

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

ФИЗИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ КАФЕДРА ФИЗИКИ ПОЛУПРОВОДНИКОВ КАФЕДРА ФИЗИЧЕСКОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

ОПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛУПРОВОДНИКАХ

Задача спецпрактикума

Составители: профессор А.Э. Юнович физик Ф.А. Лукьянов

> Рецензент: доцент М.В.Чукичев

Методическая разработка

Москва 2007 г.

Основные оптические явления в веществе можно описать с помощью ряда параметров: <u>поглощение</u> света характеризуется коэффициентом поглощения <u>*a*</u>; <u>отражение</u> – коэффициентом отражения <u>*R*</u>; <u>преломление</u> – показателем преломления <u>*n*</u>. Зависимость этих параметров от энергии кванта $\hbar\omega$ или от длины волны излучения λ – спектры соответствующих параметров – дают главную информацию об энергетических спектрах и электронных переходах в полупроводниках.

Механизмы взаимодействия электромагнитного излучения с полупроводниками, определяющие оптические спектры, классифицируют следующим образом (**Рис. 1**).

Межзонное поглощение и отражение света с энергиями квантов, большими ширины запрещённой зоны, $\hbar \omega > E_g$ (**Рис. 1**). Эти явления обусловлены взаимодействием света с электронами внешних оболочек атомов, образующих кристалл. Наиболее интересной спектральной областью для исследования полупроводников является область энергий квантов, близкая к ширине запрещённой зоны, т.е. $\hbar \omega \cong E_g$ (**Рис. 1**). В этой области существенно взаимодействие света с электронами и дырками, энергии которых находятся вблизи краев запрещённой зоны, взаимодействие электронов и дырок между собой, с фононами и примесями в процессе поглощения, отражения и излучения света.



Поглощение и отражение света в сравнительно длинноволновой области (ħω<<E_g) может быть обусловлено взаимодействием со свободными носителями тока – электронами или дырками. Оптические переходы происходят между состояниями в одной из разрешённых энергетических зон.

Поглощение, зеркальное отражение и диффузное рассеяние света, обусловленное колебаниями решётки – фотон-фононное взаимодействие,

также имеет место в длинноволновой ИК-области (ħω<<E_g). Эти явления определяются энергетическим спектром фононов в кристаллах.

Поглощение, излучение и рассеяние света с участием примесей – наиболее важные явления в реальных полупроводниковых кристаллах, имеющих дефекты и примеси. Характерная область энергий квантов для этих явлений – меньше ширины запрещенной зоны, т.е. ħ $\omega < E_g$ (**Рис. 1**).

Оптические параметры

1.1. Комплексная диэлектрическая проницаемость и комплексный показатель преломления.

Распространение света в веществе описывает система уравнений Максвелла, которая в случае однородной, изотропной и проводящей среды приводит к волновому уравнению:

$$\nabla^2 \vec{E} = \frac{\varepsilon\mu}{c^2} \vec{E} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \vec{E} \qquad (1.1)$$

(Здесь уравнение записано в гауссовой системе единиц и обозначения таковы: \vec{E} - напряженность электрического поля в среде, ε – диэлектрическая проницаемость среды, μ – магнитная проницаемость среды, σ – удельная проводимость среды, $c = 2,997925 \cdot 10^8 \frac{M}{c}$ - скорость света в вакууме). Напряжённость электрического поля \vec{E} связана с вектором электрической индукции \vec{D} равенством

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E} = \vec{E} + 4\pi \vec{P} \quad (1.2)$$

где *P* - поляризация среды.

Уравнение (1.1) имеет частные решения в виде плоских монохроматических волн

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp[\pm i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega \cdot t)] \quad (1.3)$$

где $\vec{k} = \vec{k}_1 + i \cdot \vec{k}_2$ - комплексный волновой вектор. Комплексные решения (1.3) требуют рассмотрения комплексной диэлектрической проницаемости

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega)$$

Мы будем рассматривать немагнитные среды, для которых величина магнитной проницаемости $\mu=1$. *Предполагаем*, что величина σ в уравнении (1.1) – *статическая* удельная электропроводность ($\sigma=\sigma_0$). На высоких частотах в полупроводниках и диэлектриках (в отличие от металлов) можно предполагать, что $\varepsilon_2 >> 4\pi\sigma_0/\omega$. Таким образом, мнимая часть комплексной

диэлектрической проницаемости ε_2 и высокочастотная электропроводность σ_{ω} связаны уравнением $\varepsilon_2 = 4\pi \sigma_{\omega}/\omega$.

Подставив решение (1.3) в уравнение (1.1), можно получить связь между квадратом волнового вектора \vec{k} и комплексной диэлектрической проницаемостью:

$$k^{2} = \frac{\omega^{2}}{c^{2}} \left[\varepsilon_{1} + i \cdot (\varepsilon_{2} + \frac{4\pi\sigma_{0}}{\omega}) \right] \approx \frac{\omega^{2}}{c^{2}} (\varepsilon_{1} + i \cdot \varepsilon_{2})$$
(1.4)

Волновой вектор *k* можно определить и с помощью комплексного показателя преломления N*:

$$\vec{k} = \frac{\omega}{c} N^* \cdot \vec{k}_0 ; \qquad N^* = n + i \cdot \mathfrak{K}$$
(1.5)

где \vec{k}_0 - единичный безразмерный волновой вектор. Здесь n - это действительная часть комплексного показателя преломления N*; мнимая часть его, æ – коэффициент экстинкции или главный показатель поглощения. Они связаны с компонентами комплексной диэлектрической проницаемости, как это следует из уравнений (1.4, 1.5), уравнениями:

$$\varepsilon_{1} = n^{2} - \varkappa^{2}; \quad n = \sqrt{\frac{\varepsilon_{1} + \sqrt{\varepsilon_{1}^{2} + \varepsilon_{2}^{2}}}{2}}$$

$$\varepsilon_{2} = 2n \cdot \varkappa; \quad \varkappa = \sqrt{\frac{-\varepsilon_{1} + \sqrt{\varepsilon_{1}^{2} + \varepsilon_{2}^{2}}}{2}}$$
(1.6)

Оптические параметры ε_1 , ε_2 , n, æ зависят от частоты ω (или от длины волны $\lambda = 2\pi c/\omega$). Эти зависимости, то есть <u>спектры</u>, и представляют особый интерес в оптических исследованиях. В данной задаче мы предполагаем среду изотропной, однородной и отвлекаемся от тензорного характера этих величин, считая их скалярами; это оправдано во многих случаях для кубических кристаллов. Для описания оптических свойств достаточно знать спектры для двух параметров ε_1 и ε_2 , или n и æ. Однако для экспериментов и для теоретического анализа в различных случаях оказывается удобным пользоваться либо тем, либо другим набором параметров. Поэтому для вычислений уравнениями (1.6).

1.2. Коэффициент поглощения и коэффициент отражения

Существует ещё ряд оптических параметров, спектры которых нужны для описания экспериментальных данных и теоретического анализа. При распространении волны вдоль некоторой оси z её интенсивность, пропорциональная квадрату модуля напряжённости поля, экспоненциально изменяется с расстоянием:

$$I \sim \left|\vec{E}\right|^2 = \left|\vec{E}_0\right|^2 \exp\left(-\frac{2\pi\omega}{c}z\right) = \left|\vec{E}_0\right|^2 \exp(-\alpha \cdot z) \quad (1.7)$$

Входящий в это уравнение *параметр* α называется коэффициентом (или главным показателем) поглощения. Он характеризует расстояние $1/\alpha$, на котором интенсивность света падает в *е* раз. Величина α связана с коэффициентом экстинкции æ и мнимой частью диэлектрической проницаемости \mathcal{E}_2 формулами:

$$\alpha = \frac{2\omega\omega}{c} = \frac{4\pi \cdot \omega}{\lambda} = \frac{\varepsilon_2 \omega}{c \cdot n} \quad (1.8)$$

Отражение света от плоской границы двух сред при нормальном падении может быть описано комплексным коэффициентом отражения

$$r = \frac{E_{\rm r}}{E_{\rm i}} = \sqrt{R} \cdot \exp(i \cdot \varphi) \quad (1.9)$$

(см. Рис. 2, а). Здесь R- коэффициент отражения по мощности, φ – фазовый угол, характеризующий изменение фазы вектора \vec{E} при отражении. Они следующим образом зависят от параметров вещества n, æ на границе с вакуумом:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \pi^2}{(n+1)^2 + \pi^2}; \qquad tg\varphi = \frac{2n \cdot \pi}{n^2 + \pi^2 - 1}. \tag{1.10}$$

При слабом поглощении, когда $\mathfrak{K}^2 << (n-1)^2$, коэффициент отражения равен:

$$R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \tag{1.10a}$$

1.3. Коэффициент пропускания плоско-параллельной пластинки.

В реальных экспериментах, как правило, необходимо учитывать как отражение света от нескольких границ, так и поглощение света. Наиболее важным случаем является пропускание света через плоско-параллельную пластинку и отражение его от такой пластинки. Её толщина d может быть как малой, так и большой по сравнению с обратным коэффициентом поглощения $1/\alpha$ - расстоянием, на котором интенсивность падает в *е* раз.

Если величина $\alpha \cdot d = d / (1 / \alpha)$ достаточно велика, так что можно не учитывать многократного отражения внутри пластинки (**Рис. 2, б**), то

коэффициент пропускания Т при нормальном падении можно записать в виде

$$T = \frac{|E_t|^2}{|E_t|^2} = (1 - R)^2 \exp(-\alpha \cdot d); \quad \alpha = \frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1 - R)^2}{T}\right]; \quad (1.11)$$





поскольку свет дважды отражается от границ и поглощается внутри пластинки.

Если же поглощение света невелико ($\alpha \cdot d \ll 1$), то необходимо учитывать многократное отражение в пластинке (**Рис. 2, в**). Здесь следует различить два крайних случая, в зависимости от необходимости учёта интерференции света. В случае недостаточной монохроматичности пучка или недостаточной плоско-параллельности пластинки интерференцию можно не учитывать, т.е. не учитывать фазовые соотношения при сложении напряжённости поля складываемых пучков, и складывать их интенсивности:

$$T = \frac{(1-R)^2 (1+x^2/n^2) \exp(-\alpha \cdot d)}{1-R^2 \exp(-2\alpha \cdot d)}.$$
 (1.12)

При малом поглощении $\alpha \cdot d \ll 1$, $\mathbf{x}^2 / n^2 \ll 1$, и коэффициент пропускания равен

$$T \approx \frac{1-R}{1+R}$$
(1.12a)

Если же свет монохроматический и пластинка плоско-параллельна, то необходимо учитывать интерференцию и складывать напряжённости электрических полей с учётом потерь фазы φ на границах и при прохождении волны в пластинке $\psi = 2\pi d \cdot n / \lambda$:

$$T = \frac{(1-R)^2 (1+x^2/n^2) \exp(-\alpha \cdot d)}{1-2R \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \left[1-2\sin^2\left(\frac{2\pi \cdot d \cdot n}{\lambda}+\varphi\right)\right] + R^2 \cdot \exp(-2 \cdot \alpha \cdot d)} \cdot (1.13)$$

Обычно в полупроводниках показатель преломления достаточно велик $(n = 3 \div 6)$. Если при этом не очень велик коэффициент поглощения (α меньше или порядка 10^3 см⁻¹), то отношение π^2 / n^2 много меньше единицы и им можно пренебречь в числителе формул (1.12, 1.13).

