POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

SEMINARIUM ZWIĄZKÓW PÓŁPRZEWODNIKOWYCH A^{II}—B^{VI}
JASZOWIEC, 10-15 KWIETNIA 1972
REFERATY PLENARNE

PTF

TOM XXIV **ZESZYT 1**

1973

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Prof. dr ANDRZEJ TRAUTMAN
czł. koresp. PAN

Sekretarz
Doc. dr HALINA CHĘCIŃSKA

Skarbnik
Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu
Prof. dr JULIAN AULEYTNER
Prof. dr KAROLINA LEIBLER
Prof. dr MACIEJ SUFFCZYŃSKI
Doc. dr JAN PETYKIEWICZ
Prof. dr JAN WEYSSENHOFF

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI (*Białystok*)
Doc. dr ALFONS KAWSKI (*Gdańsk*)
Doc. dr BOLESŁAW WYSŁOCKI (*Gliwice*)
Doc. dr ANDRZEJ PAWLIKOWSKI (*Katowice*)
Doc. dr JERZY JATCZAK (*Koszalin*)
Prof. dr JERZY RAYSKI (*Kraków*)
Doc. dr MAKSYMILIAN PIŁAT (*Lublin*)
Doc. dr HENRYK MAŁECKI (*Łódź*)
Dr JÓZEF KUSZ (*Opole*)
Doc. dr JERZY MAŁECKI (*Poznań*)
Doc. dr CZESŁAW JANKIEWICZ (*Rzeszów*)
Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)
Doc. dr STANISŁAW ŁĘGOWSKI (*Toruń*)
Doc. dr EDMUND IGRAS (*Warszawa*)
Doc. dr ZBIGNIEW SIDORSKI (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU
ul. Hoża 69, 00-681 WARSZAWA

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XXIV, ZESZYT 1

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1973

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa),
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Jan Weyssenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Jan Weyssenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)
Członkowie Redakcji — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków), Jerzy Pietruszka (Kraków)

Adres Redakcji: Reymonta 4, 30-059 Kraków
tel. 363-80, wewn. 442

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem Redakcji. O przyjęciu do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2749 + 106 egz. Ark. wyd. 9,25. Ark. druk. 8⅛
Papier druk. sat. kl. III. 70×100, 90 g.
Oddano do składania w październiku 1972
Podpisano do druku w lutym 1973
Druk ukończono w lutym 1973
Zam. 855/72. B-5 Cena zł 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

W dniach od 10 do 15 kwietnia 1972 r. odbyło się w Jaszowcu III Ogólnokrajowe Seminarium Związków Półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$, zorganizowane przez Instytut Fizyki PAN. Zamiarem organizatorów było, by w Seminarium wzięli udział pracownicy naukowi z placówek, które zajmują się badaniami półprzewodników typu $A^{II}B^{VI}$, jak również dziedzin pokrewnych. W Seminarium udział wzięło około 170 osób z 16 placówek badawczych.

Seminarium to, tak jak i poprzednie, miało podwójny charakter: po pierwsze — charakter szkoły poświęconej aktualnym problemom fizyki półprzewodników, które mają związek z badaniami materiałów typu $A^{II}B^{VI}$, po wtóre — charakter przeglądu krajowych prac badawczych w tej dziedzinie. Aspekt pierwszy reprezentowały referaty przeglądowe, zaś komunikaty z prac własnych — aspekt drugi. Komunikaty z prac własnych wygłoszone na Seminarium zostały opublikowane w „Pracach Instytutu Fizyki PAN", Warszawa 1972. W niniejszym zeszycie „Postępów Fizyki" są przedstawione referaty przeglądowe.

Witold Giriat

Maciej Suffczyński

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Biekscytony

Biexcitons

Abstract: In semiconductors excitons may interact with one another when their concentration is high. So-called biexcitons become formed. At very high concentrations electron-hole droplets form, the radiant recombination of which dominates the electrical and optical phenomena occurring at the high excitation levels at helium temperatures.

1. Ekscytony swobodne

Ekscytonem w półprzewodniku nazywamy stan związany elektronu i dziury. Ekscytony o małej energii wiązania, tzw. ekscytony Wannier-Motta, opisuje się zwykle w przybliżeniu masy efektywnej. Masa elektronu m_e z dna pasma przewodnictwa i dziury m_h z wierzchołka pasma walencyjnego wyznaczają masę zredukowaną $\mu = 1/(1/m_e + 1/m_h)$. W ośrodku o stałej dielektrycznej ε energia stanu podstawowego ekscytonu wynosi jeden efektywny rydberg

$$E_{ex} = \frac{e^4 \mu}{2\hbar^2 \varepsilon^2}, \tag{1.1}$$

a promień orbity jest efektywnym promieniem Bohra

$$a_{ex} = \frac{\hbar^2 \varepsilon}{e^2 \mu}. \tag{1.2}$$

Ponieważ w typowych półprzewodnikach wartości mas efektywnych są o rząd mniejsze od masy elektronu swobodnego, a stała dielektryczna statyczna jest rzędu 10, wobec tego efektywny rydberg ekscytonu jest rzędu kilkudziesięciu milielektronowoltów, a promień orbity rzędu kilkudziesięciu angstremów. Tak więc ekscyton Wannier-Motta jest podobny do atomu wodoru albo atomu positronium, ale jego rozmiary są o dwa rzędy wielkości większe od rozmiarów atomu wodoru. Jeżeli koncentracja n ekscytonów spełnia warunek

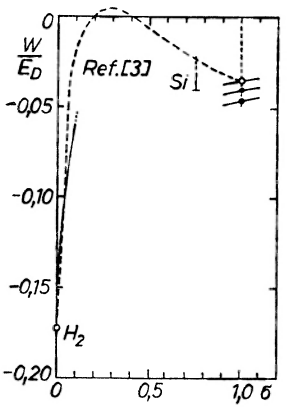
$$n \approx a_{ex}^{-3}, \tag{1.3}$$

funkcje falowe ekscytonów nakładają się tak znacznie, że istotną rolę gra oddziaływanie między ekscytonami [1]. Okazuje się, że przy koncentracjach ekscytonów o parę rzędów wielkości mniejszych niż wyznaczone przez warunek (1.3), ekscytony oddziaływają wzajemnie. Swobodne bowiem ekscytony nie są zlokalizowane. Ekscytony proste, pochodzące z elektronu i dziur w ekstremach pasm o jednakowym wektorze falowym, mają czasy życia 10^{-7}—10^{-9} sek. Ekscytony skośne mają czasy życia 10^{-4}—10^{-6} sek. W temperaturach helowych w czystym krysztale ekscytony proste przebywają drogi swobodne rzędu 10^{-3}—10^{-2} cm, skośne 10^{-1} cm [1].

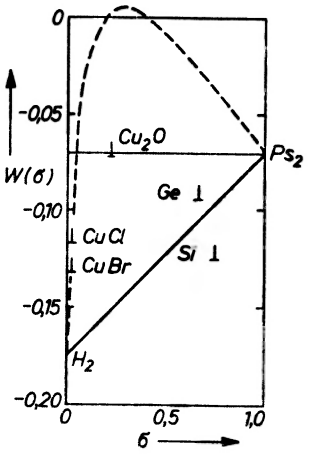
Wzbudzenie ekscytonów przy pomocy laserowych źródeł światła umożliwia realizowanie dużych koncentracji ekscytonów, zwłaszcza ekscytonów skośnych, a co za tym idzie, obserwację zjawisk towarzyszących takim dużym koncentracjom, przy których staje się istotne oddziaływanie między ekscytonami.

2. Biekscytony

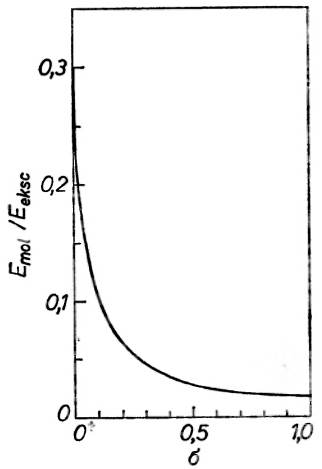
W analogii do molekuły wodoru H_2 dwa ekscytony tworzą molekułę ekscytonową zwaną biekscytonem. A. Ore [2] wykazał za pomocą rachunku wariacyjnego, że dwa atomy positronium tworzą molekułę positronium, której energia wiązania wynosi 0,135 eV, tj. 1% rydberga (13,6 eV). Średnie rozmiary molekuły positronium obliczył Ore jako 3 Å dla odległości cząstek różnoimiennych i 4,5 Å dla cząstek jednoimiennych.



