

Федеральное агентство по образованию
Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского

Национальный проект «Образование»
Инновационная образовательная программа ННГУ. Образовательно-научный центр
«Информационно-телекоммуникационные системы: физические основы и
математическое обеспечение»

М.О. Марычев, А.П. Горшков

**Практическое руководство по оптической спектроскопии
твёрдых наноструктур и объёмных материалов**

*Учебно-методические материалы по программе повышения квалификации
«Физико-химические основы нанотехнологий»*

Нижегород
2007

*Учебно-методические материалы подготовлены в рамках
инновационной образовательной программы ННГУ
Образовательно-научный центр «Информационно-телекоммуникационные
системы: физические основы и математическое обеспечение»*

Марычев М.О., Горшков А.П. Практическое руководство по оптической спектроскопии твердотельных наноструктур и объёмных материалов. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Физико-химические основы нанотехнологий» Нижний Новгород, 2007, 89 с.

В пособии дано описание принципов работы и основных характеристик компонентов оптических спектроскопических систем (источников и детекторов излучения, спектральных приборов). Рассмотрен ряд методов оптической и фотоэлектрической спектроскопии твердых тел и твердотельных наноструктур, в частности, измерения спектров пропускания и фотолюминесценции, фотоэлектрических спектров полупроводниковых квантово-размерных гетеронаноструктур, спектров излучения второй оптической гармоники нелинейно-оптических кристаллов. В пособии отражён опыт работы авторов в лаборатории оптической спектроскопии Научно-образовательного центра «Физика твердотельных наноструктур» ННГУ им. Н.И. Лобачевского.

© М.О. Марычев, А.П. Горшков, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	5
1.1. Спектральные приборы	5
1.2. Источники излучения	14
1.3. Детекторы (приёмники) излучения	17
2. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ	27
2.1. Калибровка функции коэффициента пропускания спектральной установки	27
2.2. Измерение спектров пропускания	31
2.3. Измерение спектров фотолюминесценции	33
2.4. Фотолюминесцентная спектроскопия полупроводников и квантово-размерных структур.....	35
2.5. Абсорбционная и фототермоионизационная спектроскопия фотоактивных примесей в полупроводниках.....	37
3. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР	41
3.1. Квантовые ямы и квантовые точки In(Ga)As/GaAs	41
3.2. Исследование квантово-размерных структур методом спектроскопии оптического поглощения	44
3.3. Методы фотоэлектрической спектроскопии квантово-размерных гетеронаноструктур.....	45
3.4. Спектроскопия поверхностной (конденсаторной) фотоэдс.....	49
3.5. Фотоэлектрическая спектроскопия в p-i-n диоде.....	51
3.6. Фотоэлектрическая спектроскопия на контактах полупроводника с металлом (барьер Шоттки) и электролитом	52
3.7. Спектроскопия барьерной фотопроводимости	60
3.8. Применение фотоэлектрической спектроскопии для изучения влияния электрического поля и температуры на энергетический спектр квантово-размерных гетеронаноструктур.....	63

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ НА ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦАХ КРИСТАЛЛОВ	71
4.1. Эффект возбуждения второй оптической гармоники в нелинейно-оптической среде. Взаимосвязь псевдосимметрии кристалла и его квадратичной нелинейной восприимчивости.....	71
4.2. Моделирование экспериментальной методики оценки квадратичной нелинейной восприимчивости на порошковых кристаллических образцах	75
4.3. Описание экспериментальной методики оценки квадратичной нелинейной восприимчивости на порошковых кристаллических образцах	80

1. ОБОРУДОВАНИЕ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

1.1. Спектральные приборы

Спектральными приборами или спектрометрами называют оптические приборы, служащие для анализа спектра электромагнитного излучения оптического диапазона. Под спектром в данном случае понимают зависимость интенсивности света от длины волны $J(\lambda)$ или энергии фотонов $J(h\nu)$. Спектрометры можно разделить на две основные группы: диспергирующие и недиспергирующие. В диспергирующих спектрометрах происходит пространственное разделение излучения разных длин волн с помощью так называемых диспергирующих элементов. Диспергирующими элементами обычно служат спектральные призмы (используется явление дисперсии показателя преломления) или дифракционные решетки (используется явление дифракции света на периодической структуре).

Рассмотрим принцип действия **призменного монохроматора**. Его оптическая схема показана на рис. 1.1.

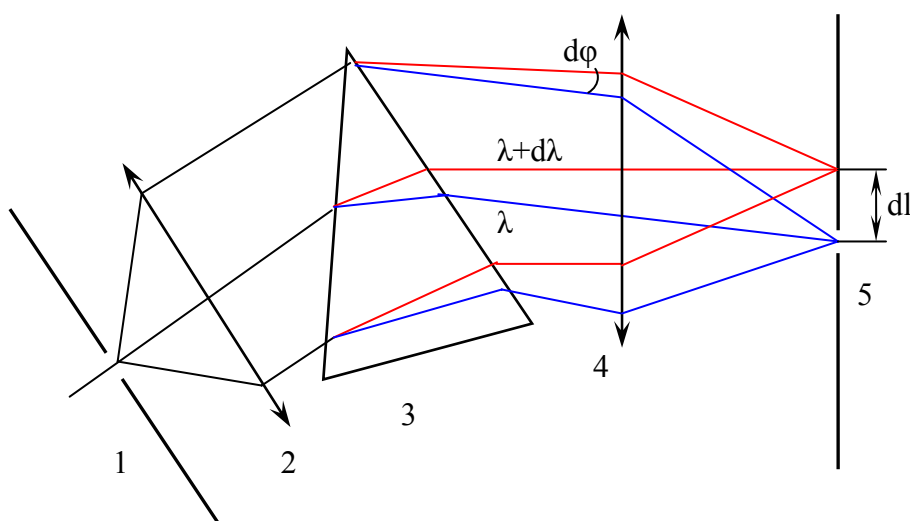


Рис. 1.1. Принципиальная схема призменного монохроматора

Излучение фокусируется на входную щель 1 монохроматора. Входная щель находится в фокальной плоскости коллимирующей линзы 2. На диспергирующий элемент (призму 3) падает параллельный пучок лучей. Из-за зависимости коэффициента преломления материала призмы от длины волны излучения $n(\lambda)$ лучи света с разными длинами волн

выходят из призмы под разными углами и фокусируются линзой объектива 4 в разных точках на ее фокальной плоскости. В этой плоскости расположена выходная щель 5 монохроматора, которая выделяет излучение, принадлежащее узкому интервалу длин волн. При повороте призмы по отношению к падающему пучку света меняется длина волны излучения, попадающего в выходную щель. Таким образом, осуществляется сканирование спектра.

В дифракционных (решеточных) монохроматорах диспергирующим элементом является дифракционная решетка. На рис. 1.2 приведена оптическая схема монохроматора SP-500 (Acton Research Corp., США), или схема Черни-Тернера (она аналогична схеме отечественного монохроматора МДР-2 и ряда других).

Ошибка!

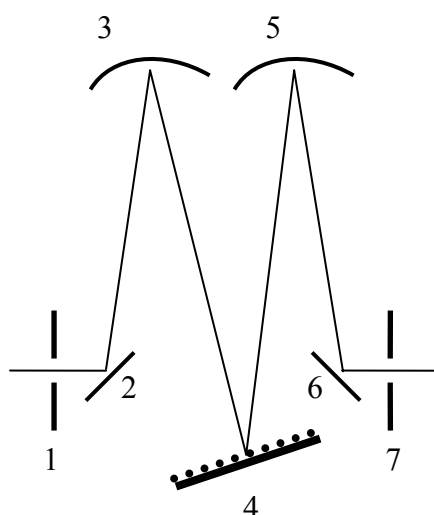


Рис. 1.2. Оптическая схема решеточного монохроматора. 1 – входная щель; 2, 6 – плоские зеркала; 3,5 – вогнутые зеркала; 4 – дифракционная решетка; 7 – выходная щель

При работе с решеточным монохроматором необходимо учитывать, что от дифракционной решетки под одним и тем же углом отражаются лучи с длинами волн $\lambda, \lambda/2, \dots$, соответствующими дифракционным порядкам с номерами 1, 2, ..., что приводит к наложению различных спектральных участков.

Это непосредственно следует из основного уравнения дифракционной решетки

$$d \sin(\varphi) = n\lambda, \quad (1.1)$$

где d – период решётки, φ - угол между нормалью к плоскости решётки и направлением на дифракционный максимум (при нормальном падении) порядка n , λ - длина волны.

Поскольку, как правило, решёточный спектрометр работает в области первого порядка дифракции, то для получения на выходе монохроматического излучения с длиной волны λ необходимо устранить линии мешающих высших порядков дифракции (второго, третьего и более высоких). Этого добиваются с помощью применения либо предварительного призмного монохроматора, либо отсекающих светофильтров. Второй способ проще в реализации, однако, в некоторых случаях требования к поглощению светофильтров в коротковолновой области могут быть довольно жесткие. Для ближней и средней инфракрасной области наилучшими отсекающими фильтрами являются полупроводниковые пластины, красная граница поглощения которых определяется шириной запрещенной зоны полупроводника [1].

Основными характеристиками диспергирующих спектрометров являются:

1. **Дисперсия** – характеристика способности диспергирующего элемента разлагать в спектр падающее на него излучение.

Диспергирующий элемент характеризуется угловой дисперсией $\frac{d\varphi}{d\lambda}$, где $d\varphi$ - угол между двумя близкими длинами волн, отличающимися на $d\lambda$.

Прибор в целом характеризуется линейной дисперсией $\frac{dl}{d\lambda}$, где dl - расстояние между фокусами излучения с длинами волн λ и $\lambda + d\lambda$. Часто вводят более удобную величину $\frac{d\lambda}{dl}$, называемую обратной линейной дисперсией. В хороших монохроматорах она составляет ~ 1 нм/мм.

2. **Спектральная полоса пропускания (или ширина полосы пропускания)** – мера способности спектрометра выделить монохроматический пучок света из немонхроматического излучения. Спектральная полоса пропускания определяется как интервал длин волн, выходящих из спектрометра, когда его входная щель облучается немонхроматическим источником.

Очевидно, что для спектрометра-монохроматора ширина полосы пропускания связана с обратной линейной дисперсией и шириной щели монохроматора w простым соотношением:

$$\Delta\lambda = \frac{d\lambda}{dl} w. \quad (1.2)$$

3. Аппаратная функция – зависимость интенсивности излучения на выходе спектрометра от длины волны, когда входная щель облучается монохроматическим излучением. То есть это мера искажений, которые вносит прибор. Причины таких искажений заключаются в конечной ширине входной и выходной щелей, абберациях оптической системы, погрешностях при регистрации спектра. Чем меньше ширина аппаратной функции $\delta\lambda$, тем точнее прибор передает истинное распределение интенсивности в спектре исследуемого излучения. На практике должно выполняться условие $\delta\lambda < \delta\lambda_{\text{обр}}$, где $\delta\lambda_{\text{обр}}$ ширина линий излучения или поглощения в спектре исследуемого образца.

4. Разрешение и разрешающая способность. Разрешением $\Delta\lambda$ называют наименьший интервал длин волн, для которого две монохроматические спектральные линии одинаковой интенсивности еще наблюдаются отдельно. То есть это характеристика способности прибора разрешить две близко расположенные спектральные линии.

Отношение $R = \frac{\bar{\lambda}}{\Delta\lambda}$ называется разрешающей силой или разрешающей способностью. Величина R прибора определяется его аппаратной функцией, шумами при детектировании спектра, а также критерием, который устанавливает, что значит «различить» две близко расположенные линии в спектре. Наиболее распространен критерий разрешения, основанный на существовании минимума в центре результирующего распределения интенсивности (рис. 1.3). Считается, что такой минимум может быть обнаружен, если его величина больше среднего квадратичного значения ошибок измерения.

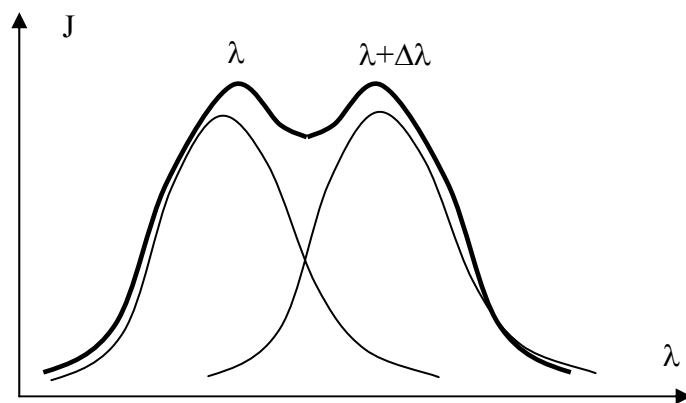


Рис. 1.3. Разрешение двух соседних линий в спектре

5. Коэффициент пропускания (трансмиссия). Коэффициентом пропускания называется отношение $\tau(\lambda) = \frac{J_{\text{ВЫХ}}^{\lambda}}{J_{\text{ВХ}}^{\lambda}}$, где $J_{\text{ВХ}}^{\lambda}$ и $J_{\text{ВЫХ}}^{\lambda}$ - спектральные зависимости интенсивностей излучения на входе и на выходе монохроматора соответственно.

Очевидно, что при уменьшении ширины входной и выходной щелей будет улучшаться разрешение спектрометра, но одновременно будет уменьшаться пропускание. Поэтому ширину щелей необходимо подбирать в каждом конкретном эксперименте исходя из особенностей спектра (ширины линий в нем) величины сигнала и уровня шума при детектировании сигнала.

Фурье-спектрометры относятся ко второй группе спектральных приборов – к недиспергирующим спектрометрам. В этих устройствах не производится пространственного разделения излучения на спектральные составляющие оптическими элементами. Данные о спектральном составе получаются в результате математических расчетов – обратного преобразования Фурье. Фурье-спектрометры обычно используются для спектральных исследований в среднем и дальнем ИК диапазоне. В основе фурье-спектрометра лежит двухлучевой интерферометр Майкельсона, в котором предусматривается параллельное перемещение одного из зеркал вдоль оптической оси прибора (рис. 1.4).

Ошибка!

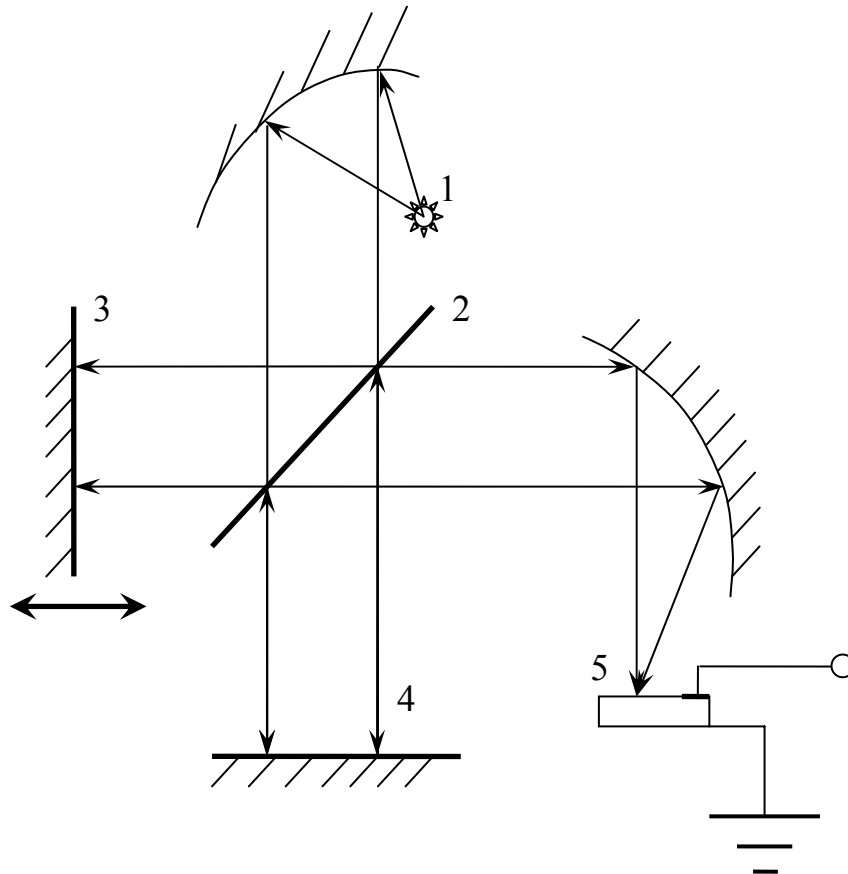


Рис. 1.4. Принципиальная оптическая схема фурье-спектрометра. 1 – источник света, 2 – светоделитель, 3 – подвижное зеркало, 4 – неподвижное зеркало, 5 – детектор

При различных положениях подвижного зеркала меняется разность хода между двумя интерферирующими лучами. Интенсивность падающего на детектор света, таким образом, зависит от положения подвижного зеркала.

В фурье-спектрометре измеряется зависимость интенсивности излучения попадающего на детектор от разности хода Δ двух пучков света в интерферометре, которая называется интерферограммой $F(\Delta)$.

Если интерферометр освещен излучением, имеющим спектр $B(\nu)$, то интерферограмма имеет вид

$$F(\Delta) = \int_0^{\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu\Delta \, d\nu. \quad (1.3)$$

Типичный вид интерферограммы, полученной на фурье-спектрометре Digilab FTS-7000, приведен на рис 1.5.

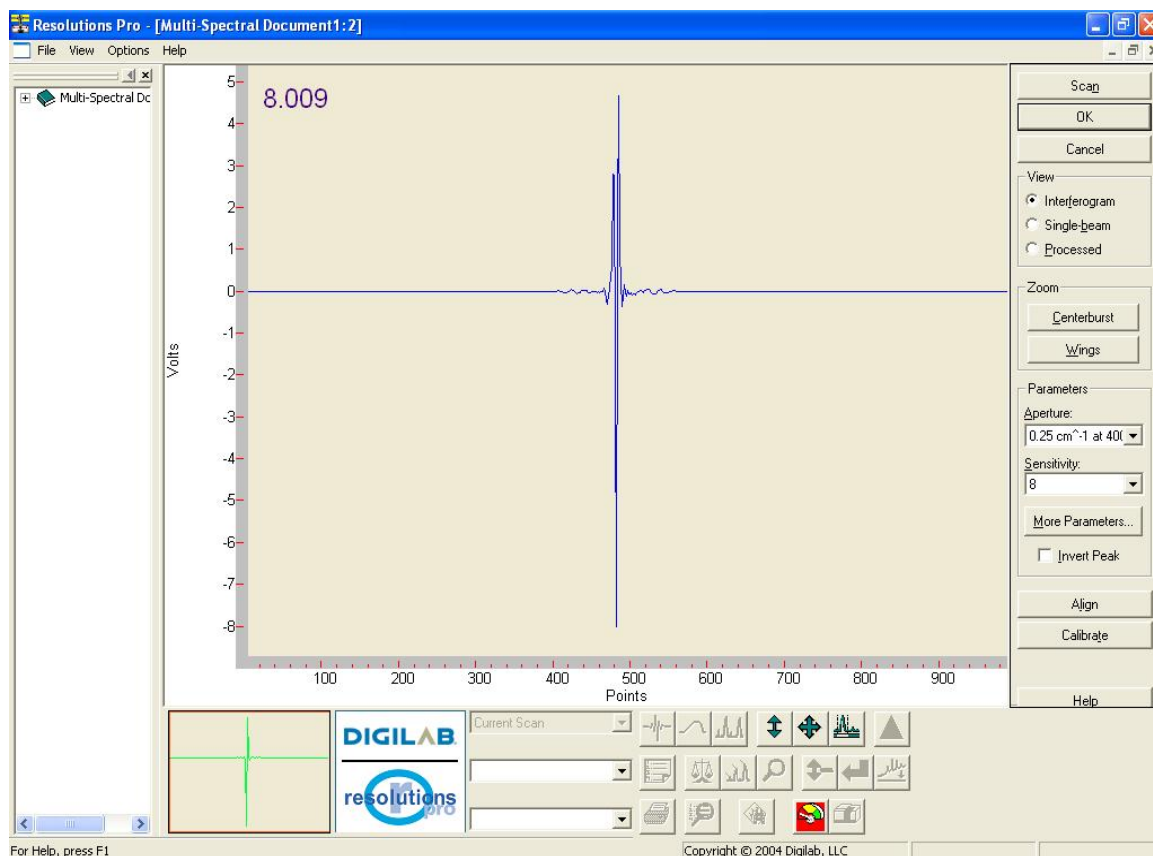


Рис. 1.5. Окно программы Resolutions Pro. Интерферограмма

Второй этап состоит в расшифровке интерферограммы. Путем обратного преобразования Фурье функции $F(\Delta)$ в компьютере определяется спектр $B(\nu)$

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\Delta) \cos 2\pi\nu\Delta d\Delta. \quad (1.4)$$

В реальных приборах интегрирование производится по пределам от $-2L$ до $2L$, где L – максимальное смещение подвижного зеркала. При этом вместо бесконечно узкой монохроматической линии в восстановленном спектре имеется линия конечной ширины. Это спектральное распределение является аппаратной функцией прибора. Можно

показать, что ширина аппаратной функции, а следовательно, и разрешение прибора связано со смещением подвижного зеркала простым соотношением:

$$\delta\lambda = \frac{1}{2L}. \quad (1.5)$$

Следовательно, разрешающая способность оказывается пропорциональной максимальной разности хода, иначе, ходу подвижного зеркала.

Оптическая схема фурье-спектрометра Digilab FTS-7000 приведена на рис. 1.6.

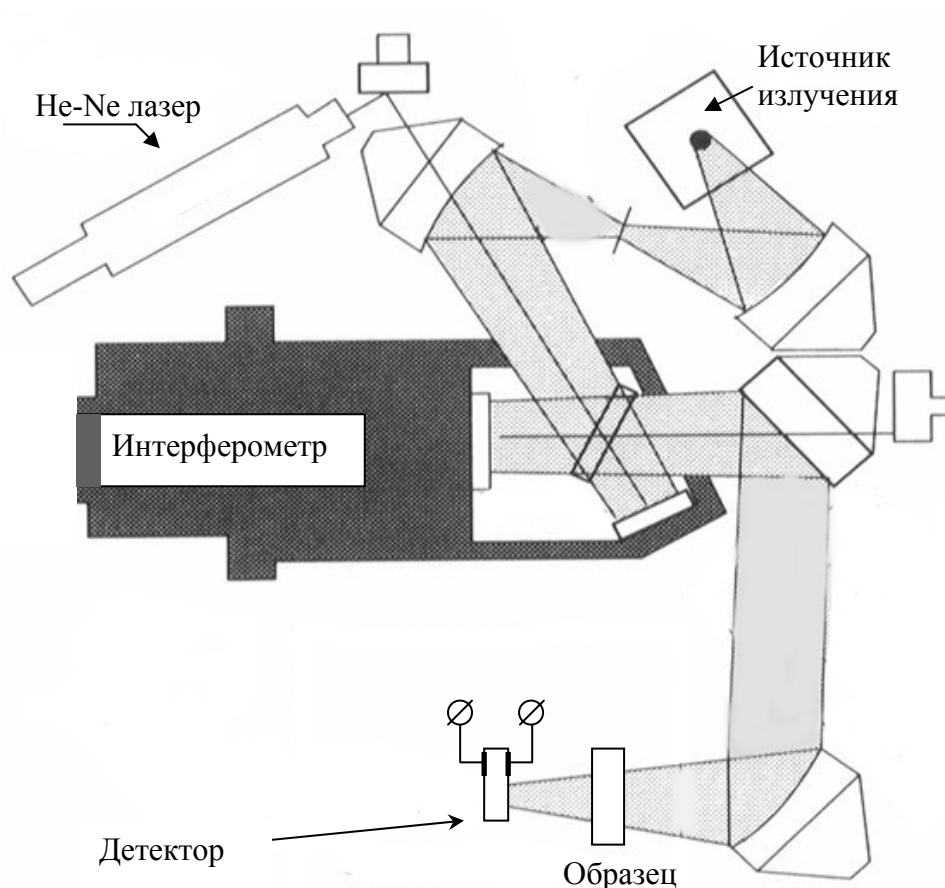


Рис. 1.6. Оптическая схема фурье-спектрометра Digilab FTS-7000.

Использован так называемый 60° интерферометр Майкельсона

Интерферометр прибора состоит из неподвижного и подвижного зеркала, и светоделителя. Светоделитель для среднего ИК диапазона представляет собой

плоскопараллельную пластину кристалла KBr. Он отражает часть падающего на него света на подвижное зеркало, а оставшая часть излучения проходит сквозь него на неподвижное зеркало. Отражаясь от этих зеркал, свет возвращается к светоделителю и, выйдя из интерферометра, фокусируется параболическим зеркалом на детектор.

Для определения разности хода в приборе используется He-Ne лазер. Луч этого лазера также проходит через интерферометр и попадает на детектор излучения He-Ne лазера. Таким образом, при движении зеркала одновременно с записью интерферограммы образца записывается опорный сигнал по которому, с учётом известной длины волны He-Ne лазера (632,8 нм), определяется разность хода. Стабильность длины волны излучения лазера обеспечивает высокую точность определения разности хода.

Для исследования кинетики процессов в ряде фурье-спектрометров предусмотрена опция пошагового сканирования (Step-Scan). В таком режиме работы разность хода между интерферирующими пучками света меняется не непрерывно, а дискретно. И при каждом значении разности хода измеряется временная зависимость сигнала на детекторе. Исследуемый процесс в данном случае должен быть периодическим и запускаться при каждом новом значении разности хода. В результате получается матрица данных

$$\begin{pmatrix} F(\Delta_1, t_1) & F(\Delta_1, t_2) & \dots & F(\Delta_1, t_n) \\ F(\Delta_2, t_1) & F(\Delta_2, t_2) & \dots & F(\Delta_2, t_n) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ F(\Delta_n, t_1) & F(\Delta_n, t_2) & \dots & F(\Delta_n, t_n) \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

Видно, что каждый столбец этой матрицы представляет собой интерферограмму в определенный момент времени. Путем обратного Фурье преобразования каждой из таких интерферограмм можно получить данные о зависимости спектрального состава излучения от времени.

Режим пошагового сканирования (Step Scan) в фурье-спектрометре Digilab FTS-7000 реализован следующим образом. Подвижное зеркало перемещается с очень низкой постоянной скоростью, а «неподвижное» зеркало интерферометра смещается пьезодвигателем так, как показано на рис. 1.7. Таким образом, разность хода лучей меняется ступенчато.

