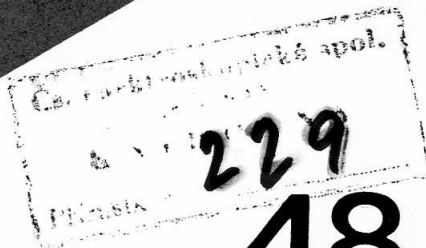


Československá spektroskopická společnost



# Bulletin



48

1986

B u l l e t i n

Čs. spektroskopické společnosti

Číslo 48

květen 1986

Obsah

str.

Odborná skupina spektroskopie pevného stavu (M.Závětová)	3
Reflexní spektroskopie pevných látek (F.Lukeš, E.Schmidt)	6
Využití synchrotronového záření ve spektroskopii pevných látek (L.Pajasová)	17
Ramanův rozptyl ve fyzice pevných látek (I.Gregora, V.Vorlíček)	28
Laserová luminiscenční spektroskopie některých polovodičů se širokým zakázaným pásem (I.Pelant)	41
Přenos excitační energie při fotoluminiscenci a metody měření jejích kinetických parametrů (M.Níkl)	50
Počítačové vyhodnocování spekter (L.Frank)	59
Informace přístrojové komise	63

## Ú v o d e m

Ohlas na vydání monotematického čísla Bulletinu 43/1984 (Referenční materiály a jejich použití v chemické analýze) potvrdil redakční radě, že se čtenářský zájem neomezuje pouze na individuální spektroskopickou disciplínu, ale že většina čtenářů vítá informace i z jiných oblastí, zejména nachází-li v nich paralelu - ať již aplikační či teoretickou - ke svému často úzce specializovanému zájmu. S cílem pokračovat ve vydávání monotematicky zaměřených čísel Bulletinu alespoň jednou ročně, požádala redakční rada vedoucí odborné skupiny spektroskopie pevného stavu Dr. Milenu Závětovou, CSc, aby se ujala přípravy tohoto čísla, zaměřeného na jednu z nejmladších spektroskopických disciplín. Formou několika přehledných referátů by měl mít čtenář příležitost seznámit se s jemu vzdálenější problematikou, aby byl připraven na setkání s ní v případě určitého interdisciplinárního zájmu.

Redakční rada Bulletinu uvítá jakékoliv připomínky k volbě monotematicky zaměřených čísel, případně doporučení, které oblasti spektroskopie by tímto způsobem měly být postupně uváděny. Je nepochybné, že interdisciplinárnímu propojení se v budoucnu nevyhne žádný odborník, a převážně analytické využívání spektroskopických metod bude vzájemnou informovanost stále naléhavěji vyžadovat.

Za redakční radu

M. Fara

ODBOBNÁ SKUPINA SPEKTROSKOPIE PEVNÉHO STAVU byla ustavena v roce 1971 a jejím vedením byl pověřen RNDr. Ing. A. Vaško, DrSc, který funkci vykonával do roku 1975; od roku 1976 vede skupinu RNDr. M. Závětová, CSc. Na rozdíl od ostatních odborných skupin, sdružujících uživatele stejné experimentální metodiky ke zkoumání nejrůznějších objektů, sešli se v této skupině spektroskopici, studující různými metodami vlastnosti pevných látek, zejména polovodičů. Převážná část členů jsou fyzici, pracující v ústavech ČSAV (Fyzikální ústav, Ústav makromolekulární chemie, Ústav radiotechniky a elektroniky), na vysokých školách (Maticko-fyzikální fakulta UK Praha, Fyzikální ústav UK, Praha, Vysoká škola chemicko technologická v Praze a v Pardubicích, Přírodovědecká fakulta UJEP, Brno) a v resortních ústavech. Významná je spolupráce s ostatními odbornými skupinami molekulové sekce, zejména se skupinou vibrační spektroskopie, a sekcí speciálních spektroskopických metod.

Hlavní těžiště činnosti OS SPS tkví v pořádání monotematických pracovních schůzek, kde většinou odezní úvodní referát, doplněný krátkými sděleními o konkrétních originálních výsledcích. Z úspěšných témat lze uvést: Použití rtg. mikroanalýzy ke studiu pevných látek (1972), Absorpce a emise pevných látek (1973), Polarizační spektroskopie (1974), Infračervená a Ramanova spektroskopie strukturních fázových přechodů v krystalech (1975), Spektrální a optické vlastnosti kalomelu (1976), Spektra a elektronová struktura pevných látek (1977), Modulační spektroskopie (1978), Magnetooptické metody studia polovodičů (1978), Magnetooptické vlastnosti feritů (1979), Ramanova spektroskopie ve fyzice pevných látek (1979), Spektroskopie balistických fononů (1980), Spektroskopie při vysokém hydrostatickém tlaku (1981), Laditelné lasery pro blízkou IČ oblast (1981), Fotonová korelační spektroskopie (1982), Spektroskopie stochiometrických laserových krystalů (1982), Spektroskopie stavů v zakázaném pásu amorfního Si fotoelektrickými metodami (1982), Aplikace laserové spektroskopie na dielektrické látky (1983), Využití synchrotronového záření ve fyzice pevných látek (1983), Fotoelektrické vlastnosti solárních článků na bázi a-Si (1984), Příprava a vlastnosti vrstevnatých polovodičů (1985), Spektrální kalibrace aparatury pro měření luminiscence (1985). Odborná skupina byla i spolupředatelem 14 seminářů, na nichž přednášeli o výzkumech ve spektroskopii pevných látek zahraniční hosté Fyzikálního ústavu ČSAV (z SSSR, GB, USA, Švédska).

Na schůzkách molekulové sekce přednesli členové OS SPS referáty Optické vlastnosti pevných látek při přechodu z amorfního do krystalického stavu, Fyzikální základy reflexní spektroskopie, Heterostrukturní polovodičové lasery. Skupina se podílela na vytváření programu 5. čs. spektroskopické konference v Havířově (1974), zaplnila příspěvky vlastní sekci na 6. čs. spektroskopické konferenci v Nitře (1980), právě tak jako na 7. čs. spektroskopické konferenci v Českých Budějovicích (1984).

Na 20. CSI (1977) byla poprvé, ale bohužel zatím i naposled, v historii CSI samostatná sekce Solid state spectroscopy, kde během šesti půldnů odeznělo 9 pozvaných přehledových referátů a 28 původních sdělení.

V roce 1986 pořádá OS SPS třídní pracovní setkání Využití synchrotronového záření ve vědě a praxi. Autoři odborných příspěvků budou referovat o svých zkušenostech a výsledcích,

získaných na zahraničních zařízeních, o perspektivách oboru a o chystaném projektu výstavby synchrotronu v Československu.

Většina členů skupiny řeší úkoly státního plánu základního výzkumu, někteří i úkoly cílových projektů. Mezi další významné činnosti patří i činnost konzultační, prognostická, terminologická, servisní měření aj. Dobré vztahy mezi členy skupiny se projevily v případě havárií přístrojů zapůjčením unikátních součástí, příslušenství přístrojů, případně umožněním provést měření na vlastním zařízení.

Plaketou Jana Marci Marci byl v roce 1977 u příležitosti 20. CSI vyznamenán pozvaný řečník akademik M.P.Lisica z Kyjeva a v roce 1979 zakladatel skupiny Dr.A.Vaško.

Z iniciativy OS SPS je pro mladé spektroskopiky organizována soutěž o nejlepší odbornou práci z oboru spektroskopie. Členové skupiny se zatím každoročně umístili na jednom z oceněných míst.

V roce 1984 bylo spektroskopii věnováno 5. číslo Československého časopisu pro fyziku A (editor M.Závětová). Z obsahu tohoto čísla uvádíme :

Atomová absorpční spektroskopie-pohled chemika	Velická I.
Rentgenová spektroskopie pevných látek	Drahokoupil J., Šimůnek A.
Spektroskopie prahových potenciálů	Eckertová L.
Co se může stát během 1 ps; nové cesty časově rozlišené spektroskopie v polovodičích	Velický B., Pieczonková A.
Metody modulační spektroskopie	Lukeš F., Schmidt E., Humlíček J.
Korelační spektrometr na analýzu kvazielasticky rozptýleného světla	Koňák Č., Štěpánek P., Sedláček B.
Stanovení spekter permitivity magnetických materiálů z úhlové závislosti komplexního Kerrova jevu	Kolínská L.
Termoreflexe GeSe	Lukeš F., Schmidt E., Humlíček J.
Infračervená spektra iontoměničů degradovaných záření v primárním okruhu jaderného reaktoru	Moravec J., Šára V.
S RNDr. Josefem Kubou, CSc a RNDr. Janem Mrázem o spektroskopii (interview)	Závětová M.
Vzpomínky na profesora Václava Dolejška	Bačkovský J.
Naše tradice ve spektroskopii	Vobecký M.
Spektroskopická pozorování fázonů v nesouměřitelných strukturách	Petzelt J.
Příspěje modulační spektroskopie k lepšímu pochopení optických vlastností kyslíčnickových ferimagnetik ?	Široký P.
Automatický optický emisní spektrometr Bausch and Lomb/ARL 3580 OES	Svatoš Z.
Československá spektroskopická společnost při ČSAV 1949-1984	Vobecký M.

Referát Dr.Velické byl oceněn cenou Českého literárního fondu.

V posledních letech vyšlo v Čs.časopisu pro fyziku A více příspěvků věnovaných spektroskopii, zejména spektroskopii pevných látek. V Bulletinu č. 37 (1982) 35-54 byl otištěn referát Č.Koňáka : Optická směšovací a fotonová korelační spektroskopie. Vzhledem k tomu, že v jednom čísle Bulletinu nelze podat úplný obraz o činnosti členů OS SPS, vybrali jsme příspěvky s tematikou, která se ve výše uvedených publikacích nevyskytuje.

Doufáme, že jak práce otištěné v tomto čísle Bulletinu, tak ty, které jsme citovali, přispějí k tomu, aby naši kolegové chemici, tvořící většinu členů Československé spektroskopické společnosti, lépe poznali naše možnosti. Odměnou za naši snahu by mohla být případná spolupráce s kolegy z oborů, o kterých zatím ani netušíme, že by mohli našich experimentálních zařízení a znalostí využít při řešení svých úkolů.

Milena Závětová



## REFLEXNÍ SPEKTROSKOPIE PEVNÝCH LÁTEK

F. Lukeš, E. Schmidt, katedra fyziky pevné fáze PF UJEP, Brno

## 1. Úvod

Studium odrazivosti patří již dlouhá léta mezi významné experimentální techniky užívané při zkoumání pevných látek. V současné době se využívá v širokém oboru vlnových délek, od vzdálené infračervené oblasti s vlnovou délkou  $\lambda$  řádu 100  $\mu\text{m}$  až do daleké ultrafialové oblasti s  $\lambda$  řádu 10 nm. Vyjádřeno v energii, odpovídá tomu oblast zhruba 0.01 - 100 eV. V oboru vyšších energií, pro polovodiče asi od 1 eV, je měření odrazivosti hlavním zdrojem informací o optických vlastnostech. Především se to vztahuje na monokrystaly, neboť z těch se jen zcela výjimečně dají připravit tenké vzorky, které lze zkoumat v oblasti vysoké absorpce pomocí světla prošlého vzorkem, neboť ten by musel mít tloušťku řádu 10 nm. U kovů je to dokonce v celém rozsahu vlnových délek, pokud se nespokojíme měření na tenkých vrstvách.

Odrazivost lze měřit při kolmém - v reálném uspořádání téměř kolmém - a šikmém dopadu světla. Při šikmém dopadu světla, zvláště pak při velkých úhlech, jsou velké potíže s tím, jak správně a přesně odrazivost změřit. I s ohledem na interpretaci experimentálních výsledků je měření při šikmém dopadu světla méně výhodné. Proto se omezíme jen na kolmý dopad. Pokud budeme uvažovat koeficient odrazivosti R homogenní izotropní látky s rovinným povrchem, pak budeme užívat vztah

$$R = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (1)$$

$n_1$  a  $k_1$  jsou index lomu a index absorpce, jež představují reálnou a imaginární složku komplexního indexu lomu  $N_1 = n_1 + i.k_1$  látky,  $n_0$  je index lomu prostředí, zpravidla vzduchu, kdy platí  $n_0 = 1$ .

Odrazivost lze studovat buď na masivních vzorcích nebo na tenkých vrstvách, u nichž se uplatňuje interference.

Odrazivost studujeme jednak proto, že dovoluje porovnat výpočty pásové struktury pevných látek s experimentálními hodnotami, jednak proto, že z hodnoty optických parametrů, především z jejich spektrální závislosti dokážeme určit řadu fyzikálně i technicky významných veličin. Konečně odrazivost sama má v praxi mnohostranné využití, jako příklad uvedeme zrcadla různých typů.

## 2. Experiment

Změřit odrazivost není zdánlivě nic obtížného. Děje se tak běžně desítky let ať již pomocí laboratorně zkonstruovaných sestav nebo komerčních systémů spojených většinou přímo se spektrofotometrem. Zpravidla máme zájem na tom, stanovit odrazivost v určitém oboru vlnových délek. Používáme k tomu

vhodné varianty jedné ze základních metod :

a) absolutní : detektorem D změříme intenzitu dopadajícího světla  $I_0$  a po otočení D a zasunutí vzorku do cesty dopadajícího světla změříme intenzitu odraženého světla  $I_r$ . Potom platí  $R = I_r/I_0$  ;

b) relativní :  $I_0$  dopadá na vzorek pod úhlem  $\alpha$  co nejmenším (žádoucí je  $\alpha \lesssim 10^\circ$ ) a po odrazu dopadá na detektor D - dostaneme  $I_r$ . Poté vzorek nahradíme standardem se známou odrazivostí  $R_0$  a určíme  $I_{r,0}$ . Platí  $R = R_0(I_r/I_{r,0})$ .

Existuje řada variant těchto metod. Jednou ze známých je stanovení R pomocí integrační koule, jež se užívá zvláště tehdy, kdy je povrch vzorku drsný a značně rozptyluje světlo.

Není problém odrazivost experimentálně určit. Zůstává ovšem otázkou, nakolik je hodnota R odečtená buď přímo na přístroji nebo z grafu správná a přesná. O tom se přesvědčili všichni, kdo určovali odrazivost téhož vzorku na různých přístrojích nebo i na témže přístroji při použití různých detektorů či zdrojů světla nebo hranolů či mřížek v monochromátorech. Při měření se totiž vyskytuje řada problémů, které často nespokojivě překonáváme. Poukažme ve stručnosti alespoň na některé z nich :

1) přesnost měření je do jisté míry ovlivněna krátkodobou stabilitou světleného zdroje, což je problém především výbojek a laserů, u nichž je náročné stabilizovat intenzitu na 0.1 %;

2) citlivost detektorů, ať spektrální či intenzitní, závisí u mnoha detektorů na místě kam světlo dopadne. Platí to především pro fotonásobiče, ale i pro fotoodpory, např. PbS. To ovlivňuje nejen přesnost, ale i správnost výsledků ;

3) některé detektory mají velmi malé plochy, řádově 10 mm<sup>2</sup> i méně, např. termočlánky, termistory, fotoodpory InSb, HgCdTe aj. Nedopadne-li světlo odražené vzorkem a standardem přesně na stejné místo nebo rozptyluje-li jeden z nich více než druhý, dostaneme nesprávný výsledek ;

4) ať připravujeme povrch vzorku jakýmkoliv způsobem, vždy dostaneme plochu, která se více nebo méně liší od ideální roviny. Tedy každý povrch rozptyluje více či méně dopadající svazek světla ;

5) při použití standardu, ať je jím vrstva hliníku na skle, monokrystal křemíku či jiná látka, je třeba uvážit vliv stárnutí na jeho odrazivost. Ta se mění, s časem většinou klesá, a to zpravidla v důsledku narůstání povrchové, zčásti kyslíčkové vrstvy, ale zčásti i vrstvy plynů a par adsorbovaných ze vzduchu. Tento vliv je nutné respektovat především v oblasti kratších vln, řekněme pro  $\lambda \lesssim 300\text{nm}$ .

Tyto a další vlivy mohou ovlivnit - někdy značně - nejen přesnost, ale i správnost stanovené odrazivosti. Vyloučit je nebo zahrnout jejich vliv nebývá jednoduché. Vlastně již prokázat jejich vliv je někdy obtížné.

Důležitost metod založených na měření odrazivosti vzrostla výrazně po zavedení tzv. modulačních technik [1]. Jedná se o studium změn odrazivosti vyvolaných periodickou změnou vlnové délky dopadajícího záření ( $\lambda$  - modulace), teploty vzorku T (termoreflexe), tlaku p (modulační piezoreflexe) zpravidla jednoosého, elektrického pole  $\vec{E}$  ve vzorku (elektroreflexe)

a magnetického pole  $\vec{H}$  (magnetoreflexe). Tyto techniky jsou založeny na poznatku, že  $n$  a  $k$  - a tedy také  $R$  - závisí na energii  $E$  dopadajícího záření, na teplotě, na tlaku, na elektrickém i magnetickém poli. Díky dokonalé technice využívající synchrotronní detekce lze registrovat i změny odrazivosti  $dR/R$  řádu  $10^{-6}$ , výjimečně i  $10^{-7}$ . Experimenty jsou uspořádány tak, že se zpravidla registruje veličina  $dR/R$ , což je relativní změna odrazivosti vzorku vyvolaná proměnným parametrem  $x$ . Platí vztah

$$\frac{dR}{R} = \frac{1}{R} \frac{dR}{dx} dx \quad (2)$$

kde  $x = \lambda$  (resp.  $E$ ),  $T$ ,  $p$ ,  $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$ .

Hlavní význam modulačních technik spočívá v tom, že na křivkách  $dR/R = f(E)$  se zvýrazní struktura, která je na reflexních spektrech  $R(E)$  slabá, často nepozorovatelná. Tak tedy řadu parametrů určíme podstatně přesněji než je to možné z reflexních spekter. Dále - a to je někdy významnější - umožňují modulační spektra určit parametry, které bychom z reflexních spekter určit nedokázali.

### 3. Teorie

Častěji než vlastní reflexní křivky jsou pro interpretaci výhodnější spektrální závislosti  $k(E)$  nebo lépe  $\epsilon_2(E)$ , případně  $n(E)$  a  $\epsilon_1(E)$ , kde  $\epsilon_2 = 2nk$ ,  $\epsilon_1 = n^2 - k^2$ . Tyto veličiny lze určit ze závislosti  $R(E)$  pomocí Kramersových-Kronigových relací pokud  $R(E)$  známe v rozsahu  $0 - \infty$ , prakticky v dosti široké oblasti energií, ve které  $R$  na energii závisí zřetelně [2]. U polovodičů a izolátorů, kde  $R$  závisí na energii nepodstatně v oblasti  $E < E_g$  (s výjimkou oblasti výrazné mřížkové absorpce, tzv. "zbytkových paprsků" - ("Reststrahlen") a pro  $E > E_m$  postačí změřit odrazivost právě v rozsahu od  $E_g$  do  $E_0$ .  $E_g$  je šířka zakázaného pásu a  $E_m$  je mezní energie mezipásových přechodů. Uvedme, že  $E_g$  je rovno při pokojové teplotě 0.17 eV u InSb, 1.1 eV u Si, 5.4 eV u diamantu a asi 12 eV u NaCl. Typická hodnota  $E_m$  je kolem 20 eV. Platí vztahy

$$\tilde{r}(\omega) = r(\omega) e^{i\phi} = \frac{n_0 - \tilde{N}_1}{n_0 + \tilde{N}_1} \quad (3)$$

$$R = |\tilde{r}(\omega)|^2 = \frac{(n_0 - n_1)^2 + k_1^2}{(n_0 + n_1)^2 + k_1^2} \quad (4a)$$

$$\text{tg } \phi = \frac{2n_1k_1}{n_1^2 - k_1^2 - n_0^2} \quad (4b)$$

Z Kramersových-Kronigových relací je v tomto případě výhodné použít vztah

$$\phi(\omega) = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln R(f)}{f^2 - \omega^2} df \quad (5)$$

Pro výpočet fázového úhlu  $\phi$  pomocí vztahu (5) je zapotřebí průběh  $R(E)$  mimo měřený obor vhodně aproximovat - pro to byly navrženy vhodné postupy - a pak je již jednoduché ze vztahů (4a) a (4b) potřebné veličiny, např.  $\epsilon_1$  a  $\epsilon_2$ , vypočítat.

