos mechanizmą ir parametrus.

Literatūra:

1. Darbo aprašymas.
2. V.Gavriušinas "Puslaidininkių optikos ir spektroskopijos pagrindai" 1995 [Publikacija internete: www.pfk.ff.vu.lt/lectures/opt_reisk_pusl]
3. Ж.Бургуэн, М Ланно, Точечные дефекты в полупроводниках, 1985, Москва, Мир, с 304
4. А М Стоунхэм, Теория дефектов в твердых телах, 1978, т1, Москва, Мир, с 569

TEORIJA

Liuminescencijos reiškiniai puslaidininkiuose

Tarpjuostės emisijos procesai

Švariose kristaluose ir aukštesnėse temperatūrose, kai eksitonai neaktualūs, nes ardomi termiškai ($kT \gg E_B$), galima stebėti ir tenka skaitytis su galimybe tarpjuostės termodinamiai *pusiausvyros* elektron-skylinės plazmos (*ESP*) rekombinacijos. Tarpjuostė rekombinacija - tai laisvo elektrono laidumo juostoje ir nekoreliuotos su juo skylės valentinėje juostoje rekombinacija. Todėl spektrinė juosta tokios liuminescencijos yra artima draudžiamų energijų tarpo energijai. Pav. 1a. pateikta sužadinimo, fononinės termalizacijos ir spindulinės *ESP* rekombinacijos schema. Dešiniau, čia pateiktas scheminis spektro formavimo paaiškinimas per krūvininkų pasiskirstymą redukuotoje *cv*-juostoje.

Spindulinė krūvininkų gyvavimo trukmės dalis tokiam procesui bus aprašoma fenomenologiškai taip:

$$\tau_R^{-1} = \gamma_R (p_o + n_o + \Delta n + \Delta p),$$

kur γ_R yra spindulinės rekombinacijos koeficientas. Didelio žadinimo atveju ($\Delta n \approx \Delta p \gg n_o, p_o$) spinduliniai laikai yra atvirkščiai proporcingi perteklinių krūvininkų koncentracijai $\tau_R \sim \Delta n^{-1}$.

Mažam gi injekcijos lygiui gyvavimo laikai bus apsprendžiami legiravimu ir spindulinės rekombinacijos sparta, proporcinga stacionariam kristalo laidumui.

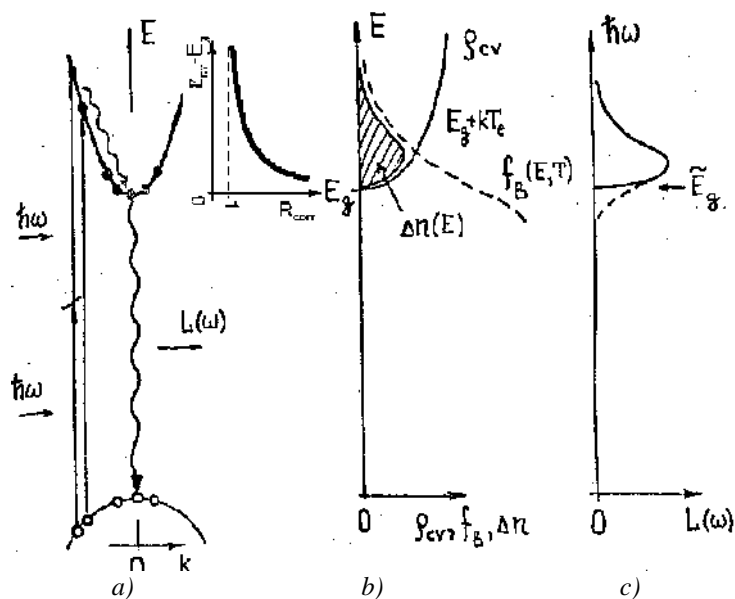
Pav. 1.

Pusiausvyros elektron-skylinės plazmos (ESP) tarpjuostės rekombinacijos schema.

a) sužadavimo, fononinės termalizacijos ir spindulinės ESP rekombinacijos procesai;

b) spektro formavimas krūvininkų pasiskirstymo redukuotoje cv-zonoje atvaizdavime;

c) ESP liuminescencijos spektras ir jo ilgabangis kraštas.



Spektrinį tarpjuostės neišsigimusios $e-h$ plazmos liuminescencijos intensyvumo pasiskirstymą $L(\omega)$ galima gauti nagrinėjant tokio proceso tikimybę $W(\omega) = \tau_r^{-1}$, kuri yra lygi nekoreliuotos elektron-skylinės poros spindulinės gyvavimo trukmės (apsprendžiamos šio proceso) atvirkštinei reikšmei:

$$L(\omega) = \frac{\Delta n}{\tau_r(\omega)} \propto \Delta n^2 \cdot R_{corr} \cdot \hat{p}_{cv}^2 \cdot \rho_{cv}(\omega) f_B(\omega, T). \quad (1)$$

Čia Δn - nepusiausvyrų krūvininkų koncentracija ($\Delta n \approx \Delta p$); p_{cv} - tarpjuostinių šuolių matricinis elementas, kuris $\approx \text{const}$ leidžiamais pagal simetriją šuoliams; $\rho_{cv}(\omega)$ - redukuotas energinių juostų būsenų tankis. f_B - termodinaminio krūvininkų pasiskirstymo juostose funkcija, kuri, nesant krūvininkų išsigimimui, yra eksponentinė Bolcmano funkcija.

Akivaizdu, kad $e-h$ rekombinacija turi lokalinį pobūdį, ir jos tikimybė bus skirtinga tarpusavyje skirtingai nutolusioms $e-h$ poroms. Tai reiškia, kad laisvųjų krūvininkų kuloninė traukos sąveika, koreliuojanti juos erdviškai, turi įtakoti ESP spektrų formavimui, analogiškai eksitoniniams "sustiprinimo" (enhancement) efektams sugerties spektruose jų kontinuumo srityje [2]. Todėl mes galime įvesti į kontūro funkciją $L(\omega)$ dar ir Rezerfordo faktorių-daugiklį R_{corr} , kuris turi kvantmechaninės tikimybės aptikti elektroną ir skylę tame pačiame erdvės taške fizikinę prasmę. Ji yra tiesiogiai nusakoma kontinualiomis eksitonų gaubiamosiomis banginėmis funkcijomis $F_{ex}(r_{eh})$. Simetrijos leidžiamų $s-p$ -tipo tarpjuosčių šuolių atveju, tai bus s -tipo gaubiamoji:

$$R_{corr} = \frac{|F_{cv}(0)|^2}{|\psi_k|^2} = \frac{2\pi\eta}{1 - \exp(-2\pi\eta)}, \quad (2)$$

kur

$$\eta = \sqrt{\frac{\epsilon_B}{\epsilon_x}} = \sqrt{\frac{\epsilon_B}{E_{cv} - E_g}} = \sqrt{\frac{2\mu_{cv} \cdot \epsilon_B}{\hbar^2 k^2}} = \frac{1}{ka_B},$$

$$\mu_{cv} = (m_c^{*-1} + m_v^{*-1})^{-1}$$

E_B ir a_B - eksitonų ryšio energija ir Boro spindulys, μ_{cv} - redukuota būsenų tankio efektinė masė, k - rekombinuojančios $e-h$ poros svorio centro kvaziimpulsas ir E_{cv} - jos energija redukuotoje cv -zonoje. Tokio Rezerfordo faktoriaus R_{corr} kitimas, tolstant nuo juostų krašto srities, yra parodytas

Pav. 1b ir labiausiai didina kuo mažesnės kinetinės energijos krūvininkų rekombinacijos tikimybę, spausdamas ir deformuodamas spektrą į krašto sritį.

Žinome, kad izotropiniame efektinės masės artėjime būsenų tankis yra

$$\rho_{cv}(\omega) = \left(\frac{\sqrt{2}}{\pi^2 \hbar^3}\right) \cdot \mu_{cv}^{3/2} \cdot (\hbar\omega - E_g)^{1/2}, \quad (3)$$

Rezultate gaunam ESP liuminescencijos spektrą:

$$L(\omega) \propto \Delta n^2 \cdot R_{corr} \cdot (\hbar\omega - E_g)^{1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\hbar\omega - E_g}{k_B T}\right), \quad (4)$$

kurio formavimas yra pavaizduotas Pav. 1. Tokiu būdu, tarpjuostė liuminescencija pasižymi:

- i) ESR-juosta gana plati, lokalizuojama ties tarpjuostės sugerties kraštu E_g ;
- ii) juosta asimetrinė su eksponentiniu trumpabangiu kraštu, kuris nusakomas gardelės temperatūros;
- iii) supertiesinė intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo lygio;
- iv) fotoluminescencijos relaksacija yra hiperbolinio tipo, būdingo bimolekuliniams (kvadratinės) rekombinacijos procesams.