В той спектральной области, в которой обычно работают фурье спектрометры, сильно поглощение паров воды, и ряда газов, содержащихся в атмосфере (CO₂ и др.). С целью

исключения влияния этого поглощения на работу прибора объем спектрометра обычно продувается чистым сухим воздухом или сухим азотом, или в приборе устанавливается адсорбирующий фильтр. Ещё одна причина для создания в объёме прибора сухой атмосферы – гигроскопичность некоторых светоделителей, в том числе светоделителя KBr.

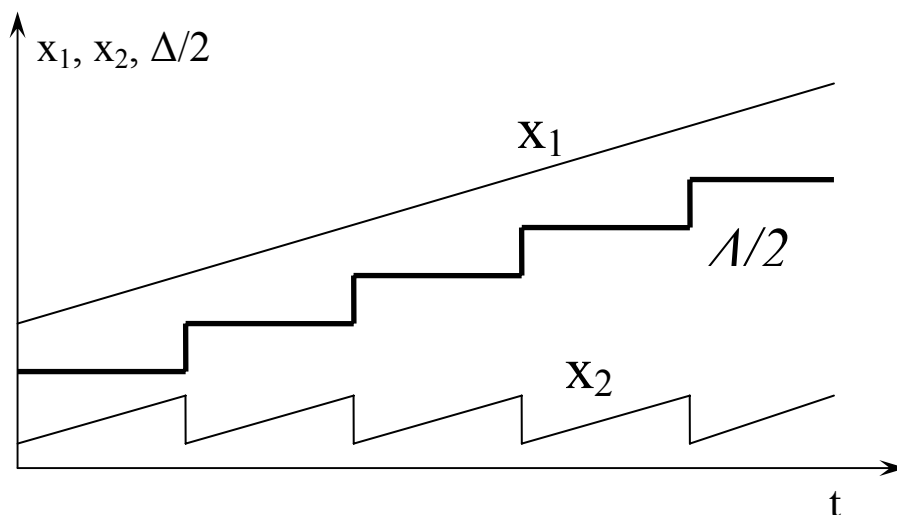


Рис. 1.7. Принцип пошагового сканирования (Step Scan) в фурье-спектрометре Digilab FTS-7000

Также к спектральным приборам можно отнести различные **светофильтры**, которые выделяют из исследуемого излучения заданные спектральные участки.

1.2. Источники излучения

Источники излучения являются неотъемлемой частью любого метода оптической спектроскопии. В данном пособии подразумевается так называемое оптическое излучение, к которому относят электромагнитные волны в диапазоне от 1 нм до 1 мм. Данный диапазон достаточно широк и включает в себя ультрафиолетовое (1 нм – 0.38 мкм), видимое (0.38 – 0.78 мкм) и инфракрасное излучение (0.78 мкм – 1 мм). Подробное рассмотрение фотометрических характеристик света можно найти в [2]. С практической точки зрения удобно иметь в виду следующее разделение источников излучения:

По характеру спектра:

- с непрерывным (сплошным) спектром (лампа накаливания, любое нагретое тело);
- с линейчатым или относительно узкополосным спектром (лазеры, некоторые газоразрядные лампы, полупроводниковые светодиоды);

По назначению:

- для калибровки спектрального прибора по длинам волн;
- для калибровки функции коэффициента пропускания спектрального прибора, определяемой спектральными функциями пропускания и отражения всех оптических элементов (включая воздушный тракт), а также спектральной зависимостью чувствительности детектора, что необходимо для измерения спектров пропускания или люминесценции;
- для возбуждения специфических процессов в изучаемом объекте (фотолюминесценции, генерации оптических гармоник, фотоэлектрических эффектов и т.д.);
- для измерения спектров пропускания и отражения;

По диапазону излучения:

- инфракрасные;
- источники видимого излучения;
- ультрафиолетовые;

По длительности излучения:

- источники непрерывного действия (непрерывного излучения). Излучение непрерывного источника может быть промодулировано в случае применения синхронного детектирования;
- импульсные источники;

По характеру поляризации и степени когерентности.

Очевидно, что приведённый список лишь приблизительно отражает подразделение источников излучения. Более того, один и тот же источник может подпадать сразу под несколько из вышеприведённых пунктов. Например, излучение лазера можно использовать и для возбуждения фотолюминесценции, и для калибровки спектрального прибора по длинам волн; источник со спектром, близким к спектру излучения абсолютно чёрного тела, можно применить и для калибровки функции коэффициента пропускания спектральной установки, и для измерения спектров пропускания исследуемых образцов, и т.д.

Во многих случаях единственным источником излучения является только исследуемый образец, излучение в котором возникает вследствие ряда физических процессов (электролюминесценции и др.).

Источники непрерывного излучения могут быть реализованы различными способами [3]:

- источники теплового излучения (источники, близкие по спектру к абсолютно чёрному телу, лампы накаливания, глобары (источники из раскалённого карбида кремния), угольная дуга, накаливаемые ленты из тугоплавких металлов и т.п.);
- газоразрядные источники (с полым катодом, лампы низкого давления с дуговым разрядом, ртутные лампы высокого и сверхвысокого давления, газовые лампы сверхвысокого давления). Излучение многих газоразрядных источников имеет сплошной спектр с наложенными на него спектральными линиями (обычно достаточно широкими).

Источники излучения с линейчатым спектром могут быть реализованы, например, на основе явления тлеющего разряда в газоразрядной трубке, или в виде лазеров.

Излучение лазеров характеризуется высокой степенью монохроматичности, когерентности, направленности. Лазеры можно классифицировать по ряду признаков: по характеру действия (непрерывные или импульсные), по типу активной среды (твердотельные, жидкостные (на красителях), газовые, полупроводниковые, на парах металлов и т.д.), по положению спектральных линий (ультрафиолетовые, видимого диапазона, инфракрасные и т.д.), по мощности излучения и характеру действия (маломощные, используемые для экспериментов по интерференции, юстировки оптических систем, контроля качества оптических поверхностей, измерения расстояний и т.п.; для обработки поверхностей и деталей – для распыления, отжига, пробивания отверстий; технологические – для резки металла, тканей и других материалов), по способу возбуждения активной среды, и по ряду других признаков, например, типу резонатора, модовому составу, наличию или отсутствию модуляции добротности.

В лаборатории оптической спектроскопии, как правило, находят применение такие типовые лазеры как гелий-неоновый, аргоновый, YAG:Nd-лазер (на иттрийалюминиевом гранате с неодимом), азотный, а также ряд других импульсных или относительно маломощных лазеров непрерывного действия.

Гелий-неоновый газовый лазер имеет длину волны генерации 0.63282 мкм и мощность непрерывного излучения обычно в диапазоне от единиц до десятков мВт. Может применяться для юстировки оптических систем, для возбуждения фотолюминесценции.

Аргоновый лазер, в котором генерация возникает в газовом разряде на ионах аргона, даёт обычно несколько спектральных линий в диапазоне 488-514 нм, которые можно использовать или одновременно, или селективно, выделяя нужную линию тем или иным способом (например, призмой Литтрова). Суммарная мощность пучка аргонового лазера обычно лежит в диапазоне от десятых долей Вт до нескольких Вт. Аргоновый лазер

характеризуется низким значением КПД и требует хорошей системы охлаждения. Применяется обычно для возбуждения фотолюминесценции в диэлектрических кристаллах и полупроводниковых структурах (квантовых ямах, квантовых точках, нанопроволоках и т.п.).

Лазер YAG:Nd на иттрийалюминиевом гранате с ионами неодима – типичный твердотельный импульсный лазер, генерирующий на длине волны 1.064 мкм. Характерная длительность импульсов такого лазера с модуляцией добротности резонатора – 10 нс. Энергия в импульсе обычно составляет десятки мДж. Соответственно, характерная мощность в импульсе составляет величину порядка нескольких мегаватт. Такой мощности обычно хватает для распыления поверхностного слоя металла или другого материала, для наблюдения явления оптического пробоя в воздухе (при условии фокусировки излучения), для возбуждения высших гармоник в нелинейно-оптических материалах. Частота повторения импульсов может плавно регулироваться обычно в диапазоне от единиц до десятков герц. При наличии в конструкции лазера оптического удвоителя частоты на основе нелинейно-оптического кристалла КТР (титанилфосфата калия), который можно ввести в пучок на выходе из резонатора, можно получить длину волны выходного излучения 0.532 мкм, что соответствует середине видимого диапазона (зелёная линия). Применяется для возбуждения фотолюминесценции (в том числе в экспериментах по исследованию её кинетики), для возбуждения гармоник высших порядков в нелинейно-оптических материалах.

1.3. Детекторы (приёмники) излучения

Приёмники излучения необходимы для регистрации излучения на выходе из спектрального прибора. По сути, приемники излучения составляют такую же неотъемлемую часть спектральной установки, как и источники излучения.

Все типы приёмников преобразуют энергию падающего излучения в электрический сигнал. Это удобно, поскольку электрические измерительные приборы обладают высокой чувствительностью и универсальностью.

Параметры и характеристики детекторов (приёмников) излучения

Основными параметрами и характеристиками любого детектора (приёмника) излучения являются следующие [3, 4]:

1. Чувствительность

Чувствительность определяет изменение электрического сигнала на выходе приёмника при подаче на приёмник некоторого единичного оптического сигнала. Количественно чувствительность определяется как отношение изменения измеряемой электрической величины, вызванного освещением фотоприёмника, к некоторой количественной характеристике падающего излучения.

Поскольку оптическое излучение может характеризоваться различными энергетическими и световыми параметрами [2] (поток излучения; сила излучения; энергетическая светимость; энергетическая яркость; энергетическая освещённость; скорость переноса энергии излучения; поток в единице телесного угла; поток с единицы площади излучающей поверхности; поток в единице телесного угла, отнесённый к площади излучающей поверхности под углом относительно её нормали; поток на единицу площади поверхности приёмника излучения), то в соответствии с тем, какой параметр излучения выбран для его характеристики, можно определять чувствительность приёмника. Различают чувствительность приёмника к потоку излучения, к скорости переноса энергии излучения, чувствительность к энергетической освещённости и к потоку на единицу площади поверхности рабочей области приёмника. Можно характеризовать чувствительность приёмника по отношению к числу квантов света, падающих на единицу площади рабочей области детектора в единицу времени, для заданной длины волны. Такую характеристику интенсивности светового потока удобно применять во многих случаях, в частности, при определении величины квантовой эффективности того или иного процесса (детектора). Различают также токовую и вольттовую чувствительность, поскольку измерять на выходе можно либо ток, либо напряжение.

Чувствительность приёмника излучения не является строго определённой константой приёмника, а зависит от параметров излучения. В частности, различают статическую и дифференциальную чувствительность. Первая определяется отношением постоянных величин отклика (тока или напряжения) и воздействия (какой-либо из перечисленных световых или энергетических характеристик излучения), а вторая – отношением их малых приращений.

Например, токовая статическая $S_{I(E)stat}$ и дифференциальная $S_{I(E)diff}$ чувствительности по отношению к энергетической освещённости определяются выражениями:

$$S_{I(E)stat} = \frac{I}{E}, \quad S_{I(E)diff} = \frac{\Delta I}{\Delta E}, \quad (1.7)$$

где I – ток в выходной цепи приёмника, E – энергетическая освещённость, ΔI и ΔE – их малые приращения в окрестности некоторых значений I и E .

Поскольку чувствительность, как правило, зависит от длины волны излучения, различают чувствительность по отношению к интегральным характеристикам немонахроматического излучения, либо спектральную чувствительность по отношению к излучению с конкретной длиной волны.

Интегральная и спектральная чувствительности приёмника связаны выражением:

$$S = \frac{S_{\lambda \max} \int_0^{\lambda_0} S'_{\lambda} P_{\lambda} d\lambda}{680 \int_0^{\infty} \Phi(\lambda) P_{\lambda} d\lambda}, \quad (1.8)$$

где S – интегральная чувствительность приёмника, $S_{\lambda \max}$ – максимальная спектральная чувствительность в энергетических единицах (А/Вт, В/Вт), $S'_{\lambda} = S_{\lambda} / S_{\lambda \max}$ – относительная спектральная чувствительность, P_{λ} – спектральная плотность мощности излучения стандартного источника с цветовой температурой 2850 К (обычно используемого для измерения чувствительности), λ_0 – длинноволновая граница чувствительности приёмника, $\Phi(\lambda)$ – функция видности глаза. Числовой коэффициент в знаменателе – фотометрический эквивалент излучения для длины волны максимальной чувствительности глаза 0.555 мкм, равный 680 лм/Вт.

2. Шумовые и пороговые параметры.

На выходе приёмника помимо полезного сигнала всегда присутствует так называемая шумовая составляющая, то есть некоторый хаотический сигнал со случайной амплитудой и в общем случае со случайным спектром. Источники шума подразделяются на внутренние (собственные) и внешние. Причины шумов могут быть различными (тепловой и дробовой

шумы; радиационный (фотонный) шум за счёт флуктуаций светового потока, вызванных квантовой природой света; шум, вызванный чувствительностью детектора к ионизирующему излучению (естественный радиоактивный фон или космические лучи) и т.д.). Очевидно, что при малой величине полезного сигнала шум может не позволить измерить такой сигнал сколь угодно точно, равно как он не позволяет измерять сколь угодно малые сигналы. Если на выходе детектора включен широкополосный усилитель, то на полезный сигнал накладывается весь шум, попадающий в полосу пропускания усилителя. Отношение сигнал-шум при этом сравнительно невелико. Для повышения отношения сигнал-шум падающее на приёмник излучение модулируют и используют усилитель с узкой полосой пропускания Δf (f – частота сигнала) в окрестности частоты модуляции $f_{\text{мод}}$. В этом случае усиливается весь полезный сигнал, а шум усиливается лишь в полосе пропускания Δf , в которую попадает лишь малая часть энергии шумового сигнала.

В качестве критерия пороговой чувствительности используется равенство напряжения U_0 (или тока) выходного сигнала, частота которого равна частоте модуляции $f_{\text{мод}}$ оптического сигнала, и среднеквадратического напряжения шума $\langle U_{\text{ш}} \rangle$ в полосе $\Delta f = 1$ Гц с центром в точке $f_{\text{мод}}$.

Пороговой чувствительностью или эквивалентной мощностью шума называют мощность оптического излучения P_0 на входе, при которой выполняется указанный выше критерий.

Поскольку

$$\langle U_{\text{ш}} \rangle \sim \sqrt{\Delta f}, \quad (1.9)$$

а величина полезного сигнала U обычно пропорциональна мощности оптического сигнала P , то отношение сигнал-шум оказывается пропорциональным величине $P/\sqrt{\Delta f}$. Поэтому пороговая чувствительность P_0 имеет размерность $\text{Вт}/\sqrt{\text{Гц}}$.

При измерениях пороговой чувствительности используют источник с известными параметрами (например, с известной температурой). Поскольку инерционность приёмника зависит от частоты модуляции $f_{\text{мод}}$, необходимо указывать, при каких конкретно параметрах измерялась пороговая чувствительность. Очевидно, что пороговая чувствительность также может быть измерена как интегральная характеристика в случае широкополосного источника излучения, либо как спектральная, по отношению к узкому диапазону длин волн в окрестности заданной длины волны.

Обнаружительной (детектирующей) способностью приёмника называют величину, обратную пороговой чувствительности.

Величина P_0 при прочих равных условиях зависит от площади рабочей поверхности детектора, поэтому для сравнения детекторов также используют нормированную пороговую чувствительность, либо нормированную обнаружительную способность. Нормировка проводится либо на площадь рабочей поверхности детектора, либо на характерный линейный размер (корень из величины рабочей площади).

3. Инерционность.

Реакция приёмника на внешний оптический сигнал не может быть мгновенной, и обычно описывается экспоненциальной функцией. В общем случае запаздывание отклика приёмника происходит в силу нескольких физических процессов в приёмнике, что даёт разные скорости насыщения соответствующих экспонент, но приближённо можно описывать совокупность процессов одной экспонентой:

$$U = U_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (1.10)$$

где U_0 – сигнал детектора в насыщении при постоянном внешнем освещении, t – время, протекшее с момента включения внешнего освещения, τ – постоянная времени.

Постоянная времени τ – время, в течение которого величина U достигает значения, примерно равного $0.63 \cdot U_0$.

При синусоидальной модуляции чувствительность S_f на частоте модуляции f связана с чувствительностью S на постоянном сигнале выражением:

$$S_f = S \frac{1}{\sqrt{1 + 4\pi^2 f^2 \tau^2}}. \quad (1.11)$$

При низких частотах модуляции зависимость (1.11) почти не сказывается. Предельной частотой модуляции можно считать частоту

$$f_{\max} = \frac{1}{2\pi\tau}, \quad (1.12)$$

при которой $S_f = \frac{S}{\sqrt{2}}$.

Инерционность различных приёмников лежит в широких пределах, и постоянные времени могут быть в диапазоне от долей секунды до наносекунд.

Типы детекторов (приёмников) излучения

Приёмники излучения подразделяются на квантовые (фотоэлектронные) и тепловые.

Тепловые приёмники основаны на преобразовании части энергии падающего излучения в тепловую энергию, которая затем преобразуется в электрический сигнал. Преобразование происходит за счёт термоэлектрического эффекта, изменения сопротивления при нагревании рабочего тела детектора, оптико-акустического эффекта, пироэлектрического эффекта и ряда других.

Термоэлектрические приёмники основаны на возникновении термоэдс при нагревании спая двух разнородных металлов. Употребительными являются пары висмут-сурьма, висмут-теллур и другие, характеризующиеся максимальным значением термоэдс. Употребительными являются как отдельные термопары, так и так называемые термостолбики, в которых используется массив последовательно соединённых термопар (в этом случае термоэдс отдельных термопар складываются). Массив термопар в виде термостолбика обычно имеет форму, соответствующую выходной щели спектрометра, то есть форму прямоугольника. Постоянная времени термопарных приёмников от 10 до 50 мс.

Приёмники, основанные на изменении сопротивления материала рабочего тела детектора при нагревании его под действием падающего излучения, называются болометрами. В качестве материала рабочего тела применяют металлы и полупроводники. Наибольшей чувствительностью обладают полупроводниковые болометры, поскольку температурный коэффициент сопротивления у них выше, чем у металлов. Постоянная времени металлических болометров обычно равна 20 – 30 мс, а полупроводниковых – несколько миллисекунд. Спектральная чувствительность различных типов болометров лежит в диапазоне от единиц до десятков В/Вт. Пороговая чувствительность (эквивалентная мощность шумов) для разных типов болометров составляет величину $\sim 10^{-9}$

– 10^{-10} Вт/Гц^{1/2}. Сверхпроводящие болометры имеют постоянную времени вплоть до 0,5 мс, а их чувствительность достигает величины $\sim 10^4$ В/Вт.

Другим распространенным типом тепловых приемников являются пироэлектрические приемники. Их действие основано на изменении поляризации пироэлектрического кристалла при изменении его температуры. Для снижения тепловой инерционности пироэлектрический приемник изготавливается в виде тонкой кристаллической пленки. Наиболее подходящие материалы – танталат лития и дейтерированный триглицинсульфат. Постоянная времени пироэлектрического приемника может достигать значения $\sim 10^{-7}$ с, а пороговая чувствительность $\sim 10^{-9}$ Вт/Гц^{1/2}.

Для минимизации постоянной времени всех типов тепловых приемников необходимо добиваться минимальной теплоемкости рабочего тела приемника и его минимальной теплопроводности. При работе с тепловыми приемниками целесообразно применять модуляцию светового потока.

В квантовых (фотоэлектронных) детекторах используются различные виды фотоэффектов. Такие детекторы подразделяются на:

- детекторы с внешним фотоэффектом: фотоэлектронные умножители (ФЭУ), вакуумные фотоэлементы, широкополосные лампы бегущей волны с фотокатодом, узкополосные СВЧ-фотоэлементы, электронно-оптические преобразователи и др.;
- детекторы с внутренним фотоэффектом: фоторезисторы, приемники с р-п переходом (фотодиод), фотодиоды с р-і-п – структурой, фотодиоды Шоттки, фотодиоды с гетероструктурой, лавинные фотодиоды, фототранзисторы, фототиристоры, составные фототранзисторы, фотоприемники с зарядовой связью (ПЗС) и матрицы на их основе.

Наиболее употребительными фотоэлектронными приемниками являются ФЭУ и фотодиоды, а также ПЗС матрицы.

Фотоэлектронный умножитель объединяет в одной вакуумной трубке фотоэлемент, работающий на принципе внешнего фотоэффекта и многокаскадный усилитель тока, работающий на явлении вторичной электронной эмиссии. Под действием излучения, попадающего на фотокатод, из него вылетают электроны, фокусируемые электрическим полем на первом эмиттере. Вторичные электроны, вылетающие из первого эмиттера, фокусируются на втором эмиттере, и процесс повторяется. Таким образом, лавина вторичных электронов, усиливаясь при переходе от одного эмиттера к следующему, с последнего эмиттера собирается на анод, находящийся под положительным потенциалом.

Усиление тока в ФЭУ зависит от количества каскадов M и эффективности вторичной электронной эмиссии каждого эмиттера δ . Коэффициент усиления тока

$$G = \delta^M, \quad (1.13)$$

где δ - коэффициент вторичной эмиссии, определяемый как отношение числа эмитированных вторичных электронов к числу падающих на эмиттер первичных электронов.

Обычно используется от 9 до 14 каскадов умножения, а коэффициент усиления тока $\sim 10^5 - 10^7$. Суммарное напряжение, прикладываемое к ФЭУ, обычно составляет от нескольких сотен В, до нескольких кВ.

Постоянная времени ФЭУ определяется временем развития электронной лавины в системе динодов (эмиттеров) и равна примерно $10^{-7} - 10^{-9}$ с.

Фотокатоды обычно представляют собой полупроводниковые слои, нанесенные на поверхность металла или стекла. Например, применяют сурьмяно-цезиевый, серебряно-кислородно-цезиевый, мультищелочной, цезий-теллуридный, рубидий-теллуридный, цезий-йодистый, GaAs, InGaAsP, и ряд других фотокатодов. Красная граница фоточувствительности ФЭУ определяется работой выхода материала фотокатода.

ФЭУ предназначен для регистрации слабых световых потоков. Поскольку коэффициент умножения ФЭУ достаточно велик, сравнительно сильный световой поток приведет к появлению очень большого выходного сигнала, что может повлечь за собой выход из строя входного каскада электронной усилительной схемы. Поэтому важно в эксперименте предотвращать возможность попадания на включенный ФЭУ сравнительно сильного светового потока, а перед включением выходного сигнала ФЭУ к синхронному усилителю контролировать его уровень при помощи осциллографа.

В качестве примера можно привести ряд технических параметров ФЭУ-62, предназначенного для измерения пороговых световых потоков в инфракрасной области спектра:

- фотокатод – кислородно-серебряно-цезиевый;
- область спектральной чувствительности 0,4 – 1,2 мкм;
- диаметр рабочей площади фотокатода – 10 мм;
- число каскадов усиления – 11;
- чувствительность фотокатода – 15 мкА/лм;

- спектральная чувствительность фотокатода на длине волны 1,1 мкм – 0,1 мкА/мВт;
- анодная чувствительность при напряжении питания 1600 В – 10 А/лм, при напряжении питания 1300 В – 1 А/лм;
- темновой ток при анодной чувствительности 1 А/лм – 6×10^{-8} А;
- порог чувствительности $1,12 \times 10^{-10}$ лм/Гц^{1/2}.

Для детектирования излучения видимого и ближнего инфракрасного диапазонов широко применяются полупроводниковые фотодиоды. Обычно это диоды с р-п переходом, на которые от внешнего источника питания подано обратное напряжение (так называемый фотодиодный режим включения). При освещении такого диода светом с энергией квантов, превышающей ширину запрещенной зоны, в р-п переходе и в прилегающих к нему областях образуются электронно-дырочные пары, вследствие чего обратный ток при освещении возрастает. Длинноволновая граница спектральной чувствительности фотодиода определяется шириной запрещенной зоны полупроводника

$$\lambda_{\text{MAX}} [\text{mkm}] = \frac{1,24}{E_g [\text{eV}]} \quad (1.14)$$

Спад фоточувствительности при малых длинах волн происходит из-за увеличения коэффициента поглощения, приводящего к тому, что все излучение поглощается в очень тонком приповерхностном слое полупроводника, и большая часть сгенерированных излучением электронно-дырочных пар рекомбинирует на поверхности и не дает вклада в фототок. То есть, коротковолновая граница чувствительности зависит от толщины базы и от скорости поверхностной рекомбинации.

На быстродействие фотодиода влияют: время диффузии или дрейфа неравновесных носителей через базу, время пролета через р-п переход и время перезарядки барьерной емкости р-п перехода. Оценки показывают, что основной вклад в инерционность фотодиода вносит время дрейфа неравновесных носителей через базу. В простых фотодиодах постоянная времени порядка 100 нс.

Синхронное детектирование

Для повышения отношения сигнал/шум часто регистрация электрического сигнала с фотодетектора (или непосредственно с образца в методах фотоэлектрической спектроскопии) проводится по стандартной селективной методике с синхронным

детектированием (Lock-In). Синхронный детектор – прибор, выделяющий из исследуемого сигнала только синхронную и синфазную с опорным сигналом его часть. Фактически прибор определяет коэффициент взаимной корреляции сигналов, поступающих на его сигнальный и опорный входы.

Такая схема позволяет отстроиться от шумов, частота которых не попадает в узкую полосу пропускания синхронного усилителя, в том числе от медленных изменений сигнала, связанных с медленными изменениями внешних условий. Для получения переменного сигнала излучение обычно модулируется с помощью механического прерывателя с частотой ~ 100 Гц. Частота модуляции точно определяется по опорному сигналу, поступающему с оптопары, который подается на соответствующий вход синхронного детектора. Стандартный способ модуляции постоянного светового потока вращающимся диском с прорезями, обеспечивает опорный сигнал в виде униполярных прямоугольных импульсов амплитудой 5 В, что, например, согласуется с требованиями к опорному сигналу в синхронных детекторах фирмы Stanford Research System (модели SR-810 и SR-510). Однако, в ряде экспериментов, в которых исследуемый сигнал появляется при периодическом воздействии на образец, вызванном другими способами модуляции (импульсный генератор для возбуждения электролюминесценции, импульсный лазер для возбуждения фотолюминесценции или иных эффектов и т.п.) может потребоваться приведение формы и амплитуды исходного опорного сигнала к тому его виду, который приемлем для синхронных детекторов SR-810 и SR-510 (или аналогов). Соотношение сигнал/шум в случае синхронного детектирования зависит от постоянной времени синхронного детектора. При соответствующих постоянных времени удастся выделить сигнал, амплитуда которого много меньше средней амплитуды шума. Однако, при увеличении постоянной времени не только повышается соотношение сигнал/шум, но и увеличивается инерционность прибора, что при достаточно высокой скорости сканирования спектра может приводить к существенному уширению аппаратной функции спектрометра и сдвигу спектральных линий в сторону направления сканирования спектра. Для того, чтобы в спектре отсутствовали искажения, связанные с инерционностью измерительной системы, необходимо устанавливать постоянную времени синхронного детектора меньше времени сканирования наиболее узкой особенности спектра. В противном случае пики на спектре будут смещены в область больших длин волн (при сканировании от коротких длин волн к длинным) и уширены (в значительной степени за счёт «обрезания» по высоте).

