

VILNIAUS UNIVERSITETAS
Puslaidininkų fizikos mokomoji laboratorija

Laboratorinis darbas Nr. 10

EKSITONAI KIETAJAME KŪNE

2018-02-14

Turinys

1. Darbo tikslas	2
2. Darbo užduotys	2
3. Darbo teorija	3
3.1 Eksitonų modelis.....	3
3.2 Eksperimento duomenys iš laisvųjų eksitonų	9
4. Tyrimo metodika.....	10
4.1. Tyrimo metodo teorija.....	10
4.2. Darbo priemonės ir matavimo tvarka.....	11
4.2.1 Darbo priemonės	11
4.2.2 Matavimo tvarka	12
4.3 Pagrindiniai skaičiavimai analizuojant duomenis	13

1. Darbo tikslas

Susipažinti su eksitonų fizikos pagrindais, eksitonų vaidmeniu optinėse kietųjų kūnų savybėse. Ištirti eksitonus Cu_2O kristale analizuojant optinio pralaidumo spektrus ties savosios sugerties kraštu įvairiose temperatūrose.

2. Darbo užduotys

1. Išmatuoti puslaidininkinio bandinio optinio pralaidumo spektrus temperatūrų intervale $\sim (150 \div 300)$ K.
2. Iš eksperimentinių spektrų nustatyti:
 - a. Eksitono ryšio energiją,
 - b. Eksitono spindulį ir masę,
 - c. Draustinių energijų tarpą.

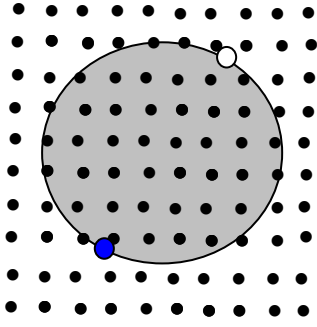
3. Darbo teorija

3.1 Eksitonų modelis

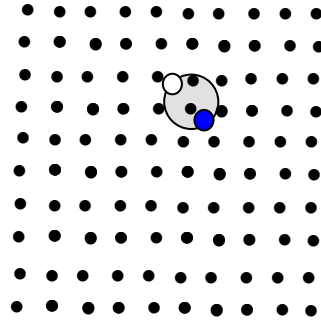
Kietųjų kūnų daugelio savybių analizėje patogiu naudoti kvazidalelių modelius. Kristalo pagrindinės kvazidalelės - elektronai ir skylės. Jų elgseną ir savybes lemia elektrono sąveika su kristalo periodiniu lauku. Eksitonas - tai dar viena kvazidalelė, kurią patogiu analizuoti tyrinėjant kietųjų kūnų optines savybes. Tai sudėtinė kvazidalelė, sudaryta iš elektrono ir skylės, sąveikaujančių Kulono sąveika, kuri modifikuota kristalinio lauko. Elektriniu požiūriu tai neutrali kvazidalelė (elektronas turi neigiamą $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$, o skylė – tokį pat teigiamą krūvį), todėl paprastai neatsiliepia krūvio pernašos reiškinuose. Tačiau eksitonai turi elektrinį dipolį, kuris itin reikšmingas vystant kristalo sąveikai su elektromagnetine spinduliuote (šviesa).

Puslaidininkiniame kristale fotonas sugeriamas, vykstant elektrono šuoliui iš laidumo juostos į valentinę juostą. Taigi, viename erdvės taške sukuriama priešingą krūvį turintis elektronas ir skylė, sąveikaujantys Kulono sąveika. Ši elektrinė traukos jėga laiko daleles kartu, todėl tokia sąveika didina tikimybę formuotis eksitonui. Iš esmės tai vandenilio tipo modelis, kuriame branduolį atstoja skylė.

