

ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:
**ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΕΝΤΟΠΙΣΜΟΥ ΤΩΝ ΦΟΡΕΩΝ
ΣΤΙΣ ΟΠΤΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ InGaN**

Καλιπολίτη Λήδα
ΑΜ: 4823

Επιβλέπων Καθηγητής: Ε. Ηλιόπουλος

Ηράκλειο
Ιούνιος 2020

Περίληψη

Η παρούσα εργασία μελετάει τον εντοπισμό (localization) των φορέων σε δείγματα InGaN με ποσοστό In 40% και καλή κρυσταλλική δομή. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη μελέτη παρουσιάζουν ενεργειακό χάσμα περί τα 2 eV. Η σύνθεση των δειγμάτων, καθώς και ο οπτικός χαρακτηρισμός τους, έγινε στο Τμήμα Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης. Από τις μετρήσεις φωτοφωταύγειας προσδιορίζονται χαρακτηριστικά των δειγμάτων σχετικά με τον εντοπισμό των φορέων. Για την ανάλυση των δεδομένων εφαρμόζεται το μοντέλο της Localized State Ensemble (LSE), σε συνδυασμό με το εμπειρικό μοντέλο του Varshni και το ημι-εμπειρικό μοντέλο των Viña et al. για την εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη θερμοκρασία. Αναπτύσσονται τρεις προσεγγιστικές μέθοδοι με σκοπό την εύρεση της μεθόδου που επιτυγχάνει τα καλύτερα αποτελέσματα με τις ελάχιστες παραμέτρους. Υπολογίζεται για πρώτη φορά η παράμετρος bowing για την παραβολική εξάρτηση των παραμέτρων Varshni από το γραμμομοριακό κλάσμα InN του InGaN, καθώς και οι παράμετροι Viña για το InN και GaN. Σχολιάζεται η επίδραση των συνθηκών ανάπτυξης των δειγμάτων στο βαθμό του εντοπισμού. Το μοντέλο της LSE προσεγγίζει σε εν γένει ικανοποιητικό βαθμό τα πειραματικά δεδομένα. Ο βαθμός του εντοπισμού φαίνεται να μπορεί να προσεγγιστεί άμεσα μέσω της θερμοκρασίας ελάχιστης ενέργειας εκπομπής, T_{cr} , αλλά και της ελάττωσης της εκπεμπόμενης ενέργειας, ΔE . Το φαινόμενο του εντοπισμού ελαττώνεται σε ανάπτυξη υπό χαμηλές θερμοκρασίες υποστρώματος και στοιχειομετρικό περιβάλλον.

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Αναπληρωτή Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Κρήτης (ΠΚ) κ. Ηλιόπουλο Ελευθέριο που επέβλεψε τη διπλωματική μου εργασία, ενώ ταυτόχρονα μου έδωσε την ευκαιρία να γνωρίσω και άλλους τομείς της πειραματικής φυσικής πέραν των ορίων της παρούσας εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του Τμήματος Φυσικής του ΠΚ κ. Τομαρά Θεόδωρο, για τις πολύτιμες συμβουλές του και τη συνεχή καθοδήγησή του όσον αφορά στην ακαδημαϊκή μου πορεία. Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Καθηγητή και Πρόεδρο του Τμήματος Φυσικής του ΠΚ κ. Γεωργακίλα Αλέξανδρο για τη διάθεση του χρόνου του στη διόρθωση και αξιολόγηση της παρούσας εργασίας. Δεν θα μπορούσα να παραλείψω να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στη Βοηθό Ερευνήτρια της Ομάδας Μικροηλεκτρονικής του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λέιζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας κ. Ανδρουλιδάκη Μαρία για την άριστη συνεργασία κατά την εκπαίδευσή μου σε οπτικές μετρήσεις και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε στο εργαστήριο οπτικού χαρακτηρισμού. Τέλος, θα ήθελα να εκφράσω τη μέγιστη ευγνωμοσύνη στην οικογένειά μου για τη συνεχή στήριξη και την πίστη στις ικανότητές μου καθόλη τη διάρκεια των σπουδών μου, και όχι μόνο.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Ευχαριστίες	2
Περιεχόμενα	3
Εισαγωγή	4
1 Θεωρητικό υπόβαθρο	5
1.1 Χαρακτηριστικά InGaN	5
1.2 Εντοπισμός των φορέων	6
1.3 Φωτοφωταύγεια και εντοπισμός	6
1.4 Εξάρτηση του χάσματος από τη θερμοκρασία	7
1.4.1 Εμπειρικό Μοντέλο του Varshni	7
1.4.2 Ημι-εμπειρικό μοντέλο των Viña et al.	7
1.5 Εξάρτηση της εκπεμπόμενης ενέργειας από τη θερμοκρασία	7
1.5.1 Localized State Ensemble (LSE)	7
2 Υπολογιστικό μέρος	10
2.1 Χρήσιμες βιβλιοθήκες και μέθοδοι	10
2.2 Προσεγγιστικές μέθοδοι	10
2.2.1 Μέθοδος A	10
2.2.2 Μέθοδος B	11
2.2.3 Μέθοδος C	12
3 Πειραματικό Μέρος	13
3.1 Πληροφορίες δειγμάτων	13
3.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας	13
4 Αποτελέσματα	16
4.1 Υπολογισμός παραμέτρων της LSE	16
4.1.1 Εφαρμογή Μεθόδου A	16
4.1.2 Εφαρμογή Μεθόδου B	17
4.1.3 Εφαρμογή Μεθόδου C	19
4.2 Συσχέτιση αποτελεσμάτων	20
4.2.1 Με τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων	21
4.2.2 Με τις συνθήκες ανάπτυξης	22
5 Συμπεράσματα	24
Αναφορές	26
A Κώδικας	28

Εισαγωγή

Τα νιτρίδια ως ημιαγωγοί ξεκίνησαν να μελετώνται συστηματικά τη δεκαετία του 1970, οπότε και αναγνωρίστηκε η αξία τους σε οπτοηλεκτρονικές εφαρμογές. Τις τελευταίες δεκαετίες, έχουν βρεθεί στο επίκεντρο των διατάξεων εκπομπής φωτός (LEDs, LDs), ενώ παράλληλα ερευνάται η εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά, τρανζίστορ υψηλής κινητικότητας ηλεκτρονίων, αισθητήρες και ανιχνευτές [1, 7]. Τα νιτρίδια οργανώνονται σε δομή εξαγωνικού βουρτσίτη (wurtzite) ή κυβικού σφαλερίτη (zincblende). Το άμεσο ενεργειακό χάσμα των GaN, InN, AlN, και των κράματων τους, μπορεί να ρυθμιστεί από το κοντινό υπέρυθρο έως το βαθύ υπεριώδες, γεγονός που καθιστά τα νιτρίδια ιδανικά για διατάξεις εκπομπής φωτός. Τα κράματα των νιτρίδιων (InGaN, AlGaIn) έχουν το επιπλέον πλεονέκτημα προσαρμογής του ενεργειακού τους χάσματος μέσω της αναλογίας των συστατικών ΙΙΙ-στοιχείων τους. Ωστόσο, λόγω του τριαδικού τους χαρακτήρα, εμφανίζουν το φαινόμενο του εντοπισμού (localization), το οποίο θα μελετήσουμε παρακάτω. Ο εντοπισμός μπορεί να είναι χρήσιμος (LEDs) ή ανεπιθύμητος (LDs, φωτοβολταϊκά) ανάλογα με την εφαρμογή του κράματος.

Κεφάλαιο 1

Θεωρητικό υπόβαθρο

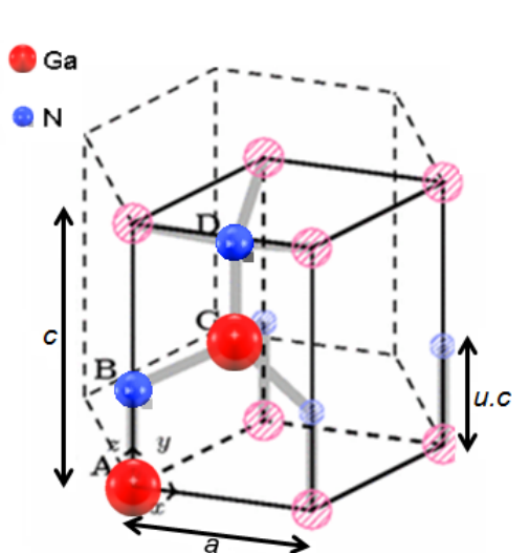
1.1 Χαρακτηριστικά InGaN

Η τριαδική ημιαγωγική ένωση InGaN έχει μελετηθεί εκτενώς τις τελευταίες δεκαετίες, λόγω της αποτελεσματικής της εφαρμογής σε διόδους εκπομπής φωτός (LEDs) και διόδους λέιζερ (LDs). Ακόμη, λόγω των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών του, το InGaN μελετάται για την ανάπτυξη φωτοβολταϊκών στοιχείων [19].

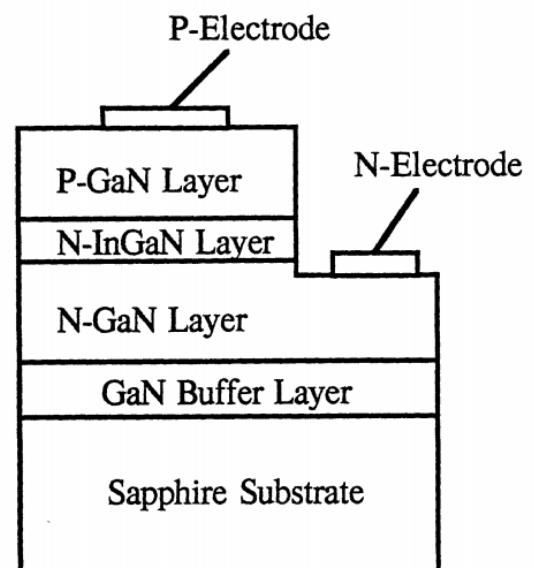
Λόγω της δυνατότητας προσαρμογής του ποσοστού InN, x , στην ένωση, το ενεργειακό χάσμα του $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ μπορεί να διαμορφωθεί από το ορατό έως το UV μέρος του φωτεινού φάσματος. Διαθέτει κρυσταλλική δομή τύπου βουρτσιτή.

Το 2014, απονεμήθηκε στους I. Akasaki, H. Amano και S. Nakamura το Βραβείο Nobel στον τομέα της φυσικής για την εφεύρεση υψηλής φωτεινότητας LED. Συγκεκριμένα, η διάταξη του S. Nakamura βασίστηκε σε ετεροεπαφές InGaN/GaN.

Η ανάπτυξη InGaN γίνεται υπό συνθήκες θερμοδυναμικής αστάθειας, οπότε εμφανίζεται ανομοιογένεια στην κατανομή του InN στον κρύσταλλο. Η ανομοιογένεια αυτή έχει ως αποτέλεσμα διακυμάνσεις στο δυναμικό του κρυστάλλου, οι οποίες ευθύνονται για τον εντοπισμό (localization) των φορέων.



(a) Κρύσταλλος GaN με εξαγωνική δομή βουρτσιτή. Σχήμα από αναφορά [2].



(b) LED βασιμένο σε InGaN, Βραβείο Nobel 2014. Σχήμα από αναφορά [13].

1.2 Εντοπισμός των φορέων

Ο εντοπισμός των φορέων στο InGaN δεν είναι ακόμη απολύτως κατανοητός, παρά τη συνεχή μελέτη του τις τελευταίες δεκαετίες. Θεωρείται ότι οφείλεται σε συμπλέγματα In, τα οποία προκαλούν διακυμάνσεις στο δυναμικό του κρυστάλλου. Οι διακυμάνσεις αυτές δημιουργούν ρηγά και βαθύτερα πηγάδια δυναμικού, μέσα στα οποία παγιδεύονται οι φορείς. Η επανασύνδεση μέσα από τα πηγάδια γίνεται με εκπομπή ακτινοβολίας (radiative recombination). Έτσι, έχει βρεθεί ότι βοηθάει στην διατήρηση της υψηλής εσωτερικής κβαντικής απόδοσης (IQE) των μπλε InGaN LEDs με $x < 0.2$, καθώς αποτρέπει την επανασύνδεση φορέων χωρίς ακτινοβολία (non-radiative recombination) μέσα από τις κρυσταλλικές ατέλειες[5].

