

Глава 5. Электронно-колебательные спектры точечного дефекта

Взаимодействие электронной системы с колебаниями решетки существенно влияет на процессы поглощения и испускания света полупроводниковыми кристаллами. На практике мы обычно имеем дело не с чисто электронным спектром поглощения или люминесценции, а с электронно-колебательными оптическими спектрами (одновременное изменение электронного и колебательного состояний системы). Изменения положений ядер ведет к изменению внутрикристаллического потенциала, что локально изменяет электронное состояние, и, наоборот, изменение электронного состояния ведет к изменению взаимодействия между атомами решетки.

Взаимодействие электронов с решеткой можно учесть с помощью дополнительного слагаемого в выражении для потенциальной энергии уравнения движения ядер такого, что эффективный гамильтониан для ядер меняется при изменении электронного состояния. Гамильтониан, описывающий движения ядер в кристалле, находящемся в определенном электронном состоянии, можно записать в виде:

$$H_i = E_i + H_{L0} + H_{Li}, \quad (5.1)$$

где H_{L0} — гамильтониан для ядер в случае идеальной решетки, E_i — энергия электронов в идеальной решетке, H_{Li} — описывает изменения в движении ядер при изменении электронного состояния.

Волновая функция примесного центра должна зависеть как от координат, описывающих движение ядер, так и координат, описывающих движение электрона. Увеличение числа переменных затрудняет решение задачи описания оптических свойств кристалла. Однако, поскольку масса ядра много больше массы электрона ($m_{\text{ядер}} \gg m_{\text{электр}}$), переход электрона в возбужденное состояние происходит гораздо быстрее, чем связанное с этим переходом изменение позиции ядра. Это дает возможность при построении моделей оптических спектров кристаллов применить принцип Франка-Кондона, используемый при описании спектров молекул. Согласно принципу Франка-Кондона:

1. Электронный переход считается безинерционным (за время перехода электрона из одного состояние в другое положение ядер не изменяется).
2. Энергия ядер при переходе изменяется мало по сравнению с изменением энергии электронного состояния.
3. Электронные переходы происходят с наибольшей вероятностью из так называемых точек возврата.

Для упрощения рассмотрения принцип Франка-Кондона предполагает, что в кристалле существует одна колебательная мода, то есть отсутствует дисперсия.

Таким образом, исходя из принципа Франка-Кондона, полную волновую функцию электронно-колебательного состояния можно представить в виде произведения двух функций:

$$\Phi_{in}(r, R) = \psi_i(r, R) \varphi_{in}(R),$$

где $\psi_i(r, R)$ – волновая функция электронов, которая зависит от координат ядер и координат электронов; $\varphi_{in}(R)$ – функция, описывающая колебательные движения решетки и зависящая только от координат ядер $\varphi(R)$. Для конечного состояния имеем:

$$\Phi_{fm}(r, R) = \psi_f(r, R) \varphi_{fm}(R).$$

Матричный элемент дипольного перехода между основным и возбужденным состоянием определяется интегралом

$$P_{infm} \sim \int \Phi_{fm}^*(r, R) \hat{p} \Phi_{in}(r, R) dr dR,$$

где $\Phi_{in}(r, R)$ — волновая функция начального состояния системы, $\Phi_{fm}(r, R)$ — волновая функция конечного состояния системы. Преобразуем это выражение, применив принцип Франка-Кондона и разделив матричный элемент на два сомножителя:

$$P_{infm} \sim \int \Phi_{fm}^*(r, R) \hat{p} \Phi_{in}(r, R) dr dR \sim \int \varphi_{fm}^*(R) \varphi_{in}(R) dR \int \psi_f^*(r, R) \hat{p} \psi_i(r, R) dr. \quad (5.2)$$

Первый сомножитель зависит только от координат ядер. Второй сомножитель, описывающий электронный переход, зависит от электронных координат, а координаты ядер выступают в качестве медленно меняющихся параметров. Этот сомножитель можно разложить в ряд Тейлора по ядерным координатам вблизи точки, соответствующей положению равновесия:

$$\int \psi_f^*(r, R) \hat{p} \psi_i(r, R) dr dR \equiv D(R) = D_0 + D_1 R \dots \quad (5.3)$$

Используя принцип Франка-Кондона, ограничиваемся первым членом ряда $D(R) \approx D_0$, то есть, полагаем, что вероятность электронного перехода не зависит от координат ядер. Зависимость вероятности перехода от положения ядер дается выражением

$$W_{infm} = A \left| \int \varphi_{fm}^*(R) \varphi_{in}(R) dR \right|^2. \quad (5.4)$$

Чтобы определить энергетическое положение, интенсивность и форму линий в спектре надо знать волновые функции электронов и ядер. Обратимся к гамильтониану H_{L0} , описывающему движения атомов в идеальной решетке. Будем характеризовать ядро положением равновесия R_0 , смещением из положения равновесия q и собственной частотой осциллятора ω . Если смещения из положения равновесия малы, то потенциальную энергию ядер можно представить в виде разложения по степеням смещения, ограничившись при этом квадратичным членом, а кристаллическую решетку рассматривать как систему гармонических осцилляторов (гармоническое приближение). Гамильтониан для осциллятора

$$H = \frac{p^2}{2m} + \frac{k}{2}q^2, \quad (5.5)$$

где q – смещение из положения равновесия.

Решение уравнения для осциллятора записывается через полиномы Эрмита:

$$\varphi_n(\xi) = M_n \exp\left(-\frac{\xi^2}{2}\right) H_n(\xi), \quad (5.6)$$

где $\xi = q\sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}$. Спектр осциллятора состоит из эквидистантных уровней:

$$E_n = \hbar\omega(n+1/2). \quad (5.7)$$

Распределение плотности вероятности нахождения осциллятора в определенной позиции относительно положения равновесия существенно изменяется в зависимости от его энергии. В основном состоянии максимум плотности вероятности располагается в положении равновесия, чем больше энергия, тем дальше от положения равновесия располагаются максимальные значения функции плотности вероятности (рис. 5.1). Среднее квадратичное отклонение от положения равновесия дается выражением:

$$\langle \xi^2 \rangle_n = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_n(\xi) \xi^2 \varphi_n(\xi) d\xi = n + \frac{1}{2} \quad \text{или} \quad \langle q^2 \rangle_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) \frac{\hbar}{m\omega},$$

тогда выражение для энергии осциллятора (5.7) можно преобразовать к виду $E_n = m\omega^2 \langle q^2 \rangle_n$. Сравнив это выражение с энергией колебаний классического осциллятора $E_{кл} = 1/2 m\omega^2 q^2$, можно увидеть что в обоих случаях энергия системы выражается через одни и те же параметры. Самое существенное отличие от классического осциллятора – наличие в квантовомеханической системе нулевых колебаний.