Atkreipkime dėmesį, kad tarpjuostinė pusiausvyrinė rekombinacija yra mažai tikima stebėjimui, nes jos tikimybė iš esmės mažesnė kitų, tuo tarpe, ir dalyvaujant gardelės defektams, be to ji yra stipriai paveikiama reabsorbcijos reiškinijų. Ji gali dominuoti stipriai legiruotose nekompensuotuose kristaluose, kuriuose eksitonai yra ardomi ekranavimu krūvininkais ir defektų chaotiniais laukais. Tam atvejui yra būdingas staigaus ilgabangio linijos krašto "išplitimas" dėl "uodegų" atsiradimo juostų būsenų tankio funkcijose.

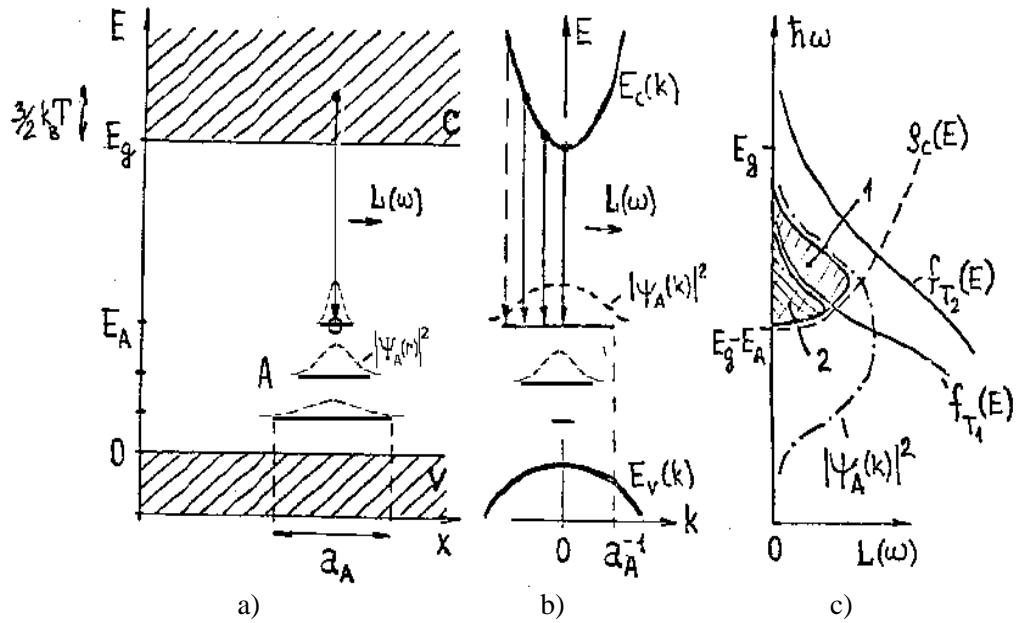
Priemaišinės liuminescencijos mechanizmai

Priemaišos ir kristalo defektai (lokalus centrai), kai jie gali "surišti" laisvus krūvininkus, sudaro lokalizuotas būsenas (lygmenys) draustinų energijų juostoje. Lokalizuotų krūvininkų ryšio energijai (lygmens gylis) atitinka energinis nuotolis nuo atitinkamos juostos puslaidininkio energinės struktūros schemeje. Donorams - nuo laidumo, akceptoriams - nuo valentinės juostos. Didėjant ryšio energijai, didėja ir surištų būsenų banginių funkcijų erdvinės lokalizacijos laipsnis, arba kitaip, - mažėja lokalaus centro spindulis. Pavyzdžiui, nelabai giliam akceptoriumi dažnai įvedamas *lokalizacijos spindulis* a_A arba atvirkščias jam impulso neapibrėžtumo dydis k_A pagal tokį sąryšį :

$$E_A = \frac{\hbar^2 k_A^2}{2m_v^*} = \frac{\hbar^2}{2m_v^*} \left(\frac{1}{a_A}\right)^2 \quad (5)$$

Pagal neapibrėžtumo principą ($\Delta x \Delta k > \hbar$), lokaliųjų centrų būsenos yra tarsi "išplitusios" k -erdvėje Briliujeno zonos ($\Delta k \approx k_A$) priklausomai nuo jų lokalizacijos laipsnio realioje erdvėje. Skirtingai nuo delokalizuočių laisvųjų krūvininkų būsenų, surištam krūvininkui su gaubiamąja bangine funkcija $\psi_A(r)$ "banginio paketo" tipo kvaziimpulsas praranda kvantinio skaičiaus savybes, pasidaro neapibrėžtas. Tai faktiškai ir formuoja lokaliųjų būsenų optinių savybių specifiką: *defektų sugerties ir emisijos spektrai yra ne linijų, bet juostų pavidalo ir tuo platesnės spektriškai, kuo gilesni yra defektų lygmenys.*

Lokalinės būsenos yra pavaizduotos Pav. 2 koordinatiniame ($E-x$) ir impulsiniame ($E-k$) atvaizdavimuose. Tikimybė aptikti lokalinį krūvininką su impulsu k yra nusakoma centro banginės funkcijos gaubiamosios $\psi_A(r)$ Furje-atvaizdo $\overline{\psi_A}(k)$ modulio kvadratu, kurio funkcija yra pavaizduota punktyru virš centro lygmens Pav. 2b.



Pav. 2. Lokalizuotos gilių akceptorinių defektų būsenos: a) koordinatiniame (E-x) ir b) impulsiniame (E-k) atvaizdavimuose. c) optinių šuolių spektro formavimas juostos būsenų tankio $\rho_v(E)$ funkcijos, centro gaubiamosios banginės funkcijos $\psi_A(k)$, ir Bolcmano faktorių $f(E)$.

Dėl šios funkcijos fizikinės prasmės reikėtų priminti procedūras, atliekamas skaičiuojant šuolių tikimybes. Lokalinio centro banginė funkcija paprastai yra konstruojama iš gaubiamosios, pramoduliuotos kristalinio lauko Blocho komponente $u_{v,k}(r)$ (juostos krašto Blocho funkcija):

$$\Psi_A(r) = u_{v,0}(r) \psi_A(r).$$

Optinio šuolio, pavyzdžiui, "juosta \rightarrow akceptorius" tipo, matricinis elementas būtų toks:

$$\hat{p}_{cA} = \langle A | \vec{e} \vec{p} | c, k \rangle = \int \Psi_A(r) \cdot p_e \cdot u_{ck}(r) \cdot e^{-ik \cdot r} dr = \bar{\Psi}_A(k) \cdot \hat{p}_{cv}, \quad (6)$$

kur ir atsiranda gaubiamosios $\psi_A(r)$ Furje-atvaizdas $\bar{\Psi}_A(k)$, nusakantis centro "banginį paketą" k -erdvėje:

$$\bar{\Psi}_A(\vec{k}) \equiv \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_A(\vec{r}) \cdot dr \quad (7)$$

Dabar apie jo savybes. Sekliam akceptoriumi vandenilio tipo $1s$ -pagrindinė būsena gerai žinoma [2]:

$$\psi_{1s}(r) = R_{1s}(r) Y_0^0(\theta, \varphi) = (\pi a_A^3)^{-1/2} \cdot e^{-r/a_A} \quad (8)$$

Ją suintegravę gausime jos Furje-atvaizdo funkciją:

$$\begin{aligned} \bar{\Psi}_{A_{1s}}(\vec{k}) &\equiv \int e^{-i\vec{k} \cdot \vec{r}} \psi_{1s}(\vec{r}) \cdot dr = (\pi a_A^3)^{-1/2} \int e^{-ikr \cos \theta} \cdot e^{-r/a_A} \cdot r^2 \sin \theta d\theta d\varphi dr = \\ &= 8\sqrt{\pi} \frac{a_A^3}{[1 + (ka_A)^2]^2} \end{aligned} \quad (9)$$

kurios modulio kvadratas turi tikimybės aptikti lokalizuotą krūvininką su impulsu k fizikinę prasmę; jis turi "gaubto" pavidalą (tuo siauresnį, kuo didesnis yra Boro radiusas), ir yra pavaizduotas Pav. 2b punktyru virš centro lygmens.

Rekombinacija "juosta-centras"

"Juosta-centras" rekombinacijos spektras yra formuojamas pagal tokią formulę:

$$L(\omega) = (N_A - n_A) N_e \rho_c(E) f_T(E) / |\psi_A(k)|^2, \quad (10)$$

kur $(N_A - n_A) = N_A^o$ yra neužpildytų elektronais, neutralių akceptorinių būsenų (lokalizuotų skylių) skaičius; N_e yra laisvų elektronų skaičius; $\rho_c(E)$ - būsenų tankis laidumo juostoje; $f_T(E)$; - krūvininkų pasiskirstymo juostoje funkcija. Pav. 2c pavaizduota priemaišinės liuminescencijos spektro formavimosi schema pagal pateiktą išraišką. Matome, kad liuminescencijos juostos ilgabangis kraštas atitinka lygmens energiniam atstumui nuo laidumo juostos. Trumpabangė spektro dalis yra formuojama dviejų $f_T(E)$ ir $|F_A(k)|^2$ narių konkurencijos.