Ωστόσο, είναι ένα φαινόμενο το οποίο δεν είναι επιθυμητό σε διατάξεις LDs και φωτοβολταϊκά. Για το λόγο αυτό, παρακάτω θα αναζητήσουμε τις συνθήκες ανάπτυξης που τον ελαχιστοποιούν.

1.3 Φωτοφωταύγεια και εντοπισμός

Ο εντοπισμός των φορέων γίνεται εμφανής στην φωτοφωταύγεια του InGaN, καθώς πιθανολογείται ότι ευθύνεται για την παράξενη συμπεριφορά της εξάρτησης της ενέργειας μέγιστης εκπομπής από τη θερμοκρασία. Αυτή η εργασία μελετάει το φαινόμενο του εντοπισμού μέσα από μετρήσεις φωτοφωταύγειας. Ωστόσο, τα ίδια χαρακτηριστικά εμφανίζουν και άλλες μορφές φωταύγειας του InGaN (πχ. καθοδοφωταύγεια)[11].

Η καμπύλη ενέργειας μέγιστης εκπομπής, E_{pk} , της φωτοφωταύγειας ενός δείγματος, συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζει μια χαρακτηριστική καμπύλη-S: Ξεκινώντας από $E_{pk} = E_0$ στους 0 K , καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, η καμπύλη παρουσιάζει μετατόπιση της E_{pk} προς το ερυθρό έως μια κρίσιμη θερμοκρασία T_{cr} όπου η E_{pk} γίνεται ελάχιστη. Στη συνέχεια, η καμπύλη παρουσιάζει μετατόπιση της E_{pk} προς στο κυανό και έπειτα ξανά προς το ερυθρό.

Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί από τον εντοπισμό των φορέων ως εξής: Σε χαμηλές θερμοκρασίες ($T \ll T_{cr}$) οι φορείς βρίσκονται σε τυχαίες ενεργειακές καταστάσεις και επανασυνδέονται με εκπομπή ακτινοβολίας, οπότε η μέγιστη ενέργεια εκπομπής είναι ο μέσος όρος της εκπομπής από τις καταστάσεις αυτές. Καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, οι φορείς αποκτούν αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να μετακινηθούν στον ημιαγωγό και κατά συνέπεια να παγιδευτούν σε βαθύτερες καταστάσεις, από τις οποίες όμως δεν έχουν αρκετή ενέργεια για να ξεφύγουν. Έτσι, επανασυνδέονται από αυτές τις καταστάσεις και η εκπεμπόμενη ενέργεια ελαττώνεται. Στην T_{cr} , οι φορείς έχουν παγιδευτεί στα βαθύτερα πηγάδια δυναμικού του κρυστάλλου. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας, δίνει στους φορείς αρκετή ενέργεια ώστε να ξεφύγουν από τις βαθιές καταστάσεις. Για $T \gg T_{cr}$ η ελάττωση του ενεργειακού χάσματος λόγω της θερμοκρασίας υπερτερεί της αύξησης της θερμικής ενέργειας, και άρα η εκπεμπόμενη ενέργεια μειώνεται. Το πόσο έντονος είναι ο εντοπισμός των φορέων μπορεί να εκτιμηθεί με απλή παρατήρηση της καμπύλης $E_{pk} - T$. Η διαφορά ενέργειας $\Delta E = |E_{pk}(0) - E_{pk}(T_{cr})|$ μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο του βάθους των πηγαδιών εντοπισμού. Επομένως, όσο μεγαλύτερη αυτή η διαφορά, τόσο μεγαλύτερος ο εντοπισμός των φορέων. Αντίστοιχα, όσο μεγαλύτερη η T_{cr} , τόσο περισσότερη θερμική ενέργεια χρειάζονται οι φορείς για να ξεφύγουν από τα πηγάδια εντοπισμού.

1.4 Εξάρτηση του χάσματος από τη θερμοκρασία

1.4.1 Εμπειρικό Μοντέλο του Varshni

Το 1967, ο Y.P. Varshni[15] πρότεινε ένα εμπειρικό μοντέλο για την περιγραφή της εξάρτησης του ενεργειακού χάσματος ημιαγωγών από τη θερμοκρασία. Το μοντέλο εφαρμόστηκε επιτυχώς σε πληθώρα ημιαγωγικών στοιχείων και ενώσεων με άμεσο ή έμμεσο χάσμα και σύντομα υιοθετήθηκε από την επιστημονική κοινότητα.

Η σχέση που περιγράφει την εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος, E_g , από τη θερμοκρασία, T , κατά Varshni είναι η εξής:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha_{Var} \cdot T^2}{\beta_{Var} + T} \quad (1)$$

όπου α_{Var} και β_{Var} παράμετροι που προσδιορίζονται πειραματικά για κάθε υλικό.

1.4.2 Ημι-εμπειρικό μοντέλο των Viña et al.

Το 1984, οι Viña et al.[16] πρότειναν ένα μοντέλο που να προσεγγίζει την εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη θερμοκρασία, υποθέτοντας ότι το ενεργειακό χάσμα ελαττώνεται αναλογικά με την κατανομή Bose-Einstein των φωνονίων.

Η εξίσωση που πρότειναν είναι η εξής:

$$E_g(T) = E_B - \alpha_B \cdot \left(1 + \frac{2}{e^{\Theta_B/T} - 1}\right) \quad (2)$$

όπου E_B , α_B και Θ_B παράμετροι που προσδιορίζονται πειραματικά για κάθε υλικό. Το α_B θεωρείται ανάλογο της ισχύος της αλληλεπίδρασης των ηλεκτρονίων με τα φωνόνια, ενώ η Θ_B σχετίζεται με την ενέργεια ταλάντωσης των φωνονίων. Το χάσμα στους 0 K είναι $E_g(0) = E_B - \alpha_B$.

1.5 Εξάρτηση της εκπεμπόμενης ενέργειας από τη θερμοκρασία

1.5.1 Συλλογή Εντοπισμένων Καταστάσεων - Localized State Ensemble (LSE)

Σύντομα έγινε φανερό πως τα παραπάνω μοντέλα δεν ήταν αρκετά για να περιγράψουν την παράξενη συμπεριφορά της φωτοφωταύγειας του InGaN. Το 2004, οι Q. Li et al.[10], ανέπτυξαν ένα μοντέλο που περιγράφει με λεπτομέρεια τη φωτοφωταύγεια ημιαγωγών με εντοπισμένες καταστάσεις.

Ξεκίνησαν από την εξίσωση ρυθμού μεταβολής πληθυσμών (rate equation) για την πυκνότητα των φορέων σε ενεργειακή κατάσταση E και θερμοκρασία T , $N(E, T)$, με πυκνότητα εντοπισμένων καταστάσεων (DOS), $\rho(E)$, σε έναν ημιαγωγό:

$$\frac{dN(E, T)}{dt} = G(E) + \frac{\gamma_c N'}{\Lambda} \rho(E) - \frac{N(E, T)}{\tau_{tr}} e^{(E-E_a)/k_B T} - \frac{N(E, T)}{\tau_r} \quad (3)$$

Ο πρώτος όρος στο δεξί μέρος της εξίσωσης, $G(E) = \kappa\rho(E)$, είναι ο ρυθμός γένεσης φορέων, όπου κ είναι μια σταθερά ανάλογη της ενεργού διατομής απορρόφησης και του αριθμού των προσπιπόντων φωτονίων. Ο δεύτερος όρος εκφράζει το ρυθμό επαναφοράς (recapture) φορέων στις εντοπισμένες καταστάσεις.

$$N' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{N(E', T)}{\tau_{tr}} e^{(E-E_a)/k_B T} dE' \quad (4)$$

είναι ο συνολικός αριθμός των φορέων που έχουν διαφύγει θερμικά σε απεντοπισμένες καταστάσεις (delocalized states), $\Lambda = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(E') dE$ είναι ο συνολικός αριθμός των εντοπισμένων καταστάσεων και γ_c είναι ο συντελεστής επαναφοράς. Η E_a αντιπροσωπεύει μια απεντοπισμένη ενεργειακή κατάσταση στην οποία διαφεύγουν θερμικά οι φορείς. $1/\tau_{tr}$ είναι ο ρυθμός θερμικής διαφυγής των φορέων σε απεντοπισμένες καταστάσεις, ενώ $1/\tau_r$ είναι ο ρυθμός επανασύνδεσης με εκπομπή ακτινοβολίας (radiative recombination) των φορέων.

Απαιτώντας $dN/dt = 0$ στην εξίσωση (3) προκύπτει:

$$N(E, T) = A \cdot n(E, T) \quad (5)$$

όπου

$$A = \frac{\kappa\tau_{tr}}{(1 - \gamma_c) + (\tau_{tr}/\tau_r)\gamma_c\xi_1/\Lambda} \quad (6)$$

με $\xi_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} n(E', T)dE'$ και

$$n(E, T) = f(E, T) \cdot \rho(E) \quad (7)$$

με

$$f(E, T) = \frac{1}{e^{(E-E_a)/k_B T} + \tau_{tr}/\tau_r} \quad (8)$$

η συνάρτηση κατανομής της LSE.

Η συνάρτηση $n(E, T)$ αναπαριστά τη μορφή της καμπύλης φωταύγειας. Θέτοντας $\partial n/\partial E = 0$ και θεωρώντας ότι οι εντοπισμένες ενεργειακές καταστάσεις προέρχονται από μία γκαουσιανή DOS:

$$\rho(E) = \rho_0 e^{-(E-E_0)^2/2\sigma^2} \quad (9)$$

όπου ρ_0 το πλάτος της πυκνότητας καταστάσεων, E_0 η κεντρική ενέργεια και σ η τυπική απόκλιση των ενεργειακών καταστάσεων γύρω από αυτή, έχουμε για την ενέργεια μέγιστης εκπομπής:

$$E_{pk} = E_0 - x(T) \cdot k_B T \quad (10)$$

όπου το $x(T)$ μπορεί να βρεθεί λύνοντας αριθμητικά την:

$$x \cdot e^x = \left[\left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 - x \right] \left(\frac{\tau_r}{\tau_{tr}} \right) e^{(E_0-E_a)/k_B T} \quad (11)$$

Η εξίσωση (11) έχει μόνο μία λύση στο διάστημα $\left(0, \left(\frac{\sigma}{k_B T} \right)^2 \right)$.

Στο τελικό αποτέλεσμα, οφείλει να ληφθεί υπόψιν και η εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος ενός ιδανικού ημιαγωγού, χωρίς εντοπισμένες καταστάσεις, από τη θερμοκρασία. Το πιο σύνηθες μοντέλο

είναι αυτό του Varshni, το οποίο χρησιμοποιούν και οι δημιουργοί της LSE για να καταλήξουν τελικά στην:

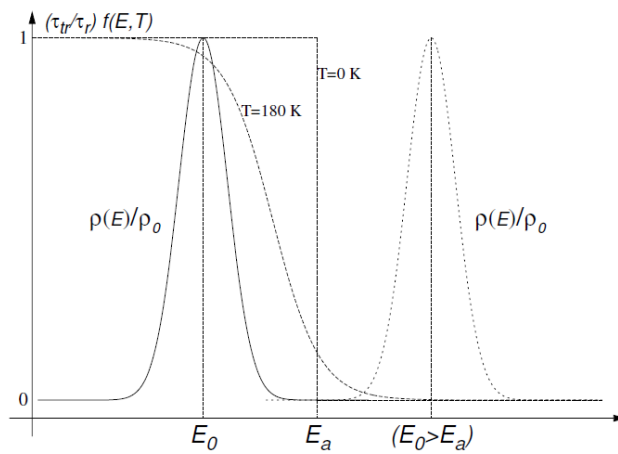
$$E_{pk} = E_0 - \frac{\alpha_{Var} \cdot T^2}{\beta_{Var} + T} - x(T) \cdot k_B T \quad (12)$$

Στην παρούσα εργασία, εξετάζεται ακόμα το μοντέλο των Viña et al. στη θέση του Varshni, οπότε προκύπτει η:

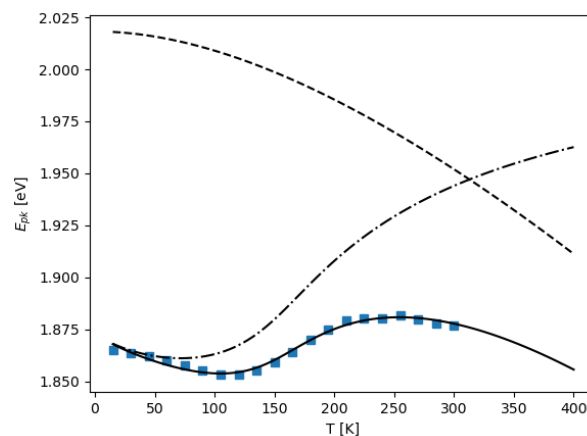
$$E_{pk} = E_0 - \alpha_B \frac{2}{e^{\Theta_B/T} - 1} - x(T) \cdot k_B T \quad (13)$$

όπου η E_B έχει αντικατασταθεί από $E_0 - \alpha_B$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι η τελική μορφή της καμπύλης εξαρτάται από τη σχέση του E_a με το E_0 . Η καμπύλη-S του InGaN αναπαράγεται όταν $E_a < E_0$ ή $E_a - E_0 < 0$.