2. НЕКОТОРЫЕ МЕТОДЫ ОПТИЧЕСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

2.1. Калибровка функции коэффициента пропускания спектральной установки

Рассмотрим следующую экспериментальную схему (рис. 2.1):

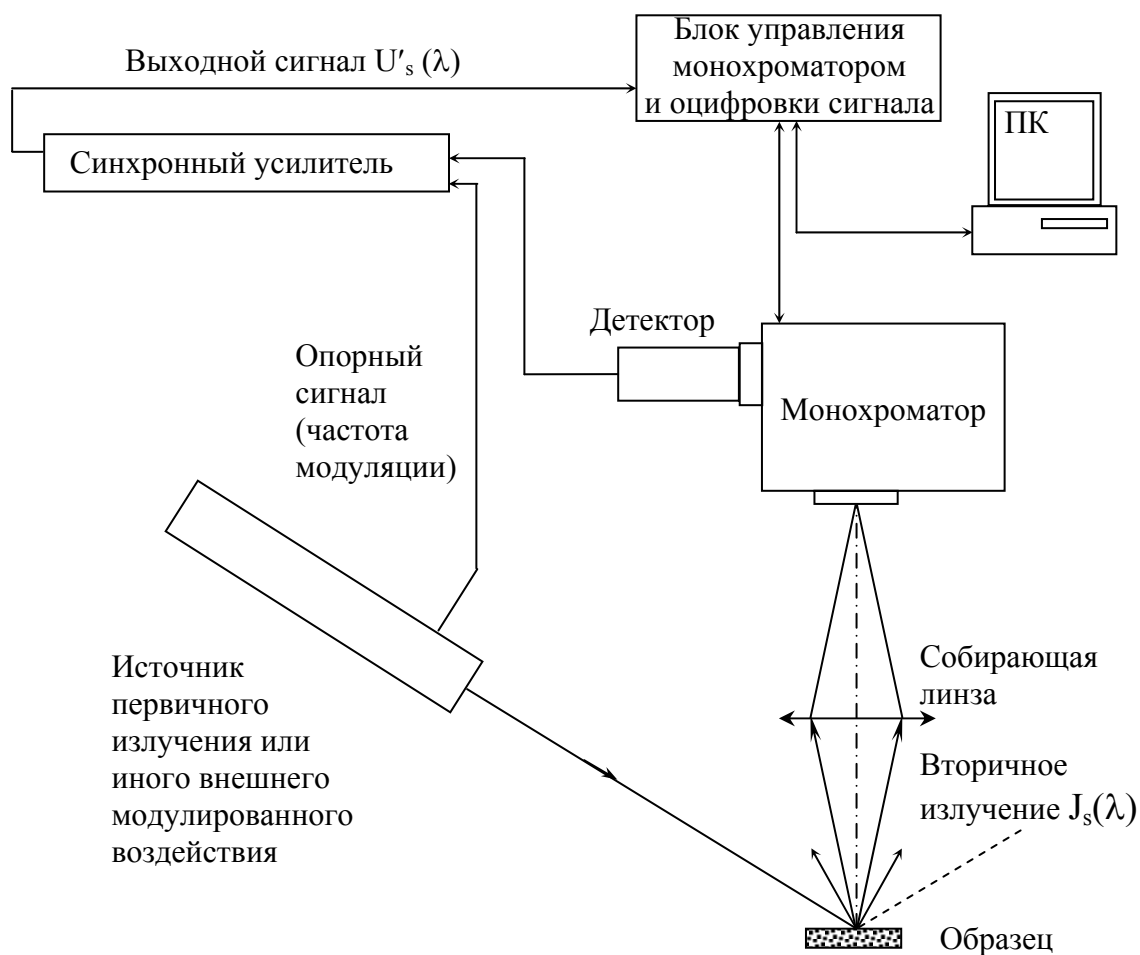


Рис. 2.1. Простая экспериментальная схема спектроскопического исследования излучения образца.

Указаны также компоненты, обеспечивающие синхронное детектирование сигнала

На рис. 2.1 излучение в образце возбуждается внешним источником излучения либо иным внешним воздействием. В каждом из этих случаев образец может рассматриваться как самостоятельный источник излучения, для которого необходимо получить спектр, то есть зависимость спектральной плотности интенсивности излучения от длины волны, в некотором диапазоне длин волн.

Обозначим спектральную функцию (далее – просто спектр) излучения образца через $J_s(\lambda)$. Очевидно, что излучение от образца, прежде чем попасть на детектор, проходит через воздух, фокусирующую линзу, собирающую излучение на входной щели монохроматора, далее внутри монохроматора оно отражается от зеркала, коллимирующего излучение на дифракционную решётку, отражается в первом порядке дифракции от дифракционной решётки, затем фокусируется ещё одним зеркалом на выходную щель монохроматора, и затем попадает на детектор. Если на пути излучения от образца к детектору присутствуют другие дополнительные оптические элементы (линзы, светофильтры, поляризаторы, светоделители, и др.), то они также будут вносить вклад в искажение первичного спектра образца $J_s(\lambda)$.

Следовательно, первоначальный спектр излучения $J_s(\lambda)$ претерпевает изменения, связанные с его взаимодействием с рядом элементов оптической схемы. Обозначим преобразованный спектр излучения, попадающего на детектор, через $J'_s(\lambda)$. Выходной сигнал детектора (обычно напряжение, или ток), обозначенный на рисунке через $U'_s(\lambda)$, будет определяться через функцию $J'_s(\lambda)$ и спектральную чувствительность детектора $S(\lambda)$ выражением:

$$U'_s(\lambda) = S(\lambda) J'_s(\lambda). \quad (2.1)$$

Спектр $J'_s(\lambda)$, как сказано выше, получается при взаимодействии исходного спектра образца $J_s(\lambda)$ с оптическими элементами, стоящими на пути света между образцом и детектором. Обозначив спектральные функции коэффициентов пропускания (отражения) этих n элементов через $\{\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda), \dots, \tau_n(\lambda)\}$, получим

$$J'_s(\lambda) = \tau_1(\lambda) \tau_2(\lambda) \dots \tau_n(\lambda) J_s(\lambda). \quad (2.2)$$

Тогда

$$U'_s(\lambda) = S(\lambda) \tau_1(\lambda) \tau_2(\lambda) \dots \tau_n(\lambda) J_s(\lambda) = T(\lambda) J_s(\lambda), \quad (2.3)$$

где через $T(\lambda)$ обозначено произведение $S(\lambda)$ и $\{\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda), \dots, \tau_n(\lambda)\}$, по смыслу являющееся передаточной функцией установки – функцией коэффициента пропускания спектральной установки (трансмиссией).

Поскольку функции $\{\tau_1(\lambda), \tau_2(\lambda), \dots, \tau_n(\lambda)\}$, а в ряде случаев и $S(\lambda)$, неизвестны, то вид функции $T(\lambda)$ необходимо определять с помощью специального эксперимента, то есть калибровкой функции коэффициента пропускания спектральной установки.

Для этого необходимо измерить спектральную зависимость электрического сигнала, взяв в качестве образца источник излучения с известной в заданной области спектральной плотностью распределения интенсивности, например, физическую модель абсолютно чёрного тела.

Обозначим известный спектр такого источника через $J_{s_0}(\lambda)$, тогда соответствующий сигнал, измеренный в эксперименте, будет выражаться аналогично (2.1)

$$U'_{s_0}(\lambda) = T(\lambda) J_{s_0}(\lambda). \quad (2.4)$$

Определив из этого равенства функцию $T(\lambda)$, мы затем можем находить собственный спектр образца $J_s(\lambda)$ при помощи отношения

$$J_s(\lambda) = \frac{U'_s(\lambda)}{T(\lambda)}. \quad (2.5)$$

Очевидно, что условия эксперимента по оценке функции $T(\lambda)$ с использованием калибровочного источника и условия эксперимента по измерению неизвестного заранее спектра исследуемого образца должны быть идентичными, то есть в оптическом тракте установки должны присутствовать те же элементы и один и тот же детектор, геометрия установки также должна быть по возможности одинаковой в обоих экспериментах. В частности, это касается ширины входной и выходной щелей монохроматора. Последнее обстоятельство важно в тех случаях, когда ширина аппаратной функции спектрометра превышает или сопоставима с характерной шириной спектральных линий в спектре излучения исследуемого образца, а также в спектре калибровочного источника и в спектрах пропускания (отражения) отдельных элементов оптической схемы, то есть при относительно широких щелях спектрометра. Например, достаточно узкие линии поглощения накладываются на спектр за счет наличия в лабораторном воздухе углекислого газа и паров воды.

Дополнительно следует отметить ещё одно обстоятельство. Сигналы $U'_s(\lambda)$ и $U'_{s0}(\lambda)$ не являются первичными электрическими сигналами детектора излучения, а получаются из последних усилением с помощью синхронного усилителя (или иной усилительной схемы). Следовательно, в приведенных выше выражениях (2.1), (2.3), (2.4) и (2.5) в неявном виде присутствует коэффициент усилительной схемы. Поскольку он, как правило, не зависит от длины волны, его в данных выражениях можно не указывать. Очевидно также, что с помощью указанных выражений мы восстанавливаем форму истинного спектра излучения образца, но никоим образом не получаем абсолютные величины энергетических параметров излучения. Однако, проводя измерения спектров излучения серии образцов, и подбирая в каждом случае подходящий коэффициент усиления усилительной схемы, при условии, что прочие условия эксперимента абсолютно идентичны, мы можем сравнивать интенсивности спектров различных образцов, измеренные в относительных единицах. Для этого их необходимо приводить к одной шкале, зная соотношения коэффициентов усиления усилительной схемы для различных пар образцов. Если установка подвергается повторной юстировке (сборке), то необходимо также иметь некий стандартный (опорный) образец, спектр которого будет задавать единицу измерения по указанной относительной шкале.

2.2. Измерение спектров пропускания

Спектром пропускания образца называется спектральная зависимость (функция длины волны) его коэффициента пропускания. Коэффициентом пропускания называется отношение интенсивностей прошедшего через образец и падающего на образец излучения.

На рис. 2.2 показана типичная однолучевая схема спектроскопической установки для измерения спектра пропускания некоторого образца. Как и в подавляющем большинстве случаев, для регистрации сигнала детектора излучения используется метод синхронного детектирования. Свет от широкополосного источника (обычно галогеновой лампы с вольфрамовой спиралью) модулируется вращающимся с постоянной угловой скоростью диском с прорезями. Скорость вращения диска определяется специальной электронной схемой, соединённой с оптикой, установленной на модуляторе. Частота модуляции подбирается оптимальной, исходя из постоянной времени используемого детектора излучения.

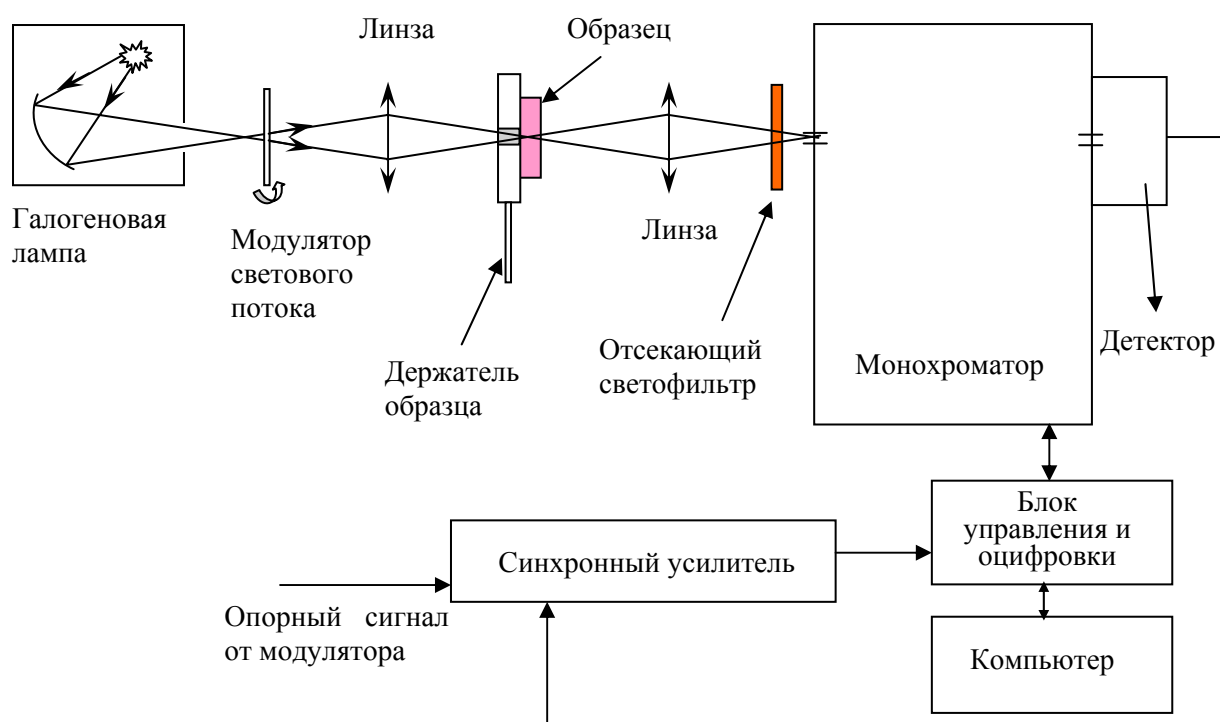


Рис. 2.2. Схема измерения спектра пропускания

Далее световой поток коллимируется на исследуемом образце, и после прохождения через него расходящийся световой поток вновь собирается второй линзой и попадает на

входную щель монохроматора. Обратим внимание на то, что модулятор устанавливается в непосредственной близости от лампы. В этом случае модуляции подвергается только излучение источника. Если поставить модулятор вблизи входной щели монохроматора, то модулироваться будет как излучение лампы, так и фоновое излучение других посторонних источников. Если последнее также попадает в монохроматор, то детектор излучения будет регистрировать как необходимое, так и фоновое модулированное излучение, и при дальнейшем синхронном детектировании фоновая составляющая будет эффективно передаваться в конечный усиленный сигнал. Как правило, при использовании в схеме широкополосного источника излучения на пути света устанавливается так называемый отсекающий светофильтр, который не пропускает свет, длина волны которого меньше некоторого граничного значения λ_0 , и пропускает свет с большими длинами волн. Он необходим, чтобы отсекал излучение, которое будет давать вклад во второй, третий и т.д. порядки дифракции, накладываясь на излучение, идущее от дифракционной решётки в направлении первого дифракционного порядка. Это означает, что для измерений доступен диапазон от λ_0 до $2\lambda_0$. Естественным фильтром излучения с длиной волны менее 170-190 нм является воздух. Чтобы работать с таким излучением, необходимо использовать оптический тракт с откачанным воздухом. В обычном же случае это излучение (так называемый вакуумный ультрафиолет) эффективно поглощается, и необходимости в дополнительном фильтре при измерениях в диапазоне примерно от 200 до 400 нм нет. При работе в более длинноволновых диапазонах используются подходящие фильтры из стандартного набора цветных оптических стёкол или полупроводниковые пластины [1].

Образец, в идеале, должен представлять собой плоскопараллельную пластинку с полированными гранями.

При работе со схемой рис. 2.2 измеряется два спектра: спектр сигнала в присутствии образца, и спектр сигнала в отсутствие образца (так называемый фоновый спектр или background, или опорный спектр). Все прочие условия и геометрия установки должны оставаться неизменными в процессе измерений. Спектр пропускания будет вычисляться как результат деления спектра, измеренного вместе с образцом, на фоновый спектр.

Очевидно, что смена образца и необходимость измерения двух спектров затрудняют и удлиняют эксперимент. Поэтому для более корректных и экономичных измерений спектров пропускания используют так называемые двухлучевые схемы – двухлучевые спектрофотометры. Примерами таких приборов являются спектрофотометры серии Cary компании Varian, например, модели Cary 5000 и Cary6000i. В таких приборах имеется два тракта, в одном из которых устанавливается образец, а другой играет роль опорного.

2.3. Измерение спектров фотолюминесценции

Люминесценцией называется излучение, представляющее собой избыток над тепловым излучением тела и продолжающееся в течение времени, значительно превышающего период световых колебаний (БСЭ). Первая часть определения отделяет люминесценцию от теплового равновесного излучения и показывает, что понятие люминесценции применимо только к системам, находящимся в состоянии, близком к равновесному, так как при сильном отклонении от равновесного состояния говорить о тепловом излучении или люминесценции не имеет смысла. Тепловое излучение в видимой области спектра заметно только при температуре тела в несколько сотен или тысяч градусов, в то время как люминесцировать оно может при любой температуре. Люминесценция поэтому часто называется холодным свечением. Вторая часть определения (признак длительности) была введена С.И. Вавиловым, чтобы отделить люминесценцию от различных видов рассеяния света, отражения света, параметрического преобразования света, тормозного излучения и излучения Черенкова - Вавилова. От различных видов рассеяния люминесценция отличается тем, что при люминесценции между поглощением и испусканием происходят промежуточные процессы, длительность которых больше периода световой волны. В результате этого при люминесценции теряется корреляция между фазами колебаний поглощённого и излученного света.

Люминесценцию можно классифицировать по типу возбуждения, механизму преобразования энергии, временным характеристикам свечения. По виду возбуждения различают фотолюминесценцию (возбуждение светом); радиолюминесценцию (возбуждение проникающей радиацией), частными случаями которой являются рентгенолюминесценция (возбуждение рентгеновскими лучами), катодолюминесценция (возбуждение электронным пучком), ионолюминесценция (возбуждение ускоренными ионами), альфа-люминесценция (возбуждение альфа-частицами) и так далее; электролюминесценцию (возбуждение электрическим полем); триболюминесценцию (возбуждение механическими деформациями); хемилюминесценцию (возбуждение в результате химических реакций); кандолюминесценцию (возбуждение при рекомбинации радикалов на поверхности).

В данном параграфе мы рассматриваем методику исследования спектров фотолюминесценции. В качестве первичного излучения, используемого для возбуждения

фотолюминесценции, используется как излучение широкополосных источников (ламп), так и (чаще всего) лазерное излучение.

Типичная схема спектроскопической установки для исследования спектров фотолюминесценции приведена на рис. 2.3.

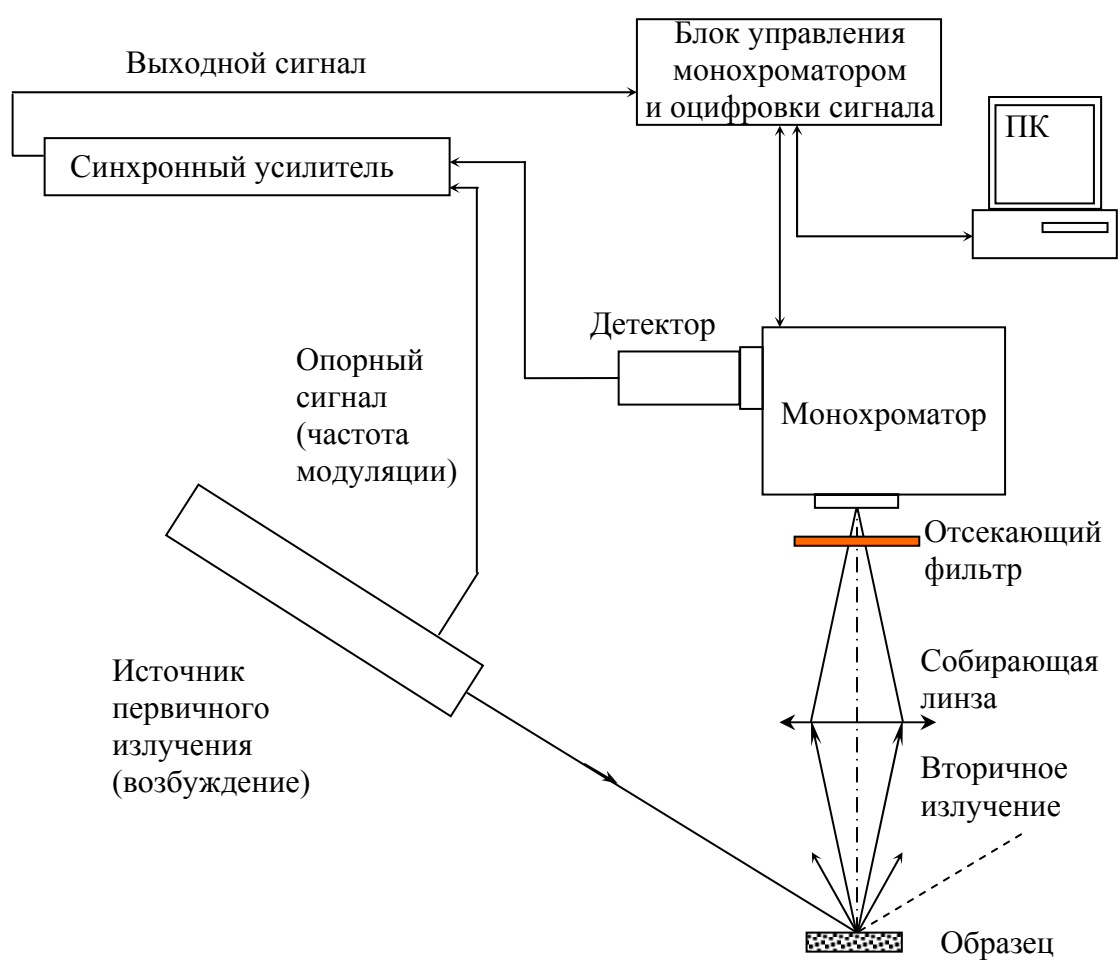


Рис. 2.3. Схема для исследования спектров фотолюминесценции

Видно, что эта схема аналогична схеме рис. 2.1, используемой для калибровки функции коэффициента пропускания спектральной установки. Опорным сигналом при синхронной детектировании служит сигнал, генерируемый обычно блоком питания импульсного лазера, используемого для возбуждения фотолюминесценции. Если используется лазер непрерывного действия (например, аргоновый лазер), то для модуляции применяют вращающийся диск с прорезями, и опорный сигнал идёт от блока питания модулятора.

Как правило, используется значительный угол падения первичного лазерного пучка на образец, чтобы минимизировать долю рассеянного излучения лазера, которая пойдёт в сторону входной щели монохроматора. Очевидно, что фильтр, установленный перед входной щелью, должен эффективно отсекал как нежелательную часть спектра вторичного излучения, чтобы избежать наложения дифракционных максимумов разных порядков, так и линию лазерного излучения. В случае, когда лазер даёт линии, не усиливаемые резонатором, но имеющие интенсивность, достаточную для того, чтобы внести заметный вклад в измеряемый сигнал, на пути лазерного излучения непосредственно на выходе из лазера, то есть до модулятора и образца, необходимо устанавливать дополнительный фильтр. Например, для поглощения линий аргового лазера, попадающих в инфракрасный диапазон, можно использовать кювету с водой.

Как было сказано в параграфе 2.1, спектр сигнала, получаемого в такой (и ей подобных) схеме, необходимо делить на спектральную зависимость коэффициента пропускания спектральной установки, измеренную в тех же условиях (с тем же набором оптических элементов, как на рис. 2.3), для получения истинного спектра вторичного излучения (фотолюминесценции) исследуемого образца.

2.4. Фотолюминесцентная спектроскопия полупроводников и квантово-размерных структур

При облучении полупроводника лазерным излучением с энергией фотона $h\nu > E_g$ происходит генерация неравновесных электронно-дырочных пар. При их излучательной рекомбинации возникает люминесцентное излучение.

С межзонной излучательной рекомбинацией связывают межзонную люминесценцию. Положение максимума излучения соответствует ширине запрещенной зоны.

Отличительными особенностями межзонной люминесценции являются сверхлинейная зависимость интенсивности люминесценции от уровня возбуждения при высоких интенсивностях, когда насыщаются примесные каналы рекомбинации, и кинетика спада описывается гиперболическим законом, характерным для квадратичной рекомбинации.

Примесная люминесценция возможна при захвате электрона или дырки из зоны проводимости или валентной зоны примесным центром. Положение максимума этой полосы определяется энергетическим положением уровня относительно краев запрещенной зоны. Если в рекомбинации участвуют мелкие примесные центры, то примесное излучение вместе с собственным образуют достаточно широкую полосу краевого излучения.

Если до рекомбинации электрон и дырка успевают образовать экситон, то при рекомбинации из такого связанного состояния высвобождается энергия, меньшая ширины запрещенной зоны полупроводника на величину энергии связи экситона E_{ex} , которая обычно составляет несколько мэВ. Эта энергия различается для свободных экситонов и экситонов, связанных на донорах или акцепторах. Экситонная люминесценция наблюдается при достаточно низких температурах, при которых $kT < E_{ex}$, и в достаточно чистых полупроводниках. При повышении температуры интенсивность экситонной люминесценции уменьшается из-за быстрой термической ионизации экситона. Признаками экситонной люминесценции является малая ширина пика ~ 1 мэВ и наблюдаемая при низких температурах тонкая структура спектра, связанная с рекомбинацией из основного и возбужденных состояний экситона.

Метод фотолюминесцентной спектроскопии является основным и наиболее простым оптическим методом диагностики квантово-размерных структур.

При освещении квантово-размерной структуры лазерным излучением с энергией фотонов, превышающей ширину запрещенной зоны материала матрицы (для структуры с КТ InAs/GaAs $h\nu > E_{g_{GaAs}}$) в ней происходит оптическая генерация неравновесных электронов и дырок. Эти носители могут захватываться квантовыми точками, и при их дальнейшей рекомбинации в КТ возникает люминесцентное излучение, спектральный состав которого определяется энергетическим спектром электронов и дырок в КТ.

На рис. 2.4 показаны спектры фотолюминесценции структуры с КТ InAs/GaAs, измеренные при низкой температуре (8 К) и при различной мощности лазерной накачки.