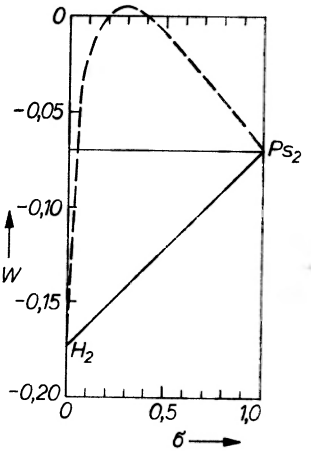
Rys. 1. Obliczona przez Sharmę [3, 4] energia wiązania biekscytonu w jednostkach podwójnej energii jonizacji neutralnego donoru, w zależności od stosunku $\sigma = m_e/m_h$ mas efektywnych elektronu i dziury. Dla $\sigma = 1$ zaznaczono nachylenie, jakie dla krzywej energii wiązania wynika z symetrii hamiltonianu biekscytonu



Rys. 2. Obliczona przez Sharmę [3, 4] energia wiązania biekscytonu w jednostkach podwójnej energii wiązania ekscytonu swobodnego w zależności od stosunku σ mas efektywnych elektronu i dziury. Krzywa energii wiązania musi być monotoniczna, wypukła do góry i przechodzić dla $\sigma = 0$ przez punkt H_2 molekuły wodoru, dla $\sigma = 1$ przez punkt Ps_2 molekuły positronium, w którym nachylenie krzywej musi znikać



Rys. 3. Energia wiązania biekscytonu w jednostkach energii wiązania ekscytonu swobodnego w zależności od stosunku σ mas efektywnych elektronu i dziury, obliczona przez Akimoto i Hanamurę [7]



Rys. 4. Obserwowana w półprzewodnikach energia wiązania biekscytonu w jednostkach podwójnej energii wiązania ekscytonu swobodnego

Późniejsze rachunki Sharmy [3, 4] zostały zakwestionowane przez Wehnera [5], zob. rys. 1.

Adamowski i in. [6] udowodnili, że energia wiązania biekscytonu jest monotoniczną funkcją stosunku mas efektywnych elektronu i dziury. Wobec tego jest nie mniejsza od energii wiązania molekuły positronium. Dla każdego stosunku mas efektywnych biekscytony mogą istnieć (zob. rys. 2). Akimoto i Hanamura [7] znaleźli za pomocą rachunku numerycznego monotoniczną zależność energii wiązania biekscytonu od stosunku mas efektywnych (zob. rys. 3). Trzeba powiedzieć, że model teoretyczny biekscytonu zakłada sferyczną symetrię mas efektywnych elektronu i dziury oraz stałej dielektrycznej.

Biekscytony zaobserwowano w związkach miedzi: CuCl [8, 9], CuBr [10] oraz Cu_2O [11], w których masy dziur są dużo większe w porównaniu z masami efektywnymi elektronu (zob. tabl. I i rys. 4). Biekscytony zaobserwowano także w krzemie [12, 13] i w germanie [14], które mają skośne przerwy, a zatem długie czasy życia ekscytonów.

W związkach $A^{II}B^{VI}$ obserwacja biekscytonu jest utrudniona. W półprzewodnikach o prostej przerwie czasy życia ekscytonów są małe. Trudno jest doprowadzić wobec tego do takich koncentracji, przy których oddziaływanie ekscytonów daje obserwowalne efekty.

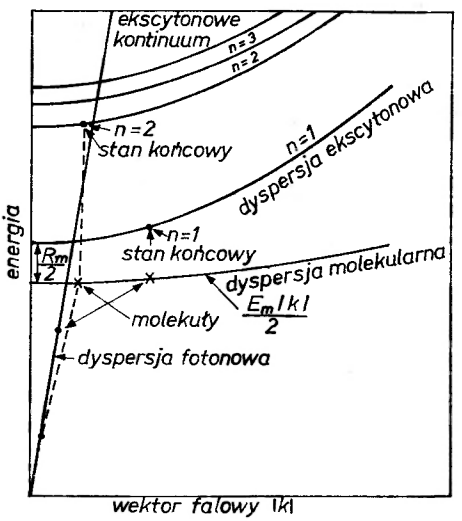
Biekscytony nie są kompleksami trwałymi. Po pierwsze, ze względu na małą energię wiązania, po drugie z powodu znacznej podatności na efekt Auger, polegający na tym, że energia anihilacji jednego ekscytonu zostaje przekazana drugiemu ekscytonowi, którego elektron idzie w głąb pasma przewodnictwa, a dziura w głąb pasma walencyjnego. Podatność na efekt Auger biekscytonu jest większa nawet niż ekscytonu związanego na neutralnym donorze, gdzie

Tablica I

	ε	$\frac{m_e}{m_h}$	m_e	m_h	E_{ex} meV	Energia dysocjacji biekscytonów	
						E_B meV	$E_B/2E_{ex}$
H_2	1	0,0005	1	1836	13604,9	4746,6 [a]	0,1745
CuBr		0,01 [b]	—	—	110 [c]	29 [b]	0,1320
CuCl	5	0,02 [d]	0,38 [d]	20 [d]	190 [d]	44 [b]	0,1158
						43 [e]	0,1132
Cu_2O	8,5	0,214 [f]	1,7 [f]	7,95	130 [f]	18,6 [g]	0,0715
Ge	16	0,665 [h]	0,33 [h]	0,50	4,26 [i]	0,8 [j]	0,0940
Si	11,4	0,75 [k]	0,39 [k]	0,52	8 [l]	2 [l]	0,1249
						7 [j]	0,4370
						0,6 [p]	0,075
Ps_2	1	1	1	1	6802.4	948 [m]	0,0698
						135 [n]	0,01

[a] W. Kołos, L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.*, **49**, 404 (1968); [b] Grun i in. [10], Shaklee i in. [9]; [c] S. Nikitine, S. Lewonczuk, J. Ringeissen, K. S. Song, *CR. Acad. Sci. Paris*, **262**, 1506 (1966); [d] J. Ringeissen, S. Nikitine, *J. Phys.*, **28**, C3-48 (1967); [e] T. Goto, H. Souma, M. Ueta, *J. Luminescence*, **1, 2**, 231 (1970); [f] B. P. Zakharchenya, *Thesis*, Leningrad 1966, A. F. Ioffe Phys.-Techn. Inst., Akademia Nauk ZSRR; [g] Gross i in. [11]; [h] C. Hilsum, A. C. Rose-Innes, *Semiconducting III-V Compounds*, London, Pergamon Press 1961; [i] S. A. Moskalenko, *Bose-Einstein Condensation of the Excitons and Biexcitons*, Kisbiniev, Mołdawska Akademia Nauk 1970; [j] Benoit à la Guillaume i in. [14]; [k] Sharma [3]; [l] Haynes 1966; [m] Sharma [4]; [n] Ore [2]; [p] Cuthberth [13].

tylko jeden elektron może przyjmować energię ekscytonu. Wobec tego czas życia biekscytonu ze względu na rekombinację promienistą jest tego samego rzędu, co ekscytonu, w Si $2{,}6 \cdot 10^{-6}$ sek, a całkowity czas życia biekscytonu jest tylko $59 \cdot 10^{-9}$ sek [13] (zob. rys. 5).



Rys. 5. Energia ekscytonu i połowa energii biekscytonu, jako funkcje wektora falowego k. Zaznaczone są poziomy $n = 1, 2, 3$ ekscytonu. Prosta wyobraża prawo dyspersji fotonu

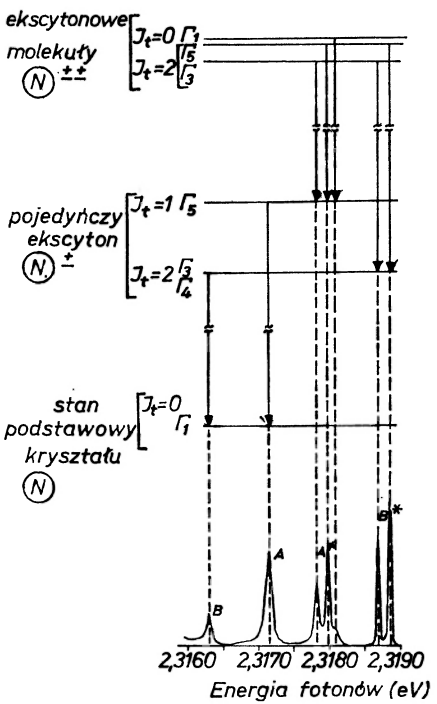
3. Biekscytony związane

W fosforku galu obserwuje się dobrze ekscytony i w szczególności ekscytony związane na domieszkach izoelektronowych. Zwłaszcza w GaP:N znane są dobrze linie pochodzące z anihilacji ekscytonu związanego na domieszce azotu [15].

Całkowity moment pędu elektronu $j = 1/2$ i dziury $j = 3/2$ dają dwa stany ekscytonu o wypadkowym momencie pędu $J_t = 1$ i $J_t = 2$. Przejścia do stanu podstawowego kryształu, $J_t = 0$, są możliwe z obu tych stanów, ponieważ drugi, sklasyfikowany w przybliżeniu jako $J_t = 2$, ma sporą domieszkę funkcji falowych o innych wartościach J_t.

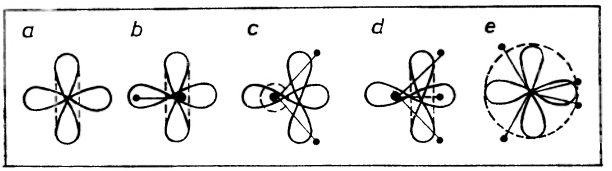
Powyżej linii widmowych rekombinacji ekscytonu związanego obserwuje się linie rekombinacji biekscytonu związanego. Stany jego charakteryzują się wartościami całkowitego momentu pędu $J_t = 0$ i $J_t = 1, 2$ i są rozszczepione przez pole krystaliczne. Schemat przejść promienistych dipolowych przedstawiony jest na rys. 6. Identyfikacja linii rekombinacji związanych ekscytonów i biekscytonów w GaP:N została przeprowadzona na podstawie efektu Zeemana.