Εικόνα 1.2: Γκαουσιανή DOS. Σχήμα από αναφορά [10]



Εικόνα 1.3: Προσεγγίσεις δεδομένων φωτοφωταύγειας InGaN.
 Διακεκομμένη γραμμή: Varshni. Διακεκομμένη με στίγματα: Συνεισφορά εντοπισμού.
 Συνεχόμενη γραμμή: Εξίσωση (12).

Κεφάλαιο 2

Υπολογιστικό μέρος

Η εκτενής ανάλυση των δεδομένων υλοποιήθηκε με τη βοήθεια της προγραμματιστικής γλώσσας Python και των βιβλιοθηκών της, καθώς και με πρωτότυπες μεθόδους που αναπτύχθηκαν συγκεκριμένα για την παρούσα εργασία.

2.1 Χρήσιμες βιβλιοθήκες και μέθοδοι

Μία από τις βασικές βιβλιοθήκες της Python, και αυτή που χρησιμοποιήθηκε για τις περισσότερες μαθηματικές πράξεις, είναι η NumPy. Εκτός της παροχής μαθηματικών συναρτήσεων όπως το εκθετικό και ο λογάριθμος, η NumPy δίνει τη δυνατότητα υπολογισμών μεγάλης ακρίβειας, έως δεκαεπτά δεκαδικών ψηφίων.

Μία άλλη πολύ χρήσιμη βιβλιοθήκη είναι η SciPy, στην οποία συγκεντρώνεται πλήθος επιστημονικών μεθόδων. Από αυτή, χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος `least_squares` για τον υπολογισμό των βέλτιστων παραμέτρων κάθε καμπύλης. Η `least_squares` εφαρμόζει τη μέθοδο ελαχίστων τετραγώνων σε μη γραμμικά προβλήματα, δίνοντας τη δυνατότητα περιορισμού των παραμέτρων σε διαστήματα που ορίζει ο χρήστης.

2.2 Προσεγγιστικές μέθοδοι

Για την προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων αναπτύχθηκαν 3 μέθοδοι, με σκοπό την αναζήτηση της μεθόδου που δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα με τις λιγότερες ελεύθερες παραμέτρους.

Για την εφαρμογή της προσέγγισης, ο χρήστης δίνει στη `least_squares` τη συνάρτηση διαφοράς [$y_{cal} - y_{exp}$] (residuals). Η συνάρτηση διαφοράς επιστρέφει τη διαφορά μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των υπολογιζόμενων τιμών με τις συγκεκριμένες παραμέτρους. Οι αναλυτικές προγραμματιστικές μέθοδοι που αναπτύχθηκαν για την παρούσα εργασία μπορούν να βρεθούν στο Παράρτημα Α.

2.2.1 Μέθοδος Α

Αρχικά, προσεγγίσαμε τα δεδομένα με την εξίσωση (10), έχοντας ως ελεύθερες παραμέτρους τις: E_0 , σ , τ_{tr}/τ_r , E_a . Οι παράμετροι Varshni του InGaN προσεγγίστηκαν γραμμικά με το ποσοστό InN, x , από τις παραμέτρους των GaN και InN:

$$\alpha_{Var}(x) = x \cdot \alpha_{Var, InN} + (1 - x) \cdot \alpha_{Var, GaN}$$

$$\beta_{Var}(x) = x \cdot \beta_{Var, InN} + (1 - x) \cdot \beta_{Var, GaN}$$

Συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν για το GaN[[17]:

$$\alpha_{Var} = 0.914 \text{ meV/K}, \beta_{Var} = 825 \text{ K}$$

και για το InN[18]:

$$\alpha_{Var} = 0.410 \text{ meV/K}, \beta_{Var} = 454 \text{ K}$$

Για τα δείγματά μας, με $x \sim 0.4$, βρέθηκαν $\alpha_{Var} \sim 0.7 \text{ meV/K}$ και $\beta_{Var} \sim 680 \text{ K}$.

Ο αλγόριθμος που ακολουθήθηκε για τη συνάρτηση διαφοράς είναι ο εξής:

$$\begin{aligned} X &= X(T, p) \# p = [E_0, \sigma, \tau_{tr}/\tau_r, E_a] \\ E_{Var} &= E_{Var}(T, x) \# x = \text{InN conc.} \\ E_{cal} &= E_0 - E_{Var} - X \cdot k_B T \\ \text{res} &= E_{cal} - E_{exp} \end{aligned}$$

όπου $X(T, p)$ είναι μια συνάρτηση που υπολογίζει αριθμητικά την $x(T)$ μέσω της εξίσωσης (11) και $E_{Var}(T, x)$ μια συνάρτηση που υπολογίζει το όρο του Varshni στην εξίσωση (10), εφόσον υπολογίσει γραμμικά τις παραμέτρους Varshni για δεδομένο x . Ο δείκτης "cal" υποδηλώνει την υπολογιζόμενη τιμή της E_{pk} , ενώ ο δείκτης "exp" τα πειραματικά δεδομένα.

2.2.2 Μέθοδος B

Έχει δειχθεί από τους Lourenço et al.[12] ότι οι παράμετροι Varshni των κραμάτων εξαρτώνται τετραγωνικά και όχι γραμμικά από το ποσοστό x . Έτσι, προσθέσαμε μία παράμετρο bowing, β , στην προσέγγιση της παραμέτρου α_{Var} της Μεθόδου A, κοινή για όλα τα δείγματα. Δηλαδή, οι ελεύθερες παράμετροι ήταν οι $\beta, E_0, \sigma, \tau_{tr}/\tau_r, E_a$, όπου:

$$\alpha_{Var}(x) = x \cdot \alpha_{Var, InN} + (1 - x) \cdot \alpha_{Var, GaN} - \beta \cdot x(1 - x)$$

Η προσέγγιση της παραμέτρου β_{Var} διατηρήθηκε γραμμική για απλότητα. Ο υπολογισμός κοινής παραμέτρου για όλα τα δείγματα απαίτησε την ανάπτυξη ενός global fitting αλγορίθμου, ο οποίος λαμβάνει υπόψιν όλα τα δείγματα σε κάθε επανάληψη της προσέγγισης:

$$\begin{aligned} \text{res} &= [] \\ \text{for } x_i, p_i \text{ in } (x, p): \# x &= 1 \times 12, p = 4 \times 12 \text{ arrays} \\ X &= X(T, p_i) \\ E_{Var} &= E_{Var}(T, x_i, \beta) \# x = \text{InN conc.} \\ E_{cal} &= E_0 - E_{Var} - X \cdot k_B T \\ \text{res} &= \text{res.append}(E_{cal} - E_{exp}) \end{aligned}$$

Ο όρος "for" στον αλγόριθμο, δείχνει την επανάληψη για κάθε δείγμα. Σε κάθε επανάληψη το x_i έχει την τιμή του συγκεκριμένου δείγματος, και το p_i τις 4 παραμέτρους της LSE του δείγματος. Βλέπουμε πως η συνάρτηση E_{Var} πλέον υπολογίζει τις παραμέτρους Varshni χρησιμοποιώντας την παράμετρο bowing β , η οποία όμως είναι κοινή για όλα τα δείγματα και δεν αλλάζει ανά επανάληψη. Ο όρος "append" στο τέλος, υποδηλώνει πως το νέο αποτέλεσμα προστίθεται κάθε φορά στο διάνυσμα res, οπότε τελικά το res περιέχει τις διαφορές όλων των δειγμάτων.

2.2.3 Μέθοδος C

Τελικά, αντικαταστήσαμε την προσέγγιση του Varshni για την εξάρτηση του ενεργειακού χάσματος από τη θερμοκρασία, με αυτή των Viña et al., καθώς έχει δειχθεί ότι οι παράμετροι Viña των κραμάτων εξαρτώνται γραμμικά από το x [12]. Προσεγγίσαμε τα δεδομένα με την εξίσωση (13), με ελεύθερες παραμέτρους τις $E_0, \sigma, \tau_{tr}/\tau_r, E_a$. Οι παράμετροι Viña προσεγγίστηκαν γραμμικά ως εξής:

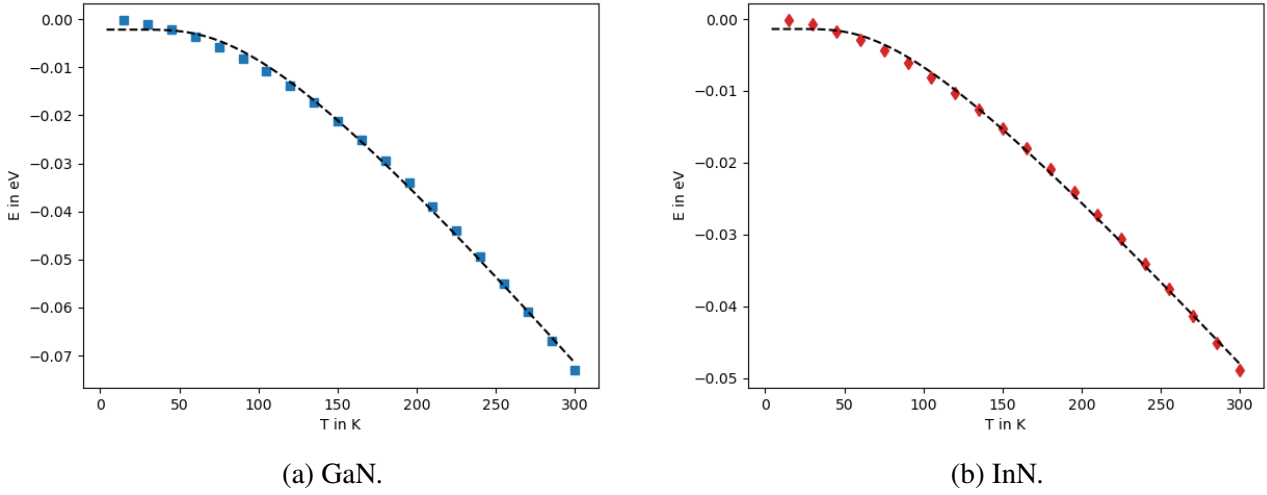
$$\alpha_B(x) = x \cdot \alpha_{B, InN} + (1 - x) \cdot \alpha_{B, GaN}$$

$$\Theta_B(x) = x \cdot \Theta_{B, InN} + (1 - x) \cdot \Theta_{B, GaN}$$

Καθώς δεν υπήρχαν δεδομένα για τις παραμέτρους Viña των GaN και InN, τις προσεγγίσαμε από την εξίσωση του Varshni. Δηλαδή, δημιουργήσαμε δεδομένα για πλήθος θερμοκρασιών T που υπακούουν στην εξίσωση (1) με τις τιμές των α_{Var} και β_{Var} για το GaN και το InN που είδαμε προηγουμένως. Έπειτα, προσεγγίσαμε τις καμπύλες αυτές με την εξίσωση (2) για να εξαγάγουμε τις παραμέτρους Viña των GaN και InN αντίστοιχα. Κατά την κατασκευή των δεδομένων, θέσαμε στην εξίσωση Varshni $E_0 = 0$, ενώ κατά την προσέγγιση αφήσαμε την παράμετρο E_B ελεύθερη. Ωστόσο, στην εξίσωση (13) έχουμε αντικαταστήσει την E_B με $(E_0 + \alpha_B)$, οπότε η τιμή της δεν μας ήταν χρήσιμη. Προέκυψαν τα εξής αποτελέσματα:

$$\alpha_{B, GaN} = 58 \text{ meV}, \Theta_{B, GaN} = 295 \text{ K}$$

$$\alpha_{B, InN} = 31 \text{ meV}, \Theta_{B, InN} = 256 \text{ K}$$



Εικόνα 2.1: Προσέγγιση των παραμέτρων Viña από εικονικά δεδομένα που παράχθηκαν μέσω της εξίσωσης Varshni.