Пики при энергиях фотонов $h\nu = 1.10, 1.18$ и 1.26 эВ связаны с излучательной рекомбинацией в КТ. А слабый пик при энергии $h\nu \approx 1,51$ эВ связан с межзонной излучательной рекомбинацией в GaAs.

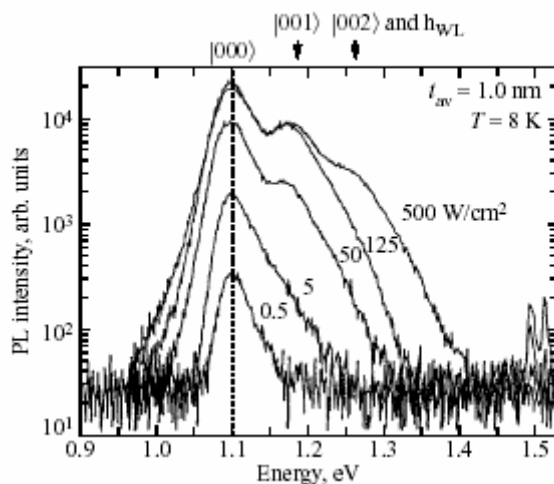


Рис. 2.4. Зависимости спектров фотолюминесценции КТ InAs/GaAs от мощности возбуждения

При малых мощностях доминирует полоса основного состояния. При больших мощностях интенсивность этой полосы насыщается и в спектре появляются линии, связанные с возбужденными состояниями [5]. Ширина пика основного перехода КТ (при $h\nu = 1,1$ эВ) ~ 50 мэВ определяется разбросом размеров и химического состава самоорганизованных КТ.

2.5. Абсорбционная и фототермоионизационная спектроскопия фотоактивных примесей в полупроводниках

Абсорбционная спектроскопия или спектроскопия оптического поглощения является одним из основных методов определения концентрации электрически активных примесей в полупроводниках. В этом методе регистрируется спектр излучения, прошедшего через образец. С учетом многократного отражения интенсивность этого излучения равна

$$J = J_0(1 - R)^2 \frac{e^{-\alpha d}}{1 - R^2 e^{-2\alpha d}}, \quad (2.6)$$

где J_0 – интенсивность падающего излучения, α – коэффициент поглощения, d – толщина образца, R – коэффициент френелевского отражения на границе образец-воздух.

Из (2.6) следует, что

$$\alpha = -\left(\frac{1}{d}\right) \ln \left(A^2 T^{-1} \left(1 + \left(\frac{T}{A^2 R} \right)^{1/2} \right) - 1 \right), \quad (2.7)$$

где $A^2 = \frac{(1-R)^2}{2R^2}$, $T = \frac{J}{J_0}$ – пропускание образца.

Коэффициент поглощения линейно связан с концентрацией поглощающих центров, то есть в данном случае с концентрацией нейтральных примесных центров N_0 :

$$\alpha = \sigma N_0, \quad (2.8)$$

где σ – сечение захвата фотона.

Очевидно, что для обнаружения оптического поглощения мелкими донорами или акцепторами в равновесном состоянии они должны быть электронейтральны. Поэтому измерения следует проводить при температурах, соответствующих области вымораживания примеси (области ненасыщенной примесной проводимости). Температура истощения примеси тем ниже, чем меньше энергия ионизации ($(E_C - E_D)$ или $(E_A - E_V)$ для донорной и акцепторной примесей соответственно). Эти температуры лежат обычно даже ниже температуры кипения жидкого азота. Например, в электронном германии, легированном сурьмой, для которой энергия ионизации равна 9,6 мэВ, насыщение примесной проводимости наступает уже при $T=32$ К.

Наибольший интерес для аналитических применений представляет являющийся характеристичным линейчатый спектр поглощения примесных атомов, связанный с переходами из основного в возбужденные состояния (рис. 2.5).

Для наиболее распространенных примесей в Si и Ge линии поглощения лежат в интервалах $200 - 600 \text{ см}^{-1}$ и $50 - 150 \text{ см}^{-1}$ соответственно.

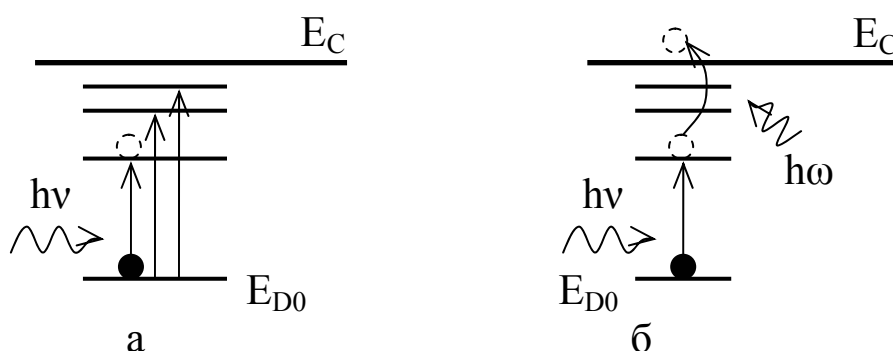


Рис. 2.5. а – оптическое возбуждение примесного центра; б – явление фототермической ионизации примесного центра

Как следует из (2.8), при уменьшении концентрации примеси происходит уменьшение коэффициента поглощения. При малых концентрациях величина поглощения становится соизмеримой с величиной шумов детектора. Это ограничивает предел обнаружения. Обычно этот метод позволяет обнаруживать примеси с концентрацией $(10^{10} - 10^{11}) \text{ см}^{-3}$.

Фототермоионизационная или фотоэлектрическая спектроскопия, как и абсорбционная спектроскопия, применяется для исследования спектров фотовозбуждения носителей заряда, связанных на примесных центрах. В основе этого метода лежит явление фототермической ионизации примесей. Оно заключается в оптическом возбуждении примесного центра с последующим поглощением одного или нескольких фононов. В результате электрон переходит в зону проводимости кристалла и может участвовать в процессах переноса заряда. То есть, фототермическая ионизация приводит к изменению электропроводности образца. Таким образом, возникает фотопроводимость, спектральное распределение которой представляет собой систему линий, расположенных в области энергий фотонов, меньших энергии ионизации примесей. Фототермоионизационная спектроскопия дает тот же набор энергетических уровней, что и абсорбционная спектроскопия. Электрическая схема измерения фотопроводимости показана на рис. 2.6.

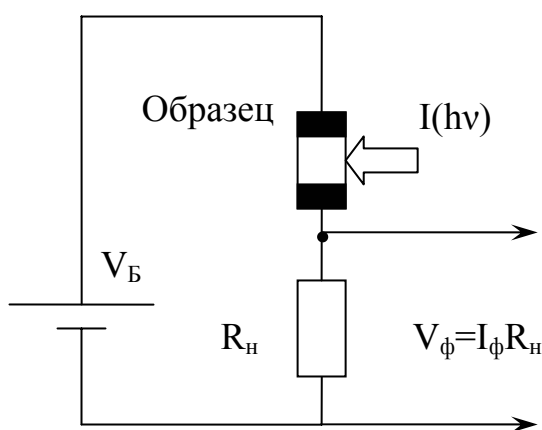


Рис. 2.6. Электрическая схема для измерения фотопроводимости

Как показано в [6], фотоответ примесной фотопроводимости в довольно широком интервале концентраций пропорционален относительному изменению концентрации $\frac{\Delta n}{n_0}$ и не зависит от концентрации n_0 . Эта особенность сигнала примесной фотопроводимости обуславливает высокую чувствительность фототермоионизационной спектроскопии. Обнаружительная способность этого метода – до 10^5 см^{-3} .

3. ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КВАНТОВО-РАЗМЕРНЫХ ГЕТЕРОНАНОСТРУКТУР

3.1. Квантовые ямы и квантовые точки In(Ga)As/GaAs

Квантово-размерными структурами называют структуры нанометровых размеров, в которых имеет место ограничение движения носителей в одном, двух или трех направлениях. Квантовая яма представляет собой тонкую прослойку узкозонного (InGaAs) полупроводника в более широкозонной матрице (GaAs). А квантовые точки – кластеры InAs (обычно пирамидальные или линзообразные) в матрице GaAs. Разрывы зон на гетерограницах квантовой ямы (точки) образуют потенциальные барьеры для электронов и дырок, находящихся в квантовой яме (точке) рис. 3.1. Таким образом, КЯ или КТ представляют собой потенциальные ямы нанометровых размеров для носителей заряда в полупроводнике.

Ошибка!

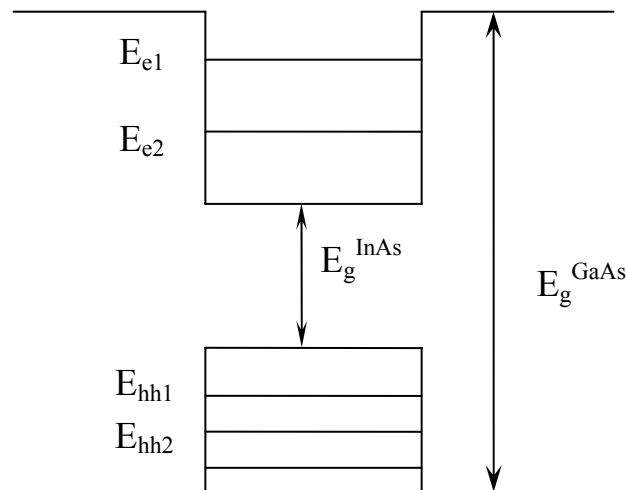


Рис.3.1. Энергетическая диаграмма электронов и дырок в квантовой яме. Показаны величины запрещённых зон

Квантово-размерные эффекты, связанные с ограничением движения носителей в КЯ и КТ, становятся существенными при размерах квантово-размерного объекта, сравнимых с де-бройлевской длиной волны электрона или дырки. Размерное квантование приводит к изменению энергетического спектра носителей. В КЯ движение ограничено только в одном направлении, и энергетический спектр носителей является квазинепрерывным:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m_e} (k_x^2 + k_y^2) + E_n, \quad (3.1)$$

где k_x и k_y - компоненты квазиимпульса электрона, лежащие в плоскости КЯ, а значения E_n соответствуют стационарным решениям уравнения Шредингера

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{\partial^2}{\partial z^2} + E_c(z) \right) \chi_n(z) = E_n \chi_n(z). \quad (3.2)$$

В КТ движение носителей ограничено по всем трем направлениям и энергетический спектр электронов и дырок полностью дискретный. В простейшем приближении прямоугольной КТ с размерами L_x , L_y и L_z и бесконечно высокими барьерами

$$E_n = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m_e} \left(\frac{n_1^2}{L_x^2} + \frac{n_2^2}{L_y^2} + \frac{n_3^2}{L_z^2} \right), \quad (3.3)$$

где n_1 , n_2 и n_3 независимо принимают значения $1, 2, 3, \dots$.

В любой, сколь угодно мелкой и узкой КЯ всегда существует хотя бы одно локализованное состояние. Это следует из решения одномерного уравнения (3.2). В трехмерном случае (в случае КТ) может не быть ни одного локализованного состояния. Таким образом, существуют ограничения на минимальный и максимальный размер трехмерной потенциальной ямы, при которой КТ проявляет свои свойства. Минимальный размер определяется требованием, чтобы в КТ существовал хотя бы один электронный уровень, а максимальный – чтобы расстояние между соседними уровнями в КТ было больше тепловой энергии kT .

Для КЯ и слоя КТ обычно вводят безразмерный поверхностный коэффициент поглощения

$$\beta^{\text{QW, QD}} = \frac{\Delta J}{J_0}, \quad (3.4)$$

где $\Delta J = J_0 - J_1$; J_0 , J_1 - интенсивности падающего и прошедшего через квантово-размерный слой излучения.

Для КЯ при оптических переходах между подзоной тяжелых дырок и электронов ($E_{hh1} \rightarrow E_{e1}$) коэффициент поглощения

$$\beta^{QW} = \frac{6\gamma\pi}{\sqrt{\varepsilon}} \frac{E_g(E_g + \Delta)|X|^2}{(E_{e1} - E_{hh1})(3E_g + \Delta)} \frac{m^*}{m_0} \left(\frac{m_0}{m_e} - 1 \right), \quad (3.5)$$

где $\gamma = e^2/c\hbar \cong 1/137$ – постоянная тонкой структуры, E_g – ширина запрещенной зоны в твердом растворе ($\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$), Δ – спин-орбитальное расщепление зон,

$|X|^2 = \int \chi_e^*(z)\chi_{hh}(z)dz$ – интеграл перекрытия огибающих волновых функций электронов и дырок, ε – относительная диэлектрическая проницаемость, $m^* = m_e m_{hh} / (m_e + m_{hh})$.

Вблизи края поглощения

$$\beta^{QW} \approx \frac{2\gamma\pi}{\sqrt{\varepsilon}} \approx 10^{-2}. \quad (3.6)$$

Для слоя КТ

$$\beta^{QD}(h\nu) = \frac{he^2\pi}{cm_e\sqrt{\varepsilon}} |X|^2 g(h\nu), \quad (3.7)$$

где $g(h\nu)$ – комбинированная плотность состояний в КТ.

При аппроксимации пика поглощения слоя КТ функцией Гаусса выражение (3.7) можно записать в виде:

$$\beta_m^{QD} = \sigma^{QD} N_{Ds}, \quad (3.8)$$

где величина

$$\sigma^{QD} = \frac{2\sqrt{\ln 2}\pi he^2}{cm_e\sqrt{\varepsilon}\Gamma} |X|^2 \quad (3.9)$$

имеет смысл эффективного сечения захвата фотона квантовой точкой, β_m^{QD} – высота пика поглощения, Γ – его ширина на полувысоте. Таким образом, по абсолютной величине

поглощения слоя КТ, которая обычно составляет $<0.1\%$, может быть оценена их поверхностная плотность N_{Ds} .

3.2. Исследование квантово-размерных структур методом спектроскопии оптического поглощения

В связи с малым коэффициентом поглощения одиночных квантово-размерных слоев, методом спектроскопии оптического поглощения в основном исследуются многослойные гетеронаноструктуры с КЯ (~ 50 КЯ). Такая многослойная структура обычно встраивается в $p-i-n$ диод для того чтобы напряженность электрического поля во всех КЯ структуры была одинакова. Спектры поглощения такой структуры приведены на рис. 3.2.

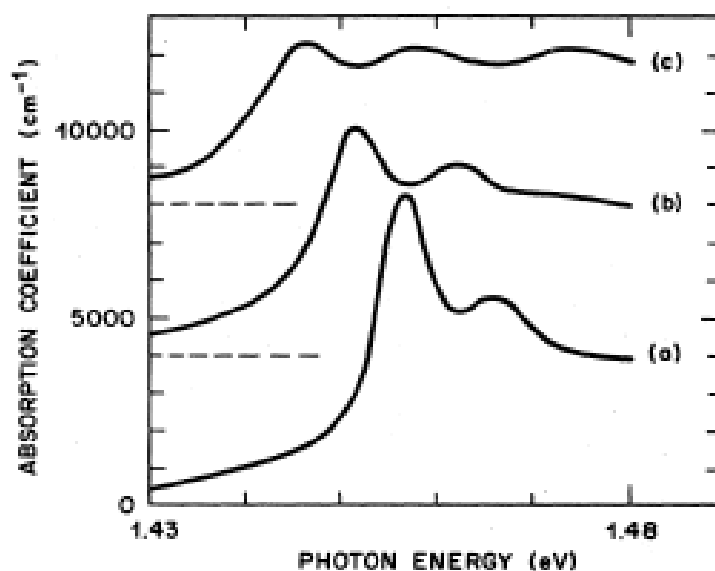


Рис. 3.2. Спектры поглощения многослойной структуры GaAs/AlGaAs при различных значениях электрического поля F в i -области: а – $F=10$ кВ/см, б – $F=47$ кВ/см, с – $F=73$ кВ/см [7]

В связи с малым значением коэффициента оптического поглощения одиночного слоя КТ, который примерно на порядок меньше коэффициента поглощения слоя КЯ, и трудностью создания однородных многослойных массивов КТ, структуры с КТ методом спектроскопии оптического поглощения практически не исследуются. Нам известна только одна работа [8], в которой удалось исследовать оптическое поглощение одиночного слоя КТ прямым методом измерения пропускания структуры, см. рис. 3.3.

Эти измерения были выполнены на фурье-спектрометре при $T = 4.2$ К. Детектором излучения являлся Ge p-i-n диод. Сигнал усреднялся в течение нескольких часов. Соотношение сигнал / шум в этом эксперименте составляло $\sim 10^5$.

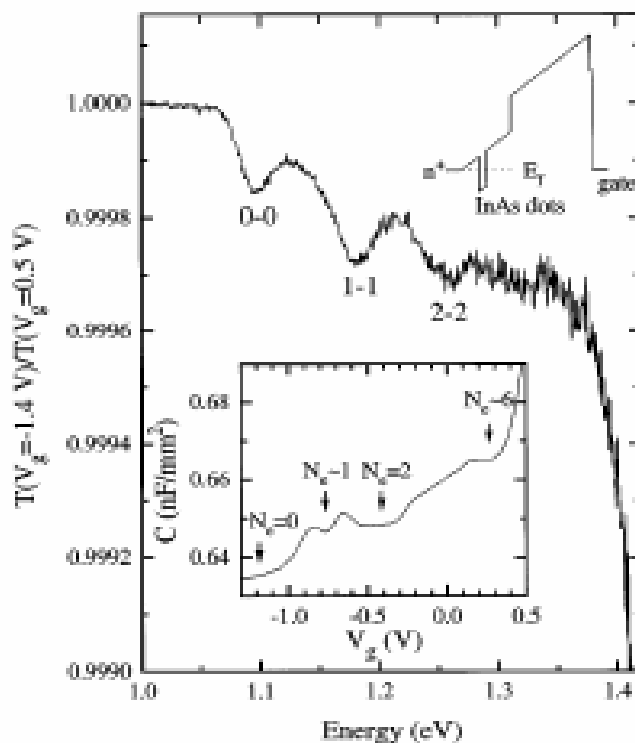


Рис. 3.3. Спектр пропускания слоя КТ InAs/GaAs [8]

Технологические трудности создания многослойных структур с высоко однородными по параметрам (геометрическим размерам и химическому составу) КЯ и особенно КТ ограничивают применение методов абсорбционной спектроскопии к структурам с КЯ и КТ.

3.3. Методы фотоэлектрической спектроскопии квантово-размерных гетеронаноструктур

Следует отметить, что методы фотоэлектрической спектроскопии [9], основанные на измерениях фотопроводимости и фотовольтаических эффектов от квантово-размерных слоев, встроенных в барьеры разного типа, несмотря на высокую информативность, применяются сравнительно редко.

При межзонном поглощении излучения в КЯ или КТ образуются неравновесные электроны и дырки. Эти носители могут либо прорекомбинировать (излучательно или безизлучательно), либо, преодолев барьер потенциальной ямы квантово-размерного объекта, эмитировать в матрицу полупроводника. Эмиссия электронно-дырочных пар приводит к возникновению фотоэлектрических явлений: фотовольтаических эффектов и фотопроводимости. Наиболее благоприятные условия для эмиссии реализуются, когда квантово-размерный слой находится в сильном электрическом поле (~ 50 кВ/см) потенциального барьера (p(i)n-перехода, барьера Шоттки, поверхностного барьера и др.). Эмитировавшие электроны и дырки разделяются полем барьера, что в режиме разомкнутой цепи приводит к уменьшению его высоты и ширины, а в режиме короткого замыкания – к появлению фототока.

Режим короткого замыкания реализуется, если сопротивление нагрузки много меньше сопротивления образца ($R_n \ll R_{обр}$) (рис. 2.6). В этом случае электрический сигнал, снимаемый с сопротивления нагрузки R_n , равен

$$V_n = R_n I_\Phi, \quad (3.10)$$

а фототок I_Φ короткого замыкания линейно зависит от интенсивности освещения J_0 :

$$I_\Phi = q\eta(1 - R)\beta S J_0, \quad (3.11)$$

где η - внутренняя квантовая эффективность поглощенного излучения, R - коэффициент отражения излучения, β - коэффициент поглощения излучения квантово-размерным слоем, J_0 – интенсивность потока, измеряемая в числе квантов света, падающих на единицу площади образца в единицу времени, S – площадь образца.

Для того, чтобы форма спектра определялась только свойствами исследуемого материала, и не зависела от распределения энергии в спектре источника излучения $J_0(h\nu)$ и трансмиссии оптической системы $T(h\nu)$, вводится понятие фоточувствительности. В случае линейной зависимости аналитического сигнала от интенсивности фоточувствительность получается путем деления сигнала на интенсивность освещения:

$$S_{\Phi} = \frac{V_{\Phi}}{J_0}. \quad (3.12)$$

Для случая измерения фототока

$$S_{\Phi}(h\nu) \propto \eta(h\nu)(1 - R(h\nu))\beta(h\nu). \quad (3.13)$$

Коэффициент отражения слабо зависит от длины волны падающего излучения. Таким образом, при близкой к 100% вероятности эмиссии неравновесных носителей в матрицу в этом режиме измеряемый сигнал линейно связан с коэффициентом поглощения $\beta(h\nu)$.

Режим разомкнутой цепи реализуется, если сопротивление нагрузки много больше сопротивления образца ($R_n \gg R_{обр}$) (рис. 2.6). В этом случае зависимость фотоэдс V_{Φ} , равной разности высот барьера на свету и в темноте для всех типов барьеров с высотой $\varphi_0 \gg kT$ (поверхностный барьер, барьер на контакте полупроводник/электролит и полупроводник/металл, p-n переход) при высоких уровнях фотовозбуждения описывается выражением вида:

$$V_{\Phi} = B \frac{kT}{q} \ln\left(1 + \frac{I_{\Phi}}{I_s}\right), \quad (3.14)$$

где параметр $B \sim 1$ зависит от механизма рекомбинации (далее будем считать $B = 1$), I_{Φ} – фототок в режиме короткого замыкания, I_s – так называемый ток насыщения.

Обычно I_{Φ} линейно зависит от интенсивности освещения J_0 :

$$I_{\Phi} = KJ_0, \quad (3.15)$$

где коэффициент K зависит от спектрального состава и формы импульса фотовозбуждения.

Ток насыщения зависит от температуры:

$$I_s = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right), \quad (3.16)$$

где энергия активации E_{a1} зависит от конкретного типа барьера. Для поверхностного барьера, барьеров металл (электролит)/полупроводник высотой φ_0 $E_{a1} = \varphi_0 \gg kT$, для тонкого p-n перехода энергия активации E_{a1} равна ширине запрещенной зоны.

Ввиду нелинейности $V_\Phi(J_0)$ в общем случае в разомкнутой цепи понятие фоточувствительности не может быть введено как отношение сигнала к интенсивности падающего света. Однако, в некоторых случаях удается осуществить линейризацию фотосигнала и в режиме измерения фотоэдс:

1. Режим малого сигнала, когда $I_\Phi \ll I_s$.

$$V_\Phi = B \frac{kT}{q} \frac{I_\Phi}{I_s} \propto J_0. \quad (3.17)$$

Заметим, что этот случай очень тяжело реализовать практически.

2. Режим постоянной подсветки. В этом режиме барьер освещается относительно слабым модулированным монохроматическим излучением с интенсивностью $\Delta J_m(h\nu)$ и постоянным излучением подсветки (не обязательно монохроматическим) с интенсивностью $J_b \gg \Delta J_m$. Фототок

$$I_\Phi = K_1 J_b + K_2 \Delta J_m. \quad (3.18)$$

В этом случае, разлагая (3.14) в ряд в окрестности J_b и, ограничиваясь первым членом разложения, получаем

$$\Delta V_\Phi \approx \frac{kT}{qI_s} \frac{K_2}{K_1 J_b} \Delta J_m. \quad (3.19)$$

3. Так называемый режим автоподсветки.

Явление автоподсветки возникает при модулированном освещении, если время релаксации фотоэдс превышает период модуляции света. В этом случае происходит накопление неравновесного заряда, которое означает возникновение при модулированном освещении значительной постоянной составляющей фотоэдс, что эквивалентно наличию постоянной подсветки (автоподсветка).

Применяют следующие методы фотоэлектрической спектроскопии:

1. Спектроскопия поверхностной (конденсаторной) фотоэдс.
2. Спектроскопия фотоэдс и фототока в p-(i)-n переходе.
3. Спектроскопия фотоэдс и фототока на контактах полупроводника с металлом (барьер Шоттки) и электролитом.
4. Спектроскопия барьерной фототопроводимости.

Рассмотрим ниже особенности реализации, достоинства и недостатки каждого метода.

3.4. Спектроскопия поверхностной (конденсаторной) фотоэдс

При разделении электрическим полем поверхностного барьера неравновесных носителей заряда, возникших в квантово-размерном слое при освещении, происходит изменение потенциала поверхности полупроводника. Это изменение можно измерить методом статического конденсатора (метод конденсаторной фотоэдс). Одной обкладкой конденсатора является квазинейтральная область квантово-размерной гетероструктуры. К ней делается омический контакт (обычно методом электроискрового вжигания оловянной фольги). Второй обкладкой конденсатора является полупрозрачный металлический электрод, отделенный от полупроводника тонкой пластиной слюды (или иного хорошего прозрачного изолятора). Для исследования поверхностной фотоэдс применяется модулированное освещение

$$J = J_0(\sin \omega t + 1). \quad (3.20)$$

Тогда переменная составляющая разности потенциалов, обусловленной фотоэдс, в этом случае равна

$$\Delta V_{\phi} = V_0 \sin(\omega t + \varphi), \quad (3.21)$$

где φ – сдвиг фаз вследствие инерционности фотоэдс.

Заряд на обкладках конденсатора будет меняться

$$\Delta Q = C \cdot \Delta V_{\phi} \quad (3.22)$$

и во внешней цепи потечет ток

$$I = \frac{dQ}{dt} \propto \cos(\omega t + \varphi). \quad (3.23)$$

Необходимым условием измерений является

$$\tau = R_n C \gg T = \frac{2\pi}{\omega}, \quad (3.24)$$

где R_n – сопротивление нагрузки (обычно это входное сопротивление предусилителя), C – емкость измерительного конденсатора, ω – частота модуляции освещения.

При нарушении этого условия сигнал будет пропорционален не фотоэдс ΔV_{ϕ} , а производной $\frac{dV_{\phi}}{dt}$. В первом случае коэффициент передачи соответствующего четырёхполюсника близок к единице и этот режим выгоден для измерений переменной составляющей фотоэдс, а во втором случае он близок к нулю, что снижает полезный сигнал. Эквивалентный четырёхполюсник в рассматриваемом случае состоит из емкости МДП конденсатора и входного сопротивления усилителя.