Laisvų krūvininkų, pasiskirsčiusių juostoje pagal Bolcmano dėsnį, termodinaminis impulsas k_T gali būti įvertintas taip:

$$E_k = \frac{\hbar^2 k_T^2}{2m_c^*} = \frac{3}{2} k_B T \quad (11)$$

Todėl, kai $k_T > a_A^{-1}$ (seklūs defektai arba didelės temperatūros) trumpabangis spektro šlaitas bus nusakomas centro gaubiamosios nuolydžiu k -erdvėje, tolstant nuo Briliujeno zonos centro. Šiose sąlygose spektras priklauso tik nuo centro parametrų, būtent jo lokalizacijos laipsnio, ir nebeprislauso nuo temperatūros (Pav. 2b, kreivė 1).

Atvirkščiai, kai $k_T < a_A^{-1}$ (gilūs centrai ar/ir žemos temperatūros) spektro plotis priklauso nuo temperatūros ir trumpabangis šlaitas yra eksponentinis dėl $f_T(E)$ įtakos:

$$L(\omega) \sim N_A^o N_e |\psi_A(k)|^2 E_k \exp(-E_k/k_B T) \quad (12)$$

Tokio spektro maksimumas atitiks elektronams kinetinės energijos $E_k = \hbar\omega_m - E_g + E_A \approx k_B T$, t. y. jis tiesiškai slenka augant T į didesnių energijų pusę. Todėl temperatūrinė juostos padėties priklausomybė tokio tipo rekombinacijai yra silpnesnė už $E_g(T)$ kitimą, nes jų pokyčiai yra priešingi.

Aišku, kad liuminescencijos spektras, formuojamas sekliais centrais, bus žymiai siauresnis nei gilių centrų spektrai. Jei linijos pusplotis pasidaro mažesnis už optinių fononų energiją, tai seklių centrų liuminescencijoje bus stebimi fononiniai pakartojimai.

Donor-akceptorinė fotoluminescencija

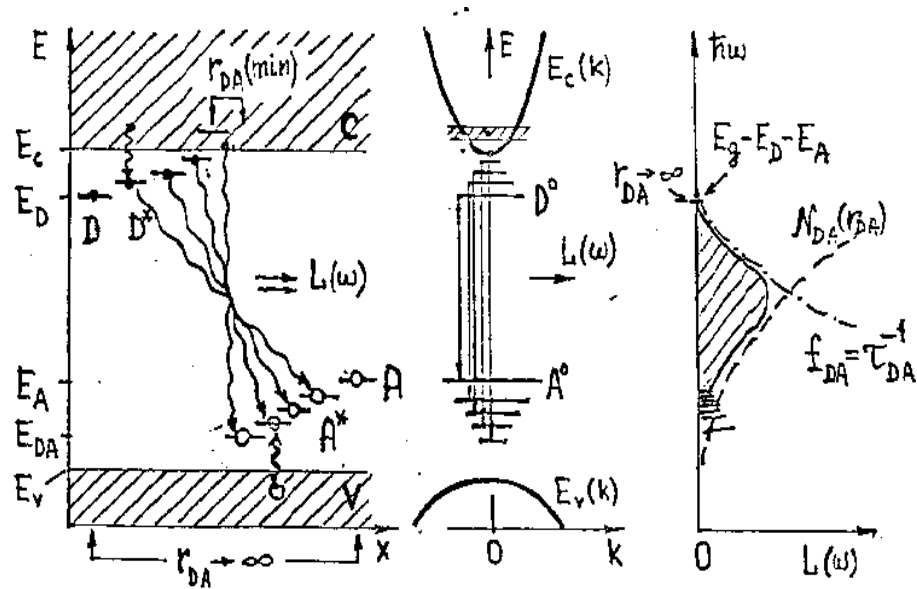
Esant sekliems didelio spindulio donorams ir akceptoriams kristale yra galimi tarpriemaišiniai šuoliai, emituojant šviesos kvantus, kaip tai parodyta Pav. 3. Sąveikaujančios donorų ir akceptorinių poros - tai keturdaleliniai kompleksai su dviem fiksuotais priešingo krūvio centrais.

Elektronas, pagaunamas donoro, jaučia gretimo jonizuoto akceptoriaus kuloninį stūmimą. Panašiai veikiama ir skylė akceptoriuje. Todėl DA-poroms yra būdingas ryšio energijų mažėjimas mažėjant tarpcentriniam atstumui $R=r_{DA}$. Labiau seklios būsenos (paprastai, donorai) gali patekti į juostinį kontinuumą glaudesnėm DA-porom (Pav. 3).

Pakankamai nutolusioms poroms liuminescencijos procesas yra charakterizuojamas

$$\hbar\omega_{DA}(R) = E_g - (E_D + E_A) + \frac{e^2}{\epsilon R} = \hbar\omega_{DA}(\infty) + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (13)$$

Artimoms poroms reikėtų taip pat įskaityti ir pamaininę persiklojančių banginių funkcijų krūvininkų sąveiką. Tuomet DA-asociatas generuoja tik vieną surištą būseną.



Pav. 3. Donor-akceptorinės rekombinacijos spektro formavimosi schema.

Rekombinacijos tikimybė yra apsprendžiama DA -poros komponentių banginių funkcijų persiklojimo laipsniu ir turi staigiai mažėti didėjant tarpcentriniam atstumui R . Sekliems vandenilio tipo centrams:

$$W_{DA} = W_o \exp(-2r/a_o), \quad (14)$$

kur a_o - DA -poros seklesnio centro krūvininko Boro radiusas. Šios staigiai mažėjančios nuo R funkcijos įtaka yra kompensuojama greitu porų skaičiaus didėjimu su dideliais R ($N_D \gg N_A$):

$$N_{DA}(R) = N_D N_A 4\pi R^4 \exp\left(-\frac{4\pi}{3} N_D R^3\right) \quad (15)$$

Silpno legiravimo atveju $N_D \ll (4\pi R^3/3)^{-1}$ ir eksponentės įtakos galima nepaisyti, todėl N_{DA} staigiai auga, didėjant R . Liuminescencijos spektras yra apsprendžiamas jau aprašytą funkcijų sandauga: $L(\omega) = W_{DA} N_{DA}$. Taip modeliojamas DA -rekombinacijos spektras, atvaizduotas Pav. 3.

Priemaišiniai atomai esti gardelėje tam tikruose mazguose, todėl artimoms poroms R ir, aišku, $\hbar\omega_{DA}$ gali turėti diskretinę reikšmių eilę, kurios, augant R , tankėja ir sueina į plačią juostą kaip yra rodoma Pav. 3b. Šioje smulkioje spektro struktūroje ties liuminescencijos juostos ilgabangiu sparnu pasireiškia vienas iš charakteringiausių DA -liuminescencijos bruožų. Reikia pastebėti, kad smulki struktūra DA -porų spektruose yra galima tik pakankamai gilioms priemaišoms D ir A , kai jų sąveika nebeištumia seklesnės priemaišos lygmens į energinę juostą. Kitaip, gretimos poros nebeturi surištų būsenų ir yra formuojamas tik ištisinis spektras, nulemiamas nutolusiu DA -poru.

Charakteringais DA -porų liuminescencijos požymiais galima laikyti:

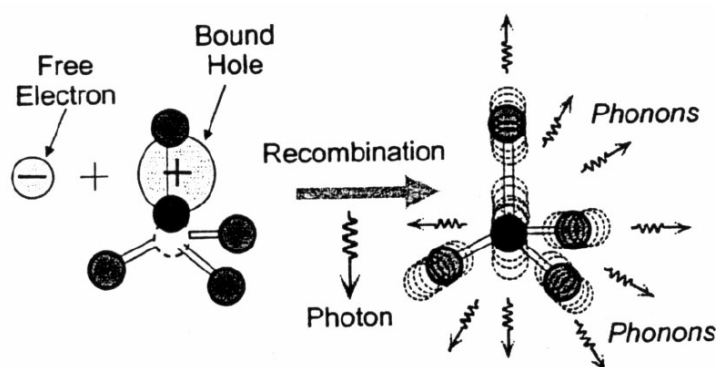
- i) Neeksponentinę švytėjimo relaksaciją po sužadavimo, nusakoma skirtingų porų spindulinių šuolių laikų rinkiniu. Tai seka iš to, kad $\tau_r \approx W^{-1}$, t.y. greičiau išsišviečia artimesnės poros.
- ii) Spektro ilgabangis postūmis didėjant registracijos momento užlaikymui ("t-poslinkis"), - priežastis yra ta pati.
- iii) Spektro trumpabangis postūmis, didėjant sužadimui ("I-poslinkis"). Šis reiškinys surištą su artimų ir tolimų porų išsišvietimo greičių skirtumu ir ankstesniu (pagal I augimą) tolimų porų įsisotinimu (gyvavimo laikai juose yra didesni). Tam vykstant, didėja trumpiau gyvuojančių porų spinduliuotės "lyginamasis svoris", kurioms atitinka didesnes kvantų energijos $\hbar\omega_{DA}$.