### 4. Interpretace a diskuse

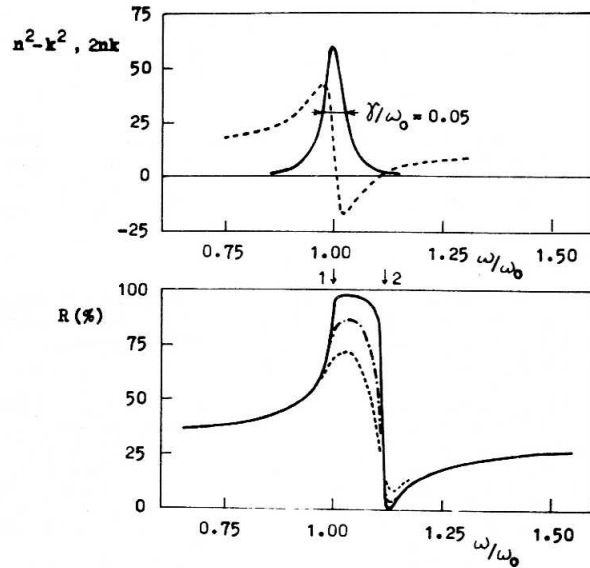
Existuje mnoho problémů, které lze úspěšně vyřešit na základě znalosti spektrální závislosti odrazivosti nebo její změny získané pomocí některé z modulačních technik. Zde uvedeme tři příklady.

A) Studium "zbytkových paprsků" [3]. Ze závislosti  $R = R(\omega)$  změřené ve vzdálené infračervené oblasti, zahrnující téměř u všech látek, pro něž má toto měření smysl, oblast tzv. "zbytkových paprsků", lze určit energii transversálních ( $\hbar\omega_{T0}$ ) a longitudinálních ( $\hbar\omega_{L0}$ ) optických fononů (obr. 1). Typicky je to v oboru vlnočtů  $100 - 1000 \text{ cm}^{-1}$  nebo jinak frekvencí  $\omega = (2 - 20) \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$  vlnových délek  $\lambda = 10 - 100 \mu\text{m}$  či energií  $E = 0.01 - 0.10 \text{ eV}$ . Omezíme se na jednofononový případ. Korektní analýzou reflexní křivky lze určit přesně hodnotu  $\omega_{T0}$ . Pokud je tlumení oscilátorů, reprezentujících kmity mřížky, malé, to znamená pokud je  $\gamma$  malé (obr. 1), lze s dobrou přesností odečíst přímo z obrázku i  $\omega_{L0}$  (odpovídá hodnotě  $\omega$  pro šipku 2, zatímco  $\omega_{T0}$  odpovídá šipce 1). V opačném případě lze  $\omega_{L0}$  vypočítat pomocí Lyddanova-Sachsova-Tellerova vztahu

$$\frac{\omega_{L0}}{\omega_{T0}} = \left( \frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

$\epsilon_0$  a  $\epsilon_{\infty}$  jsou velikosti dielektrické konstanty pro  $\omega \rightarrow 0$  (statická) a pro  $\omega \gg \omega_{T0}$ , ale takové, že  $\omega \ll \omega_g$ , kde  $\omega_g$  je určeno šířkou zakázaného pásu,  $E_g = \hbar\omega_g$ .

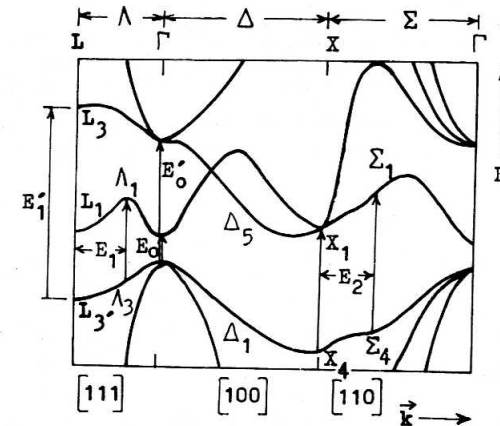
B) Studium pásové struktury krystalických látek [1,2,3]. V dalším se omezíme na polovodiče. Kvantová teorie pevných látek vede k závěru, že elektrony v krystalu mohou existovat jen v určitých energetických stavech. Tyto stavy vytvářejí pásy dovolených energií, jež jsou od sebe odděleny pásy zakázaných energií. Uvnitř pásu dovolených energií obsazují elektrony úrovně, které jsou velmi husté, takže vytvářejí kvazispojité spektrum. Každá energetická hladina může být obsazena nejvýše dvěma elektrony s opačným spinem. Představu o hustotě



Obr. 1 : Vypočtené hodnoty  $\mathcal{E}_1 = n^2 - k^2$  ( - - - ) a  $\mathcal{E}_2 = 2nk$  ( — ) jako funkce redukované frekvence  $\omega/\omega_0$  pro jednoduchý klasický oscilátor:  $\gamma$  je koeficient útlumu,  $\omega_0 = \omega_{T0}$ . Odrazivost  $R$  je vypočtena pro několik hodnot  $\gamma$ , jmenovitě  $\gamma/\omega_0 = 0.004$  ( — ) 0.020 ( - - - - ), 0.050 ( - - - ).

energetických úrovní si učiníme, když si uvědomíme, že v krystalu o objemu  $1 \text{ cm}^3$  se do pásu o šířce kolem 10 eV, což je typická šířka valenčního a vodivostního pásu, jež nás především budou zajímat, musí vtěsnat tolik hladin, kolik činí dvojnásobný počet atomů v onom  $1 \text{ cm}^3$ , tj. řádově  $10^{22}$ . Podotkneme, že valenční pás je při teplotě 0 K elektrony zcela obsazen, vodivostní pás je zcela prázdný. Elektrony v těchto dvou pásech určují převážnou část fyzikálních vlastností polovodičů, které jsou studovány ať již z hlediska základního výzkumu či aplikací.

Snad nejdůležitějším úkolem základního výzkumu je výpočet pásové struktury, spočívající v určení závislosti dovolených hodnot energií elektronů ve valenčním a vodivostním pásu na vlnovém vektoru  $\vec{k}$  v první Brillouinově zóně. To je vhodně vymezená oblast v reciprokém prostoru, který souvisí jednoduše s reálným prostorem krystalu. Tvar a velikost první Brillouinovy



Obr. 2 : Pásová struktura germania pro směry  $[100]$ ,  $[110]$  a  $[111]$  s některými mezipásmovými přechody ( $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E_2$ ,  $E_1$ ).

zóny souvisí těsně s tvarem a velikostí elementární buňky krystalu [2]. Příklad vypočtené pásové struktury germania je na obr. 2 pro některé význačné směry v Brillouinově zóně. V době, kdy byly první takové výpočty provedeny, nebyly známy experimenty, které by dokázaly potvrdit správnost výpočtu v širokém oboru energií. Například všechny transportní jevy dokážou v nejlepším případě podat informace o tvaru energetických pásů jen v rozsahu několika setin eV od vrcholu valenčního a dna vodivostního pásu. Na základě náročných teoretických úvah bylo prokázáno, že veličina  $\mathcal{E}_2(E)$  je velmi vhodným kritériem správnosti vypočtené pásové struktury. Známe-li tuto strukturu, např. v té formě jak ji představuje obr. 2, můžeme vypočítat  $\mathcal{E}_2(E)$  a tu pak porovnat s experimentálně určenou závislostí.

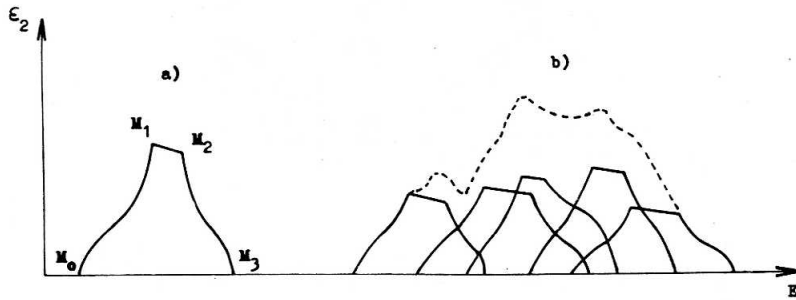
Situace v reálných krystalech je dosti složitá. Jak je zřejmé z obr. 2, valenční a vodivostní pás se rozpadají na řadu podpásů, jež jsou v obrázku reprezentovány jednotlivými liniemi, např.  $\Delta_3$  nebo  $\Delta_5$ . Tyto linie představují soubor dovolených energetických stavů pro elektrony v daném podpásu, přesněji řečeno v daném směru. Při dopadu fotonu s vhodnou energií na krystal může dojít k přechodu elektronu z určitého stavu v některém podpásu valenčního pásu  $E_{i,v}$  na určitý stav v některém podpásu vodivostního pásu  $E_{f,c}$ . Tento přechod se musí v obr. 2 odehrávat kolmo a rozdíl energií mezi počátečním a koncovým stavem elektronu musí být roven přesně energii fotonu,

tedy musí platit

$$E_{f,c} - E_{i,v} = \hbar\omega \quad (7)$$

S absorpcí fotonů uvažovanou pro všechny dovolené přechody elektronů z valenčního do vodivostního pásu souvisí velikost indexu absorpce  $k$  a tedy také  $\mathcal{E}_2$ . Schematický průběh

$\mathcal{E}_2(E)$ , vyjadřující všechny možné přechody mezi dvěma vybranými podpásky valenčního a vodivostního pásu, je na obr. 3a



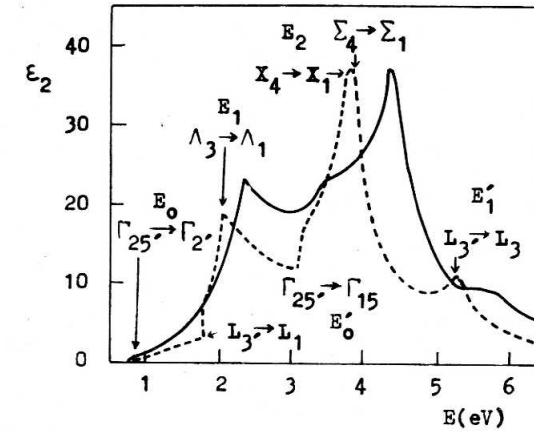
Obr. 3 : Schematický průběh  $\mathcal{E}_2(E)$  pro elektronové přechody z jednoho podpásky valenčního pásu do určitého podpásky vodivostního pásu (a) a pro všechny možné mezipásové přechody (b).

Jsou na něm uvedeny 4 význačné, tzv. kritické body  $M_0 - M_3$ . Z nich  $M_0$  odpovídá nejmenší energii fotonu, který je schopen realizovat přechod mezi uvažovanými podpásky,  $M_3$  charakterizuje foton s nejvyšší energií.  $M_1$  a  $M_2$  vymezují přibližně oblast velmi vysoké absorpce. V reálném krystalu existuje několik kombinací podpásů z valenčního a vodivostního pásu, které se v absorpčním spektru mohou projevit. Pak je tedy výsledná hodnota  $\mathcal{E}_2(E)$  dána součtem příslušných příspěvků, z nichž každý vypadá přibližně tak, jak ukazuje obr. 3a s tím rodilem, že bude zaujímat jinou oblast energií. To je znázorněno na obr. 3b.

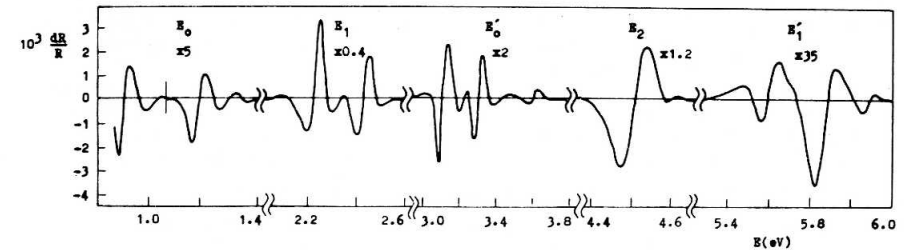
Na obr. 4 je porovnán vypočtený a experimentálně určený průběh  $\mathcal{E}_2(E)$  pro germanium v oboru energií 0.5 - 6.5 eV.

Snad se někomu nebude zdát souhlas obou křivek oslňujících, nicméně je tento výsledek obecně považován za velký úspěch pásové teorie pevných látek.

Na spektru germania můžeme také dokumentovat dobrý smysl modulačních technik. Na obr. 5 je elektroreflexní spektrum Ge v oboru 0.5 - 6.0 eV [4]. Je dobře patrné, že oblasti přechodů



Obr. 4 : Vypočtený ( - - - ) a experimentálně určený ( ——— ) průběh  $\mathcal{E}_2(E)$  pro Ge.



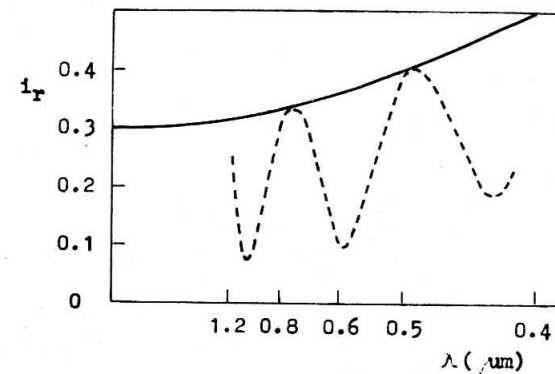
Obr. 5 : Elektroreflexní spektrum Ge získané pomocí Schottkyho bariéry při  $T = 10$  K [4].

$\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{2'}$  (tj. oblast  $E_0$ ),  $L_3 \rightarrow L_1$ ,  $\Lambda_3 \rightarrow \Lambda_1$  ( $E_1$ ),  
 $\Gamma_{25'} \rightarrow \Gamma_{15}$  ( $E_0'$ ),  $X_4 \rightarrow X_1$ ,  $\Sigma_4 \rightarrow \Sigma_1$  ( $E_2$ ) jsou v elektroreflexním spektru vesměs podstatně výraznější než v reflexním spektru na obr. 4. Například jsou zřetelně rozlišitelné dublety u  $E_0$  a  $E_1$ , jež jsou důsledkem spin-orbitální interakce. Je ovšem pravda, že dublet u  $E_0$  je možné rozlišit při pečlivém studiu absorpce v dostatečně tenkém vzorku a dublet u  $E_1$  je vidět i v reflexi. Ale tyto struktury jsou mnohem výraznější v elektroreflexních spektrech a dovolují určit parametry charakterizující tyto přechody, především energie kritických bodů, podstatně přesněji, než to dovolují výsledky z obr. 4. Složitá struktura v oblasti  $E_0'$  přechodů, patrná v elektroreflexním spektru, není v obr. 4 pozorovatelná vůbec.

Pomocí modulačních technik lze také mnohem snadněji než v reflexi studovat příslušná spektra v širokém oboru energií a teplot [1]. Poněkud obtížnější je to v případě elektroreflexe vzhledem k uspořádání (obvykle se elektroreflexní spektra studují elektrolytickou metodou, kdy vzorek se nachází v elektrolytu nebo v systému polovodič - dielektrická vrstva - vodivá vrstva, kdy napětí se vkládá mezi vodivou vrstvu a polovodič), ale i zde byly vypracovány postupy, jež to pro většinu vzorků umožňují. To je velká výhoda ve srovnání s měřením reflexe za nízkých teplot, jež je nesnadné a z literatury je takových měření známo málo. A právě měření prováděná za nízkých teplot a stanovení teplotních závislostí fyzikálních parametrů jsou velmi cenná.

C) Interference v tenkých vrstvách [5]. Při optických studiích na tenkých vrstvách určujeme nejčastěji spektrální závislost intenzity prošlého a odraženého světla při kolmém dopadu. Ale i zde s ohledem na často se vyskytující studie neabsorbujících vrstev vytvořených na absorbujících podložkách převažuje měření intenzity odraženého světla nad měřením intenzity prošlého světla.

Uvažujme nejjednodušší případ, tedy tenkou vrstvu neabsorbujícího homogenního a izotropního materiálu na neabsorbující homogenní a izotropní podložce. Vrstva je z optického hlediska plně charakterizována indexem lomu  $n_1$  a tloušťkou  $d_1$ , podložka indexem lomu  $n_2$ . Na obr. 6 je uveden příklad přibližně odpovídající tomuto modelu. Jedná se o interferenci světla ve vrstvě  $\text{SiO}_2$  vzniklé termickou oxidací čistého monokrystalu Si, který můžeme s dobrou přesností v rámci našich úvah považovat za neabsorbující v oblasti přibližně  $\lambda \geq 400$  nm. Pak lze odvodit, že z hodnot vlnových délek příslušejících maximům a minimům na křivce  $i_r = I_r/I_0 = f(\lambda)$  můžeme určit tloušťku vrstvy a z hodnot  $i_{r,M} = I_{r,max}/I_0$  a  $i_{r,m} = I_{r,min}/I_0$  indexy lomu  $n_2$  a  $n_1$ .



Obr. 6 : Odrazivost čistého povrchu Si ( — ) a Si s termicky získanou vrstvou  $\text{SiO}_2$  ( - - - ).

Platí vztahy :

$$i_{r,M} : d_1 = \frac{k_i \lambda_{\max}}{n_1}, \quad n_2 = \frac{1 + \sqrt{i_{r,M}}}{1 - i_{r,M}} \quad (8a)$$

$$i_{r,m} : d_1 = \frac{(2k_i - 1) \lambda_{\min}}{2n_1}, \quad n_1 = \sqrt{n_2 \frac{1 - \sqrt{i_{r,m}}}{1 + \sqrt{i_{r,m}}}} \quad (8b)$$

$k_i$  je interferenční řád.

Přísně vzato, vztahy (8a) a (8b) platí jen v případě, že hodnoty  $n_1$  a  $n_2$  nevykazují disperzi. V reálných případech je nutné s disperzí počítat. Pak je dobré předpokládat pro indexy lomu vhodnou spektrální závislost, v nejjednodušším případě  $n = n_0 + a \lambda^{-2}$  a křivku  $i_r = f(\lambda)$  zpracovat metodou nejmenších čtverců. Je ovšem možné konstatovat, že v řadě případů poskytné aproximace, vyjádřená vztahy (8a) a (8b), uspokojivé výsledky a velmi často se jí používá.

## 5. Závěr

Smyslem tohoto článku bylo stručně pojednat o významnějších metodách založených na měření odrazivosti pevných látek a na několika význačných případech prokázat důležitost těchto



metod. Uvedené příklady představují jen menší - byť nejvýznamnější - oblast využití možností těchto metod. Mnohé z nich zděmačnely i v aplikační sféře, kde jsou používány pro rychlé a nedestruktivní stanovení některých technicky významných parametrů.

#### Literatura

- [1] Cardona M. : Modulation Spectroscopy, Academic Press, New York and London, 1969 (existuje ruský překlad)
- [2] Teorie pevných látek (redaktor E. Antončík), Nakladatelství ČSAV, Praha 1965
- [3] Uchanov Ju. I. : Optičeskije svojstva poluprovodnikov, Moskva 1977
- [4] Aspnes D.E. : Phys. Rev. B12 (1975), 2297
- [5] Vašíček A. : Optika tenkých vrstev, Nakladatelství ČSAV, Praha 1956

## VYUŽITÍ SYNCHROTRONOVÉHO ZÁŘENÍ VE SPEKTROSKOPII PEVNÝCH LÁTEK

L. Pajasová, Fyzikální ústav ČSAV, Praha

### 1. Úvod

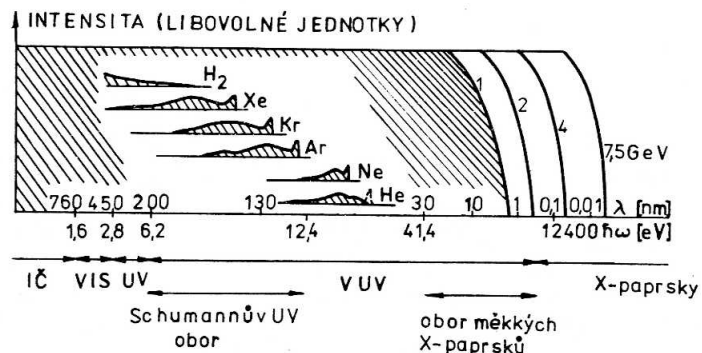
Synchrotronové záření (SZ) bylo poprvé experimentálně pozorováno v letech 1946 - 1948 [1, 2] a bylo tehdy považováno spíše za nežádoucí jev, který omezuje dosažitelnou energii částic v synchrotronech. Později D.H. Tomboulían, P.L. Hartmann [3] na Cornellově univerzitě a R.P. Madden a K. Codling v National Bureau of Standards (NBS) ve Washingtonu [4, 5] i řada dalších prokázali cenné vlastnosti synchrotronového záření, které lze využít pro spektroskopii zvláště ve vakuovém ultrafialovém oboru spektra. Úspěšný rozvoj experimentální techniky pro fyziku vysokých energií vyústil v konstrukci dalších dokonalejších zařízení, která lze rovněž používat jako zdroje synchrotronového záření. Jde o akumulární prstence, v nichž doba života elektronů na stabilních drahách činí cca 10 hodin. To v porovnání se synchrotrony zaručuje lepší stabilitu pracovního režimu, trvalý přístup ke svazku fotonů, asi o řád vyšší intenzitu záření a navíc ještě podmínky ultravysokého vakua, výhodné např. pro studium povrchových vlastností pevných látek, jinak poměrně obtížně dosahované při použití průtokových zdrojů záření ve VUV oboru.