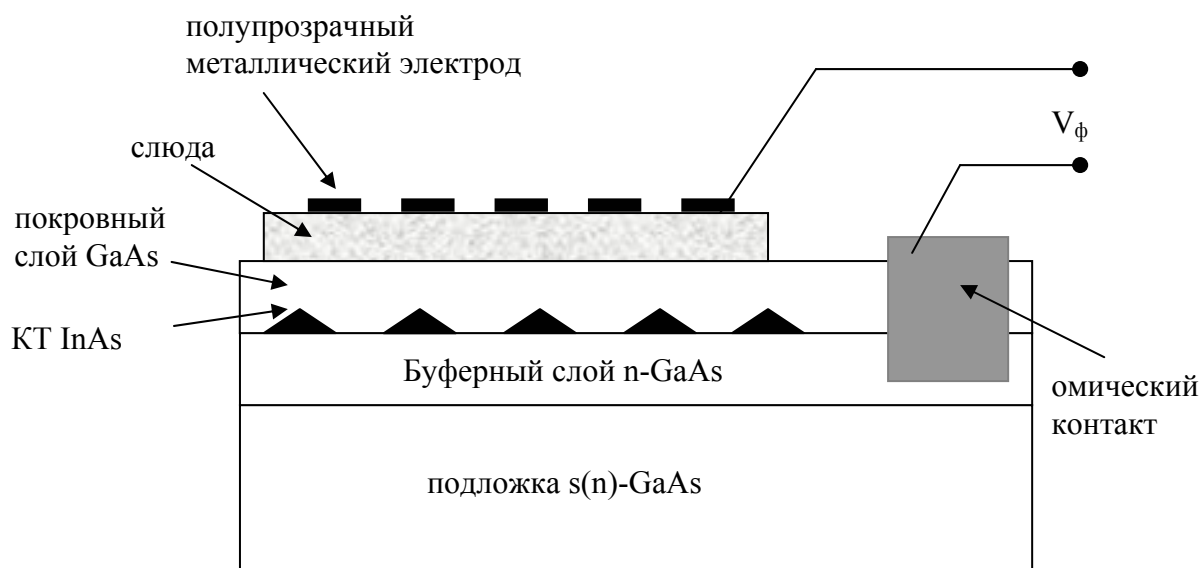


Рис. 3.4. Схема фотоэлектрической ячейки для измерения конденсаторной фотоэдс

Достоинства метода конденсаторной фотоэдс:

- 1) Неразрушающий метод;
- 2) Структура не требует какой-либо предварительной подготовки к измерениям.

Недостатки метода конденсаторной фотоэдс:

- 1) Невозможность осуществления токового режима измерения;
- 2) Эффект просвечивания подложки, связанный с наложением спектра примесной конденсаторной фотоэдс на внутреннем барьере структуры (на границе n-буферного слоя GaAs и s-GaAs подложки);
- 3) Недостаточная чувствительность метода для исследования фоточувствительности КТ.
- 4) Сложно менять напряжённость электрического поля в окрестности квантово-размерного объекта в достаточно широких пределах.

3.5. Фотоэлектрическая спектроскопия в p-i-n диоде

В этом методе квантово-размерный слой встраивается в низколегированную область p-i-n диода. Если сгенерированные при освещении в КЯ или КТ электроны и дырки эмитируют из квантово-размерного слоя в матрицу полупроводника, они разделяются электрическим полем p-i-n диода и во внешней цепи возникает электрический сигнал (фототок или фотоэдс, в зависимости от сопротивления нагрузки).

Достоинства метода:

- 1) Возможность осуществления режима короткого замыкания и изменения электрического поля в окрестности квантово-размерных объектов в широких пределах;
- 2) Однородность электрического поля F_i в довольно широкой (~ 1 мкм) слабо легированной i -области:

$$F_i(V) = (V_{pn} - V) / d_i, \quad (3.25)$$

где $V_{pn} \approx E_g/q$, d_i – ширина i - области, V – внешнее напряжение смещения.

- 3) Возможность исследования многослойных структур, так как все квантово-размерные слои в такой структуре находятся в одинаковом электрическом поле.

Недостатки:

- 1) Технологические трудности при создании подобных структур.
- 2) Невозможность исследования структур с тонким покровным слоем, поскольку для создания p - i - n диода квантово-размерный слой необходимо зарастивать довольно толстым (~ 1 мкм) слоем GaAs.

3.6. Фотоэлектрическая спектроскопия на контактах полупроводника с металлом (барьер Шоттки) и электролитом

На границе GaAs практически с любыми металлами, диэлектриками и электролитами образуется хорошо выраженный обедненный слой с высотой барьера ~ 0.6 эВ. Исследуемый квантово-размерный слой обычно встраивается вблизи поверхности структуры, то есть находится в достаточно сильном электрическом поле поверхностного барьера. Электрическое поле в такой структуре, в отличие от p - i - n диода, неоднородно и убывает при удалении от поверхности, и для однородно легированной структуры имеет вид:

$$F(V, d_c) = \frac{qn_0}{\epsilon\epsilon_0} (W(V) - d_c), \quad (3.26)$$

где ϵ – относительная диэлектрическая проницаемость GaAs, ϵ_0 – электрическая постоянная, n_0 – концентрация электронов, q – элементарный заряд, d_c – расстояние от

поверхности вглубь образца (толщина покровного слоя), $W(V)$ – ширина области пространственного заряда.

Для $W(V)$ в случае однородно легированной структуры справедливо выражение:

$$W(V) = \sqrt{2\varepsilon\varepsilon_0(\frac{\varphi_0}{q} - V)/qn_0} \quad (3.27)$$

где φ_0 – начальная высота барьера.

Поэтому исследование влияния электрического поля на спектры гетеронаноструктур с барьером Шоттки возможно только на структурах с одиночными слоями КЯ или КТ, причем, для определения F в слое КТ (КЯ) нужно знать его удаление от контакта, уровень легирования гетеронаноструктуры n_0 и высоту барьера $\psi_0 = \varphi_0/q$. Конечно, это является недостатком диодных структур с барьером Шоттки. Самих одиночных слоев, причем, с разными параметрами, может быть несколько, если выполняется условие

$$d_D, L_{QW} \ll d_s \ll W(V), \quad (3.28)$$

где d_D – характерная высота слоя КТ, L_{QW} – ширина КЯ, d_s – толщина спейсерного (разделительного) слоя между квантово-размерными слоями.

Для создания барьера Шоттки на поверхность гетеронаноструктуры методом термического испарения в вакууме наносится выпрямляющий полупрозрачный металлический (обычно Au) контакт с толщиной ~ 20 нм (рис. 3.5) и площадью ~ 1 мм².

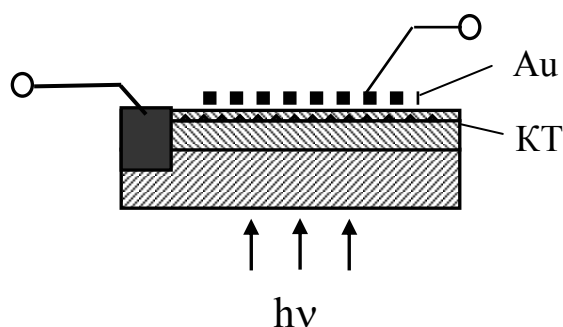


Рис. 3.5. Диодная структура с барьером Шоттки (полупрозрачный слой металла обозначен штриховой линией)

Омический контакт к буферному слою и подложке n-типа создаётся электроискровым вжиганием оловянной фольги. Гетеронаноструктура может освещаться как через электрод, так и через подложку, как показано на рис. 3.5.

Для измерений фотовольтаических спектров на контакте полупроводник/электролит используется электролитическая ячейка, показанная на рис. 3.6.

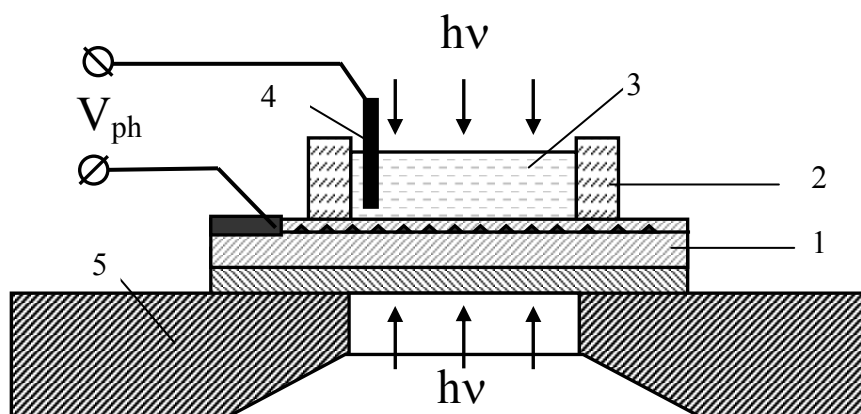


Рис. 3.6. Схема электролитической ячейки для измерений фотовольтаических спектров на контакте полупроводник/электролит. 1 – квантово-размерная гетеронаноструктура, 2 – тефлоновое кольцо, 3 – электролит, 4 – Pt электрод, 5 – держатель образца

К гетеронаноструктуре, нанесенной на полуизолирующую или проводящую подложку, плотно прижимается тефлоновое кольцо с внутренним диаметром 5 мм и высотой 4 мм, которое вместе с образцом служит резервуаром для электролита. Электродом сравнения служит погруженная в электролит Pt проволока. Конструкция ячейки позволяет освещать образец через электролит и через подложку. Второй вариант используется в тех случаях, когда электролит обладает значительным поглощением в исследуемой области спектра (при $h\nu < 0.9$ эВ). В качестве электролита обычно используется химически нейтральный к GaAs 1-2 М раствор KCl в смеси с глицерином в соотношении 1:1. Глицерин увеличивает вязкость электролита, что удерживает раствор от вытекания из открытой ячейки даже при вертикальном ее положении.

На рис. 3.7 показана схема экспериментальной установки для измерений фотоэлектрических спектров.

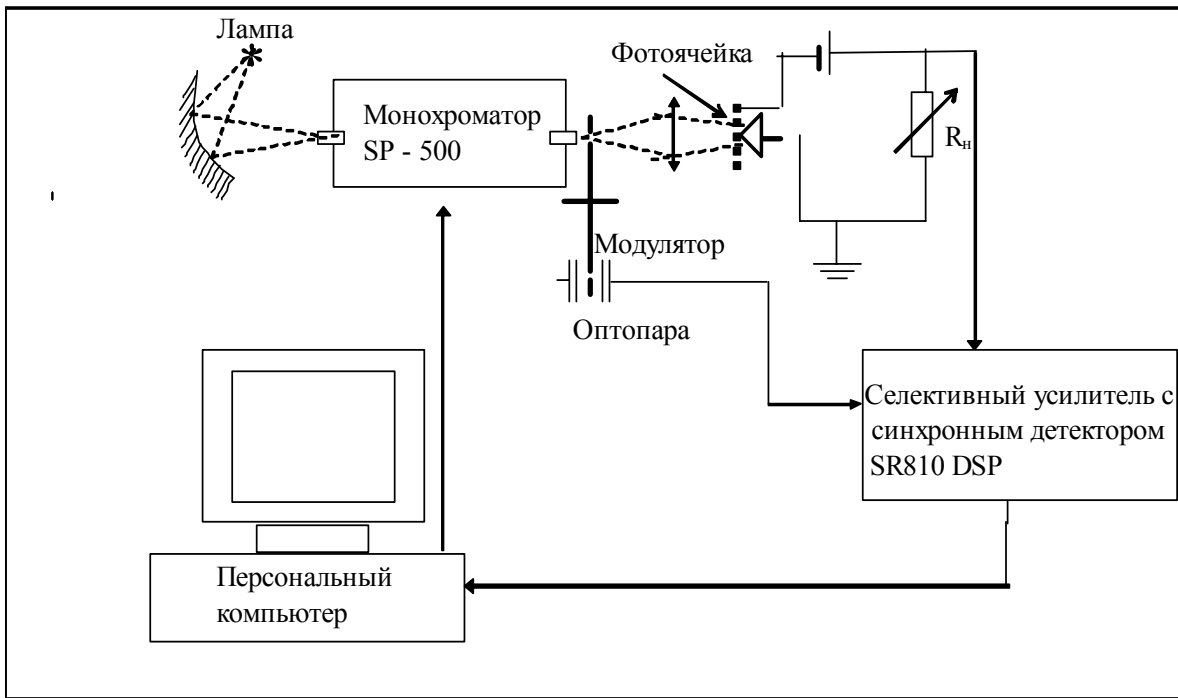


Рис. 3.7. Блок-схема экспериментальной установки для измерений фотоэлектрических спектров

Галогеновая лампа закрепляется непосредственно на корпусе монохроматора напротив его входной щели. Модулятор светового потока устанавливается непосредственно после выходной щели монохроматора, для модуляции только светового потока, прошедшего монохроматор. Положение модулятора вблизи образца является неправильным, поскольку в этом случае модуляции будет подвергаться также фоновое излучение, попадающее на образец, и соответствующая составляющая будет переходить в полезный сигнал при синхронном детектировании.

Общая характеристика спектров фоточувствительности

На рис. 3.8 приведены измеренные при комнатной температуре спектры фотолюминесценции (кривая 1) и фотоэдс на барьере Шоттки (кривая 2) структуры с двумя КЯ разной ширины.

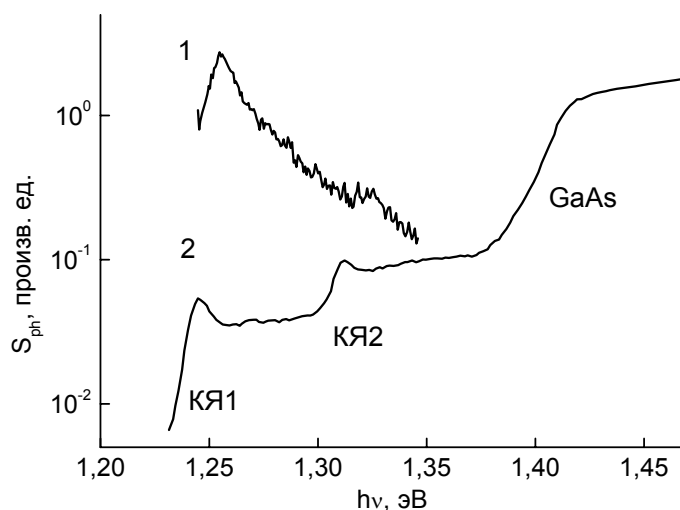


Рис. 3.8. Спектры фотолюминесценции (1) и фотоэдс на барьере Шоттки (2) гетеронаноструктуры с двумя КЯ (температура 300 К). Барьер Шоттки с золотым блокирующим контактом. Параметры КЯ $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$: КЯ1 $L_{\text{QW}}=10$ нм, $x=0,2$; КЯ2 $L_{\text{QW}}=5$ нм, $x=0,2$

Две ступенчатые полосы на спектре фоточувствительности с красной границей 1,24 и 1,31 эВ связаны с поглощением излучения широкой (10 нм) и узкой (5 нм) КЯ соответственно. Наличие экситонных пиков на краю этих полос свидетельствует о высоком качестве этой структуры. Фоточувствительность в области экситонного поглощения возникает в результате распада экситона при его взаимодействии с примесным центром или фононом и последующей эмиссии электрона и дырки из КЯ. Экситонным пикам на спектре фоточувствительности соответствуют пики на спектре фотолюминесценции. Небольшое смещение спектров (<15 мэВ) связано с локальной неоднородностью разных участков образца, использованных для измерения фотолюминесценции и фоточувствительности. Значения ширины экситонного пика от широкой КЯ на обоих спектрах близки и составляют 12 мэВ. Полоса фоточувствительности с порогом около 1.43 эВ связана с собственным поглощением GaAs.

На рис. 3.9 приведены спектры фотолюминесценции и фотоэдс на контакте полупроводник/электролит структуры с комбинированным слоем КЯ/КТ. Пики фоточувствительности при энергии фотона $h\nu = 0.95, 1.05$ и $1,15$ эВ связаны с поглощением излучения на основном и возбужденных переходах в КТ. На спектре фотолюминесценции, измеренном при 77 К, они смещены примерно на 80 мэВ в высокоэнергетическую область из-за температурной зависимости ширины запрещенной

зоны GaAs. Полоса фоточувствительности с порогом ≈ 1.25 эВ, как показано в [10], принадлежит так называемой гибридной (комбинированной) КЯ (смачивающий слой+КЯ). Она образуется в пространстве между квантовыми точками и состоит из КЯ смачивающего слоя InAs и внешней КЯ $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$. Встроенные отдельно в матрицу GaAs узкая КЯ InAs (~ 0.35 нм) и более широкая КЯ состава $\text{In}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{As}$ (3 нм) имеют близкие значения энергии основного перехода $E_0 \approx 1.35$ эВ. В гибридной КЯ (смачивающий слой+КЯ) уровни основных состояний электронов и дырок сближаются и дают энергию перехода ≈ 1.25 эВ.

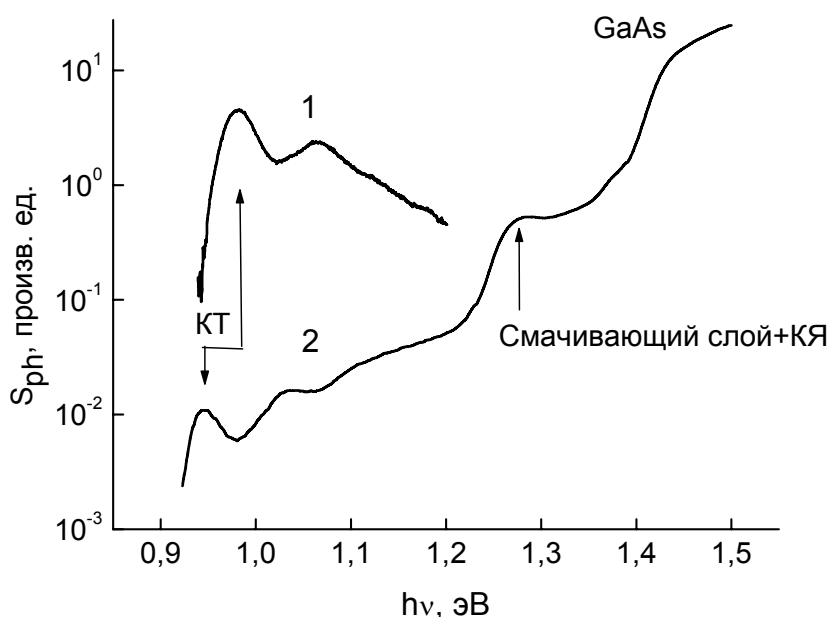


Рис. 3.9. Спектр фотолюминесценции при 77 К (1) и фотоэдс на контакте полупроводник/электролит при 300 К (2) гетеронаноструктуры с комбинированным слоем КЯ/КТ

Сравнение методов фотоэлектрической спектроскопии на контактах полупроводник/электролит и полупроводник/металл

Отметим некоторые преимущества фотоэлектрической спектроскопии на контакте полупроводник/электролит перед спектроскопией на барьере Шоттки в применении к гетеронаноструктурам GaAs/In(Ga)As.

Во-первых, она более проста в реализации, так как не нужно наносить выпрямляющий контакт вакуумным испарением (еще сложнее изготавливать p(i)n-переход). Для экспрессных единичных измерений спектра можно даже не собирать электролитическую

ячейку, а достаточно просто прижать металлическим зондом к поверхности гетеронаноструктуры небольшой кусочек (1-2 мм²) пропитанной электролитом бумаги и получать отличные спектры. Поскольку на границе GaAs практически с любыми диэлектриками и электролитами в результате закрепления уровня Ферми на поверхностных состояниях всегда образуется обедненный слой с большой высотой поверхностного барьера ~ 0.6 эВ [11], то для измерений подойдёт практически любой электролит, не разрушающий образец.

Во-вторых, электролитический контакт отличается очень низким уровнем шума, что позволяет получать фотоэлектрические спектры гетеронаноструктур с КТ с очень низкой поверхностной плотностью КТ (~10⁸ см⁻²) и исследовать сильно дефектные структуры с низкой фоточувствительностью, представляющие интерес при изучении явлений дефектообразования в гетеронаноструктурах.

В-третьих, спектроскопия на электролитическом контакте позволяет получать спектры от КТ и КЯ в гетеронаноструктурах со сверхтонким покровным слоем и даже без покровного слоя. Этот метод, по-видимому, является единственным фотоэлектрическим методом, позволяющим исследовать влияние электрического поля и, в частности, изучать эффект Штарка в структурах с КТ, покрытых ультратонким покровным слоем, в том числе и двойным GaAs/InGaAs $d_c = d_{\text{GaAs}} + L_{\text{QW}}$ ($d_c < 5$ нм).

На рис. 3.10 показано влияние на спектры на контактах полупроводник/электролит и полупроводник/металл структур с комбинированными слоями КЯ/КТ при различной толщине двойного покровного слоя GaAs/In_{0.2}Ga_{0.8}As. Слой GaAs имеет фиксированную толщину 5 нм. Ширина КЯ InGaAs варьируется от 2 до 12 нм. Падение фоточувствительности при $h\nu > 1.4$ эВ обусловлено измерением спектров при освещении через подложку. Уменьшение ширины КЯ приводит к красному смещению энергии основного перехода в КТ в результате частичной релаксации упругих напряжений в КТ [10].

Для структур с КЯ шириной 12 и 8 нм спектры на контактах полупроводник/электролит и полупроводник/металл практически совпадают. Однако для структуры с КЯ шириной 5 нм ($d_{\text{GaAs}} + L_{\text{QW}} = 10$ нм) сигнал на контакте Шоттки в области основного перехода в КТ ($E_0 = 0,85$ эВ) почти на порядок меньше сигнала на контакте полупроводник/электролит. При толщинах $d_{\text{GaAs}} + L_{\text{QW}} < 7$ нм сигнал в случае металлического контакта от КТ вообще исчезает, а сигнал на электролитическом контакте лишь несколько уменьшается (кривые 1, 2 на рис. 3.10).

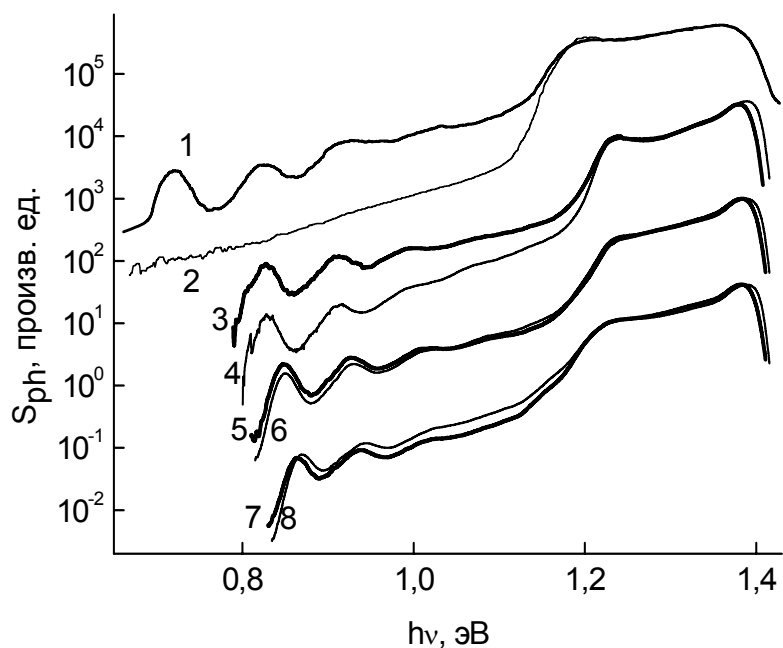


Рис. 3.10. Сравнение спектров на контакте полупроводник/электролит (кривые 1, 3, 5, 7) и полупроводник/металл (кривые 2, 4, 6, 8) гетеронаноструктур с комбинированными слоями КЯ/КТ при разной толщине двойного покровного слоя ($d_{\text{GaAs}}+L_{\text{QW}}$). $d_{\text{GaAs}}=5$ нм, (для 1,2 $x=0.3$, для остальных $x=0.2$), ширина КЯ L_{QW} : 1, 2 – 2 нм; 3, 4 – 5 нм; 5, 6 – 8 нм; 7, 8 – 12 нм

Энергетическая диаграмма на рис. 3.11 поясняет это явление.

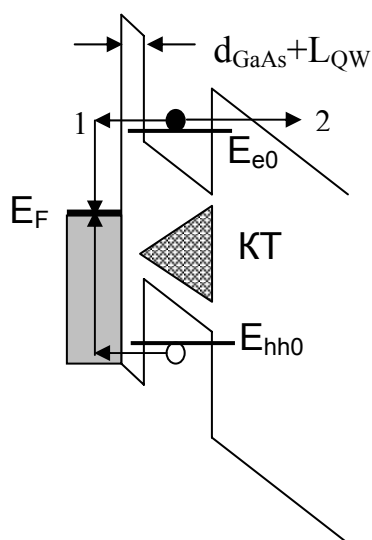


Рис. 3.11. Энергетическая диаграмма контакта металл/гетеронаноструктура с КТ при тонком покровном слое и возможные механизмы эмиссии электронов из КТ

При номинальной толщине $d_{\text{GaAs}} + L_{\text{QW}} \leq 10$ нм реальная толщина этого слоя над вершинами КТ, вероятно, значительно меньше номинального значения. Если она становится туннельно-тонкой (меньше ≈ 5 нм), эмиссия фотовозбужденных электронов с уровня размерного квантования КТ E_{e0} в объем полупроводника (переход 2 на рис. 3.11), с которой связано возникновение фотосигнала, подавляется более вероятной эмиссией в металл (переход 1). Это приводит к гашению сигнала в барьере Шоттки. В барьере гетеронаноструктура/электролит этого не происходит из-за отсутствия непрерывного спектра разрешенных энергетических состояний в электролите.

