

Larghezza intrinseca dei picchi di fotoluminescenza, eccitoni, ricombinazioni non radiative.

Effetto sullo spettro del GaAs dei difetti e disordine nel reticolo cristallino.

Disordine e difetti possono introdurre stati nella gap, questi stati, soprattutto quelli collegati al disordine, spesso hanno una densità che dipende esponenzialmente dall'energia (per esempio per la parte vicino alla banda di conduzione la densità di stati introdotti dal disordine ha il massimo al fondo della banda e decade rapidamente nella gap). Questa dipendenza dà luogo a dipendenze esponenziali della fotoluminescenza nella regione della gap di energia (a energie inferiori a quella della gap) dove in un cristallo perfetto non dovrebbe esserci emissione di fotoni (coda di Urbach) e allarga i picchi di fotoluminescenza sul lato delle basse energie.

Questo effetto può essere presente anche negli spettri dei pozzi quantici.

Nel GaAs gli stati dei donatori sono circa 5 meV sotto il minimo della banda di conduzione e quelli degli accettori circa 20 meV sopra il massimo della banda di valenza. Transizioni tra banda di conduzione e stati di accettori, tra stati dei donatori e banda di valenza, e tra donatori e accettori avvengono a energie inferiori a quella della gap.

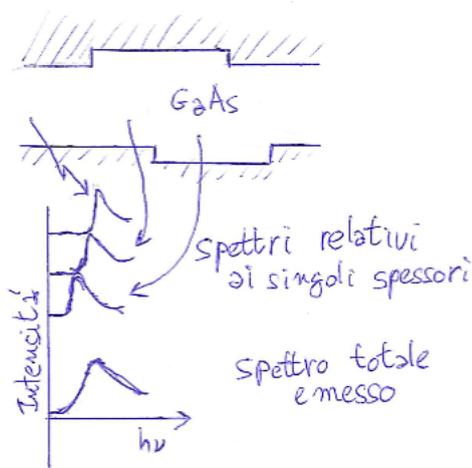
Effetto delle fluttuazioni di spessore sugli spettri dei quantum well

La larghezza dei pozzi quantici d indicata da chi li ha cresciuti viene data con un'incertezza relativa circa il 10%. In realtà la differenza tra larghezza indicata e quella reale può essere anche maggiore. Per esempio un pozzo nominalmente da 10 nm potrebbe avere una d vera di 12 nm.

Questo valore d (per esempio 12 nm) è solo un valore medio. L'interfaccia tra GaAs e AlGaAs ha una corrugazione di non meno dell'altezza di uno scalino pari alla distanza minima tra piani atomici nella direzione di crescita del cristallo (nel caso dei campioni usati in laboratorio, cresciuti nella direzione [001], tale scalino è alto 2.8 Å), questo vuol dire che lo spessore dei pozzi quantici può variare casualmente da punto a punto sul campione di diversi decimi di nm intorno al valor medio d .

Poiché la larghezza d dei pozzi quantici determina l'energia dei livelli elettronici nelle strutture l'indeterminazione su d porta a un'indeterminazione sull'energia dei livelli. Questa indeterminazione porta a un allargamento dello spettro misurato perché nella regione eccitata dal laser sono presenti regioni di diverso spessore del pozzo quantico, ognuna emette uno spettro a energia diversa, e quello che misuro è la somma degli spettri delle varie regioni, ovviamente più largo di quello emesso da una singola regione.

Stimare l'allargamento indotto dalle fluttuazioni dello spessore assumendo per esempio una deviazione standard di d di 0.5 nm.



Lo schizzo accanto mostra schematicamente le fluttuazioni di larghezza di una buca quantica causate da scalini di altezza di un parametro reticolare, gli spettri che ciascuno spessore produrrebbe e lo spettro misurato se vengono contemporaneamente eccitate regioni di diversa larghezza.

Effetti eccitonici.

Lo spettro di fotoluminescenza discusso a lezione è stato calcolato assumendo che quando un elettrone viene eccitato da uno stato in banda di valenza a uno stato in banda di conduzione tutti gli (altri) stati elettronici rimangano invariati e sempre delocalizzati su tutto il cristallo. Questa è solo un'approssimazione. In realtà se un elettrone cambia stato cambia la sua distribuzione di carica e di conseguenza, a causa della repulsione elettrone-elettrone, cambia anche quella di tutti gli altri. Quindi cambiano gli stati di tutti gli altri elettroni, e questo ha effetto sulle energie di eccitazione. Questi effetti vanno oltre l'approssimazione a elettroni indipendenti usata per calcolare le bande di energia.

