Автор: доц. Шутов Б.М.

Моделювання електронно-коливальної структури спектрів люмінесценції

Мета роботи: Проаналізувати спектр люмінесценції дефектного кристалу в моделі лінійної електронно-коливальної взаємодії.

Теоретичні відомості

Існування домішкових атомів, дефектів в решітці кристалу приводить до виникнення локальних і резонансних коливань, які відрізняються тим, чи попадає частота коливань в заборонену, чи в дозволену зону частот бездомішкового кристалу. Резонансне ж коливання наближено може бути описане як локальний рух, при якому домішковий атом і оточуючий кристал коливається один відносно одного [1], тому надалі обидва типи коливань будемо називати локальними. Разом з вказаною термінологією в літературі використовується термін "електрон-фононна взаємодія", де під фононами розуміють "локалізовані фонони" [2], а точніше ті ж локальні коливання, які лише в частковому випадку можуть співпасти з коливаннями ідеального кристалу.

Слід пам`ятати, що в спектрах випромінювальної рекомбінації за участю домішкових рівнів взаємодія з локальними коливаннями спостерігається у вигляді серії еквідистантно розташованих піків для кожного типу коливань або, якщо взаємодія сильна, у вигляді колоколоподібної смуги в області енергій фотонів, що менші за енергію чисто електронного переходу. У випадку випромінювальної рекомбінації початковий і кінцевий електронні стани як правило фіксовані у вузькому енергетичному інтервалі на відміну, наприклад, від процесу фотоіонізації, що значно полегшує інтерпретацію електронно-коливальної взаємодії, оскільки чисто електронний перехід відповідно вузький. Одна з труднощів складається саме у відтворенні із експериментальних даних електронної частини перерізу перехода, тобто форми чисто електронної смуги, яка різна для різних механізмів рекомбінації (внутрішньо-центрової, в донорно-акцепторних парах чи рекомбінації зона-домішковий рівень), але для аналізу коливальної структури спектра це не завжди необхідне.

Напівширина коливальних смуг більша ніж у електронної смуги, принаймні для переходів з метастабільних рівнів, що пов`язане із збільшенням ширини рівнів, викликаним зменшенням часу життя збуджених станів центра ($\Delta E\ \Delta t \sim \hbar$) за рахунок розсіяння його енергії на коливаннях кристалу. Тому для конструювання коливальної структури спектра вибір форми електронної смуги у вигляді гауссової функції часто буває виправданим. Не дивлячись на існуючі теоретичні розробки, аналіз спектральних закономірностей часто проводиться спрощено, що обумовлено складністю розрахунків із застосуванням найбільш загальних виразів.

В розв`язку задачі про визначення перерізу електронно-коливального переходу найчастіше вважається, що зв`язок між електронним станом і рухом ядер визначається лінійним по нормальних координатах членом адіабатичного потенціалу [2-4], це так званий лінійний електронно-коливальний зв`язок. Нормальні моди і відповідні частоти коливань в початковому і збудженому станах однакові, але атоми в цих станах коливаються

навколо різних положень рівноваги. Для випадку однієї нормальної моди модель лінійної електронно-коливальної взаємодії (ЕКВ) набуває наглядного уявлення - координатно-конфігураційну діаграму (рис.1).

В адіабатичному наближенні із застосуванням принципа Франка-Кондона ймовірність оптичного переходу між станами an та bm (рис.1, де індексами a,b позначені електронні, а n,m — коливальні квантові числа в основному і збудженому станах відповідно) з урахуванням однієї нормальної моди буде мати вигляд [2]:

$$P_{an,bm} \sim \left|\left\langle \psi_{bm}(\vec{r},q)\middle|H\psi_{an}(\vec{r},q)\right\rangle\right|^2 \approx$$
$$\approx \left|\left\langle \varphi_b(\vec{r},\widetilde{q})\middle|\vec{r}\varphi_a(\vec{r},\widetilde{q})\right\rangle\right|^2 \left|\left\langle \chi_{bm}(q)\chi_{an}(q)\right\rangle\right|^2 \sim \sigma_{ел}(\widetilde{q})P_{qmn}. \qquad (1)$$