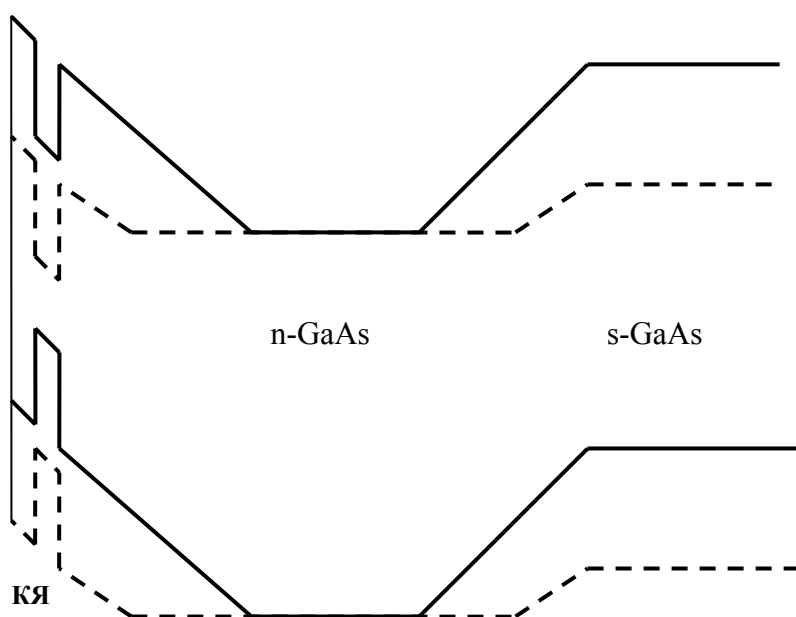
Однако метод спектроскопии на контакте полупроводник/электролит имеет и недостатки. Один из них связан с тем, что этот метод трудно применить для исследования температурной зависимости спектров, особенно при низких температурах. Вторым недостатком связан с фотоэлектрохимической активностью системы полупроводник/электролит. Фотоэлектронные процессы в ней обычно сопровождаются окислительно-восстановительными реакциями на границе раздела [12], которые могут приводить к необратимым изменениям свойств этой границы. Однако, как будет показано дальше, влияние фотохимических эффектов можно практически полностью устранить при некоторых вполне выполнимых условиях эксперимента. Очень низкий уровень возбуждения системы в области поглощения КЯ и особенно КТ является благоприятным фактором, уменьшающим роль этих эффектов.

Заметим, что второй недостаток становится достоинством метода при изучении влияния физико-химической модификации покровного слоя (окисления, травления, пассивации и др. [13]) на энергетический спектр квантово-размерных слоев или, наоборот, влияния этих слоев на физико-химические процессы, например, дефектообразование в гетеронаноструктурах [14]. Спектроскопия системы полупроводник/электролит предоставляет уникальную возможность изучения этих процессов непосредственно в измерительной ячейке с контролем происходящих изменений *in situ* по спектру на контакте полупроводник/электролит.

3.7. Спектроскопия барьерной фотопроводимости

Фотопроводимость проводящих эпитаксиальных слоев GaAs, выращенных на полуизолирующей подложке, имеет барьерную природу. Она определяется модуляцией при освещении ширины как поверхностного барьера, так и внутреннего барьера на границе слой/подложка [15], рис. 3.12. На свету происходит расширение

квазинейтральной области структуры, что приводит к увеличению ее проводимости. В области слабого поглощения GaAs при $h\nu < 1.4$ эВ изменение ширины поверхностного барьера связано с поглощением излучения квантово-размерными объектами, а фотопроводимость, связанная с внутренним барьером – с поглощением излучения глубокими центрами EL2 и HL1 в полуизолирующей подложке. Концентрация этих центров в эпитаксиальном слое на 1-2 порядка меньше, чем в подложке, и не вносит заметного вклада в фоточувствительность. Наличие фона примесной фоточувствительности от подложки приводит к тому, что методом фотопроводимости трудно обнаружить КТ, если их концентрация меньше $\approx 10^{10}$ см⁻².



Ошибка!

Рис. 3.12. Энергетическая диаграмма слоя n-GaAs на полуизоляторе, иллюстрирующая механизм барьерной фотопроводимости. Пунктиром показано изменение диаграммы при освещении

На рис. 3.13 показаны спектры фотолуминесценции, фотопроводимости, конденсаторной фотоэдс и фотоэдс на контакте полупроводник/электролит одной и той же гетероструктуры с КТ. Для сравнения приведен также спектр фотопроводимости однородного слоя GaAs. Энергетические положения пиков фоточувствительности и фотолуминесценции, связанных с КТ, хорошо согласуются друг с другом. Фон, связанный с поглощением излучения подложкой s-GaAs, максимален на спектре фотопроводимости, значительно меньше на спектре конденсаторной фотоэдс, и практически отсутствует на спектре фотоэдс на контакте полупроводник/электролит.

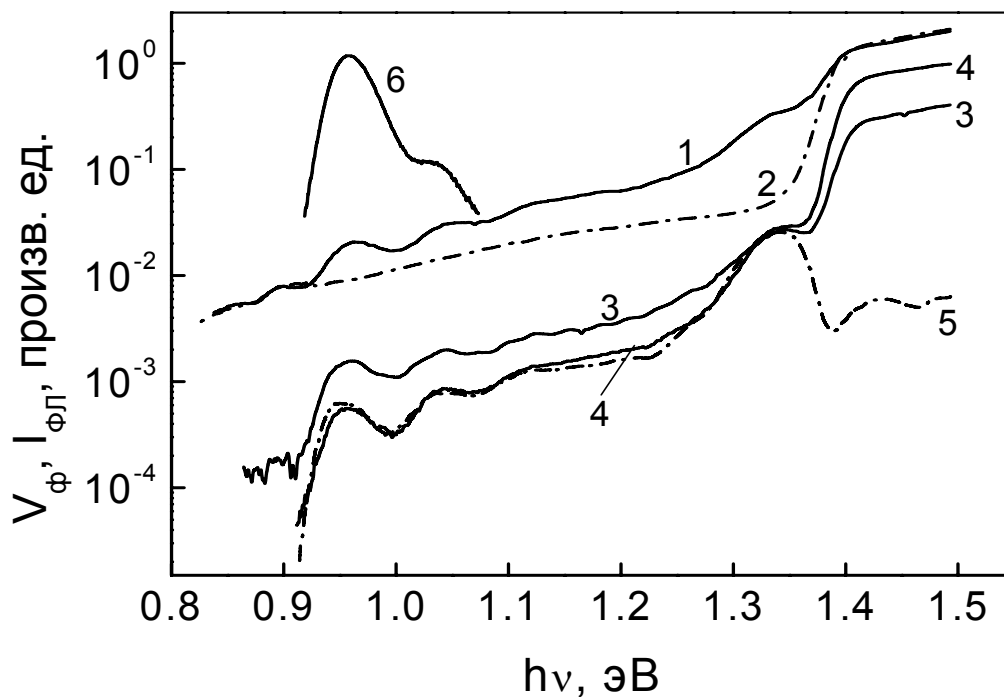


Рис. 3.13. Фотоэлектрические спектры гетероструктуры с КТ, полученные разными методами. 1 – метод планарной фотопроводимости, 2 – то же (однородный слой GaAs), 3 – метод конденсаторной фотоэдс, 4 – метод фотоэдс в переходе полупроводник/электролит (освещение со стороны электролита), 5 – то же (освещение со стороны подложки), 6 – спектр фотолюминесценции КТ [16]

Из рис. 3.9 и 3.13 видно, что фоточувствительность в области поглощения слоя КТ (при $h\nu < 1.2\text{eV}$) примерно на 3 порядка ниже фоточувствительности в области собственного поглощения GaAs (при $h\nu > 1.42\text{eV}$), поэтому необходимо максимально изолировать образец от коротковолновой фоновой модулированной засветки. Такая ситуация может возникать за счёт того, что фоновая засветка или свет от источника, используемого в эксперименте, может попадать на образец иными путями, чем через монохроматор, и испытывать модуляцию за счёт механического модулятора, присутствующего в экспериментальной схеме.

3.8. Применение фотоэлектрической спектроскопии для изучения влияния электрического поля и температуры на энергетический спектр квантово-размерных гетеронаноструктур

В электрическом поле происходит изменение энергетического спектра квантово-размерных слоев (рис. 3.14). Этот эффект называют квантово-размерным эффектом Штарка. Изучение эффекта Штарка представляет значительный интерес в фундаментальном и прикладном отношении. Исследование эффекта Штарка позволяет определить дипольный момент неравновесных электронно-дырочных пар в квантово-размерных слоях, в частности, связанных пар – экситонов, который в КТ, например, чувствителен к размеру, форме, неоднородности химического состава и полю упругих напряжений в кластерах-КТ. С помощью эффекта Штарка можно управлять спектром оптического поглощения и излучения квантово-размерных гетеронаноструктур. На этом эффекте основана работа быстродействующих электрооптических модуляторов.

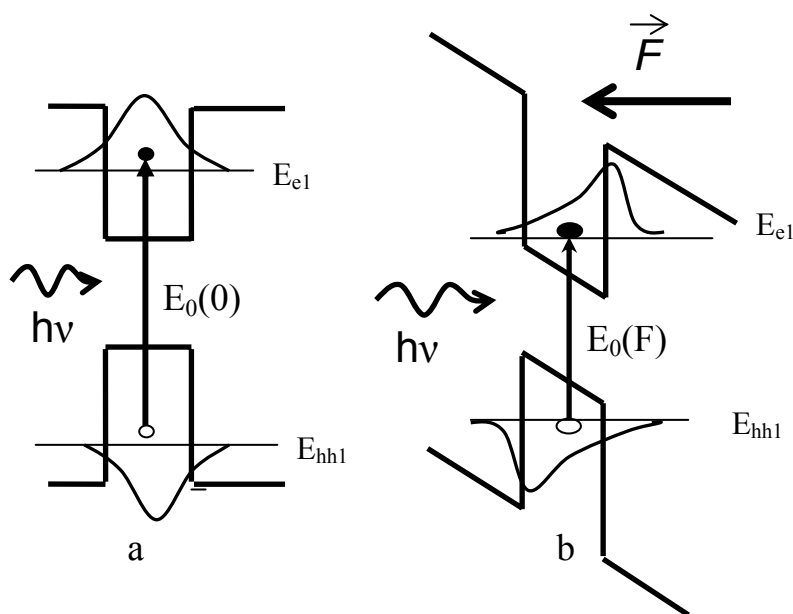


Рис. 3.14. Энергетические диаграммы гетероструктуры с КЯ: а – в отсутствие электрического поля, б – в электрическом поле с напряженностью F .

Методы фотоэлектрической спектроскопии на контактах полупроводника с металлом и электролитом позволяют исследовать эффект Штарка в структурах с одиночными слоями КЯ и КТ. Для изменения напряженности электрического поля в окрестности квантово-размерного объекта на диодную структуру подается внешнее напряжение смещения

(обычно обратное смещение, поскольку при прямом смещении происходит сильное падение фотоэлектрического сигнала из-за уменьшения высоты барьера). Как было отмечено выше, метод спектроскопии на контакте полупроводник/электролит является единственным фотоэлектрическим методом, позволяющим исследовать квантово-размерный эффект Штарка в КТ, закрытых очень тонким (<5 нм) покровным слоем. Однако этот метод имеет и недостатки. Один из них связан с тем, что этот метод трудно применить для исследования температурной зависимости спектров, особенно при низких температурах. Второй недостаток связан с фотоэлектрохимической активностью системы полупроводник/электролит. Фотоэлектронные процессы в ней обычно сопровождаются окислительно-восстановительными реакциями на границе раздела [12], которые могут приводить к необратимым изменениям свойств этой границы. На основе проведенных исследований в [17] были сформулированы условия, при которых можно отделить физический эффект влияния поля от эффектов, связанных с фотоэлектрохимическими процессами на границе полупроводник/электролит:

1. Гетеронаноструктуры должны быть выращены на проводящей подложке.
2. Время нахождения структуры с тонким покровным слоем в электролите не должно быть большим.
3. Время приложения анодного напряжения должно быть минимальным (несколько минут при толщине покровного слоя ~ 5 нм). Для сокращения времени снятия спектра можно ограничиваться его измерением только в области основного пика.
4. Для контроля отсутствия необратимых изменений в спектре фототока на контакте полупроводник/электролит необходимо после каждого опыта с приложением напряжения проверять воспроизводимость исходного спектра.

Энергия основного оптического перехода в КЯ или КТ в электрическом поле F

$$E_0(F) = E_0(0) - (p_c F) - \alpha F^2, \quad (3.29)$$

где $E_0(0)$ – энергия основного перехода в отсутствие электрического поля,

$p_c = ql_d$ – постоянный дипольный момент экситона, l_d – вектор, проведенный из центра электронной волновой функции в центр дырочной, α – поляризуемость экситона, определяющая индуцированный полем дипольный момент $p_i = \alpha F$.

В симметричных КЯ экситон не имеет постоянного дипольного момента p_c , поэтому квантовый эффект Штарка в таких структурах проявляется в квадратичном по полю красном смещении линии экситонного поглощения КЯ на величину

$$\Delta E_0 = E_0(0) - E_0(F) = \alpha F^2. \quad (3.30)$$

Такое поведение и наблюдается в эксперименте (рис. 3.15).

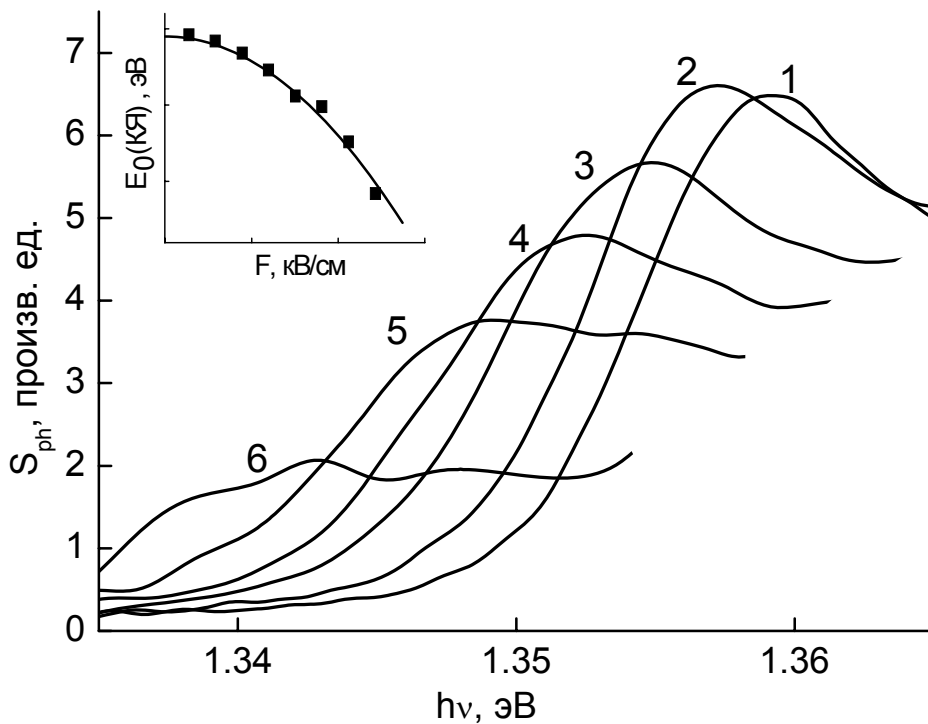


Рис. 3.15. Влияние электрического поля на спектр фототока в барьере Шоттки от КЯ шириной 10 нм при 100 К. Напряженность поля, кВ/см: 1 – 30, 2 – 60, 3 – 90, 4 – 110, 5 – 120, 6 – 170. На вставке показана зависимость штарковского смещения экситонного пика от напряженности поля.

Проведенная через точки сплошная линия соответствует зависимости $\Delta E_0 \sim F^2$

С ростом напряженности поля происходит красное смещение экситонного пика, его уширение и гашение, обусловленное распадом экситона в достаточно сильном поле (> 100 кВ/см). Как видно из вставки на рис. 3.15, штарковское смещение в соответствии с (3.30) квадратично зависит от напряженности поля.

КТ из-за несовпадения центров электронного и дырочного зарядов в фотовозбужденном состоянии обладают дипольным моментом, поэтому зависимость энергии оптических переходов в КТ от напряженности содержит линейную по полю компоненту. Знак штарковского смещения определяется направлением постоянного дипольного момента КТ относительно электрического поля. Например, в случае структуры n-типа и аномального (направленного от основания КТ к вершине) [18] дипольного момента, электрическое поле и дипольный момент сонаправлены, поэтому при возрастании напряженности происходит красное смещение пика (рис. 3.16).

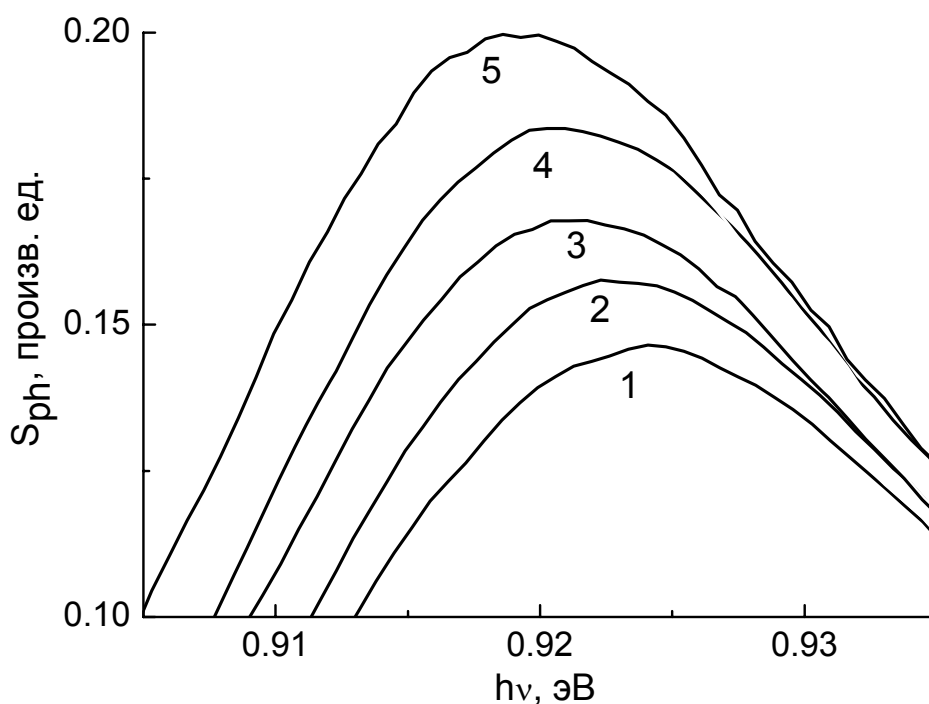


Рис. 3.16. Влияние анодной поляризации гетероструктуры с КТ на спектр фототока в области основного перехода КТ. V , В: 1 – 0, 2 – 0.4, 3 – 0.8, 4 – 1.4, 5 – 2.6

Температурная зависимость фотоэлектрических спектров гетероструктур с КЯ и КТ GaAs / In(Ga)As

Исследования температурной зависимости фоточувствительности в квантово-размерных структурах представляет интерес в связи с выяснением доминирующих механизмов эмиссии неравновесных носителей из квантово-размерных слоев и в связи с определением высот эмиссионных барьеров.

Температурная зависимость фотовольтаического эффекта и, следовательно, спектров фоточувствительности существенно зависит от режима его измерения. Обычно выделяют режимы фототока короткого замыкания, фотоэдс холостого хода (разомкнутой цепи) и фотодиодный режим (измерение фототока при обратном смещении на барьере). Как показали предварительные исследования, для структур GaAs / In(Ga)As наиболее удобным в отношении максимальной величины фотосигнала и минимального уровня шума оказался режим разомкнутой цепи, т.е. режим измерения фотосигнала при сопротивлении нагрузки, значительно превышающем внутреннее сопротивление образца. Анализ температурной зависимости фотоэдс в квантово-размерных структурах в этом режиме показывает, что в малосигнальном режиме при наличии постоянной подсветки

$$\frac{\Delta V_{\text{ph}}}{T} \sim \exp\left(\frac{E_{a2}}{kT}\right), \quad (3.31)$$

где E_{a2} – энергия активации фототока.

Фотоэдс в этом режиме экспоненциально уменьшается при понижении температуры, причем энергия активации E_{a2} определяется эмиссионным барьером в квантово-размерном слое. Это единственный режим разомкнутой цепи, позволяющий непосредственно определить энергию активации E_{a2} .

В гетероструктурах с КЯ, расположенной в области пространственного заряда поверхностного барьера, доминирует туннельный механизм эмиссии фотовозбужденных носителей из КЯ. Фоточувствительность от КЯ в таких структурах слабо зависит от температуры и сохраняется до температур около 10 К (рис. 3.17). Наблюдается только температурное смещение всего спектра в коротковолновую область, обусловленное температурной зависимостью ширины запрещенной зоны GaAs.

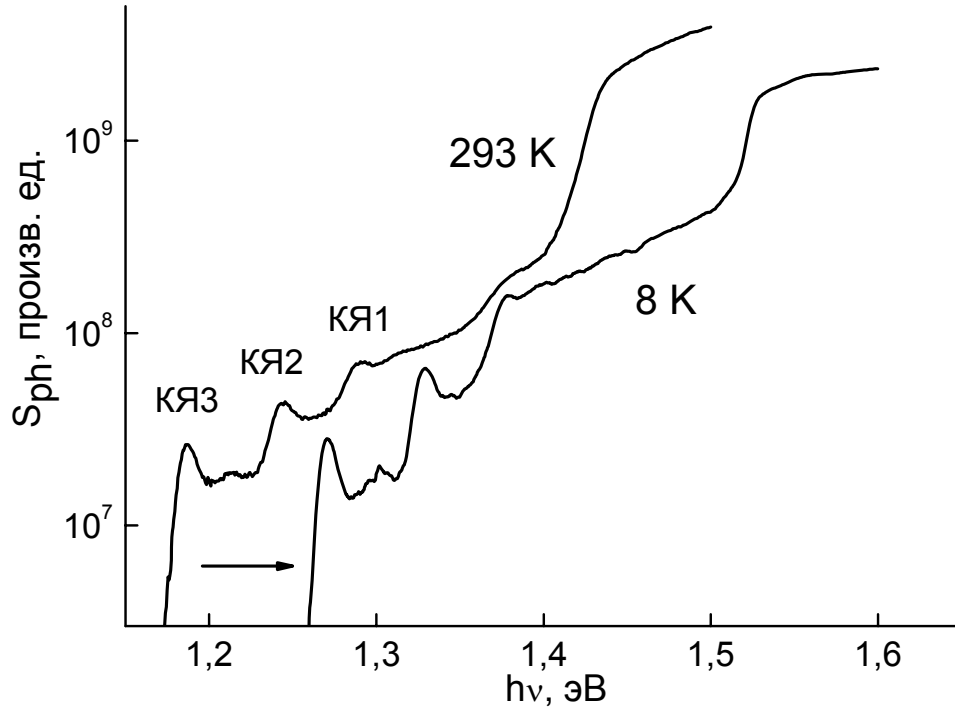


Рис. 3.17. Влияние температуры на спектр фотоэдс на барьере Шоттки структуры с тремя КЯ

Другой характер имеет температурная зависимость фоточувствительности КТ в интервале 293 – 30 К. На рис. 3.18 приведены несколько спектров фоточувствительности гетероструктуры с КТ с комбинированным слоем КЯ/КТ и покровным слоем GaAs толщиной $d_c = 50$ нм.

При понижении температуры наблюдается уменьшение фоточувствительности от КТ, особенно сильное в области основного перехода и заметно меньшее в области переходов на уровни возбуждения. Это означает, что эмиссия фотовозбужденных носителей из КТ происходит непосредственно с уровней возбуждения до релаксации носителей с этих уровней в основное состояние. При $T < 110$ К пик основного перехода на спектре фотоэдс вообще исчезает, что свидетельствует о прекращении эмиссии носителей из основного состояния.

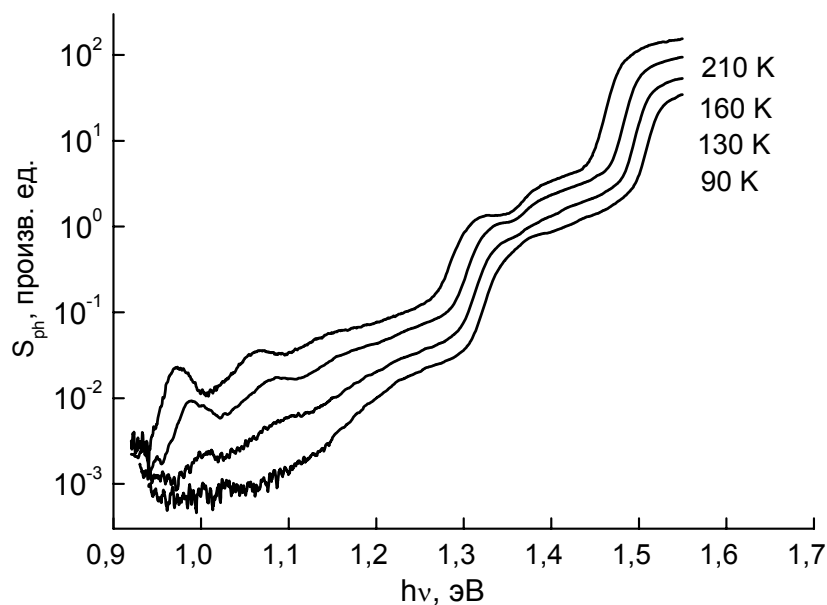


Рис. 3.18. Влияние температуры на спектр фотоэдс на барьере Шотки структуры с комбинированным слоем КЯ/КТ

Зависимости фоточувствительности в области основного перехода (E_0) и переходов на первое (E_1) и второе (E_2) возбужденное состояние КТ от обратной температуры приведены на рис. 3.19. На этих зависимостях можно выделить три участка:

- а – область высоких температур. Эмиссия в этой области близка к 100%. На этом участке наблюдается уменьшение величины фоточувствительности при увеличении температуры. Такое температурное гашение связано с увеличением скорости безызлучательной рекомбинации.
- б – область средних температур. Зависимость фоточувствительности в этой области для кривых 1 и 2 имеют активационный характер. Заметим, что качественно эти зависимости соответствуют условиям малосигнального режима фотовозбуждения при наличии постоянной подсветки, хотя специальной подсветки не производилось. Очевидно, реализовывался режим автоподсветки, что естественно ожидать при низких температурах.
- с – область низких температур. В этой области термическая компонента эмиссии полностью подавлена. Возникновение фоточувствительности при низких температурах может быть связано только с туннельной эмиссией. Для уровня E_2 ее вероятность $\sim 100\%$, для E_1 туннельная эмиссия затруднена, для E_0 – практически невозможна.