Una maniera approssimata per trattare cosa succede quando un elettrone viene eccitato da banda di conduzione a banda di valenza è quello di considerare che lo stato lasciato vuoto in valenza equivale a una banda di valenza piena più una carica positiva in uno stato identico a quello lasciato vuoto dall'elettrone (concetto di lacuna).

Questa carica positiva in banda di valenza interagisce con la carica negativa l'elettrone promosso in banda di conduzione. Per capire cosa produce questa interazione posso provare a usare la envelope function approximation e l'approssimazione della massa efficace. Il potenziale extra che considero è quello Coulombiano attrattivo tra elettrone e lacuna schermato con la costante dielettrica relativa del cristallo in cui mi trovo ($-e^2/(4\pi\epsilon_0\epsilon_r r)$). (per fare questo assumo che le funzioni d'onda dell'elettrone e della lacuna abbiano un'estensione molto maggiore di quella di una cella elementare del mio cristallo, vedremo dopo se l'assunzione è sensata). L'hamiltoniana è simile a quella di un atomo di H, ma con una massa ridotta che deriva dalle masse efficaci dell'elettrone in banda di conduzione e della lacuna in banda di valenza, e con il potenziale elettrostatico schermato da ϵ_r .

Questo sistema idrogenoide ha stati legati (corrispondenti agli stati legati dell'atomo di idrogeno) e un continuo di stati non legati, corrispondenti agli stati non legati dell'H ionizzato. Il continuo degli stati non legati, quello in cui elettrone e lacuna sono delocalizzati su tutto il cristallo, corrisponde a quello descritto dal modello a bande (elettroni indipendenti) con un elettrone in uno

stato delocalizzato della banda di conduzione e la lacuna in uno stato delocalizzato della banda di valenza.

Gli stati legati elettrone-lacuna hanno un'energia di eccitazione (energia necessaria per essere creati) inferiore a quella del minimo del continuo degli stati delocalizzati (ovviamente come nel caso dell'atomo di H dove gli stati legati hanno un'energia inferiore a quelli del continuo degli stati ionizzati). Tale minimo nei cristalli è il gap di energia tra banda di valenza e banda di conduzione.

Gli stati legati elettrone-lacuna sono chiamati stati eccitonici, o eccitoni (excitons).

L'energia di legame dello stato 1s dell'atomo di H è

$$Ry = \frac{m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 h^2} = \text{circa } 13.6 \text{ eV}$$

In un cristallo dove la massa ridotta relativa alla coppia elettrone nella banda di conduzione e lacuna nella banda di valenza è m^* e la costante dielettrica relativa

è ϵ_r l'energia di legame dell'eccitone diventa $Ry^* = \frac{m^* m_e e^4}{8 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 h^2}$

Nel GaAs ($\epsilon_r=12.9$, $m_e^*=0.063$) Ry^* si riduce a circa 4 meV

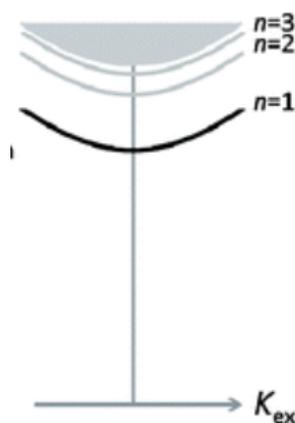
(Massa ridotta $\mu^* = 1/(1/m_1^* + 1/m_2^*)$)

e il raggio di Bohr dell'atomo di H $a_0 = 4\pi\epsilon_0 \hbar^2 / (m_e e^2)$

diventa un raggio di Bohr efficace $a_0^* = 4\pi\epsilon_0\epsilon_r \hbar^2 / ((m^*/m_e)m_e e^2)$

Nel GaAs a_0^* diventa circa 12 nm. Questo valore che caratterizza l'estensione spaziale dell'eccitone è molto maggiore del parametro reticolare e giustifica l'approssimazione di usare ϵ_r per valutare lo schermo e l'uso dell'approssimazione della funzione involuppo. Un eccitone esteso su una regione grande rispetto alla cella elementare si chiama eccitone di Wannier-Mott.