Из формулы (1.13) следует, что коэффициент пропускания Т монохроматического излучения при слабом поглощении в пластинке ($\alpha \cdot d \ll 1$) должен иметь периодическую зависимость от длины волны с максимумами при значениях λ , удовлетворяющих условию резонатора Фабри-Перо:

$$2d \cdot n \cong m\lambda, \qquad (1.14)$$

где целое число m – порядок интерференции (**Рис. 3**). Минимумы должны иметь место при условии



(см. формулы (1.13-1.15)).

В случае (1.14) на удвоенном оптическом пути $2d \cdot n$ укладывается целое число длин волн, в случае (1.14*) – полуволн. Знак приближённого равенства в формулах (1.14) поставлен потому, что при строгом анализе необходимо учитывать потери фазы φ , конечное значение α ·d и дисперсию этих величин.

Заметим, что для того, чтобы не иметь дело с полуцелыми числами в формуле (1.14), иногда вместо чисел m и m+1/2 используют вдвое большие числа. В этом случае *чётным целым* числам соответствуют *максимумы*, а *нечётным – минимумы* интерференции на пропускание.

На Рис. 3 показана схематическая зависимость $T(1/\lambda)$ вблизи границы областей слабого и сильного поглощения. В области сильного поглощения (α ·d>>1) коэффициент пропускания оказывается меньше 0,1, и экстремумы интерференции практически не наблюдаются. В области прозрачности (α ·d<<1) наблюдаются чёткие максимумы и минимумы. Измерение *расстояния* между *ближайшими максимумами* позволяет определить

порядок интерференции m:

$$\Delta \lambda = \lambda_m - \lambda_{m+1}; \quad \Delta n = n_m - n_{m+1}; \quad (1.15)$$
$$m = \frac{\lambda_{m+1}}{\Delta \lambda} + 2d \frac{\Delta n}{\Delta \lambda} \approx \frac{1}{\lambda_m} \cdot \left(\frac{1}{\lambda_{m+1}} - \frac{1}{\lambda_m}\right)^{-1}$$

Следует отметить, что дисперсия показателя преломления $\frac{\Delta n}{\Delta \lambda}$ мала в области прозрачности, когда верна приближённая часть равенства (1.15), и возрастает вблизи области сильного поглощения.

При слабом поглощении в пластинке (α ·d<<1) из формулы (1.13) следует возможность определения показателя преломления, если дисперсия показателя преломления n пренебрежимо мала. Если же α ·d<<1 (экспоненциальные множители близки к единице), $æ^2/n^2 << 1$, то из (1.13) можно найти отношение коэффициентов пропускания в минимуме и максимуме:

$$\frac{T_{\min}}{T_{\max}} \approx \left(\frac{1-R}{1+R}\right)^2 = \left(\frac{2n}{n^2+1}\right)^2 \qquad (1.15a)$$

или

$$n \approx \sqrt{\frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{min}}}} + \sqrt{\frac{T_{\text{max}}}{T_{\text{min}}}} - 1} \quad (1.156)$$

Таким образом, определив n из формул (1.15) для двух ближайших экстремумов, можно с помощью формул (1.14) определить толщину пластинки d. Поскольку величина d должна быть одинаковой для всех экстремумов, можно провести вычисления для нескольких пар минимумов и максимумов.

Зная величину d, можно с помощью формул (1.14) определить не только величину n, но и её зависимость от λ , т.е. дисперсию. Эта процедура хорошо оправдывается при отсутствии не только поглощения, но и рассеяния света, а также при очень хорошей обработке поверхности. Если эти условия не выполнены, экспериментальные значения T_{min} получаются завышенными. Это приводит к заниженным значениям n.

Более сложный случай прохождения света через пластинку следует рассматривать тогда, когда она представляет собой тонкую плёнку на сравнительно толстой подложке (**Рис. 4**). Как правило, подложку выбирают прозрачной в исследуемом спектральном интервале, так чтобы поглощение имело место лишь в интересующей нас плёнке.

На границе плёнки с прозрачной подложкой коэффициент отражения R и фазовые потери ф можно вычислить по формулам, отличающимся от формул (1.10) дополнительной зависимостью от показателя преломления n_s:





$$R = \frac{(n - n_s)^2 + \kappa^2}{(n + n_s)^2 + \kappa^2}; \qquad tg\phi = \frac{2n\kappa}{n^2 + \kappa^2 - n_s^2} \quad . \quad (1.16)$$

Коэффициент пропускания в этом сложном случае равен

$$T = \frac{16(n^{2} + \pi^{2})n_{S} \exp(-\alpha \cdot d)}{M^{2} \cdot \left\{1 - 2\sqrt{R_{1}R_{2}} \exp(-\alpha \cdot d) \cdot \cos(\Phi) + R_{1}R_{2} \exp(-2\alpha \cdot d)\right\}}$$
(1.17)
Здесь $M^{2} = \left[(n+1)^{2} + \pi^{2}\right] \cdot \left[(n+n_{S})^{2} + \pi^{2}\right], \ \Phi = \frac{4\pi \cdot dn}{\lambda} + \varphi_{1} + \varphi_{2}.$ Величины
 $R_{1,2}$ и $\varphi_{1,2}$ на двух различных границах плёнки могут быть вычислены по

 $R_{1,2}$ и $\phi_{1,2}$ на двух различных границах плёнки могут быть вычислены по формулам (1.10) и (1.16), соответственно.

Величину n_s можно определить из пропускания подложки по формуле, следующей из (1.10) при æ=0:

$$n_{S} = \frac{1 + \sqrt{1 - T_{S}^{2}}}{T_{S}} \quad . \tag{1.18}$$

<u>2. ПОГЛОЩЕНИЕ СВЕТА В ПОЛУПРОВОДНИКАХ НА КРАЮ</u> <u>ЗАПРЕЩЁННОЙ ЗОНЫ</u>

2.1 Прямые и непрямые межзонные переходы.

Важнейшим параметром энергетического спектра полупроводника (или диэлектрика) является <u>ширина запрещённой зоны</u> E_g – энергетическое расстояние между дном <u>зоны проводимости</u> E_c и потолком <u>валентной зоны</u> E_v

$$E_g = E_c - E_v \tag{2.1}$$

В области энергий квантов ћ ω порядка E_g в спектрах оптического поглощения должны наблюдаться сильные изменения: в простейшем случае при ћ ω < E_g полупроводник практически прозрачен, а при ћ ω > E_g поглощение света должно быть велико, $\alpha \ge 10^4$ см⁻¹. Таким образом, вблизи E_g в полупроводниках и диэлектриках наблюдается край собственного поглощения, и величина $\alpha(\hbar\omega)$ при изменении ћ ω вблизи E_g может измениться на несколько порядков.

Экспериментальные исследования оптических спектров в области обнаруживают особенностей, краевого поглощения много И их теоретический анализ даёт информацию об энергетическом спектре электронов вблизи краев зоны проводимости и запрещённой зоны. Этот спектр следует рассматривать различных случаях, В двух проиллюстрированных Рис. 5.



В первом случае минимум зоны проводимости и максимум валентной зоны находятся в одной и той же точке зоны Бриллюэна, т.е. в одной и той же точке пространства квази-импульсов \vec{p} . В этом случае оптические переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости (с поглощением кванта света) и из зоны проводимости в валентную зону (с излучением кванта света) идут так, что электроны практически не изменяют своего квази-импульса. Такие переходы называются прямыми межзонными

переходами. Во втором (**Рис. 56**) случае абсолютный минимум зоны проводимости и абсолютный максимум валентной зоны находятся в разных точках зоны Бриллюэна, и оптические межзонные переходы должны сопровождаться большим изменением квази-импульса электрона: это – *непрямые межзонные* переходы.

Поскольку импульс фотона пренебрежимо мал по сравнению с квазиимпульсом электрона, то второй случай возможен лишь при взаимодействии электрона с третьим телом – фононом или примесью, что обеспечивает выполнение закона сохранения квазиимпульса. Вероятность непрямых межзонных переходов на три-четыре порядка меньше вероятности прямых. Прямые межзонные переходы могут быть рассмотрены в квантовой механике твёрдого тела методами теории возмущений первого порядка, непрямые – второго порядка.

Отличие прямозонных полупроводников OT непрямозонных оказывается важным для применения полупроводников в электронике. прямозонных Вероятность излучательной рекомбинации В полупроводниках, как правило, на три-четыре порядка больше, чем в непрямозонных, поэтому основой полупроводниковых источников излучения - светодиодов и лазеров - в большинстве случаев служат прямозонные полупроводники.

2.2. Мнимая часть диэлектрической проницаемости и комбинированная плотность состояний

В литературе [1, 2] приведен вывод формулы, связывающей мнимую часть комплексной диэлектрической проницаемости ε_2 с волновыми функциями и собственными значениями энергии электронов для прямых разрешенных по симметрии и чётности межзонных переходов в идеальном кристалле. В этом приближении величину ε_2 можно представить как произведение сомножителей, один из которых - комбинированная плотность состояний $\rho_{cv}(\hbar\omega)d(\hbar\omega)$ – зависит от энергетического спектра электронов и дырок вблизи краёв зон (E_C и E_V), а другой – межзонный матричный элемент P_{CV} – от вероятности межзонных переходов:

$$\varepsilon_{2}(\hbar\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}}{m_{0}^{2}\omega^{2}} \left\langle \left| P_{CV} \right|^{2} \right\rangle \rho_{cv}(\hbar\omega).$$
(2.2)

В формуле (2.2) квадрат модуля матричного элемента оператора квазиимпульса определяется через амплитуды функций Блоха, описывающих состояние электронов вблизи дна зоны проводимости и потолка валентной зоны:

$$\left|P_{CV}\right|^{2} = \left|\vec{k}_{0}\int u_{C}^{*}(\vec{r})\left(\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\right)u_{V}(\vec{r})d\vec{r}\right|^{2}.$$
(2.3)

Комбинированная плотность состояний определяется как интеграл по всем состояниям в двух зонах с энергиями $E_{(C)}$ и $E_{(V)}$, которые удовлетворяют закону сохранения энергии при оптическом переходе:

$$\rho_{\rm ev}(\hbar\omega) = \frac{2}{2\pi \cdot \hbar^3} \int_{S_{\hbar\omega}} \frac{dS}{\left|\vec{\nabla}_{\vec{p}} (E_{(c)} - E_{(v)}\right|}$$
(2.4)

Интеграл (2.4) берётся по поверхности постоянной разности энергий $E_{(c)}-E_{(v)}=\hbar\omega$ (2.5)

В формуле (2.2) предполагается, что валентная зона заполнена электронами, а зона проводимости – пустая, т.е. функции заполнения соответствующих состояний равны $f_V=1$, $f_C=0$.