Για τα δείγματά μας, με $x \sim 0.4$, βρέθηκαν $\alpha_B \sim 48 \text{ meV}$ και $\Theta_B \sim 280 \text{ K}$.

Ο αλγόριθμος υπολογισμού της συνάρτησης διαφοράς είναι παρόμοιος με της Μεθόδου A, με την αντικατάσταση της E_{Var} από μια E_{Vin} .

Κεφάλαιο 3

Πειραματικό Μέρος

3.1 Πληροφορίες δειγμάτων

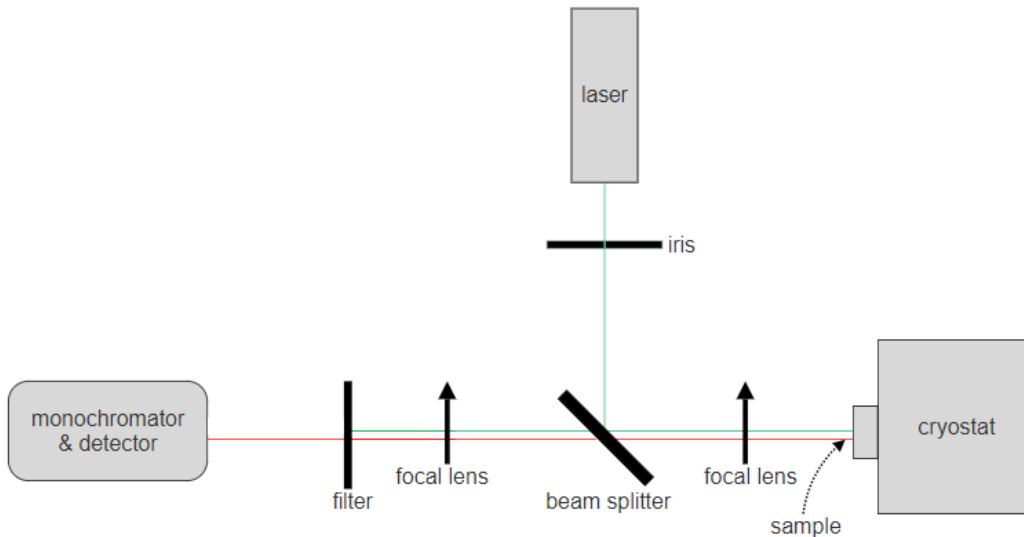
Τα δείγματα αναπτύχθηκαν με επιταξία με μοριακές δέσμες (MBE) στα εργαστήρια του Πανεπιστημίου Κρήτης. Πρόκειται για λεπτά υμένα πάχους περίπου 0.5 μm . Περιέχουν ποσοστό In γύρω στο 40%, στο οποίο αναμένουμε το μέγιστο εντοπισμό των φορέων. Μέσα από μετρήσεις φασματοσκοπίας περίθλασης ακτίνων-X (XRD), αναγνωρίστηκε η καλή κρυσταλλική δομή όλων των δειγμάτων. Στο σύνολο τους, δεν εμφανίζουν διαχωρισμό φάσεων (phase separation).

3.2 Φασματοσκοπία Φωτοφωταύγειας

Ως φωτοφωταύγεια χαρακτηρίζεται το φαινόμενο εκπομπής φωτός από ύλη, η οποία έχει απορροφήσει ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Στο πλαίσιο των ημιαγωγικών υλικών, η εκπομπή φωτός οφείλεται στην επανασύνδεση ζευγών φορέων του ημιαγωγού, τα οποία δημιουργήθηκαν απορροφώντας την αντίστοιχη ακτινοβολία. Για το λόγο αυτό, η εκπεμπόμενη ενέργεια είναι περίπου ίση με το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

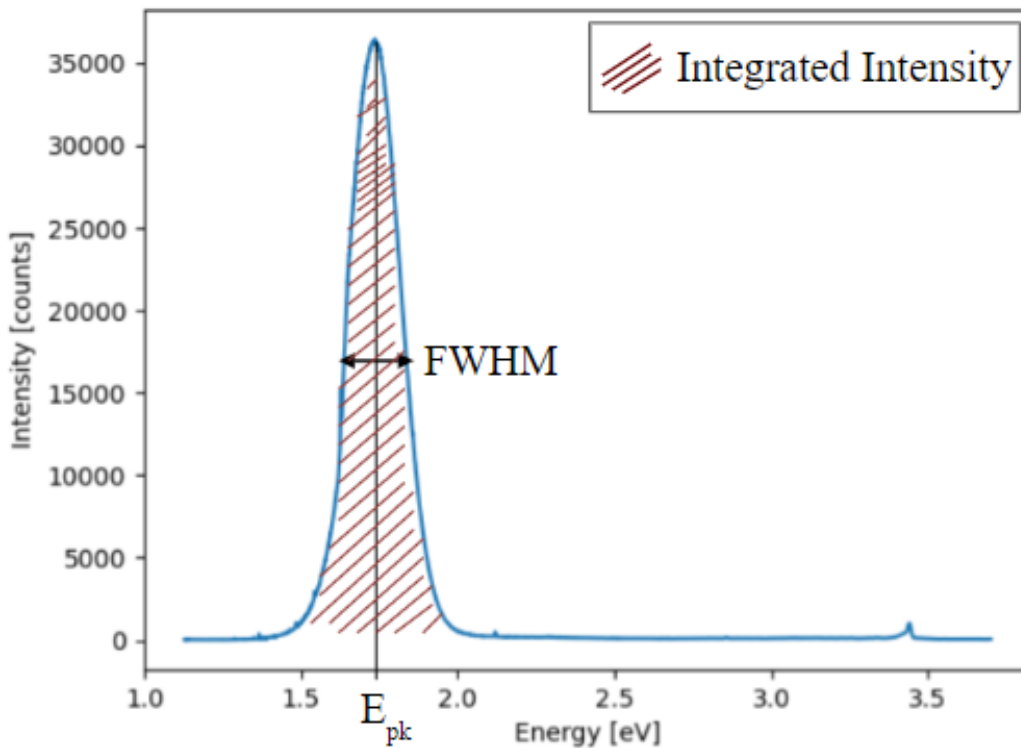
Οι μετρήσεις φωτοφωταύγειας δίνουν χρήσιμες πληροφορίες για τα οπτικά χαρακτηριστικά του υλικού. Μπορούν να διεξαχθούν σε οποιονδήποτε ημιαγωγό, χωρίς να απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία του δείγματος.

Για τη διεξαγωγή των μετρήσεων είναι απαραίτητη μια πηγή λέιζερ για τη δημιουργία ζευγών φορέων στο δείγμα, ένας μονοχρωμάτορας υψηλής ανάλυσης για το διαχωρισμό μεταξύ των μηκών κύματος της ακτινοβολίας και μια CCD κάμερα, ψυχόμενη με υγρό άζωτο, για την καταγραφή των δεδομένων. Η δέσμη λέιζερ, όπως και η φωταύγεια του δείγματος, εστιάζονται με κατάλληλο σύστημα φακών. Μπορούν ακόμα να χρησιμοποιηθούν φίλτρα ή πρίσματα, για την καλύτερη διαλογή των μηκών κύματος της ακτινοβολίας που θα φτάσει τελικά στην CCD κάμερα. Η συλλογή και επεξεργασία των δεδομένων γίνεται με τη χρήση κατάλληλου λογισμικού σε ηλεκτρονικό υπολογιστή. Για τη διεξαγωγή μετρήσεων σε διαφορετικές θερμοκρασίες (TDPL), το δείγμα τοποθετείται εντός κρυστάτη. Ο κρυστάτης ψύχεται με κλειστό κύκλωμα υγρού ηλίου και παρέχει τη δυνατότητα μεταβολής της θερμοκρασίας από τους 15 έως τους 300 K. Στην Εικόνα 3.1 φαίνεται μια τυπική διάταξη φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας.



Εικόνα 3.1: Τυπική πειραματική διάταξη μέτρησης φωτοφωταύγειας.

Η πληροφορία που παίρνουμε από την παραπάνω διάταξη έχει τη μορφή έντασης ακτινοβολίας συναρτήσει του μήκους κύματος. Ο άξονας μήκους συνήθως μετατρέπεται σε ενέργεια πριν την επεξεργασία των δεδομένων. Από το φάσμα της φωτοφωταύγειας, μπορούμε να εξάγουμε την ενέργεια μέγιστης εκπομπής (E_{pk}), το πλάτος της καμπύλης στο μέσο της έντασης (FWHM), καθώς και το εμβαδό της καμπύλης της έντασης (Integrated Intensity). Ένα παράδειγμα φάσματος φαίνεται στην Εικόνα 3.2.



Εικόνα 3.2: Μέτρηση φασματοσκοπίας φωτοφωταύγειας.

Καταγράφοντας τα δεδομένα που αναφέρθηκαν στην παραπάνω ενότητα σε διαφορετικές θερμοκρασίες, μπορούμε να δημιουργήσουμε τα αντίστοιχα διαγράμματα μεγέθους - θερμοκρασίας. Τα διαγράμματα που θα αναλύσουμε στη συνέχεια, παρουσιάζουν την ενέργεια μέγιστης εκπομπής, E_{pk} , έναντι της θερμοκρασίας, T .

Κεφάλαιο 4

Αποτελέσματα

Τα δείγματα παρουσίασαν ενέργεια μέγιστης εκπομπής περίπου στα 1.8 eV . Από την εξάρτηση της ενέργειας αυτής από τη θερμοκρασία, υπολογίσαμε τις παραμέτρους της LSE.

4.1 Υπολογισμός παραμέτρων της LSE

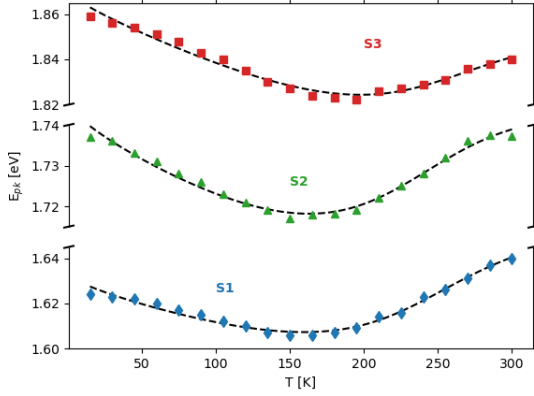
4.1.1 Εφαρμογή Μεθόδου A

Οι βέλτιστες τιμές των παραμέτρων της LSE σύμφωνα με τη Μέθοδο A, καθώς και οι παράμετροι Varshni κάθε δείγματος, παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Οι προσεγγιστικές καμπύλες για τη Μέθοδο A φαίνονται στην Εικόνα 4.1.