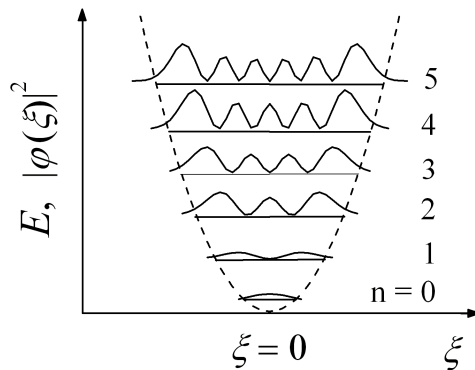


Рис. 5.1. Энергетический спектр и квадрат модуля волновых функций гармонического осциллятора.

Вид и параметры слагаемого H_{Li} в уравнении (5.1) зависят от того, насколько сильно примесь взаимодействует с ближайшими соседями, что во многом определяется боровским радиусом примеси. Существенны два варианта:

1. Если $a_B \gg a_0$, то электрон, локализованный (связанный) на дефекте, слабо взаимодействует с решеткой, так как его функция плотности вероятности спадает медленно и на одну ячейку приходится малая доля заряда электрона. После возбуждения центра изменение электронной плотности, приходящееся на один атом незначительно, следовательно, мало меняются положения равновесия и нормальные частоты колебаний ядер.

2. Если $a_B \approx a_0$, то заряд электрона распределен между ближайшими соседями (заряд в центре, равномерно распределенный заряд). При электронном возбуждении центра распределение электронного заряда в пределах кристаллической ячейки, где расположен примесный центр, сильно изменяется. Это влечет за собой существенное изменение равновесных положений ближайших к примесному центру атомов основной решетки кристалла (лигандов), а значит изменяется и конфигурационная координата.

Взаимодействие электронных и колебательных состояний (H_{Li}) может быть рассмотрено и как линейное по координатам смещения (если симметрия системы с примесным центром не обладает центром инверсии), и как квадратичное (если центр инверсии у системы есть). В линейном приближении энергию основного и возбужденного электронно-колебательного (вибронного) состояния можно записать в виде:

$$E_g(q) = \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 q_i^2 \quad (5.8 \text{ a})$$

$$E_e(q) = \varepsilon_a + \sum_i \gamma_i q_i + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 q_i^2, \quad (5.8 \text{ b})$$

где ω_i — нормальная мода колебаний решетки, q_i — нормальная координата ядер решетки, ε_a — энергия возбужденного электронного состояния, γ_i — константа, описывающая взаимодействие между электронами и фононами в линейном приближении.

Изменение потенциала центра можно описать как изменение положения равновесия центра и частоты его колебаний, подобрав параметры таким образом, чтобы энергия центра в возбужденном состоянии оставалась симметричной функцией координат

$$E_e(q) = \varepsilon_0 + \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 (q_i - \Delta_i)^2, \text{ где } \Delta_i = -\frac{\gamma_i}{\omega_i^2} \text{ и } \varepsilon_0 = \varepsilon_a - \frac{1}{2} \sum_i \omega_i^2 \Delta_i^2$$

Для того чтобы дать наглядное описание формирования электронно-колебательного спектра, изобразим потенциалы основного и возбужденного состояния в зависимости от координаты смещения — модель конфигурационных координат. Под конфигурационной координатой можно понимать равновесное расстояние от примесного атома до соседних атомов основной решетки. Потенциальная энергия ядра пропорциональна квадрату его смещения из положения равновесия, поэтому на графике электронно-колебательное состояние можно изобразить в виде параболы (рис. 5.1). Колебательные уровни могут быть изо-

бражены в виде равноотстоящих полос на расстоянии $\hbar\omega$ друг от друга. Возбужденное состояние центра в конфигурационных координатах, также представляет собой параболу, параметры которой определяются выражением (5.8 б). Смещение минимума параболы вдоль оси ординат обусловлено переходом в возбужденное электронное состояние.

Взаимодействие электронной и колебательной подсистем ведет к тому, что положение равновесия центра в возбужденном состоянии изменяется, соответственно сдвигается минимум параболы вдоль оси абсцисс. Изменение электронного состояния центра, также может повлиять на собственную частоту колебаний центра [изменение энергии взаимодействия (упругости связи) с соседними атомами], что в конфигурационных координатах выразится как изменение кривизны параболы.

Пусть концентрация центров мала, локальные колебания отсутствуют, колебательный спектр определяется нормальными колебаниями идеальной решетки. В этом случае после возбуждения центра колебательные состояния не изменяются и $\hbar\omega_0 = \hbar\omega_0'$, а конфигурационная координата R_0 изменяется на R_0' . Схема энергетического спектра в конфигурационных координатах представлена на рис 5.2.

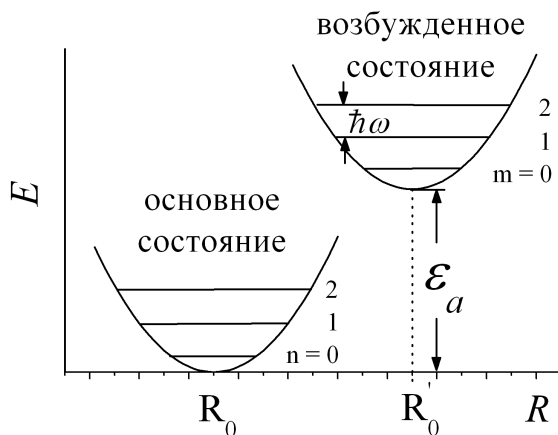


Рис. 5.2. Схема электронно-колебательных состояний примесного центра.

Рассмотрим, как в конфигурационных координатах можно построить спектры поглощения и люминесценции примесного центра. Переходы между основным и возбужденным состояниями в этом случае изображаются прямыми линиями, перпендикулярными оси абсцисс, так как электронный переход происходит безинерционно и вероятность «прямого» перехода максимальна, а для «косых» переходов она близка к нулю.

Допустим, что при возбуждении не изменяется ни положение равновесия, ни кривизна (параболы располагаются одна под другой), тогда при переходе из начального электронного состояния в конечное остается неизменным колебательное состояние (рис. 5.3 а), то есть колебательные волновые функции основ-

ного и возбужденного состояний одинаковы. Вероятность перехода запишется в виде $W_{infm} = A\delta_{mn}$, и это означает, что имеет место чисто электронный переход.

Если при электронном переходе система переходит и в другое колебательное состояние, то изменяются конфигурационные координаты ($R_0 \neq R_0'$) и частоты колебаний ($\omega_i \neq \omega_j$). Рассмотрим, как изменяется электронное состояние примесного центра. Если примесей мало, будем считать, что при изменении электронного состояния частоты нормальных колебаний остаются прежними и изменяются только положения равновесия лигандов. В этом случае кривизна параболы одинакова для основного и возбужденного состояния. Будем считать также, что температура равна нулю, и колебания тепловым способом не возбуждаются.