Augant temperatūrai, DA-liuminescencija paprastai pavirsta “juosta-centras” tipo procesu, kai $k_B T > E_D$, t.y., kai dominuoja seklesnės komponentės termojonizacija. Taip esant, požymiai i) ir ii) išnyksta. Bet reikėtų nepamiršti, kad ir šiose sąlygose gilesnio centro būseną yra įtakojama kitų defektų poveikio.

Fononų įtaka spektrų formavimui

Aprašant optinius reiškinius kristaluose yra svarbu skaitytis su fononų dalyvavimu juose, nes jų įtaka gali radikaliai pakeisti spektrus. Bendrais bruožais, elektron-fononinė sąveika (EFS) pasireiškia fononų emisijos ir (arba) jų sugėrimo reiškiniais. Spektuose tai stebima skirtingai priklausomai nuo spektrinių linijų pločio: siaurų linijų spektuose atsiranda stoksiniai ir antistoksiniai fononiniai linijų pakartojimai, plačių juostų spektrams yra būdingas staigių slenksčių fononinis išplitimas. Tai galima iliustruoti pavyzdžiais:

- eksponentinio “Urbacho krašto” formavimas, tipiškas puslaidininkiams, kurio atsiradimas tobuluose kristaluose yra paprastai dėl eksiton-fononinių procesų įtakos.
- Gilių defektų sugerties ir emisijos spektrų ilgabangių šlaitų išplitimas ir t.t.



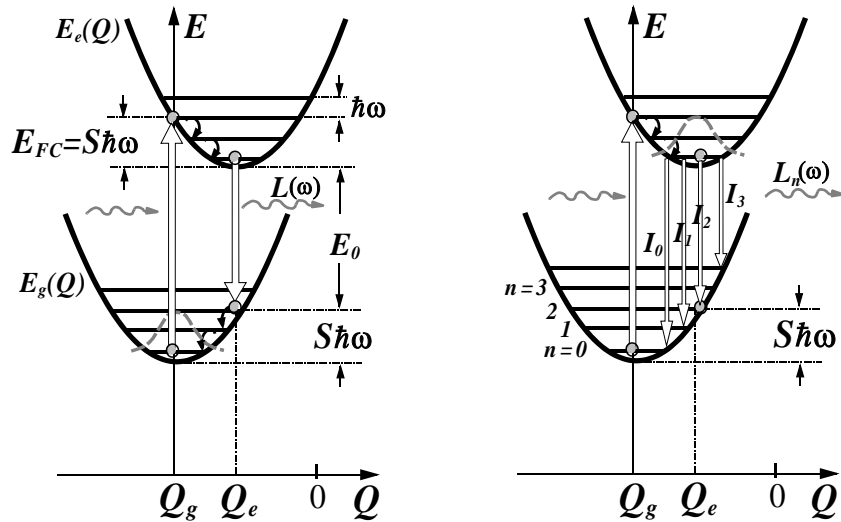
Schematinis pateikimas rekombinacijos lokalizuotos skylės ir laisvojo elektrono, rezultuojančios fotono ir kelių fononų emisijos.

Elektronų ir fononų sąveikos vaidmuo greitai auga lokalizuojant dalelių bangines funkcijas. Tai jau buvo aptariama siauroms surištų eksitonų fononinėms replikoms interpretuoti. EFS ypatingai įtakoja gilių lokalinių defektų savybes, kai elektrono buvimas juose lokaliai polarizuoja supančią jį gardelės sritį. Dėl to gilių centrų spektrai yra nestruktūriniai ir platūs. Be to, tai leidžia vykti daugiafononiams krūvininkų pagavimo reiškiniais ir tuo pačiu yra nespindulinės rekombinacijos per gilius defektus priežastis.

Konfigūracinių koordinatinių modelis

Lokalinės elektron-fononinės sąveikos kokybinei analizei plačiai naudojamas taip vadinamas *konfigūracinių koordinatinių metodas (KKM)* [3,4]. Jame būsenos energija laikoma priklausanti tik nuo vienos "konfigūracinės" koordinatės Q , kuri atstoja visą atomų postūmių kombinaciją defekto aplinkoje. Tai yra tiesinė *normalių koordinatinių* rinkinio $Q = \sum_k B_k Q_k$ kombinacija. Taip įvesta moda vadinama *sąveikos moda* ir nėra normali kristalo moda. Toks artėjimas gali būti priimtinas, kai dominuoja elektronų ir fononų sąveika su viena iš kristalo modų, pavyzdžiui, su LO-fononais poliariniuose kristaluose, kuriems galime priskirti vieną efektyvų dažnį. Kitas pavyzdys, kai vyksta sąveika su lokalinių svyravimų moda.

Pav. 4.
Konfigūracinės
schemos gilių
centrų optinių
šuolių sugerties ir
emisijos
procesams. $\hbar\omega$ -
lokalios fononinės
modos svyravimų
kvanto energija.



Potencinė energija šiame artėjime gali būti pavaizduota paprastų parabolų pavidalu. Tokia KKM diagrama yra pateikta Pav. 3 ir Pav. 5 dviejų lygmenų sistemai: $E_g(Q)$ - pagrindinės elektroninės būsenos potencinė energija ir $E_c(Q)$ - sužadintos būsenos. Pateiktos kreivės atitinka tiesinio kvantinio osciliatoriaus sąvokai, kurio potencinė energija kvadratiškai priklauso nuo normalinės koordinatės Q :

$$E_i(Q) = M\omega_q^2(Q-Q_i)^2/2$$

Gardelės svyravimų būsenos tuomet atitiks harmoninio osciliatoriaus būsenoms, kurių energijos yra kvantuotos fonono energijos reikšme $\hbar\omega_q$:

$$E_{n,i} = \hbar\omega_{q,i}(n+1/2)$$

Defekto sužadinimas pakeičia defekto aplinkoje gardelės osciliacines savybes. Nors pirmame artėjime modos ir jų dažniai yra vienodi, bet atomai svyruoja apie skirtingus rimties taškus Q_g ir Q_e . Tokiu būdu, optiniai šuoliai sukelia pusiausvyrinės padėties pokytį. Kaip matysime, tas pokytis yra elektron-fononinės sąveikos matas ir nusako pagrindinius sugerties ir emisijos procesų dėsningumus, spektrų formą ir fononinių replikų atsiradimą.

Sugerties ir emisijos procesams čia taikomas *Kondono principas*, kai laikoma, kad elektroninių šuolių metu žymiai sunkesnių jonų konfigūracija nespėja pasikeisti. Tuomet optinius šuolius galima vaizduoti vertikaliomis linijomis.

Žemose temperatūrose defektas bus žemiausioje pagrindinėje būsenoje $n=0$, kuriai atitinka nuliniai svyravimai su energija $E_0 = \hbar\omega_q/2$. Šviesos kvanto sugertis perkelia defektą į sužadintą būseną su tuo pačiu Q . Po to, nespindulinių fononų emisijos procesų dėka defektas relaksuoja į pusiausvyrinę sužadintą būseną Q_e .

Analogiškai vyksta šviesos emisijos reiškiniai, perkeltiant krūvininkus iš sužadintos į pagrindinę būseną (Pav. 5). Po relaksacijos jonų konfigūracija pasikeičia.

Galima sakyti, kad optiniame žadinyje kuriamas "plikas" elektroninis sužadinimas, kuris dėl relaksacijos yra "aprengiamas" joninės sistemos deformacija. Ši žargoninė terminologija yra būdinga poliaronų teorijai - elektronų jų pačių deformuojamoje gardelėje.