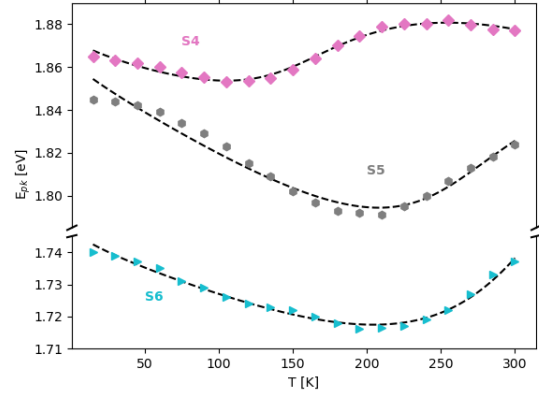
Πίνακας 1: Παράμετροι Varshni και LSE σύμφωνα με τη Μέθοδο A

	α_{var} (meV/K)	β_{var} (K)	E_0 (eV)	σ (meV)	τ_{tr}/τ_r	$E_a - E_0$ (meV)
S1	0.711	676	1.904±0.015	72.2±2.6	0.29±0.05	-272±16
S2	0.726	687	1.962±0.010	64.6±2.0	0.249±0.033	-217±11
S3	0.737	694	2.098±0.027	71±5	0.104±0.023	-228±28
S4	0.726	688	2.0182±0.0032	44.0±0.8	0.132±0.029	-145±4
S5	0.711	675	2.16±0.05	83±8	0.027±0.009	-300±50
S6	0.718	681	2.25±0.09	110±12	0.48±0.06	-500±90
S7	0.704	670	1.942±0.012	64.7±2.3	0.104±0.021	-219±13
S8	0.732	691	2.35±0.05	102±6	0.0018±0.0004	-390±50
S9	0.737	695	2.46±0.08	113±8	0.00028±0.00006	-430±80
S10	0.711	676	1.915±0.024	71±4	0.00140±0.00019	-131±24
S11	0.709	674	1.943±0.023	78±4	0.00056±0.00006	-160±23
S12	0.717	680	2.04±0.08	84±12	0.00144±0.00032	-200±80

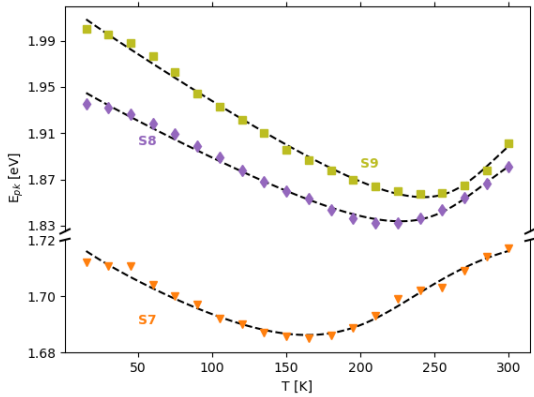
Παρατηρούμε πως η Μέθοδος A δεν προσεγγίζει με το σωστό τρόπο τα δείγματα S10 - S12, καθώς αντί να αναγνωρίζει τον βαθύ εντοπισμό των φορέων (μεγάλο T_{cr}), πρακτικά τον αγνοεί ($\tau_{tr}/\tau_r \rightarrow 0$, σ και $|E_a - E_0|$ πολύ μικρότερο από το αναμενόμενο). Αυτό οφείλεται στην έλλειψη δεδομένων για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_{cr} στα συγκεκριμένα δείγματα.



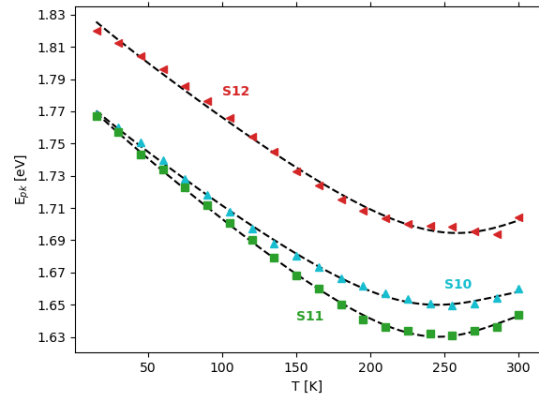
(a) S1-S3.



(b) S4-S6.



(c) S7-S9.



(d) S10-S12.

Εικόνα 4.1: Η χαρακτηριστική καμπύλη-S της ενέργειας μέγιστης εκπομπής φωτοφωταύγειας δειγμάτων InGaN (S1-S12). Τα πειραματικά δεδομένα φαίνονται με χρωματιστά σημεία, ενώ οι διακεκομμένες γραμμές αντιπροσωπεύουν τις προσεγγιστικές καμπύλες, σύμφωνα με τη Μέθοδο Α.

4.1.2 Εφαρμογή Μεθόδου Β

Στη Μέθοδο Β προσθέσαμε την παράμετρο bowing, β , στην παράμετρο α_{Var} , σε μια προσπάθεια να προσεγγίσουμε καλύτερα τα δείγματα S10-S12. Για το fitting θέσαμε όρια στις μεταβλητές, γύρω από τις τιμές που βρέθηκαν με τη Μέθοδο Α. Συγκριμένα, χρησιμοποιήθηκαν τα όρια:

$$E_0 = E_{0,A} \pm 100 \text{ meV}, \sigma = \sigma_A \pm 50 \text{ meV}, \tau_{tr}/\tau_r = (\tau_{tr}/\tau_r)_A \pm 0.2, E_a - E_0 = (E_a - E_0)_A \pm 400 \text{ meV}.$$

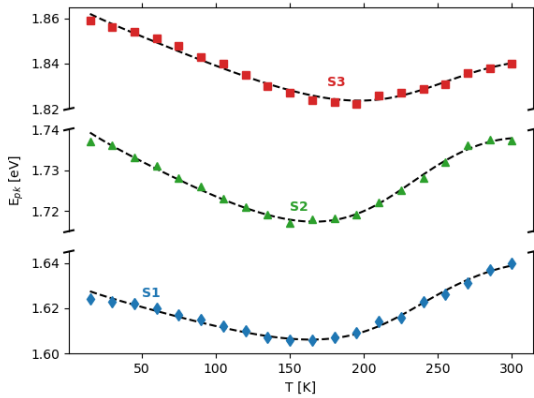
Η παράμετρος bowing βρέθηκε ίση με $\beta = (-1.49 \pm 0.31) \text{ meV/K}$. Δηλαδή, η α_{Var} υπακούει στην εξίσωση:

$$\alpha_{Var}(x) = x \cdot \alpha_{Var, InN} + (1 - x) \cdot \alpha_{Var, GaN} + (1.49 \pm 0.031) \frac{\text{meV}}{\text{K}} \cdot x(1 - x)$$

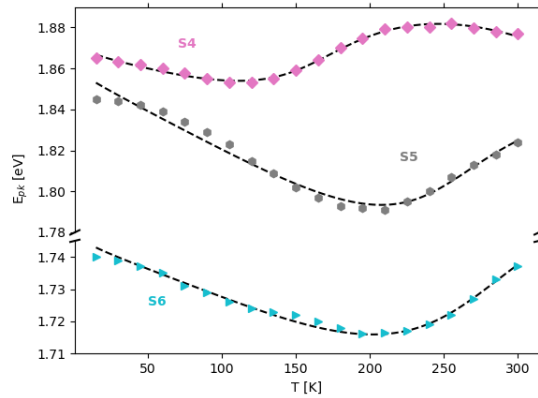
Τα αποτελέσματα για τις υπόλοιπες παραμέτρους φαίνονται στον Πίνακα 2. Οι προσεγγιστικές καμπύλες φαίνονται στην Εικόνα 4.2.

Πίνακας 2: Παράμετροι Varshni και LSE σύμφωνα με τη Μέθοδο B.

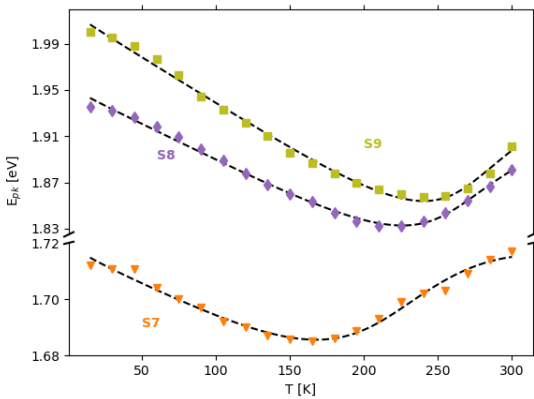
	α_{Var} (meV/K)	β_{Var} (K)	E_0 (eV)	σ (meV)	$\tau_{\text{tr}}/\tau_{\text{r}}$	$E_a - E_0$ (meV)
S1	1.07±0.07	676	1.952±0.020	74.7±2.7	0.49±0.13	-320±21
S2	1.07±0.07	687	2.017±0.020	68.9±3.0	0.45±0.13	-273±21
S3	1.08±0.07	694	2.149±0.025	74±4	0.20±0.05	-281±25
S4	1.07±0.07	688	2.074±0.013	51.3±1.8	0.32±0.11	-203±14
S5	1.07±0.07	675	2.211±0.026	86.4±3.3	0.062±0.016	-350±26
S6	1.07±0.07	681	2.15±0.05	91±7	0.68±0.18	-400±50
S7	1.07±0.07	670	2.006±0.019	70.7±2.4	0.23±0.06	-286±19
S8	1.08±0.07	691	2.391±0.028	103.4±3.2	0.0043±0.0010	-437±29
S9	1.08±0.07	695	2.48±0.04	112±4	0.00066±0.00015	-460±40
S10	1.07±0.07	676	1.958±0.026	73±4	0.0029±0.0007	-178±26
S11	1.07±0.07	674	1.984±0.028	80±4	0.00124±0.00029	-204±29
S12	1.07±0.07	680	2.036±0.035	79±6	0.0029±0.0007	-200±40



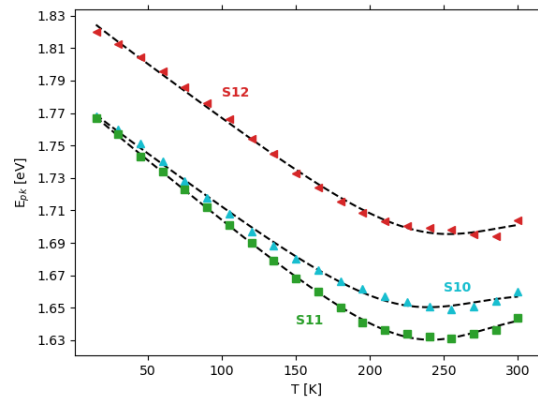
(a) S1-S3



(b) S4-S6



(c) S7-S9



(d) S10-S12

Εικόνα 4.2: Προσεγγιστικές καμπύλες της φωτοφωταύγειας των δειγμάτων σύμφωνα με τη Μέθοδο B.

Παρατηρούμε πως οι παράμετροι της LSE, και ιδιαίτερα οι τ_{tr}/τ_r , σ και $E_a - E_0$ των S10-S12 που μας ενδιαφέρουν, δεν άλλαξαν σημαντικά με την προσθήκη της παραμέτρου bowing. Ακόμη, λόγω του μεγαλύτερου αριθμού μεταβλητών, αυξήθηκαν τα σφάλματα σε όλες τις παραμέτρους.

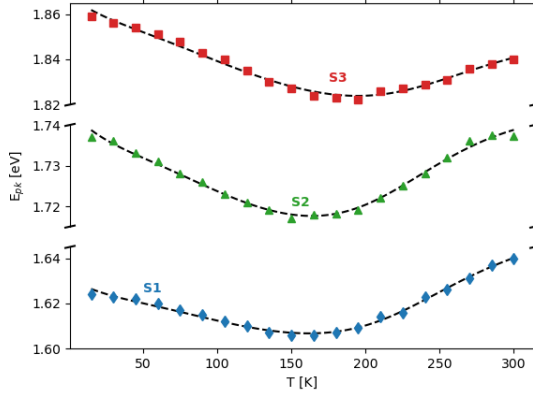
4.1.3 Εφαρμογή Μεθόδου C

Τα αποτελέσματα της Μεθόδου C για τις παραμέτρους της LSE φαίνονται στον Πίνακα 3. Τα διαγράμματα των προσεγγιστικών καμπυλών φαίνονται στην Εικόνα 4.3.

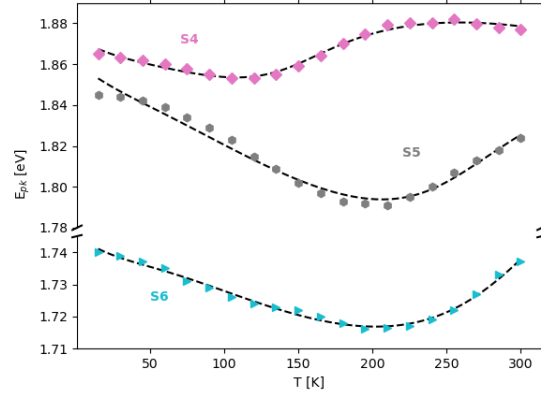
Πίνακας 3: Παράμετροι Νίβα και LSE σύμφωνα με τη Μέθοδο C.