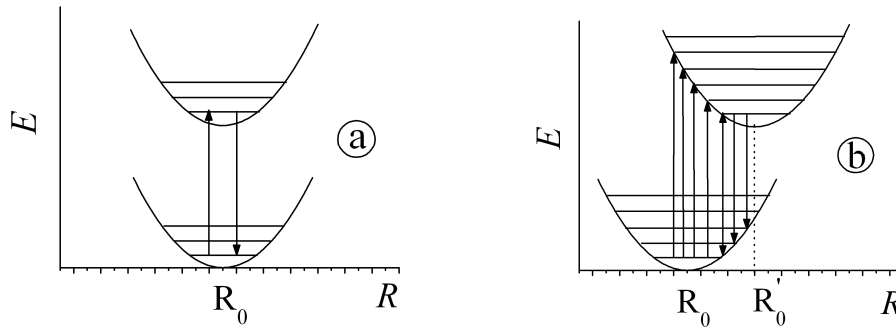


Рис.5.3. Переходы между основным и возбужденным состояниями примесного центра: а — без изменения конфигурационной координаты; б — с изменением конфигурационной координаты.

Рассмотрим вид спектра поглощения при наличии электрон–фононного взаимодействия. Согласно принципу Франка-Кондона при поглощении кванта света переходы осуществляются из основного состояния ($n=0$) в «точки поворота» колебательных состояний возбужденного электронного состояния (рис. 5.3 б), где расположены максимумы функции плотности возбужденных колебательных состояний. Из-за разницы положений равновесия после электронного перехода центр оказывается в другом колебательном состоянии ($m \neq 0$). Легко видеть, что интеграл перекрытия с исходным колебательным состоянием не равен нулю не для одного, а для нескольких возбужденных колебательных состояний (рис. 5.4 а). Вероятность перехода $W_{infm} = A \left| \int \varphi_{fm}(R)\varphi_{in}(R)dR \right|^2$ — представляет собой сумму дельта-функций, соответственно в оптических спектрах наблюдается не одна, а несколько линий. Максимальную интенсивность должна иметь линия, соответствующая переходу из точки R_0 , так как в этой точке для основного колебательного состояния функция плотности имеет максимум. Определим спектральный интервал между положением бесфононной

линии ($h\nu_0$) и линии, имеющей максимальную интенсивность, обозначив величину этого интервала как P_s . Для оценки используем модель классического осциллятора, тогда $P_s = 1/2m_s\omega_s^2q_s^2$, где q_s — смещение, соответствующие изменению положения равновесия центра при переходе из основного состояния в возбужденное. Величина P_s пропорциональна среднему числу фононов, излучаемых центром в процессе релаксации: $P_s = n\hbar\omega_0$, где n — целое число.

Аналогичным образом в конфигурационных координатах можно построить спектр излучения центра. При $T = 0$ К в результате релаксации центр быстро переходит в основное колебательное состояние ($m = 0$), и оптический переход с излучением фотона совершается с уровня нулевых колебаний

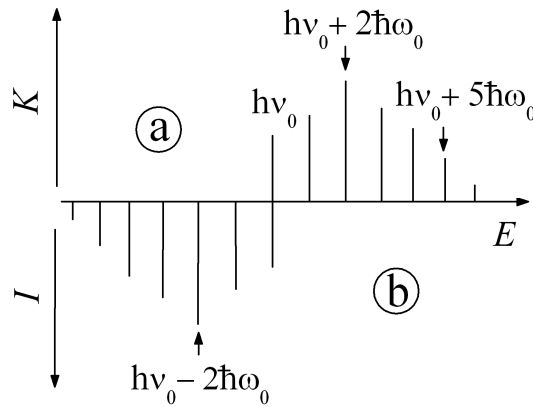


Рис.5.4. Схемы спектров поглощения (а) и люминесценции (b) примесного центра.

возбужденного электронного состояния в точки поворота основного электронного состояния с энергией меньшей, чем энергия чисто электронного перехода $h\nu_0$ (рис. 5.4 b). Линии в спектре излучения сдвинуты относительно линий в спектре поглощения в сторону низких энергий.

Как следует из предположения о равенстве частот колебаний в основном и возбужденном состоянии, P_s одинаково для переходов с поглощением и излучением кванта света:

$$P_{s1} = P_{s2} = 1/2m_s\omega_s^2q_s^2.$$

Потенциальная энергия колебаний в основном и возбужденном состоянии зависит только от смещения из положения равновесия. Энергия кванта света, поглощенного при переходе из основного в возбужденное состояние

$$E_{\text{погл}} = E_0 + 1/2m_s\omega_s^2q_s^2,$$

энергия перехода из возбужденного в основное состояние

$$E_{\text{изл}} = E_0 - 1/2m_s\omega_s^2q_s^2,$$

средняя энергия, выделяемая при переходе

$$P_s = 1/2(E_{\text{погл}} - E_{\text{изл}}).$$

Величину P_s называют стоксовыми потерями, расстояние между максимумами спектров поглощения и излучения составляет $2P_s$.

Спектры поглощения и люминесценции зеркально симметричны относительно частоты чисто электронного перехода (закон Стокса). В данном случае величина стоксовых потерь определяется сдвигом положения равновесия лигандов при переходе центра из основного электронного в возбужденное состояние. Можно показать, что интенсивность бесфонной линии экспоненциально зависит от величины стоксовых потерь.

Отклонения экспериментальных спектров от спектров, полученных в рамках рассмотренной модели, может происходить по следующим причинам: во-первых, кристалле присутствует много колебательных мод, и примесный центр может взаимодействовать не с одним, а с несколькими типами колебаний; во-вторых, электронно-колебательные уровни имеют конечную ширину.

Интенсивность линий в оптическом спектре

Предположим, что центр взаимодействует только с модами решетки. Интенсивность линий в спектре зависит от вероятности перехода из начального состояния (i_s) в конечное состояние (f_s). Как было показано выше, зависимость вероятности перехода от движения ядер может быть учтена с помощью выражения (5.3).

Пусть начальные и конечные состояния не принадлежат зонам, иными словами, будем рассматривать примесные уровни, например, уровни редкоземельного металла в щелочно-галогидном кристалле. Пусть колебания нормальны, то есть независимы друг от друга, и нет смешивания нормальных колебаний. Рассмотрим интенсивность линии перехода, при котором не происходит изменения колебательного состояния центра (интенсивность бесфонной линии). Вероятность перехода $i_s \rightarrow f_s$ в одном единственном осцилляторе:

$$W_{i_s f_s} = A \left| \int \varphi_{i_s}(R) \varphi_{f_s}(R) dR \right|^2$$

Обозначим положение равновесия примесного центра для данного нормального колебания через q_s . Любое смещение атома из положения равновесия можно представить в виде суммы смещений q_{s0} по соответствующим нормальным модам кристалла. В нормальном колебании, которое характеризуется энергией и волновым вектором, участвуют все атомы кристалла. Энергия нормального колебания, приходящаяся на одну моду обратно пропорциональна числу атомов (N^{-1}). Поскольку энергия пропорциональна квадрату смещения атома из положения равновесия, смещение атома, соответствующее одной моде, обратно пропорционально корню квадратному от числа атомов $q_{s0} = a_s N^{-1/2}$ и является малой величиной. Коэффициенты пропорциональности a_s описывают степень взаимодействия электронного состояния с данным нормальным ко-

лебанием (если $a_s = 0$ — с данным нормальным колебанием центр не взаимодействует).