S výjimkou synchrotronů Surf I v NBS a Tantalus I na Wisconsinské univerzitě, které byly předány do užívání výhradně jakožto spektroskopické zdroje, se měření většinou provádělo současně s experimenty v oboru fyziky vysokých energií (tzv. parazitický režim). První akumulární prstenec určený jen pro spektroskopii pevných látek byl pod vedením prof. T. Sasakiho od r. 1965 budován na Tokijské univerzitě. Tento zdroj pracuje s maximální energií 0.3 GeV. Za ním následovaly další projekty v řadě zemí, vznikla mezinárodní centra synchrotronového záření, rozsáhlé vědecké programy, rozvoj optických přístrojů pro SZ, objevily se i četné aplikace hlavně v rentgenovém oboru, což pomohlo zdůvodnit vysoké náklady spojené s výstavbou těchto zdrojů [6].

### 2. Vlastnosti synchrotronového záření

Relativistická částice na oběžné dráze urychlovače nebo akumulárního prstence vyzařuje brzděné záření, které pozorovatel v laboratorní soustavě vidí v důsledku relativistických efektů jako úzký kužel, vyzařovaný ve směru okamžité rychlosti pohybu částice (tečny k oběžné dráze). Toto záření obsahuje vlnové délky, odpovídající jak orbitální frekvenci pohybu částice, tak jejím vyšším harmonickým, přičemž, vzhledem k fluktuacím v energii a poloze částic na orbitě, se spektrum jeví jako spojitě v oboru pokrývajícím vlnové délky od infračervené oblasti až po obor tvrdých X-paprsků. Vyvedením tohoto záření z akumulárního prstence vhodnou trubicí bez narušení vakua a jeho monochromatizací získáváme laditelný zdroj synchrotronového záření. Na obrázku 1 je uvedeno spektrální rozdělení intenzity SZ při některých energiích elektronů v GeV, v porovnání se spektry klasických výbojek podle [6]. Vedle vysoké



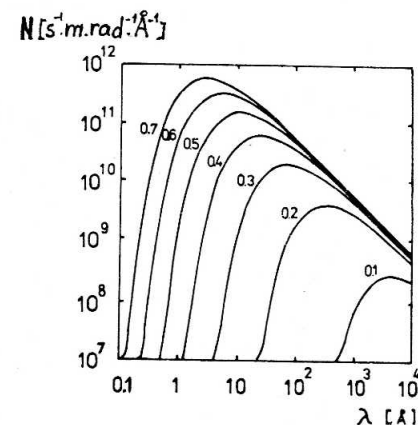


Obr. 1

intenzity a spojitosti spektra v širokém oboru dává tento zdroj navíc záření s vysokým stupněm polarizace a kolimace v rovině oběžné dráhy. Důležité je také to, že jeho charakteristiky se dají přesně spočítat z parametrů akumulárního prstence. Vyzářovací charakteristika zdroje SZ je dána zejména dosažitelnou energií urychlení  $E$ . Při  $E \sim 0.1$  GeV je velká část spektra soustředěna do viditelného oboru, vyšší energie  $E \sim 0.5$  GeV poskytují vhodné podmínky pro měření ve VUV oboru nebo pro litografii v oboru měkkých X-paprsků, zatímco pro použití v rentgenovém oboru se budují speciální vysokoenergetické zdroje  $E \sim 2.5$  GeV, doplněné dalšími supravodivými magnety pro zajištění potřebných parametrů svazku fotonů.

Spektrální rozdělení SZ je charakterizováno tzv. kritickou vlnovou délkou  $\lambda_c = 0.56 R/E^3$  [nm], kde  $R$  je poloměr křivosti zakřivených sekcí akumulárního prstence v metrech a  $E$  je energie urychlení elektronů v GeV. Maximum vyzářované energie je při vlnové délce  $\lambda_p \approx 0.42 \lambda_c$ . Stupeň kolimace záření je tím větší, čím kratší je vlnová délka. Na vlnové délce  $\lambda_c$  je úhlová šířka svazku  $\psi_c = mc^2/E$  a obecně pak pro úhlovou šířku platí  $\psi = \psi_c (\lambda / \lambda_c)^{1/3}$ .

Např. akumulární prstence VEPP-2M má poloměr zakřivených sekcí  $R = 1.22$  m a při energii  $E = 0.67$  GeV, což odpovídá  $\lambda_c = 2.27$  nm, je úhlová šířka svazku  $\psi_c = 0.76$  m rad. Při  $\lambda = 50$  nm (VUV obor) je  $\psi \approx 2.14$  m rad, tj. 7.3 obloukové minuty. Vyzářovací charakteristiky pro jednotlivé energie 0.1 - 0.7 GeV (spektrální rozdělení počtu elektronů vyzářovaných za 1 sekundu do úhlu 1 m rad v intervalu vlnových délek 0.1 nm) z práce [7] (obr. 2) také ukazují, že pro dostatečně



Obr. 2

vysoké energie urychlení je intenzita záření prakticky nezávislá na energii částic, tzn. že zde lze snadněji zaručit velmi stabilní podmínky pro spektroskopická měření.

Synchrotronové záření je téměř dokonale lineárně polarizované s elektrickým vektorem v rovině oběžné dráhy. Nad touto rovinou a pod ní je záření elipticky polarizováno se stupněm polarizace závislým na úhlu odklonu od roviny orbity. Při úhlu odklonu odpovídajícím úhlové šířce svazku  $\psi$  je stupeň lineární polarizace ve VUV oboru již jen asi 25% a stupeň kruhové polarizace skoro 90%, zatímco pro úhel  $2\psi$  je již záření zcela kruhově polarizováno. Průměrná lineární polarizace SZ při měření je prakticky vždy menší než 100%. Rosenbaum a j. [8] měřili polarizaci SZ vycházejícího z monochromátoru a ukázali, že stupeň lineární polarizace se měnil od 82% při 50 nm do 87% při 100 nm, v dobrém souladu s teoretickými výpočty pro synchrotron DESY.

### 3. Využití SZ v optické spektroskopii

Absorpční spektra pevných látek jsou cenným zdrojem informací o elektronových stavech, mezi nimiž dochází k optickým excitacím v určitém oboru fotonových energií. Synchrotronové záření především rozšiřuje spektrální obor experimentálních měření a tím i oblast zkoumaných jevů i druhů látek. Rozhodující význam má SZ také v rentgenovém oboru, kde se jemná struktura absorpčních spekter stává zdrojem informací i o struktuře látek [6]. Při zkoumání optických konstant pevných látek je někdy potřebné měřit v co nejširší oblasti spektra (metoda Kramers-Kronigovy analýzy). Protože absorbující prostředí je charakterizováno komplexním indexem lomu  $N = n + ik$ ,

je třeba stanovit dvě veličiny : index lomu  $n$  a extinkční koeficient  $k$ , nebo reálnou a imaginární složku permitivity

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_1 + i \mathcal{E}_2, \quad \text{kde} \quad \mathcal{E}_1 = n^2 - k^2 \quad \text{a} \quad \mathcal{E}_2 = 2nk$$

Obvykle se měří intenzita odraženého světla, z níž lze v zásadě stanovit obě optické konstanty. Je však třeba buď provést alespoň dvě měření (pro různé polarizace nebo pro různé úhly dopadu) nebo, měříme-li jen pro jeden úhel dopadu (nejčastěji pro tzv. téměř kolmý dopad), musíme využít disperzních relací, které platí mezi reálnou a imaginární složkou permitivity a také mezi amplitudou a fází odraženého světla. Aby se však taková analýza mohla provést, je třeba odrazivost měřit v co nejširším oboru spektra a extrapolovat je tak, aby byl pokryt celý energetický obor  $(0, \infty)$ . V případě práce s klasickými zdroji záření to je obtížné, zatímco při použití SZ lze měření rozšířit všude tam, kde lze očekávat strukturu v odrazivosti dané látky a extrapolaci pak provést na základě úplnějších informací.

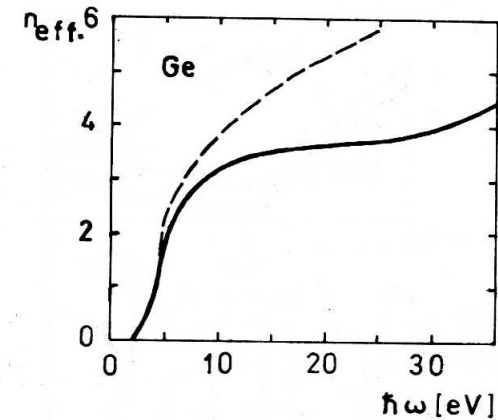
Vysoký stupeň polarizace záření dává též možnost použít ke stanovení optických konstant první dvě uvedené metody nebo jejich kombinace. Výběr metody může být ve VUV oboru dost důležitý, protože odrazivost všech látek pro téměř kolmý dopad klesá směrem ke kratším vlnovým délkám jen na několik procent a méně. Hunter [9] provedl rozbor metod odrazivosti pro VUV obor i s využitím SZ a vyzvedl přednosti metody měření odrazivosti v závislosti na úhlu dopadu záření na vzorek. V této tzv. víceúhlové metodě se pak pro každou fotonovou energii porovnávají úhlové závislosti podílů relativních reflektivit s teoretickými závislostmi, spočtenými pomocí Fresnelových vzorů, přičemž se sít ekvidistantních devíti bodů pohybuje v prostoru  $n$ ,  $k$  (nebo  $\mathcal{E}_1$ ,  $\mathcal{E}_2$ ) tak, aby se dosáhlo nejlepší shody. Ukazuje se, že v oblasti  $n \approx 1$ ,  $k \ll 1$  je pro tuto metodu výhodné použít příčně polarizované složky odrazivosti, což lze s výhodou provést při použití vysoce polarizovaného SZ. Feuerbacher, Skibowski, Godwin a Sasaki [10] provedli měření úhlových závislostí odrazivosti germania v okolí 30 eV na synchrotronu DESY a stanovili touto metodou optické konstanty Ge v oblasti přechodů z 3d-stavů do vodivostního pásu. Prověra tzv. součtového pravidla pro efektivní počet elektronů na 1 atom pevné látky, které se účastní optických přechodů

$$n_{\text{eff}}(\omega_{\text{max}}) = \frac{m}{2\pi^2 N e^2} \int_0^{\omega_{\text{max}}} \omega \mathcal{E}_2(\omega) d\omega$$

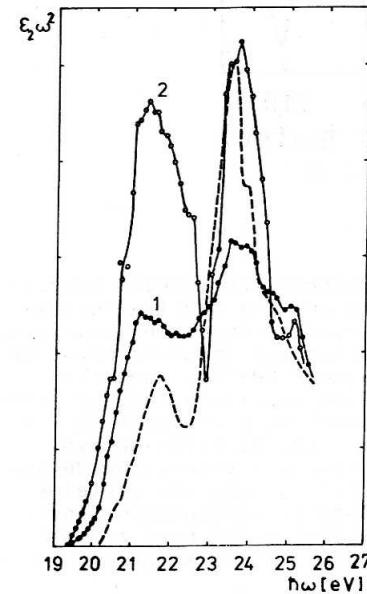
( $N$  je atomová hustota a  $m$  klidová hmotu elektronu) ukázala [10] pro germanium  $n_{\text{eff}} \leq 4$  až do oblasti kolem 30 eV, kde se začnou projevovat d-elektrony, jak je vidět z obr. 3.

Čárkovanou křivkou jsou naznačeny výsledky starší práce [11] s klasickým zdrojem záření. Prověra součtových pravidel má význam pro výpočty elektronové struktury pevných látek.

Studium přechodů z hlubších d-stavů se stalo předmětem zájmu z hlediska elektronové struktury III-V polovodičů [12]. Víceúhlová metoda odrazivosti se SZ byla také použita ke sta-



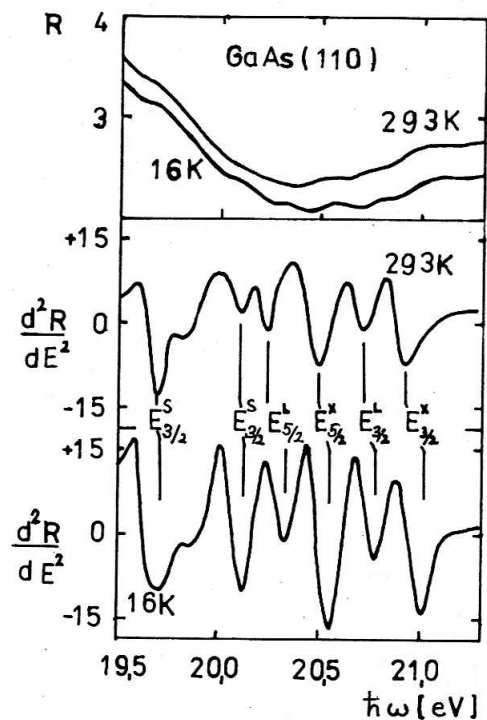
Obr. 3



Obr. 4

novení optických konstant v oboru přechodů z 3d-stavů Ga do vodivostního pásu GaAs (obr. 4) v práci [13]. K měření úhlových závislostí odrazivosti byla zde použita aparatura popsána v práci [14] se synchrotronovým zdrojem VEPP-2M [7] a postup pro stanovení optických konstant popsán v práci [15]. Na obrázku jsou porovnány pro dva odlišně připravené povrchy GaAs (1-chemicky leštěný a leptaný, 2-přirozený povrch připravený technologií epitaxe molekulárních svazků) výsledky optické hustoty stavů modifikované maticovým elementem přechodu (po odečtení hladkého pozadí mezipásových přechodů) s teoretickou přechodovou funkcí (čárkovaně naznačeno), která byla spočtena na základě hustoty neobsazených p-stavů ve vodivostním pásu GaAs [16].

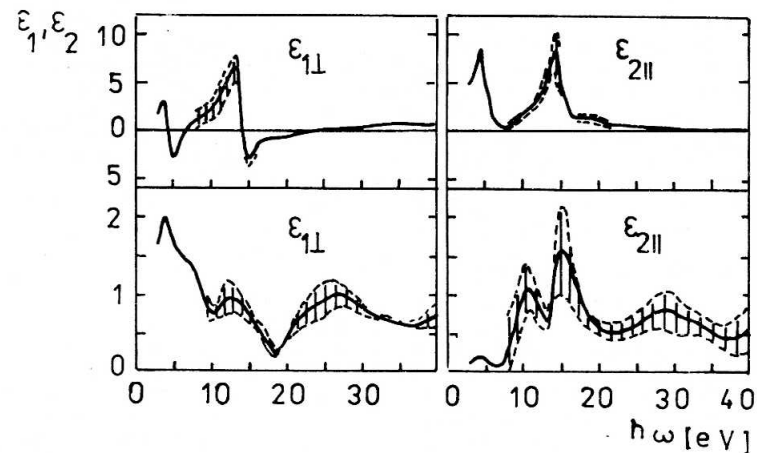
Synchrotronové záření umožňuje ve VUV oboru provádět i modulační experimenty [17], které byly při použití klasických zdrojů nerea-



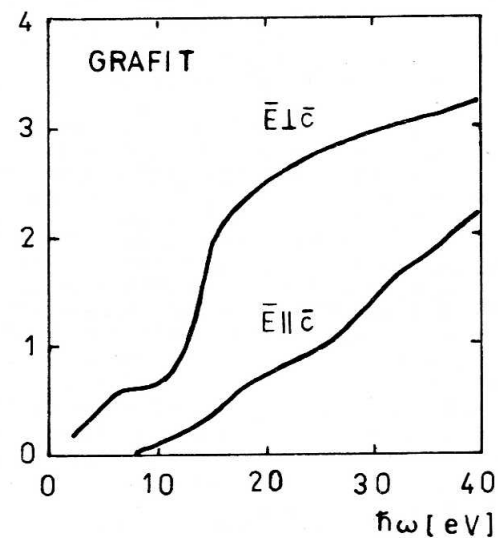
Obr. 5

lizovatelné, a při vysoké stabilitě měření lze spektra odrazivosti přímo derivovat. Na obr. 5 jsou ukázána spektra odrazivosti (v libovolných jednotkách) i jejich druhých derivací pro (110) GaAs [18]. Povrch vzorku byl připraven štípáním krystalu v ultravysokém vakuu (akumulační prstenec DORIS v Hamburku). V porovnání s obr. 4 všechny pozorované struktury leží při nižších energiích nebo v okolí hrany, přechody z d-hladin do L a X minim vodivostního pásu jsou doprovázeny elektron-děrovou interakcí, která je větší než pro přechody z valenčního do vodivostního pásu. Kromě objemových excitonů jsou zde zřetelně rozlišeny i excitony spojené s přechody do neobsazených povrchových stavů (v okolí 20 eV). To ukazuje zcela nové možnosti pro optickou reflexní spektroskopii při použití moderních zdrojů synchrotronového záření.

Vysoký stupeň polarizace SZ dává též možnost studovat anizotropní látky. Na obr. 6 jsou reálné a imaginární komponenty tenzoru komplexní permitivity grafitu, který představuje typický vrstevnatý materiál [19]. Protože grafit má pouze štěpné



Obr. 6



Obr. 7

plochy kolmé k ose  $\bar{c}$ , bylo měření provedeno též pro různé úhly dopadu a všechny složky tenzoru komplexní permitivity byly stanoveny výpočtem. Anizotropie optických konstant a  $n_{\text{eff}}$  (obr. 7)

odpovídá celkem dobře výběrovým pravidlům pro dvojrozměrný grafit, kde tři valenční elektrony tvoří kovalentní  $\sigma$  vazby s nejbližšími sousedy v rovinách monovrstev a čtvrtý tvoří slabší  $\pi$  vazbu s okolními monovrstvami. Energie  $\pi$ -vazeb je  $\sim 4$  eV zatímco energie  $\sigma$ -vazeb je  $\sim 15$  eV. Pro  $E \perp \bar{c}$  jsou výběrovými pravidly dovoleny pouze přechody  $\pi \rightarrow \pi$  a  $\sigma \rightarrow \sigma$ , pro  $E \parallel \bar{c}$  pouze  $\sigma \rightarrow \pi$  (kolem 6 eV) a  $\pi \rightarrow \sigma$  (13.5-16.5 eV). Výsledky ukázaly pro  $E \parallel \bar{c}$  lepší shodu s teoretickými výpočty elektronové struktury grafitu než předchozí výsledky v tomto oboru získané měřeními elektronových ztrát.

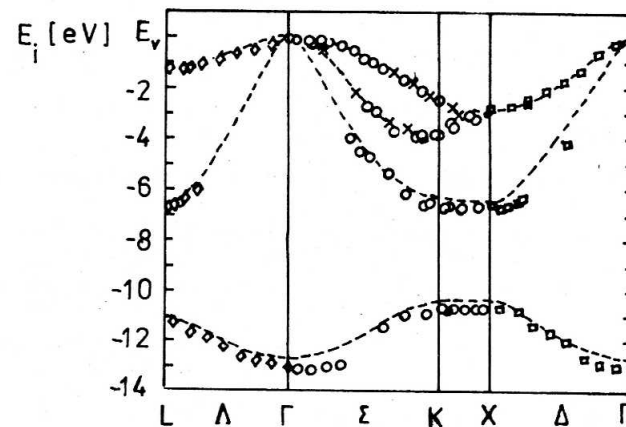
#### 4. Fotoelektronová spektroskopie se SZ

Fotoelektronová spektroskopie i s klasickými zdroji záření je dosud nejúčinnější metodou zkoumání obsazených stavů v pevných látkách. Její možnosti se však dále rozšířily využitím synchrotronového záření akumulčních prstenců, což bylo usnadněno tím, že tyto zdroje samy vyžadují k svému provozu ultravysoké vakuum. Na rozdíl od obvyklé optické spektroskopie je fotoemise spíše povrchová metoda, protože vzhledem k různým druhům neelastického rozptylu elektronů jsou pouze elektrony vzdálené asi 5 - 20 Å od povrchu pevné látky schopny přejít do vakua. Laditelnost vlnové délky dopadajícího synchrotronového záření umožňuje též v určitých mezích měnit hloubku zkoumané oblasti. (Také povrchová citlivost optických metod může být zvýšena měřeními odrazivosti při velkých úhlech dopadu).