Eksitonai stebimi daugelyje kristalinių medžiagų. Yra du kraštiniai eksitonų modeliai. Tai Vanjė ir Moto eksitonai (vadinamieji laisvieji silpno ryšio eksitonai) ir Frenkelio eksitonai (vadinamieji stipriai surištieji eksitonai). Šie eksitonai skiriasi ryšio energijos dydžiu ir charakteringu spinduliu. Stipriai surištieji eksitonai (Frenkelio) susidaro tada, kai sužadinama kristalo molekulė (arba atomas) ir sąveikuojantis su šia molekule elektronas yra stipriai prie šios molekulės (arba atomo) pririštas (lokalizuotas). Dėl to Frenkelio eksitonai dar vadinami mažo spindulio eksitonais. Vanjė ir Moto eksitonai būdingas daugeliui puslaidininkinių medžiagų (pvz., Ge, Si, GaAs, CdS, ZnSe, ZnO, Cu₂O ir kt.), o Frenkelio – izoliatoriams ir molekuliniais kristalams (pvz., aromatiniai angliavandeniliai, tokie kaip pirenas C₁₆H₁₀, antracenas C₁₄H₁₀, konjuguotieji polimerai, pvz., polidiacetilenas PDA ir kt.).



(a)



(b)

1 pav. Vanjė ir Moto (a) bei Frenkelio (b) eksitonų modeliai. Pirmuoju atveju eksitonai vadinami laisvaisiais, o antruoju – stipriai surištaisiais. Laisvųjų eksitonų atveju jų matmenys (apytikriai atstumas tarp elektrono ir skylės eksitone) kur kas didesnis už kristalo gardelės konstantą, o stipriai surišusių eksitonų – mažesnis ar palyginamas su tarpatominiu atstumu.

Toliau detalai analizuosime Vanjė ir Moto eksitonus, būdingus daugumai kristalinių medžiagų. Kaip minėta, šių eksitonų matmenys žymiai didesni už kristalinės gardelės konstantą, todėl eksitoną sudarančių elektrono ir skylės sąveiką galime įsivaizduoti kaip dviejų priešingo ženklo taškinių krūvių kuloninę sąveiką, susilpnintą ε kartų (čia ε - kristalo santykinė dielektrinė skvarba). Pažymėję m_n^* ir m_p^* elektrono ir skylės efektyvias mases, o \mathbf{r}_n ir \mathbf{r}_p – atitinkamai jų radiusus vektorius pasirinktos koordinačių sistemos atžvilgiu, galime užrašyti stacionariąją Šredingerio lygtį tokiam eksitonui:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \nabla_{\mathbf{r}_n}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_p^*} \nabla_{\mathbf{r}_p}^2 - \frac{q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \right] \Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_p) = W_{\text{ex}} \Psi(\mathbf{r}_n, \mathbf{r}_p). \quad (1)$$

Čia $\nabla_{\mathbf{r}_n}^2$ ir $\nabla_{\mathbf{r}_p}^2$ - atitinkamai elektrono ir skylės Laplaso operatoriai, įeinantys į kinetinę energiją nusakančius operatorius, potencinės energijos operatorius $-\frac{q}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 r}$ nusako priešingų krūvių kuloninę sąveiką, W_{ex} - eksitono energija, o r - atstumas tarp elektrono ir skylės ($\mathbf{r} = \mathbf{r}_n - \mathbf{r}_p$).

(1) lygtį patogiau pertvarkyti, perrašant ją eksitonų masės centro atžvilgiu, t.y. taško, kurio

koordinatė jau pasirinktos (1) koordinačių sistemos atžvilgiu yra

$$\mathbf{R} = \frac{m_n^* \mathbf{r}_n + m_p^* \mathbf{r}_p}{m_n^* + m_p^*}. \quad (2)$$

Tuomet naujojoje koordinačių sistemoje Šredingerio lygtis atrodo taip:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M^*} \nabla_{\mathbf{R}}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_r^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right] \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = W_{\text{ex}} \Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (3)$$

Čia $M^* = m_n^* + m_p^*$ ir $m_r^* = \frac{m_n^* m_p^*}{m_n^* + m_p^*}$ (4) - vadinamosios atitinkamai eksitono ir redukuotoji

eksitono masės.

(3) lygties, nusakančios eksitoną, savosios banginės funkcijos yra

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = e^{i(k_{\text{ex}} \mathbf{R})} \varphi(\mathbf{r}) \quad (5)$$

Čia $k_{\text{ex}} = k_e + k_p$ - eksitono banginis vektorius, o k_e ir k_p - atitinkamai elektrono ir skylės, sudarančių eksitoną, banginiai vektoriai. Eksitono baginės funkcijos dalis $e^{i(k_{\text{ex}} \mathbf{R})}$ atitinka plokščiąją bangą ir aprašo laisvąjį eksitono (jo masės centro) judėjimą, o dalis $\varphi(\mathbf{r})$ aprašo vidinę eksitono būseną (elektrono ir skylės judėjimą eksitono masės centro atžvilgiu).