	α_B (meV)	Θ_B (K)	E_0 (eV)	σ (meV)	τ_{tr}/τ_r	$E_a - E_0$ (meV)
S1	47	280	1.877±0.009	67.9±1.6	0.233±0.028	-245±9
S2	48	281	1.936±0.006	59.8±1.2	0.192±0.019	-192±6
S3	49	282	2.065±0.016	65.5±3.1	0.086±0.015	-197±16
S4	48	281	2.0105±0.0028	42.6±0.7	0.083±0.019	-137.0±3.4
S5	47	280	2.13±0.04	80±6	0.025±0.007	-270±40
S6	48	280	2.14±0.05	97±7	0.42±0.05	-400±50
S7	47	279	1.920±0.009	61.1±1.7	0.081±0.015	-198±10
S8	48	281	2.32±0.04	99±5	0.00173±0.00032	-370±40
S9	49	282	2.43±0.07	110±8	0.00027±0.00006	-410±70
S10	47	280	1.875±0.021	64±4	0.00122±0.00019	-92±21
S11	47	280	1.909±0.016	73.3±2.8	0.00052±0.00005	-128±17
S12	48	280	1.98±0.06	76±9	0.00133±0.00026	-150±60

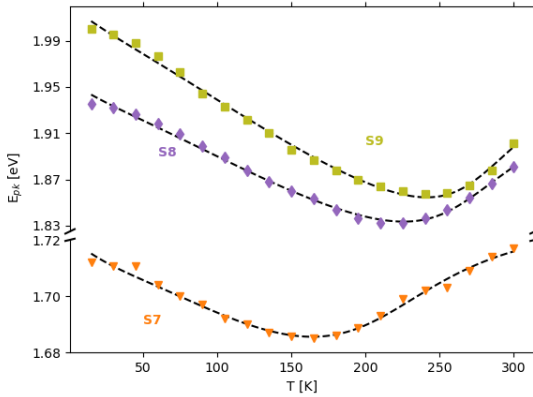
Η Μέθοδος C δίνει μικρότερα σφάλματα στις υπολογιζόμενες τιμές από τις δύο άλλες Μεθόδους. Ωστόσο, δεν βελτιώνει τις τιμές των παραμέτρων των δειγμάτων με τον μεγαλύτερο εντοπισμό.



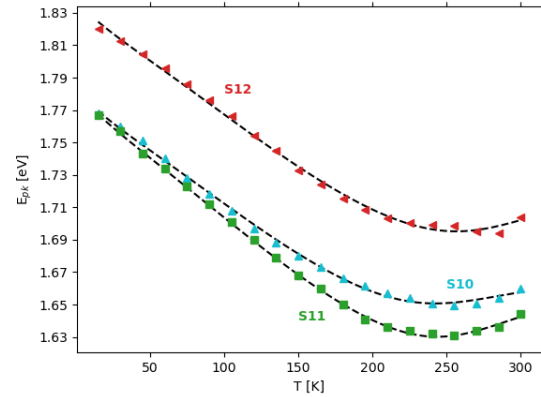
(a) S1-S3



(b) S4-S6



(c) S7-S9



(d) S10-S12

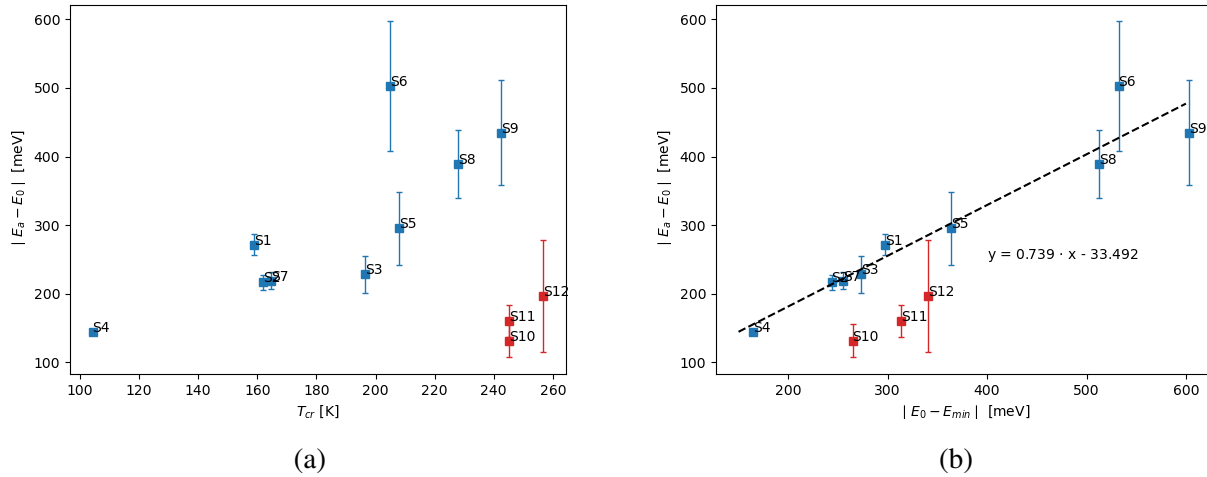
Εικόνα 4.3: Προσεγγιστικές καμπύλες της φωτοφωταύγειας των δειγμάτων σύμφωνα με τη Μέθοδο C.

4.2 Συσχέτιση αποτελεσμάτων

Σε αυτό το σημείο μπορούμε να συσχετίσουμε τα αποτελέσματά μας με τα χαρακτηριστικά και τις συνθήκες ανάπτυξης των δειγμάτων. Έτσι, μπορούμε να παρατηρήσουμε αν όντως ευθύνεται ο εντοπισμός των φορέων για τη μορφή της καμπύλης-S της φωτοφωταύγειας του InGaN, αλλά και ποιες συνθήκες ανάπτυξης ευνοούν τον εντοπισμό. Συγκεκριμένα, θα σχολιάσουμε τις παραμέτρους E_0 , $|E_a - E_0|$, σ της LSE, τα μεγέθη $\Delta E = |E_0 - E_{min}|$, T_{cr} που χαρακτηρίζουν τα δείγματα, τη θερμοκρασία του υποστρώματος, T_{gr} , και την πραγματική αναλογία III/V (effective III/V ratio) κατά την επίταξη. Αφού τα αποτελέσματα από τις τρεις μεθόδους δεν εμφανίζουν σημαντικές διαφορές, θα χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα από τη Μέθοδο A. Η θερμοκρασία T_{cr} υπολογίζεται από τις προσεγγιστικές καμπύλες, ελαχιστοποιώντας την E_{pk} .

4.2.1 Με τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων

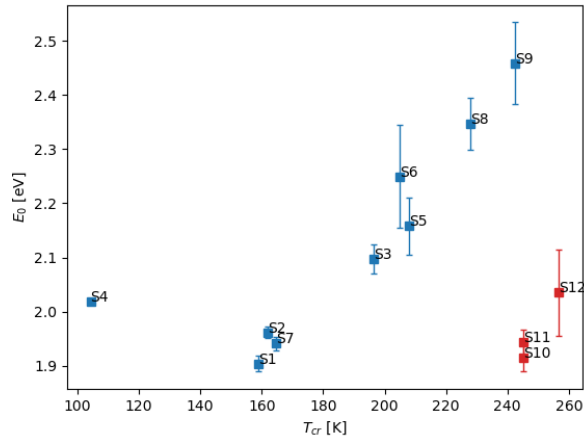
Όπως αναφέραμε στην παράγραφο 1.4.3, η E_0 είναι η μέση ενέργεια των εντοπισμένων ενεργειακών σταθμών, ενώ η E_a αντιπροσωπεύει μια απεντοπισμένη ενεργειακή στάθμη. Επομένως, η διαφορά $|E_a - E_0|$ είναι ένα μέτρο του εντοπισμού των φορέων. Ακόμα, αναμένουμε ότι όσο βαθύτερα είναι τα πηγάδια εντοπισμού, τόσο μεγαλύτερη ενέργεια χρειάζονται οι φορείς για να ξεφύγουν, και άρα αυξάνεται η T_{cr} . Στην Εικόνα 4.4(a) μπορούμε να παρατηρήσουμε ακριβώς την αναμενόμενη αύξουσα συμπεριφορά της $|E_a - E_0|$ με την T_{cr} . Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα S10-S12, για τα οποία θεωρούμε πως δεν βρέθηκαν οι βέλτιστοι παράμετροι.



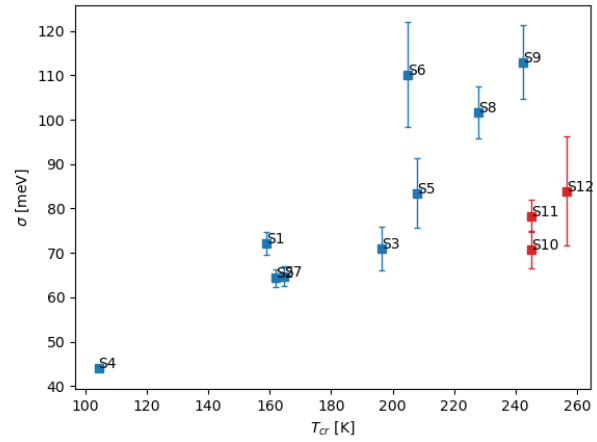
Εικόνα 4.4: Συσχέτιση της $|E_a - E_0|$ με τα χαρακτηριστικά των δειγμάτων. Σημειώνεται ότι η γραμμική προσέγγιση του (b) δεν λαμβάνει υπόψιν τα κόκκινα σημεία.

Μια άλλη προφανής παρατήρηση είναι η σχέση της διαφοράς $|E_a - E_0|$ με την ΔE . Η $\Delta E = |E_0 - E_{min}|$ αντιπροσωπεύει την ελάττωση της ενέργειας εκπομπής λόγω του εντοπισμού των φορέων, σε συνδυασμό με την ελάττωση του ενεργειακού χάσματος που περιγράφεται από το εμπειρικό μοντέλο του Varshni. Επομένως, περιμένουμε η σχέση της με την $|E_a - E_0|$ να είναι σχεδόν γραμμική. Πράγματι, στην Εικόνα 4.4(b) βλέπουμε πως η $|E_a - E_0|$ αυξάνεται γραμμικά με την ΔE και μάλιστα η κλίση πλησιάζει το 1. Το γεγονός αυτό μας δίνει τη δυνατότητα να προσεγγίζουμε τη διαφορά $|E_a - E_0|$ με απλό υπολογισμό της ΔE . Σημειώνεται ότι η ενέργεια E_0 μπορεί να εκτιμηθεί από το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού.

Εξίσου προφανής, αν και σε μικρό εύρος, είναι η αύξουσα συνάρτηση της E_0 με την T_{cr} , όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.5(a). Αξίζει, ωστόσο, να σημειωθεί και η σχέση της τυπικής απόκλισης, σ , των εντοπισμένων ενεργειακών σταθμών από τη μέση ενέργεια, E_0 , με την T_{cr} . Μία εύλογη υπόθεση είναι πως όσο μεγαλύτερο το σ , τόσο πιθανότερο να υπάρχουν ακόμη βαθύτερες ενεργειακές καταστάσεις όπου παγιδεύονται οι φορείς και άρα αυξάνεται η T_{cr} . Η γενική αυτή τάση του σ φαίνεται στην Εικόνα 4.5(b).