Малость величины q_{s0} позволяет сделать вывод о зависимости вероятности перехода от величины стоксовых потерь P_s без знания точного вида функций $\varphi(q)$. Будем считать, что взаимодействие центра с разными колебаниями происходит независимо, тогда вероятность перехода можно записать в виде:

$$W_{is \rightarrow fs} = A \left| \int \varphi_{is}(q_{si}) \varphi_{fs}(q_{sf}) dq_s \right|^2$$

Рассмотрим гранецентрированный кристалл, полное число колебаний в котором обозначим через N , начальное состояние всей совокупности осцилляторов обозначим через I_s , а конечное через Π_s . Тогда вероятность перехода с изменением любой нормальной координаты получается как произведение вероятностей переходов с участием всех возможных колебательных состояний:

$$W(I_s \rightarrow \Pi_s) = \prod_1^N W_{is-fs}.$$

Далее будем предполагать, что температура не равна нулю, и все осцилляторы находятся в состоянии теплового равновесия с решеткой, описываемого больцмановским распределением по энергиям. В соответствии с этим усредним вероятность перехода.

Пусть q_{s0} — смещение из положения равновесия центра при переходе из основного в возбужденное состояние, соответствующие одной нормальной моде. Если при изменении электронного состояния частота колебаний ядер не изменяется, то волновую функцию, описывающую движения ядер ($\varphi(q)$) в возбужденном электронном состоянии в точке q_s , можно выразить через волновую функцию невозбужденного состояния:

$$\varphi_{\Pi is}(q_{sf}) = \varphi_{is}(q_{si} - q_{s0}),$$

где $\varphi_{is}(q_{si} - q_{s0})$ — волновая функция в невозбужденном состоянии со сдвинутым положением равновесия. Так как $q_{s0} \sim N^{-1/2}$ — малая величина, функцию $\varphi_{\Pi is}(q_s)$ можно разложить в ряд Тейлора:

$$\varphi_{\Pi is}(q_s) \cong \varphi_{is}(q_s) - \frac{d\varphi_{is}}{dq_s} q_{s0} + \frac{d^2\varphi_{is}}{dq_s^2} q_{s0}^2 + \dots \quad (5.9)$$

Отметим, что $\frac{d^2\varphi_{is}}{dq_s^2} q_{s0}^2 \sim \frac{1}{N}$, а следующий член ряда пропорционален $\frac{1}{N\sqrt{N}}$.

При суммировании по N эти члены пропорциональны N^{-k} ($k = 1/2, 1, 3/2$) и при $N \rightarrow \infty$ исчезают. Поэтому можно оборвать разложение на третьем члене.

Воспользуемся (5.9) для расчета интеграла перекрытия. При этом надо учесть, что только переходы с одинаковыми индексами дают вклад в бесфонные линии. Интеграл перекрытия для перехода без изменения колебательного состояния:

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{Iis} \varphi_{Iis} dq_s = 1 + 0 + \frac{a_s^2}{N} \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{Iis} \frac{d^2}{dq_s^2} \varphi_{Iis} dq_s \quad (5.10)$$

Найдем более простой вид для подынтегрального выражения. Оператор кинетической энергии

$$\hat{T} = \frac{1}{2m_s} \hat{p}_s^2 = -\frac{\hbar^2}{2m_s} \frac{d^2}{dq_s^2}. \quad (5.11)$$

В выражении (5.11) используются декартовы, а не приведенные нормальные координаты, в операторе появился параметр m_s — масса нормального колебания. Сопоставляя выражения (5.10) и (5.11), видим, что под интегралом находится оператор кинетической энергии. Это позволяет для среднего значения колебательной энергии в i -состоянии получить выражение

$$\int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{Iis} \hat{T} \varphi_{Iis} dq_s.$$

Если учесть, что полная энергия гармонического осциллятора $\hbar\omega(i + \frac{1}{2}) = E_{is}$, то интеграл перекрытия для одной моды $J_{is} = 1 - \frac{a_s^2 m_s}{2\hbar^2 N} E_{is}$, а вероятность перехода

$$[J_{is}]^2 = 1 - \frac{a_s^2 m_s}{\hbar^2 N} E_{is} + O\left(\frac{1}{N^2}\right)$$

Теперь появляется возможность просуммировать по всем колебательным модам, и, проведя усреднение по температуре, получить интенсивность бесфоновой линии:

$$I(T) = A|D|^2 \exp\left(-\sum_{s=1}^N \frac{m_s q_s^2}{\hbar^2} k\tau_s\right),$$

где $k\tau_s = \overline{\left(i_s + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s}$ — тепловая энергия, соответствующая приведенной температуре τ_s . При низких температурах, когда выполняется неравенство $k_B T \ll \hbar\omega_s^{\min}$, тепловая энергия, соответствующая τ_s , стремится к энергии нулевых колебаний ($k\tau_s \rightarrow \frac{1}{2}\hbar\omega_s$). При высокой температуре: если $kT \gg \hbar\omega_s^{\max}$, то $k\tau_s \rightarrow kT$. Учитывая, что в классическом случае $P_s = 1/2 m_s \omega_s^2 q_{s0}^2$, для интенсивности бесфоновой линии можно записать:

$$I(T) = A|D|^2 \exp\left(-\sum_{s=1}^N \frac{2P_s}{\hbar\omega_s} \frac{k\tau_s}{\hbar\omega_s}\right).$$

При слабом взаимодействии центра с колебаниями решетки бесфоновая линия ($\hbar\nu_0$) имеет наибольшую интенсивность. Чем сильнее взаимодействие с колебаниями решетки, тем меньше интенсивность бесфоновой линии.

Температурная зависимость интенсивности бесфононных линий и фононных повторений

Вначале рассмотрим низкие температуры, для которых верно соотношение $k_B T \ll \hbar \omega_s^{\min}$, $k \tau_s \rightarrow \frac{1}{2} \hbar \omega_s$. В принципе, центр взаимодействует со всеми колебаниями решетки, в том числе и акустическими, однако для низких частот плотность состояний мала, поэтому с низкочастотными колебаниями центр взаимодействует слабо (длина волны такого колебания сопоставима с размерами кристалла). Интенсивность бесфононной линии

$$I(T) = A|D|^2 \exp\left(-\sum_{s=1}^N \frac{P_s}{\hbar \omega_s}\right) = A|D|^2 \exp\left(-\sum_{s=1}^N p_s\right),$$

где $p_s = \frac{P_s}{\hbar \omega_s}$ — безразмерные стоксовы потери, измеренные в квантах нормальных колебаний. Величину p_s называют также фактором Хуанга-Риса, его часто используют как меру электрон-фононного взаимодействия. В кристалле с большими стоксовыми потерями бесфононная линия не наблюдается.