Tak jak ekscyton jest analogiem atomu wodoru H, biekscyton molekuły wodoru H_2, biekscyton związany na domieszce nasuwa analogię z molekułą



Rys. 6. Schemat biekscytonu związanego na domieszce izoelektronowej w krysztale GaP:N. Stany $J_t = 0$ i $J_t = 2$ są rozszczepione przez kubiczne pole krystaliczne. Poniżej schemat poziomów pojedynczego ekscytonu związanego. Niżej stan podstawowy kryształu. Na samym dole schemat natężeń linii przejść dipolowych między poziomami ekscytonowym

wody H_2O. W molekule wody obliczona energia stanu podstawowego wynosi 75,8453 jedn. at., jonu H_2O^+ wynosi 75,4465 jedn. at. [16]. Oddalenie jednego protonu natomiast wymaga energii około 11 eV. Rys. 7 przedstawia schemat orbitali $2p$ atomu tlenu w molekule H_2O w szeregu orbitali $2p$ w Ne, HF, NH_3

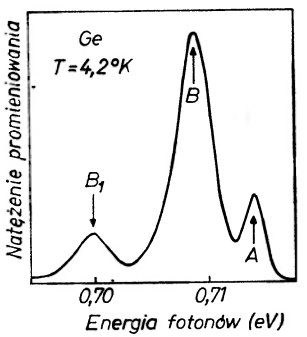


Rys. 7. Schemat rozkładu elektronów $2p$ w a) Ne, b) HF, c) H_2O, d) NH_3, e) CH_4 [17]

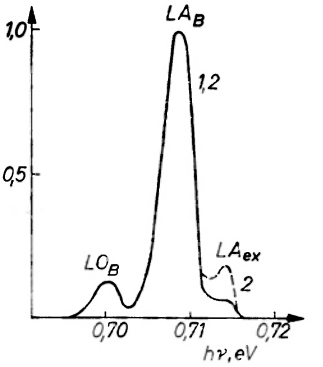
i CH_4 [17]. Trzeba jednak powiedzieć, że molekuła wody wiązana jest wprost siłami kulombowskimi, podczas gdy wiązanie na domieszce izoelektronowej pochodzi z krótkozasięgowych sił wynikających z niedopasowania atomu podstawionego N za atom macierzysty P, niedopasowania przede wszystkim co do rozmiarów geometrycznych.

4. Kinetyka biekscytonów

Przy anihilacji biekscytonu część energii wiązania może być oddana fononom (zob. rys. 8 i 9). Równanie typu prawa działania mas powinno zatem uwzględniać koncentrację ekscytonów n, biekscytonów n_b i fononów n_f. Koncentracja generowanych fononów niekoniecznie będzie równowagowa, może odpowiadać wyższej temperaturze niż temperatura sieci kryształu.



Rys. 8. Linie promieniowania rekombinacyjnego w Ge w helowej temperaturze. Linia A pochodzi z anihilacji ekscytonu z emisją fononu podłużnego akustycznego LA



Rys. 9. Linia promieniowania rekombinacyjnego w germanie w helowej temperaturze wzbudzanego dwoma impulsami laserowymi: LA — linia anihilacji z emisją fononu podłużnego akustycznego, LA_{ex} — z anihilacji ekscytonu swobodnego, LA_B — biekscytonu. LO_B — linia anihilacji biekscytonu z emisją fononu optycznego podłużnego

Przy annihilacji biekscytonu różnica energii wiązania biekscytonu E_b i fononu $\hbar\omega_f$

$$\Delta E = E_b - \hbar\omega_f \tag{4.1}$$

stanowi energię aktywacji ekscytonów. Prawo działania mas

$$n^2(n_f+1) = \text{const} \cdot n_b \cdot n_f \exp(-\Delta E/k_B T) \tag{4.2}$$

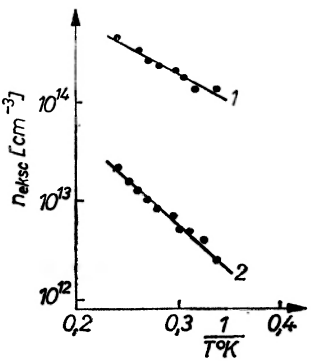
daje przy średnich koncentracjach ekscytonów, gdy n_f jest znikomo małe

$$n^2 = \text{const}_2 \cdot n_b \cdot \exp(-E_b/k_B T). \tag{4.3}$$

Przy większych koncentracjach ekscytonów, gdy $n_b \approx n_f \ll 1$,

$$n = \text{const}_1 \cdot n_b \cdot \exp(-\Delta E/2k_B T). \tag{4.4}$$

Asnin i in. [18, 19] obserwowali zależności koncentracji biekscytonów od temperatury w Ge. Przy średnich koncentracjach ekscytonów stwierdzili większe nachylenie prostej na rys. 10, przy wyższych koncentracjach — mniejsze nachylenie, zgodnie z powyżej przedstawionym rozumowaniem; wobec tego twierdzą, że linia rekombinacji w Ge przy 713 meV pochodzi z rekombinacji skośnego ekscytonu swobodnego, a linia przy 708,5 meV z rekombinacji biekscytonu.



Rys. 10. Logarytm obserwowanej [18] zależności koncentracji promieniujących ekscytonów n_{ex} od odwrotności temperatury T *1* — dla wzbudzonych koncentracji wysokich, $n > 3 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}, *2* — dla wzbudzonych koncentracji niskich, $n < 3 \cdot 10^{14}$ cm^{-3}

Zatem w przedziale koncentracji ekscytonów 10^{12}—10^{15} cm^{-3} biekscytony są obserwowalne w niskich temperaturach, w germanie i krzemie.

5. Krople elektronowo-dziurowe

Przy wyższych koncentracjach ekscytonów ich funkcje falowe nakładają się tak znacznie, że ekscytony ekranują się wzajemnie [1]. Gdy $n \gg a_{ex}^{-3}$, suma energii kinetycznych elektronów i dziur przypadająca na jedną parę

$$\frac{\hbar^2}{2\mu}(3\pi^2 n)^{2/3} = 2E_{ex}(na_{ex}^3)^{2/3} \tag{5.1}$$

jest większa od średniej energii potencjalnej oddziaływania

$$\frac{e^2}{\varepsilon}(3\pi^2 n)^{1/3} = 2E_{ex}(na_{ex}^3)^{1/3}. \tag{5.2}$$

Jeśli energia kinetyczna przewyższa energię potencjalną oddziaływania, nie mogą istnieć związane stany ekscytonu. Przy dużych koncentracjach ekranowanie oddziaływania kulombowskiego między elektronami i dziurami staje się dominujące. Promień Debeye'a tego ekranowania

$$r_D = (n^{1/3}\mu e^2/\hbar^2)^{-1/2} = a_{ex}(na_{ex}^3)^{-1/6} \tag{5.3}$$

staje się mniejszy od promienia orbity ekscytonu a_{ex}.

Przy małych koncentracjach ekscytony zachowują się jak gaz atomów wodoru, przy większych, jak gaz molekuł wodoru, przy jeszcze większych ekranowanie wzajemne prowadzi do przemiany fazowej w fazę skondensowaną, czyli ciecz. W cieczy cząstki utrzymują się na odległościach wzajemnych rzędu promienia orbity atomowej. Gaz ekscytonowy tworzy więc ciecz elektronowo-dziurową przy koncentracjach 10^{16}—10^{17} cm^{-3}, jeżeli temperatura jest dostatecznie niska, $k_B T \ll E_{ex}$.

Przejście w fazę ciekłą nie prowadzi dalej do przejścia w fazę krystaliczną, ponieważ masa dziury, jakkolwiek większa od masy elektronu, nie jest znacznie większa, a zatem amplituda drgań zerowych jest rzędu a_{ex}, czyli rzędu odległości międzyatomowych w fazie ciekłej. Faza krystaliczna topi się więc już przy tych zerowych drganiach.

Faza ciekła elektronów i dziur nie składa się z biekscytonów. Energia wiązania biekscytonu jest mała w porównaniu z E_{ex} i amplituda drgań zerowych jest rzędu odległości między molekułami. Molekuły wobec tego rozpadają się na ekscytony, a dalej na elektrony i dziury. Najbliższą analogią jest tu metal alkaliczny.

Jeśli przy danej temperaturze T koncentracja ekscytonów przekroczy krytyczną wartość n_T, zaczynają tworzyć się krople elektronowo-dziurowe o gęstości n_d. Równowagowa gęstość w fazie ciekłej określona jest siłami między składowymi cząsteczkami. Faza ciekła tworzy się w postaci ograniczonych kropli o objętości N/n_d wyznaczonej przez całkowitą liczbę cząsteczek N. Przy średnich koncentracjach n gazu ekscytonowego spełniających warunek $n_T < n < n_d$ tworzą się krople o gęstości n_d, czyli tworzy się szereg granic między fazą gazową i ciekłą [1, 20, 21]. W Ge w temperaturze 4,2°K linia 713,5 meV pochodzi z anihilacji ekscytonu swobodnego z emisją podłużnego fononu akustycznego. Linia 708,5 meV przy dużych koncentracjach ekscytonów odpowiada rekombinacji kropli elektronowo-dziurowej z emisją podłużnego fononu akustycznego. Energia wiązania ekscytonu w Ge oceniana jest na 3 meV, promień jego orbity $a_{ex} = 140$ Å. Energia wiązania elektronów i dziur w kropli może być więc oceniona jako $E_{exc} - E_d + E_{ex} = 713{,}5 - 708{,}5 + 3 = 8$ meV.