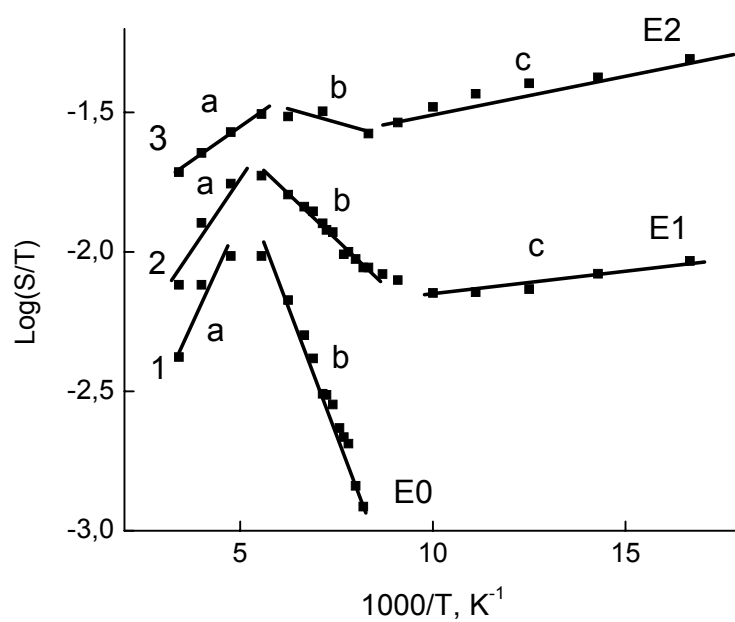


Рис. 3.19. Влияние энергии квантов фотовозбуждения на температурную зависимость фоточувствительности. 1 - фотовозбуждение в области основного перехода E_0 ($E_a=68$ мэВ), 2 - фотовозбуждение в области перехода на первый уровень возбуждения КТ E_1 ($E_a=28$ мэВ), 3 - фотовозбуждение в области перехода на второй уровень возбуждения КТ E_2 ($E_a=0$)

Определенные по наклонам участков *b* на температурных зависимостях фотоэдс в барьере Шоттки энергии активации составили 68, 28 и ≈ 0 мэВ для основного, первого и второго возбужденных состояний соответственно.

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ВТОРОЙ ОПТИЧЕСКОЙ ГАРМОНИКИ НА ПОРОШКОВЫХ ОБРАЗЦАХ КРИСТАЛЛОВ

4.1. Эффект возбуждения второй оптической гармоники в нелинейно-оптической среде. Взаимосвязь псевдосимметрии кристалла и его квадратичной нелинейной восприимчивости

Несмотря на значительные успехи, достигнутые в области нелинейной оптики, не до конца ясным остаётся фундаментальный вопрос о взаимосвязи нелинейно-оптических свойств кристаллов и их структурных особенностей. Это обусловлено следующими основными причинами: сложностью объектов исследования (кристаллы – системы с огромным числом взаимодействующих структурных единиц), несовершенством моделей расчёта нелинейно-оптических параметров материалов, недостатком прецизионных структурных данных для многих кристаллов, экспериментальными трудностями исследования нелинейно-оптических свойств. С другой стороны, исследование этого вопроса имеет и важное прикладное значение, поскольку позволяет с использованием широко известных банков кристаллографических данных проводить целенаправленный поиск таких кристаллических материалов, структурные данные которых могут предполагать наличие необходимых для приложений нелинейно-оптические характеристик.

Целью исследований, проводимых в последние годы на кафедре кристаллографии и экспериментальной физики Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского (ННГУ) и в Научно-образовательном центре «Физика твердотельных наноструктур» ННГУ, является исследование взаимосвязи нелинейно-оптических свойств (эффекта генерации второй оптической гармоники) кристаллов с их структурными и псевдосимметрическими особенностями [19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27]. Квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла определяет эффект генерации второй оптической гармоники и является структурно- и симметрично-чувствительным свойством кристалла. Практическая значимость нелинейно-оптических кристаллов также делает актуальным исследование данного вопроса. В кристаллографических банках данных накоплена информация о структурах десятков тысяч кристаллов. В то же время, метод прямого экспериментального определения материальных констант, и, в частности, нелинейной восприимчивости, в общем случае неудобен. Для этого многие кристаллы требуют

разработки специальных методик и подбора условий выращивания их в виде достаточно крупных монокристаллических образцов, что не всегда возможно. Поэтому представляет интерес выявление наиболее общих закономерностей, связывающих нелинейно-оптические характеристики кристаллов с их структурными особенностями, оцениваемыми на уровне симметрии. Обнаружение закономерностей такого рода позволило бы проводить целенаправленный поиск практически важных кристаллов с привлечением кристаллографических банков структурных данных, избегая тем самым хотя бы некоторых недостатков, свойственных экспериментальному поиску методом проб и ошибок.

Не претендуя на строгость, поясним суть эффекта генерации второй оптической гармоники. Под воздействием световых волн высокой интенсивности оптические характеристики среды проявляют нелинейную зависимость от напряженности поля световой волны, в связи с чем в среде возникают нелинейно-оптические явления. Одно из таких явлений – возбуждение второй оптической гармоники – состоит в том, что при попадании в среду первичной световой волны в ней генерируется световая волна с удвоенной частотой. Степень трансформации первичной световой волны во вторичную зависит, в частности, от квадратичной нелинейной восприимчивости среды. Наличие данного свойства зависит от симметричных особенностей среды.

При слабых воздействиях на среду поляризация P среды описывается следующим выражением (опускаем тензорные индексы, что несущественно в данном случае):

$$P = P_0 + \chi_0 F, \quad (4.1)$$

где F – напряженность электрического поля в среде, χ_0 – линейная восприимчивость среды, P_0 – поляризация среды в отсутствие поля F (спонтанная поляризация).

В случае достаточно большой напряженности поля световой волны, обеспечиваемой обычно лазером, выражение для поляризации

$$P = P_0 + \chi_0 F + \chi^{(2)} F^2 + \dots \quad (4.2)$$

становится нелинейным. При этом для описания поляризации среды необходимо использовать наряду с линейной восприимчивостью χ_0 дополнительные материальные параметры ($\chi^{(2)}$, $\chi^{(3)}$, ...), называемые нелинейными восприимчивостями.

Внешнее воздействие в поле плоской световой волны меняется во времени следующим образом:

$$F = F_0 \cos(\omega t + kx). \quad (4.3)$$

Подставляя (4.3) в (4.2), получаем выражение:

$$\begin{aligned} P(x,t) &= P_0 + \chi_0 F_0 \cos(\omega t + kx) + \chi^{(2)} F_0^2 \cos^2(\omega t + kx) + \dots = \\ &= P_0 + \chi_0 F_0 \cos(\omega t + kx) + \chi^{(2)} (F_0^2/2) (1 + \cos(2\omega t + 2kx)) + \dots = \\ &= P_0 + \chi_0 F_0 \cos(\omega t + kx) + \chi^{(2)} (F_0^2/2) + \chi^{(2)} (F_0^2/2) \cos(2\omega t + 2kx) + \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

Из (4.4) видно, что первое и третье слагаемые не меняются во времени (эффект, связанный с третьим слагаемым, называется оптическим детектированием); второе повторяет изменение внешнего воздействия (волна поляризации на частоте первичной волны); четвертое меняется во времени с частотой 2ω и называется волной поляризации на удвоенной частоте. Эта волна приводит к возбуждению световой волны, называемой второй оптической гармоникой. Коэффициент $\chi^{(2)}$, являющийся материальным параметром среды, называется её квадратичной нелинейной восприимчивостью.

Известно, что квадратичная нелинейная восприимчивость может быть не равна нулю только в кристаллах, не обладающих центром инверсии, и должна быть равна нулю для centrosymmetric кристаллов.

Рассмотрим, почему вторая гармоника не генерируется в кристаллах, обладающих центром инверсии. Ограничимся в выражении для поляризации линейным и квадратичным слагаемыми:

$$P = \chi_0 F + \chi^{(2)} F^2. \quad (4.5)$$

Проведем операцию инверсии: $F \rightarrow -F$. Тогда $P' = P(-F) = \chi_0(-F) + \chi^{(2)}F^2$. С другой стороны, должно быть $P' = -P$. Отсюда получаем, что $2\chi^{(2)}F^2 = 0$, и, следовательно, $\chi^{(2)} = 0$.

Итак, необходимым условием генерации второй гармоники в объёме среды является отсутствие центра инверсии кристаллической структуры. При отклонениях от centrosymmetry симметричный запрет на генерацию второй гармоники отсутствует. В этом случае можно предположить, что значение нелинейной

восприимчивости второго порядка будет зависеть от степени инвариантности кристаллической структуры относительно операции инверсии.

Оценка степени инвариантности кристаллической структуры относительно операции инверсии непосредственно связана с явлением псевдосимметрии кристаллов [28, 29], когда значительная часть атомной структуры инвариантна относительно изометрических операций, не содержащихся в пространственной или точечной группе симметрии кристалла. При этом структура в целом относительно таких операций обладает высокой степенью инвариантности, но не строгой симметрией.

Количественно псевдосимметрию конкретного кристалла можно охарактеризовать величиной степени инвариантности относительно заданных операций симметрии, используя функционал [29]:

$$\eta_i = \frac{\int_V \rho(\vec{r}) \cdot \rho'(\vec{r}) \cdot dV}{\int_V \rho^2(\vec{r}) \cdot dV}, \quad (4.6)$$

где $\rho(\vec{r})$ – функция электронной плотности, $\rho'(\vec{r})$ – функция электронной плотности, преобразованная в соответствии с операцией симметрии \hat{t} , V – объём элементарной ячейки кристалла.

Согласно определению (4.6), максимальное значение степени псевдосимметрии равно единице, причём тогда и только тогда, когда операция \hat{t} принадлежит группе симметрии исследуемой структуры. В остальных случаях степень инвариантности структуры меньше единицы, но может от единицы отличаться достаточно мало.

Таким образом, мы имеем инструмент для количественной оценки симметрии кристаллов, в нашем случае – псевдосимметрии кристаллической структуры по отношению к операции инверсии.

Структуру многих кристаллов можно изменять путём изменения их состава или путём приложения к ним внешних воздействий, при этом многие физические свойства кристаллов испытывают заметные изменения. В частности, таким образом можно варьировать и нелинейно-оптические свойства. Оценив количественно степень отклонения структуры кристалла от centrosymmetricного состояния, и измеряя его квадратичную нелинейную восприимчивость (или вычисляя её на основе известных моделей), мы можем для ряда кристаллических составов проследить взаимосвязь этих

двух величин. Например, кристалл может иметь высокую степень инвариантности по отношению к операции инверсии (псевдосимметрию), в случае чего можно ожидать, что при небольшом увеличении асимметрии квадратичная нелинейная восприимчивость кристалла также будет возрастать.

4.2. Моделирование экспериментальной методики оценки квадратичной нелинейной восприимчивости на порошковых кристаллических образцах

Таким образом, в плане экспериментальной методики возникает задача измерения (оценки) нелинейно-оптических характеристик материалов, которая осложняется тем, что для многих материалов их получение в виде достаточно крупных монокристаллических образцов нуждается в разработке специальных методик и подборе условий роста. В этом случае для первичного исследования нелинейно-оптических характеристик их используют в виде порошков [30].

Одной из целей в рамках постановки такой методики является разработка модели, которая позволяла бы определить оптимальные характеристики порошка и уточнить параметры экспериментальной методики, при которых можно получить максимальную интенсивность второй гармоники при минимальных погрешностях измерений.

Для возбуждения второй гармоники можно применить импульсно-периодический твердотельный лазер с длиной волны излучения 1,064 мкм и энергией в импульсе порядка 5-10 мДж (при характерной длительности импульсов излучения около 15 нс мощность в импульсе получается порядка 0,5 МВт). Излучение лазера попадает на образец, в котором генерируется вторая гармоника, вторичное излучение от образца с помощью линзы собирается на входную щель монохроматора для спектрального анализа. Простейшая схема такого эксперимента представлена на рис. 4.1.

Очевидно, что необходима модель, которая бы позволяла оценивать интенсивность вторичной волны, возбуждаемой в порошковом образце, с учётом параметров исследуемого материала и параметров зёрен в порошке. И наоборот, она должна давать возможность оценить эффективное значение нелинейной восприимчивости второго порядка при наличии экспериментальных данных об интенсивности вторичного излучения и о параметрах порошка. Также необходимо, чтобы данная модель позволяла определить оптимальные характеристики порошка и самой установки, при которых наблюдаемый эффект генерации второй гармоники был бы максимален при минимуме погрешностей.

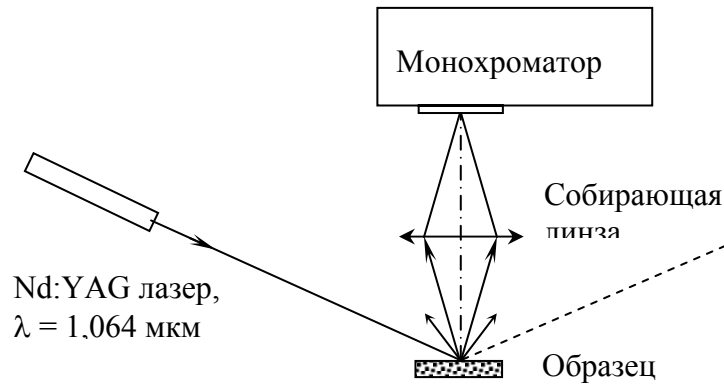


Рис. 4.1. Упрощенная схема эксперимента по возбуждению второй гармоники на кристаллическом порошке

При анализе модели примем за основу выражение, определяющее коэффициент трансформации первичной волны во вторичную на плоскопараллельной пластине:

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}} = \frac{2 \cdot \mu_0^{\frac{3}{2}} \cdot \varepsilon_0^{\frac{1}{2}} \cdot \omega^2 \cdot \langle (d_{2\omega})^2 \rangle \cdot l^2}{n^3} \cdot \frac{P_{\omega}}{S} \frac{\sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right)}{\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right)^2}, \quad (4.7)$$

где n – средний показатель преломления кристалла на исходной (n_{ω}) и удвоенной ($n_{2\omega}$) частотах; $d_{2\omega}$ – эффективное значение нелинейной восприимчивости второго порядка; $P_{2\omega}$ и P_{ω} – мощности вторичной и исходной волны соответственно; μ_0 и ε_0 – магнитная и электрическая постоянные; ω – частота исходного излучения; S и l – площадь светового пучка и толщина пластинки соответственно; $\Delta k = \frac{2\omega}{c}(n_{\omega} - n_{2\omega})$.

Для моделирования примем следующие исходные допущения. Будем считать каждое зерно кристаллического порошка кубиком, ребро которого равно l и является случайной величиной с некоторым приемлемым законом распределения. Коэффициент трансформации первичной волны во вторичную на каждом из таких кубиков примем равным коэффициенту трансформации на плоскопараллельной пластине. Представим расположение кубических зерен в порошке как систему, состоящую из нескольких квазислоёв (далее – просто слоёв), в каждом из которых существует разброс зерен по

размерам, волна внутри каждого слоя распространяется таким образом, что свет из одного зерна в другое не проходит, излучение лазера падает нормально к граням первого слоя. Примерное расположение зерен в порошке, принятое в модели, представлено на рис. 4.2.

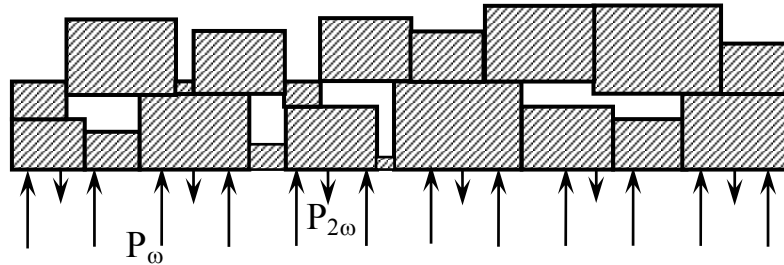


Рис. 4.2. Схема системы слоев с учетом распределения зерен по размерам. P_ω – мощность падающей волны, $P_{2\omega}$ – мощность волны с частотой 2ω , вышедшей (рассеянной) в направлении, противоположном направлению падающей волны. На рисунке представлено два слоя

Очевидно, что результаты моделирования существенно будут зависеть от того, обладает ли материал порошка направлениями фазового синхронизма или нет. Будем рассматривать случай, когда таких направлений в материале нет. В результате получаем выражение для коэффициента трансформации на всём порошке, засыпанном в кювету (без учета отражения на стеклах самой кюветы):

$$\frac{P_{2\omega}}{P_\omega} = \frac{4 \cdot \alpha \cdot \langle (d_{2\omega})^2 \rangle \cdot \rho_\omega}{\Delta k^2} \sum_{i=1}^N \left(\frac{\int_0^\infty I^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right) \cdot \beta(l) \cdot dl}{\int_0^\infty I^2 \cdot \beta(l) \cdot dl} \times \right. \\ \left. \times \left(\prod_{j=1}^i ((1 - R_{2\omega}^{j-1}) \cdot (1 - R_{2\omega}^j)) \right) (R_{2\omega}^i + (1 - R_{2\omega}^i) \cdot R_{2\omega}^i) \times \right. \\ \left. \times \left(\prod_{j=1}^i ((1 - R_\omega^{j-1}) \cdot (1 - R_\omega^j)) \right)^2 \right) \quad (4.8)$$

Здесь $\alpha = \frac{2 \cdot \mu_0^{\frac{3}{2}} \cdot \epsilon_0^{\frac{1}{2}} \cdot \omega^2}{n^3}$, $\rho_\omega = P_\omega/S$ – плотность мощности первичной

волны, N – количество зеренных слоев, $\beta(l)$ – функция плотности распределения вероятности размера зерна; например, можно считать её логарифмическим нормальным распределением (характеризуется двумя параметрами m и σ , математическим ожиданием

и среднеквадратичным отклонением соответственно для случайной величины натурального логарифма $\ln l$ размера зерна), R^j_ω – коэффициент рассеяния на задней поверхности слоя с индексом j волны с частотой ω ; R^j_ω – коэффициент рассеяния на передней поверхности слоя с индексом j волны с частотой ω ; $R^j_{2\omega}$ – коэффициент рассеяния на задней поверхности слоя с индексом j волны с частотой 2ω ; $R^j_{2\omega}$ – коэффициент рассеяния на передней поверхности слоя с индексом j волны с частотой 2ω . Коэффициенты R частично определяются коэффициентом отражения данного материала, но в большей степени – взаимным расположением зерен и их реальной формой, которая далека от кубической. Таким образом, данная модель позволяет исследовать зависимость коэффициента трансформации первичной волны во вторичную от нескольких параметров, определяющих, главным образом, характеристики порошка.

Графики зависимостей мощности вторичной волны от математического ожидания натурального логарифма размера зерна при различных значениях σ приведены на рис. 4.3 (для порошка кристаллического кварца).

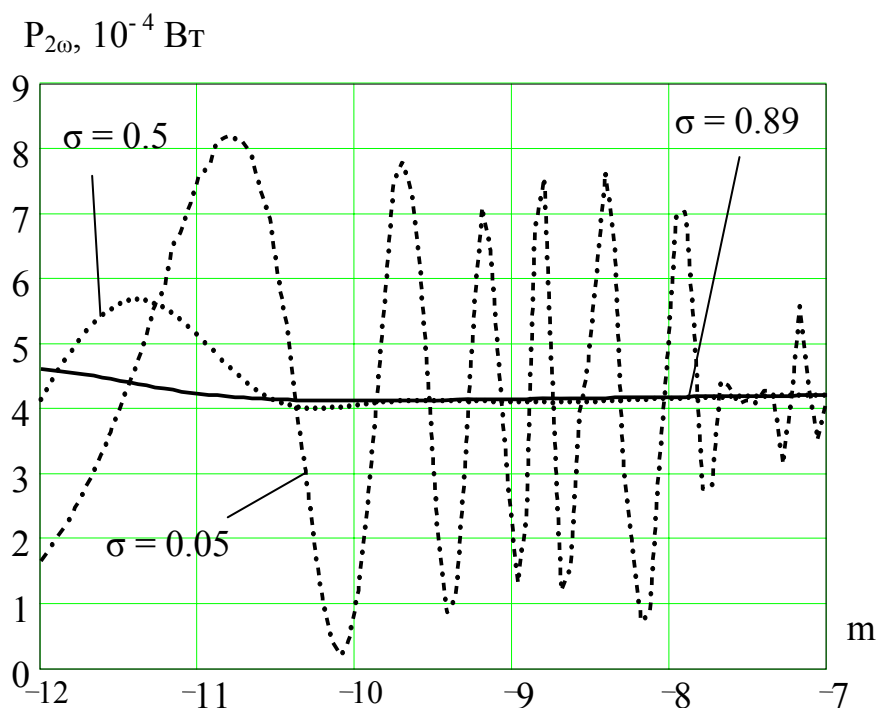


Рис. 4.3. Графики зависимостей мощности вторичной волны от математического ожидания m случайной величины натурального логарифма размера зерна $\ln l$ (l берётся относительно метра) при различных значениях среднеквадратичного отклонения σ для $\ln l$, $R = 0.5$, $N = 20$, материал порошка – кварц

При исследовании зависимости коэффициента трансформации первичной волны во вторичную от параметров разброса зерен по размерам, т.е. от параметров логарифмического нормального распределения, было установлено, что при достаточно большой дисперсии размеров зерен коэффициент трансформации слабо зависит от среднего размера зерен, т.к. дробь из выражения (4.8)
$$\frac{\int_0^{\infty} I^2 \cdot \sin^2\left(\frac{\Delta k \cdot l}{2}\right) \cdot \beta(l) \cdot dl}{\int_0^{\infty} I^2 \cdot \beta(l) \cdot dl} \rightarrow \frac{1}{2}$$
 при

увеличении среднеквадратичного отклонения σ случайной величины $\ln l$. Таким образом, для уменьшения погрешностей, связанных с зависимостью мощности вторичной волны от параметров распределения, при генерации второй гармоники на порошке последний должен иметь сравнительно большую дисперсию размеров зерен, при этом зависимость мощности вторичной волны от среднего размера зерен практически исчезает и конкретный вид распределения становится несущественным. Практически это означает, что порошок не нужно просеивать через сита, поскольку это в общем случае приведёт к уменьшению дисперсии размеров зёрен в образце.

Графики зависимостей мощности вторичной волны от коэффициента рассеяния R для разного числа зёренных слоёв приведены на рис. 4.4.

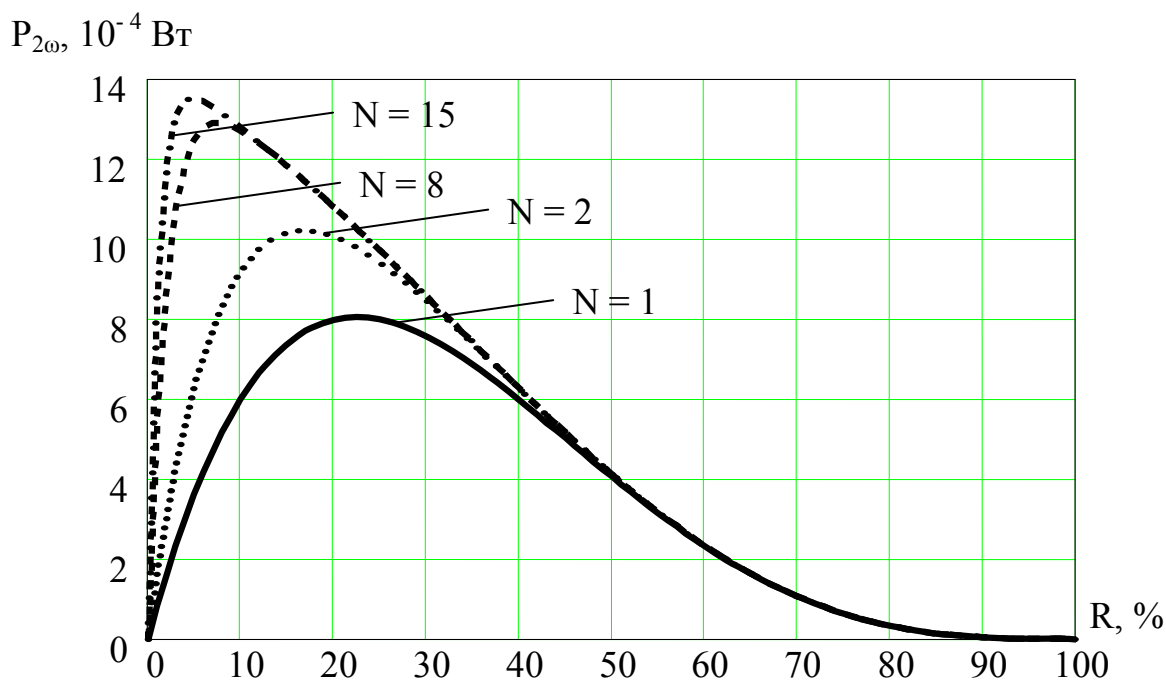


Рис. 4.4. Графики зависимостей мощности вторичной волны от коэффициента рассеяния R при разном количестве зеренных слоев N ($m = -9.25$; $\sigma = 0.71$)

На рис. 4.4 видно, что при любом числе слоёв зависимость мощности вторичной волны $P_{2\omega}$ (и коэффициента трансформации (4.8)) от R имеет максимум. При увеличении числа зёрненных слоёв (при фиксированном R) происходит насыщение мощности вторичной волны. Отсюда следует ещё один практический приём, позволяющий минимизировать погрешности измерений: необходимо брать кювету для порошка такой толщины, которая соответствует, как минимум, 15–20 зёрненным слоям (при среднем размере зёрен 0.1 мм толщина кюветы будет равна 1.5–2 мм).

Таким образом, в эксперименте по измерению мощности вторичной волны предпочтительнее использовать порошок, обладающий сравнительно большой дисперсией размеров зерен, при этом средний размер зерен и толщина кюветы должны подбираться так, чтобы в кювете поместилось, как минимум, 15–20 слоев зерен.

4.3. Описание экспериментальной методики оценки квадратичной нелинейной восприимчивости на порошковых кристаллических образцах

Экспериментальное исследование возбуждения второй гармоники проводится на порошковых образцах, схема установки показана на рис. 4.5 ниже. Для возбуждения второй гармоники применяется импульсно-периодический YAG:Nd лазер 2PSL-105/5QEM с длиной волны первичного излучения 1.064 мкм, характерной длительностью импульсов излучения 15 нс, энергией в импульсе около 5 мДж и частотой повторения импульсов $\nu = 23$ Гц. Излучение лазера пропускается через светофильтр КС-18, отсекающий видимое излучение (≈ 700 нм), создаваемое лампой накачки лазера, и попадает на кювету с исследуемым образцом. Образец приготавливается в виде порошка со средним размером зерен около 5 мкм, засыпанного между двумя покровными стеклами. Толщина покровных стеклянных пластинок – 0.17 мм, расстояние между ними – 1.5 мм. Во всех измерениях опорным образцом служит аналогичный порошок кристалла дигидрофосфата калия (KDP), засыпанный в точно такую же отдельную кювету.