В случае простых параболических законов дисперсии и сферической симметрии энергетических зон вблизи экстремумов зависимость энергии от квазиимпульса в обеих зонах может быть выражена через постоянные эффективные массы m_C^* и m_V^* :

$$E_{(C)} = E_{C} + \frac{p^{2}}{2m_{C}^{*}}; \quad E_{(V)} = E_{V} - \frac{p^{2}}{2m_{V}^{*}}$$
(2.6)
$$dS = p^{2} \cdot d\Omega \qquad (\Omega- \text{ телесный угол})$$

В этом случае комбинированная плотность состояний имеет вид

$$\rho_{cv}(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m_{CV}^*}{\hbar^2}\right)^{3/2} \cdot (\hbar\omega - E_g)^{1/2}; \qquad (2.7)$$
$$\frac{1}{m_{CV}^*} = \frac{1}{m_C^*} + \frac{1}{m_V^*};$$

а матричный элемент, усреднённый по трём поляризациям, может быть связан с шириной запрещённой зоны и эффективными массами формулами

$$\frac{2|P_{CV}|^2}{m_0} \approx E_g \frac{m_0}{m_C^*}; \qquad \left\langle \left| P_{CV} \right|^2 \right\rangle \approx \frac{1}{3} \left(\frac{m_0^2 E_g}{2m_C^*} \right). \tag{2.8}$$

Поскольку из экспериментальных данных определяется коэффициент поглощения $\alpha(\hbar\omega)$, то из формул (1.8, 2.2-2.8) в простейшем случае параболических зон и не зависящего от $\hbar\omega$ матричного элемента следует формула для $\alpha(\hbar\omega)$:

 $\alpha(\hbar\omega) = (A/\hbar\omega)(\hbar\omega - E_g)^{1/2}$ (2.9) где не зависящая от $\hbar\omega$ константа A равна:

$$A = \left(\frac{2e^{2}}{3\hbar c} \cdot \frac{(2m_{0})^{1/2}}{\hbar}\right) \cdot \left[\frac{1}{n} \cdot \frac{2|P_{CV}|^{2}}{m_{0}} \left(\frac{m_{CV}^{*}}{m_{0}}\right)^{3/2}\right] \cong 2.48 \cdot 10^{5} \cdot \frac{(E_{g}/n) \cdot (m_{C}^{*}/m_{0})^{1/2}}{(1+m_{C}^{*}/m_{V}^{*})^{3/2}}$$
(2.10)

Размерности [E_g]=эB; [α]=см⁻¹; [A]= см⁻¹·эB^{1/2}.

2.3. Энергетический спектр электронов вблизи краёв зоны проводимости и валентной зоны в прямозонных соединениях типа А^ШВ^V. Формулы для коэффициента межзонного поглощения.

Энергетический спектр электронов в реальных кристаллах оказывается более сложным, чем в рассмотренной простой модели. Он зависит как от свойств атомов, образующих кристалл, так и от симметрии кристаллической решётки. Зависимость энергии электронов от квази-импульса \vec{P} в зоне Бриллюэна имеет ряд ветвей $E_n(\vec{p})$, которые принадлежат либо зоне проводимости $E > E_C$, либо валентной зоне $E < E_V$. Мы ограничимся рассмотрением только областей энергий вблизи *краёв соответствующих зон* в наиболее важных полупроводниковых соединениях с прямыми разрешёнными переходами. Важно, что для данного типа симметрии кристаллической решётки, образованной атомами с одинаковыми внешними

электронными оболочками, величина $\left|P_{CV}\right|^2$ [формула (2.3)] мало зависит от свойств конкретного соединения и отражает характер и симметрию связей электронов валентных оболочек атомов в кристалле.

Для прямозонных соединений типа $A^{III}B^{V}$ (GaAs, GaSb, InP и ряд твёрдых растворов на их основе) — кристаллов с кубической структурой типа цинковой обманки - характерный вид энергетических зон показан на **Рис. 6**.



РИС. 6. Энергетическии спектр прямозонных полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^V$. См. формулы (2.11-2.14).

Для этих соединений максимум валентной зоны и основной минимум зоны проводимости расположены в центре зоны Бриллюэна (в точке Г). В зоне проводимости имеются также боковые, неосновные минимумы вблизи краёв зоны Бриллюэна в точках Х и L, которые влияют на спектр поглощения лишь при больших значениях $\hbar \omega$ - E_g. Для спектров вблизи E_g важно вырождение валентной зоны в точке Г, в которой соприкасаются две зоны – зона лёгких дырок с эффективной массой m_{Vl}^* и зона тяжёлых дырок с эффективной массой m_{Vh}^* . Вблизи максимума E_V имеется ещё зона, отщеплённая спин-орбитальным взаимодействием с характерной энергией Δ_{So} (см. **Рис. 6**).

Для энергетических спектров такой структуры (**Рис. 6**), коэффициент поглощения $\alpha(\hbar\omega)$ может быть представлен в виде формулы (2.9) где константа А зависит от параметров Δ_{So} , m_{Vl}^* , m_{Vh}^* . Для этой структуры квадрат матричного элемента определяется из формулы

$$\frac{2|P_{CV}|^2}{m_0} = E_g \left(\frac{m_0}{m_C^*} - 1\right) \left(\frac{E_g + \Delta_{So}}{E_g + (2/3)\Delta_{So}}\right)$$
(2.11)

При предельном переходе $m_0 / m_C^* >> 1$, $\Delta_{So} << E_g формула$ (2.11) переходит в формулу (2.8). Численное значение $2|P_{CV}|^2 / m_0 \approx 233B$. Оно с точностью около 10% при прямых межзонных переходах в точке Г одинаково для всех соединений типа $A^{III}B^V$ со структурой типа цинковой обманки. Таким образом, в этих соединениях эффективные массы электронов m_C^* и значения ширины запрещённой зоны оказываются связанными уравнением (2.11) приблизительно обратно пропорциональной зависимостью.

Комбинированная плотность состояний для структуры на **Рис. 6** вблизи E_g может быть описана формулой (2.7), но комбинированная эффективная масса выражается через m_{Vl}^* , m_{Vh}^* следующим образом:

$$\frac{1}{m_{CVl}^*} = \frac{1}{m_{Vl}^*} + \frac{1}{m_C^*}; \quad \frac{1}{m_{CVh}^*} = \frac{1}{m_{Vh}^*} + \frac{1}{m_C^*}; \quad (2.12)$$
$$(m_{CV}^*)^{3/2} = (m_{CVl}^*)^{3/2} + (m_{CVh}^*)^{3/2}.$$

Таким образом, для структуры на **Рис. 6**, как следует из формул (2.7-2.12), коэффициент поглощения может быть вычислен по формуле:

 $\alpha = (A/\hbar\omega)(\hbar\omega - E_g)^{1/2};$ где $A \approx 5.7 \cdot 10^5 [(1/n)(m_{CV}^*/m_0)]^{3/2};$ (2.13) размерность [A]=см⁻¹·эВ^{1/2}.

В настоящей задаче спектр $\alpha(\hbar\omega)$ в форме (2.13) следует сравнить с экспериментом. Для этого экспериментальные данные представляются в виде функции:

$$(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = A^2 (\hbar \omega - E_g), \qquad (2.14)$$

которая должна быть линейной с параметрами A^2 и E_g , определяемыми теоретической зависимостью (2.13) [см. **Рис.** 7]. Как видно из рисунка, величина E_g определяется экстраполяцией прямой (2.14) до пересечения с осью абсцисс, а величина A^2 – наклоном прямой.



2.4. Коэффициент поглощения для непрямых межзонных переходов.

Вблизи краёв запрещённой зоны в непрямозонных полупроводниках следует рассмотреть непрямые межзонные переходы с испусканием или поглощением **фононов**. Несмотря на малую вероятность непрямых переходов, вблизи края оптического поглощения (т.е. $\hbar \omega \approx E_g$) они оказываются преобладающими, если в полупроводнике невелико содержание примесей.

Если при оптическом переходе между зонами проводимости и валентной испускается (+) или поглощается (-) фонон с энергией $\pm \hbar \Omega_j$ и волновым вектором $\pm \vec{q}_j$, то законы сохранения энергии и квазиимпульса имеют вид:

$$\hbar\omega = E_{(c)} - E_{(v)} \pm \hbar\Omega_j; \qquad (2.21)$$
$$\hbar \cdot \vec{q}_{\phi om} = \vec{p} - \vec{p}' \pm \hbar \cdot q \approx 0. \qquad (2.22)$$

Как показано на **Рис. 8**, имеется несколько ветвей энергетического спектра фононов в кристаллах. Для кубических кристаллов с двумя атомами в элементарной ячейке можно выделить в направлении главных осей симметрии две ветви акустических колебаний – продольные LA и



поперечные ТА акустические фононы, а также две ветви оптических колебаний – продольные LO и поперечные TO оптические фононы. Вблизи края зоны Бриллюэна энергия $\hbar\Omega_j$ от волнового вектора \vec{q}_j (или от импульса $\hbar\vec{q}_j$) имеет экстремумы, т.е. $\hbar\Omega_j$ слабо зависит от $\hbar\vec{q}_j$ (это

хорошо заметно, если внимательно посмотреть на зависимость $\hbar \Omega_{j}$ от $\hbar \vec{q}_{i}$ на **Рис. 8**).

Таким образом, для данного значения энергии ћ ω для любой пары квазиимпульсов \vec{p} , \vec{p}' в уравнении (2.22) вблизи края запрещённой зоны E_g можно подобрать такое значение $\hbar \vec{q}_j$, для которого удовлетворялись бы оба уравнения (2.21; 2.22) при практически постоянном значении $\hbar \Omega_j$.

Анализ показывает, что для непрямых межзонных переходов коэффициент поглощения представляет собой сумму компонент с испусканием и поглощением нескольких (*индекс j*) фононов:

$$\alpha = \sum_{j} \alpha_{j}; \ \alpha_{j} = A_{ja} (\hbar \omega - E_{g} + \hbar \Omega_{j})^{2} + A_{je} (\hbar \omega - E_{g} - \hbar \Omega_{j})^{2}.$$
(2.23)

Отношение констант для поглощения (A_{ja}) и испускания (A_{je}) фононов зависит от температуры согласно формуле:

$$(A_{je} / A_{ja}) \sim \exp(\hbar \Omega_j / kT^*).$$

Таким образом, при низких температурах T* преобладает поглощение света с испусканием фононов.

Экспериментальные результаты измерений зависимости α от ħω для непрямозонных полупроводников в том случае, когда они могут быть описаны формулой (2.23), представляются в виде графиков (**Рис. 9**):

$$\sqrt{\alpha} = f(\hbar\omega).$$
 (2.24)



Экстраполяция отдельных линейных участков этих графиков до пересечения с осью абсцисс позволяет определить значения пороговых энергий $E_g \pm \hbar \Omega_j$. Исследования температурных зависимостей коэффициентов A_j и пороговых энергий позволяет определить значения E_g и выделить энергии различных фононов $\hbar \Omega_j$. В настоящей задаче мы ограничимся случаем, показывающим возможность описания спектра поглощения вблизи края оптического поглощения формулой (2.24) с одним линейным участком.

3. Методика спектрометрии.

3.1. Основы спектрального анализа.

Спектральный анализ _ совокупность методов определения элементного и молекулярного состава и строения веществ по их спектрам. С помощью спектрального анализа определяют как основные компоненты, вещества анализируемых составляющие 50%-60% объектов, так И незначительные примеси в них (до 10⁻⁵-10⁻⁸% и менее). Спектральный анализ - наиболее распространённый аналитический метод, свыше 20-30% всех анализов выполняется с помощью этого метода, в том числе контроль состава сплавов в металлургии, автомобилестроении и авиационной промышленности, технологии переработки руд, анализ экологических объектов и материалов высокой чистоты, химические, биологические и медицинские исследования. Особое значение спектральный анализ имеет при поисках полезных ископаемых.