Įrašius (5) į (3) Šredingerio lygtis suvedama į lygtį

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_r^*} \nabla_{\mathbf{r}}^2 - \frac{q^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \right] \varphi(\mathbf{r}) = \left(W_{\text{ex}} - \frac{\hbar^2 k_{\text{ex}}^2}{2M^*} \right) \varphi(\mathbf{r}) = E'_{\text{ex}} \varphi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

Tai vandenilio tipo uždavinys, kuris duoda vandeniliškas savąsias energijos vertes E'_{ex} , atitinkančias eksitono ryšio energiją (vandenilišką energijų seriją):

$$E'_{\text{ex}} = -\frac{q^4 m_r^*}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2} \cdot \frac{1}{n^2} = -\frac{E_{\text{ex}}}{n^2}. \quad (7)$$

Čia $E_{\text{ex}} = \frac{q^4 m_r^*}{32\pi^2 \hbar^2 \epsilon^2 \epsilon_0^2}$ (8) - eksitono ryšio energija, kartais dar vadinama

eksitoniniu Ridbergu, o n – kvantinis skaičius, nusakantis skirtingas eksitono būsenas ($n = 1, 2, 3, \dots$). Pagrindinę (žemiausią energetiniu požiūriu) būseną nusako skaičius $n = 1$, o skaičiai $n > 1$ atitinka sužadintas eksitono būsenas.

Iš (6) lygties analizės galima apskaičiuoti ir atstumą tarp elektrono ir skylės eksitone (tai vadinamasis eksitono Boro spindulys, atitinkantis jo skersmenį arba jo matmenis).

Jis gaunamas

$$a_n = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_r^*q^2}n^2 = a_{\text{ex}}n^2 0.5292. \quad (9)$$

Čia $a_{\text{ex}} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\hbar^2}{m_r^*q^2}$ (10) - pagrindinės eksitono būsenos eksitono Boro spindulys.

Jeigu šį eksitono modelį palygintume su vandenilio atomo modeliu, tai skirtumas susijęs su dviem eksitono ypatybėm. Pirmiausia, vandenilio atomo atveju branduolys žymiai masyvesnis už elektroną, todėl vandenilio atomo atveju galime tarti, kad branduolys nejudamas, o juda tik lengvas elektronas, turintis laisvojo elektrono masę. Eksitono atveju turime imti redukuotąją eksitono masę m_r^* (kristale juda tiek elektronas, tiek skylė, nes jų masės dažniausiai palyginamos, be to, tiek elektronas, tiek skylė kristale charakterizuojami efektine mase, kuri paprastai būna mažesnė už laisvojo elektrono masę). Antroji ypatybė – vandenilio atome elektronas vakuume, o eksitono atveju jo elektronas ir skylė yra aplinkoje – medžiagoje su santykinė dielektrine skvarba ϵ . Taigi, kaip matyti iš (8),

$$E_{\text{ex}} = \frac{q^4}{32\pi^2\hbar^2\epsilon_0^2} \cdot \frac{m_r^*}{\epsilon^2} = R \cdot \frac{m_r^*/m_0}{\epsilon^2}, \text{ čia } R = 13,6 \text{ eV} - \text{vandenilio ryšio energija (vandenilio}$$

Ridbergas), m_0 – laisvojo elektrono masė. Tipinės eksitono ryšio energijos įvertinimui kristale galime imti, pvz., elektrono tipinę efektinę masę $0,1m_0$, skylės masę, pvz., $0,5m_0$, o santykinę dielektrinę skvarbą 10, redukuotajai masei gautume $0,0833m_0$, o eksitono ryšio energijai - apie 11 meV. Griežtai kalbant vandenilio atomo atveju ši redukuotoji masė būtų $0,9995m_0$, t.y. praktiškai laisvojo elektrono masė. Gautoji eksitono ryšio energija yra tipinė daugelyje puslaidininkių.