Вторичное излучение от образца с помощью линзы с фокусным расстоянием $f = 94$ мм собирается в симметричной геометрии $2f/2f$ на входной щели решеточного монохроматора SP-150 (Acton Research Co.) для спектрального анализа. Измерение спектра вторичного излучения, возбуждаемого в образце, проводится в спектральном диапазоне 530–536 нм на дифракционной решётке 600 штр./мм с максимумом отражательной способности около 500 нм. Шаг сканирования – 0.005 нм, ширина щелей монохроматора SP-150 – 5 - 100 мкм.

Для измерения сигнала в спектре вторичного излучения используется ФЭУ R-928 (Hamamatsu). Часть первичного излучения направляется через светофильтр КС-19 в монохроматор SP-558 (Acton Research Co.), настроенный на длину волны 1.064 мкм, и измеряется ИК-детектором (например, InGaAs). Оба сигнала с ФЭУ R-928 и ИК-детектора измеряются по схеме синхронного детектирования на двух усилителях SR-810 (Stanford Research Systems). Опорный сигнал на частоте $\nu = 23$ Гц по параллельному каналу поступает на синхронные усилители от блока питания YAG:Nd лазера. Данная схема позволяет в процессе сканирования спектра второй гармоники отслеживать и учитывать временную зависимость средней мощности первичного излучения.

Таким образом, измеряется сигнал, идущий от образца (вторичный сигнал, соответствующий второй оптической гармонике на длине волны 0.532 мкм), и первичный сигнал от лазера, характеризующий интенсивность первичного светового пучка. Поскольку интенсивность второй гармоники существенно зависит от интенсивности первичного излучения (квадратично), то такой метод позволяет снизить погрешности, возникающие вследствие колебаний со временем интенсивности первичного пучка. Сканирование временной зависимости интенсивности первичного сигнала происходит синхронно со сканированием спектральной зависимости интенсивности второй гармоники.

Для оценки нелинейной восприимчивости второго порядка используется приближённое выражение:

$$\frac{P_{2\omega}}{P_{\omega}^2} = \chi_{2\omega}^2 \cdot K, \quad (4.9)$$

где $P_{2\omega}$ - интенсивность вторичного излучения, P_{ω}^2 - квадрат интенсивности первичного излучения, $\chi_{2\omega}^2$ - нелинейная восприимчивость второго порядка кристалла, K - величина, определяемая экспериментальной методикой и свойствами кристалла (порошка). Величину K при измерениях всех образцов в одинаковых условиях мы можем считать константой.

Спектральная зависимость вторичного излучения в каждом случае нормируется на квадрат соответствующей временной зависимости интенсивности первичного излучения. Значения $\chi_{2\omega}^2$ оцениваются (в условных единицах) как площади под соответствующими нормированными спектральными зависимостями. На каждом образце измерение второй гармоники проводится три раза, определяется среднее значение $\chi_{2\omega}^2$, а его погрешность

оценивается как произведение среднеквадратического отклонения на соответствующий коэффициент Стьюдента. Относительные значения $\chi_{2\omega}$ для исследуемых кристаллов вычисляются по отношению к экспериментальному эффективному значению $\chi_{2\omega}$ для порошка кристалла KDP. Коэффициент α в (4.9) полагается примерно одинаковым для разных материалов и в расчётах не учитывается.

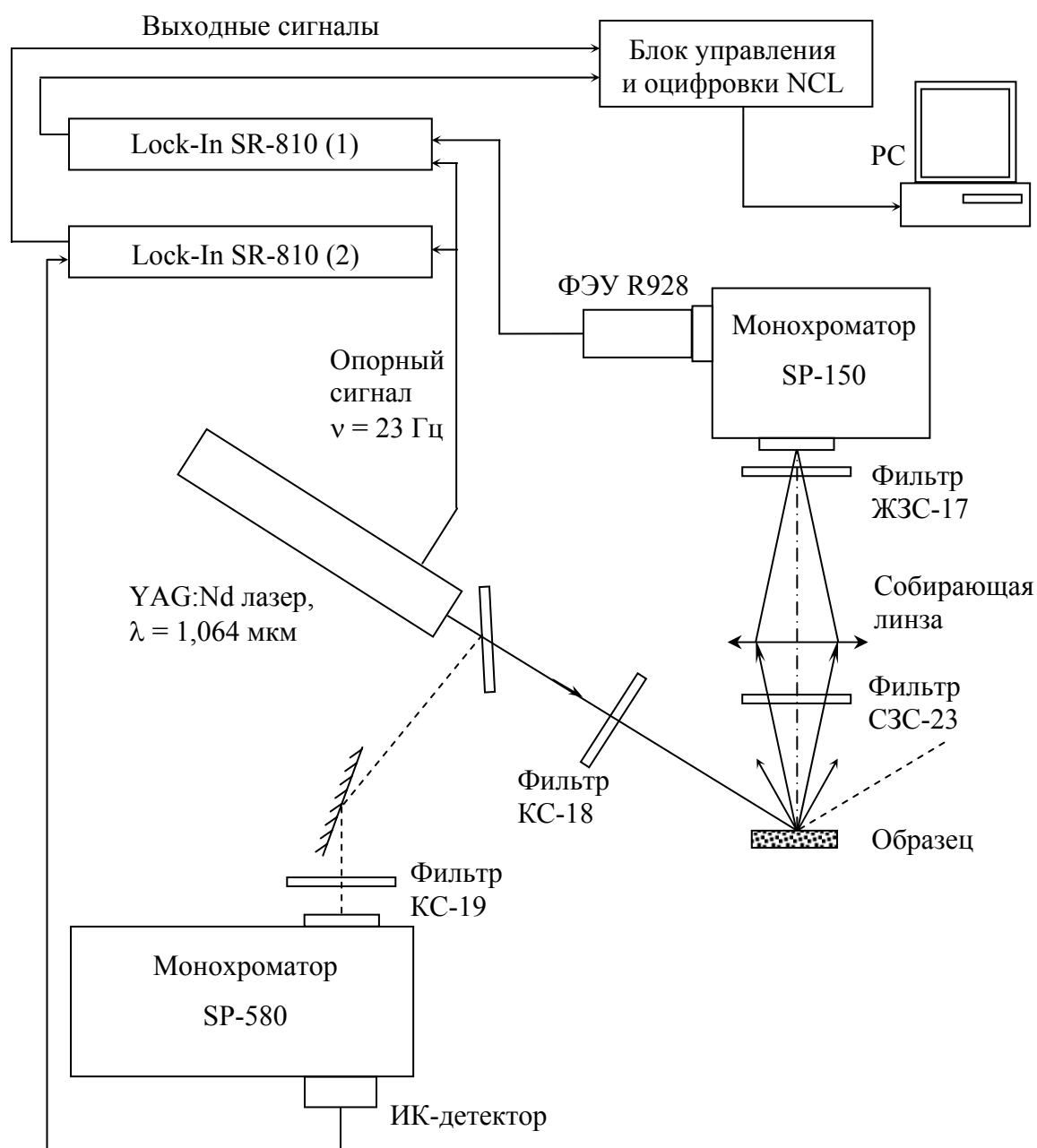


Рис. 4.5. Принципиальная схема установки для измерения интенсивности второй гармоники в порошковых кристаллических образцах

Образцы для исследования возбуждения второй гармоники приготавливаются в виде порошков с характерным размером зёрен около 5 мкм. Порошковый образец исследуемых кристаллических материалов приготавливается с учётом рекомендаций, приведённых выше. Для приготовления порошка используются чистые фарфоровые ступка и пестик. Образец в виде одного или нескольких кусочков кристаллического материала помещается в ступку и перетирается в порошок с помощью пестика. Перед каждым измерением порошок засыпается в кювету, которая затем закрепляется на предметном столике установки.

При обработке результатов находится отношение интенсивности вторичного сигнала к квадрату интенсивности первичного сигнала для каждой длины волны и суммируется по всему отрезку сканирования:

$$K \cdot \chi_{2\omega}^2 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda)}{I_{\omega}^2(\lambda)}. \quad (4.10)$$

Измерения производятся на исследуемых кристаллах и на опорном образце, роль которого выполняет кристалл с хорошо изученными нелинейно-оптическими свойствами. В таком случае получаем:

$$\chi_{2\omega}^{(2)} = \chi_{2\omega}^{(1)} \sqrt{\frac{A_2}{A_1}}, \quad (4.11)$$

где

$$A_1 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda)}{I_{\omega}^2(\lambda)} \quad \text{для опорного образца}, \quad (4.12)$$

$$A_2 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda)}{I_{\omega}^2(\lambda)} \quad \text{для исследуемого образца}. \quad (4.13)$$

Принимая величину $\chi_{2\omega}^{(1)}$ за единицу, мы находим оценку нелинейной восприимчивости второго порядка для исследуемого образца относительно опорного, то есть искомое значение нелинейной восприимчивости находим как отношение $\chi_{2\omega}^{(2)}$ к $\chi_{2\omega}^{(1)}$.

Для краткости можно обозначать это отношение как $\chi_{2\omega}$. Несмотря на то, что мы не получаем абсолютных значений, тот факт, что данные обо всех кристаллах вариационного ряда рассчитываются относительно одного опорного образца, дает нам возможность сравнивать полученные для них результаты.

Типичные экспериментальные зависимости показаны на рис. 4.6.

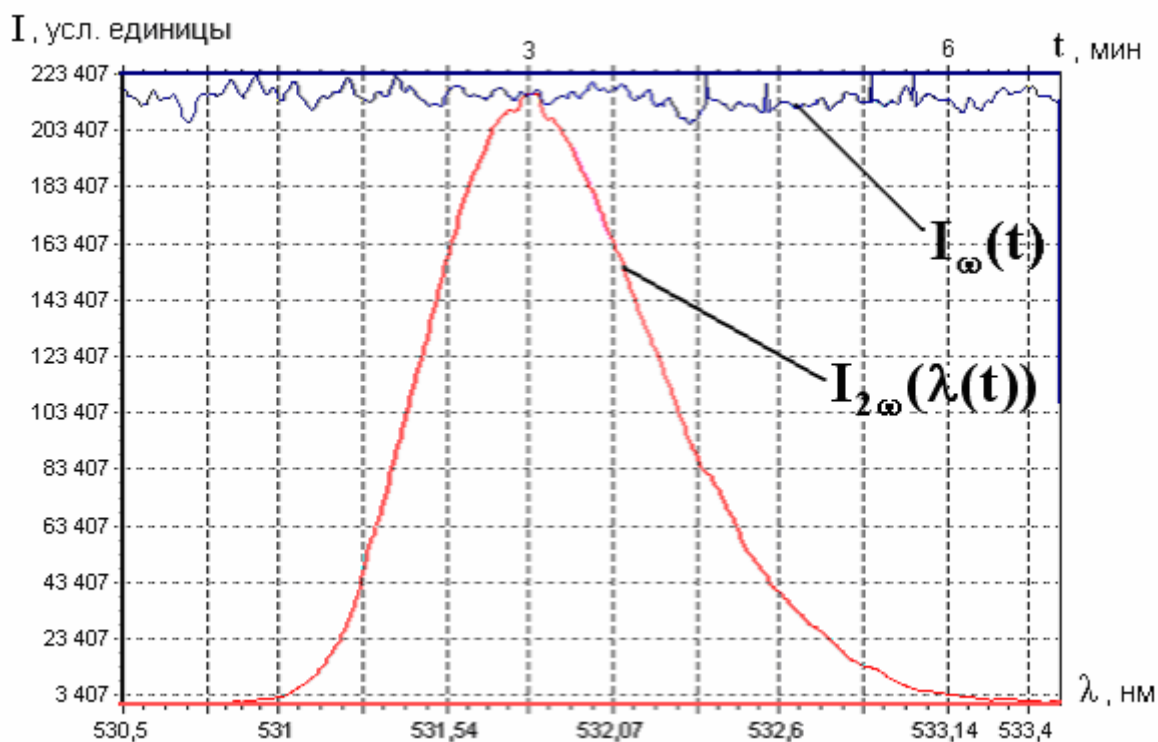


Рис. 4.6. Типичные графики зависимости интенсивности первичного излучения от времени и интенсивности вторичного сигнала от длины волны:

$I_{\omega}(t)$ - временная зависимость интенсивности первичного излучения,

$I_{2\omega}(\lambda(t))$ - спектр вторичного излучения (второй гармоники)

В качестве величины, которая характеризовала бы интенсивность второй гармоники каждого образца, используется площадь под кривой $I_{2\omega}(\lambda(t))$ с учётом временной зависимости $I_{\omega}(t)$ (выражение (4.10)).

В принципе есть два пути расчёта величины $(K \cdot \chi_{2\omega}^2)$. Во-первых, можно найти сначала интеграл от функции $I_{\omega}(t)$ на рабочем спектральном отрезке, затем проинтегрировать функцию $I_{2\omega}(\lambda(t))$ на аналогичном промежутке и определить отношение интеграла от $I_{2\omega}(\lambda(t))$ к квадрату интеграла от $I_{\omega}(t)$. Во-вторых, имеется тот вариант, который описан выше в выражении (4.10). Выбор второго варианта обработки данных основан на том, что зависимость между интенсивностью первичного пучка и интенсивностью вторичного излучения имеет нелинейный характер. То есть, изменения интенсивности второй гармоники, которые будут происходить вследствие колебаний интенсивности первичного лазерного излучения, будут неодинаковы на всём рабочем отрезке длин волн.

В виду того, что интенсивность вторичного сигнала при измерении некоторых образцов может быть намного выше, чем интенсивность второй гармоники при измерении опорного образца, спектры второй гармоники для данных образцов должны сканироваться с меньшим усилением вторичного сигнала. Поэтому при расчёте оценки нелинейной восприимчивости второго порядка, необходимо учитывать разницу в степенях усиления вторичных сигналов от исследуемых образцов и опорного образца. С учётом разных настроек соответствующего синхронного усилителя выражения (4.12) и (4.13) приобретут вид:

$$A_1 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{I_{2\omega}(\lambda(t))}{I_{\omega}^2(t)} \text{ для опорного образца,} \quad (4.14)$$

$$A_2 = \sum_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} \frac{k \cdot I_{2\omega}(\lambda(t))}{I_{\omega}^2(t)} \text{ для исследуемого образца,} \quad (4.15)$$

$$k = \frac{C_1}{C_2}, \quad (4.16)$$

где C_1 - значение рабочей шкалы усилителя при измерении опорного образца, C_2 - значение рабочей шкалы усилителя при измерении исследуемого образца.

На рис. 4.7 показаны типичные спектры вторичного излучения (второй гармоники), снятые последовательно в одном эксперименте от одного порошкового образца.

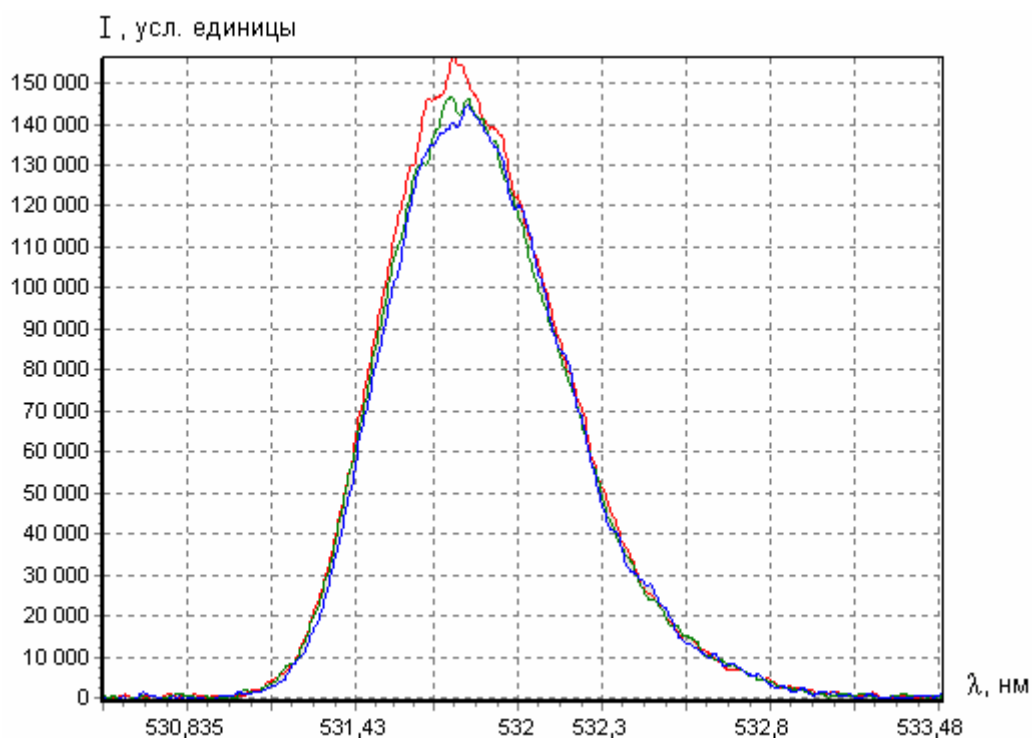


Рис. 4.7. Исходные графики зависимости интенсивности вторичного излучения от длины волны, полученные сканированием спектра трижды на одном образце

Графики, представленные на рисунке 4.7, хорошо иллюстрируют то, что измерения происходят с достаточно высокой точностью. Однако полностью не удастся избежать расхождений, связанных с погрешностями, в интенсивности второй гармоники при многократном последовательном сканировании.

Одним из источников погрешностей является использование в эксперименте порошковой формы исследуемого кристалла. Как уже говорилось ранее, порошок приготавливается при помощи ступки и пестика путём механического воздействия (перетирания). Во время приготовления образца поверхность зёрен может искажаться, в связи с этим может измениться симметрия приповерхностного объёма. В кювету засыпается порошок с достаточно мелкими зёрнами, поэтому доля поверхностного объёма может составлять большую часть от общего объёма образца в кювете. Нельзя исключать вероятности того, что искаженный приповерхностный объём может внести некоторый вклад в интенсивность второй гармоники. Кроме того, сам факт того, что в эксперименте

используется порошковый образец, только приблизительно соответствует тем формулам, которые мы используем как основу для обработки результатов.

Коэффициент K в выражении (4.10) зависит от многих факторов, одним из которых является геометрия экспериментальной установки. При расчёте результатов мы считаем, что его значение одинаково для всех образцов. Однако в ходе эксперимента геометрия установки может пусть и незначительно, но изменяться со временем, что тоже вносит дополнительную погрешность в измерения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 //Applied Optics / January 1966, Vol. 5, No. 1, pp. 81-85.
- 2 М.М. Гуревич. Фотометрия (теория, методы и приборы). 2-е изд., Л.: Энергоатомиздат, 1983.
- 3 В.В. Лебедева. Техника оптической спектроскопии, изд-во МГУ, 1977.
- 4 Шарупич Л.С. Оптоэлектроника: учебник для техникумов / Шарупич Л.С., Тугов Н.М.// М.: Энергоатомиздат, 1984.
- 5 Гетероструктуры с квантовыми точками: получение свойства лазеры Обзор. Н.Н. Леденцов, В.М. Устинов, В.А. Щукин. ФТП, 1998, Т. 32, С. 385.
- 6 Б.А. Андреев. Инфракрасная спектроскопия электрически активных примесей в кремнии и германии. Дисс. на соиск. уч. ст. докт. ф.-м. н., Нижний Новгород, 2004.
- 7 Electric field dependence of optical absorption near the band gap of quantum-well structures / D.A.B. Miller, D.S. Chemla, T.S. Damen et al. // Phys. Rev. B – 1985 – Vol. 32 – P. 1043.
- 8 Charged Excitons in Self-Assembled Semiconductor Quantum Dots / R. J. Warburton, C. S. Du`rr, K. Karrai et al. // Phys Rev. Lett. – 1997 – Vol. 79 – P. 5282.
- 9 Kronik L. Surface photovoltage phenomena: theory, experiment, and applications / L. Kronik, Y. Shapira // Surface Science Reports – 1999 – Vol. 37 – P. 1.
- 10 Tuning the energy spectrum of the InAs/GaAs quantum dots structures by varying the thickness and composition of a thin double GaAs/InGaAs cladding layer/ I.A. Karpovich, B.N. Zvonkov, N.V. Baidus et al. // “Trends in Nanotechnology Research”, ed. by E.V. Dirote – N.Y. USA: Nova Science Publishers Inc., 2004 – P. 173-208.
- 11 Зенгуил Э. Физика поверхности / Э. Зенгуил // М: Мир, 1990 – 536 с.
- 12 Гуревич Ю.Я. Фотоэлектрохимия полупроводников / Ю.Я. Гуревич, Ю.В. Плесков // М. Наука, 1983 – 312 с.
- 13 Влияние электрохимической модификации тонкого покровного слоя Ga(In)As на энергетический спектр квантовых точек InAs/GaAs / И.А. Карпович, А.В. Здравейцев, С.В. Тихов и др. // ФТП – 2005. – Т. 39. – С. 45.
- 14 Образование дефектов в GaAs и Si при осаждении Pd на поверхность / И.А.Карпович, С.В.Тихов, Е.Л.Шоболов и др. // ФТП – 2006 – Т. 40 – С. 319.
- 15 Linear and nonlinear optical properties of semiconductors quantum wells / S. Schmitt-Rink, D.S. Chemla, D.A.B. Miller et al. // Adv. Phys. – 1989 – Vol. 38 – P. 89.

-
- 16 Фотоэлектрическая спектроскопия гетероструктур с квантовыми точками InAs/GaAs в системе полупроводник/электролит / И.А. Карпович, А.П. Горшков, С.Б. Левичев и др. // ФТП – 2001. – Т. 35 – С. 564.
- 17 Влияние электрического поля на фотоэлектрические спектры квантово-размерных гетеронаноструктур GaAs/In(Ga)As, выращенных газовой фазой МОС-гидридной эпитаксией / Горшков А.П. // Дисс. канд. ф.-м. н., 01.04.10 - физика полупроводников, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, 2006.
- 18 Inverted Electron-Hole Alignment in InAs-GaAs Self-Assembled Quantum Dots / P.W. Fry, I.E. Itskevich, D.J. Mowbray et al. // Phys. Rev. Lett. – 2000 – Vol. 84 – P. 733.
- 19 Иванов Н.Ю. Моделирование возбуждения второй гармоники на порошковом образце нелинейно-оптического материала /Иванов Н.Ю., Марычев М.О. //Сборник «Структура и свойства твёрдых тел». Вып.9. изд-во ННГУ, Н. Новгород. 2005. С. 74-80.
- 20 Иванов Н.Ю. Исследование связи нелинейной восприимчивости второго порядка соединений классов ниобата стронция-бария и титанилфосфата калия со степенью псевдоинверсии их кристаллических структур / Иванов Н.Ю., Марычев М.О., Иванов В.А. //Сборник «Структура и свойства твердых тел». Вып.9. изд-во ННГУ, Н.Новгород. 2005. С. 81-86.
- 21 Иванов В.А. О нелинейно-оптических свойствах кристаллов и псевдосимметрии / Иванов В.А., Бурдов В.А., Иванов Н.Ю., Марычев М.О., Чупрунов Е.В. //Материалы V Международной научно-технической конференции «Электроника и информатика - 2005», Зеленоград, 23-25 ноября 2005 г., Часть 1, М.: МИЭТ. 2005. С. 251.
- 22 Е.В. Алексеев Кристаллическая структура и некоторые нелинейные оптические свойства соединения $K_2UO_2(SO_4)_2 \cdot 2H_2O$ при температуре 293 К /Е.В. Алексеев, Е.В. Сулейманов, Е.В. Чупрунов, М.О. Марычев, В.А. Иванов, Г.К. Фукин //Кристаллография. - 2006. - Т.51, №1. - С.36-40. Пер. на англ. //Crystallography Reports. - 2006. V.51, No.1. - P.29-33.
- 23 В.А. Иванов О зависимости интенсивности второй гармоники, возбуждаемой в нелинейно-оптическом кристалле, от его структурных и симметричных особенностей / В.А. Иванов, В.А. Бурдов, Н.Ю. Иванов, М.О. Марычев, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов //IV Национальная кристаллохимическая конференция. Черноголовка. 26-30 июня 2006 г. Сб. тезисов докладов. доклад С4-13. С.288-289.
- 24 В.А. Иванов Интенсивность второй гармоники в кристаллах ниобата стронция-бария и титанилфосфата калия и их симметричные особенности / В.А. Иванов, М.О. Марычев,

Е.В. Чупрунов //Тезисы докладов конференции «Структура и свойства твёрдых тел», 30-31 октября 2006 г., Нижний Новгород. – С.25-27.

25 В.А. Иванов Псевдосимметрия структурных фрагментов и её использование для анализа физических свойств кристаллов /В.А. Иванов, Н.Ю. Иванов, Н.В. Сомов, М.О. Марычев, Е.В. Чупрунов //Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского. Серия Физика твёрдого тела. Выпуск 1(9). XXIV научные чтения им. акад. Н.В. Белова. 19-20 декабря 2005 г. – Нижний Новгород: Изд-во ННГУ, 2006. – С.89-94.

26 В.А. Иванов Влияние структурных и симметричных особенностей кристаллов ниобата стронция-бария с различным соотношением долей Sr и Ba в структуре на интенсивность возбуждаемой в них второй гармоники /В.А. Иванов, В.А. Бурдов, Н.Ю. Иванов, М.О. Марычев, Д.Н. Титаев, М.А. Фаддеев, Е.В. Чупрунов // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, 2007, № 2, С. 49-53.

27 Иванов В.А. Структурная обусловленность квадратичной нелинейной восприимчивости кристаллов $Sr_{1-x}Ba_xNb_2O_6$ /Иванов В.А., Черная Т.С., Марычев М.О., Иванов Н.Ю., Фаддеев М.А., Чупрунов Е.В., Ивлева Л.И., Симонов В.И //Сб. тез. докл. VI Национальной конференции по применению рентгеновского, синхротронного излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов (РСНЭ-2007), 12-17 ноября 2007 г., Москва, Институт кристаллографии РАН, М.: Изд-во ИК РАН, С.45.

28 Чупрунов Е.В., Солдатов Е.А., Тархова Т.Н. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 3. С. 759.

29 E.V. Chuprunov. Fedorov Pseudosymmetry of Crystals: Review // Crystallography Reports, Vol. 52, No.1, 2007. p. 1.

30 Kurtz S.K. and Perry T.T. // J. Appl. Phys. July 1968. V. 39. № 8. P. 3798.