Zatím co optická spektroskopie zkoumá elektronové přechody mezi počátečními i konečnými stavy uvnitř látky, metoda fotoemise zkoumá přechody z počátečních stavů uvnitř látky do vakua [20] a tzv. inverzní fotoemise [21], která používá elektronový zdroj, zkoumá přechody z vakua do neobsazených stavů v pevné látce.

Laditelnost vlnové délky SZ dává také možnost mapovat hustotu stavů v jednotlivých pásech [22]. Mění-li se vlnová délka a udržuje-li se přitom konstantní energie analyzátoru, tj. vybírají-li se pouze elektrony určité energie, nazývá se příslušná metoda spektroskopie CFS (Constant Final State), mění-li se synchrotronně se změnou energie fotonů elektrostatičtý potenciál analyzátoru a tím kinetická energie detegovaných elektronů, pak se metoda nazývá spektroskopie CIS (Constant Initial State). Metoda CFS mapuje hustotu valenčních stavů, metoda CIS hustotu stavů ve vodivostním pásu poté, co tyto stavy byly obsazeny.

Jednou z největších předností fotoemise je možnost přímého ověření  $E(\vec{k})$  měření úhlového rozdělení fotoemitovaných elektronů. S klasickým zdrojem záření je takové ověření možné pouze pro dvojrozměrné nebo vrstevnaté systémy, kde relace mezi vlnovým vektorem elektronu vně a uvnitř krystalu je jednodušší. Pomocí laditelného zdroje SZ lze měnit složku vlnového vektoru paralelní s povrchem změnou velikosti vektoru při zachování jeho směru. To je komplementární s případem, kdy se mění směr vlnového vektoru a zachovává se jeho velikost. Lze



Obr. 8

tedy pomocí SZ i pro trojrozměrný systém stanovit průběh  $E(\vec{k})$  v daném případě pod Fermiho mezí, jak ilustruje obr. 8. z práce [23], kde experimentální body dávají výborný souhlas s výpočty pseudopotenciálů [24] (plné čáry).

Fotoemisní metody v kombinaci se SZ umožňují účinně studovat zvláště povrchové stavy, chemisorpční vazby i strukturální vlastnosti povrchu [25].

#### 5. Závěr

Moderní zdroje synchrotronového záření - akumulční prstence dávají do rukou fyziků, chemiků i biologů účinný prostředek ke zkoumání elektronových stavů i strukturálních vlastností objemu i povrchu pevných látek. Dosud je však pro československé fyziky využití těchto technik značně omezeno. Lze používat jen některá zahraniční zařízení, z čehož plyne, že je dost obtížné zajistit efektivní spolupráci při měření i rozvoji metod a to již vzhledem k malému počtu proveditelných měření. Tím spíše autorka považuje za svoji milou povinnost poděkovat pracovnímu týmu akumulčního prstence VEPP-2M synchrotronového oddělení Ústavu jaderné fyziky SO AV SSSR v Novosibirsku za zajištění podmínek pro měření, všestrannou pomoc a přátelské pracovní prostředí při mnoha krátkodobých pobytech v synchrotronovém oddělení.

## Literatura

- [1] Blewett J.P. : Phys.Rev 69 (1946) 87
- [2] Elder F.R., Langmuire R.V., Pollock H.C. : Phys.Rev. 74 (1948) 52
- [3] Tombouliau D.H., Hartmann P.L. : Phys.Rev 102 (1956) 1423
- [4] Madden R.P., Codling K. : J.Appl.Phys. 36 (1965) 380
- [5] Madden R.P., Elder D.L., Codling K. : Appl.Optics 6 (1967) 31
- [6] Koch E.E., ed. : Handbook on Synchrotron Radiation 1A, 1B North-Holland Publishing Company 1983
- [7] Gluskin J.S., Kochubey V.A., Trachtenberg E.M., Feldman I.G. : Space Sci.Instr. 5 (1980) 129
- [8] Rosenbaum G., Feuerbacher B., Godwin R.P., Skibowski M.: Appl.Optics 7 (1968) 1917
- [9] Hunter W.R. : Appl.Optics 21 (1982) 2103
- [10] Feuerbacher B., Skibowski M., Godwin R.P., Sasaki T. : JOSA 58 (1968) 1134
- [11] Philipp H.R., Ehrenreich H. : Phys.Rev 129 (1963) 1550
- [12] Gudat W., Koch E.E., Yu P.J., Cardona M., PENCHINA C.M.: Phys.stat.sol (b) 52 (1972) 505
- [13] Pajasová L : 8.International Conference on VUV Radiation Physics, Lund, 1986, in print
- [14] Makarov O.A., Sinyukov M.P., Gluskin E.S., Zakharov V.M.: Nuclear Instruments and Methods 208 (1983) 419
- [15] Pajasová L., Pajas P., Makarov O.A., Zakharov V.M. : Phys.stat.sol. (b) 121 (1984) 293
- [16] Šimůnek A. : bude publikováno
- [17] Aspnes D. : Modulation Spectroscopy with Synchrotron Radiation. Festkörperprobleme XVII. Advances in Solid State Physics Vieweg, Braunschweig 1977, p. 235
- [18] Skibowski M., Sprüssel G., Saile V. : Appl.Optics 19 (1980) 3978
- [19] Klucker R., Skibowski M., Steinmann W. : Phys.stat.sol. (b) 65 (1974) 703
- [20] Spicer W.E. : in Optical Properties of Solids, ed. by F.Abelès, Amstrdam, 1972, p. 755
- [21] Dose W. : Progress in Surface Science 13 (1983) 225
- [22] Lapeyre G.J., Baer A.D., Hermanson J., Anderson J., Knapp J., Gobby P.L. : Solid State Commun. 15 (1974) 1601  
Lapeyre G.J., Anderson J., Gobby P.L., Knapp J. : Phys. Rev.Lett. 33 (1974) 1290

- [23] Chiang T.C., Knapp J.A., Aono M., Eastman D.E. : Phys.Rev. B 21 (1980) 8
- [24] Pandey K.C., Phillips J.C. : Phys.Rev B 9 (1974) 1552
- [25] Margaritondo G., Rowe J.E. : J.Vac.Sci.Technol. 17 (1980) 561



## RAMANŮV ROZPTYL VE FYZICE PEVNÝCH LÁTEK

I. Gregora, V. Vorlíček, Fyzikální ústav ČSAV, Praha

## 1. Úvod

Díky rozvoji experimentální techniky, zejména vzhledem k dostupnosti laserů a kvalitních spektrometrů, se v posledních dvaceti letech stala spektroskopie nepružného (Ramanova) rozptylu světla jednou z neúčinnějších optických metod studia celé řady elementárních excitací v pevných látkách: fononů, polaritonů, excitonů, magnonů, plasmonů, elektronových stavů, atd.

Spektrum těchto elementárních excitací se odráží v prostorových a časových fluktuacích elektronových příspěvků k elektrické susceptibilitě pevné látky, které jsou - v rámci fenomenologického popisu - zodpovědné za rozptyl světla. Studium Ramanových spekter umožňuje tedy v první řadě stanovit základní parametry elementárních excitací, jako jejich energie a doby života, přináší však také cenné informace o elektronové struktuře pevných látek. Vhodným úvodem do problematiky může být Hayesova a Loudonova monografie [1].

Uvažujeme idealizovaný rozptylový experiment na krystalickém průhledném vzorku. Vzorkem prochází úzký monochromatický svazek fotonů z laserového zdroje. Ramanův spektrometr měří frekvenční závislost intenzity fotonů nepružně (se změnou frekvence) rozptýlených do zvoleného směru v určitém prostorovém úhlu. Intenzita rozptýleného záření přímo souvisí se spektrálním diferenciálním účinným průřezem, charakterizujícím pravděpodobnost rozptylu za daných podmínek.

Při jednom elementárním rozptylovém ději dochází mezi světelným polem a vzorkem k přenosu energie. Změna frekvence rozptýleného fotonu odpovídá obecně změně v obsazení stavů ve spektru elementárních excitací krystalu. Podle toho, kolik kvant elementárních excitací (např. kvazičástic) se rozptylového děje účastní, hovoříme o rozptylu prvního, druhého a vyššího řádu. V praxi nejvýznamnější a zpravidla nejintenzivnější je rozptyl prvního řádu, tedy jednočásticový rozptyl, kdy dochází buď k emisi (Stokesův proces) nebo k absorpci (anti-Stokesův proces) jednoho kvanta o energii  $\hbar\omega(\vec{k})$ . Ve spektrech rozptýleného světla pak pozorujeme maxima při frekvencích

$$\omega_s = \omega_0 \mp \omega(\vec{k}) \quad (1a)$$

kde  $\omega_0$  a  $\omega_s$  jsou frekvence dopadajícího a rozptýleného fotonu. Vlnový vektor příslušné elementární excitace je určen geometrií experimentu, tj. vzájemnou orientací vlnových vektorů  $\vec{k}_0$  a  $\vec{k}_s$  dopadajícího a rozptýleného fotonu,

$$\vec{k}_s = \vec{k}_0 \mp \vec{k} \quad (1b)$$

Podmínkám (1a, b) říkáme kinematické. Odpovídají zákonům zachování energie a kvazihybnosti v elementárním rozptylovém ději prvního řádu (-Stokesův, + anti-Stokesův proces).

Protože vlnové délky dopadajícího i rozptýleného fotonu jsou při použití existujících laserů mnohem větší než mřížková konstanta krystalu, jsou v Ramanových spektrech prvního řádu pozorovatelné jen excitace s vlnovým vektorem  $\vec{k} \approx 0$ , tedy v okolí středu Brillouinovy zóny. Do spekter vyšších řádů mohou však obvykle přispívat excitace, resp. kombinace excitací, jejichž vlnové vektory obecně malé nejsou. Podobná situace nastává i ve spektrech prvního řádu u systémů s narušenou translační symetrií, jako v krystalech s příměsí, či dokonce v amorfních a sklovitých materiálech, kde se kvazihybnost nezachovává. Částečné narušení podmínky (1b) pozorujeme také v silně absorbujících krystalech.

Pomineme-li faktory závislé na optických vlastnostech a propustnosti vzorku, můžeme vyjádřit diferenciální spektrální účinný průřez rozptylu schematickým vztahem

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s}\right) \sim \omega_s^4 \cdot v \cdot \langle |\vec{e}_s \delta\chi \vec{e}_0|^2 \rangle_\omega, \quad (2)$$

kde  $d\Omega$  je element prostorového úhlu,  $v$  je rozptylový objem,  $\vec{e}_0$  a  $\vec{e}_s$  jsou rozměrové vektory polarizace dopadajícího a rozptýleného světla,  $\delta\chi = \delta\chi(\vec{k})$  značí Fourierovu složku fluktuace tenzoru susceptibility a  $\langle \dots \rangle_\omega$  značí statisticky středované frekvenční spektrum.

Předpokládáme-li pro jednoduchost, že susceptibilita je modulována určitou elementární excitací - např. fononem - o amplitudě  $Q = Q(\vec{k}, \omega)$ , dostáváme pro Stokesovu složku účinného průřezu rozptylu v 1.řádu výraz:

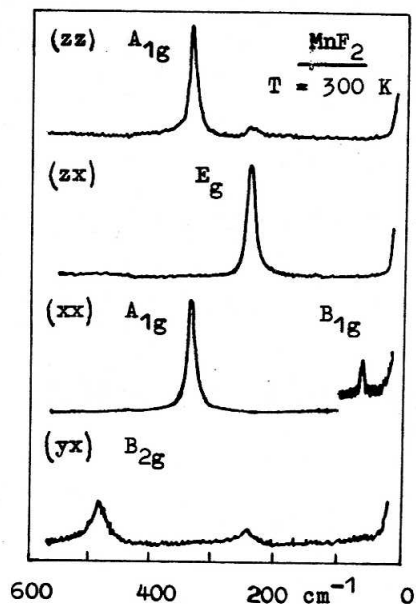
$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega_s}\right)_s \sim \omega_s^4 \cdot v \cdot \left| \vec{e}_s \frac{\partial\chi}{\partial Q} \vec{e}_0 \right|^2 \{1 + n(\omega, T)\} F_Q(\omega) \quad (3)$$

kde  $n(\omega, T) = (\exp \frac{\hbar\omega}{kT} - 1)^{-1}$  je Boseho-Einsteinův statistický faktor a funkce  $F_Q(\omega)$ , souvisící s imaginární částí funkce lineární odezvy, určuje především tvar spektrální čáry. Úměrnost čtvrté mocnině frekvence je obecnou vlastností účinného průřezu.

Veličina  $\partial\chi / \partial Q$  závisí na mikroskopickém mechanismu rozptylu a určuje aktivitu dané excitace  $Q$  v rozptylovém procesu. Pro aktivitu existují důležitá výběrová pravidla související s prostorovou symetrií a s orientací vzorku vzhledem ke geometrii experimentu. Aby se excitace daného typu symetrie mohla v Ramanově spektru projevit, musí se transformovat jako určitá složka tenzoru susceptibility. U krystalů s centrem symetrie nemohou být například tytéž vibrační módy současně aktivní v Ramanově rozptylu 1.řádu i v infračervené absorpci.

Protože účinný průřez je úměrný výrazu  $|\vec{e}_s \partial\chi / \partial Q \vec{e}_0|^2$  lze obecně vhodnou volbou vzájemné orientace vektorů polarizací separovat jednotlivé složky "Ramanova tenzoru"  $\partial\chi / \partial Q$





Obr. 1

a tak stanovit typy symetrie jednotlivých excitací, případně rozlišit relativní příspěvky různých mikroskopických mechanismů rozptylu. Názorný příklad separace jednotlivých aktivních vibračních módů (fononů) symetrií  $A_g$ ,  $B_{1g}$ ,  $B_{2g}$  a  $E_g$  v Ramanových spektrech krystalu  $MnF_2$  (struktura rutilu) je uveden na obr.1 [2]. Tak jako i v ostatních příkladech, je zde uvedena Stokesova složka rozptylu.

Prostřednictvím derivací tenzoru susceptibility přispívá do účinného průřezu nepřímo i elektronová struktura materiálu. Jestliže energie dopadajících fotonů se blíží k energii reálných elektronových přechodů v systému, pozoruje se často výrazné anomální zesílení intenzity rozptylu - rezonanční jevy. Studium rezonancí v Ramanově rozptylu (pomocí laditelných laserů) umožňuje tedy získat informace o singularitách pásové struktury studované látky, o elektron-fononové interakci a o jednotlivých mikroskopických mechanismech rozptylu.

Na závěr úvodního odstavce uvedme ještě několik poznámek: - V případě anti-Stokesova procesu 1.řádu je teplotní faktor ve vzorci (3) pouze  $n(\omega, T)$ . S rostoucí frekvencí, resp. klesající teplotou tedy intenzita anti-Stokesova rozptylu silně klesá. Z poměru intenzit Stokesovy a anti-Stokesovy složky můžeme určit teplotu v rozptylovém objemu, případně usuzovat na nerovnovážné termodynamické rozdělení ve spektru elementárních excitací.

- Zatímco u průhledných vzorků je volba geometrie rozptylu v podstatě libovolná, i když se v praxi obvykle volí rozptyl pod  $90^\circ$  (úhel mezi  $\vec{k}_0$  a  $\vec{k}_s$ ), musíme v případě silně absorbujících vzorků měřit rozptýlené světlo v geometrii na odraz, tj. zpětný rozptyl. V takovém případě je rozptylový objem omezen hloubkou průniku budícího světla do materiálu a bývá často velmi malý. Detekce spekter pak klade vysoké nároky na kvalitu experimentální aparatury.

- Stanovení absolutní velikosti účinného průřezu je velice obtížný úkol, vzhledem k mnoha experimentálním a aparaturním faktorům. Pokud je tato informace žádoucí, postupuje se nejčastěji srovnávací metodou, kdy se za identických podmínek změří intenzita rozptylu na materiálu, pro nějž jsou absolutní velikosti účinných průřezů již spolehlivě zjištěny ( $CaF_2$ , diamant, Si, ...).

- Protože energie elementárních excitací i jejich účinné průřezů jsou obvykle velmi malé, je k úspěšnému měření Ramanových spekter pevných látek nezbytné použít kvalitní spektrometry (minimálně dvojmřížkové) a citlivý detekční systém (fotonásobič). Rozhodující je i dobrá optická kvalita vzorku.

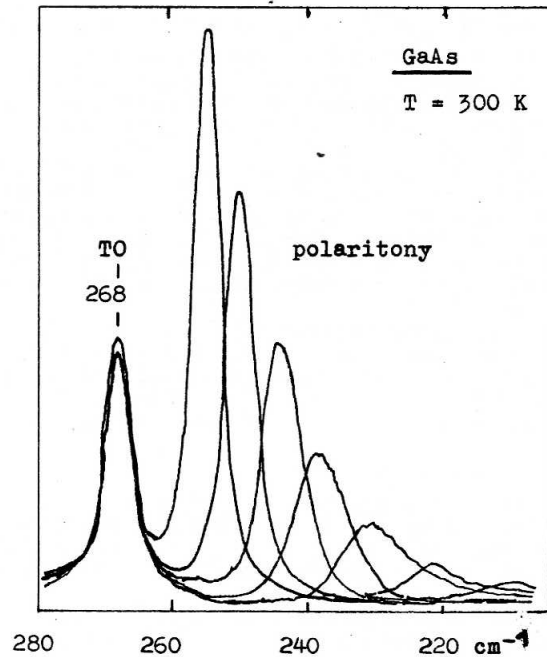
## 2. Ramanův rozptyl na fononech

Zatímco některé z excitací, které se v pevných látkách vyskytují, jsou vázány jen na určitý typ látek či specifické podmínky (magnony, plasmony), fonony jsou přítomny v materiálech všech typů. Záleží jen na symetrii příslušného módu, bude-li v rozptylovém procesu aktivní.

Příkladem komplementarity výběrových pravidel pro infračervenou absorpci a Ramanův rozptyl v krystalech se středem souměrnosti jsou krystaly se strukturou diamantu (Ramanův rozptyl 1.řádu dovolený) a kamenné soli (zakázaný). V krystalech se sfaleritovou strukturou (bez středu symetrie) se optické fonony pozorují v Ramanových i infračervených spektrech. V čistě kovalentních krystalech je rozptyl světla zprostředkovan deformacním mechanismem - tj. modulací susceptibility kmity mřížky zahrnutou do vztahu (3). V polárních krystalech je výchylka atomů z rovnovážných poloh doprovázena vznikem makroskopického elektrického pole: k deformacnímu mechanismu přistupuje mechanismus elektrooptický (modulace susceptibility elektrickým polem).

Přísně vzato, v polárních krystalech se nepozorují optické fonony přímo: příčné elektromagnetické vlny v krystalu interagují s příčnými fonony a vytvářejí smíšené excitace, kterým říkáme polaritony. Místo lineární disperze elektromagnetické vlny ( $\omega = ck/n$ ) a konstantní frekvence 10 fononu ( $\omega = \omega_T$  platí jen v limitě  $0 \ll k \ll 1/d$ , kde  $d$  je mřížková konstanta) se pro malá  $k$  objeví dvě větve příčných kmítů smíšeného fononového-fotonového charakteru:  $\omega \rightarrow 0$ , resp.  $\omega \rightarrow \omega_L$  pro  $k \rightarrow 0$ .

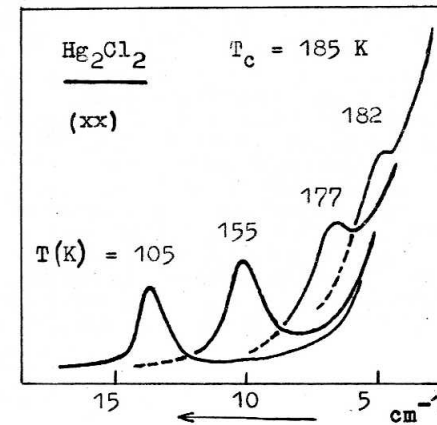
Ramanův rozptyl se obvykle měří v pravouhlé geometrii či v geometrii na odraz, kdy pro vlnový vektor příslušného módu platí  $k \approx 2|k_0| \approx 10^5 - 10^6 \text{ cm}^{-1}$ . Vzhledem k rozměrům



Obr. 2

Brillouinovy zóny jde skutečně o vlnový vektor z jejího středu, ovšem v limitě  $k \gg 0$ , kdy se disperze polaritonu nemůže projevovat. Limity  $k \rightarrow 0$  lze dosáhnout při rozptylu pod malými úhly. Nutným předpokladem pro taková měření jsou ovšem kvalitní krystaly průhledné pro příslušný laser. Rozptyl na polaritonech v GaAs měřený pomocí neodymového laseru Nd:YAG [3] je uveden na obr. 2. S rostoucím úhlem rozptylu roste frekvence polaritonu.