In conclusione negli spettri di fotoluminescenza e di assorbimento di un semiconduttore o isolante oltre al continuo delle transizioni da stati della banda di valenza agli stati della banda di conduzione, continuo che parte da un'energia minima pari al gap, trovo anche strutture a un'energia inferiore a quella della gap dovute alla ricombinazione da un eccitone (in luminescenza) o alla creazione di un eccitone (in assorbimento).



La figura mostra in ordinata le energie necessarie per creare un'eccitazione elettronica in un cristallo semiconduttore o isolante in funzione del k dell'eccitazione. Il continuo in alto è dovuto alle transizioni da stato di banda di valenza a stato di banda di conduzione (la minima energia di eccitazione del

continuo e' la gap del cristallo), le curve sottostanti rappresentano gli stati dell'eccitone con numero quantico principale n. Gli stati eccitonici causano la presenza di picchi aggiuntivi negli spettri di fotoluminescenza o di assorbimento di fotoni a energie appena sotto l'energia della gap.

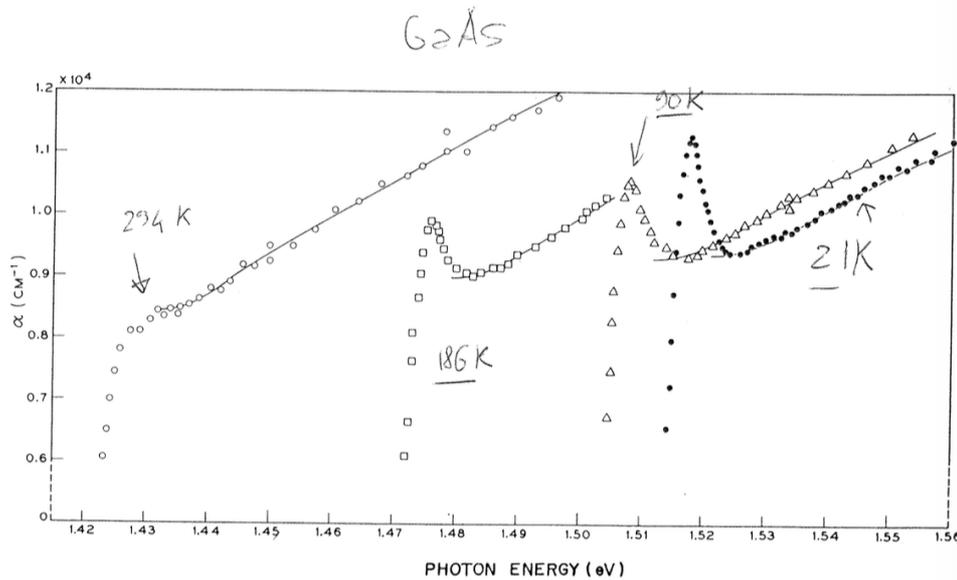


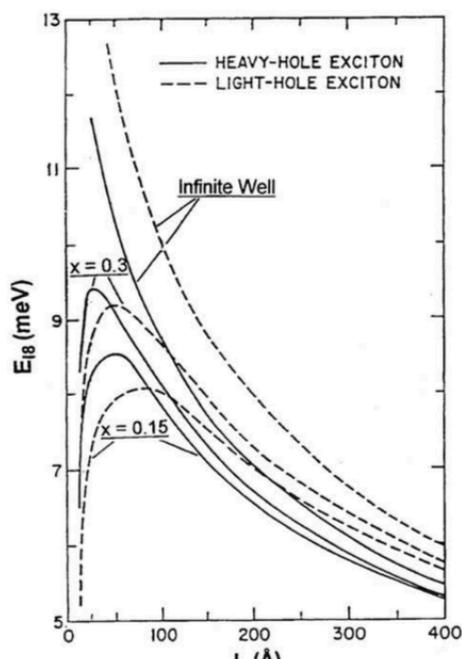
Fig. 3-24 Exciton absorption in GaAs; \circ 294°K, \square 186°K, \triangle 90°K, \bullet 21°K.¹²

¹²M. D. Sturge, *Phys. Rev.* 127, 768, (1962).

Spettro di assorbimento del GaAs a varie temperature, il picco che si vede soprattutto a basse temperature corrisponde alla creazione di stati eccitonici.

In un quantum well lo spessore d può essere anche minore del raggio di Bohr efficace a_0^* . Quando d diventa molto minore di a_0^* elettrone e lacuna possono muoversi solo in due dimensioni, non in tre. Si è nella situazione di atomo di H bidimensionale che ha energia di legame 4 volte superiore a quella dell' H tridimensionale.