Основа спектрального анализа – спектроскопия атомов и молекул; его классифицируют по целям анализа и типам спектров. В атомном спектральном анализе определяют элементарный состав образцов по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения; в молекулярном спектральном анализе – молекулярный состав вещества по молекулярным спектрам испускания поглощения, испускания, отражения, люминесценции и комбинационного рассеяния. Эмиссионный спектральный анализ проводят испускания возбуждённых атомов, ионов ПО спектрам И молекул. Абсорбционный спектральный анализ спектральный анализ осуществляется по спектрам поглощения анализируемых объектов. В спектральном анализе часто сочетают несколько спектральных методов, а также применяют другие аналитические методы, что расширяет возможности анализа. Для получения спектров используют различные типы спектральных приборов в зависимости от целей и условий анализа. Обработка экспериментальных данных может производиться на ЭВМ, встроенных в спектральный прибор.

3.2. Назначение, классификация, принцип действия и основные характеристики оптических спектральных приборов.

Оптические спектральные приборы - приборы для исследования спектрального состава электромагнитного излучения в оптическом диапазоне (длины волн 10⁻³ - 10³ мкм). Они используются для изучения спектральных характеристик излучателей и объектов, взаимодействующих с излучением, а также для спектрального анализа. Они различаются методами спектрометрии, приёмниками излучения, рабочим диапазоном длин волн и другими характеристиками.

Общепринята следующая классификация оптических спектральных приборов:

1) спектрометр - устройство для измерения функции распределения (спектра) некоторой физической величины f по аргументу x;

2) спектрограф - спектральный прибор, в котором приёмник излучения регистрирует (на фотопластинках и фотоплёнках или на экранах электроннооптических преобразователей с "запоминанием" изображений) одновременно весь оптический спектр, развёрнутый практически В фокальной плоскости оптической с помощью оптического системы vстройства с диспергирующим элементом (призмой. дифракционной решёткой, эшелетом, эшелем);

3) спектрофотометр - спектральный прибор, осуществляющий *фотометрирование*: сравнение измеряемого потока излучения с эталонным для непрерывного или дискретного ряда длин волн излучения; обеспечивает отсчёт или автоматическую регистрацию результатов сравнения в соответствующей двумерной шкале:

абсцисса - длина волны или волновое число, ордината – результат фотометрирования на этой длине волны (волновом числе).

действия большинства спектральных Принцип приборов можно проиллюстрировать с помощью экранного имитатора - картонного или бумажного листа с прорезанным в нём отверстием специальной формы (Рис. 10). Форма отверстия в равномерно освещённом экране 1 соответствует функции $f(\lambda)$, описывающей исследуемый спектр - распределение энергии излучения по длинам волн λ. Отверстие в экране 2 соответствует функции $a(\lambda - \lambda')$, описывающей способность спектрального прибора выделять из светового потока узкие участки $\delta\lambda$ в окрестности каждой λ' . Эта характеристика спектрального прибора называется функцией пропускания или аппаратной функцией $A\Phi$, $\delta\lambda$ - её ширина. Процесс измерения спектра $f(\lambda)$ прибором с АФ= $a(\lambda - \lambda')$ можно проиллюстрировать, регистрируя изменение светового потока, проходящего через отверстие при параллельном перемещении (сканировании) экрана 2 относительно экрана 1. Результат $F(\lambda)$ измерений исследуемого спектра $f(\lambda)$ прибором с А $\Phi = a(\lambda - \lambda')$ интегралом: $F(\lambda) = \int a(\lambda - \lambda')f(\lambda)d\lambda$, называемым описывается свёрткой функции f с функцией a. Чем меньше ширина $\delta\lambda$ функции A Φ , тем точнее прибор передаёт истинный контур $f(\lambda)$. Тождество $F(\lambda) = f(\lambda)$ возможно лишь при бесконечно узкой АФ.



A Φ определяет спектральное разрешение $\delta\lambda$. равное Ширина разности двух длин волн $\lambda - \lambda'$, которое ещё можно различить (разрешить) с помощью данного прибора, и спектральную разрешающую способность $R = \lambda / \delta \lambda$. Чем шире АФ, тем хуже разрешение и меньше разрешающая больше поток излучения, пропускаемый прибором способность, но (оптический сигнал) и отношение сигнала к шуму (М*). Шумы в общем случае пропорциональны $\sqrt{\Delta\omega}$ ($\Delta\omega$ - полоса пропускания приёмного устройства). Чем шире $\Delta \omega$, тем выше быстродействие прибора и меньше время измерения, больше (меньше M*): но ШУМЫ $\sim \gamma$ $R M^*(\Delta \omega)^{\beta} = K^*(\lambda)$. Показатели степени у и β принимают различные положительные значения в зависимости от конкретного типа спектрального прибора (обычно $\gamma > 1$, 0 < $\beta < 1$). Константа "качества" К*, зависящая только от λ, определяется конструктивными параметрами данного типа спектрального прибора и накладывает ограничения на величины R, M*, $\Delta \omega$. Кроме того, значения R ограничиваются дифракцией и аберрациями - $\Delta \omega$ инерционностью оптических систем. а значения приёмнорегистрирующей части прибора, определяемой постоянной времени т: $\Delta \omega \sim \tau^{-1}$

3.2. Двухлучевые спектрофотометры

В двухлучевых оптических схемах (Рис. 11) поток излучения от источника разделяется на два луча - основной и сравнения (эталонный). Чаще всего применяется двухлучевая схема "оптического нуля", представляющая собой систему автоматического регулирования с обратной связью. При равенстве потоков излучения в двух пучках, проходящих через образец О и фотометрический клин К и попеременно посылаемых модулятором М на входную щель монохроматора Ф, система находится в равновесии - клин К неподвижен. С изменением длины волны при сканировании пропускание образца меняется, и равновесие нарушается, возникает сигнал разбаланса, который усиливается и подаётся на сервомотор, управляющий движением клина К и связанным с ним регистратором Р (самописцем). Клин перемещается до тех пор, пока вносимое им ослабление эталонного потока не компенсирует ослабления, вносимого образцом.

Диапазон перемещения клина согласуется со шкалой (от 0 до 100%) регистратора коэффициента пропускания образца. Обычно спектрофотометр записывает зависимость коэффициента пропускания T (в %) или оптической плотности D* = -lgT (0 < T <1) от λ или волнового числа $K = 1/\lambda$.



4. Описание спектрофотометра "SPECORD UV VIS".

<u>4.1. Назначение и технические характеристики спектрофотометра "SPECORD UV VIS".</u>

Прибор "SPECORD UV VIS" - регистрирующий двухлучевой спектрофотометр для измерения пропускания вещества в ультрафиолетовой (*"UV"*) и видимой (*"VIS"*) областях электромагнитного спектра: он регистрирует коэффициент чистого пропускания Т вещества (в процентах) в зависимости от волнового числа $K = 1/\lambda$. Такое представление спектральной зависимости является *общепринятым* в связи с тем, что

шкала волновых чисел в отличие от шкалы длин волн - линейная: ширина спектральной полосы пропускания в пределах всего диапазона волновых чисел почти постоянна (Рис. 12).



Коэффициент чистого пропускания - отношение светового потока, выходящего из образца, к падающему на него: $T = \Phi_e / \Phi_i$. Название *"коэффициент чистого пропускания"* справедливо употреблять лишь в света, обусловленных отражением от компенсации потерь случае поверхности образца (стекла кюветы, если образец жидкость) и рассеиванием в "матрице" - растворителе (если исследуемое вещество раствор, что практически имеет место всегда: абсолютно чистых веществ в природе нет и получить их искусственно невозможно). Это обеспечивается находящимся в ходе лучей канала сравнения образцом, содержащим слой "чистого" (с минимально возможным количеством примесей) растворителя, слоя образиа. толщина которого равна толщине При практическом осуществлении измерений величины $\Phi_{\rm e}$ и Ф_і соответствуют потокам монохроматического света, выходящего из исследуемого и сравнительного образцов.

Диапазон волновых чисел:

54000 см⁻¹ \leq K \leq 12500 см⁻¹ (соотв. 185 нм \leq $\lambda \leq$ 800 нм).

Регистрация спектра производится в виде двух частично перекрывающихся поддиапазонов - ультрафиолетового и видимого излучения:

UV: от 50000 см⁻¹ до 28000 см⁻¹; VIS: от 30000 см⁻¹ до 12500 см⁻¹.

Дополнительный диапазон:

от 54000 см⁻¹ до 50000 см⁻¹ - может быть использован лишь при продувке образцов азотом, т. к. в этом диапазоне велико поглощение света кислородом воздуха.

Погрешность установки волновых чисел: ±50 см⁻¹.

Погрешность отсчёта волновых чисел:

 ± 100 см⁻¹ - по основной шкале;

 $\pm 20 \text{ cm}^{-1}$ - с помощью нониуса. Погрешность воспроизведения волновых чисел: ±50 см⁻¹.

Разрешающая способность в преобладающей части спектрального диапазона: спектральная полоса пропускания уже, чем 30 см⁻¹.

Пределы измерения по ординате устанавливаются переключателем "ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕРЕНИЯ", при этом величина линейной шкалы пропускания Т принимает следующие значения:

- 0 % 100 %
- 0 % 20 %
- 80 % 100 %
- 75 % 125 % (юстировочный режим).

Длина ординаты: 150 мм.

Точность фотометрического устройства:

абсолютная погрешность измерения: ±0,5 %;

абсолютная погрешность воспроизведения: ±0,2 %.

Постоянство настройки: в течение одного рабочего дня смещение линии "100 %" составляет не более 2 %.

Размеры листа бумаги:

формат 11 (А4: 210 х 297 мм);

поле регистрации: 150 х 275 мм.

С помощью передачи со сменными шестернями могут быть осуществлены следующие масштабы регистрации по шкале волновых чисел:

обзорный	2000 см /12,5 мм;
нормальный	1000 см /12,5 мм;
с двухкратным растяжением спектра	500 см /12,5 мм;
с четырёхкратным растяжением спектра	250 см /12,5 мм.

С помощью передачи со сменными шестернями можно выбирать скорости, соответствующие продолжительности регистрации:

2,2 мин. на длину поля регистрации (275 мм);

- 4,4 мин. -"-"-;
- 11 мин. -"-"-;
- 22 мин. -"-"-.

Быстрый возврат стола самописца осуществляется примерно за 10 сек.

Источники света:

диапазон UV - дейтериевая лампа D₂E;

диапазон VIS - лампа накаливания 6 В 30 Вт.

В диапазоне волновых чисел от 30500 см до 26800 см в ход лучей автоматически включается светофильтр для подавления рассеянного света.

Монохроматор:

призменный монохроматор с *двухкратным прохождением* лучей через призму из синтетического кварца (*принцип Литрова*);

преломляющий угол призмы – 67°;

высота призмы - 50 мм;

длина основания призмы - 77 мм;

вогнутые зеркала монохроматора с фокусным расстоянием 500 мм размещены по *схеме Эберта*;

входная и выходная щели управляются программным механизмом;

максимальная ширина щелей - 2 мм;

длина щелей - 8 мм.