Matome, kad tokiems procesams yra būdingi *stoksiniai* energijos nuostoliai (E_{FC} , "Franko-Kondono" nuostoliai):

$$E_{FC} \equiv S\hbar\omega_q = M\omega_q^2(Q_e - Q_g)^2/2,$$

kur S - yra taip vadinamas *Huano-Ryso* faktorius, kurio fizikinė prasmė - vidutinis gardelės relaksacijos metu emituojamų fononų skaičius. Šio faktoriaus S dydis ir laikomas bedimensiniu *EFS* stiprumo matu. Aišku, kad sugerties ir emisijos kvantų energijų skirtumas ("stoksinis poslinkis") yra lygus

$$\hbar\omega_{\text{aug}} - \hbar\omega_{em} = 2S\hbar\omega_q.$$

Optinių šuolių tikimybė:

$$W_{ge} \propto \left| \langle \Phi_e | \hat{H} | \Phi_g \rangle \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega - (E_e - E_g)) \quad (16)$$

Čia Φ yra kombinuotos elektroninių χ ir fononinių Ψ būsenų banginės funkcijos. Franko-Kondono artėjime elektroninė ir fononinė dalys atsiskiria (optiniai šuoliai ir fononinė relaksacija vyksta nepriklausomai) tuomet turėsime:

$$W_{ge} \propto \left| \langle \chi_e | \hat{H} | \chi_g \rangle \right|^2 \cdot \left| \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega - (E_e - E_g)), \quad (17)$$

kuriai galime gražinti įprastą elektroniniams šuoliams pavidalą:

$$W_{ge} \propto \left| \langle \chi_e | \hat{H} | \chi_g \rangle \right|^2 \cdot L(\omega), \quad (18)$$

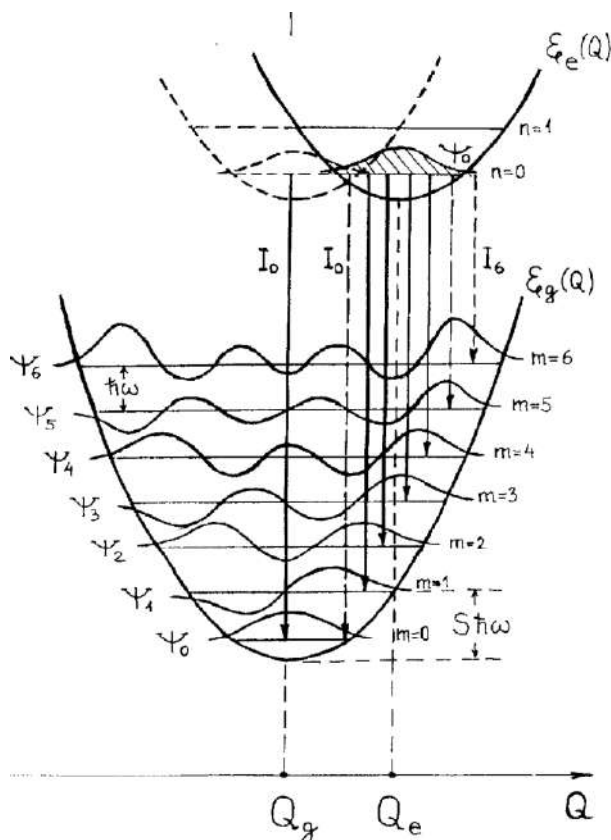
kur vietoje δ -funkcijos, atliekančios griežtą energijos atranką, figūruoja “spektrinis kontūras” $L(\omega)$:

$$L(\omega) \propto \left| \langle \Psi_n | \Psi_m \rangle \right|^2 \cdot \delta(\hbar\omega - (E_{e,n} - E_{g,m})), \quad (19)$$

nusakomas elektron-fononinės sąveikos. Čia δ -funkcija atranka osciliatoriaus būsenas su fononų užpildymo skaičiais n ir m , kurios atitinka optinio šuolio energijos tvermės dėsnį.

Pav. 5.

Gilau centro konfiguracinių koordinačių modelis. Parodytos osciliacinių būsenų banginės funkcijos. S - Huango-Ryso faktorius

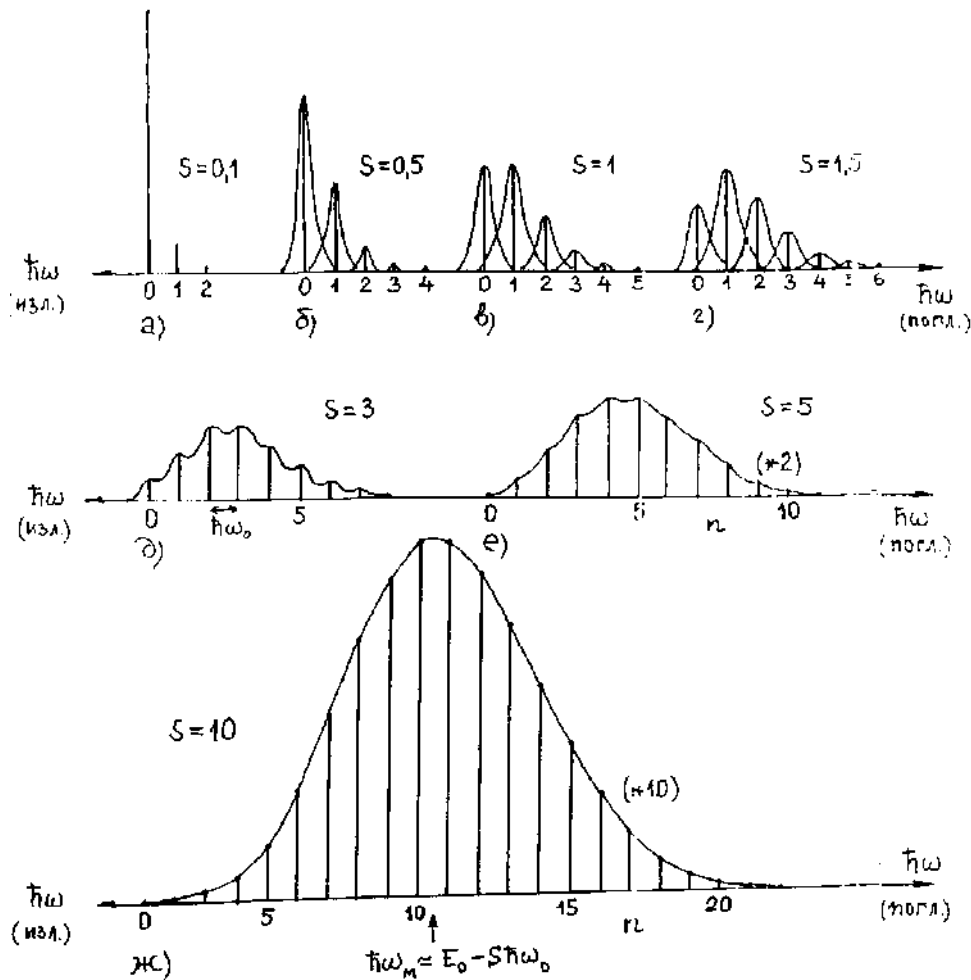


Mes atlikome labai formalią procedūrą, siekdami pabrėžti, kad optinių procesų savybes lemia būsenų, tarp kurių vyksta šuolis, *osciliacinių banginių funkcijų persiklojimo laipsnis*. Pasirodo, kad persiklojimo integralą galima išreikšti per Huango-Ryso faktorių S , kuris faktiškai yra apsprendžiamas konfiguracinių kreivių pusiausvyros taškų postūmio dydžiu.

Defektų optinių savybių formavimas, įskaitant gardelės svyravimų įtaką, detaliau iliustruojamas Pav. 5. Čia yra parodytos kvantinio osciliatoriaus (parabolinė potencinė duobė) banginės funkcijos $\psi_m(Q)$ skirtingiems kvantiniams skaičiams m fononinių būsenų. Pagrindinės būsenos banginė funkcija yra simetrinė, gauso formos, neturi mazgų. Augant m funkcijos pakaitomis yra arba simetrinės, arba antisimetrinės. Tikimybė aptikti elektroną taške Q , intervale dQ yra lygi $|\psi_m(Q)|^2 dQ$. Todėl elektronai lokalizuoti daugiausia ties minimumu Q_g pagrindinėje būsenoje, tuo tarpu sužadintose, augant m , vis daugiau koncentruojasi ties potencinės duobės riba.

Pav. 5 punktyru yra parodyta sužadinta būsena, kai faktorius $S=0$, t.y. nebėra elektron-fononinio ryšio. Tokiu atveju persiklojimo integralas bus nelygus nuliui tik $m=n$ būsenoms; todėl visos jos formuos vieną spektrinę liniją, nes visos būsenos atskirtos vienoda energija. Kitoms būsenų kombinacijoms optiniai šuoliai bus uždrausti, nes būsenų persiklojimo integralai (matriciniai elementai) yra nuliniai, nes plotas teigiamų ir neigiamų banginių funkcijų reikšmių yra vienodas.

Esant bent mažiausiam potencinių kreivių postūmiui ($S \neq 0$), atsiras fononiniai pakartojimai dėl šuolių iš viršutinės būsenos į visas apatinės parabolės osciliacines būsenas.