Změní-li se z nějakého důvodu symetrie materiálu, změní se i výběrová pravidla, a tedy i struktura spektra. Ramanův rozptyl je tudíž vhodnou metodou ke studiu fázových přechodů, zvláště měkkých módů, jež jsou za změnu struktury zodpovědné. Na obr. 3 je uveden příklad anomálního teplotního posuvu typického pro měkký mód, jak byl pozorován v krystalu kalomelu ( $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ) [4]. Toto nevlastní feroelastikum krystalizuje v tetragonální soustavě (prostorová grupa  $D_{4h}^{17}$ ), která při snížení teploty pod  $T_c = 185$  K přechází na ortorombickou ( $D_{2h}$ ). Při tomto přechodu se zdvojnásobí objem elementární buňky a měkký



Obr. 3

mód (akustický fonon z hrany Brillouinovy zóny) se stane optickým aktivním módem ve středu BZ a je dobře viditelný v Ramanově rozptylu. Ve spektru 2.řádu byl tento mód pozorován i při  $T > T_c$ .

Výběrová pravidla pro Ramanův rozptyl 2.řádu (za účasti dvou fononů o frekvencích  $\omega$ ,  $\omega'$ ) neomezují dostupné vlnové vektory jen na střed BZ :

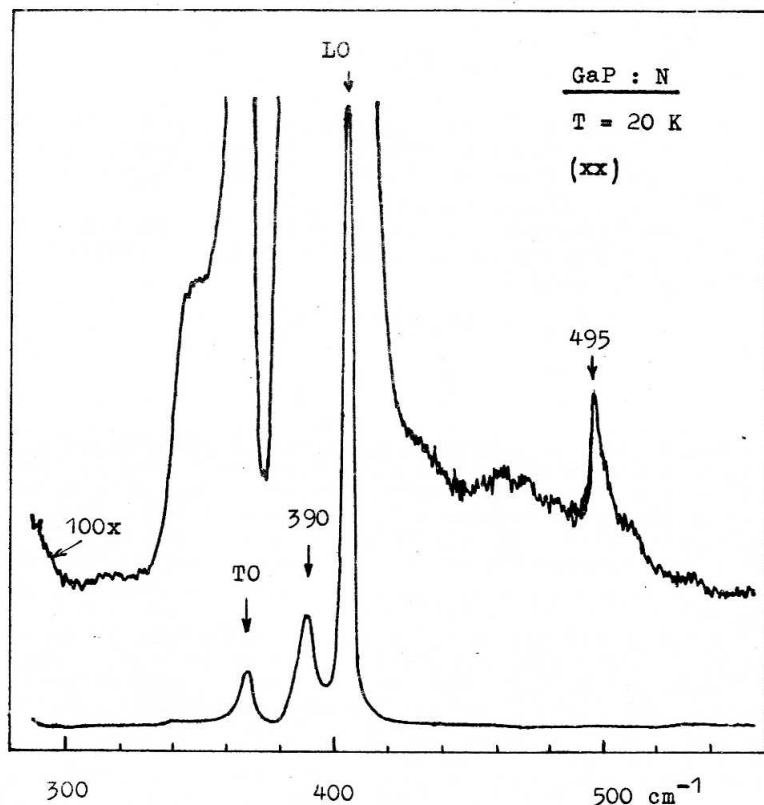
$$\begin{aligned} \omega_s &= \omega_0 \mp \omega \mp \omega', \\ \vec{k}_s &= \vec{k}_0 \mp \vec{k} \mp \vec{k}' \end{aligned} \quad (4)$$

Spektrum 2.řádu je složitější než spektrum jednofononové; lze v něm pozorovat kombinace ze všech významných bodů BZ. Vhodným vodítkem k rozlišení mezi jednofononovými a dvoufononovými rysy ve složitějších spektrech je sledování teplotní závislosti příslušných maxim. Bylo zjištěno, že totálně symetrická část ( $\Gamma_1$ ) Ramanova spektra druhého řádu v materiálech se sfaleritovou strukturou dobře reprodukuje hustotu jednofononových stavů.

Zavádění příměsí do krystalu modifikuje jeho fononové spektrum : v důsledku změny silových konstant v okolí příměsového atomu se mohou objevit lokální vibrační módy příměsí, je narušena translační symetrie, přestává tedy platit výběrové pravidlo (1b). V rozptylovém procesu prvního řádu se pak mohou uplatnit fonony z celé Brillouinovy zóny a ze spektra lze získat více informací. Tak např. substituce atomů thalia do krystalů NaCl či CsI umožnila pozorovat fonony charakteristické pro hostitelský materiál, které jsou v dokonalé mřížce z důvodů symetrie neaktivní [5].

Nutným předpokladem pro pozorování lokálních módů v Ramanově rozptylu je dostatečně vysoká koncentrace příměsových atomů, pro různé látky rozdílná (nejméně  $10^{18} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ). Lokální módy byly pozorovány na barevných centrech v alkalických halogenidech i v některých polovodičích. Zvláště vhodné pro takové studie jsou materiály s implantovanými příměsemi: iontová implantace umožňuje dosáhnout podstatně vyšší úrovně legování než běžné technologické postupy. Je zřejmé, že Ramanův rozptyl je naopak vhodnou nedestruktivní metodou (s vysokým laterálním rozlišením) k testování stupně porušení krystalové mřížky po implantaci a v průběhu dalšího zpracování vzorku.

Zajímavým problémem je lokální mód dusíku v GaP:N, jehož frekvence byla z luminiscenčních měření stanovena již před 20 lety, zatímco v Ramanově rozptylu se ho podařilo pozorovat až zcela nedávno při využití rezonančního zvýraznění efektu [6].



Obr. 4

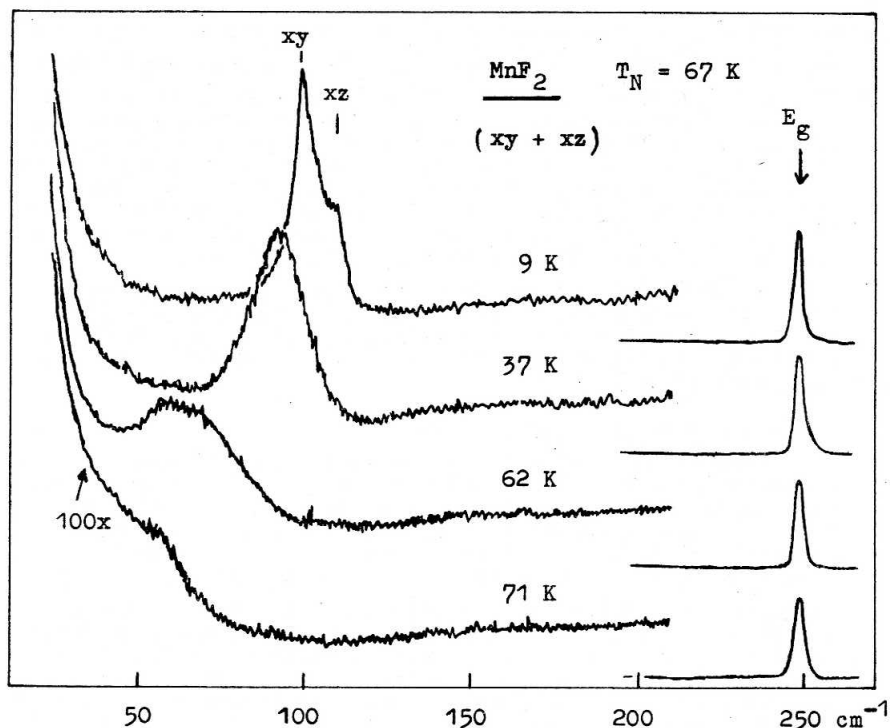
Na obr. 4 jsou naše výsledky získané na vzorku s koncentrací  $[N] = 3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  v nerezonančním režimu. Lokální mód leží u  $495 \text{ cm}^{-1}$ , výrazné maximum u  $390 \text{ cm}^{-1}$  odpovídá LO módu z hranice BZ. Neuspořádanost vyvolaná silnou koncentrací příměsí zřejmě také příznivě ovlivňuje účinný průřez rozptylu na lokálním módu. V GaP legovaném sírou, selenem a telurem byly na neutrálních donorech pozorovány lokální módy jiného typu: při nízkých teplotách se elektrony zachytí na donorech a mění lokální susceptibilitu ve svém okolí; díky této změně se objeví nový mřížkový mód u frekvence nižší než  $\omega_L$ .

Efekty vyvolané neuspořádaností jsou zvláště patrné ve směsných krystalech (slitínové efekty) a samozřejmě také v amorfních materiálech, kde uspořádání na dálku zcela mizí. Z Ramanových spekter takovýchto materiálů lze určit hustotu jednofononových stavů.

### 3. Ramanův rozptyl na magnonech

Ramanův rozptyl na magnonech se pozoruje v magneticky uspořádaných materiálech Curieovou, resp. Néelovou teplotou, v paramagnetické fázi je účinnost tohoto rozptylu malá, ale také nenulová. Účinnost rozptylového procesu je pro magnony zpravidla nižší než pro fonony a rovněž frekvence magnonů jsou nižší než frekvence fononů. Ve feromagnetických a ferimagnetických látkách jsou dokonce nižší než  $1 \text{ cm}^{-1}$ , takže k jejich rozlišení nestačí spektrometry využívané v Ramanově spektroskopii a musí se užit metod běžných při měření Brillouinova rozptylu (Fabryho-Perotův interferometr). V antiferomagnetických materiálech je situace v tomto ohledu příznivější.

Kvalitativně je Ramanův rozptyl na magnonech podobný rozptylu na fononech. Na rozdíl od fononů však má disperzní křivka magnonů v jednoduchých antiferomagnetikách v nulovém vnějším magnetickém poli pro daný směr pouze jedinou větev; interpretace Ramanova rozptylu s účastí dvou magnonů je pak snazší než interpretace dvoufononových spekter. Jako příklad uvádíme na obr. 5 Ramanova spektra v antiferomagnetickém krystalu  $\text{MnF}_2$  při několika teplotách [7]. Vedle maxima odpovídajícího fononu o symetrii  $E_g$  (viz též obr. 1), jež se málo posouvá s teplotou, je vidět zřetelné rozšíření centrální čáry ( $T > T_N$ ), z kterého při dalším snížení teploty vzniká maximum odpovídající rozptylu na dvou magnonech ( $T < T_N$ ). Výrazný teplotní posuv tohoto maxima je obdobný měkkému fononovému módu. Dublet patrný při nejnižší teplotě souvisí s anizotropií disperze magnonů v rutilové struktuře  $\text{MnF}_2$ : při použité geometrii experimentu se na rozptylu podílely xy i xz složky tenzoru susceptibility.



Obr. 5

#### 4. Ramanův rozptyl na elektronech

Ramanův rozptyl na volných i vázaných elektronech v pevných látkách poskytuje řadu důležitých informací, pomocí jiných metod těžko dostupných. Předmětem studia jsou efekty probíhající jak v objemu materiálu, tak na vrstvách s výrazně dvojměrným charakterem vznikajících na površích a rozhraních. Speciální případ elektronové excitace představují také již zmíněné magnony. Dvojměrnými systémy (byly v nich pozorovány různé subtilní jevy jako excitace dvourozměrného plasmatu, přechody elektronů vázaných v kvantových jámách aj.) se zabývat nebudeme; zájemce o tento problém odkazujeme na přehled [8].

Pro studium vázaných elektronů je rozptyl světla podstatně vhodnější než jiné spektroskopické techniky: umožňuje zpravidla rozlišit více energetických hladin, poskytuje informace nejen o jejich polohách, ale i o symetrii příslušných stavů, zvláště je-li případně ještě zavedena vnější porucha (např. jednoosý tlak). Tak byla úspěšně studována energetická spektra

elektronů silně lokalizovaných na iontech vzácných zemin a přechodových prvků (halogenidy, granáty aj.) i spektra elektronů slabě vázaných na donory (děr na akceptory) v polovodičích. V tomto případě se získaly informace rovněž o pásové struktuře hostitelského krystalu.

Zvláštním případem Ramanova rozptylu na vázaných elektronech je rozptyl na mezipásových přechodech. Vhodnými kandidáty pro taková měření jsou polovodiče s úzkým zakázaným pásem, případně silně legované materiály typu P. Izolátory a většina běžných polovodičů mají příliš široké zakázané pásy na to, aby mezipásově přechody mohly být pozorovány v Ramanově rozptylu. První měření tohoto typu bylo uskutečněno na InSb; roli mezistavu sehrál druhý nejnižší vodivostní pás ve středu BZ ( $\Gamma_{15}$ ) [9]. V p-GaAs byly takto pozorovány přechody uvnitř pásu těžkých děr a z pásu lehkých děr do pásu těžkých děr; mezistavem byl vodivostní pás [10].

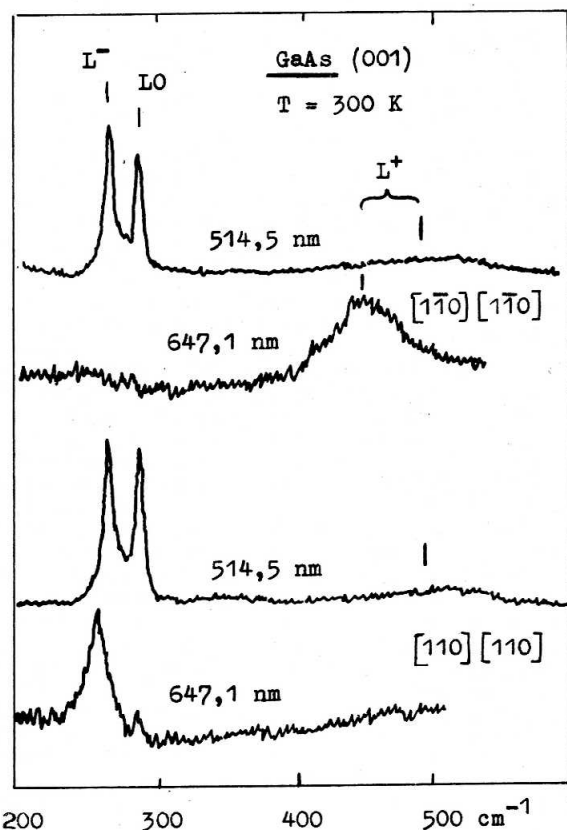
Účinnost rozptylu na volných elektronech je velice nízká; v pevných látkách k jejímu zvýšení přispívá přítomnost pásové struktury (efektivní hmotnost, rezonance). Nejvhodnějším objektem pro studium plasmatu volných elektronů jsou polovodiče, kde lze koncentraci nositelů měnit v širokém rozmezí ať během technologického procesu, nebo vnějšími poruchami přímo při experimentu. S rostoucí koncentrací nositelů se vedle jednočásticových excitací začínají objevovat i kolektivní excitace - plasmony, které jednočásticové excitace postupně odstínují. Plasmony jsou dobře definovanými kvazičásticemi při malých vlnových vektorech, pro vlnové vektory řádu převrácené hodnoty stínící délky a větší zanikají v kontinuu jednočásticových excitací (Landauovo tlumení).

Volní nositelé přispívají do celkové susceptibility materiálu, kterou také modulují: k deformačnímu a elektrooptickému mechanismu rozptylu přistupují v polárních polovodičích s konečnou koncentrací volných nositelů i fluktuace hustoty náboje. Elektrony a fonony se navzájem ovlivňují. Plasmony jsou podélné excitace, které interagují s LO fonony: vznikají smíšené plasmonové-fononové módy, jejichž frekvence souvisí s koncentrací a pološířka s pohyblivostí nositelů. Při buzení ve viditelném oboru lze v GaAs měřit koncentrace elektronů

v rozmezí  $10^{17} - 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ . Změnou vlnové délky budicího záření lze měnit vlnový vektor excitace a studovat tak její disperzi. Jako příklad uvádíme na obr. 6 spektrum získané na jednom substrátu n-GaAs pro dvě budicí čáry. Je patrný posuv po-

lohy smíšených módů  $L^-$ ,  $L^+$  se změnou vlnové délky a výrazná anizotropie spekter pro  $\lambda = 647 \text{ nm}$  způsobená interferencí jednotlivých rozptylových mechanismů v blízkosti rezonance se zakázaným pásem  $E_0 + \Delta_0$ . Maximum LO (rozptyl na nestíněném podélném fononu) pochází z ochuzené povrchové vrstvy.

Elektrooptický mechanismus (a následná interakce plasmonů s fonony) je pro pozorování plasmonů v Ramanově spektru podstatný. V čistě kovalentních materiálech elektrooptický mechanismus nepůsobí a čisté plasmony byly pozorovány až zcela nedávno pouze u silně legovaného n-Ge ( $[N] \gtrsim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) [11].



Obr. 6

Přítomnost nositelů ovlivňuje ovšem i příčné fonony. Výrazné posuvy a asymetrie byly pozorovány zejména v silně legovaných krystalech p-Ge a p-Si. Při rozptylu pod malými úhly se v n-GaAs objevily plasmaritony (polaritony modifikované přítomností volných nositelů). Spektrum se kvalitativně podobá spektru polaritonů téhož materiálu uvedenému na obr.2 [12].

Jednočásticové excitace se v Ramanově spektru projevují nesymetrickým rozšířením centrální linie. Tato část spektra je nejcitlivější na kvalitu povrchu vzorku: měření tohoto typu je výhodné provádět v pravouhlé geometrii; pro rezonanční jevy je ovšem geometrie na odraz nezbytná. Rozptyl na jednočásticových excitacích byl studován pro jednosložkové plasma v materiálech s minimem vodivostního pásu v bodě  $\Gamma$  (GaAs a příbuzné materiály) i pro vícesložkové plasma v materiálech

se složitou strukturou vodivostního pásu (Ge, Si). Vedle fluktuací hustoty náboje se na výsledném účinném průřezu rozptylu podílejí i další mechanismy související s pásovou strukturou (fluktuace hustoty spinů a energie). Jednotlivé příspěvky lze oddělit volbou vhodné geometrie experimentu, tedy na základě různých výběrových pravidel. Analýzou spekter lze získat údaje o distribuci nositelů při příslušné teplotě, o jejich koncentraci (pro GaAs je spodní hranice  $\sim 5 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ ) i o nerovnovážných nositelích.

### 5. Závěr

V tomto článku jsme se pokusili podat informaci o základních směrech studia nepružného rozptylu světla v pevných látkách. Literatura věnovaná tomuto tématu je dnes tak bohatá, že jen pouhý bibliografický souhrn by zaplnil obsáhlý svazek. Proto jsme se v žádném ohledu nemohli pokoušet o úplný přehled, ani zacházet příliš do podrobností. Snažili jsme se vyložit fyzikální podstatu mechanismů, které formují výsledný tvar spekter a k tomu jsme uvedli několik vybraných příkladů. Při jejich výběru jsme se soustředili jen na jednoduché a všeobecně známé materiály a přihlíželi také k vlastním zkušenostem v oboru.

Mezi probírané problémy jsme záměrně nezařadili nelineární jevy, stimulovaný a koherentní rozptyl a jevy spojené s povrchem. Právě tak jsme se jen stručně zmínili o efektech druhého řádu a možnosti rezonančních jevů jsme spíše jen naznačili. V zájmu přehlednosti textu jsme také omezili na minimum citovanou literaturu. Z originálních prací jsme uvedli jen ty, odkud jsme převzali konkrétní příklady. V nich a zejména v monografii [1] a čtyřech svazcích sborníku [8] najdou čtenáři další podrobnosti a bohaté seznamy pramenů z celé této zajímavé problematiky.