Фотометрическое устройство:

частота модуляции - 400 Гц;

частота чередования лучей измерения и сравнения - 25 Гц.

Камера образцов:

114 мм; длина -260 мм; ширина высота - 110 мм; расстояние между оптическими осями каналов - 115 мм; поперечное сечение лучей: ширина у входных окошек - 4,5 мм; высота у входных окошек - 12 мм; ширина у выходных окошек - 10 мм. высота у выходных окошек - 14 мм.

наименьшее поперечное сечение лучей - на расстоянии 40 мм от входных окошек:

- ширина 4 мм;
- высота 10 мм.

излучения - фотоумножитель (ФЭУ) с триалкалиевым Приёмник фотокатодом:

спектральный диапазон 170 - 800 нм; - 44 мм;

диаметр фотокатода

- S > 90 мкА/лм; чувствительность фотокатода

максимальное рабочее напряжение - 1500 В.

Автоматическое регулирование усиления - путём изменения рабочего напряжения ФЭУ в пределах 500-1200 В.

Предусилитель:

резонансная частота	-	(400 ±50) Гц;
ширина полосы частот	-	720 Гц;
усиление в диапазоне UV	-	1150;
усиление в диапазоне VIS	-	55.

Обработка измеренной величины - с помощью электронной схемы деления и самобалансирующихся прецизионных потенциометров.

Усилитель следящего устройства:

рабочая частота - 50 Гц;		
входное напряжение - 0,7 В;		
выходное напряжение - 130 В.		
Электропитание дейтериевой лампы:		
напряжение зажигания	-	400 B;
рабочий ток (нестабилизированный)	-	300 мА
Электропитание лампы накаливания:		
рабочее напряжение (нестабилизированное)	-	6 B;
потребляемая мощность	-	30 Вт.

Привод координатного стола самописца и устройства для изменения волнового числа осуществляется синхронным двигателем. Сетевое питание: ~220 В, 50 Гц. Потребляемая мощность: ≈330 ВА. Габариты прибора: длина - 1100 мм; ширина - 615 мм; высота - 320 мм. Вес прибора - около 170 кг.

4.2. Конструкция.

Прибор (Рис. 13) смонтирован на массивной металлической раме и закрыт металлическим кожухом, оптическая система герметизирована: соблюдение высокой чистоты оптических элементов прибора обеспечивает минимальный фон рассеянного света, представляющего собой небольшую долю излучения других областей спектра, попадающую в выходную щель монохроматора вследствие светорассеяния загрязнениями, находящимися на оптических поверхностях монохроматора - герметизация предотвращает загрязнение оптических элементов и связанное с этим увеличение фона рассеянного света. Заметные ошибки В результатах измерений, обусловленные влиянием рассеянного света, наблюдаются только В диапазоне больших волновых чисел ($K > 48000 \ 1/cm$).

На верхней части прибора (Рис. 13) расположены (слева направо):

1) прямоугольный люк осветительной системы (шахты ламп), закрытый решётчатой крышкой - в левом верхнем углу;

2) окно шкалы волновых чисел - у правого нижнего угла люка осветительной системы;

3) координатный стол, могущий перемещаться по направляющей,

параллельной большему ребру прибора, - правый верхний угол;

4) прижимные планки на координатном столе;

5) держатель пишущего инструмента;

6) направляющая, по которой перемещается каретка самописца с держателем пишущего инструмента, закрытая кожухом, - над координатным столом перпендикулярно направлению его хода;

7) кнопка сцепления координатного стола с приводным механизмом – у ближней опоры направляющей каретки, справа от неё.

Элементы управления расположены на передней панели прибора (нижняя часть, слева направо):

8) тумблер "СЕТЬ" - включение прибора;

9) выключатель "У/Ф ЛАМПА";

10) тумблер "ЛАМПА НАКАЛИВАНИЯ" - выключатель лампы накаливания; 11) переключатель "РАЗВЁРТКА СПЕКТРА" - включение развёртки спектра

и синхронного движения координатного стола, переключение направления движения;



12) кнопка "ЗАПИСЬ" - опускание пера;

13) кнопка "ПРЕКРАЩЕНИЕ ЗАПИСИ" - поднятие пера;

14) переключатель "ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕРЕНИЯ" - для установки пределов измерения пропускания Т;

15) регулятор "УСТАНОВКА 100%" - для установки пера на линию "100%" при полностью открытом I канале;

16) камера образцов.

В средней части прибора расположена *камера образцов* - коробчатый вырез в корпусе прибора, закрытый "Г-образной" откидной крышкой, которая открывается *только* для установки или замены образцов. На левой её стенке (**Рис. 14**) - два входных окна (от источника света), на правой - два выходных окна (к ФЭУ).



Все окна закрыты кварцевыми стёклами, *выходные* снабжены устройствами для закрепления держателей исследуемого и сравнительного образцов. Ближняя пара противоположных окон - *измерительный* канал I, дальняя - *сравнительный* канал II.

Система регистрации спектрофотометра состоит из подвижного координатного стола с приводным устройством и пишущего устройства, смонтированного над ним на неподвижной направляющей, являющейся верхней частью П-образной конструкции, под которой перемещается стол (устройство закрыто съёмным коробчатым кожухом).

Пишущее устройство представляет собой каретку с держателем (приспособление для закрепления фломастера, авторучки и т. п.), могущую

передвигаться вдоль направляющей с помощью полиамидного тросика, приводимого в движение шкивом измерительного потенциометра. Держатель - хомутик, стягиваемый винтом с круглой гайкой большого диаметра с насечкой (для удобства завинчивания-отвинчивания рукой).

Опускание пишущего инструмента на бумагу обеспечивается втягивающим электромагнитом при нажатии кнопки "ЗАПИСЬ", поднятие - нажатием кнопки "ПРЕКРАЩЕНИЕ ЗАПИСИ". Кроме того, при переходе с одного диапазона на другой держатель автоматически поднимается и опускается (междиапазонный промежуток не прописывается!).

Координатный стол - прямоугольная металлическая плита, могущая перемещаться вдоль направляющей над верхней поверхностью прибора вдоль его большего ребра с помощью шестерёночной передачи, соединяющей его с синхронным двигателем, приводящим в движение и механизм развёртки. Лист бумаги закрепляется на столе само-

писца двумя *прижимными планками*, на внутренней стороне которых имеются специальные *пружинки*, обеспечивающие плотное прижимание краёв листа к поверхности стола.

ВНИМАНИЕ!!!

По достижении столом самописца крайнего левого положения держатель автоматически поднимается И блокируется: кнопка "ЗАПИСЬ" не действует! Блокировка снимается лишь при перемещении стола (механическом или ручном) в крайнее правое (до **упора!)** положение.

<u>Если держатель во время рабочего хода стола автоматически</u> <u>поднялся у предела диапазона волновых чисел, а стол при этом не достиг</u> <u>крайнего левого положения и был остановлен, то во время обратного</u> <u>хода держатель автоматически опустится на том же месте стола и будет</u> <u>чертить обратный ход. Этого можно избежать, нажав перед включением</u> <u>обратного хода кнопку "ПРЕКРАЩЕНИЕ ЗАПИСИ".</u>

Стол самописца отсоединяется от приводного механизма с помощью кнопки "СЦЕПЛЕНИЕ", расположенной у "нижнего" края стола справа от направляющей каретки самописца. При нажатой кнопке стол можно перемещать вручную в обе стороны. Отпустив кнопку "СЦЕПЛЕНИЕ", стол самописца можно вновь соединить с приводом в *любом фиксированном положении* из расположенных с 25-миллиметровыми интервалами вдоль стола (гнёзда в металлической планке у нижнего края стола). Направление перемещения стола задаётся переключателем "РАЗВЁРТКА СПЕКТРА", имеющим три позиции:

1) "РАБОЧИЙ ХОД" - стол движется с заданной скоростью справа налево;

2)"СТОП" - стол неподвижен;

3)"ОБРАТНЫЙ ХОД" - стол движется слева направо со скоростью, превосходящей любую рабочую.

В режиме записи (переключатель "РАЗВЁРТКА СПЕКТРА" - в положении "РАБОЧИЙ ХОД") координатный стол движется с постоянной

скоростью влево. Механическая передача со сменными шестерёнками позволяет выбрать одну из четырёх скоростей записи:

2,2; 4,4; 11 и 22 мин./длину стола (точнее - длину его координатной плоскости: расстояние между кромками прижимных планок).

В режиме возврата (переключатель "РАЗВЁРТКА СПЕКТРА" - в положении "ОБРАТНЫЙ ХОД") включена магнитная муфта, с помощью которой координатный стол соединяется *непосредственно* с двигателем, что обеспечивает возврат стола в исходное (крайнее правое) положение примерно за 10 сек. *независимо* от выбранной скорости записи.

Одновременно (синхронно!) с движением координатного стола осуществляется *развёртка* спектра, т. е. изменение волнового числа в монохроматоре, причём механизм, аналогичный вышеупомянутому, позволяет производить запись спектра в одном из четырёх масштабов:

Масштаб спектра	Растяжение	Отношение записи	Спектральный
			диапазон
			на 1 листе
обзорный	0,5 x	2000 см ⁻¹ /12,5 мм	"UV" и "VIS"
нормальный	1,0 x	1000 см ⁻¹ /12,5 мм	"UV" или "VIS"
2-кр. растяжение	2,0 x	500 см ⁻¹ /12,5 мм	11000 см ⁻¹
4-кр. растяжение	4,0 x	250 см ⁻¹ /12,5 мм	5500 см ⁻¹

Механизм изменения масштаба и скорости перемещения стола размещён в нише, расположенной на правой боковине прибора в районе координатного стола и закрытой выдвижной крышкой, открыть которую можно, потянув прямоугольный выступ на её поверхности на себя. Он состоит из двух групп осей по три оси в каждой:

А, В, С - изменение скорости записи (ближний "треугольник");

D, E, F - изменение масштаба записи (дальний "треугольник").

В каждой группе - по *две* шестерёнки: одна - *большая*, одна маленькая. На лицевых сторонах шестерёнок - числа, обозначающие количество зубцов на них. В группе масштаба маленькая шестерёнка с закреплена большой круглой числом **58** гайкой с боковой насечкой, выступом на внутренней (прилегающей к шестерёнке!) пропилом и стороне – для удобства отвинчивания - завинчивания рукой (не путать при выступом - к шестерёнке!). Все остальные шестерни завинчивании: закреплены "намертво" маленькими шестигранными гайками: в данной работе скорость перемещения стола - неизменна (длина стола - за 4,4 минуты), изменяется только масштаб. В данной работе используются два масштаба, соответственно сменная шестерня может находиться только в одном из двух положений: или на оси D или на оси E.

Установленное волновое число монохроматического света отсчитывается по подвижной круговой шкале, небольшой участок которой виден в окне волновых чисел (**Рис. 15**).

Цена деления шкалы равна 200 см⁻¹. Для увеличения точности отсчёта до ± 20 см⁻¹ шкала снабжена неподвижным *десятичным нониусом*. Показания шкалы необходимо умножать на 1000 (на что указывает надпись в левом нижнем углу окна).