Analogiškai galime analizuoti eksitono matmenis:

$$a_{\text{ex}} = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{q^2} \cdot \frac{\epsilon}{m_r^*} = a_0 \cdot \frac{\epsilon}{m_r^*/m_0}, \text{ čia } a_0 = \frac{4\pi\epsilon_0\hbar^2}{q^2m_0} = 0,5293 \text{ \AA} - \text{Boro spindulys}$$

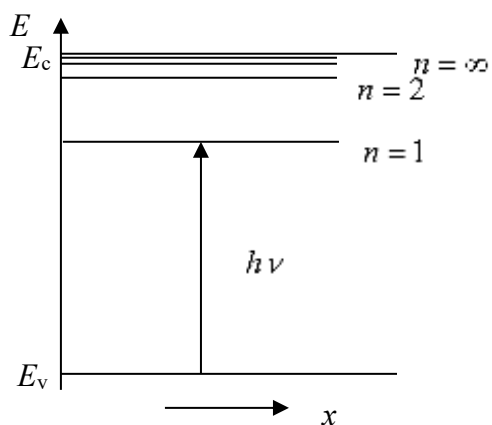
(pirmosios elektrono orbitos spindulys vandenilio atome). Taigi, vėlgi nagrinėtame tipiniame puslaidininkyje eksitono skersmeniui gautume 63,5 Å. Jei tipinė kristalų gardelės konstanta apie 5 Å, tai matome, kad modelis atitinka Vanjė ir Moto eksitono modelį.

Kai kurių $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ ir $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ puslaidininkinių junginių eksitono apskaičiuoti ryšio energijos ir Boro spinduliai pateikti 1 lentelėje.

1 lentelė. Apskaičiuotos eksitono ryšio energijos E_{ex} ir spinduliai kai kuriuose $A^{III}B^V$ ir $A^{II}B^{VI}$ puslaidininkiniuose junginiuose. Lentelėje pateiktos ir atitinkamos puslaidininkinių draustinių energijų vertės E_g .

Kristalas	E_g (eV)	E_{ex} (meV)	a_{ex} (nm)
GaSb	0,8	2,0	23
InP	1,4	4,8	12
GaAs	1,5	4,2	13
CdTe	1,6	12	6,7
CdSe	1,8	15	5,4
ZnTe	2,4	13	5,5
CdS	2,6	28	2,7
ZnSe	2,8	20	4,5
GaN	3,5	23	3,1
ZnS	3,8	34	2,5

Priimkime kristalo laidumo juostos dugną kaip energijų skalės atskaitos pradžią, atitinkančią vadinamąjį eksitono kontinuumą, t.y. čia eksitonui $n = \infty$ - eksitonas visiškai jonizuotas. Tada eksitonų energetinius lygmenis galima pavaizduoti energijų diagrama, parodyta 2 pav.

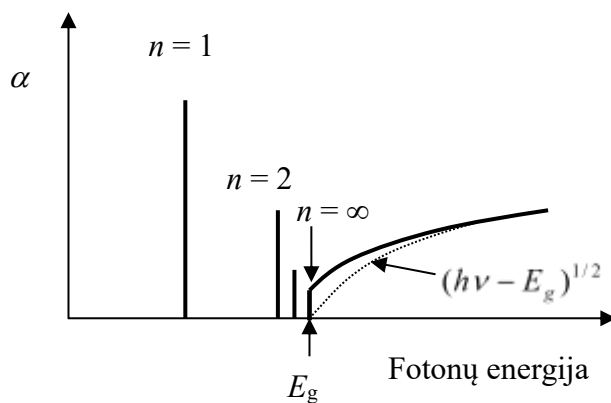


2 pav. Eksitono energijos lygmenų diagrama. Energijos atskaita pradedama nuo laidumo juostos dugno. Lygmuo $n = 1$ atitinka pagrindinį (žemiausią) eksitono lygmenį.