(a)

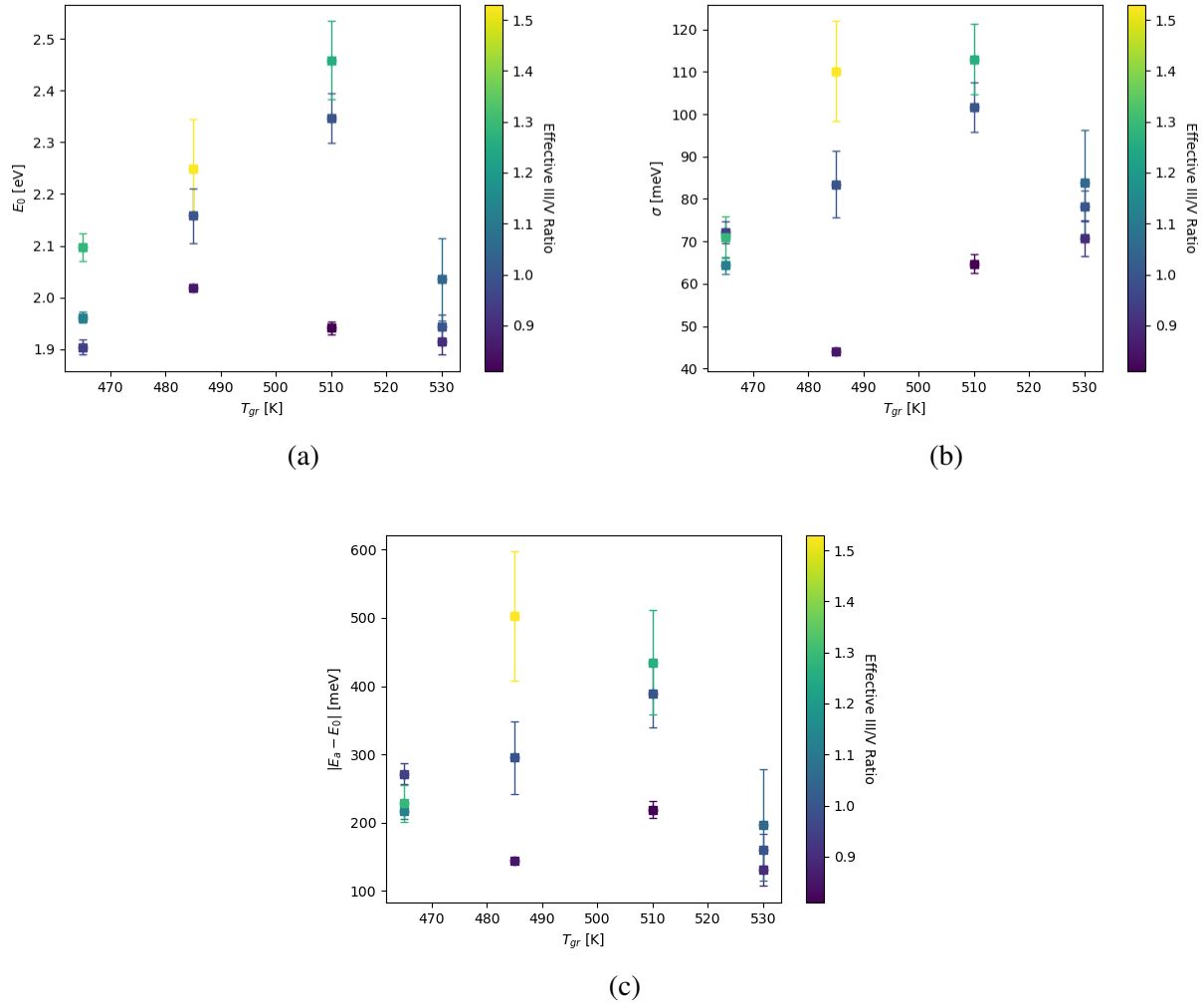


(b)

Εικόνα 4.5: Η εξάρτηση της E_0 (a) και του σ (b) από την T_{cr} .

4.2.2 Με τις συνθήκες ανάπτυξης

Αφού είδαμε πως πράγματι ο εντοπισμός παίζει σημαντικό ρόλο στη μορφή της καμπύλης-S της φωτοφωταύγειας του InGaN, θα προσπαθήσουμε να αναγνωρίσουμε τις συνθήκες ανάπτυξης που τον δημιουργούν. Τα 12 δείγματα αναπτύχθηκαν με επίταξη μοριακής δέσμης υπό διαφορετικές συνθήκες θερμοκρασίας υποστρώματος και λόγου προσπιπτόντων ροών ατόμων III/V. Στην Εικόνα 4.6 φαίνεται η εξάρτηση των παραμέτρων της LSE από τις συνθήκες ανάπτυξης.



Εικόνα 4.6: Συσχέτιση των παραμέτρων της LSE με τις συνθήκες ανάπτυξης των δειγμάτων.

Με εξαίρεση τα δείγματα S10-S12, τα οποία φαίνονται στην Εικόνα 4.6 ανεπτυγμένα σε $T_{gr} = 530$ K, παρατηρούμε γενική αύξηση όλων των ποσοτήτων με αύξηση της αναλογίας $(\text{III}/\text{V})_{eff}$ κατά την ανάπτυξη. Επομένως, οι μεταλλικές (metal rich) συνθήκες επιδεινώνουν την ανομοιογένεια του κρυστάλλου, και άρα γίνεται πιο έντονο το φαινόμενο του εντοπισμού. Για την αποκλειστική επίδραση της θερμοκρασίας του υποστρώματος κατά την ανάπτυξη είναι δύσκολο να βγάλουμε συμπεράσματα από τα συγκεκριμένα δεδομένα. Σε κάθε περίπτωση, φαίνεται ότι η χαμηλή θερμοκρασία σε συνδυασμό με αναλογία $(\text{III}/\text{V})_{eff}$ κοντά στη μονάδα δημιουργούν πιο ομοιόμορφη δομή και έτσι ελαττώνεται ο εντοπισμός των φορέων.

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα

Στην παραπάνω μελέτη χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο της LSE για την ανάλυση της εξάρτησης της φωτοφωταύγειας υμενίων InGaN από τη θερμοκρασία και για τον προσδιορισμό του βαθμού εντοπισμού σε αυτά. Τα δείγματα διέθεταν πάχος 0.5 μm , ποσοστό In περίπου 40%, και καλή κρυσταλλική δομή. Αναπτύχθηκαν ανά 3 σε 4 διαφορετικές θερμοκρασίες υποστρώματος, με αυξανόμενη αναλογία (III/N)_{eff}: μικρότερη, περίπου ίση, και μεγαλύτερη της μονάδας.

Στα δεδομένα εφαρμόστηκαν 3 διαφορετικές προσεγγιστικές Μέθοδοι με παρόμοια αποτελέσματα για τις παραμέτρους της LSE. Υπολογίστηκε για πρώτη φορά παράμετρος bowing για το InGaN, $\beta = (-1.49 \pm 0.31) \text{ meV/K}$, καθώς και οι παράμετροι Viña για το GaN ($\alpha_B = 58 \text{ meV}$, $\Theta_B = 295 \text{ K}$) και το InN ($\alpha_B = 31 \text{ meV}$, $\Theta_B = 256 \text{ K}$). Βρέθηκε πως ο βαθμός εντοπισμού μπορεί να εκτιμηθεί από τη θερμοκρασία ελάχιστης ενέργειας εκπομπής, T_{cr} , αλλά και την ελάττωση της εκπεμπόμενης ενέργειας, $\Delta E = E_0 - E_{min}$, όπου το E_0 μπορεί να προσεγγιστεί από το ενεργειακό χάσμα. Η ενέργεια εκπομπής στους 0 K, και μέση τιμή της ενέργειας στην πυκνότητα καταστάσεων (DOS), E_0 , βρέθηκε περίπου ίση με 2 eV, όμοια για τα περισσότερα δείγματα. Η τυπική απόκλιση της E_0 στη DOS, σ , βρέθηκε στο εύρος των 44-113 meV, και φαίνεται να καθορίζει το βαθμό εντοπισμού στα δείγματα. Επίσης σημαντικό ρόλο φαίνεται να παίζει η E_a , και συγκεκριμένα η σχέση της με την E_0 . Η απόλυτη διαφορά τους βρέθηκε στο εύρος των 131 – 500 meV. Θεωρούμε πως η τυπική απόκλιση σ , αλλά και η διαφορά $|E_a - E_0|$, σχετίζεται άμεσα με το βάθος των ενεργειακών καταστάσεων που δημιουργούν τον εντοπισμό. Ακόμα, υπολογίστηκε ο λόγος του ρυθμού επανασύνδεσης φορέων με ακτινοβολία προς το ρυθμό διαφυγής σε απεντοπισμένες καταστάσεις με τα αποτελέσματα να κυμαίνονται σε ένα μεγάλο εύρος από 0.00028 έως 0.48 και χωρίς κάποια ξεκάθαρη συσχέτιση με το βαθμό εντοπισμού των φορέων. Τέλος, εξερευνήθηκαν οι συνθήκες ανάπτυξης υπό τις οποίες ευνοείται ή όχι ο εντοπισμός των φορέων. Βρέθηκε πως ο συνδυασμός χαμηλής θερμοκρασίας υποστρώματος, T_{gr} , και αναλογίας III/V ~ 1 ελαττώνει το φαινόμενο του εντοπισμού. Αξίζει να σημειωθεί ότι θεωρούμε πως κανένα μοντέλο δεν προσέγγισε ικανοποιητικά τα δείγματα με το μεγαλύτερο βαθμό εντοπισμού, σύμφωνα με τις μετρούμενες T_{cr} . Πιστεύουμε πως αυτό οφείλεται στην έλλειψη δεδομένων για θερμοκρασίες μεγαλύτερες της T_{cr} .

Για την εφαρμογή των προσεγγιστικών μοντέλων αναπτύχθηκαν πρωτότυπες υπολογιστικές μέθοδοι στη γλώσσα προγραμματισμού Python. Οι μέθοδοι αυτές συμπεριλαμβάνουν την προσέγγιση συναρτήσεων που υπολογίζονται μόνο αριθμητικά, και τη δημιουργία αλγορίθμου για τον προσδιορισμό παραμέτρου κοινής σε όλα τα δείγματα. Το τελευταίο απαίτησε την ταυτόχρονη προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων όλων των δειγμάτων, οπότε το αποτέλεσμα εξαρτάται από το πλήθος των δειγμάτων που χρησιμοποιείται.

Το μοντέλο της LSE αποδείχθηκε ικανό να περιγράψει με ακρίβεια τη συμπεριφορά της φωτοφωταύγειας του InGaN. Από το μοντέλο εξάγονται ακόμα σχέσεις για το πλάτος στο μισό ύψος της καμπύλης έντασης (FWHM), αλλά και για τη συνολική ένταση (integrated intensity) της φωταύγειας.

Επομένως, μελλοντικά θα ήταν δυνατό να προσεγγίσουμε και τα συγκεκριμένα δεδομένα μέσω της LSE και να εξετάσουμε το ρόλο που παίζει ο εντοπισμός στα παραπάνω χαρακτηριστικά, σε σχέση με άλλους γνωστούς μηχανισμούς, όπως η σκέδαση από ατέλειες (impurity scattering) και φωνόνια (phonon scattering).

Ένα άλλο ενδιαφέρον θέμα προς διερεύνηση αφορά την καταγραφή της φωτοφωταύγειας των δειγμάτων S10-S12 σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, με σκοπό τη μελέτη της συμπεριφοράς του In-GaN με μέγιστο εντοπισμό σε θερμοκρασία δωματίου. Επίσης χρήσιμος θα ήταν ο υπολογισμός των χρόνων ζωής των φορέων κατά τη φωταύγεια, μέσα από μετρήσεις φωτοφωταύγειας εξαρτώμενης από το χρόνο (TRPL). Έτσι, θα μπορούσε μέσω της LSE να υπολογιστεί και ο ρυθμός διαφυγής των φορέων από τις εντοπισμένες καταστάσεις. Κλείνοντας, ένας από τους άμεσους στόχους είναι η μελέτη του εντοπισμού και σε δείγματα με μικρότερο ποσοστό In (~20%), όπου ο βαθμός του φαινομένου αναμένεται μικρότερος.