6. Doświadczenia nad kroplami elektronowo-dziurowymi

6.1. Ekscytony w germanie mają elektrony pochodzące z równoważnych minimów pasma przewodnictwa w punktach $\boldsymbol{Lok} = (111)\pi/a$ na granicy strefy Brillouina.

Energia elektronów i dziur w kropli jest sumą energii kinetycznej i potencjalnej kulombowskiej prostej i wymiany:

$$E(n) = n[E_{\text{kin}}(n) + E_{\text{pot}}(n)], \tag{6.1}$$

$$E_{\text{kin}}(n) = \frac{3}{5}\frac{\hbar^2}{2m_0}\beta(3\pi^2 n)^{2/3}, \tag{6.2}$$

$$E_{\text{pot}}(n) = -\frac{\alpha}{\varepsilon}e^2 n^{1/3}. \tag{6.3}$$

Tu

$$\beta = m_0\left(\frac{1}{m_h} + \frac{1}{m_e \nu^{2/3}}\right)$$

zaś ν jest liczbą minimów równoważnych w pasmie przewodnictwa, równą 4 dla germanu niezdeformowanego. α jest parametrem fenomenologicznym, który oddaje nieznajomość energii korelacji i ma także zdawać sprawę z energii wymiany. Ocenia się jego wartość jako $\alpha = 2{,}5$ [22].

Równowagowa gęstość elektronów i dziur n_0 może być wyznaczona z warunku minimum energii

$$\partial E/\partial n\,(n = n_0) = 0,$$

co daje

$$\frac{E(n_0)}{n_0} = -\frac{16}{15\pi^2}\left(\frac{\pi}{3}\right)^{2/3}\frac{\alpha^2}{\beta}\frac{e^4 m_0}{2\hbar^2\varepsilon^2}. \tag{6.4}$$

6.2. Przy ciśnieniu jednoosiowym, zwłaszcza w kierunku (111), jedno minimum pasma przewodnictwa przesuwa się w dół, pozostałe nie zmieniają się. Zmienia to gęstość stanów dla elektronów. Energia Fermiego elektronów może być wyrażona

$$E_{\text{Fe}} = \frac{5}{3}\frac{m_0}{m_e}\frac{4E_{\text{ex}}}{A\nu^{2/3}}. \tag{6.5}$$

Parametr A zależy od kierunku deformacji, jeśli dla deformacji zerowej $A = A_0$, to dla ciśnienia wzdłuż osi (111), (110) i (100) będzie

$$A_{111} : A_{110} : A_{100} : A_0 = 1{,}6 : 1{,}3 : 1{,}3 : 1 \tag{6.6}$$

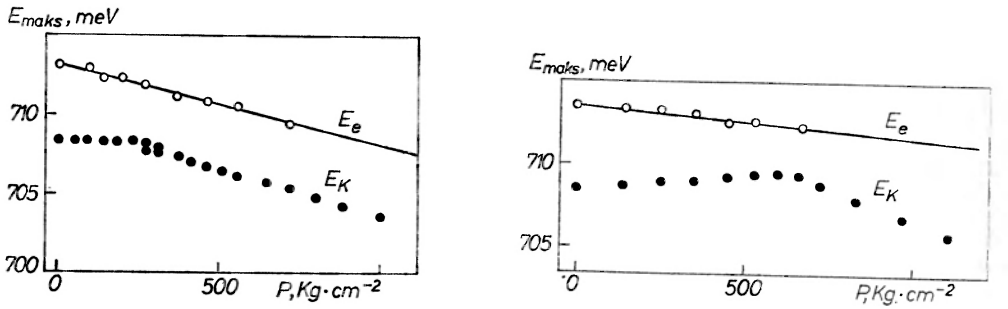
i odpowiadające tym deformacjom energie wiązania

$$E_{111} : E_{110} : E_{100} : E_0 = 0{,}6 : 0{,}7 : 0{,}7 : 1. \tag{6.7}$$

Doświadczalnie obserwowano [22] energie w meV

$$E_{111} = 5{,}5, \quad E_{110} = 6{,}5, \quad E_{100} = 6, \quad E_0 = 8. \tag{6.8}$$

Ciśnienie, przy którym wszystkie elektrony przejdą do jednego minimum, czyli ciśnienie krytyczne, jest najniższe dla deformacji wzdłuż osi (111) i wynosi w Ge, w $T = 1{,}7\,°\mathrm{K}$, 600 $\mathrm{kg\,cm^{-2}}$. Rysunek 11 pokazuje położenie linii anihilacji ekscytonu swobodnego w Ge i kropli elektronowo-dziurowej pod ciśnieniem jednoosiowym w kierunkach (110) i (100).



Rys. 11. Położenie maksimów linii anihilacji ekscytonu swobodnego w Ge (linia ciągła) i kropli elektronowo-dziurowej (kropki) pod ciśnieniem jednoosiowym w kierunku a) (110) b) (100)

6.3. Przy deformacji niejednorodnej ε_{ij} kryształu zmienia się przerwa wzbroniona [1]:

$$E_g(\varepsilon_{ij}) = E_g(0) + \varepsilon_{ij}\partial\varepsilon_g/\partial\varepsilon_{ij} = E_g(0) + D_{ij}\varepsilon_{ij}\,, \tag{6.9}$$

D_{ij} jest sumarycznym potencjałem deformacyjnym elektronu i dziury. Na kroplę o objętości V działa siła

$$F = Vn_d D_{ij}\,\mathrm{grad}\,\varepsilon_{ij}\,. \tag{6.10}$$

Kropla zostaje wciągnięta w obszar największej deformacji, gdzie nie może rosnąć. Natężenie promieniowania rekombinacyjnego zmniejsza się nawet o 2 rzędy wielkości [21, 22].

6.4. W polu magnetycznym poziomy energetyczne elektronów i dziur w kropli skupiają się w poziomy Landaua. Linia widmowa promieniowania rekombinacyjnego przesuwa się ze wzrastającym polem w kierunku większych energii i przy 70 kG zaczyna pojawiać się rozszczepienie odpowiadające rozszczepieniu pasma walencyjnego na podpoziomy z $j = 3/2$ i $j = 1/2$ [23].

W niejednorodnym polu magnetycznym energia kropli zmienia się:

$$E(H) = \tfrac{3}{16}\,Vn_d(\mu_1 H)^2/\mu_F\,. \tag{6.11}$$

Na kroplę działa siła

$$F = \tfrac{3}{16}\,Vn_d\mu_1^2\,\mathrm{grad}\,H^2/\mu_F\,, \tag{6.12}$$

gdzie $\mu_1 = \dfrac{e\hbar}{\mu c}$, oraz μ_F jest poziomem Fermiego gazu elektronowego.

6.5. Promieniowanie podczerwone jest pochłaniane przez krople elektronowo-

dziurowe. Przekrój czynny na pochłanianie promieniowania o częstości ω przez kroplę o promieniu R

$$\sigma(\omega) = 12\pi \sqrt{\varepsilon} \frac{R^3}{c} \frac{\omega^2}{\omega_0^2} \frac{\gamma}{(3\omega^2/\omega_0^2 - 1)^2 + \gamma^2\omega^2/\omega_0^4} \tag{6.13}$$

jest największy dla $\omega^2 = \omega_0^2/3$, gdzie $\omega_0^2 = 4\pi e^2 n_d/\varepsilon\mu$. Odpowiada to rezonansowi z częstością plazmową elektronowo-dziurową [1].

6.6. Benoit à la Guillaume [24] wzbudzał ekscytony wiązką laserową o małym przekroju i obserwował rekombinację promienistą kropli w punktach próbki różnych od punktu wzbudzenia. Stwierdził, że kropla elektronowo-dziurowa w gazie o koncentracji ekscytonów $n = 10^{15}$ cm^{-3} ma gęstość $n_d = 2{,}5 \cdot 10^{17}$ cm^{-3} i promień około 1 μm. Jedna kropla zawiera więc 10^6 par elektron-dziura. Kropla tworzy się w czasie $t_f = 0{,}03$ μsek. Żyje około $t = 40$ μsek. W tym czasie ruchem dyfuzyjnym przebywa drogę x do 0,08 mm. Obserwuje się zależność

$$x^2 = t \cdot \text{const}, \tag{6.15}$$

czyli ruch jest ruchem dyfuzyjnym, ruchem Browna, typowym dla cząstek koloidalnych. Współdziałanie z fononami elektronów i dziur w kropli jest mało efektywne ze względu na to, że cząsteczki w kropli zajmują kulę Fermiego i stany sąsiadujące ze stanem równowagi są w takiej kuli zajęte [25]. Dlatego też współczynnik dyfuzji D kropli jest duży, przy temperaturze 4°K wynosi [24] $D = 150$ cm^2/sek.