Tiesiatarpį kristalą apšvietus fotonais, kurių energija $h\nu$ atitinka, pvz., eksitonų pagrindinį lygmenį kristale ($n = 1$), vyksta vertikalieji optiniai šuoliai (2 pav.). Priminsime, kad fotonai turi labai mažą judesio kiekį (impulsą), todėl taikant judesio kiekio (impulso) tvermės dėsnį sugerties procesui dažniausiai fotono impulso galima nepaisyti ir šuolį laikyti vertikaliu (kvaziimpulso erdvėje ties $k \approx 0$). Taigi, kristalo sugerties spektras susideda iš siaurų vandeniliškos serijos linijų, kurių padėtis nusako

$$h\nu = E_g - \frac{E_{\text{ex}}}{n^2}. \quad (11)$$

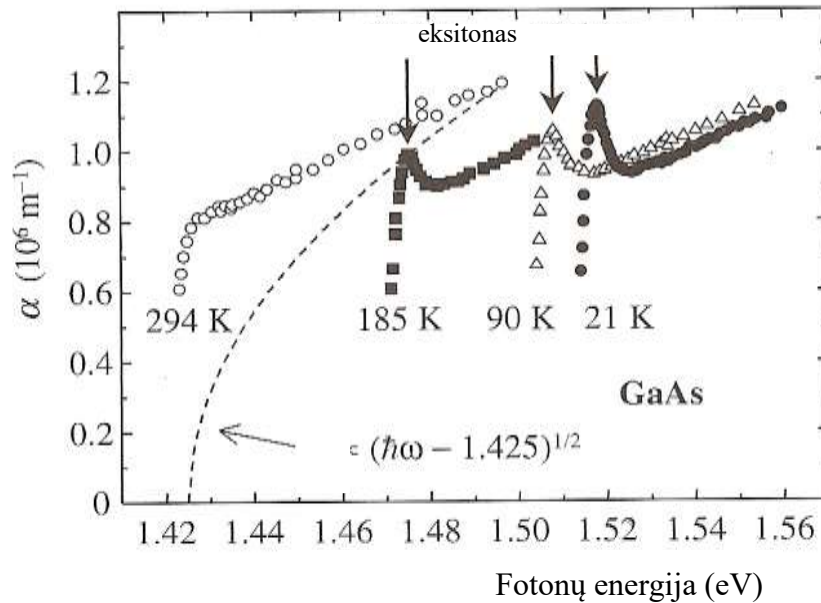
Schematiškai eksitonų sąlygotas kristalo galimas sugerties spektras pavaizduotas 3 pav.



3 pav. Tiesiatarpio puslaidininkio sugerties spektras ties draustinės juostos kraštu atsižvelgus į eksitonus. Taškuota linija rodo sugerties spektrą ignoruojant eksitonus (optiniai šuoliai „juosta-juosta“).

3.2 Eksperimento duomenys iš laisvųjų eksitonų

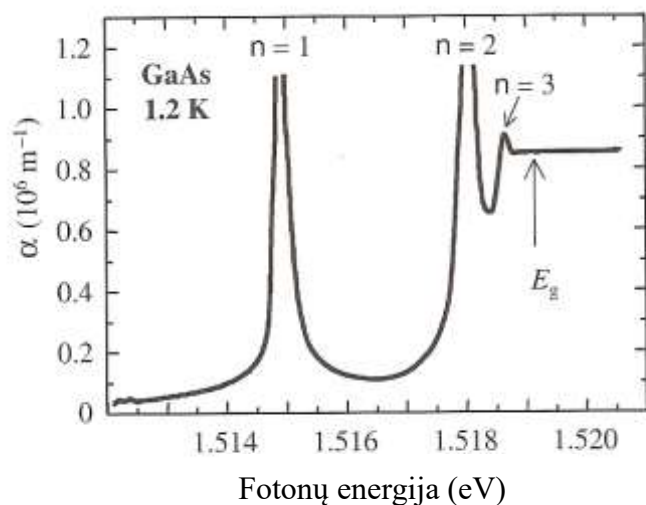
Dažniausiai eksperimentiškai eksitonai tiriami matuojant kristalo sugerties spektrus sutelkiant dėmesį į spektrinę sritį ties savosios sugerties kraštu (netoli draustinės energijos tarpo vertės E_g) paprastai žemoje temperatūroje. 4 pav. iliustruoja tokius eksperimento duomenis GaAs kristale.



4 pav. Eksitonų sugertis GaAs kristale temperatūros intervale nuo 21 iki 294K. Punktyrinė linija žymi teorinę sugerties kreivę „juosta-juosta“ nekreipiant dėmesio į eksitonus ir panaudojant draustinės juostos vertę 294K temperatūroje $E_g = 1,425$ eV. Pasinaudota duomenimis iš [2].