Тут $\sigma_{ел}(\widetilde{q})$ — ймовірність електронного переходу, де $\widetilde{q}$ — середнє значення нормальної координати q, від якої слабо залежить електронний матричний елемент. P_{qmn} — коливальний інтеграл перекриття, розрахунки якого для $n \le m$ дають [3]

$$\left|\left\langle \chi_{bm}(q)\chi_{an}(q)\right\rangle\right| = e^{-\lambda/2}\left(\frac{n!}{m!}\right)^{1/2} \lambda^{(m-n)/2} L_n^{m-n}(\lambda). \qquad (2)$$

Тут L_n^{m-n} — приєднаний поліном Лагерра, λ — параметр ЕКВ, який в припущенні однієї нормальної моди інтерпретується як середнє число випромінених коливальних квантів $(E_{ab} - E_o = \lambda\hbar\Omega)$, а величина $2\lambda\hbar\Omega$ визначає стоксове зміщення.

Згідно до позначень на рис. 1, ймовірність випромінювального перехода $(m \le n)$ визначається виразом (2), в якому слід зробити лише заміну індексів $n \leftrightarrow m$. При T=0 ймовірність випромінювального переходу з одного лише заселеного рівня $m = 0$ $\left[L_0^n(\lambda) = 1\right]$ визначається виразом

$$P_{on} = \exp(-\lambda)\frac{\lambda^n}{n!} \qquad (3)$$

Це приводить до того, що спектр випромінювання складається із серії рівновіддалених ліній $E_n = E_o - n\hbar\Omega$ з максимумом при $n = \lambda$, що дає можливість оцінити λ, тобто силу ЕКВ, із спектра люмінесценції.

Тепер за допомогою виразів для ймовірності переходу між двома електронними станами $\sigma_{ел}$ і коливального інтеграла перекриття для однієї моди P_q можна розрахувати повний поперечний переріз перехода як при поглинанні (знак "-") так і при емісії ("+"). В загальному випадку взаємодії електронного перехода із z модами для $\sigma_{повн}$ при температурі T одержано наступний вираз [4]:

$$\sigma_{повн}(\hbar\varpi) \sim \sum_{\{n_i\}}\sum_{\{m_i\}}\left\{\sigma_{ел}\left[\hbar\omega - E_o \pm \sum_{i=1}^{z}(n_i - m_i)\hbar\Omega_i\right]\right\} \times \prod_{i=1}^{z} P_{qi}(n_i, m_i, T) \qquad (4)$$

Тут E_0 — енергія чисто електронного перехода. Зауважимо, що для того, щоб застосувати який небуть із виразів для $\sigma_{ел}$ до розглядуваного випадку ЕКВ, слід врахувати, що в фотопереходах кожному коливальному

повторенню буде відповідати смуга, подібна до тієї, яка б спостерігалася при відсутності ЕКВ. Це рівносильне до того, що у виразі $\sigma(\hbar\omega - E_o)$, який не враховує ЕКВ, треба замінити аргумент на величину $\hbar\omega - E_o \pm \sum_i (n_i - m_i)\hbar\Omega_i$, що й відображено у формулі (4).

Вираз (4) істотно спрощується, якщо покласти в ньому T=0, і саме в такій формі він використовується при аналізі результатів експеримента.

Співставлення теорії з експериментом

Для прикладу розглянемо спектр люмінесценції ZnTe : 0 (T = 20K), наведений за даними роботи [5] на рис.2. Слід звернути увагу на подібність структури смуг в серіях, що починаються з головної А-лінії та її повторень, розташованих еквідистантно з інтервалом 26 МеВ, що відповідає енергії оптичного фонона. Смуги всередині кожної серії також знаходяться на однаковій одна від одної відстані, що дорівнює 7 МеВ . Дзеркальна симетрія спектрів люмінесценції і поглинання, із співставлення яких енергія електронного переходу знайдена рівною 1.986 еВ, дає підставу вважати їх проявом внутрішньоцентрових переходів із залученням у чисто електронний перехід одних і тих же в основному і збудженому станах локальних коливань з $\hbar\Omega_1 = 7\ MeB$ та $\hbar\Omega_2 = 26\ MeB$.