Wydaje się, że przedziały koncentracji, przy jakich istnieją ekscytony swobodne, ocenić można w Ge w temperaturach helowych na mniej niż 10^{12} cm^{-3}. Biekscytony można obserwować do 10^{15} cm^{-3}. Przy wyższych koncentracjach tworzą się krople elektronowo-dziurowe, których rekombinacja promienista dominuje zjawiska elektrooptyczne w najniższych temperaturach.

Literatura

[1] L. V. Keldysz, *Kolektywne własności ekscytonów w półprzewodnikach*, Ekscytony, Akademia Nauk ZSRR, wyd. Nauka, Moskwa 1971.
[2] A. Ore, *Phys. Rev.*, **71**, 913 (1947).
[3] R. R. Sharma, *Phys. Rev.*, **170**, 770 (1968).
[4] R. R. Sharma, *Phys. Rev.*, **171**, 36 (1968).
[5] R. K. Wehner, *Solid State Commun.*, **7**, 457 (1969).
[6] J. Adamowski, S. Bednarek, M. Suffczyński, *Solid State Commun.*, **9**, 2037 (1971); *Phil. Mag.* (1972).
[7] O. Akimoto, E. Hanamura, *Solid State Commun.*, **10**, 253 (1972).
[8] A. Bivas, R. Levy, S. Nikitine, J. B. Grun, *J. Phys.* (France), **31**, 227 (1970).
[9] K. L. Shaklee, R. F. Lahany, R. E. Nahory, *Phys. Rev. Letters*, **26**, 888 (1971).
[10] J. B. Grun, S. Nikitine, A. Bivas, R. Levy, *J. Luminescence*, **1**, 2, 241 (1970).
[11] E. F. Gross, F. I. Kreingold, *Pisma Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **12**, 98 (1970); O. I. Lwow, P. P. Pawiński, *Pisma Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **14**, 263 (1971).
[12] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 860 (1966).

[13] J. D. Cuthberth, *Phys. Rev.*, **B1**, 1552 (1970).
[14] C. Benoit à la Guillaume, F. Salvan, M. Voos, *J. Luminescence*, **1**, 2, 315 (1970).
[15] J. L. Merz, R. A. Faulkner, P. J. Dean, *Phys. Rev.*, **188**, 1228 (1969).
[16] M. Krauss, *J. Res. Nat. Bur. Standards*, **A68**, 635 (1964).
[17] A. W. Potts, W. C. Price, *Proc. Roy. Soc.*, **A326**, 181 (1972); A. W. Potts, H. J. Lempka, D. G. Streets, W. C. Price, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A268**, 59 (1970); W. C. Price, *Physics Bulletin*, The Institute of Physics, London, **23**, 87 (1972).
[18] V. M. Asnin, A. A. Rogaczew, N. I. Sablina, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow*, **5**, 802 (1971).
[19] V. M. Asnin, B. W. Zubow, T. M. Murina, A. M. Prokhorow, A. A. Rogaczew, N. I. Sablina, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **62**, 737 (1972).
[20] J. E. Pokrowski, K. I. Swistunowa, *Pisma Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **9**, 435 (1969); J. E. Pokrowski, K. I. Swistunowa, *Fiz. Techn. Poluprowodnikow*, **4**, 491 (1970).
[21] L. V. Keldysz, *Uspiechi Fiz. Nauk*, **100**, 514 (1970).
[22] V. S. Bagaew, T. I. Galkina, O. V. Gogolin, *Kolektywne własności ekscytonów w Ge*, Ekscytony, Akademia Nauk ZSRR, wyd. Nauka, Moskwa 1971.
[23] V. S. Bagaew, T. I. Galkina, O. V. Gogolin, *Proc. Tenth Internat. Conf. Physics of Semiconductors*, Boston 1970, str. 500.
[24] C. Benoit à la Guillaume, M. Voos, F. Salvan, *Phys. Rev. Letters*, **27**, 1214 (1971).
[25] V. S. Bagaew, T. I. Galkina, O. V. Gogolin, L. V. Keldysz, *Pisma Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **10**, 309 (1969).

Witold Giriat
Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Półprzewodniki z małą przerwą energetyczną Związki półprzewodnikowe IV-VI i V-V

A Small Energy Gap Semiconductors: Semiconductors IV—VI and V—V Group

Abstract: The paper gives a short review of the band structure of lead and tin chalcogenides. Some experiments concerned with the band structure of these semiconductors are presented. The band structure of Sb_xBi_{1-x} is also discussed. On the base of mixed crystals of lead-tin chalcogenides and Sb_xBi_{1-x} it is possible to obtain semiconductors with very narrow energy gap. This marrow energy gap can be changed by using proper composition of mixed crystals

1. Wstęp

Ogromny rozwój fizyki półprzewodników, który obserwujemy w ostatnim dwudziestoleciu, doprowadził do powstania szeregu wyspecjalizowanych dziedzin. Jedną z takich wyspecjalizowanych dziedzin fizyki półprzewodników, są własności materiałów z małą i do tego regulowaną przerwą energetyczną. Własności fizyczne tych półprzewodników wykazują pewne wspólne cechy charakterystyczne dla półprzewodników, istnieje jednak cała gama zjawisk fizycznych, które są specyficzne tylko dla tych materiałów. Niektóre z parametrów tych związków mają ekstremalne wartości (bardzo mała masa efektywna, duża ruchliwość nośników, anormalne wartości stałej dielektrycznej itp.), które czynią, że ich własności są nietypowe, a stąd wynikają także pewne unikalne zastosowania. Do półprzewodników o małej przerwie energetycznej na ogół zalicza się te, dla których $|E_0| < 0{,}3$ eV, przy czym w wielu przypadkach najbardziej interesujące własności występują, gdy E_0 jest bliskie zera, a koncentracja nośników prądu jest mała.

W chwili obecnej znane są liczne materiały, które można zaliczyć do półprzewodników z małą i regulowaną przerwą. Bardziej znane są mieszane kryształy na bazie związków rtęci, których typowym przykładem jest $Cd_xHg_{1-x}Te$ [1]. W tym przypadku mamy do czynienia ze związkami, gdzie

jeden ze składników ma ujemną przerwę energetyczną, a drugi ma dużą dodatnią przerwę. Przerwa energetyczna zmienia się w sposób ciągły wraz ze zmianą składu. Obecnie są znane dwa inne przypadki, które pozwalają otrzymać półprzewodniki z dowolnie małą i regulowaną przerwą.

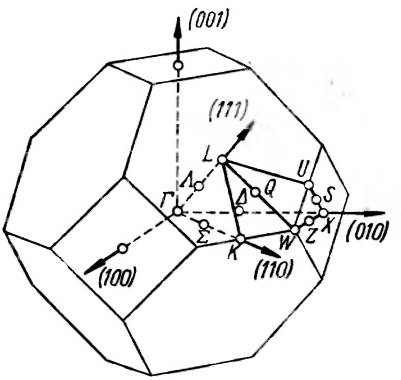
W jednym z tych przypadków mamy do czynienia z mieszanymi kryształami pomiędzy półprzewodnikami, z których oba mają dodatnie przerwy energetyczne. Dzięki występującej różnej symetrii pasm przewodnictwa i walencyjnego można otrzymać ciągłą zmianę przerwy, do zerowej włącznie. Materiałami tymi są mieszane kryształy chalkogenidków ołowiu i cyny. Półprzewodniki o małej i regulowanej przerwie energetycznej można także otrzymać na bazie mieszanych kryształów półmetali.

Tematem niniejszego referatu jest przedstawienie podstawowych własności tych dwu ostatnich grup kryształów mieszanych oraz krótkie omówienie możliwości ich zastosowania.

2. Chalkogenidki ołowiu i cyny (IV-VI)

Związki ołowiu z tellurem i selenem (PbTe i PbSe) krystalizują w strukturze kubicznej scentrowanej powierzchniowo (struktura NaCl) i posiadają środek inwersji. Ta własność symetrii przestrzennej w połączeniu z własnościami symetrii hamiltonianu sprawia, że wszystkie poziomy energetyczne są dwukrotnie zdegenerowane. Struktura pasmowa związków ołowiu stanowiła przedmiot wielu prac doświadczalnych [2].

Kształt powierzchni Fermiego w PbTe został określony z pomiarów efektu de Haas — van Alphena [3], Shubnikowa — de Haasa [4] i rezonansu cyklotronowego [5], a czynnik Landego g dla pasma przewodnictwa wyznaczono z rozpraszania ramanowskiego [6]. Informacje o strukturze energetycznej tego związku otrzymano również z pomiarów absorpcji w polu magnetycznym [7], odbicia [8] i magneto-emisji złącz n-p [9]. Parametry pasmowe PbSe wyznaczono w oparciu o badania oscylacji oporu w polu magnetycznym [10] i magnetoplazmowej absorpcji cyklotronowej [11].