Kaip matyti, pagrindinę spektro smailę formuoja žemiausias eksitonų lygmuo $n = 1$. Temperatūros kėlimas platina eksitonų sugerties liniją, o pati jo maksimumo padėtis slenka į žemesnių energijų sritį dėl draustinės juostos temperatūrinės priklausomybės. Pažymėtina, kad net temperatūroje, kai $k_B T > E_{ex}$, dar galima stebėti laisvųjų eksitonų įtaką (pvz., 185K temperatūroje).

Smulkesnę eksitonų lygmenų struktūrą iliustruoja 5 pav., kuriame parodyti itin gryno GaAs sugerties spektrai labai žemoje temperatūroje (1,2K). Čia galima labai aiškiai išskirti vandenilišką eksitonų lygmenų seriją eksitonų būsenoms su kvantiniais skaičiais $n = 1, 2, 3$.



5 pav. Eksitoninės sugerties spektras itin gryname GaAs 1,2K temperatūroje. Pasinaudota duomenimis iš [3].

4. Tyrimo metodika

4.1. Tyrimo metodo teorija

Eksitonų būsenos bus nustatomos iš optinio pralaidumo spektro. Tiriamasis bandinys – Cu_2O monokristalas, turintis didelį lūžio rodiklį $n_0 = 2.5$ (atitinkamai ir santykinę dielektrinę skvarbą). Kristalo sugerties kraštas yra regimosios šviesos srityje, o optiniai šuoliai – vertikalūs k erdvės atžvilgiu ($k = 0$). **Šiame darbe Cu_2O kristale bus stebimos tik $n \geq 2$ kvantinių skaičių eksitonų būsenos.**

Cu_2O kristalas yra patalpintas laikiklyje su optiniais langiukais, įmontuotame N_2 diuaro indo viršuje. Bandinio temperatūra bus keičiama kaitinamo skysto azoto garų srautu, sklindančiu iš diuaro indo. Temperatūra bus matuojama vario-konstantano termopora.

4.2. Darbo priemonės ir matavimo tvarka

4.2.1 Darbo priemonės



7 pav. Eksitonų tyrimo matavimo aparatūra

1. Skysto azoto diuaras ir laikiklis su bandiniu
2. Termometras
3. Maitinimo šaltinis, skirtas azoto kaitinimui ir bandinio atšaldymui azoto garais
4. „AvaLight-HAL“ kvarcinės halogeninės lempos šviesos šaltinis
5. „AvaSpec-2048“ šviesolaidinis spektrometras

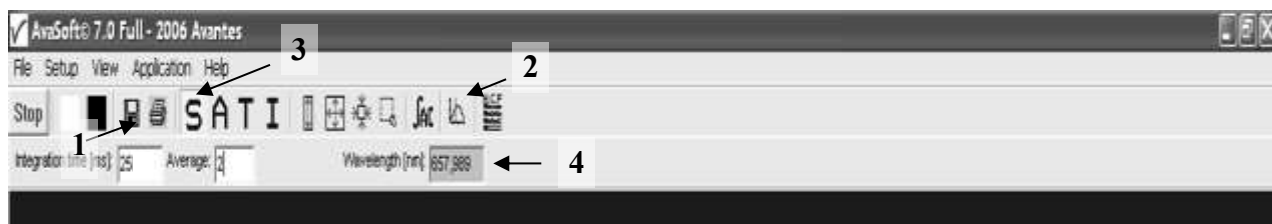
4.2.2 Matavimo tvarka

1. Įjungiamo kompiuterį ir šviesos šaltinį.
2. Kompiuteriu susikuriame naują aplanką.
3. Paleidžiame matavimų programą „AvaSoft“, spaudžiame *File* → *Start new experiment*, ir nurodome mūsų sukurtą aplanką.
4. Spaudžiame **Start**, taip pradėdami spektro fiksavimą. Naudojame *Scope* režimą (8 pav. (3) mygtukas).