При высоких температурах $k_B T \gg \hbar \omega_s^{\max}$ и $k \tau_s \rightarrow k_B T$, интенсивность бесфононной линии дается выражением

$$I(T) = A|D|^2 \exp\left(-\frac{k_B T}{(\hbar \omega_s)^2} \sum_{s=1}^N P_s\right) = A|D|^2 \exp\left(-\frac{k_B T}{(\hbar \omega_s)^2} P_S\right) \sim A|D|^2 \exp(-k T p_S).$$

где P_S — суммарные стоксовы потери, p_S — безразмерные суммарные стоксовы потери. Там где применима эта модель, интегральная интенсивность всей полосы люминесценции не зависит от температуры.

Однофононные переходы

Переходы с участием фононов могут происходить как с поглощением, так и с испусканием фононов. Переходы, в результате которых в процессе поглощения (излучения) света рождается один фонон, формируют стоксовы линии оптических спектров. Переходы, при которых в процессе поглощения (излучения) фонон поглощается, формируют антистоксовы линии. Антистоксовы переходы возможны в изначально возбужденных центрах (излучение с поглощением одного фонона).

Линии в спектрах люминесценции, соответствующие переходам с рождением одного оптического фонона, называют первыми фононными повторениями. Положение стоксовских линий $h\nu = h\nu_0 - \hbar\omega$ и антистоксовских линий $h\nu = h\nu_0 + \hbar\omega$ определяется энергией фонона. Интенсивность фононных повторений зависит от температуры и от энергии испускаемого (поглощаемого) фонона.

Вероятности переходов с изменением на единицу числа колебательных состояний, получаются по аналогии с вероятностью перехода для бесфононной линии. При этом рассматриваются:

1. Интеграл перекрытия перехода с излучением фонона (стокс):

$$\begin{aligned}
 J_{i \rightarrow i+1} &= \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{I_i}(q_s) \varphi_{II_{i+1}}(q'_s) dq_s = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{I_{i+1}}(q'_s) \varphi_{I_i}(q_s) dq_s - q_s^0 \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{I_i}(q_s) \frac{d\varphi_{I_{i+1}}(q_s)}{dq_s} dq_s = \\
 &= -q_s^0 \sqrt{\frac{(i+1)\omega_s}{2\hbar}}; \\
 W_{i \rightarrow i+1} &= A \frac{i+1}{2\hbar} q_s^2 \omega_s \quad (5.12 \text{ a})
 \end{aligned}$$

2. Интеграл перекрытия перехода с поглощением фонона (антистокс):

$$J_{i+1 \rightarrow i} = \int_{-\infty}^{\infty} \varphi_{I_{i+1}}(q'_s) \varphi_{II_i}(q_s) dq_s; \quad W_{i+1 \rightarrow i} = A \frac{i}{2\hbar} q_s^2 \omega_s \quad (5.12 \text{ b})$$

Вывод: излучательный переход с поглощением фонона актуален только при высоких температурах.

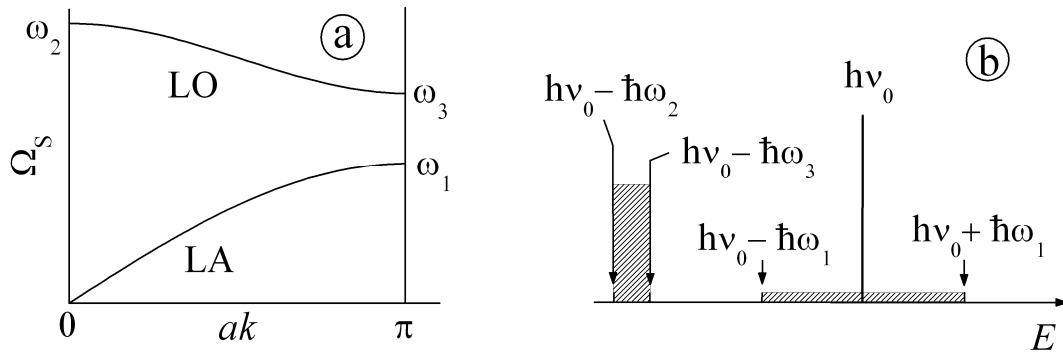


Рис.5.5. Дисперсия продольных оптических (LO) и продольных акустических (LA) ветвей фононов в кристалле (а) и энергетические интервалы, где могут наблюдаться оптические переходы с участием одного LO-фонона [от $h\nu_0 - \hbar\omega_3$ до $h\nu_0 - \hbar\omega_2$] и одного LA-фонона [от $h\nu_0 - \hbar\omega_1$ до $h\nu_0 + \hbar\omega_1$] (б).

Рассмотрим спектральную зависимость интенсивности для полосы первого фононного повторения. Для этого необходимо знать число мод, взаимодействующих с центром в интервале частот $[\omega, \omega + \Delta\omega]$, и величину электрон-фононного взаимодействия. Число колебаний, попадающих в интервал $[\omega, \omega + \Delta\omega]$, пропорционально числу центров, поэтому интенсивность спектральных линий конечна. Кроме того, учтем, что число частот в интервале $[\omega, \omega + \Delta\omega]$:

$g(\omega)\Delta\omega$, где $g(\omega)$ — плотность состояний. Тогда интенсивность поглощения (излучения) на данной частоте:

$$I(h\nu) = Ba_s^2 g(\omega) \text{ или } I(h\nu) = Ba^2(\omega)g(\omega), \quad (5.13)$$

где $a(\omega)$ — определяет эффективность взаимодействия примесного центра с данной колебательной модой ω . Спектральный интервал, занимаемый первым фононным повторением, определяется дисперсией фононов в кристалле (рис. 5.5)

Форма фононного повторения во многом определяется эффективностью электрон-фононного взаимодействия.

При взаимодействии с *акустическими* фононами (гомеополярный кристалл) эффективность взаимодействия примесного центра с фононами практически одинакова для всех мод акустической ветви, параметр $a(\omega)$ практически не зависит от частоты. Согласно выражению (5.13) основная зависимость интенсивности от частоты дается функцией плотности состояний (рис. 5.6). Обычно при низких температурах на форму фононных повторений влияет заселенность фононных состояний, а при высоких температурах форма определяется функцией плотности состояний.

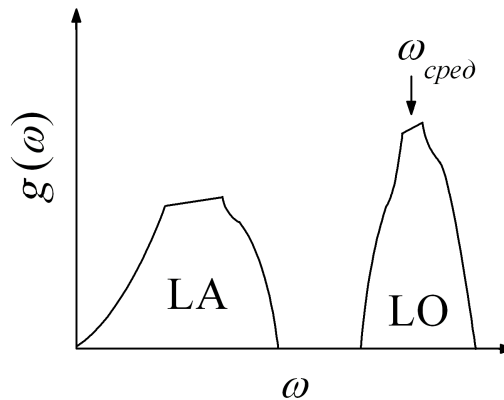


Рис.5.6. Схематическое изображение функции плотности колебательных состояний в кристалле для одной акустической (LA) и для одной оптической (LO) ветвей спектра.