Rys. 1. Pierwsza strefa Brillouina dla chalkogenidków ołowiu

Z otrzymanych w tych pracach rezultatów wynika, że ekstremum pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego w związkach ołowiu występuje w punkcie L strefy Brillouina. Strefa Brillouina dla tych materiałów przedstawiona jest na rys. 1. PbTe posiada przerwę energetyczną 0,19 i 0,32 eV odpowiednio w 4,2 i 295°K, a w PbSe $E_0 = 0{,}15$ eV i 0,29 eV w tych samych temperaturach. Pasma przewodnictwa i walencyjne w punkcie L, będąc prawie zwierciadlanym odbiciem, są silnie nieparaboliczne [10] i przypuszczalnie nieelipsoidalne [12]. Masy efektywne elektronów jak i dziur są małe, a obserwowane ruchliwości nośników zarówno dla kryształów n i p-typu — duże. Ponieważ minimum przerwy wzbronionej znajduje się poza punktem Γ, mamy do czynienia z anizotropią mas efektywnych, przy czym anizotropia ta jest znacznie mniejsza w PbSe niż w PbTe. Z symetrii wynika, że powierzchnie stałej energii dla elektronów są złożone z czterech równoważnych wydłużonych wzdłuż kierunku ⟨111⟩ elipsoid obrotowych. Związki ołowiu charakteryzują się znaczną jonowością ($\varepsilon_\infty/\varepsilon_0 \ll 1$), która stanowi 90% wkładu do statycznej stałej dielektrycznej. Stałe dielektryczne w PbSe i PbTe są o rząd większe niż stałe dielektryczne dla klasycznych półprzewodników ($\varepsilon_0 \sim 400$ dla PbTe [13]). Fakt ten w konsekwencji powoduje anormalnie dużą wartość pierwszych orbit borowskich dla domieszek, tak że obecność domieszek wprowadza się przez kontinuum stanów w przerwie wzbronionej. Przyjmuje się, że duże wartości stałych dielektrycznych w rozważanych związkach są odpowiedzialne za wysokie ruchliwości obserwowane w tych materiałach (rzędu 10^6 cm²/Vs).

Obecność ciężkiego atomu w komórce elementarnej powoduje znaczne poprawki relatywistyczne w hamiltonianie. W szczególności poprawki te są duże dla poziomu L_3^+ o symetrii s, związanego z jonem ołowiu, powodując jego obniżenie. W rezultacie w związkach ołowiu pasmo przewodnictwa ma symetrię L_3^+, a pasmo podstawowe L_6^+. Na położenie poziomów L_6^- i L_6^+ ma wpływ przyłożone ciśnienie hydrostatyczne. W przypadku, gdy poziom L_6^+ położono poniżej poziomu przewodnictwa L^+, zastosowanie ciśnienia powoduje zmniejszenie przerwy wzbronionej. Z pomiarów ciśnieniowej zależności E_0 w PbTe wyznaczono $\left(\frac{dE_0}{dp}\right)_T = (-7{,}4 \pm 0{,}2) \times 10^{-6}$ eV/bar w temperaturze pokojowej [14], a w PbSe odpowiedni współczynnik ma wartość $\sim 9 \times 10^{-6}$ eV/bar w 77°K [15, 16].

Pomiary przy atmosferycznym ciśnieniu pokazały [14, 17], że przerwa energetyczna w PbTe wzrasta liniowo z temperaturą w obszarze 80-350°K, a w wyższych temperaturach zależność $E_0(T)$ dąży do stałej wartości. Wielkość współczynnika temperaturowego (w liniowej części) leży pomiędzy $(4{,}1\text{-}4{,}5) \times 10^{-4}$ eV/°K. Dodatni znak tego współczynnika, znaleziony również w PbSe, jest anomalny w tym sensie, że większość zwykłych półprzewodników posiada ujemny współczynnik temperaturowy. Ostatnie prace, wyjaśniające ten fakt, opierały się na teorii Brooksa i Yu [18] i teorii pseudopotencjału. Pokazały one, że dodatnie przesunięcie krańców pasm ze wzrostem temperatury jest konsekwencją uporządkowania pasm w punkcie L.

Znacznie mniej informacji mamy o związkach cyny: SnTe i SnSe. SnTe krystalizuje, tak jak i PbTe, w strukturze chlorku sodu, a przerwa energetyczna wynosi 0,3 eV w 4,2° K oraz 0,18 eV w temperaturze pokojowej. Zależność E_0 od temperatury została wyznaczona z pomiarów efektu tunelowego [19]. Obserwowane malenie przerwy energetycznej ze wzrostem temperatury, odwrotnie niż w PbTe, stanowiło jeden z argumentów za odwróconym modelem struktury pasmowej w tym związku. Kształt powierzchni Fermiego w SnTe określony został z pomiarów efektu Shubnikowa — de Haasa [20]. Powierzchnie stałej energii są zbliżone do przypadku PbTe, z tym że w SnTe obserwuje się wielokrotne maksima. Pasmu przewodnictwa w tellurku cyny przypisuje się symetrię L_6^+, a pasmu walencyjnemu L_6^- [21]. Obliczenia teoretyczne dla tego związku [22] również potwierdzają odwrotne uporządkowanie pasm w SnTe w stosunku do PbTe. Rachunki przeprowadzone w pracach [23] i [24] wskazują jednak na to, że ekstrema pasma walencyjnego i przewodnictwa w SnTe nie znajdują się dokładnie w punkcie L, ale są nieznacznie przesunięte w kierunkach ⟨111⟩. Związek ten charakteryzuje się, podobnie jak związki ołowiu, dużą stałą dielektryczną ($\varepsilon_0 \sim 1200$) [25].

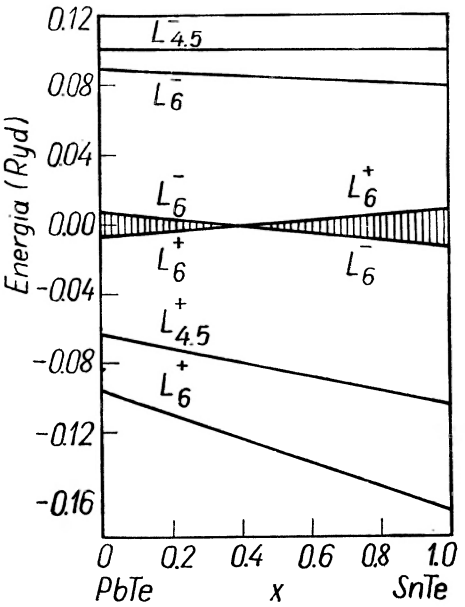
3. Własności kryształów mieszanych $Sn_xPb_{1-x}Te$ i $Sn_yPb_{1-y}Se$

PbTe tworzy z SnTe kryształy mieszane $Sn_xPb_{1-x}Te$ dla dowolnego stosunku molekularnego. Wszystkie te kryształy mieszane krystalizują w strukturze NaCl. Wraz ze wzrostem zawartości SnTe (wzrostem x) przerwa energetyczna w $Sn_xPb_{1-x}Te$ maleje. Przy pewnej zawartości SnTe ($x = x_0$) osiąga wartość minimalną. W punkcie tym następuje przecięcie się pasm przewodnictwa i walencyjnego ($E_0 = 0$) i wymiana ich ról. Dalsze zwiększenie zawartości SnTe prowadzi do utworzenia na nowo przerwy energetycznej, której wartość wzrasta wraz ze wzrostem zawartości SnTe. Tak więc dla $x < x_0$ pasmo przewodnictwa ma symetrię L_6^-, a pasmo walencyjne symetrię L_6^+, zaś dla $x > x_0$ pasmo przewodnictwa ma symetrię L_6^+, a pasmo walencyjne L_6^-.

SnSe, w odróżnieniu od SnTe, krystalizuje w strukturze romboedrycznej. Kryształy mieszane $Sn_yPb_{1-y}Se$ o strukturze NaCl otrzymuje się tylko dla $y < 0{,}43$ [26], i tylko ten obszar będzie tematem naszego zainteresowania. W przypadku kryształów mieszanych $Sn_yPb_{1-y}Se$ zależność przerwy energetycznej od składu jest identyczna jak dla $Sn_xPb_{1-x}Te$ oraz występuje taka sama symetria pasm przewodnictwa i walencyjnego. Na rys. 2 przedstawiono rozmieszczenie poziomów energetycznych dla układu kryształów mieszanych $Sn_xPb_{1-x}Te$.