### Literatura

- [1] Hayes W., Loudon R. : Scattering of Light by Crystals. J.Wiley and Sons, New York 1978
- [2] Porto S.P.S., Fleury P.A., Damen T.C. : Phys.Rev. 154 (1967), 522
- [3] Nippus M., Claus R. : Z.Naturf. 32a (1977), 731
- [4] Bárta Č., Kapljanskij A.A., Kulakov V.V., Markov Ju.F. : Pisma v ŽETF 21 (1975), 121
- [5] Negi B.B., Ram P.N. : J.Phys.C 17 (1984), 939
- [6] Dos Santos M.P., Hirlimann C., Balkanski M. : phys.stat. sol. (b) 126 (1984), K 113
- [7] Ciepelewski P., Gregora I., Vorlíček V., Kaliňski Z. : bude publikováno
- [8] Abstreiter G., Cardona M., Pinczuk A. ve sborníku : Light Scattering in Solids IV, red. M.Cardona a G.Güntherodt, Springer Verlag 1984, s.5



- [9] Geurts J., Richter W. ve sborníku : Physics of Semiconductors 1978, red. B.Wilson, The Institute of Physics, London 1978, s. 513
- [10] Olego D., Cardona M., Rössler U. : Phys.Rev. B 22 (1980) 1905
- [11] Cerdeira F., Mestres N., Cardona M. : Phys.Rev. B 29 (1984), 3737
- [12] Rohrer U., Claus R. : Phys.Rev. B 28 (1983), 7048

## LASEROVÁ LUMINISCENČNÍ SPEKTROSKOPIE NĚKTERÝCH POLOVODIČŮ SE ŠIROKÝM ZAKÁZANÝM PÁSEM <sup>†</sup>)

I.Pelant, Matematicko-fyzikální fakulta UK, Praha

### 1. Úvod

Laserová spektroskopie polovodičů, iontových krystalů a izolátorů je v současné době významnou součástí optické spektroskopie pevných látek. Do řady různých experimentálních metod laserové spektroskopie přistupuje též studium luminiscenčního záření buzeného laserovým paprskem, jednak z důvodů experimentální jednoduchosti této metody a též proto, že pro měření lze použít vzorky bez předchozí speciální přípravy (např. leštění povrchu, příprava tenkých vrstev atd.). Luminiscence pevných látek je vyvolána zářivou rekombinací elektronů a děr, které jsou v látce vytvořeny budícím zářením. Elektron-děrový systém může být v látce realizován v různých stavech. Každý z těchto stavů může vysílat své vlastní luminiscenční záření, které má svou charakteristickou vlnovou délku i časové chování. Cílem tohoto článku je ukázat, jak studium luminiscence umožňuje pochopit děje, probíhající v polovodičích při buzení intenzivním laserovým zářením za nízkých teplot. Článek je rozdělen na dvě části. V první části ukážeme použití luminiscenčních měření při zkoumání kolektivního chování hustého systému excitonů a nosičů, jsko jsou excitonová molekula (excitonic molecule, EM) elektron - děrová kapalina (electron - hole liquid, EHL) a elektron - děrová plazma (electron - hole plasma, EHP). Budou prezentovány výsledky, získané na polárních polovodičích AgBr a TlBr. Druhá část je věnována poněkud jinému problému : vyložíme metodu luminiscenčního monitorování dvoufotonové absorpce (two - photon absorption, TPA), tj. detegování luminiscence buzené dvoufotonovým přechodem k získání informace o intenzitě TPA. Tato metoda je výhodná ve srovnání s přímým měřením TPA pomocí propustnosti světla ve vzorku (zde jsou obvykle potíže s detegováním velmi malého zeslabení velmi silného laserového svazku), ale na druhé straně je třeba mít na mysli, že informace o absorpci je tímto způsobem získána zprostředkovaně a může být tudíž zkreslena různými relaxačními mechanismy. Tato metoda bude ilustrována dřívějšími výsledky získanými na AgCl a též nedávnými měřeními, provedenými na Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, ze kterých dostáváme informace o parametrech energetické pásové struktury.

### 2. Silné buzení a vlastnosti systému nosičů s vysokou hustotou

Nežli přistoupíme ke stručnému přehledu luminiscence silně buzených krystalů AgBr a TlBr, jsou nutné dvě poznámky. První se týká experimentálního uspořádání. K realizaci obou

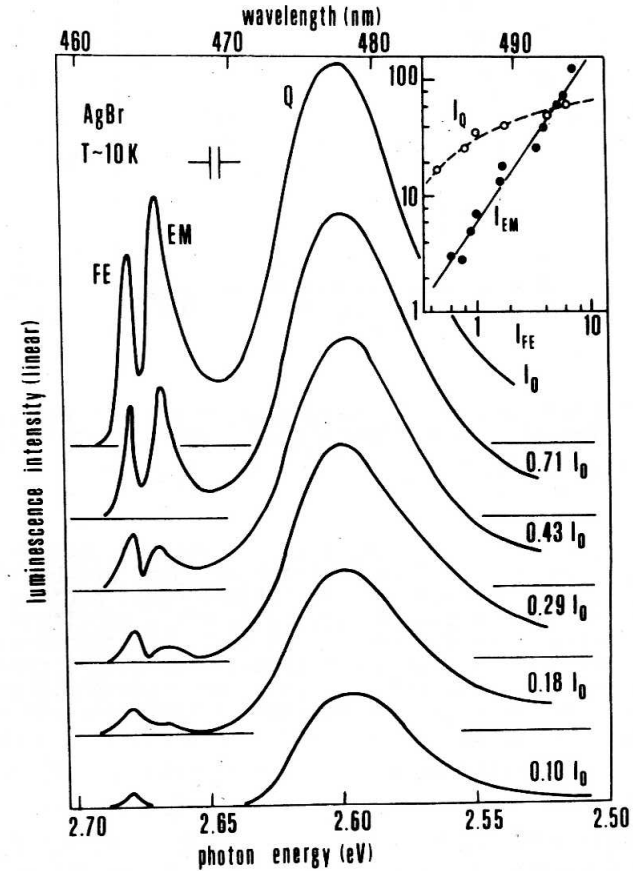
<sup>†</sup>) Předneseno na 3.symposiu o optické spektroskopii, Reinhardtsbrunn (NDR), září 1984



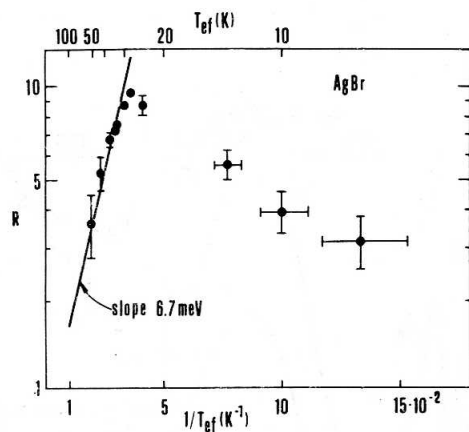
experimentů uvedených výše se obvykle používá excitace pomocí pulsního laseru s intenzitou řádu  $100 \text{ kW/cm}^2 - 1 \text{ MW/cm}^2$ . Experimentální uspořádání, na němž byla získána převážná část zde prezentovaných výsledků, je popsáno v [1, 2]; mnohem širší přehled je podán v [3]. Druhá poznámka se týká výběru studovaných materiálů (AgBr, TlBr). Je dobře známo, že bylo provedeno obrovské množství experimentů, věnovaných elektron-děrovému systému s vysokou hustotou, a to jak na homeopolárních polovodičích s nepřímým gapem Ge, Si, tak na látkách typu III - V a II - VI i na krystalech s převážně iontovou vazbou a přímým gapem jako jsou CuCl a CuBr (viz např. [3 - 5]). Zvolili jsme polární polovodiče s nepřímým gapem AgBr a TlBr proto, že zde existují volné excitony (nevyskytuje se zde samozachycení excitonu - selftrapping), což je nezbytná podmínka pro výskyt kolektivních excitací, a především proto, abychom rozšířili soubor studovaných materiálů a ověřili teoretické předpovědi o obecných společných rysech kolektivního chování excitonů a nosičů v polovodičích.

Silně excitovaná (absorpce pás  $\rightarrow$  pás  $\sim 3,40 \text{ eV}$ ), luminescence AgBr vykazuje v oblasti hranové emise ve srovnání se slabým kontinuálním buzením dvě nové intenzivní emisní čáry, označené EM, Q (obr. 1). Čáry jsou posunuty do dlouhovlnné oblasti vzhledem k luminescenční čáře volného excitonu (FE, free exciton). Pokud jde o čáru EM ( $\sim 2,67 \text{ eV}$ ), její asymetrický tvar, rozšířený směrem k nízkým energiím, napovídá, že jde pravděpodobně o zářivý rozpad excitonové molekuly. Fitování naměřeného tvaru čáry teoretickým modelem rekombinace EM s účastí fononu bylo skutečně úspěšné a poskytlo zároveň vazbovou energii excitované molekuly  $E_b = 6,7 \text{ meV}$  [7]. Alternativní termodynamická metoda určování  $E_b$  vynesemím veličiny  $R = (I_{EM}/I_{FE})T_{ef}^{3/2}$  v závislosti na  $1/T_{ef}$  [6] (zde  $T_{ef}$  značí efektivní teplotu plynu kvazičástic) dává hodnotu  $E_b$  ze směrnice grafu - obr. 2 - ve velmi dobré shodě se spektroskopickou hodnotou. Čára Q byla detailně studována v [8] a byla interpretována jako rekombinační záření EHL s hustotou nosičů v kapalné fázi  $n \approx 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  a vazbovou energií  $\emptyset$  vzhledem k FE  $\emptyset \approx 55 \text{ meV}$ . Naše experimenty, provedené na AgBr, tak přinesly jednak první experimentální důkaz existence EM v polovodiči s nepřímým gapem, jednak prokázaly poprvé koexistenci všech tří fází (FE, EM a EHL) v polovodiči, což bylo až následně pozorováno v Si [9].

Celkový tvar nízkoteplotního luminescenčního spektra TlBr je ukázán na obr. 3. Spektrum silně excitovaného TlBr se skládá ze dvou nových čar, které jsme označili A ( $\sim 2,96 \text{ eV}$ ) a B ( $\sim 2,62 \text{ eV}$ ) [10]. Při interpretaci těchto čar je třeba vycházet z unikátní vlastnosti TlBr: vykazuje hranovou emisi vznikající současně rekombinací v přímém gapu ( $X_6^+ - X_6^-$ ;  $\sim 3,02 \text{ eV}$ ) i nepřímém gapu ( $X_6^+ - R_6^-$ ;  $\sim 2,67 \text{ eV}$ ) [11]. Podle příslušných spektrálních poloh lze pak přisoudit čáru A zářivé rekombinaci v přímém gapu a čáru B zářivé rekombinaci v nepřímém gapu. Setkáváme se zde tedy se zajímavou, ale zároveň též dosti složitou situací: dva systémy nerovnovážných nosičů,

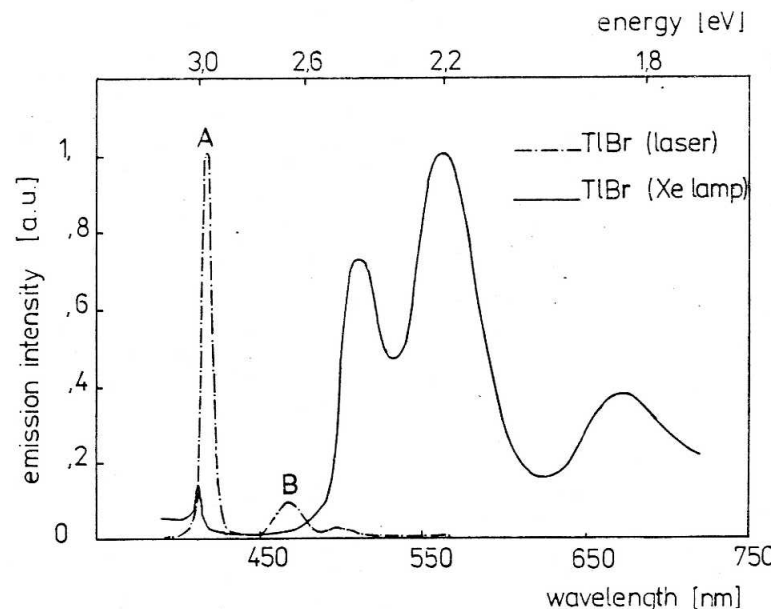


Obr. 1 : Luminescenční spektra AgBr při různých intenzitách buzení pulsním laserem ( $T = 10 \text{ K}$ ).  $I_0$  odpovídá  $\sim 0,7 \text{ MW/cm}^2$ . Vložený graf je závislost intenzity čar EM a Q na hustotě volných excitonů (FE) [6].



Obr. 2 : Termodynamické stanovení vazbové energie excitované molekuly  $E_b = 6,7$  meV v AgBr z grafu závislosti veličiny  $R = (I_{EM}/I_{FE}) \cdot T_{ef}^{3/2}$  na  $1/T_{ef}$  [6].

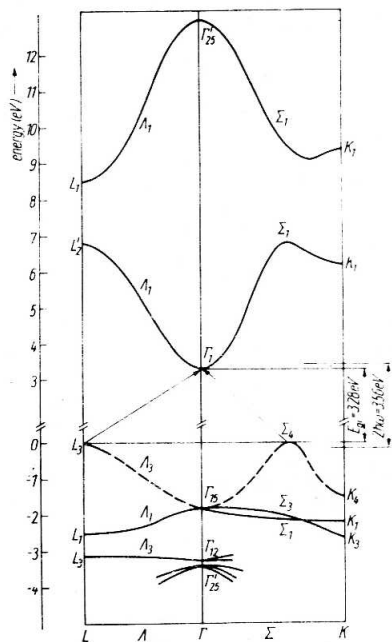
příslušejících dvěma různým minimům vodivostního pásu v bodech X a R Brillouinovy zóny. Čáru A interpretujeme předběžně jako rekombinační záření plasm (EHP) v přímém gapu, protože tato čára vykazuje typické rysy luminiscence EHP : rozšiřuje se a posouvá k delším vlnovým délkám s rostoucí excitační intenzitou [10], což lze kvalitativně vysvětlit závislostí redukovaného gapu a chemického potenciálu plasm na hustotě elektron-děrových párů. Poznamenejme, že případná stimulovaná emise (a její ovlivnění tvaru čáry A) je značně nepravděpodobná, protože mezipásmová reabsorpce čáry A v nepřímém gapu  $X_6^+ - R_6^-$  představuje ztráty. Odhad experimentálně vytvořené hustoty elektron-děrových párů činí  $n_{eh} \approx 1,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , což je značně vyšší než Mottova hustota  $n_{MOTT} \approx 3,3 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  ( $n_{MOTT}$  spočtena za použití parametrů pásové struktury a odhadnuté efektivní teploty  $T_{ef} = 100 \text{ K}$ ). Pokud jde o čáru B, Beni a Rice [12] navrhli experimentálně ověřit, zda se v TlBr tvoří elektron-děrová kapalina EHL; jak struktura s nepřímým gapem, tak i silná polarizovatelnost mřížky (tj. silná vazba elektron - LO fonon) totiž mají teoreticky působit příznivě na vznik a stabilitu EHL. Naše pozorování však ukazují, že chování čáry B patrně není v souladu s vlastnostmi, které má vykazovat rekombinační záření EHL. Bylo by třeba dalších experimentů, zejména s použitím intenzivního pikosekundového buzení.



Obr. 3 : Luminiscenční spektra TlBr při cw buzení Xe výbojkou (plná křivka) a při buzení pulsním barvivovým laserem (čárkovaná křivka). Energie budícího fotonu v obou případech  $\sim 3,40$  eV, teplota lázně  $T \approx 8 \text{ K}$  [10]. Široké pásy při buzení výbojkou pocházejí z excitonů vázaných na zbytkové nečistotě (jod) a na neidentifikovaných defektech.

### 3. Luminiscenční sledování TPA

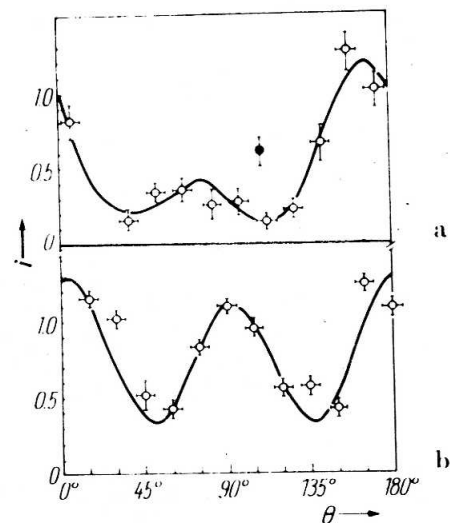
Modrozelená luminiscence ( $\sim 2,5$  eV) AgCl, buzená dvoufotonově rubínovým laserem ( $2\hbar\omega = 3,56$  eV), byla pozorována již v polovině šedesátých let [13]. Pohled na pásovou strukturu AgCl (obr. 4) ukazuje, že mezipásmové dvoufotonové přechody musí probíhat s účastí fononů. Otázku, který z možných přechodů ( $L_3 \rightarrow \Gamma_1$  či  $\Sigma_4 \rightarrow \Gamma_1$ ) realizuje tuto nepřímou TPA, jsme řešili měřením polarizační závislosti TPA [14]. Měřili jsme intenzitu dvoufotonově buzené luminiscence AgCl jako funkci úhlu stočení O polarizačního vektoru budícího laserového záření. Závislost i (0), získanou tímto způsobem (obr. 5), jsme pak porovnali s teoretickými polarizačními závislostmi nepřímých dvoufotonových přechodů, které jsme vypočítali pro případ účasti všech fononů dovolených výběrovými pravidly (k tomu účelu



Obr. 4 : Část pásové struktury AgCl. Jsou ukázány možné nepřímé dvoufotonové přechody  $L_3 \rightarrow \Gamma_1$  a  $\Sigma_4 \rightarrow \Gamma_1$ .

bylo nutno zobecnit teorii polarizační závislosti TPA v materiálech s přímým gapem [15]. Takto bylo zjištěno, že polarizační závislost TPA ( $2\hbar\omega = 3,56$  eV) v AgCl přísluší symetrii  $E_g$  v bodové grupě  $O_h$  a že tento výsledek charakterizuje přechod  $\Sigma_4 \rightarrow \Gamma_1$  s účastí fononu symetrie  $\Sigma_1$  [14].

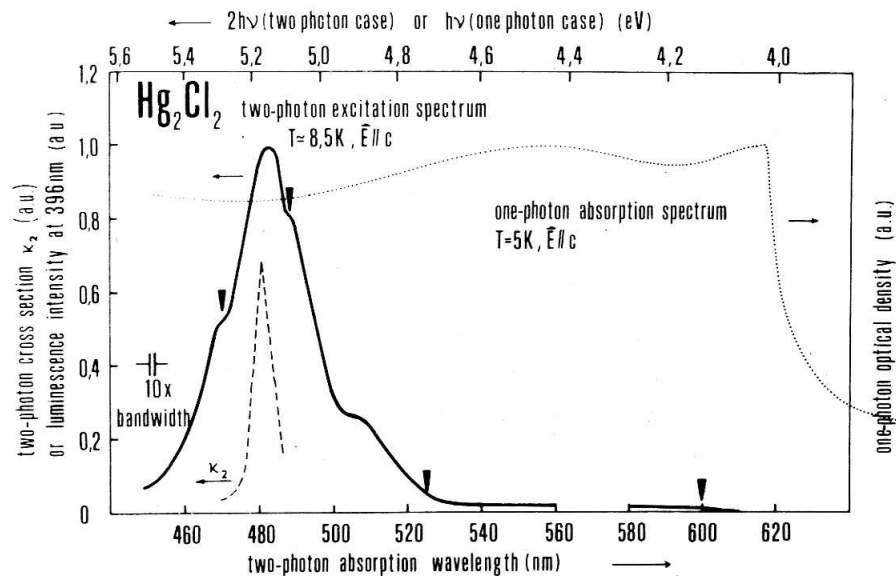
Druhý příklad užitečnosti luminiscenčního monitorování TPA je krystal  $Hg_2Cl_2$  (kalomel). Tento silně dvojlomný optický materiál o šířce gapu  $E_g \sim 3,9$  eV nachází v současné době aplikaci při výrobě polarizačních hranolů atd., ale jeho pásová struktura nebyla doposud spočtena. Je však známo, že vhodná kombinace jednofotonových a dvoufotonových absorpčních měření může poskytnout hodně informací o pásové struktuře, neboť jedno- a dvoufotonové děje mají obecně různá výběrová pravidla [16]. Jednofotonové absorpční spektrum  $Hg_2Cl_2$  bylo



Obr. 5 : Relativní intenzita luminiscence  $i(0)$  krystalů AgCl u  $\sim 2,5$  eV v závislosti na úhlu stočení polarizačního vektoru budícího rubínového laseru ( $\hbar\omega = 1,78$  eV). Jsou ukázána měření na dvou vzorcích s různou orientací : a ([101]), b ([100]). Teplota  $T \approx 80$  K [14].

změřeno již dříve; my jsme nedávno zjistili, že  $Hg_2Cl_2$  vykazuje velmi intenzivní nízkoteplotní luminiscenci ( $\sim 3,13$  eV) při dvoufotonovém buzení barvivovým laserem [17, 18]. Dvoufotonové excitační spektrum této luminiscence je ukázáno na obr. 6 spolu s příslušnými jednofotonovými údaji. Podstatná jsou následující fakta : ve dvoufotonovém excitačním spektru se vyskytuje výrazné maximum u  $2\hbar\nu \approx 5,13$  eV, zatímco v jednofotonovém absorpčním (či excitačním) spektru není u téže energie  $\hbar\nu = 5,13$  eV žádný náznak singularity; vice versa pro energii  $\sim 4,0$  eV. Protože nízkoteplotní bodová grupa  $Hg_2Cl_2$  je  $D_{2h}$  se středem inverze, lze interpretaci uvedených skutečností podat pomocí výběrového pravidla o zachování (dvoufotonový přechod) či změně (jednofotonový přechod) parity vlnové funkce : (i) nástup absorpční hrany ( $\sim 3,9$  eV) je způsoben

přechodem typu  $\Gamma^+ - \Gamma^-$  v některém z bodů Brillouinovy zóny, jehož grupa symetrie obsahuje střed inverze a (ii) v některém z uvedených bodů existuje singularita ve sdružené hustotě stavů, přičemž tyto stavy mají stejnou paritu a jsou energeticky navzájem vzdáleny o  $\sim 5,1$  eV [18].