Per d dell'ordine di 5-10 nm l'energia di legame dell'eccitone sale da 4 meV (caso tridimensionale) a circa 9-10 meV (situazione intermedia tra tridimensionale e bidimensionale).



La figura accanto mostra come varia l'energia di legame dello stato 1s dell'eccitone al variare della larghezza del pozzo quantico.

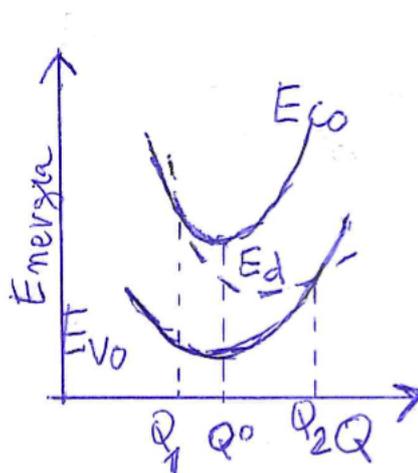
Ricombinazioni non radiative

Seguendo l'evoluzione degli spettri di fotoluminescenza in funzione della temperatura noterete un forte aumento dell'intensità totale di emissione al diminuire della temperatura. Ad esempio l'intensità di picco aumenta molto più di quanto la larghezza del picco diminuisce al diminuire della temperatura. In base a quanto detto a lezione questo non è atteso: a lezione abbiamo considerato solo transizioni tra banda di valenza e di conduzione associate all'assorbimento o emissione di fotoni, quindi per ogni fotone del laser assorbito nel processo di eccitazione ci deve essere un fotone emesso dal campione nel processo di diseccitazione. A potenza di laser eccitante costante l'intensità integrata dello spettro di fotoluminescenza non dipenderebbe quindi dalla temperatura del campione.

La spiegazione della riduzione del numero di fotoni emessi ad alte temperature è legata all'esistenza di processi di ricombinazione non radiativi (senza emissione di fotoni) fortemente dipendenti dalla temperatura.

Un possibile processo non radiativo è il seguente:

i fononi (vibrazioni del reticolo) deformano la cella elementare, assumiamo che la deformazione della cella sia descrivibile da una coordinata generalizzata Q . Le energie del minimo della banda di conduzione e del massimo della banda di valenza (curve continue nella figura riportata sotto) cambiano in funzione di Q . Impurezze o un difetti del cristallo possono introdurre stati elettronici nella gap, l'energia di tali stati (E_d) ha una dipendenza dalla coordinata generalizzata Q



diversa da quella degli stati delle bande, e può intersecare le curve di E_{c0} e E_{v0} nei punti Q_1 e Q_2 . A temperatura $T=0K$ la coordinata generalizzata vale Q_0 (posizione di equilibrio), a temperature diverse da $0 K$ Q fluttua attorno a Q_0 con ampiezza crescente con la temperatura. All'aumentare della temperatura diventa sempre più probabile che Q fluttuando raggiunga Q_1 e Q_2 . Quando questo succede un elettrone che era stato eccitato da un fotone nella banda di conduzione può trasferirsi da questa allo stato del difetto senza emettere fotoni in Q_1 e poi da questo alla banda di valenza in Q_2 .

L'elettrone raggiunge in questo modo lo stato di minima energia ricombinandosi con la lacuna senza che siano emessi fotoni. Questo processo di ricombinazione dipende molto fortemente dalla temperatura, può essere trascurabile alle temperature più basse e dominante ad alte temperature.

Stima in prima approssimazione della dipendenza dell'intensità dello spettro dalla temperatura in presenza di transizioni non radiative eccitate termicamente.

Sia G velocità di generazione di coppie elettrone-buca (e-h) (coppie generate nell'unità di tempo), uguale al flusso di fotoni incidente del laser.

Sia N numero di coppie elettrone-buca presenti nel campione, risultato dell'eccitazione dal laser e dei processi di diseccitazione (ricombinazione).

Sia $1/\tau$ probabilità di ricombinazione totale di coppie e-h nell'unità di tempo, allora $G=N/\tau$ (all'equilibrio numero di coppie generate = numero delle coppie che si ricombinano), $N=G \tau$

La probabilità di ricombinazione totale nell'unità di tempo è la somma della probabilità di ricombinazione radiativa $1/\tau_{\text{rad}}$ e di quella non radiativa $1/\tau_{\text{nrad}}$
 $1/\tau = (1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nrad}})$

il numero di fotoni emessi nell'unità di tempo N_p è dato da $N_p = N/\tau_{\text{rad}}$.