Pav. 6. Lokalių sugerties ir emisijos procesų spektrų pokyčiai, vykstantys, augant Huango-Ryso faktorius S . Emisijai: $\hbar\omega = E_0 - n\hbar\omega_q$, sugerciai: $\hbar\omega = E_0 + n\hbar\omega_q$; $\hbar\omega_q$ - fonono energija.

Žemoms temperatūroms ($kT \ll \hbar\omega$) tik pagrindinės osciliacinės būsenos yra užpildytos, todėl galimi tik procesai su fononų emisija. Linijos forma aprašoma Puasono pasiskirstymo funkcija:

$$L_{om}(\omega) = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{S^m}{m!} e^{-S} \cdot \delta(\hbar\omega - \hbar\omega_{eg} - m\hbar\omega_q) \quad (20)$$

Normuota optinių šuolių tikimybė:

$$W_{om}(\omega) \equiv \frac{L_{om}}{\sum_m L_{om}} = \frac{S^m}{m!} e^{-S} \quad (21)$$

Optinių šuolių spektras turi didelio skaičiaus δ -funkcijų, pasiskirsčiusių pagal Puasono dėsnį, pavidalą. Lokalinių sugerties ir emisijos procesų spektrų pokyčiai, vykstantys augant Huango-Ryso faktoriui S , yra pavaizduoti Pav. 6. Čia šviesos emisijai galioja $\hbar\omega = E_o - n\hbar\omega_q$, sugerčiai - $\hbar\omega = E_o + n\hbar\omega_q$.

Spektrinių linijų, susidarančių iš fononinių pakartojimų serijos, maksimumo padėtis atitinka replikai $m \approx S$, kuri formuojama optinių šuolių emituojant S -fononų. Matome, kad silpnos EFS atveju $S < 1$, spektruose figūruoja tik silpnos fononinės replikos. Augant S , befononinė linija mažėja ir linijų maksimumas pereina S -fononiniam pakartojimui.

Tolimesnis elektronų ir fononų sąveikos stiprėjimas paverčia emisijos spektrą vis labiau panašesniu į *gausinį*, į kuri asimptotiškai pavirsta Puasono pasiskirstymas. Didelių S reikšmių atveju įvertindami $n!$ pagal Stirlingo formulę ($n! \approx (2\pi n)^{1/2} n^n e^{-n}$), iš (20) gausime perėjimą į Gauso kontūrą:

$$\lim_{S \rightarrow \infty} W_{om} = \exp \left[-\frac{(m-S)^2}{2S} \right] \quad (22)$$

Eksperimentinių spektrų aproksimacijai, kurių linijos yra išplitusios dėl sąveikos, pavyzdžiui, su akustiniais fononais, gali būti naudojama išraiška (20), bet pakeičiant δ -funkciją gaussianais:

$$L_{om}(\omega) = L_0 \sum_m \frac{S^m}{m!} \exp \left[-\frac{4 \ln 2 (\hbar\omega - \hbar\omega_0 - m\hbar\omega_{LO})^2}{\Delta^2} \right] \quad (23)$$

kur Δ - yra linijų pusplotis, $\hbar\omega_0$ - befononinės linijos energija, L_0 - befononinės linijos intensyvumas.

Stiprios elektronų ir fononų sąveikos įtakoje, pavyzdžiui gilių centrų emisijai, Puasono spektras, kaip minėjome, pavirsta į Gausinį:

$$L(\omega) = \frac{L_0}{\sqrt{2\pi S \hbar\omega_{LO}}} \exp \left[-\frac{(\hbar\omega - \hbar\omega_0 - S\hbar\omega_{LO})^2}{2S(\hbar\omega_{LO})^2} \right] \quad (24)$$

su puspločiu: $\Delta_{1/2} = \sqrt{8 \ln 2 S \hbar\omega_{LO}}$, ir su maksimumu ties $E_{eg} - S\hbar\omega_{LO}$.

Tai tik žemų temperatūrų $k_B T \ll \hbar\omega_{LO}$ aproksimacija. Faktiškai gauso forma atsiranda dėl gausinės gaubiamosios nulinių svyravimų būsenos ($\sim \exp(-Q^2 \omega_{LO}^2 / 2\hbar\omega_{LO})$) ir beveik tolydinio pasiskirstymo galinių osciliacinių būsenų, kai galioja stiprios EFS artėjimas.

Darbo eiga

Įrengimas ir procedūros

Liuminescencijos spektrų matavimo eksperimento įrengimas pavaizduotas Pav.9.

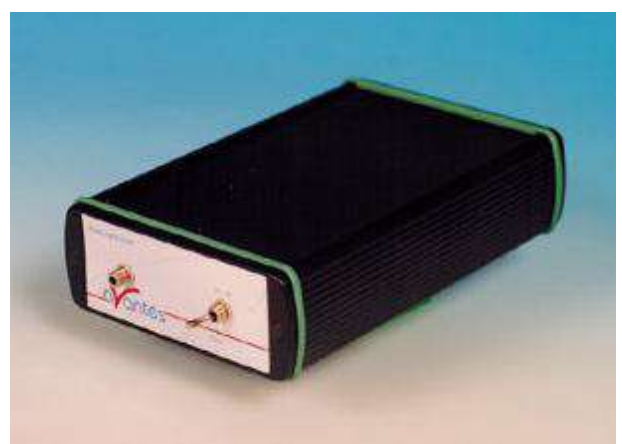


Pav.9. Holo Liuminescencijos spektrų matavimo eksperimento įrengimas.

Bandinys ZnSe:Te yra patalpintas po gaubtelio (1) į kurį iverstas Y-tipo kombinuotas šviesolaidis (2) pajungtas prie žadinamo UV LED spinduliavimo šaltinio (3) „AvaLight-LED“, ir tuo pačiu, - surenkantis fotoluminescencijos šviesą, nukreipiamą į mikro-spektrofotometrą (4) „AvaSpec-2048“.



(a) „AvaSpec-2048“ šviesolaidinis spektrometras.



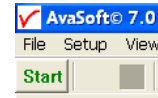
(b) „AvaLight-LED“ ultravioletinis šviesdiodinis šviesos šaltinis.

Matavimų procedūra

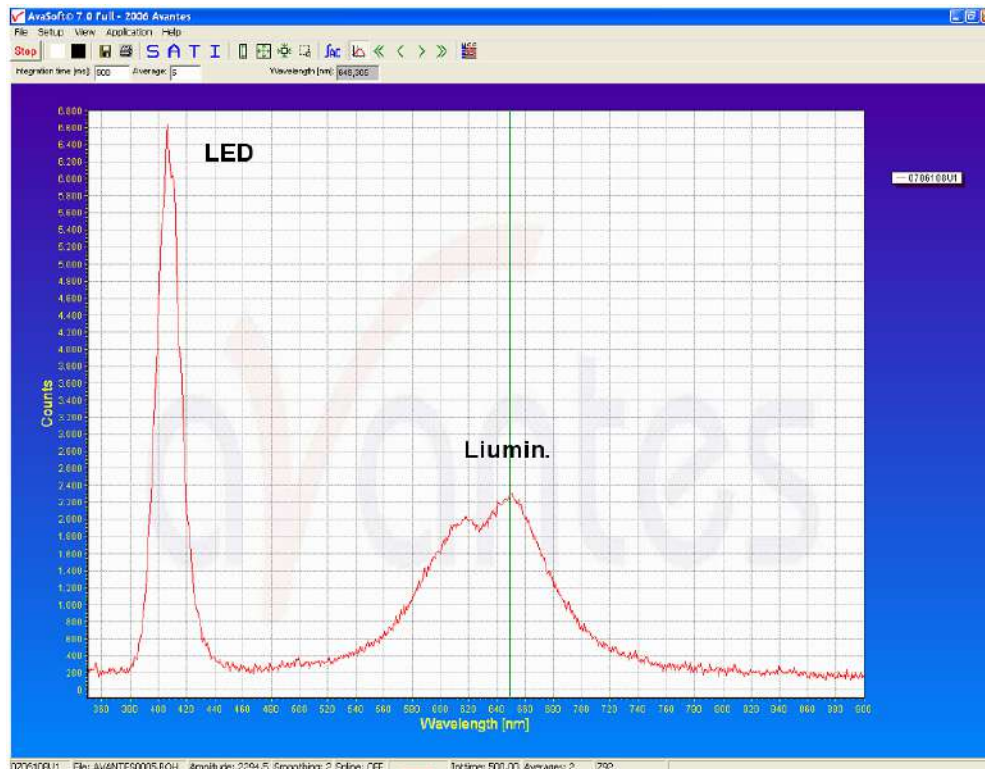
Visi matavimai yra kontroliuojami **programiniai** kompiuteriu. Matavimų pradžia paleidžiama **matavimų** programa, Matavimas startuojamas paspaudus mygtuką "Start" (Pav.10).