Obr. 6 : Dvoufotonové excitační spektrum (plná čára) luminescence  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  u 3,13 eV. Spektrum je normalizováno na konstantní intenzitu budícího barvivového laseru. Plné šípky označují body "sešívání" křivky z úseků pokrytých různými laserovými barvivy. Tečkovaně : z literatury převzaté jednofotonové absorpční spektrum [18].

#### Literatura

- [1] Parma L., Pelant I., Hála J. : Čs.čas.fyz. A30 (1980),134
- [2] Parma L., Hála J., Ambrož M., Pelant I. : Sborník 7.konference čs.fyziků (Praha 1981, I/2, 13-05
- [3] Klingshirn C., Haug H. : Phys.Reports 70, (1981), 315
- [4] Hanamura E., Haug H. : Phys.Reports 33C, (1977), 209
- [5] Excitons, Ed. Rashba E.I. and Sturge M.D., North-Holland 1982
- [6] Pelant I., Hála J., Parma L., Vacek K. : Solid State Com. 36 (1980), 729
- [7] Pelant I., Mysyrowicz A., Benoit C. à la Guillaume : Phys.Rev.Lett. 37 (1976), 1708
- [8] Hulin D. et al. : Phys.Rev.Lett. 39 (1977), 1169
- [9] Gourle P.L., Wolfe J.P. : Phys.Rev.Lett. 40 (1978), 526; Wolfe J.P. : Physics Today 35 (1982), 46
- [10] Kohlová V., Hála J., Pelant I. : Proc. 4th Intern.School of Coherent Optics, Bechyně 1983, Ed. J.Pantoflíček, JČSMF Praha, 195
- [11] Shimizu R., Koda T., Murahashi T. : J.Phys.Soc.Japan 36 (1974), 161
- [12] Beni G., Rice T.M. : Phys.Rev. B18 (1978), 768
- [13] Laibowitz R.B., Sack H.S. : phys.stat.sol. 17(1966), 353
- [14] Popova M.N., Pelant I. : phys.stat.sol.(b)69 (1975), 93
- [15] Inoue M., Toyozawa Y. : J.Phys.Soc.Japan 20(1965), 363
- [16] např. Bassani F., Pastori G. Parravicini : Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford 1975
- [17] Pelant I. et al. : Phys.Letters 107A(1985), 145
- [18] Pelant I. et al. : J.Lumin., v tisku

PŘENOS EXCITAČNÍ ENERGIE PŘI FOTOLUMINISCENCI A METODY MĚŘENÍ  
JEJÍCH KINETICKÝCH PARAMETRŮ

M. Nikl, Fyzikální ústav ČSAV, Praha

Obecný luminiscenční proces lze rozdělit do třech základních částí: absorpci excitační energie, relaxaci a případný přenos energie k luminiscenčním centrům a jejich excitaci a konečně přechod centra do základního stavu doprovázený emisí fotonu. Již velmi dlouho jsou zkoumány ustálené parametry fotoluminiscence (emisní a excitační spektra, polarizační vlastnosti emitovaného světla, teplotní závislosti intenzity emise). V posledních několika desítkách let se však intenzivně rozvíjí i výzkum jejich kinetických parametrů - zářivých dob života excitovaných stavů luminiscenčního centra a způsobů přenosu absorbované excitační energie k němu. Tyto výzkumy byly umožněny rozvojem experimentálního zařízení, především konstrukcí nových moderních pulsních zdrojů záření, klasických i laserových, vznikem nových detekčních technik a také rozvojem teorie v této oblasti.

### 1.1 Teorie přenosu energie v látce

Zářivá doba života excitovaného stavu  $\tau$  je definována rovnicí

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{-n(t)}{\tau} \quad (1)$$

kde  $n(t)$  je počet excitovaných center v čase  $t$ .

Jediným způsobem deexcitace centra je v tomto případě zářivý přechod do základního stavu. Platí-li počáteční podmínka  $n(0) = n_0$ , vychází

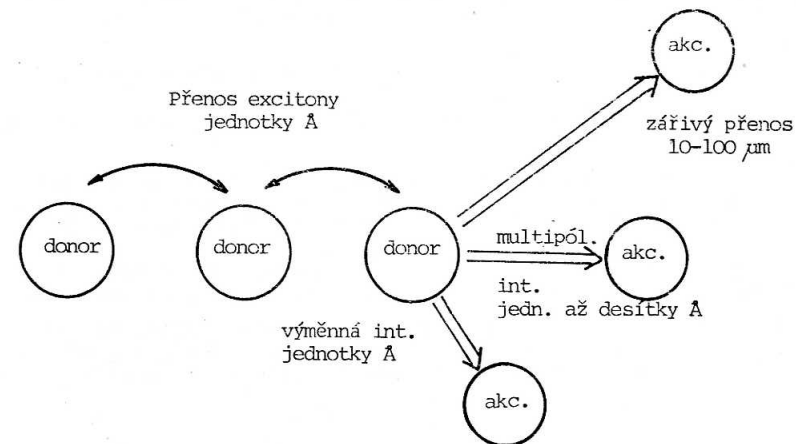
$$n(t) = n_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

Zmíněnou počáteční podmínku lze experimentálně zaručit při pulsní excitaci látky (šíře budícího pulsu musí být kratší než měřená doba života  $\tau$ ), takže pozorovaná závislost intenzity luminiscence  $i(t)$  na čase při pulsním buzení vykazuje také exponenciální závislost, protože  $i(t) = n(t)/\tau$ .

Luminiscenční centra dělíme podle způsobu jejich excitace na dvě základní skupiny: centra donorová, která jsou excitována přímo budícím zářením a centra akceptorová, na která je energie přenášena některým z dále popsaných mechanismů od center donorových.

Základní mechanismy přenosu energie mezi centry jsou znázorněny na obr. 1 včetně typických vzdáleností, při kterých přenos probíhá.

Přenos pomocí multipólové interakce se může uskutečnit konkrétně jako dipól-dipólový, dipól-kvadrupólový nebo kvadrupól-kvadrupólový, vyšší řády interakce se již zanedbávají pro svůj příliš krátký dosah a malou pravděpodobnost. Podstata této interakce spočívá v coulombické vazbě dvou multipólů sdru-



Obr. 1 : Základní typy procesů přenosu energie

žených s přechody mezi excitovaným a základním stavem v donoru a akceptoru. Jako první se zabýval tímto procesem přenosu energie (pro dipól-dipólovou interakci) Förster [1]. Zobecnění pro vyšší řády multipólové interakce provedl Dexter [2] a později také Inokuti, Hirayama [3].

Přenos energie pomocí výměnné interakce může nastat tehdy, dochází-li k překryvu vlnových funkcí opticky aktivních elektronů donoru a akceptoru, případně k postupnému překryvu vlnových funkcí donoru - třetího atomu - akceptoru (tzv. super-výměnná interakce). Z podmínky překryvu vlnových funkcí plyne, že tento způsob přenosu energie může být významný až při menších vzdálenostech mezi ionty, než tomu bylo v předchozím případě. Teorii těchto procesů se zabývali Inokuti, Hirayama [3].

V případě větších vzdáleností mezi donory a akceptory, kdy se výše uvedené interakce již neuplatní, může nastat za určitých podmínek přenos energie fotonem jednak uvnitř donorového systému - tzv. reabsorpce [4, 5] nebo přenos fotonem s účastí fotonů k akceptoru [6].

Přenos energie pomocí excitonů v donorovém systému je typický v případě, kdy v roli donoru vystupují atomy nebo ionty základní mříže. Zde je třeba upozornit, že naznačený způsob šíření excitonu na obr. 1 odpovídá představě lokalizovaného excitonu Frenkelova typu, který se vyskytuje především v iontových krystalech. Teorie kinetiky luminiscence donorových a akceptorových center se započítáním migrace energie uvnitř donorového systému je námětem prací např. [7 - 10].

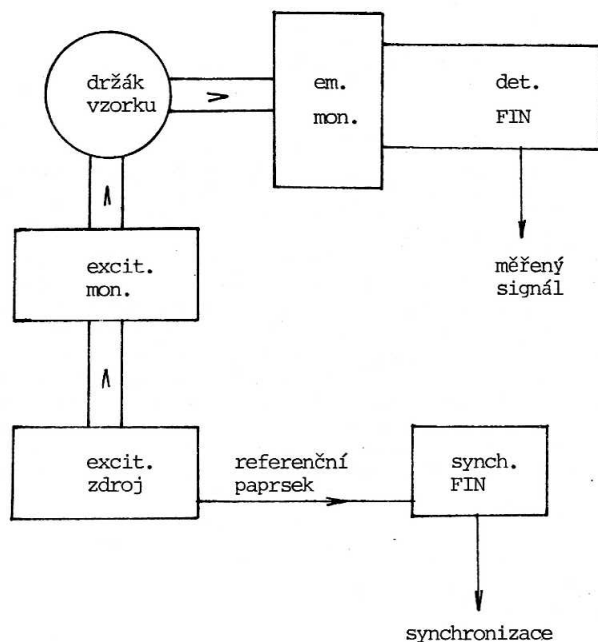
## 1.2 Experimentální měřicí techniky

Používají se tři základní metody měření fluorescenční odezvy materiálu, tj. křivky dosvitu luminiscenčních center, případně přímo doby života excitovaného stavu centra. Jsou to :

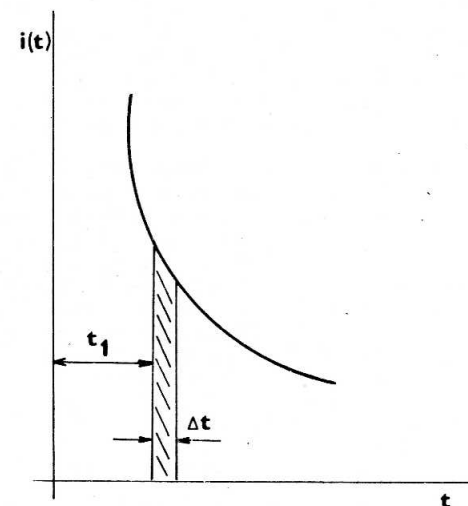
- Metoda klíčového integrátoru (boxcar averager method).
- Metoda fázového posunu (phase-shift method).
- Metoda "registrace prvního fotonu" (single photon counting method).

Jako první popíšeme metodu klíčového integrátoru [11 - 13]. Experimentální uspořádání optické části aparatury je na obr. 2. Vzorek je pulsně excitován a dosvit jeho luminiscence je vzorkován způsobem naznačeným na obr. 3.

Elektronické obvody spouští detekční fotonásobič (fotodiodu) po zvolené době  $t_1$  od definovaného počátku měřicího cyklu (náběžná hrana excitačního světelného pulsu) na dobu  $\Delta t$ , která je také volitelná. V intervalu  $\Delta t$  integrují měřicí obvody vstupní signál z detekčního prvku, takže velikost



Obr. 2 : Schema optické části aparatury



Obr. 3 : Vzorkování křivky dosvitu - metoda klíčovaného integrátoru

získaného signálu v jednom měřicím cyklu je úměrná vyšrafované ploše v obr. 3. Rozlišovací schopnost této metody závisí na minimální šíři intervalu  $\Delta t$ , který u kvalitních aparatur činí několik set ps. Při použití pulsního zdroje s opakovací frekvencí řádově 100 Hz lze v krátkém čase postupnou změnou  $t_1$  odvzorkovat celou křivku dosvitu. Jeden bod může být měřen několikrát a průměrován, což přispívá k potlačení šumu na měřené křivce.

Tato metoda se používá především ve spojení s laserovými excitačními zdroji, neboť již z jejího principu plyne, že ji nelze použít pro slabě emitující vzorky s velmi krátkými dobami života. Její výhodou je, že poskytuje reálnou křivku dosvitu luminiscence. Nutnou podmínkou úspěšného a reprodukovatelného experimentu je konstantní tvar excitačního pulsu, případně kolísání amplitudy je nutné elektronicky korigovat.

Druhou v praxi používanou metodou je metoda fázového posunu [12]. Používá kontinuální excitační zdroj s amplitudově modulovanou světelnou intenzitou. Uspořádání optické části může být obdobné jako na obr. 2. Podstatou elektronické vyhodnocovací části je fázově citlivý voltmetr (lze užít běžný synchronní detektor), který vyhodnocuje velikost rozdílu fáze



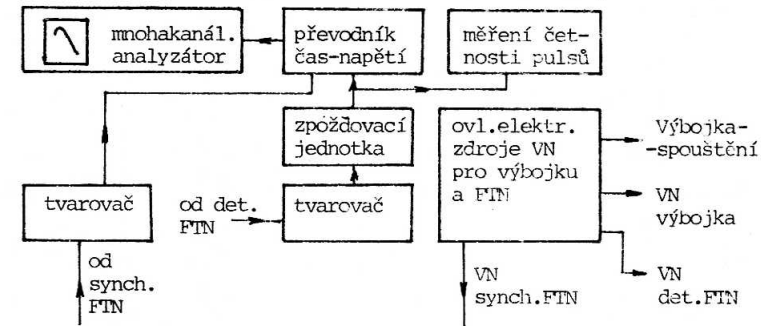
mezi signály z detekčního a synchronizačního fotonásobiče. Signály jsou fázově posunuty právě vlivem konečné doby života excitovaného stavu luminiscenčních center ve zkoumaném vzorku. Při měření se nejprve na místo vzorku vloží libovolný materiál rozptylující excitační záření a na synchronním detektoru se nastaví nulový rozdíl fází mezi oběma signály. Po vložení vzorku se vzniklý fázový rozdíl vykompenzuje prodloužením dráhy referenčního paprsku (obr. 2). Toto prodloužení odpovídající vzniklému fázovému rozdílu je pro případ jednoduchého exponenciálního dosvitu v přímém vztahu s hledanou dobou života  $\tau$ . Změřením vzorků s známou dobou života lze tuto závislost empiricky ocejchovat.

Metoda fázového posunu je citlivější než metoda klíčovaného integrátoru, užijeme-li vysoké modulační frekvence excitačního zdroje  $\sim 100$  MHz (dosažitelné s kontinuálními "mode-locked" lasery), lze měřit doby života až  $\sim 10$  ps. Je velmi vhodná pro rutinní měření materiálů, u nichž lze předpokládat jednoduchý exponenciální dosvit. Není však použitelná pro zjišťování kinetických parametrů luminiscence s neexponenciálním dosvitem, protože neposkytuje reálnou křivku dosvitu.

Poslední metodou je metoda "registrace prvního fotonu" (SPC) [13 - 15]. Její princip spočívá v měření časového intervalu mezi pulsní excitací vzorku a detekcí prvního vzorkem emitovaného fotonu na detekčním fotonásobiči (obr. 2). Je-li intenzita emise nízká natolik, že pravděpodobnost detekce více než jednoho emitovaného fotonu na jeden excitační puls je zanedbatelná (v praxi menší než asi  $10^{-4}$ ) a celý měřicí cyklus se mnohokrát opakuje, získané rozdělení počtu detegovaných fotonů v závislosti na čase odpovídá právě křivce dosvitu luminiscence po pulsní excitaci.

Schema optické části experimentální aparatury je na obr. 2, na místě excitačního zdroje bývá umístěna speciální pulsní výbojka s měnitelnou plynovou náplní. Nejčastěji se užívá vodík, kterým lze spojitě excitovat v oblasti od cca 200 do více než 300 nm a dále dusík, který má čtyři intenzivní linie ve spektru mezi 300 a 400 nm. Speciální, koaxiálně provedené celokovové výbojky, vyráběné např. firmou Edinburgh Instrument, produkují pulsy o minimální šířce cca 1 ns a opakovací frekvenci až 100 kHz.

Na obr. 4 je schematicky znázorněna elektronická vyhodnocovací a řídicí část aparatury. Start-puls pro měření časového intervalu je odvozen při záblesku výbojky ze synchronizačního fotonásobiče, před zavedením do převodníku čas-napětí je ještě upraven v tvarovači. Po přiletu prvního fotonu na detekční fotonásobič je na jeho pracovním odporu vzniklý puls opět ztvarován a případně definovaně zpožděn ve zpoždovací jednotce. Pak se přivádí jako stop-puls do převodníku čas-napětí. Tak je převeden časový interval mezi zábleskem výbojky a registrací prvního fotonu na určitou hodnotu stejnosměrného napětí. To je přiváděno na vstup mnohakanálového analyzátoru a do příslušného kanálu, mezi jehož napěťové meze spadá přivedené napětí, je připočtena jednička. Tímto způsobem se při velkém počtu opakování vytvoří na obrazovce analyzátoru již zmíněná závislost počtu detegovaných fotonů na čase. Zpoždění ve vedení stop-pulsu je zařazeno proto, aby se vyrovnala konstantní přídavná zpoždění způsobená aparaturou.



Obr. 4 : Schema elektronického řetězce metody SPC

Rozlišovací schopnost aparatury závisí jednak na minimální časové šířce kanálu v mnohakanálovém analyzátoru (bývá pod 100 ps) a dále na šíři přístrojového profilu excitačního pulsu. S využitím dekonvoluční procedury (viz 1.3) lze rozlišit doby života při jednoduchém exponenciálním dosvitu cca od 100 ps výše.

Samostatnou třídu aparatur tvoří modifikovaný vyhodnocovací řetězec pro SPC sdružený s kontinuálním "mode-locked" laserem na místě excitačního zdroje. Opakovací frekvence je zde cca 100 MHz, čímž se podstatně zkracuje doba potřebná k akumulaci potřebného množství fotonů. Laserové pulsy jsou navíc o několik řádů intenzivnější ve srovnání s výbojkami, takže tato aparatura je bezkonkurenčně nejcitlivější. Rozlišovací schopnost se díky užšímu laserovému pulsu zvyšuje na cca 10 ps. Elektronický vyhodnocovací řetězec však musí být vzhledem k vysoké opakovací frekvenci excitačního zdroje koncipován částečně odlišně; podrobnosti lze nalézt v [13].

Metoda SPC v sobě kombinuje výhody vysoké citlivosti a současně získání reálné křivky dosvitu. Jistou nevýhodou je poměrně značný čas potřebný k akumulaci dostatečného množství pulsů a tím získání vyhovujícího odstupe signálu od šumu (měření průměrně trvá několik desítek minut). Tuto nevýhodu odstraňuje poslední zmíněná verze s laserovým excitačním zdrojem, která však lze použít pro měření dob života od cca 10 ps pouze do jednotek ns vzhledem k opakovací frekvenci laserových pulsů (není-li užito řízeného tlumení laserové dutiny).

V tabulce 1 jsou uvedeny parametry excitačních zdrojů, použitelných v popsanych metodách, v tabulce 2 jsou pak srovnány metody co do rozlišení a citlivosti.