Kryształy mieszane $Sn_xPb_{1-x}Te$ i $Sn_yPb_{1-y}Se$ są półprzewodnikami o prostej przerwie energetycznej po obu stronach punktu inwersji pasm (punktu, w którym $E_0 = 0$). Przedstawiony model zmian przerwy wzbronionej ze składem w mieszanych kryształach związków ołowiu i cyny, zaproponowany w pracy [21], jest obecnie potwierdzony przez szereg eksperymentów. Należą do nich pomiary

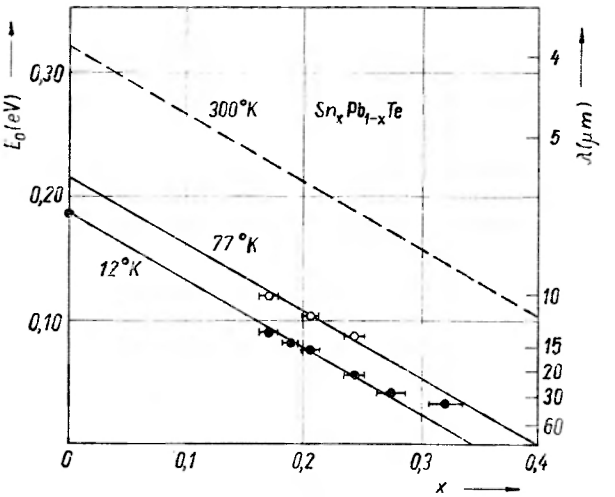
krawędzi absorpcji w różnych temperaturach w funkcji składu dla $Pb_{1-y}Sn_ySe$ [26], pomiary wpływu ciśnienia na ruchliwość [27], temperaturowej zależności emisji laserowej w tych związkach [28], jak również pomiary emisji złącz *n-p* dla różnych składów [28] i natężeń pola magnetycznego [29]. W $Pb_{1-x}Sn_xTe$ inwersja pasm została również potwierdzona przez pomiary przewodnictwa elektrycznego w funkcji temperatury dla kilku składów bliskich punktowi



Rys. 2. Rozmieszczenie poziomów energetycznych dla $Sn_xPb_{1-x}Te$

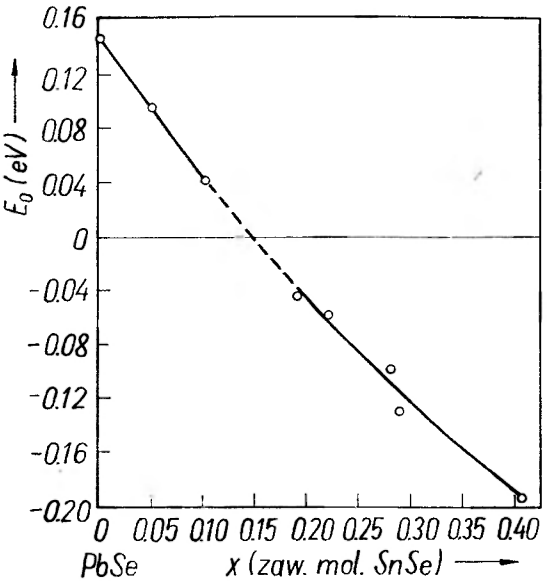
inwersji [30]. W pracy [21], w której po raz pierwszy zaproponowano model odwrócenia pasm w kryształach mieszanych PbSe–SnSe, zmiany przerwy wzbronionej ze składem argumentowano jakościowo różnicami w efektach relatywistycznych dla atomów Sn i Pb. Ostatnio ukazała się praca [31], która zawiera ścisłe obliczenia struktury pasmowej mieszanych kryształów przy użyciu metody $\boldsymbol{k \cdot p}$ z uwzględnieniem zarówno energii stanów atomowych dla ołowiu i cyny, jak i zmiany stałej sieci pomiędzy wyjściowymi związkami oraz pełnej symetrii funkcji falowych. Dyskutowany jest kształt pasm energetycznych, masy efektywne i czynnik Landego w funkcji składu.

Na rys. 3 pokazana jest zależność E_0 od składu dla układu $Pb_{1-x}Sn_xTe$, określona z pomiarów emisji złącz *n-p* mierzonej w 12 i 77°K. Jak widać, punkty eksperymentalne są naniesione aż do $x = 0{,}315$, co stanowi argument za tym, że w $Pb_{1-x}Sn_xTe$ w zakresie x od 0 do 0,315 występuje prosta przerwa. Zmiana E_0 w funkcji składu dla układu $Pb_{1-y}Sn_ySe$ w obszarze koncentracji y, w którym mamy związki ze strukturą kubiczną ($0 \leqslant y \leqslant 0{,}4$), powinna być podobna do znalezionej zależności dla $Pb_{1-x}Sn_xTe$. Rys. 4 przedstawia taką

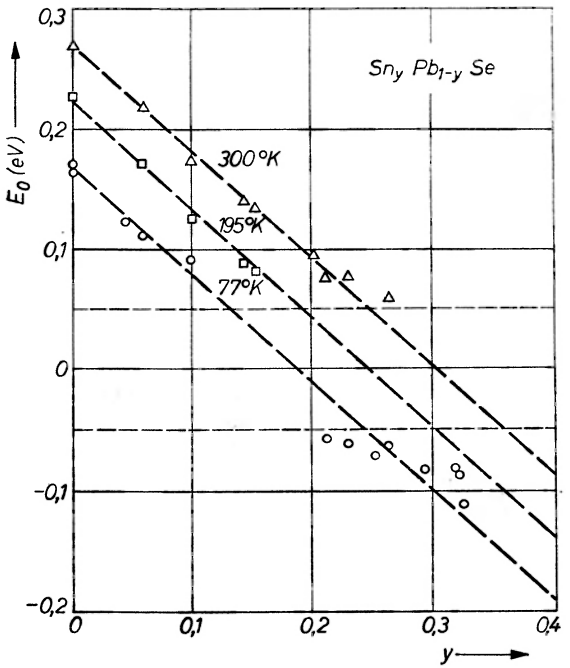


Rys. 3. Zależność przerwy energetycznej od składu dla Sn_xPb_{1-x} Te

zależność wyznaczoną z pomiarów emisji diod wykonanych na kryształach $Pb_{1-y}Sn_ySe$ w 12°K [32]. Obserwowana emisja laserowa w zakresie 8-31,2 μ jest silnym argumentem za tym, że przerwa energetyczna jest prosta dla wszystkich związków mieszanych $Pb_{1-y}Sn_ySe$ ze strukturą kubiczną [33]. Na rys. 5 jest przedstawiona zależność E_0 od składu dla $Sn_yPb_{1-y}Se$ dla różnych temperatur.



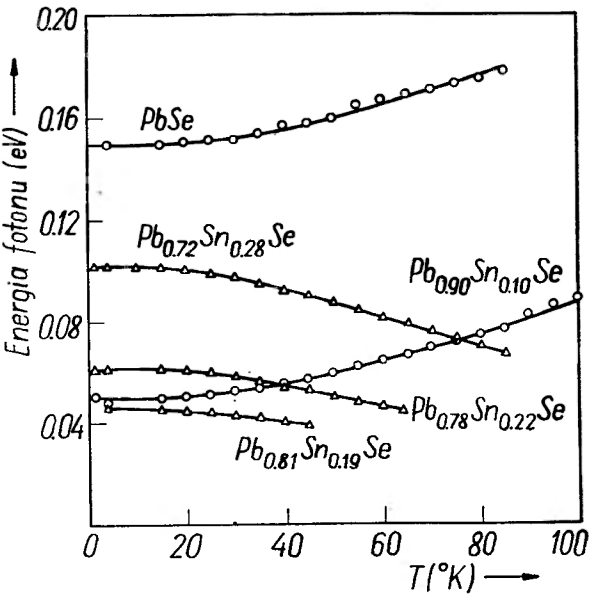
Rys. 4. Zależność przerwy energetycznej od składu dla Sn_yPb_{1-y} Se w temperaturze 12°K Przerwa energetyczna jest określona jako odległość od L_6^+ do L_6^-, a więc dla $y > y_0$ E_0 ma ujemne wartości (gdzie y_0 jest wartością, przy której następuje inwersja pasm)



Rys. 5. Zależność przerwy energetycznej od składu dla $Sn_yPb_{1-y}Se$ dla 77, 195 i 300°K

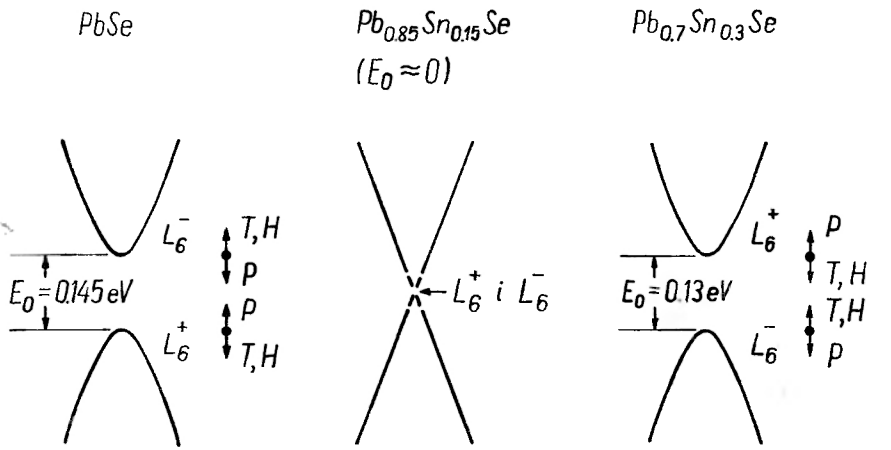
Zależność temperaturowa emisji złącz n-p dla różnych składów y ($y = 0$; 0,10; 0,19; 0,22; 0,28) przedstawiona jest na rys. 6 [32]. Dla $y = 0$ i $y = 0{,}10$ (związki bliskie PbSe) współczynnik temperaturowy jest mały w niskich temperaturach, a powyżej 30°K jest dodatni i równy $\sim 5 \times 10^{-4}$ eV/k. Dla składów, gdzie występuje odwrócona kolejność pasm ($y = 0{,}19$; 0,22; 0,28), E_0 maleje ze wzrostem temperatury. Zmiana w znaku współczynnika temperaturowego przerwy wzbronionej ze wzrostem zawartości SnSe w PbSe od $y = 0{,}10$ do $y = 0{,}19$ wynika z modelu inwersji pasm [21].