Visi matavimai yra kontroliuojami **programiniai** kompiuteriu.

I) Matavimų pradžia paleidžiama „AvaSoft“ matavimų programa, atidaranti spektrų matavimo langą.

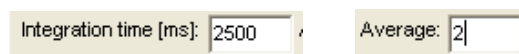


II) Po starto, programos lange spauskite „start“ mygtuką: ir įjunkite LED spinduliavimo šaltinį (3). Rezultate gaunamas spektras (Pav.10).

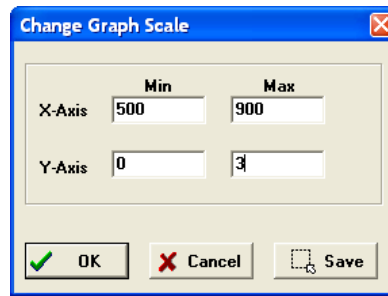



III) Iš tikro spektras gali būti gautas su žymiai mažesnia bandinio liuminescencijos dalimi. Liuminescencijos linijos padidimui paslankiokite bandinio gaubtelį su šviesolaidžiu, siekiant gauti spektrą panašų į Pav.10.

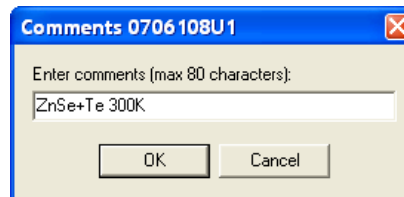
Pastaba: Labai pravartu naudotis mygtukais  ir  kad optimizuoti spektrus pagal amplitudę ir automatiniam parinkimui integravimo laikų ir vidurkinimo, kad spektrai būtų matuojami optimaliai.



Spektrą mastelį pasirinkite paspaudus mygtuką , kuris atveria langą:



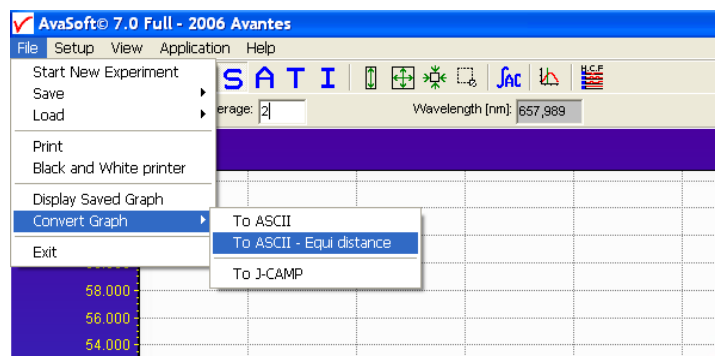
IV) Išsaugokite spektrą į diską per meniu “File save data” ar , įrašius komentara:



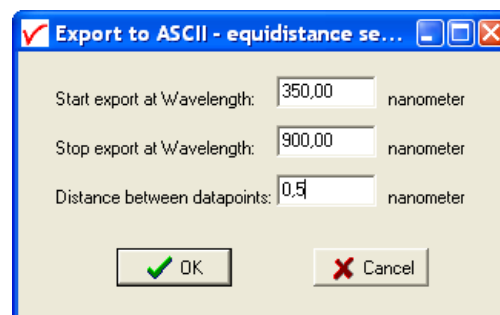
Failas bus įrašytas vidiniame duomenų formate su pratesimu „.roh“, kuris leidžia iškviešti spektrą į matavimų programą peržiurai.

V) Matavimo rezultatus reikalinga išsaugoti lentelės pavidale (ASCII formate), kurių failus galėsite importuoti į “Origin” arba “MatCAD” programas jų dorojimui ir skaičiavimams.

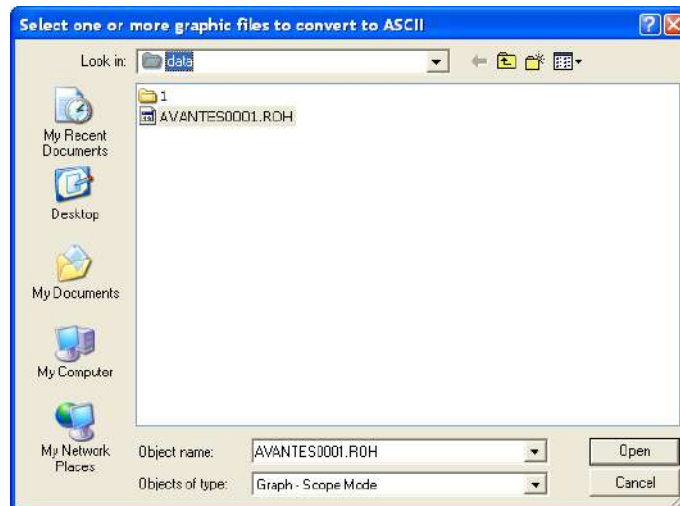
Tai atliekama, per meniu komandą „File → Convert Graph → To ASCII – equi distance“:



Pasirenkate spektro diapazoną ir intervalą tarp taškų :



Konvertuojant į ASCII kodus programa paklaus kuri failą norite konvertuoti. Pasirenkate spektro matavimo failą d:\data direktorijoje:



Patvirtinant dialogą :



Gausite „.trt“ pratesimo failą su matavimų rezultatais, jūsų komentarais ir matavimo parametrais.

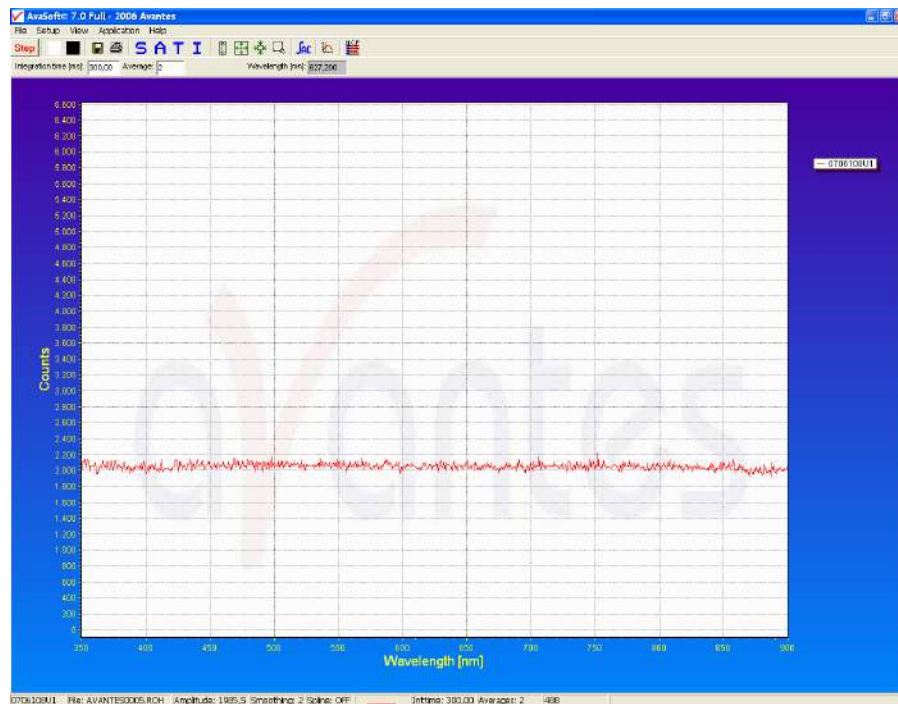
```

0706108U1- ZnSe+Te 300K
Integration time: 500,00 ms
Average: 2 scans
Nr of pixels used for smoothing: 2
Data measured with spectrometer name: 0706108U1

wave ;sample
[nm] ;[counts]
350,00;111,0431
350,50;234,8422
351,00;246,6326
351,50;206,6205
352,00;215,9365
352,50;249,7739
353,00;222,1878
353,50;212,5109
354,00;250,3793
354,50;289,5128
355,00;277,2777
355,50;279,3689

```

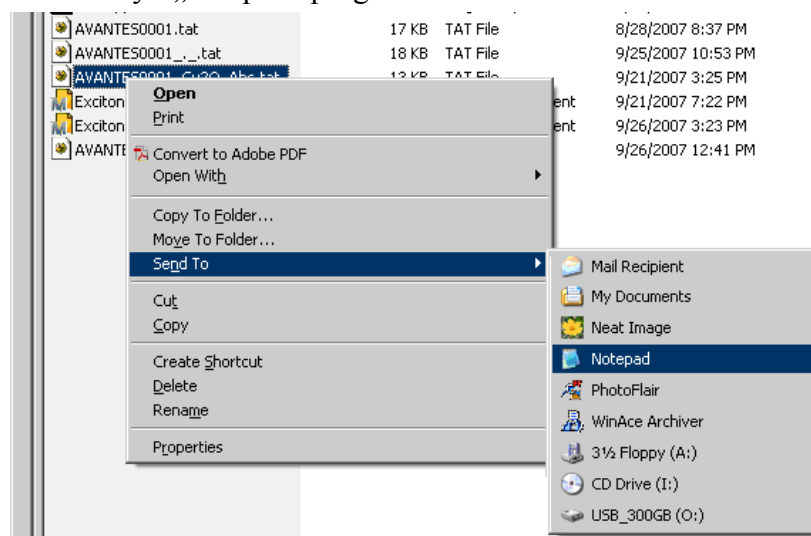
- VI) Spektrų analizavimui pakartokite ta pati išjungus žadinanti LED švimos šaltinį (3) Pav.9. Taip gaunamas „fono“ spektras.