При взаимодействии с *оптическими* фононами (полярный кристалл) электрон-фононное взаимодействие определяется с помощью константы Фрелиха, зависящей от степени ионности кристалла и от частоты колебательной моды ω_0 :

$$V_{\text{Фрелиха}}^2 \sim \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_0} \right) \frac{e^2}{\hbar \omega_0} \frac{1}{a_B},$$

где a_B – боровский радиус центра. Поэтому в случае взаимодействия с оптическими фононами параметр $a(\omega)$ является функцией частоты.

Примером полярного кристалла является CdS, обладающий структурой вюрцита. В этом полупроводниковом кристалле величина электрон–фононного взаимодействия с электронными состояниями примесного центра велика для фононов, длина волны которых сравнима с боровским радиусом центра.

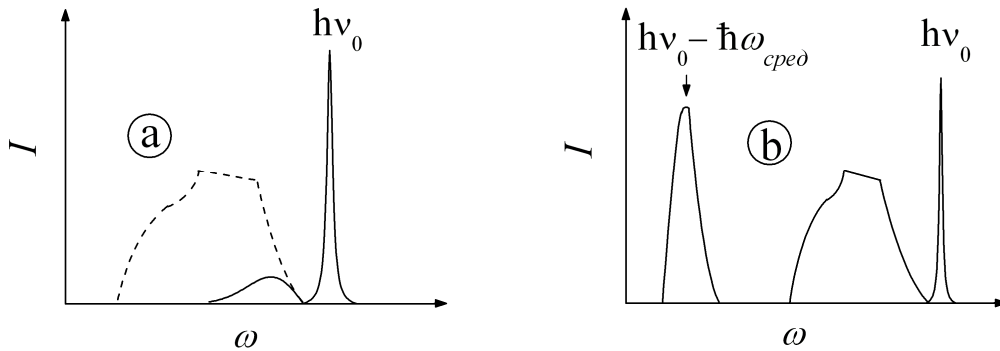


Рис.5.7. Модель спектра люминесценции CdS с участием одного фонона: а) при низких температурах (пунктир — функция плотности состояний акустических фононов), б) в пределе высоких температур.

Модель стоксовых полос спектра люминесценции примесного центра в сульфиде кадмия при различных температурах может быть без труда построена на основе приведенных выше данных (рис.5.7). Для антистоксовой компоненты вероятность перехода дается выражением

$$I(h\nu) = (i_s + 1)a_s^2(\omega)g(\omega).$$

При комнатной температуре средняя энергия тепловых колебаний $k_B T \approx 240 \text{ см}^{-1}$, что меньше средней энергии оптических фононов в сульфиде кадмия $\hbar\omega_{\text{средн}} \approx 500 \text{ см}^{-1}$. Следовательно, интенсивность оптической ветви спектра антистоксовского поглощения приблизительно в e^2 -раз слабее стоксовского поглощения ($e \approx 2,7$).

Двухфононные спектры

Для процессов поглощения и излучения света, в которых участвуют более одного фонона, возможны различные комбинации с поглощением и излучением фононов разной энергии. В частности, для двухфононного процесса возможны три случая: поглощение двух фононов, излучение двух фононов, поглощение одного фонона и излучение другого. Вероятность таких переходов зависит от величин двух интегралов перекрытия.

Рассмотрим интенсивность линий для трех случаев, возможных при двухфононном процессе:

1. Энергетическое положение линии в случае перехода с рождением двух фононов (стокс) $h\nu = h\nu_0 - \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$. Вероятность перехода, в ходе которого излучаются два фонона, дается выражением

$$W(I i_s, i_{s'} \rightarrow II i_s + 1, i_{s'} + 1) = \frac{1}{4\hbar^2 N^2} (i_s + 1)(i_{s'} + 1) a_s^2 a_{s'}^2 \omega_s \omega_{s'}.$$

Интенсивность стоксовой компоненты стремится к конечному значению при стремлении температуры к нулю.

2. Энергетическое положение линии в случае перехода с поглощением двух фононов (антистокс) $h\nu = h\nu_0 + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$. Вероятность такого процесса :

$$W(I i_s + 1, i_{s'} + 1 \rightarrow II i_s, i_{s'}) \sim i_s i_{s'}.$$

Интенсивность антистоксовой компоненты стремится к нулю при стремлении температуры к нулю.

3. Энергетическое положение линии в случае перехода, в результате которого один фонон рождается, один поглощается $h\nu = h\nu_0 + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$. В этом случае вопрос о типе перехода решается в зависимости от энергий поглощенного и излученного фононов. Если $\hbar\omega_1 > \hbar\omega_2$, то переход стоксов, если $\hbar\omega_1 < \hbar\omega_2$ — антистоксов.

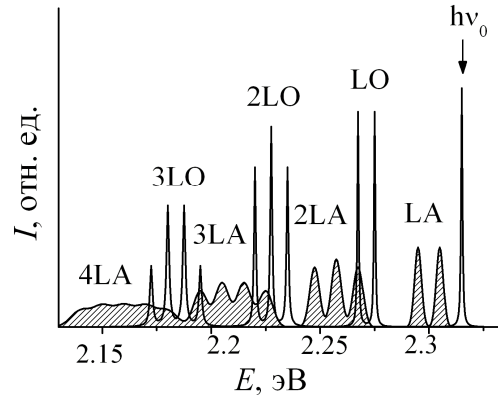


Рис. 5.8. Модель спектров излучательной рекомбинации кристалла GaP, легированного азотом при учете взаимодействия электронов с оптической (nLO) и акустической (nLA) ветвями колебательного спектра.

Вероятность перехода $W(I i_s + 1, i_{s'} \rightarrow II i_s, i_{s'} + 1) \sim i_s (i_{s'} + 1)$, интенсивность линии стремится к нулю при стремлении температуры к нулю.

Интенсивность линии, соответствующей процессу с участием n фононов

$$W(I i_{s_1}, i_{s_2} \dots i_{s_n} \rightarrow II i_{s_1} + 1, i_{s_2} + 1) = \frac{1}{4\hbar^2 N^2} (i_{s_1} + 1)(i_{s_2} + 1) \dots (i_{s_n} + 1) a_{s_1}^2 \dots a_{s_n}^2 \omega_{s_1} \dots \omega_{s_n}.$$

Если $g(\omega)$ не имеет сильных особенностей, то спектр, соответствующий процессам с участием двух и более фононов, имеет резкой структуры.

Таким образом, спектр поглощения (излучения) примесного центра должен содержать полосы, обусловленные взаимодействием электронов с оптическими и акустическими колебаниями решетки кристалла (рис. 5.8).

Локальные колебания примесных центров

Присутствие дефекта в решетке влияет не только на электронный спектр, но и на колебательные состояния кристалла. В колебательном спектре кристалла могут появиться колебательные моды, частота которых отличается от частот колебаний основной решетки. Амплитуда таких колебаний быстро убывает с увеличением расстояния от примесного атома, поэтому их называют *локальными*. Частоты локальных мод могут превышать максимальную частоту колебаний идеальной решетки или попадать в энергетический зазор между оптической и акустической ветвью, такие колебания называются щелевыми. При определенном соотношении масс примесного и замещаемого атома частота локального колебания попадает в полосу разрешенных колебательных состояний, тогда говорят о резонансных (квазилокальных) колебаниях.