[Pastaba: integravimo trukmę („*Integration time, ms*“) nustatykite tokią, kad pasimatytų λ_2 smailė (ir λ_3 ties žemesnėmis temperatūromis; 9 pav.), esanti lempos spektro nuolydžio kairėje; nesugerta ilgabangė lempos spektro dalis gali būti išotinta]

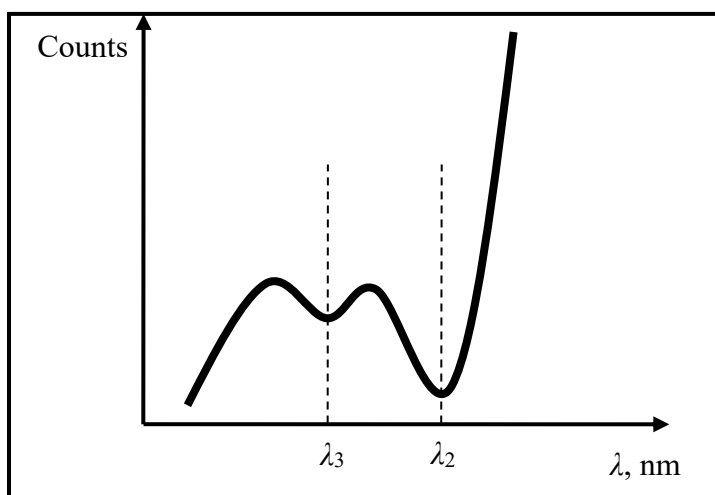
5. Neįjungus maitinimo šaltinio (3) nustatome jame minimalią srovę. Tai atlikus įjungiamo šaltinį. Padidinus šaltinio srovę pradedamas šaldymas. Bandiniui šalant kas 10 °C išsaugome spektrą (8 pav. išsaugojimo piktograma (1)), komentare pasižymime temperatūrą. Šaldome iki minimalios galimos temperatūros (~ -100 °C). [Bandinio temperatūra registruojama termometru (2) (7 pav.)]

- Siekiant neatšaldyti bandinio per greitai, patartina įtampą nustatyti ties maksimalia verte (šaltinyje (3)), o srovę didinti pamažu. Tokiu būdu kontroliuosite temperatūros mažėjimo spartą ir spėsime fiksuoti spektrus.
- Paspaudus išsaugojimo piktogramą spektras yra užfiksuojamas akimirksniu; dėl to ją spausti rekomenduojama tik pasiekus norimą temperatūrą.



8 pav. „AvaSoft“ įrankių juosta

6. Išjungiamo šaldymą, išjungiamo šviesos šaltinį, ir **tik tada** „AvaSoft“ programoje spaudžiame *Stop*.



9 pav. Išmatuoto spektro pavyzdys

7. Po vieną atsidarome išsaugotus spektrus [*File* → *Display saved graph*] ir nustatome išryškėjusių smailių λ_2 ir λ_3 padėtis. Tam naudojame kursoriaus įrankį (8 pav. (2) mygtukas; bangos ilgis bus nurodytas (4) laukelyje). Nustatytas smailių padėtis ir atitinkamą temperatūrą susirašome į lentelę, kurios pavyzdys pateiktas apačioje.

2 lentelė. Matavimų rezultatų lentelės pavyzdys

T	λ_2	λ_3
-----	-------------	-------------

4.3 Pagrindiniai skaičiavimai analizuojant duomenis

1. Pagal (12) formulę ir 2 lentelę nustatome eksitoninių lygmenų energijas (eV):

$$E = \frac{hc}{e\lambda} \quad (12)$$

2. Pagal (11) formulę sudarius dviejų lygčių sistemą (su skirtingais n), surandame eksitono ryšio energiją E_{ex} ir draustinių energijų tarpą E_g kiekvienai temperatūrai.

3. Pasitelkiant 6 psl. esančias formules nustatome eksitono redukuotąją masę m_r^* ir eksitono spindulį a_{ex} kiekvienai temperatūrai.

4. Nubraižome minėtų parametrų temperatūrinę priklausomybę; jas paaiškiname.

Papildoma literatūra:

1. M. Fox. Optical properties of semiconductors. Oxford University Press Inc., New York, 2003.
2. M. D. Sturge. Phys. Rev., **127**, 768 (1962).
3. G. W. Fehrenbach, W. Schäfer, and R. G. Ulbrich. J. Luminescence, **30**, 154 (1985).
4. A. Juodviršis, M. Mikalkevičius, S. Vengris. Puslaidininkių fizikos pagrindai, „Mokslas“, Vilnius, 1985, p. 253-261.