- VII) Spektrų analizavimui reikalingas taip pat spektras žadinančio LED šviesos šaltinio. Jo išmatavimui vėl įjunkite LED (3) Pav.9. Pastumdikite bandinio gaubtelį su šviesolaidžiu, siekiant gauti spektrą, kuriame liuminescencijos linijos būtų minimaliai matomos. Tai pavyksta nustumus žadinamą šviesą nuo bandinio. Taip gaunamas „LED“ spektras.

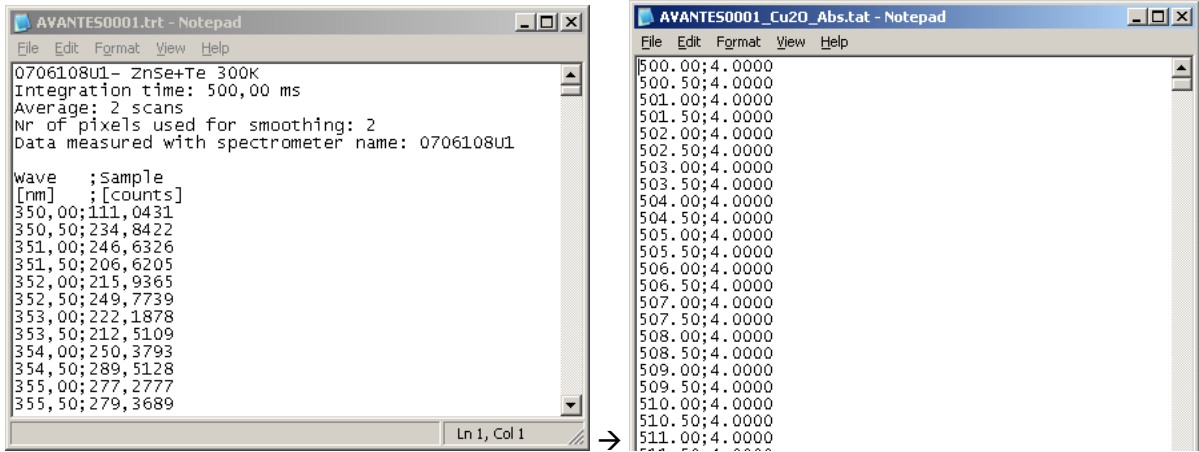
Rezultatų dorojimas ir skaičiavimai:

Gautus spektrus importuokite į MatCAD programos failą skirtą liuminescencijos spektrų modeliavimui. Kadangi ACSII formatai eksperimentą valdančios programos ir MatCAD nesutampa, todėl „.trt“ failus reikia atidaryti „notepad“ programa:

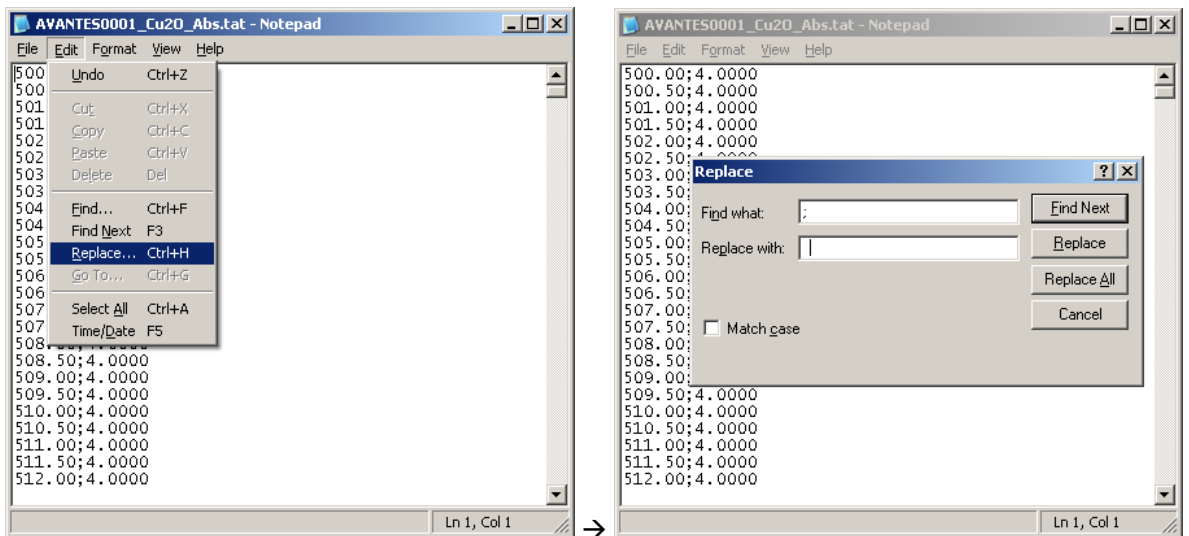


ir atlikti duomenų formato keitimą.

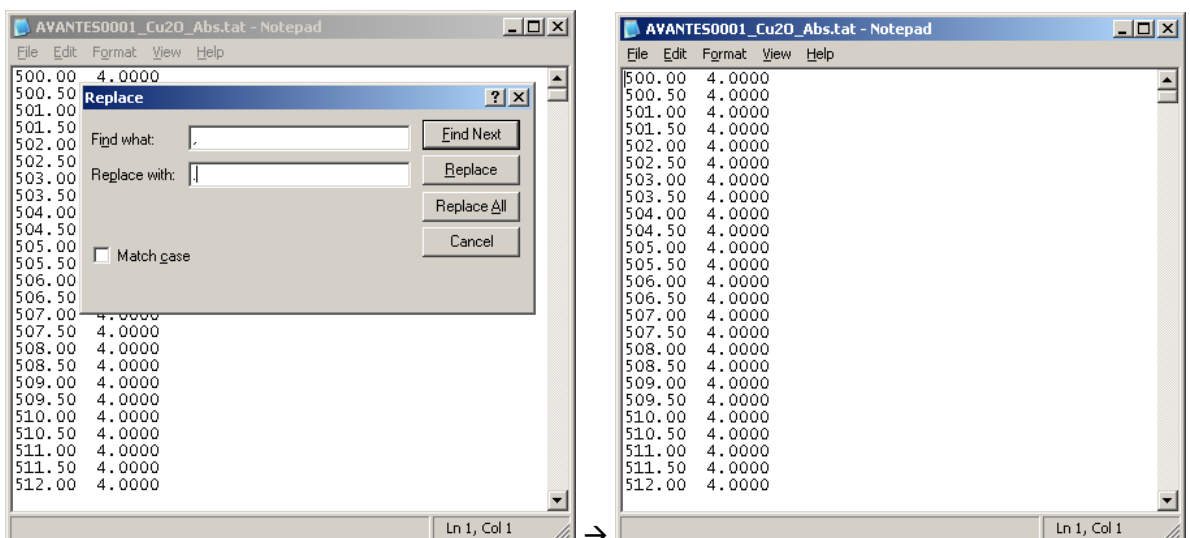
- 1) Panaikinkite pirmas 7 tekstines eilutes :



2) Apkeiskite kabliataškus į tarpus [„Replace All“]:



3) Ten pat apkeiskite kablelius į taškus [„Replace All“]:



4) Pervardinkite performuotų duomenų failo pavadinimą.

Spektrų duomenų tvarkymą ir matematinį modeliavimą atliekate MatCAD programa.

I) Atsidarius MatCAD failą „2exp_CC_Lium.xmcd“ apkeiskite tinkamuose „READPRN(“ “)“ vietose duomenų failo vardus į Jūsų gautus.

II) Pasirenkant bandinio parametrus, siekite geriausio experimento ir teorijos sutapimo. Rezultate gausite priemaišinių centrų parametrus ir jų rekombinacinės emisijos konfigūracinių koordinačių modelį.

III) Teoriniai modeliavimai yra praplėsti ir aiškinami faile:“1teor_CC_Puasson_Lium.xmcd”, kuri patartina išnagrinėti prieš savo duomenų analizavimą.