Пример отсчёта (Рис. 15):

Слева от индексного штриха "0" нониуса находится деление для волнового числа $40,2\cdot1000$ см⁻¹ = 40200 см⁻¹. Величину расстояния между этим делением подвижной шкалы и неподвижным индексом можно определить, найдя тот штрих нониуса, который точнее всего совпадает с одним из делений шкалы волновых чисел. В данном примере - это штрих "1,2" нониуса, соответствующий искомому приращению 120 см⁻¹. Прибавив это значение к вышеуказанному отсчёту, получаем волновое число монохроматического света (40320 + 20) см⁻¹.



Развёртка спектра осуществляется т. н. *осью волновых чисел*, которая приводится во вращение синхронным электродвигателем через вышеупомянутую систему передач и выполняет следующие операции: 1) с помощью кулачкового диска осуществляет поворот зеркала Литтрова (см. IV) так, чтобы волновое число монохроматического света изменялось линейно с углом поворота оси волновых чисел;

2) осуществляет синхронное вращение круговой шкалы волновых чисел;

3) осуществляет с помощью кулачкового диска программного механизма щелей регулирование ширины входной и выходной щелей монохроматора в зависимости от волнового числа для обеспечения примерно постоянного уровня энергии;

4) осуществляет *смену источников* излучения во время *перехода* от ультрафиолетовой области спектра к визуальной, *включая* с помощью кулачкового диска в *ход лучей* плоское *зеркало*, создающее изображение спирали лампы накаливания в плоскости входной щели монохроматора; 5) в диапазоне волновых чисел 30500 см⁻¹ - 26800 см⁻¹ осуществляет введение в ход лучей перед входной щелью монохроматора фильтра для подавления рассеянного света;

6) осуществляет *автоматическое поднятие пера* вне пределов диапазона регистрации и в *переходном интервале* между ультрафиолетовой и визуальной зонами спектра;

7) осуществляет автоматическое прекращение движения стола самописца:

a) при переднем ходе - по достижении конца рабочего диапазона волновых чисел;

б) при обратном ходе - по достижении начала диапазона регистрации, соответствующего волновому числу 54000 см⁻¹.

4.3. Принцип действия (функциональная схема).

Принцип действия прибора, работающего по двухлучевой схеме, иллюстрирует **Рис. 16**, на котором толстые сплошные линии - путь



прохождения света, тонкие - электрические соединения, штриховые - механические. В основе принципа - *нулевой метод*.

Излучение OT источника направляется по ДВУМ каналам: измерительному (I) и сравнительному (II). Фотометрические свойства световых пучков, проходящих через оба канала, одинаковы, т. к. одинаковы длина их путей, число отражающих поверхностей и углы падения. На выходе интенсивностей происходит сравнение измерительного схемы И сравнительного сигналов.

Свет от источника (1) в монохроматоре (2) разлагается в спектр. Используемый для измерения пропускания монохроматический компонент излучения направляется через выходную щель монохроматора на фотометрическое устройство, где преобразуется модулятором В (3) прерывистый поток, который, благодаря вращающемуся полукруглому зеркалу (4), попеременно проходит через сравнительный (5) и исследуемый (6) образцы.

На приёмник излучения (7) (фотоэлектронный умножитель - ФЭУ) попеременно попадают соответственно ослабленные световые потоки сравнения и измерения, что вызывает на выходе ФЭУ чередующиеся аналоговые электрические сигналы, пропорциональные световым потокам измерения и сравнения. После усиления в предусилителе (8) оба сигнала разделяются и одновременно выпрямляются электронным демодулятором (9). Импульсы для управления электронным демодулятором (9) дополнительно выдаются модулятором (3). Полученные в результате разделения сигналов измерения и сравнения аналоговые постоянные напряжения подаются на электрическую схему деления. Следящее vстройство. преобразователя (11), усилителя (12)состоящее ИЗ И серводвигателя (13), постоянно обеспечивает настройку прецизионного измерительного потенциометра (10). Результат регистрируется самописцем (14). Сильные колебания зависящих от волнового числа параметров источников излучения, монохроматора и фотоумножителя сглаживаются регулирующим программным механизмом (17),ширину щелей монохроматора. Остаточные отклонения и внешние влияния (колебания напряжения в сети, старение ламп спектрофотометра и поглощение образцом) компенсируются сравнительным за счёт автоматического регулирования усиления блоком питания ФЭУ (15), управляемым сигналом сравнения.

Механизм монохроматора для изменения волнового числа и стол самописца (14) связаны между собой передачей со сменными шестернями (19), которая приводится в движение синхронным двигателем (20) и позволяет изменять скорость движения стола и масштаб по оси волновых чисел. Линейность шкалы волновых чисел на оси абсцисс спектров обеспечивается путём управления процессом регистрации спектра с помощью кулачкового диска волновых чисел (18).

4.4. Оптическая схема.

Оптическая схема спектрофотометра представлена на Рис. 17.

4.4.1. Источники света.

Спектрофотометр "SPECORD UV UIS" оснащён двумя источниками излучения. Дейтериевая лампа D_2E испускает непрерывный спектр в ультрафиолетовой области. Её диапазон применимости лежит в пределах от 54000 см⁻¹ до 28000 см⁻¹. Лампа накаливания (6 B, 30 BT) испускает непрерывный спектр в области видимого света. Она служит источником излучения в диапазоне от 30500 см⁻¹ до 12500 см⁻¹. Создаваемые обеими лампами световые потоки *не стабилизируются*, ибо колебания потока лучистой энергии *одинаково* сказываются на пучках измерения и сравнения и ликвидируются электрической схемой деления.

Тороидальное зеркало (21) отображает источники излучения (22 - VIS, 24 - UV) в плоскости входной щели (25) монохроматора. Смена ламп осуществляется путём автоматического включения плоского зеркала (23) в ход лучей во время перехода от ультрафиолетового диапазона к видимому (на спектрограмме - острый пик !).

4.4.2. Монохроматор.

Монохроматор выделяет из непрерывного спектра источника излучения необходимый для измерения монохроматический свет.



Проходящий через входную щель (25) пучок лучей падает на вогнутое зеркало (28), которое проецирует лежащую в его фокальной плоскости входную щель в бесконечность, направляя на призму (27) пучок параллельных лучей. Призма, изготовленная из синтетического кварца, разлагает падающий свет (вследствие зависимости показателя преломления от волнового числа) в спектр. После отражения от зеркала Литтрова (26) излучение второй раз проходит через призму, благодаря чему достигается удвоенное значение дисперсии. Вогнутое зеркало (29)фокусирует монохроматические пучки параллельных лучей в плоскости выходной щели (30), где возникает спектр. Углы падения света на вогнутые зеркала (28 и 29)

выбраны так, чтобы они давали свободное от комы изображение входной щели плоскости выходной щели. Изменение волнового числа В осуществляется путём вращения зеркала Литтрова (26) вокруг оси. параллельной преломляющему ребру призмы. Кулачковый диск управляет вращательным движением зеркала Литтрова так, чтобы волновое число монохроматического пучка линейно зависело от угла поворота оси волновых чисел (приводной оси для изменения волнового числа). Установленное волновое число отсчитывается по круговой шкале, жёстко связанной с осью волновых чисел. Входная (25) и выходная (30) щели связаны между собой программным механизмом. Кривизна губок оптимально согласована с формой спектральных линий. Ширина щелей регулируется кулачковым диском.

4.4.3. Фотометрическое устройство.

Выходная щель монохроматора отображается тороидальным зеркалом (32) в плоскости вращающегося диска модулятора (33), преобразующего постоянный поток монохроматического света в прерывистый с частотой 400 Гц. Этот прерывистый световой поток попеременно направляется вращающимся полукруглым зеркалом (34) по пути пучков измерения (в случае отклонения вращающимся зеркалом) и сравнения (в случае прямого прохождения). Частота чередования пучков измерения и сравнения - 25 Гц. В моменты переключения непрозрачный сектор модуляторного диска (33) перекрывает ход лучей, обеспечивая безупречное разделение сигналов сравнения и измерения в ходе их дальнейшего электронного преобразования. Жёстко связанный с вращающимся полукруглым зеркалом диск модулятора приводится во вращение синхронным двигателем.

Прерывистый поток монохроматического света достигает катода ФЭУ (41) по совершенно симметричным путям (что обеспечивается зеркалами 35, 36 и 37) - в виде чередующихся пучков измерения и сравнения, проходящих через соответствующие окошки камеры образцов. Если камера образцов пустая и оба канала *полностью открыты*, то по *обоим* путям на ФЭУ должны падать *одинаковые* световые потоки.

Если при этом интенсивности пучков измерения и сравнения всё же различны, то это может быть обусловлено:

a) различными коэффициентами отражения зеркал в измерительном и сравнительном каналах;

б) различными коэффициентами пропускания окошек камеры образцов в измерительном и сравнительном каналах;

в) различными условиями освещения фотокатода пучками измерения и сравнения.

Эти различия компенсируются *подвижной заслонкой* (ручка "УСТАНОВКА 100%"), частично перекрывающей ход лучей в канале сравнения.

4.4.4. Камера образцов.

Камера образцов *обычно закрыта* крышкой, которая открывается *только* для *установки* или *замены* образцов (предохранение от запыления окон каналов и образцов и от помех при измерении от постороннего света).

В ней имеются две пары окошек измерительного (I) и сравнительного (II) каналов, закрытых кварцевыми стёклами, предотвращающими проникновение летучих веществ В прибор. Ha выходных окошках смонтированы устройства для закрепления держателей исследуемого (39) и сравнительного (38) образцов.

4.5. Электрическая схема.

4.5.1. Приёмник излучения.

Благодаря применению одного приёмника излучения, попеременно воспринимающего световые пучки измерения и сравнения, достигнуто высокое постоянство и хорошая воспроизводимость результатов измерений. Изменение чувствительности приёмника и колебания коэффициента усиления одинаково сказываются на аналоговых сигналах измерения и сравнения, т. е. регистрируемое соотношение остаётся неизменным.

В качестве приёмника излучения используется двенадцатикаскадный фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) с кварцевым окошком и триалкалиевым катодом, спектральный диапазон чувствительности которого лежит в пределах 59000 см⁻¹ - 12500 см⁻¹.

Вследствие внешнего фотоэффекта фотокатод испускает фотоэлектроны, число которых пропорционально падающему световому потоку. Этот фототок усиливается системой динодов за счёт вторичной эмиссии. Коэффициент усиления экспоненциально зависит от рабочего напряжения ФЭУ (повышение напряжения на 300 В приводит к увеличению коэффициента усиления примерно в 20 раз). На выходе ФЭУ получаются периодически чередующиеся с частотой 25 Гц сигналы, соответствующие интенсивности пучков измерения и сравнения (**Рис 18а**).

Вследствие модуляции светового потока они представляют собой переменные токи с частотой 400 Гц. В то время, как амплитуда сигнала сравнения вследствие автоматического регулирования усиления остаётся почти постоянной, амплитуда сигнала измерения определяется пропусканием исследуемого образца. Между обоими чередующимися с частотой 25 Гц сигналами имеются интервалы переключения, обусловленные перекрытием хода лучей соответствующими непрозрачными участками диска модулятора. 4.5.2. Предусилитель и детектор (демодулятор).