Quindi $N_p = G \tau / \tau_{\text{rad}} = G / (\tau_{\text{rad}} (1/\tau_{\text{rad}} + 1/\tau_{\text{nrad}})) = G / (1 + \tau_{\text{rad}}/\tau_{\text{nrad}})$

τ_{rad} non dipende dalla temperatura, mentre la probabilità di ricombinazione non radiativa $1/\tau_{\text{nrad}}$, se è dovuta ad un unico processo attivato termicamente (ad esempio un unico stato elettronico di difetto), va come $\exp(-\Delta E^*/k_B T)$. Allora numero di fotoni emesso nell'unità di tempo sarà

N_p proporzionale a $1/(1 + A \exp(-\Delta E^*/k_B T))$, con A costante.

In questa derivazione per semplicità si è assunto che ci sia un solo processo di ricombinazione non radiativa. Non è detto che questa approssimazione sia valida. Si può provare a fare un fit dei dati sperimentali dell'intensità di luminescenza in funzione della temperatura per fare una stima di ΔE^* .

Dipendenza dell'energia di gap dalla temperatura (formula empirica approssimata)

$$E_g = 1.519 - 5.405 \cdot 10^{-4} \cdot T^2 / (T + 204) \text{ (eV)}$$

dove T è la temperatura in K

La gap dipende dalla temperatura per due motivi principali:

1) al variare della temperatura, e quindi dell'ampiezza delle oscillazioni dei nuclei attorno ai minimi del potenziale che essi sentono, aumentano di importanza i termini non quadratici (anarmonici) di questo potenziale nucleonuclei, e questi provocano una variazione del parametro reticolare del solido (un cristallo con potenziale visto dai nuclei puramente armonico non si espande o contrae con la temperatura). La variazione del parametro reticolare provoca una variazione di tutte le bande, e quindi anche della gap.

2) all'aumentare della temperatura aumenta il numero medio di fononi per modo. I termini dell'hamiltoniana di tutto il cristallo che erano stati trascurati nell'approssimazione di Born-Oppenheimer danno un contributo che dipende dal numero di occupazione di questi modi (dal numero di fononi nel cristallo, dall'entità degli scostamenti dei nuclei dalle loro posizioni medie). All'aumentare della temperatura il contributo di questi termini aumenta e quindi le energie degli stati di una banda di elettroni cambia.

Rumore nell'intensità degli spettri.

La misura dell'intensità dello spettro a una determinata lunghezza d'onda è affetta da fluttuazioni, come potete vedere misurando più volte il segnale all'uscita del lock-in.

Questo rumore può avere varie cause:

1) rumore prodotto dal fototubo (corrente di buio "dark counts",....), altri fotoni che entrano nel fototubo non provenienti dal campione e che entrano dopo il monocromatore, rumore prodotto dall'alimentatore del fototubo, rumore interno del lock-in,....

Tutti questi rumori non dipendono dalla lunghezza d'onda della radiazione incidente nel fototubo o dalla sua intensità, producono quindi un rumore che è costante nello spettro (deviazioni standard delle misure circa costanti)

2) fluttuazioni nella potenza del laser che eccita il campione: se questa potenza varia del 10% anche l'intensità di ogni punto dello spettro ha variazioni relative dello stesso ordine di grandezza (deviazioni standard relative circa costanti). Anche vibrazioni del criostato o delle lenti producono rumori di questo tipo.

3) statistica del numero di fotoni che raggiungono il fototubo in un dato intervallo di tempo, con tutto il resto costante. Se i fotoni sono scorrelati questa statistica è Poissoniana, quindi la deviazione standard del numero di fotoni (proporzionale alla deviazione standard dell'intensità del segnale) va con la radice quadrata del numero di fotoni (proporzionale all'intensità del segnale)

Misurando come la deviazione standard delle misure di intensità di fotoluminescenza dipende dall'intensità si può cominciare a discriminare tra le varie cause. Se la distribuzione delle singole misure di intensità è gaussiana la deviazione standard σ_0 della deviazione standard σ delle misure a lunghezza d'onda fissata è approssimativamente data da $\sigma_0 = \sigma / \sqrt{2(N-1)}$ dove N è il numero di misure usato per calcolare la σ .