Рассмотрим взаимодействие электронной подсистемы с локальным колебанием, имеющим частоту ω_{oc} . Можно использовать приближение гармонического осциллятора и приближение Франка-Кондона, если сделать следующие предположения:

1. Частота локальной моды ω_{oc} при возбуждении центра не изменяется (как правило, небольшое изменение частоты имеет место).

2. Отсутствует взаимодействие между локальным колебанием и колебаниями основной решетки. Это предположение выполняется, если $\hbar\omega_{oc} \gg k_B T$, то есть нет теплового возбуждения локальных колебаний.

Последнее допущение легко выполняется для локального колебания, частота которого больше максимальной частоты невозмущенной решетки.

Энергия локальной моды распределена между атомом примеси и его ближайшими соседями, а смещение из положения равновесия, соответствующее такой моде, уже не пропорционально корню квадратному из числа атомов, как в случае нормальных мод решетки. Для локальной моды стоксовы потери (параметр Хуанга–Риса) не является малым параметром, который обратно пропорционален числу мод, поэтому следует вместо разложения в ряд по малому параметру точно вычислять интеграл перекрытия.

Если вернуться к выражению потенциальной энергии для осциллятора

$$W_1 = \frac{m\omega_{loc}^2 R^2}{2} \text{ и ввести безразмерную координату } \xi = \frac{R}{\bar{R}}, \text{ где } \bar{R} = \left(\frac{\hbar}{m\omega_{loc}} \right)^{1/2} \text{ —}$$

среднее смещение, то волновую функцию гармонического осциллятора в безразмерных единицах можно представить как

$$\varphi_f(\xi) = \frac{(-1)^f}{\sqrt{2^f f! \sqrt{\pi}}} \exp\left(\frac{\xi^2}{2}\right) \frac{d^f}{d\xi^f} \exp(-\xi^2).$$

Интеграл перекрытия для перехода $I \rightarrow II$ с изменением числа колебательных состояний на величину равную f , вычисляется f -кратным интегрированием по частям

$$J(I_0 \rightarrow II_f) = C_f \int_{-\infty}^{\infty} \exp(-\xi\xi_0) \frac{d^f}{d\xi^f} \exp(-\xi^2) d\xi.$$

Таким образом, вероятность перехода

$$W(I_0 \rightarrow II_f) = \exp\left(-\frac{\xi_0^2}{2}\right) \left(\frac{\xi_0^2}{2}\right)^f \frac{1}{f!} = \exp(-p_{loc}) \frac{p_{loc}^f}{f!},$$

где p_{loc} — безразмерные стоксовы потери, выраженные в квантах локальных колебаний. Вероятность чисто электронного перехода $W_{00} \sim \exp(-p_{loc})$, соответственно, интенсивность чисто электронной (бесфононной) линии $J_{00} \sim \exp(-p_{loc})$. Выражение $J_f = J_0 \frac{p_{loc}^f}{f!}$ определяет соотношение интенсивностей бесфононной линии и ее фононного повторения с номером f .

В рамках гармонического приближения потенциальная энергия примесного центра в основном состоянии может быть представлена в виде

$$W_1 = \frac{m\omega_{loc}^2 R_0^2}{2}, \text{ в возбужденном состоянии в виде } W_2 = \varepsilon_a + \frac{m\omega_{loc}^2 R_0'^2}{2},$$

стоксовых потерь $P_{loc}^1 = P_{loc}^2 = P_{loc}$, $p_{loc} = \frac{P_{loc}}{\hbar\omega_{loc}} = \frac{m\omega_{loc}(R_0 - R_0')^2}{2\hbar}$. Энергетиче-

ский сдвиг между поглощением и люминесценцией сдвиг составляет $2P_{loc}$.

У локальной моды отсутствует дисперсия, поэтому плотность колебательных состояний описывается δ -функцией. Форма линий в оптическом спектре согласно выражению (5.13) также представляется δ -функцией, а интенсивность определяется величиной интеграла перекрытия. Примеры расчета спектров поглощения с участием локальной моды в зависимости от величины стоксовых потерь приведены на рис. 5.9. Видно, что при увеличении p_{loc} уменьшается интенсивность бесфононной линии, а максимум спектра поглощения смещается все дальше в область фононных повторений. Результаты, по-

лученные для локальной моды, могут быть применены и для оптических фононов, поскольку дисперсия оптической ветви слаба.

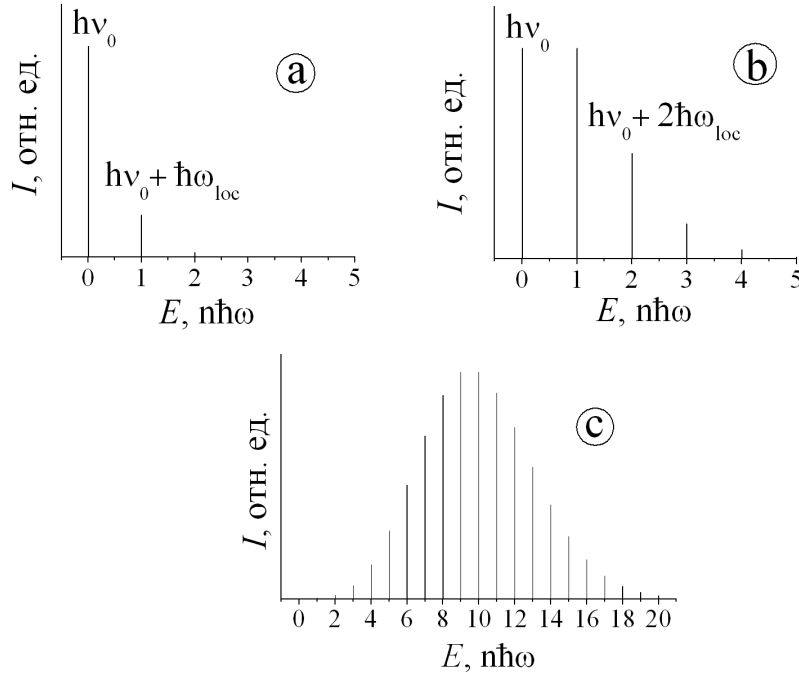


Рис.5.9. Модель спектра люминесценции примесного центра с участием локальной моды при различных величинах стоксовых потерь (фактора Хуанга–Риса): а) $p_{\text{loc}} = 0.2$; [$I_0 = 1$, $I_1 = 1(0.2/1!) = 0.2$, $I_2 = 1(0.2/2!) = 0.02$]; б) $p_{\text{loc}} = 1$ [$I_0 = 1$, $I_1 = 1$, $I_2 = 0.5$, $I_3 = 1/6$, $I_4 = 1/24$, $I_5 = 1/120$]; в) $p_{\text{loc}} = 10$, в этом случае максимальную интенсивность имеют повторения с участием девяти и десяти колебательных квантов.