Αναφορές

- [1] Saiful Alam. “High Indium Concentration InGaN Multi-Quantum-Well-Based Blue-Green Light Emitting Diodes Grown on InGaN “Semi-Bulk” Buffer”. PhD thesis. UMI 2958 GT-CNRS, 2 rue Marconi, 57070, Metz, France: Université de Lorraine, 2018.
- [2] Dinan Andiwijayakusuma, Mineo Saito, and Acep Purqon. “Density functional theory study : Electronic structures of RE:GaN in wurtzite G15RE1N16”. In: *Journal of Physics: Conference Series* 739 (Aug. 2016), p. 012027. DOI: [10.1088/1742-6596/739/1/012027](https://doi.org/10.1088/1742-6596/739/1/012027). URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/739/1/012027>.
- [3] Shigefusa F Chichibu et al. “Origin of defect-insensitive emission probability in In-containing (Al,In,Ga)N alloy semiconductors”. In: *Nature materials* 5.10 (Oct. 2006), pp. 810–816. ISSN: 1476-1122. DOI: [10.1038/nmat1726](https://doi.org/10.1038/nmat1726). URL: <https://doi.org/10.1038/nmat1726>.
- [4] Yong-Hoon Cho et al. ““S-shaped” temperature-dependent emission shift and carrier dynamics in InGaN/GaN multiple quantum wells”. In: *Applied Physics Letters* 73.10 (1998), pp. 1370–1372. DOI: [10.1063/1.122164](https://doi.org/10.1063/1.122164). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.122164>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.122164>.
- [5] Mun Seok Jeong. “Carrier localization in In-rich InGaN/GaN multiple quantum wells for green light-emitting diodes”. In: *Scientific Reports* 5.9373 (2015). ISSN: 1. DOI: [10.1038/srep09373](https://doi.org/10.1038/srep09373). URL: <https://doi.org/10.1038/srep09373>.
- [6] James (Zi-Jian) Ju et al. “Trade-off between morphology, extended defects, and compositional fluctuation induced carrier localization in high In-content InGaN films”. In: *Journal of Applied Physics* 116.5 (2014), p. 053501. DOI: [10.1063/1.4891990](https://doi.org/10.1063/1.4891990). URL: <https://doi.org/10.1063/1.4891990>.
- [7] S. A. Kazazis et al. “Optical properties of InGaN thin films in the entire composition range”. In: *Journal of Applied Physics* 123.12 (2018), p. 125101. DOI: [10.1063/1.5020988](https://doi.org/10.1063/1.5020988). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5020988>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5020988>.
- [8] Stylianos A. Kazazis, Elena Papadomanolaki, and Eleftherios Iliopoulos. “Tuning carrier localization in In-rich InGaN alloys: Correlations between growth kinetics and optical properties”. In: *Journal of Applied Physics* 127.22 (2020), p. 225701. DOI: [10.1063/1.5128448](https://doi.org/10.1063/1.5128448). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.5128448>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.5128448>.
- [9] Q. Li et al. “Thermal redistribution of localized excitons and its effect on the luminescence band in InGaN ternary alloys”. In: *Applied Physics Letters* 79.12 (2001), pp. 1810–1812. DOI: [10.1063/1.1403655](https://doi.org/10.1063/1.1403655). URL: <https://doi.org/10.1063/1.1403655>.
- [10] Q Li et al. “A model for steady-state luminescence of localized-state ensemble”. In: *Europhysics Letters (EPL)* 71.6 (Sept. 2005), pp. 994–1000. ISSN: 1286-4854. DOI: [10.1209/epl/i2005-10170-7](https://doi.org/10.1209/epl/i2005-10170-7). URL: <http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2005-10170-7>.
- [11] Q Li et al. “Origin of the ‘S-shaped’ temperature dependence of luminescent peaks from semiconductors”. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17.30 (July 2005), pp. 4853–4858. DOI: [10.1088/0953-8984/17/30/011](https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/30/011). URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/30/011>.
- [12] S. A. Lourenço et al. “Temperature dependence of optical transitions in AlGaAs”. In: *Journal of Applied Physics* 89.11 (2001), pp. 6159–6164. DOI: [10.1063/1.1367875](https://doi.org/10.1063/1.1367875). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1367875>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1367875>.

- [13] Shuji Nakamura, Masayuki Senoh, and Takashi Mukai. “P-GaN/N-InGaN/N-GaN Double-Heterostructure Blue-Light-Emitting Diodes”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 32.Part 2, No.1A/B (Jan. 1993), pp. L8–L11. DOI: [10.1143/jjap.32.18](https://doi.org/10.1143/jjap.32.18). URL: <https://doi.org/10.1143%5C%2Fjjap.32.18>.
- [14] Sergey Rumyantsev, Michael Shur, and Michael Levinshstein. “Materials properties of nitrides. Summary”. In: *International Journal of High Speed Electronics and Systems* 14 (Nov. 2011). DOI: [10.1142/S012915640400220X](https://doi.org/10.1142/S012915640400220X).
- [15] Y.P. Varshni. “Temperature dependence of the energy gap in semiconductors”. In: *Physica* 34.1 (1967), pp. 149–154. ISSN: 0031-8914. DOI: [https://doi.org/10.1016/0031-8914\(67\)90062-6](https://doi.org/10.1016/0031-8914(67)90062-6). URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0031891467900626>.
- [16] L. Viña, S. Logothetidis, and M. Cardona. “Temperature dependence of the dielectric function of germanium”. In: *Phys. Rev. B* 30 (4 Aug. 1984), pp. 1979–1991. DOI: [10.1103/PhysRevB.30.1979](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.30.1979). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.30.1979>.
- [17] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. “Band parameters for III–V compound semiconductors and their alloys”. In: *Journal of Applied Physics* 89.11 (2001), pp. 5815–5875. DOI: [10.1063/1.1368156](https://doi.org/10.1063/1.1368156). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.1368156>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.1368156>.
- [18] W Walukiewicz et al. “Optical properties and electronic structure of InN and In-rich group III-nitride alloys”. In: *Journal of Crystal Growth* 269.1 (2004). Proceedings of the First ONR International Indium Nitride Workshop, pp. 119–127. ISSN: 0022-0248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.05.041>. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022024804006190>.
- [19] Junqiao Wu. “When group-III nitrides go infrared: New properties and perspectives”. In: *Journal of Applied Physics* 106.1 (2009), p. 011101. DOI: [10.1063/1.3155798](https://doi.org/10.1063/1.3155798). eprint: <https://doi.org/10.1063/1.3155798>. URL: <https://doi.org/10.1063/1.3155798>.

Παράρτημα Α

Κώδικας

Οι αναλυτικές μέθοδοι μπορούν να βρεθούν στο https://github.com/lidakal/LSE_parameters_fitting. Παρακάτω παρατίθενται επιλεγμένα μέρη του κώδικα που παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον:

1. Προσέγγιση συνάρτησης που λύνεται αριθμητικά

Στην εξίσωση (12), η $E(T)$ περιέχει την $x(T)$, της οποίας η τιμή βρίσκεται αριθμητικά. Το παρακάτω κομμάτι κώδικα προσεγγίζει (μέσω της συνάρτησης `err_varshni`) την $E(T)$. Οι μεταβλητές παράμετροι περιέχονται στο διάνυσμα p .

```
# f and its derivative , Df, are used to find x for given T numerically
```

```
def f(x, kT, sigma, tau, DE):  
    return (tau * x) - (((sigma / kT)**2 - x) * np.exp(-x + DE / kT))
```

```
def Df(x, kT, sigma, tau, DE):  
    return tau + (np.exp(-x + DE / kT) * ((sigma / kT)**2 - x + 1))
```

```
# Newton - Raphson method for roots. Can change the parameters  
# to be varied by adding their values here.
```

```
def Newton(f, Df, kT, *params):  
    x0 = 105.3  
    while (True):  
        f1 = f(x0, kT, *params)  
        Df1 = Df(x0, kT, *params)  
        x1 = x0 - f1/Df1  
        if (abs(x1 - x0) < 1e-6):  
            return x1  
        x0 = x1
```

```
# Calculates x(T). Returns ndarray.
```

```
def XofT(kT, sigma, tau, DE):  
    result = np.array([])  
    for i in kT:  
        result = np.append(result, Newton(f, Df, i, sigma, tau, DE))  
    return result
```

```
# EofT returns E = Eo - ((a * T**2)/(b + T)) - (x(T) * k * T)
```

```
def EofT(p, x, T): # p = [[bow], [p0]]  
    bowing = p[0]  
    p0 = p[1]  
    p0 = np.array(p0, dtype = float)  
    Eo = p0[0]  
    sigma = p0[1]
```

```

tau = p0[2]
DE = p0[3]

a_v, b_v = get_Varshni(x, bowing)
k = 8.617333262145e-5 # in eV*K^-1
kT = k * T
kTheta = k * b_v
X = XofT(kT, sigma, tau, DE)
return Eo - (a_v * np.power(kT,2) / (k * (kTheta + kT))) - (X * kT)

# err_varshni calculates the residuals of EofT for given parameters p,
# with both varshni parameters fixed

def err_varshni(p, x, T, E): # p = [Eo, sigma, tau, DE]
    bowing = [0, 0]
    pnew = [bowing, p]
    return EofT(pnew, x, T) - E

```

2. Fitting με παγκόσμια παράμετρο

Για τον υπολογισμό της κοινής μεταβλητής bowing, β , σε όλα τα δείγματα αναπτύχθηκε η παρακάτω συνάρτηση global fitting.

```

def global_fit(Series, T, both = False): # if both, p = [b, c, p1, p2, ..., pn];
                                         # else p = [b, p1, ..., pn]
    E = np.array([], dtype = float)
    # bowing initial guess
    b0 = -0.002
    c0 = -0.002
    if both:
        p0_global = np.array([b0, c0], dtype = float)
        lb = np.array([-np.inf, -np.inf], dtype = float)
        ub = np.array([+np.inf, +np.inf], dtype = float)
    else:
        p0_global = np.array([b0], dtype = float)
        lb = np.array([-2.], dtype = float)
        ub = np.array([+2.], dtype = float)

    x = np.array([], dtype = float)

    for ser_name in Series:
        # Create E = [E1 E2 ... En] (n x 20), x = [x1, x2, ..., xn] (n),
        # p0_global = [b, p1 p2 ... pn] (1 + n x 4)
        x1, E1 = get_E(ser_name)
        E = np.append(E, E1)
        x = np.append(x, x1)
        ini_params = np.array([1.7, 0.03, 0.1, 0.08])
        lb1 = [0, 0, 0, 0]
        ub1 = [3., 1., +np.inf, 1.]
        best_params, errors = find_best_params(ini_params, lb1, ub1, x1, T, E1)
        Eo1 = ufloat(best_params[0], errors[0])
        sigma1 = ufloat(best_params[1], errors[1])
        tau1 = ufloat(best_params[2], errors[2])
        DE1 = ufloat(best_params[3], errors[3])
        p0_global = np.append(p0_global, best_params)
        # lb = np.append(lb, [Eo1.n - Eo1.s, sigma1.n - sigma1.s,

```

```

        # tau1.n - tau1.s, DE1.n - DE1.s])
# ub = np.append(ub, [Eo1.n + Eo1.s, sigmal.n + sigmal.s,
        # tau1.n + tau1.s, DE1.n + DE1.s])

DElb = DE1.n - 0.4
if DElb < 0:
    DElb = 0

taulb = tau1.n - 0.2
if taulb < 0:
    taulb = 0

sigmalb = sigmal.n - 0.05
if sigmalb < 0:
    sigmalb = 0

lb = np.append(lb, [Eo1.n - 0.1, sigmalb, taulb, DElb])
ub = np.append(ub, [Eo1.n + 0.1, sigmal.n + 0.05, tau1.n + 0.2, DE1.n + 0.4])

E = np.array(E, dtype = float)
p0_global = np.array(p0_global, dtype = float)
x = np.array(x, dtype = float)
lb = np.array(lb, dtype = float)
ub = np.array(ub, dtype = float)

bounds = (lb, ub)
#print(bounds)

res = least_squares(global_err, p0_global, bounds = bounds, args = (x, T, E, both))
popt = res.x

# Do Moore–Penrose inverse discarding zero singular values.
_, s, VT = svd(res.jac, full_matrices=False)
threshold = np.finfo(float).eps * max(res.jac.shape) * s[0]
s = s[s > threshold]
VT = VT[:s.size]
pcov = np.dot(VT.T / s**2, VT)
ysize = len(res.fun)
cost = 2 * res.cost
s_sq = cost / (ysize - p0_global.size)
pcov = pcov * s_sq
perr = np.sqrt(np.diag(pcov))

return popt, perr

def global_err(p, x, T, E, both = False): # if both, p = [b, c, p1, p2, ..., pn];
                                         # else p = [b, p1, ..., pn]
    if both:
        bowing = [p[0], p[1]]
        i = 2
    else:
        bowing = [p[0], 0]
        i = 1

    err = np.array([], dtype = float)

```

```
j = 0

for x1 in x:
    p0 = [bowing, p[i: i + 4]]
    i = i + 4

    E1 = E[j: j + 20]
    j = j + 20

    y1 = EofT(p0, x1, T)
    err = np.append(err, y1 - E1)
return err
```