Rumore dopo il lock-in

Dipendenza della deviazione standard del segnale misurato all'uscita del lock-in dalla costante di tempo del lock-in

In un lock-in dopo il circuito che moltiplica il segnale per la sinusoide alla frequenza di riferimento c'è un circuito integratore (filtro passa-basso) con costante di tempo τ che potete scegliere voi. Questo filtro passa-basso non taglia il segnale originalmente alla frequenza di riferimento (che dopo la moltiplicazione compare alla frequenza zero) mentre taglia il rumore a frequenze originalmente diverse da quelle di riferimento, (che dopo la moltiplicazione compare a frequenze diverse da zero). Questo sistema (moltiplicatore più integratore) equivale quindi a un filtro in frequenza centrato alla frequenza di riferimento con una banda passante proporzionale all'inverso della costante di tempo τ , tipicamente la larghezza della banda passante a metà altezza è dell'ordine di $1/(4\tau)$.

Il rumore casuale in tensione trasmesso da un filtro passa banda è proporzionale alla radice quadrata della sua banda passante. Quindi il rumore in tensione

all'uscita del lock-in (deviazione standard del segnale misurato) è inversamente proporzionale alla radice quadrata del tempo d' integrazione.

Se la distribuzione delle singole misure di intensità a τ fissato è gaussiana la deviazione standard σ_s della deviazione standard σ delle misure a τ fissato è approssimativamente data da $\sigma_s = \sigma / \sqrt{2(N-1)}$ dove N è il numero di misure usato per calcolare la σ .

Su effetti eccitonici:

Spettro del GaAs non confinato, densità congiunta degli stati, se non si tengono conto degli effetti eccitonici, cresce a radice quadrata sopra l'energia di gap. Lo spettro di fotoluminescenza dovrebbe quindi essere dato da : $\sqrt{(h\nu - E_{\text{gap}})} \times \exp(-h\nu / (k_B T))$

Il massimo di questa funzione è $\frac{1}{2} k_B T$ sopra la gap.

Gli effetti eccitonici introducono stati circa 4 meV sotto la gap, e rendono approssimativamente lineare la densità congiunta di stati sopra la gap. Questo tende a spostare il massimo di fotoluminescenza in prossimità della gap.

Effetto sugli spettri della risoluzione finita del monocromatore

Consideriamo una riga stretta dello spettro di fotoluminescenza. Lo spettro misurato è approssimativamente la convoluzione dello spettro vero del campione con lo spettro misurato di una riga stretta come per esempio quella emessa dal laser.

Per provare a verificarlo conviene:

Prendere il picco più stretto osservato negli spettri di fotoluminescenza.

Misurarlo con passo in λ abbastanza minore della sua larghezza e della risoluzione stimata. (ad esempio in modo che ci siano almeno una decina di punti sperimentali sul picco) e con la fenditura usata per le misure fatte. Prendere lo spettro in una regione che parta almeno un trentina di angstrom prima del picco e finisca almeno una trentina di angstrom dopo il picco.

Ripetere la misura nelle stesse condizioni con fenditure abbastanza più strette (esempio 100 micron) e larghe esempio 300 e 500 micron rispetto a quelle usate (200 micron)

Tenendo il filtro taglia-visibile davanti al monocromatore e raccogliendo con la lente solo luce laser diffusa dal campione, non quella riflessa per attenuare fortemente l'intensità della luce laser che entra nel monocromatore, misurare lo spettro della riga laser con lo stesso passo in λ usato per lo spettro di luminescenza e con le stesse fenditure (100 500 micron) (attenzione che il segnale non superi quello massimo sopportabile dal fototubo).

Verificare che lo spettro non dipenda apprezzabilmente dalla larghezza della fenditura per quelle più strette, mentre cambia per quelle più larghe.

Assumere che lo spettro misurato con la fenditura più stretta sia una buona approssimazione di quello vero verificare se la convoluzione di questo spettro

con lo spettro del laser con fenditura 500 riproduce lo spettro misurato con fenditura 500.

Con Igor si può fare la convoluzione andando nel menù Analysis. Gli spettri devono avere lo stesso passo in lunghezza d'onda. Il risultato avrà un numero di punti pari alla somma dei numeri di punti dei due spettri. La scaling della wave col risultato si può fare ad esempio con "change wave scaling" del menù Data.