На підставі обговореного в теоретичній частині роботи форма смуги люмінесценції при низьких температурах описується виразом:

$$J(\hbar\omega) \sim \sum_{n_1=0}^{10}\sum_{n_2=0}^{10}\left[e^{-\left(\frac{\hbar\omega - E_o + n_1\hbar\Omega_1 + n_2\hbar\Omega_2}{\Delta}\right)^2} \right] \cdot \frac{\lambda_1^{n_1}}{n_1!} \cdot \frac{\lambda_2^{n_2}}{n_2!}, \qquad (5)$$

який і використовувався в розрахунках. Константи електронно-коливального зв`язку $\lambda_1 = 1.8$ та $\lambda_2 = 3.5$ оцінені за допомогою розподілу Пуассона $J \sim e^{-\lambda}\lambda^n / n!$ із співвідношення інтенсивностей смуг люмінесценції, обумовлених чисто електронним переходом і його першими коливальними повтореннями для $\hbar\Omega_1$ та $\hbar\Omega_2$. Форма смуги для чисто електронного перехода вибрана у вигляді розподілу Гаусса з напівшириною $(\Delta = 3.5\ MeB)$, близькою до напівширини коливальних смуг. При цьому треба мати на увазі, що внаслідок різних форм електронної смуги та її коливальних повторень під відношенням інтенсивностей смуг слід розуміти відношення їх площ.

Висновки Узгодженість теоретичної кривої з розподілом інтенсивності в спектрі люмінесценції, що спостерігається експериментально (рис.2), дозволяє вважати задовільною модель конфігураційних координат з проміжними значеннями констант ЕКВ. Серіальність ліній, яка спостерігається, та подібність структури смуг в серіях є результатом складання всіх що беруть участь в переходах локальних мод, причому головними смугами в серіях є найбільш сильно залучені в перехід оптичні фонони.

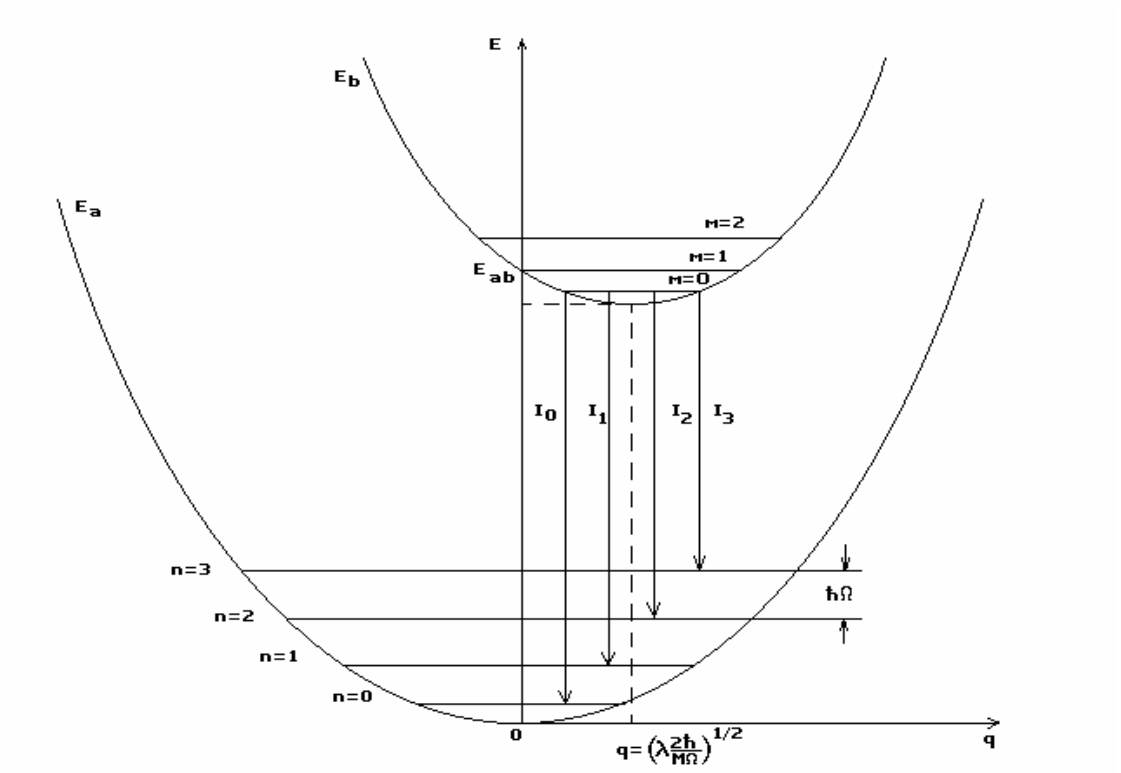


Рис. 1. Координатно-конфігураційна діаграма. Стрілками вказані випромінювальні переходи при T= 0 К.