Переменный сигнал с выхода ФЭУ (ФЭУ, 7 на **Рис. 16**) подаётся на предусилитель, хорошо защищённый от помех благодаря стоящему на входе катодному повторителю. При переходе с видимого диапазона на ультрафиолетовый происходит повышение усиления в 20 раз для компенсации меньшей (по сравнению с лампой накаливания) спектральной эмиссии дейтериевой

лампы, что приводит к некоторому увеличению шумового компонента в спектральной зоне "UV".



Усиленный двумя каскадами с сильной обратной связью общий сигнал повторитель трансформатор через катодный И связи подаётся на электронную коммутационную схему (на светоуправляемых кремниевых транзисторах-выключателях), служащую одновременно разделителем и фазочувствительным выпрямителем сигналов (Рис. 186) измерения и (детектором). Кремниевые сравнения транзисторы-выключатели управляются импульсами от диска управления, жёстко связанного через ось модулятора с оптическим переключателем в виде вращающегося зеркала.

Управляющие импульсы получаются фотоэлектрическим способом путём периодического освещения фотодиодов лампами накаливания через прорези во вращающемся диске управления.

Прорези расположены так, чтобы каждая пара транзистороввыключателей пропускала по 5 положительных полуволн (одна - в периоды сигнала измерения, другая - в периоды сигнала сравнения), а на остальное время запиралась. Использование попарно последовательно соединённых кремниевых транзисторов приводит к небольшим остаточным напряжениям в пропускном режиме и к незначительным остаточным токам, чем обеспечивается безупречное разделение сигналов.

Фазочувствительное выпрямление и разделение сигналов измерения и сравнения с помощью кремниевых транзисторов-выключателей гарантирует отличную линейность характеристик, оптимальный коэффициент шума и - благодаря отсутствию механических контактов - большую надёжность.

Полученное постоянное напряжение (измерительное напряжение, см. Рис. 18в) пропорционально коэффициенту пропускания исследуемого Аналогичным образом получается из групп образца. положительных сравнения постоянное напряжение полуволн сигнала (сравнительное Рис. соответствует напряжение. CM. 19). которое ослабленному В сравнительном образце световому потоку сравнения.



Оба напряжения подаются на следящую систему, состоящую из линейного измерительного потенциометра (прецизионный потенциометр, у которого угол поворота ползунка пропорционален установленному частичному сопротивлению), преобразователя (на выходе - переменное напряжение с амплитудой, пропорциональной разности измерительного и сравнительного напряжения), усилителя и серводвигателя, поворачивающего ползунок измерительного потенциометра так, чтобы переменное напряжение на выходе усилителя следящего устройства стало равным нулю: угол поворота ползунка измерительного потенциометра - мера коэффициента пропускания Т исследуемого образца.

4.5.3. Система регистрации.

Сигнал, полученный на выходе электронной схемы в виде угла поворота ползунка измерительного потенциометра, передаётся с помощью полиамидного тросика на каретку самописца, на которой закреплён держатель для пишущего инструмента (фломастера или авторучки). Каретка может передвигаться вдоль направляющей ("ВВЕРХ" и "ВНИЗ" - ось Т), расположенной над координатным столом самописца (в дальнейшем для краткости - стол), который также может с различной скоростью передвигаться в направлении, перпендикулярном направляющей с кареткой (ось К).

Скорость движения стола задаётся с помощью перестановки специальных шестерёнок в механизме передачи. Так же изменяется и масштаб записи спектра по волновым числам.

4.6. Работа с прибором.

I. Подготовка к записи.

1) Присоединить спектрофотометр к сети (при помощи штепсельной вилки).

2) Включить тумблер "СЕТЬ".

3) Включить осветительные лампы (при работе в обоих диапазонах - *обе*, в противном случае - *только* для *выбранного диапазона*):

а) переключателем "У/Ф ЛАМПА" - для ультрафиолетового диапазона: сначала – в положение "ПРОГРЕВ", по истечении 3 минут - в "РАБОЧЕЕ СОСТОЯНИЕ" (при переходе в *рабочее состояние* зажигается *контрольная лампа*);

б) тумблером "ЛАМПА НАКАЛИВАНИЯ" - обычную, для видимого диапазона.

4) Установить нужный масштаб развёртки по шкале волновых чисел: открыть *нишу*, в которой расположен механизм изменения масштаба и скорости перемещения стола (прямоугольный выступ на крышке – на себя!): *сменная шестерня* (маленькая с числом 58, закреплённая *большой круглой* гайкой) *должна находиться на оси D* (в середине ниши), если это не так - перенести её на ось D, обязательно *закрепив гайкой*! Крышку *закрыть*!

5) Закрепить на столе самописца лист бумаги (он должен быть *прижат* к столу *пружинками*, имеющимися на внутренней стороне прижимных планок **Рис. 13**). Провести на нём с помощью линейки по рискам на прижимных планках прямые "0%", "50%" и "100%" (порядок - снизу вверх по оси Т соответственно), параллельные оси К, у левого конца каждой прямой проставить соответствующее значение Т.

6) Установить *нужный масштаб* записи *измеряемой величины* - коэффициента пропускания Т% - посредством переключателя "ПРЕДЕЛЫ ИЗМЕРЕНИЯ".

7) В оба канала (они находятся в камере образцов: І - измерительный, ІІ - сравнительный) вставить компенсирующие рамки (они похожи на держатели образцов, но тоньше и не содержат образцов, на их лицевых сторонах - номера каналов, в которые они вставляются, см. Рис. 20).

Это необходимо потому, что размеры исследуемых образцов значительно меньше размеров окон каналов, а условия измерений требуют равенства сечений световых пучков в обоих каналах: диаметр отверстий в рамках равен диаметру отверстий в держателях образцов, чем и компенсируется вышеуказанное несоответствие.



РИС. 20. Камера образцов. Выходные окна: 1 – компенсирующая рамка (канал II); 2 – держатель с исследуемым образцом (канал I).

Пункты 8) и 9) выполняются при $K = 46000 \text{ см}^{-1}$, перемещение по шкале волновых чисел осуществляется с помощью переключателя "РАЗВЁРТКА СПЕКТРА", значения К наблюдаются в окошке "ВОЛНОВЫЕ ЧИСЛА $K=1/\lambda$ ".

Если стол самописца доходит до упора раньше достижения необходимого волнового числа, то его надо отсоединить от приводного механизма с помощью кнопки "СЦЕПЛЕНИЕ" (у нижнего края стола справа от направляющей каретки самописца) и вручную отвести на необходимое расстояние (лучше - с запасом!). Отпустив кнопку "СЦЕПЛЕНИЕ", стол самописца можно вновь соединить с приводом в *любом фиксированном положении* из расположенных с 25-миллиметровыми интервалами вдоль стола.

ВНИМАНИЕ!!!

<u>НЕ ДОПУСКАТЬ на обратном ходе ПРОСКАКИВАНИЯ шкалы</u> волновых чисел за 51 (всегда К < 51000 !!!) – может произойти ЗАКЛИНИВАНИЕ механизма перемещения стола!!!

8) Проверить положение пера "0%" на шкале "Т%": при полном затемнении измерительного канала "I" (закрыть заслонкой, лежащей в камере) перо самописца должно находиться на линии (у штриха на прижимной планке) "0%".

9) Проверить положение пера на шкале "Т%" при 100% пропускании (оба канала открыты): если перо самописца не попадает на линию "100%", то его следует совместить с последней при помощи ручки "УСТАНОВКА 100%".

ВНИМАНИЕ!!!

Во время проверок и рабочей записи крышка камеры образцов обязательно должна быть закрыта!

II. Запись.

 Исследуемый образец вставляется в канал I вместо компенсирующей рамки. Компенсирующая рамка в канале II либо оставляется, либо заменяется образцом сравнения (в зависимости от задания!).
 Для записи необходимо:

а) установив на шкале волновых чисел значение, соответствующее началу записи (по заданию!), перевести (вручную) стол самописца в исходное (крайнее правое) положение (не забыть зафиксировать сцеплением!), а затем перевести переключатель "РАЗВЁРТКА СПЕКТРА" в положение "РАБОЧИЙ ХОД" - стол самописца начнёт перемещаться влево;

б) нажать кнопку "ЗАПИСЬ" - перо самописца опустится на бумагу; прервать запись можно нажатием кнопки "ПРЕКРАЩЕНИЕ ЗАПИСИ" - перо поднимется, стол при этом будет продолжать движение, для прекращения которого необходимо переключатель "РАЗВЁРТКА СПЕКТРА" поставить в положение "СТОП".

ВНИМАНИЕ!!!

При опускании пера на неподвижный стол на бумаге вскоре образуется клякса! При *переходе с одного диапазона на другой* держатель *автоматически* поднимается и опускается!

<u>Переключение с рабочего хода на обратный (или наоборот)</u> производить ТОЛЬКО с остановкой в позиции "СТОП"!!!

Примечания:

1) шкала волновых чисел - равномерная, показания необходимо умножать на 1000;

 для разметки листа по оси волновых чисел необходимо с помощью шкалы волновых чисел прибора нанести на линию "0%" риски начала и конца записи (или ближайших к ним "удобных" значений), а под ними соответствующие числа, взятые со шкалы волновых чисел прибора;
 разметку лучше производить по окончании записи на обратном ходе, который быстрее рабочего, закрыв заслонкой канал I; при проскакивании нужного волнового числа возвращаться к нему рабочим ходом; отметку начала УФ-диапазона можно сделать перед началом записи, опустив и подняв перо (кнопки "ЗАПИСЬ" и "ПРЕКРАЩЕНИЕ ЗАПИСИ"); 4) запись производится фломастером;

5) запись *можно* производить на *любой* бумаге *стандартного* размера (210 х 297 - стандартный лист писчей бумаги формата А4).

Предметы, которые в данный момент не используются (колпачок от фломастера, держатели образцов и рамки) должны лежать либо в коробке, либо в её крышке! Ни в коем случае не раскладывайте их на столе и на приборе!

ВНИМАНИЕ!!!

<u>По окончании работы выключить прибор, проверить камеру образцов</u> (в ней должна быть только заслонка!), сложить в коробку все принадлежности (рамки, держатели образцов и фломастер) и закрыть прибор чехлом!

5. Задание (методическое)

Целью настоящей работы является исследование основных параметров (в том числе и оптических) как прямозонных (CdS, AlN), так и непрямозонных (GaP) полупроводников. Должны быть определены: показатель преломления n, действительная (ϵ_1) и мнимая (ϵ_2) части комплексной диэлектрической проницаемости ϵ , коэффициент экстинкции æ, ширина запрещённой зоны E_g и др. Все величины определяются из спектрограмм, полученных на спектрофотометре "Specord UV VIS".

В целях экономии вашего времени во время выполнения работы настоятельно рекомендуется ознакомиться в ходе домашней подготовки <u>с</u> разделом 4 данного описания. Кроме того, <u>перед выполнением работы вам</u> необходимо узнать, как работать с прибором, разобраться с конструкцией и понять последовательность выполнения экспериментального задания (техническая документация – на рабочем <u>месте).</u>

При расчётах следует работать *в одной системе единиц* (т.е. если у вас λ в сантиметрах, то и d тоже должно быть в сантиметрах). Коэффициенты R и T должны быть безразмерные (никаких процентов). Не забудьте перевести энергию в электронвольты (эВ).