Гармоническое приближение и модель конфигурационных координат позволяют наиболее наглядно описать формирование оптических спектров при учете взаимодействия электронной и ионной подсистем кристалла. Однако следует иметь ввиду, что гармоническое приближение дает удовлетворительные результаты при условии малых смещений ядер из положения равновесия.

Отметим особенности, возникающие в электрон–фононных спектрах в случае непрямозонных полупроводников. Согласно (5.3) можно разложить в ряд Тейлора второй сомножитель в выражении (5.2). Для вероятности перехода получим $D(R) = D(R_0) + D_1 R \dots$. В случае непрямозонного кристалла $D(R_0) = 0$, и зависимость вероятности перехода от координат ядер дается выражением $W \sim \int \varphi_I(R) \varphi_{II}(R) R d\vec{R}$, а интенсивность колебательных реплик в оптическом

спектре меняется более сложным образом, чем для прямого перехода. Пример такого спектра приведен на рис. 5.10.

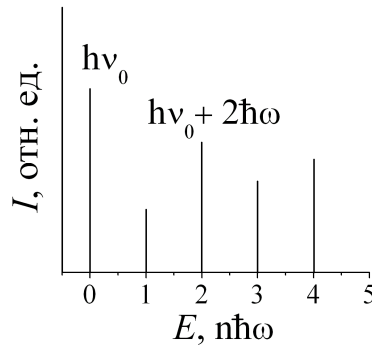


Рис.5.10. Модель спектра люминесценции примесного центра с участием локальной моды в непрямозонном полупроводнике.

Полуширина бесфононной линии

Если на базе ранее сделанных допущений произвести расчет полуширины бесфононной линии в оптическом спектре, то получим $I(\omega, T) = \delta(\omega - \omega_0)I(T)$, это означает, что линия должна иметь нулевую полуширину. Таково следствие допущений, сделанных в расчете. В действительности спектральные линии имеют конечную ширину. Рассмотрим два вида уширения линии оптического спектра:

1. Однородное уширение, связанное с конечным временем жизни. Если переход дипольно разрешен, то время жизни электрона в возбужденном состоянии по отношению к излучательной рекомбинации $\tau \cong 10^{-8}$ с, из соотношения неопределенностей следует, что уширение линии $\Delta E \cong 3 \cdot 10^{-8}$ см⁻¹, для запрещенных переходов ΔE на порядок меньше. Поскольку примесные центры в кристалле неподвижны, для соответствующих им переходов отсутствует доплеровское уширение, характерное для атомов.

Кроме излучательных переходов существуют безызлучательные, играющие в кристаллах очень важную роль. Если ввести радиационное (излучательное) время жизни τ_0 и безызлучательное время жизни τ_T (часто связанное с термическими процессами), то результирующее время жизни τ определится из соотношения

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} + \frac{1}{\tau_T}.$$

При увеличении температуры τ_T уменьшается, соответственно, уменьшается результирующее время жизни τ , что приводит к уширению ΔE бесфононной линии.

2. Неоднородное уширение. Ширина линии очень чувствительна к качеству кристалла и к взаимодействию между центрами. Необходимо учитывать не только взаимодействие центров данного типа друг с другом, но и взаимодействие с центрами других типов. Примеси и дефекты расположены в кристалле хаотически, и сила их взаимодействия друг с другом изменяется в широких пределах.

Дадим оценку величины неоднородного уширения, возникающего за счет взаимодействия дефектов решетки. Представим поле, которое создает некоторый дефект решетки, как поле электрического диполя с моментом $|D|=ed$, где e — заряд электрона, d — характеристическое расстояние (для определенности — расстояние между соседними узлами решетки). Поле диполя в месте расположения примесного центра равно edL^{-3} , где $L=ld$ — наиболее вероятное расстояние между центром и дефектом. Среднее смещение уровней энергетического спектра ΔE_0 под влиянием поля дефекта, ведущее к уширению линий, зависит от величины дипольного момента электронного перехода между начальным и конечным состоянием $(e \cdot x)(edL^{-3})$, где x — изменение орбиты электрона, локализованного на центре. Таким образом, для среднего смещения справедливо выражение:

$$\Delta E_0 = \frac{ed}{L^3} e(\bar{x}_{II} - \bar{x}_I) = \frac{ed}{(ld)^3} e(\bar{x}_{II} - \bar{x}_I),$$

\bar{x}_I, \bar{x}_{II} — средние радиусы электронных орбит центра в конечном и начальном электронных состояниях. Если выразить $(\bar{x}_{II} - \bar{x}_I)$ через характеристическое

расстояние αd , то $\Delta E_0 = \frac{e^2}{d} \frac{\alpha}{l^3}$. Для численной оценки положим, что $d = 4,8 \text{ \AA}$,

тогда величина $e^2/d = 3 \text{ эВ}$. Пусть $\alpha = 0,2$, тогда величина среднего смещения уровней энергетического спектра $\Delta E_0 = 0,6 l^{-3} \text{ эВ}$. Будем считать, что число узлов решетки, на которое в среднем приходится один дефект, равно l^3 . Пусть концентрация центров равна 10^{18} см^{-3} , тогда $l^3 \approx 10^4$ и $\Delta E_0 = 6 \cdot 10^{-5} \text{ эВ} \approx 0,5 \text{ см}^{-1}$, что уже существенно больше радиационной ширины. Если концентрация центров составляет 10^{19} см^{-3} , то $l^3 \approx 10^3$ и $\Delta E_0 \approx 5 \text{ см}^{-1}$.

Рассмотрим мелкие примеси. Для них характерно наличие нескольких возбужденных состояний с разными значениями α , уширение уровней тем

больше, чем больше α . Как правило, α больше для более высоких электронных состояний, соответственно увеличивается и уширение.

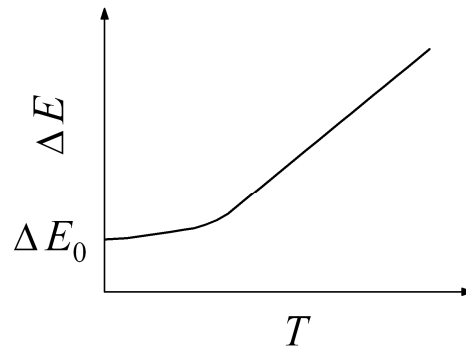


Рис. 5.11. Зависимость полуширины ΔE бесфононной линии от температуры.

Рассмотрим зависимость полуширины бесфононной линии (ΔE) от температуры (рис 5.11). Как указывалось выше, рост температуры приводит к усилению безызлучательных процессов и увеличению полуширины линии. В отсутствие неоднородного уширения при стремлении температуры к нулю полуширина линии должна тоже стремиться к нулю, однако, с учетом неоднородного уширения полуширина линии всегда конечна (ΔE_0). При некоторой температуре T_0 однородное уширение бесфононной линии за счет конечного времени жизни возбужденного состояния становится сравнимым с неоднородным уширением ΔE_0 . Величина T_0 может служить характеристикой качества кристалла, чем она выше, тем хуже качество образца (больше неоднородное уширение).