Tab. 1 : Pulsní excitační zdroje [13]

zdroj	intenzita /počet fo- tonů za 1 s	max.opakovací frekvence /Hz/	šíře pulsu /ns/
ns výbojka	$10^{11}$	$10^5$	1
N laser	$10^{16}$	10	2
vysokotlaký N laser	$10^{15}$	$10^2$	0.2
He-Ne laser	$10^{16}$	$10^8$	1
Ar laser	$10^{18}$	$10^8$	0.1
barvivový laser	$10^{16}$	$10^8$	0.01
barv.laser druhá har- monická	$10^{14}$	$10^8$	0.01

Tab. 2 : Parametry jednotlivých metod [13]

Metoda	Detekční prvek	Časové rozlišení	Poměrná citlivost
Klíčovaný integrátor	fotodioda	300 ps	$10^{-4} \dots 10^{-6}$
	fotonásobič	1.5 ns	$10^{-1} \dots 10^{-3}$
Fázový fluorimetr	fotodioda	10 ps	$10^{-3}$
	fotonásobič	10 ps	1
SPC	fotonásobič	100..300 ps (10 ps)	1

### 1.3 Zdroje chyb při měření

V této části se stručně zmíníme o chybách měření vznikajících vlivem aparatury při použití jednotlivých metod.

U všech tří metod může být systematická chyba měření způsobena průnikem rozptýleného excitačního záření do emisní části aparatury. Proto je nutné vhodnou volbou optických filtrů a nastavením optických prvků v aparatuře snížit toto nebezpečí na minimum.

Pokud je při měření metodami klíčového integrátoru nebo SPC doba života  $\tau$  kratší než cca padesátinásobek šíře excitačního pulsu, je nutné uvažovat změřenou křivku  $i(t)$  jako konvoluci hledané křivky dosvitu  $F(t)$  a přístrojového profilu excitačního pulsu  $P(t)$

$$i(t) = \int_0^t P(t') \cdot F(t-t') dt' \quad (3)$$

K určení  $F(t)$  je nutné změřit za stejných podmínek  $i(t)$ ,  $P(t)$  a provést dekonvoluci. Profil  $P(t)$  je obvykle měřen na vlnové délce excitace  $\lambda_{ex}$ , kdežto  $i(t)$  na vlnové délce emise  $\lambda_{em}$  zkoumaného materiálu. Je známo [16], že časová odezva detekčního fotonásobiče je spektrálně závislá, takže přístrojové profily  $P(t)$  změřené na  $\lambda_{ex}$  a  $\lambda_{em}$  nejsou totožné, což je nezbytná podmínka pro korektní provedení dekonvoluční procedury. Pro rychlost fotoelektronů vyletujících z fotokatody lze totiž psát vztah

$$v_e = \sqrt{\frac{2}{m_e} \left( \frac{h \cdot c}{\lambda_e} - \phi \right)} \quad (4)$$

kde  $\phi$  je výstupní práce materiálu fotokatody. Protože je  $\lambda_{ex} < \lambda_{em}$ , bude pro  $\lambda_{ex}$  počáteční rychlost fotoelektronů vyšší a přístrojový profil excitačního pulsu se bude předsměšovat před změřenou křivku dosvitu. Tento posun může činit při velkém rozdílu  $\lambda_{ex}$ ,  $\lambda_{em}$  u některých typů fotonásobičů až 1 ns. Byly vyvinuty korekční techniky pro odstranění této systematické chyby [16], v určitých experimentálních podmínkách se však lze této komplikaci vyhnout. Excitujeme-li vodíkovým výbojem a emise vzorku leží v oblasti, kde má ještě vodíkový výboj emisní spektrum, lze změřit profil excitačního pulsu na emisní vlnové délce. Protože u vodíku prakticky nezávisí tvar pulsu na vlnové délce [14], je takto možné obejít výše zmíněnou korekci.

Dalším zdrojem nepřesností, pokud užíváme metodu SPC, je nelinearita převodníku čas-napětí a A-D převodníku v mnohakanálovém analyzátoru. Její velikost lze zjistit jednoduchým testem. Na detekční fotonásobič necháme pronikat rozptýlené denní světlo - takový zdroj má konstantní pravděpodobnost dopadu fotonů na detekční fotonásobič v čase. Přitom periodicky spouštíme převodník čas-napětí, např. pulsním generátorem, frekvenci čítání fotonů nastavíme cca 2% spouštěcí frekvence. Na obrazovce analyzátoru se má vytvářet odpovídající rozložení načítaných pulsů - zašuměná přímka rovnoběžná s časovou osou. Odchytky jsou způsobeny výše zmíněnou nelinearitou převodníků. Největší odchylky se vyskytují v prvních několika desítkách kanálů analyzátoru, takže v praxi většinou stačí volbou dostatečně velkého zpoždění v detekčním řetězci posunout začátek měření křivky až za tyto kanály.

### 1.4 Závěr

Informace o kinetických parametrech luminiscenčních center v látce dále zpřesňují znalosti o jejich struktuře i jejich vzájemných vazbách. Z tvaru křivek dosvitu lze usuzovat, jakým způsobem a kam je absorbovaná excitační energie přenášena, z jejich teplotního vývoje lze odhadnout i podíl nezářivých přechodů na luminiscenčních centrech.

Z uvedeného přehledu je zřejmé, že existují jak poměrně rozsáhlý teoretický základ pro interpretaci naměřených dat, tak i dostupná experimentální zařízení umožňující sledovat kinetiku luminiscenčních procesů až do pikosekundové oblasti.

## Literatura

- [1] Förster T. : ann.Physik, 2, (1948), 55
- [2] Dexter D.L. : J.Chem.Phys. 21, (1953), 836
- [3] Inokuti M., Hirayama F. : J.Chem.Phys. 43, (1965), 6
- [4] Stěpanov B.I., Samson A.M. : Izv.AN SSSR, ser.fiz. 24, (1960), 502
- [5] Samson A.M. : Izv. AN SSSR, ser.fiz. 24, (1960), 496
- [6] Yen W.M., Selzer P.M. : Laser Spectroscopy of solids, Springer-Verlag, New York 1981
- [7] Fong F.K. : Radiationless processes in Molecules and Condensed Phases, Springer-Verlag, New York 1976
- [8] Birks J.B. : J.Phys. B, 3, (1970), 1704
- [9] Yokota M., Tanimoto O. : J.Phys.Soc.Jap. 22, (1967), 3
- [10] Powell R.C., Soos Z.G. : J.Lumin. 11, (1975), 1
- [11] Fasol G. : J.Phys.E.Sci.Instrum. 15, (1982), 1296
- [12] Lopez-Delgado R. : Nucl.instr. and meth. 152, (1978), 247
- [13] Becker W. : Time resolved luminiscence spectroscopy by Time-correlated single photon counting using mode-locked CW-lasers, Preprint 85-8, ZOS, Academy of Science GDR
- [14] Fluorescence decay time spectrometer 199S - návod k obsluze aparatury
- [15] Harris J., Lytle F. : Rev.Sci.Instr. 48, (1977), 1469
- [16] Rayner D.M., McKinnon A.E., Szabo A.G. : Rev.Sci.Instr. 48, (1977), 1050

## POČÍTAČOVÉ VYHODNOCOVÁNÍ SPEKTER \*

L.Frank, Ústav přístrojové techniky ČSAV, Brno

Pomineme-li moderní technické prostředky pro přímou likvidaci lidských jedinců, je počítač jistě jedním z nejhroznějších dětí této epochy. Setkáme se s ním na netušených místech, produkuje výpisy, rozhoduje, někdy skoro vyrábí. Postavil se také mezi občany a řadu dříve přímo přístupných institucí, jako jsou mzdové i jiné účtárny, spořitelny, sklady apod., a chrání tyto úřady před příliš horečnými zásahy i zvědavostí. A to vše dokonce i v našich podmínkách. Mnoho vedoucích touží mít počítač mezi svými podřízenými. Ví se totiž, že počítače se vyznačují univerzálním hodnocením zaměstnance bezvýhradně poslušného a pracovitého, bez sklonu k nedostatečnému využívání pracovní doby. (Pokud ovšem fungují, což není v našich podmínkách vždy). Mnozí uspějí a leckteří se pak diví. Počítače jsou totiž strašně důsledné a na žádném jiném pracovníkovi tak nebijí do očí špatně zadaný úkol. Jsou také dosti obřadné a trvají na ceremoniech na začátku i na konci úkolu. Takže sečíst dvě jedničky a vypočítat třeba průměrný objem hruďníku ve světové populaci může trvat stejně dlouho. Čili ne všechno se hodí pro počítač. Existují ovšem počítače různé veliké. Jsou lidé, kteří ukrývají ve své mysli vidinu klimatizovaného výpočetního sálu s plošným osvětlením, v němž se čile vrtí uniformovaný personál a diskrétně bzučí gigantický mozek. Při zdůvodňování příslušné investice a sestavování výkazů o jejím využívání nám pak vyrůstají noví spisovatelé sci-fi žánru. Je s podivem, kolik toho lze udělat s nejmenším možným počítačem anebo i mikropočítačovou stavebnicí. Prostě počítače, jejich vývoj a produkce, je - a to ve všech podmínkách - jedna věc a jejich příměřené používání věc druhá.

Počítač, pokud právě netiskne stohy papírového materiálu pro administrativní činnost, pak asi nejčastěji počítá nějakému vzdělanci nějaké rovnice. Předá mu výsledky, které jsou z počátku nesmyslné, ale nakonec se spolu nějak domluví. Vznikne-li při tom nějaká škoda, jako když se podle těch nesmyslných výsledků postaví přehrada, nepřičítá to počítači snad nikdo - fungoval jen jako logaritmické pravítko. Bývá však i hůře. A to když je počítač přímo dráty nebo i bez nich připojen k automatizovanému zařízení, stroji, přístroji a "řídí ho" na základě vstupních signálů. Program počítače porovnává přicházející údaje se seznamem známých hodnot, který ho naučili a když najde shodu, tak něco udělá. A tu právě bývá zakopán pes. Naprogramovat reakci počítače na nejobvyklejší stav vstupních signálů dá obvykle stejně práce (nebo i méně) než udělat totéž pro stav, který podle úvahy nebo podle zkušenosti nenastane skoro nikdy. Takže se to často někde "uřízne". Jenže "skoro nikdy" znamená pro živáčka méně než jednou za pár hodin, pro

\* Přetištěno ze Zpravodaje ÚPT ČSAV, Brno 1984

zvlášť pečlivého za pár dnů. Ale počítač je rychlý - jeho čas neběží v sekundách nýbrž v mikrosekundách. Objeví se tedy nepředpokládaná vstupní kombinace a nesmyslná reakce. Míra vzniklé škody záleží na situaci; jedna z nejmenších bývá naštěstí u vědeckých přístrojů. Co je z tohoto hlediska nejbezpečnější? Snad zahrnout opravdu všechny teoreticky možné vstupy. Je-li jich příliš mnoho, pak reagovat na charakteristiky, které nemohou nebýt, jako např. průměr, rozptyl apod. A pokud možno nepřipojovat přímo k počítači nic destruktivně schopného, zejména rakety, třeba i toho nejmenšího doletu.

Vědom si shora uvedených skutečností, pokusil jsem se v rámci své disertační práce připravit do mikropočítačové řídicí jednotky elektronového spektrometru soubor programů pro automatické vyhodnocování spekter. Na počátku je digitálně změřené a zapsané spektrum. Obsahuje kromě spektrálních vrcholů výrazné pozadí o proměnné úrovni a šumovou složku překrývající slabší vrcholy. Cílem je získat seznam spektrálních píků, jejich polohy a plochy. Tento materiál lze pak použít k prvkové chemické mikroanalýze povrchové vrstvy vzorku.

Do procedury zpracování spektra byly zařazeny algoritmy realizovatelné v jednoduchém osmibitovém mikroprocesoru a současně takové, které se nezdají být závislé na vstupních datech, alespoň ne kvalitativně.

O co tedy vlastně jde? Na energetickém spektru sekundární emise elektronů se objevují nevýrazné hrboly - spektrální píky - které odpovídají svojí polohou na škále energií jistým kombinacím diskretních energetických hodnot elektronových hladin v atomu. Pomocí těchto tzv. Augerových elektronů lze identifikovat chemický prvek a někdy i jeho chemickou vazbu. Není to však snadné - každý prvek má více až mnoho čar, které se také pod nejrůznějšími vlivy posouvají. Celá metoda by asi nestála za námahu nebýt okolností, že tato a jen velmi málo která jiná chemická mikroanalýza se týká pouze povrchu vzorku do hloubky několika atomových vrstev. A to může být někdy rozhodující.

Výtěžek Augerových elektronů není velký a ještě se po každé nepružné srážce již vzniklého elektronu ztrácí spolu se změnou jeho energie jediná možnost, jak ho rozpoznat. Tyto rozptýlené částice spolu s produkty všech jiných mechanismů emise přispívají k pozadí, které je vždy a všude intenzivnější než i ty nejsilnější píky. Nu a šum zachycovaného signálu je ovšem úměrný úhrnu užitečné složky a pozadí a je tedy značný. Celkový výsledek se pak výrazně liší od laické představy o spektru (podporované výsledky řady jiných typů spektroskopii), podle níž je spektrum hladkou linií narýsováno ve tvaru úzkých, vysokých maxim posazených na rovné čáře sledující vodorovnou osu. Ideálním cílem mé práce bylo takové křivky přece jen z experimentálních dat extrahovat, udělat to automaticky během několika sekund a udělat to tak, aby nebyla poškozena kvantitativní informace obsažená ve spektru.

Z předchozího vyplývá, že především je třeba bojovat se šumem a pozadím. Se šumem se bojuje i jinde. Úspěšně však obvykle jen tehdy, je-li průběh nenáhodné složky signálu předem znám anebo je-li dostatečný odstup signálu od šumu. Nejsou-li tyto podmínky splněny, je věc problémová. Odříznutím vyšších prostorových frekvencí, vyhlazováním klouzavým průměrem a ji-

nými metodami sice čáru vyhladíme, ale potlačíme i náhlejší změny reálného signálu. Výsledek je prostě závislý na našem apriorním rozhodnutí o povaze šumu i signálu - např. mezi jejich co možná disjunktní intervaly prostorových frekvencí posadíme mez filtru typu dolnofrekvenční propusti. Kdyby měl tuto činnost vykonávat automat, bylo by ho asi třeba stále kontrolovat. Co tedy zbývá? To nejprostší: metoda "ostré tužky", tj. protažení rozumně zprohýbané, ale jinak hladké čáry mezi naměřenými body tak, aby se od nich nikde příliš nevzdalovala. Na první pohled se zdá, že to lze provést vždy a podrobnější rozbor vede k témuž závěru.

Uvedeného cíle lze dosáhnout různými cestami, v první řadě optimalizací parametrů prokládané čáry metodou nejmenších měřených bodů zopakovat. Kupodivu to lze udělat, jak dokázali před 20 lety Savitzky a Golay, prostou konvolucí měřené křivky se zvláštní (ale jinak univerzální) přenosovou funkcí. Do konvolučního vztahu lze přibrat různý počet okolních bodů křivky a volitelný je rovněž stupeň  $n$  prokládané algebraické křivky. Zkreslení reálného signálu filtrací je úměrné až  $(n+1)$  derivaci. Rozptyl měřených dat šumem se několikrát snižuje a výsledek lze dále zlepšit opakováním filtrace. Dospějeme tak ke skutečně hladké křivce, aniž bychom viditelně zdeformovali píky - změny jejich geometrie lze ostatně celkem snadno kompenzovat.

Ale pozor: na hladké křivce vyhledáme lokální maxima snadno. Určitá maxima však dostaneme i po vyhlazení samotného šumu a tomu se principiálně nelze vyhnout. Je tedy třeba zjištěná lokální maxima rozřadit podle nějakého kritéria. Polohu maxim reálného signálu neznáme - tato analýza je teprve před námi. Nezbyvá než zkoumat statistické charakteristiky šumové složky signálu před filtrací a po ní. Jedna část předkládané práce se tedy zabývá nalezením rozdělovací funkce výšek lokálních maxim v měřeném i filtrovaném šumu. Předchází jí experimentální ověření jednoduchého, ale nikoliv samozřejmého předpokladu, že digitálně snímaný signál sekundární emise elektronů se řídí statistikou ideálního plynu, tj. má Gaussovo rozdělení s rozptylem rovným odmocnině z počtu detegovaných elektronů. Konečným výsledkem tohoto postupu je návod, jak za daných podmínek měření vypočítat pro každé lokální maximum křivky (v závislosti na jeho výšce) procentuální pravděpodobnost, že se jedná o reálný detail.

Vyrovnaní a odečtení spektrálního pozadí sleduje především ten účel, že bez pozadí je spektrum esteticky dokonalejší a lépe se s ním manipuluje při zobrazování a transformacích. Pro vlastní analýzu to velký význam nemá. Bylo publikováno několik teorií tvaru křivky pozadí podél stupnice energií; žádná z nich však není univerzální a navíc mohou jen s obtížemi brát v úvahu závislost účinnosti detekce elektronů v přístroji na jejich energii, která je vždy nějaká a v analytickém rastrovacím mikroskopu značná. Tvar pozadí tedy nelze spolehlivě předvídat a je třeba ho nalézt v měřených datech.

Jako neselhávající se v tomto bodě jeví metoda normalizace dat na konstantní klouzavý průměr. Počet okolních průměrovaných bodů je třeba zvolit tak, aby na jedné straně byl zanedbatelný vliv přítomnosti píků na vyrovnaní pozadí a aby byla



na druhé straně dostatečně věrně zachycena proměnnost pozadí. Je to totéž, jako bychom dodatečně korigovali čas měření vzorku signálu na konstantní integrál signálu pozadí v jeho okolí. Zkreslení geometrie píků touto procedurou lze opět opravit.

Oba hlavní kroky automatického vyhodnocování spektra jsou ještě doplněny několika "méně problematickými" : samotným vyhledáním lokálních maxim, určením hranic píků pomocí přilehlých minim vzniklých při vyrovnávání pozadí a prostá numerická integrace ploch píků.

Celý soubor programů byl implementován v automatickém spektrometru BP 350.1 na bázi mikroprocesoru Z 80A, který je vyráběn v koncernu Tesla MLP jako doplněk k rastrovacímu elektronovému mikroskopu BS 350. Testování souboru na řadě spekter vykazalo velmi přijatelné numerické výsledky. Podařilo se dosáhnout i hlavního cíle, kterým byla "rutinnost" nových funkcí přístroje - kompletní zpracování spektra o 1000 kanálech trvá cca 6 sec. O zařazení do programového vybavení sériových spektrometrů výrobce uvažuje.

#### Informace přístrojové komise

Čs. spektroskopická společnost byla informována o vynálezu PV 7370-82 "Transmisně-reflexní polariskop" (autor Ing. P. Macura), který umožňuje provedení komplexní experimentální analýzy napětí v tvářecím nástroji a tvářeném materiálu během skutečného tvářecího procesu, což dosud známé transmisní a reflexní polariskopy neumožňují. Správcem vynálezu byl určen Výzkumný ústav hutnictví železa, Dobrá, okr. Frýdek-Místek, PSČ 739 51 (Ing. F. Holeček vedoucí odboru RVT), kam se zájemci o využití tohoto vynálezu mohou obrátit.

Ústav pro výzkum, výrobu a využití radioizotopů  
Praha 10, Radiová 1

nabízí k odprodeji tato starší laboratorní zařízení a přístroje

Digestoř dřevěná typ T 11, rok výr. 1980, neúplná (3 kusy)  
cena za kus 2 500,- Kčs

Jiskrový generátor FEUSSNER, výrobce C. Zeiss, Jena, typ HF-01  
rok výr. 1959, cena cca 2 500,- Kčs

Spektroprojektor, výrobce C. Zeiss, Jena, typ SP-2  
rok výr. 1960, cena 1 000,- Kčs

Spektrometr, výrobce Optica Milano, typ CF 4  
rok výr. 1961, cena dle dohody

Interferometr FABRI-PERRO, výrobce SSSR, rok výr. 1961,  
cena dle dohody

Mřížkový spektrograf, výrobce C. Zeiss, Jena, typ PGS 2  
s příslušenstvím, rok výr. 1961, cena dle dohody

Polarograf, Lab. přístroje Praha, typ LP 60,  
rok výr. 1964, cena dle dohody

Generátor stejnosměrného proudu, výrobce ÚVVR, 200 V, 400 A,  
impuls 10 milisekund, rok výr. 1973, cena cca 2 000,- Kčs

Bližší informace podá s. Kolman, telefon 7096, linka 251



Československá spektroskopická společnost při ČSAV  
adresa sekretariátu : 160 00 Praha 6, Kozlovská 1  
za ČSSS zodpovídá Dr.M.Fara, CSc  
Redakce P.Vampolová. Redakční uzávěrka červen 1986  
Pouze pro vnitřní potřebu.