Для построения графиков и их последующего исследования рекомендуется пользоваться программами Origin или Excel, но использование других программных пакетов допустимо.

5.1. Снять спектрограммы пропускания следующих образцов:

1) №8 - монокристаллическая плёнка нитрида алюминия (AlN, прямозонный полупроводник типа A^{III}B^V с гексагональной структурой типа вюрцита) на кварцевой подложке;

2) №7 - монокристаллическая пластинка фосфида галлия (GaP, непрямозонный полупроводник типа А^ШВ^V с кубической структурой типа сфалерита);

3) №1 - монокристаллическая пластинка сульфида кадмия (CdS, прямозонный полупроводник типа A^{II}B^{VI} с гексагональной структурой типа вюрцита).

<u>5.2. Для образца №8 (AlN)</u>:

1. Составить таблицу значений в минимумах и максимумах:

$1/\lambda, CM$ λ, CM 1_{max} M $1/\lambda, CM$ λ, CM 1_{min} $M+1/2$ $2dM$

2. Рассчитать по формулам (1.14, 1.15) и занести в таблицы значения соответствующих величин (т не округлять, при расчётах - также!).

3. Рассчитать величину n по формуле (1.15б) для двух, а лучше трёх пар экстремумов.

4. Определить:

a) степень точности, с которой можно считать n = const;

б) погрешность показателя преломления Δn (здесь и далее считать погрешность как среднеквадратичную);

в) точность исходных данных для экстремумов, необходимую для расчёта показателя преломления по более сложным формулам (1.13; 1.17). 5. Рассчитать величину d по формуле (1.14) для двух (трёх) пар экстремумов (тех же, что и в п.3), за истинное значение принять среднее арифметическое двух (трёх) результатов, которое в дальнейшем и использовать для расчётов. 6. Рассчитать значение коэффициента отражения R в наиболее коротковолновой области спектра по приближённой формуле (1.10а), используя для этого величину n, определённую из наиболее коротковолнового минимума.

7. Для 20 точек спектрограммы, взятых в области спада коэффициента пропускания Т (2% < T < 30%), составить таблицу значений $K = 1/\lambda$ и T с шагом по оси "К" 1-3 мм. Для этих точек рассчитать α (по формуле 1.11), α , ε_1 и ε_2 (по формулам 1.6; 1.8). Значения п и R - из п.6. 8. По результатам расчёта построить на ЭВМ график зависимости $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = f(\hbar \omega)$. Найти прямолинейный участок графика $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = f(\hbar \omega)$ в наиболее коротковолновой области и проэкстраполировать его до пересечения с осью абсцисс (см. **Рис.** 7). Определить:

а) ширину запрещённой зоны E_g;

б) наклон прямой;

в) по наклону - величину А (коэффициент в формуле 2.9). Сопоставить полученный результат с теоретическими оценками.

<u>5.3. Для образца №1 (CdS)</u>:

1. Для 20 точек спектрограммы, взятых в интервале 18000 см⁻¹ < K < 19280 см⁻¹, составить таблицу значений К и Т с шагом по оси волновых чисел 1-3 мм (начало - на участках наиболее резкого возрастания пропускания, T > 2%). Для этих точек рассчитать α (по формуле 1.11), æ, ε_1 и ε_2 (по формулам 1.6; 1.8), считая значение показателя преломления для CdS n = 2,5, т. е.

приблизительно равным п в области прозрачности: $n_{\infty} = \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$. Толщина пластинки CdS равна 0.4 мм.

2. По результатам расчёта на ЭВМ построить график зависимости $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = f(\hbar \omega)$. Найти прямолинейный участок графика $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = f(\hbar \omega)$ в наиболее коротковолновой области и проэкстраполировать его до пересечения с осью абсцисс (см. **Рис. 7**). Определить:

а) ширину запрещённой зоны E_g;

б) наклон прямой;

в) по наклону - величину А (коэффициент в формуле 2.9). Сопоставить полученный результат с теоретическими оценками.

<u>5.4. Для образца №7 (GaP):</u>

1. Для 20 точек спектрограммы, взятых в интервале 17000 см⁻¹ < K < 18200 см⁻¹, , составить таблицу значений К и Т с шагом по оси волновых чисел 1-3 мм (начало - на участках наиболее резкого возрастания пропускания, T > 2%). Для этих точек рассчитать α (по формуле 1.11), æ, ε_1 и ε_2 (по формулам 1.6; 1.8), считая значение показателя преломления для GaP n = 3,3, т. е. приблизительно равным п в области прозрачности: $n_{\infty} = \sqrt{\varepsilon_{\infty}}$. Толщина пластинки GaP равна 2.07 мм.

2. По результатам расчёта построить на ЭВМ график зависимости $\sqrt{\alpha} = f(\hbar \omega)$:

а) найти участок графика $\sqrt{\alpha} = f(\hbar \omega)$ в наиболее коротковолновой области для образца GaP и проэкстраполировать его прямой до пересечения с осью абсцисс (см. **Рис. 9**).

б) определить сумму ширины запрещённой зоны с энергией характерного испускаемого фонона $E_g + \hbar \Omega_j$.

в) найти участок графика $\sqrt{\alpha} = f(\hbar \omega)$ в наиболее длинноволновой области для образца GaP (если это возможно) и проэкстраполировать его прямой до пересечения с осью абсцисс (см. **Рис. 9**). Определить разность ширины запрещённой зоны с энергией характерного испускаемого фонона $E_g - \hbar \Omega_j$. Оценить величину E_g из двух значений отсечки; оценить

точность определения этой величины путём сравнения с теоретическими значениями.

5.5. Отчёт по задаче

1. Два листа со спектрограммами:

а) образец №8 (AlN) - 2 кривые (УФ и видим.);

б) образец №1 (CdS) и №7 (GaP) - 2 кривые (видим.).

2. Для образца №8:

a) таблица значений Т в минимумах и максимумах, порядков интерференции и 2dn (п. 5.2.1);

б) значения величин, определённых в п.п. 5.2.3 – 5.2.6, результаты ручного расчёта;

в) таблица исходных данных для расчёта, результаты расчёта (п. 5.2.7);

г) график зависимости $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = f(\hbar \omega)$. Значения величин, определяемые из них [п. 5.2.8 а)б)в)].

3. Для каждого из образцов №1 и №7:

а) таблица исходных данных для ЭВМ, результаты расчёта (п.п. 5.3.1, 5.4.1);

б) графики зависимостей $(\alpha \cdot \hbar \omega)^2 = f(\hbar \omega)$ для CdS и $\sqrt{\alpha} = f(\hbar \omega)$ для GaP, а также значения величин, определяемые из них [п.п. 5.3.2 а)б)в), 5.4.2 а)б)в)].

P.S. Указать все ошибки измерений и расчётов.

Список условных обозначений:

I. Греческие.

α – коэффициент поглощения;

β – показатель степени;

γ – показатель степени;

δλ – ширина аппаратной функции;

 Δ_{So} – характерная энергия спин–орбитального взаимодействия;

 $\Delta \omega$ – полоса пропускания приёмного устройства;

ε – комплексная диэлектрическая проницаемость среды;

ε₁ – действительная часть комплексной диэлектрической проницаемости среды;

ε₂ – мнимая часть комплексной диэлектрической проницаемости среды;

 ε_{∞} – действительная часть диэлектрической проницаемости при бесконечной частоте;

æ – коэффициент экстинкции;

λ – длина волны;

 $\lambda - \lambda'$ – спектральное разрешение;

µ – магнитная проницаемость среды;

ρ_{cv} – комбинированная плотность состояний;

- σ-проводимость среды;
- σ₀ статическая удельная электропроводность;
- σ_{ω} высокочастотная электропроводность;
- τ постоянная времени;

φ_{1,2} – фазовый угол на двух различных границах плёнки (первой и второй соответственно);

- Ф_е световой поток, выходящий из образца;
- Φ_i- световой поток, падающий на образец;
- шиклическая частота;
- Ω телесный угол;
- $\Omega_{\rm i}$ частота колебаний фонона.

II. Латинские.

 $a(\lambda - \lambda')$ – аппаратная функция;

А – коэффициент пропорциональности в зависимости квадрата коэффициента поглощения от энергии кванта;

- А_{іа} константа поглощения фононов;
- А_{је} константа испускания фононов;
- с скорость света в вакууме;
- d-толщина пластинки;
- \vec{D} вектор индукции электрического поля в среде;
- D* оптическая плотность;
- **Ē** вектор напряжённости электрического поля в среде;
- $\vec{E}_{_0}$ амплитуда вектора напряжённости электрического поля в среде;
- Е_с дно зоны проводимости;
- Е_д ширина запрещённой зоны;
- Е_і напряжённость поля падающего на пластинку;
- Е_г напряжённость поля отражённого от пластинки;
- E_t напряжённость поля поглощённого в пластинке;
- Е_v потолок валентной зоны;
- $f(\lambda) функция,$ описывающая исследуемый спектр;
- F(λ) результат измерений, описывающий исследуемый спектр;
- f_C функция заполнения в зоне проводимости;
- f_V функция заполнения в валентной зоне;
- I интенсивность;
- *k* комплексный волновой вектор;
- \vec{k}_0 единичный безразмерный волновой вектор;
- *k*₁ действительная часть комплексного волнового вектора;

- *k*₂ мнимая часть комплексного волнового вектора;
- К волновое число;
- К* константа качества;
- т порядок интерференции;
- m^{*}_c эффективная масса зоны проводимости;
- m^{*}_{сv} комбинированная эффективная масса;
- m^{*}_v эффективная масса валентной зоны;
- m^{*}_{vh} эффективная масса лёгких дырок;
- m^{*}_{V/} эффективная масса тяжёлых дырок;
- М* отношение сигнала к шуму;
- n действительная часть комплексного показателя преломления;
- n_S показатель преломления в тонкой плёнке;
- n_∞ показатель преломления при бесконечной частоте;
- N* комплексный показатель преломления;
- **р** квази–импульс;
- **р**' квази–импульс;
- **Р** поляризация среды;
- Р_{СV} межзонный матричный элемент;
- \vec{q}_{i} волновой вектор фонона;
- r комплексный коэффициент отражения;
- r радиус-вектор;
- R коэффициент отражения по мощности;
- R_{1,2} коэффициент отражения на двух различных границах плёнки (первой и второй соответственно);
- R разрешающая способность;
- t время;
- Т коэффициент пропускания;
- Т* температура;
- Tmin значение коэффициента пропускания в минимуме;
- Tmax значение коэффициента пропускания в максимуме;
- Т_S коэффициент пропускания в тонкой плёнке;
- $u_{c}^{*}(\vec{r})$ функция Блоха, описывающая состояния электронов вблизи дна зоны проводимости;
- $u_v(\vec{r}) \phi$ ункция Блоха, описывающая состояния электронов вблизи потолка валентной зоны.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Лебедева В. В. Экспериментальная оптика. Изд. МГУ. 1994 г. (гл. 1, 7).

2. Юнович А. Э. Оптические явления в полупроводниках. Изд. МГУ. 1989 г. (гл. II, III).

3. Питер Ю, Мануэль Кардона. Основы физики полупроводников. ФИЗМАТЛИТ. 2002г. (гл. 6).