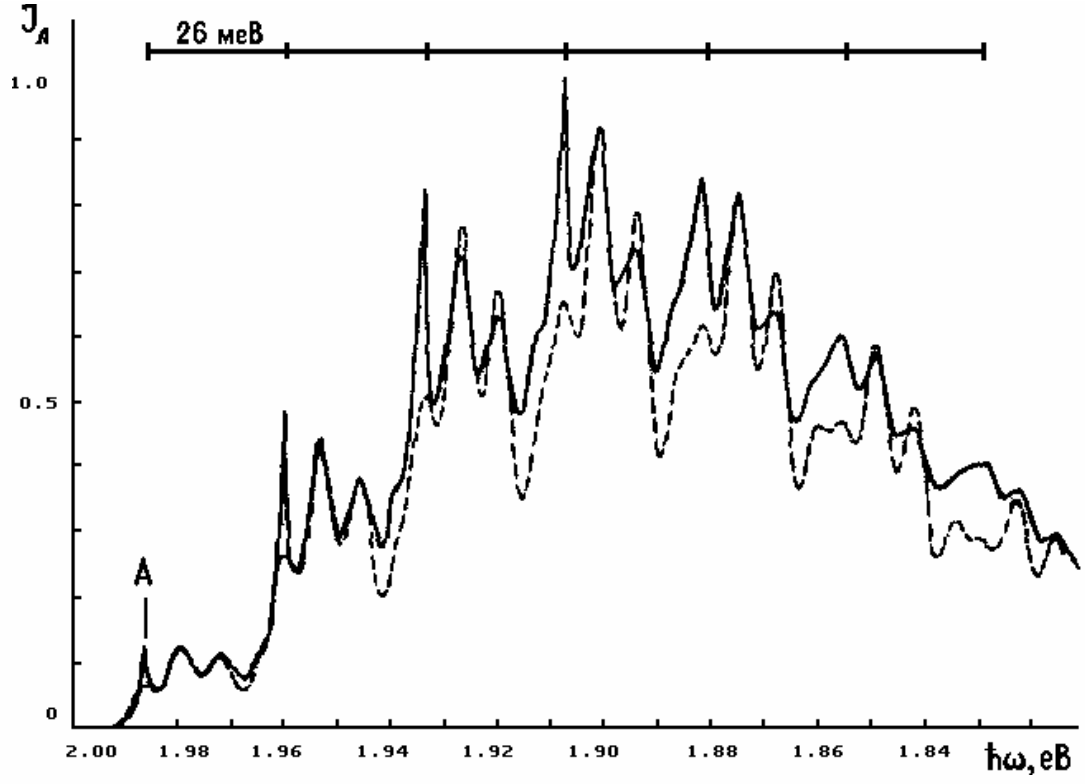


Рис. 2. Спектр люмінесценції ZnTe: 0 при T=20 К за даними роботи [5]. Пунктирною лінією показано розрахований розподіл інтенсивності (в довільних одиницях) в спектрі люмінесценції.

Завдання

1. За рекомендацією викладача вибрати значення параметрів $\hbar\Omega_i, \lambda_i, \Delta$ та розрахувати за допомогою ЕВМ (програма розрахунків надається) розподіл інтенсивності в спектрі фотолюмінесценції (ФЛ).

2. Побудувати графіки та проаналізувати наскільки чутливий одержаний розподіл інтенсивності ФЛ до величини параметрів.

Список літератури

1.Марадудин А.А. Дефекты и колебательный спектр кристаллов.-М.:Мир, 1968.-432с.

2.Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.-М.:Наука, 1968.-230с.

3. Keil T.H. Shapes of impurity absorption band in solids.- Phys.Rev.-1965, 140, №2A.-P.A601-617.

4. Monemar B., Samuelson L. Optical transition via the deep O donor in GaP. I.Phonon interaction in low - temperature spectra.- Phys.Rev.B.-1978, 18, №2.-P.809-829.

5. Merz J.L. Isoelectronic oxygen trap in ZnTe.- Phys.Rev.-1968, 176, №3.-P.961-968.