Na rys. 7 pokazany jest schematyczny diagram struktury energetycznej w 12°K dla PbSe, składu $Pb_{1-y}Sn_ySe$, gdzie następuje przecięcie stanów L_6^+ i L_6^-, oraz dla jednego ze składów z odwrotną strukturą ($Pb_{0,7}\ Sn_{0,3}\ Se$). Strzałki umieszczone na rysunku dają kierunki przesunięcia krańców pasm ze wzrostem temperatury T, ciśnienia P i pola magnetycznego H. Zarówno eksperyment, jak i obliczenia teoretyczne wskazują na to, że współczynniki zmian przerwy wzbronionej z T, P i H zmieniają znak, gdy zachodzi inwersja poziomów L_6^- i L_6^+ w związkach mieszanych PbTe–SnTe i PbSe–SnSe. Szczególnie interesujące i ciekawe w zastosowaniu jest zjawisko zależności emisji diod laserowych wykonanych z kryształów mieszanych związków ołowiu i cyny od natężenia pola magnetycznego i ciśnienia, któremu poświęcimy trochę więcej uwagi. Zależność emisji laserowej od pola magnetycznego badana była dla $Pb_{1-x}Sn_xTe$ z małą zawartością SnTe [34] i dla $Pb_{1-y}Sn_yTe$ w obszarze składów $0 \leqslant y \leqslant 0{,}28$ [29]. Ta ostatnia praca jest szczególnie interesująca ze względu



Rys. 6. Zależność przerwy energetycznej od temperatury dla $Sn_yPb_{1-y}Se$ dla kilku wartości y

na to, że pomiary były wykonane na kryształach po obu stronach punktu inwersji pasm. Dla złącz *n-p* bliskich PbSe stwierdzono, że E_0 wzrasta, gdy natężenie pola H zwiększa się. Równocześnie energia najniższej linii w emisji malała ze wzrostem natężenia pola magnetycznego w składach z $y \geqslant 0{,}19$. Zjawisko to obserwowano po raz pierwszy w półprzewodnikach. Dla złącz *n-p* z $y < 0{,}15$ niskoenergetyczna linia emisji przesuwała się w górę energii ze wzrostem H ze współczynnikiem $\sim 10^{-7}$ eV/G. Dla $y > 0{,}15$ współczynnik ten był ujemny, o zbliżonej wartości bezwzględnej.



Rys. 7. Schematyczne przedstawienie wpływu temperatury, pola magnetycznego i ciśnienia na położenie L_6^+ i L_6^- w $Sn_yPb_{1-y}Se$

Obserwowane doświadczalnie zmniejszanie E_0 ze wzrostem natężenia pola magnetycznego jest wytłumaczalne w oparciu o model inwersji pasm w $Pb_{1-y}Sn_ySe$ i teorię magnetycznych poziomów energetycznych, zaproponowaną przez Baraffa [35]. Uwzględniając oddziaływanie dalszych pasm w drugim rzędzie rachunku zaburzeń Baraff znalazł, że dla niewielkich pól magnetycznych zmiana w masie efektywnej i czynniku Landego g dla poziomów Landaua z $n = 0$ i spinem $s = -1$ jest taka, że:

$$E_6^- = E_0 + AH; \quad E_6^+ = BH,$$

gdzie E_6^- i E_6^+ odnoszą się odpowiednio do pasma przewodnictwa i walencyjnego dla $y < 0{,}15$. Stąd:

$$E_0(H) = E_0(H = 0) + (A - B)H; \quad y < 0{,}15.$$

Te same zależności dla $Pb_{1-y}Sn_ySe$ z $y > 0{,}15$, uwzględniając inwersję pasm, mają formę:

$$E_0^+ = E_0 + BH; \quad E_6^- = AH$$

i

$$E_0(H) = E_0(H = 0) - (A - B)H; \quad y > 0{,}15.$$

Wyniki doświadczalne są doskonale zgodne z tym teoretycznym wyrażeniem. Obserwowane ujemne przesunięcie niskoenergetycznego widma emisji w stopach z $y > 0{,}15$ ze wzrostem pola magnetycznego jest dodatkowym argumentem na rzecz modelu inwersji pasm w stopach $Pb_ySn_{1-y}Se$.

Jak wspomniano wcześniej, współczynnik ciśnieniowy przerwy energetycznej w PbSe i PbTe jest ujemny. W PbTe wartość E_0 równa się $\sim$0,190 eV w 4,2°K, tak więc użycie ciśnienia około 25 kbar zredukuje wartość przerwy wzbronionej do zera. Zmiana E_0 w kryształach mieszanych $Pb_{1-x}Sn_xTe$ w 4,2°K ze składem dana jest w przybliżeniu przez [36]:

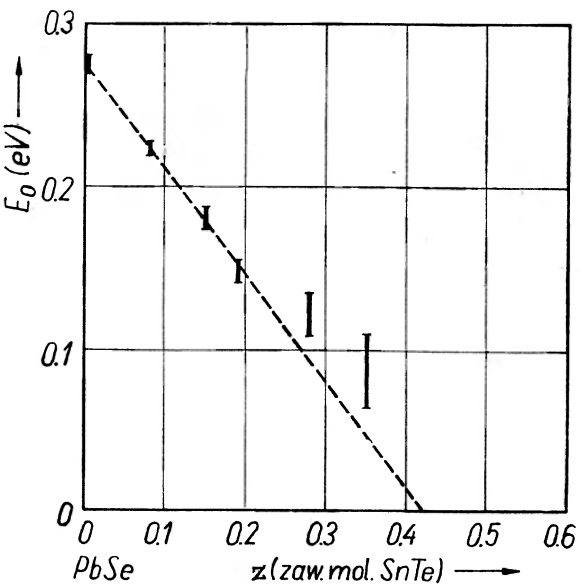
$$E_0 = 0{,}19 - 0{,}19\left(\frac{x}{0{,}35}\right); \quad x < 0{,}3.$$

Przy tym samym współczynniku ciśnieniowym, jak w PbTe, dla $x \geqslant 0{,}21$ przyłożenie ciśnienia mniejszego niż 10 kbar powinno by wystarczać dla osiągnięcia $E_0 = 0$ w 4,2°K. Wielkość przerwy energetycznej jest jednym z ważniejszych parametrów wchodzących w obliczenia struktury pasmowej w oparciu o model $\vec{k} \cdot \vec{p}$. Ponieważ E_0 zależy silnie od ciśnienia, pomiary parametrów pasmowych, takich jak masa efektywna, w funkcji ciśnienia powinny pomóc w zrozumieniu struktury energetycznej rozważanych materiałów. I tak w [37] zamieszczone są wyniki pomiarów oscylacji magneto-oporu w próbkach p-typu $Pb_{1-x}Sn_xTe$ ($0{,}16 \leqslant x \leqslant 0{,}32$) pod ciśnieniem hydrostatycznym w zakresie 0-8 kbar. Stwierdzono, że cyklotronowa masa efektywna na poziomie Fermiego maleje ze wzrostem ciśnienia. Zgodność wyników eksperymentalnych z obliczeniami teoretycznymi w oparciu o model $\vec{k} \cdot \vec{p}$ [31] jest dobra.

Przy użyciu ciśnienia hydrostatycznego można również modulować długość fali promieniowania emitowanego ze złącz n-p. Doświadczenie tego typu prze-

prowadzono dla diod wykonanych z PbSe [15, 16], modulując promieniowanie w zakresie od 7,5 do 22,3 μ przy użyciu ciśnienia hydrostatycznego do 14 kbar. Przeprowadzenie podobnych eksperymentów na kryształach mieszanych wydaje się również możliwe do zrealizowania.

Z przytoczonych w tym rozdziale wyników widzimy, że dla obu układów: $Pb_{1-x}Sn_xTe$ i $Pb_{1-y}Sn_ySe$ możemy otrzymać materiał o przerwie energetycznej zawierającej się między zerem a około 0,2 eV dla $T \leqslant 77°K$. Wielkość przerwy wzbronionej zmienia się praktycznie liniowo ze składem i silnie zależy od temperatury i ciśnienia. Wartość E_0 możemy także regulować przez wpływ pola magnetycznego. Te wszystkie fakty sprawiają, że związki mieszane chalkogenidków ołowiu i cyny stanowią niezwykle atrakcyjny materiał w różnorodnych zastosowaniach. Ostatnio podjęto również badania na układzie $(SnTe)_z(PbSe)_{1-z}$ [38]. Pomiary krawędzi absorpcji na naparowywanych warstwach tych związków wskazują na to, że w układzie tym mamy również do czynienia z inwersją pasm w punkcie L. Stwierdzono, że przerwa energetyczna maleje ze wzrostem zawartości SnTe w stopach, a punkt inwersji ($E_g = 0$) oszacowano na $z \simeq 0{,}42$ w 300°K. Na rys. 8 podano zależność przerwy energetycznej dla kryształów mieszanych $(SnTe)_z(PbSe)_{1-z}$ [38].



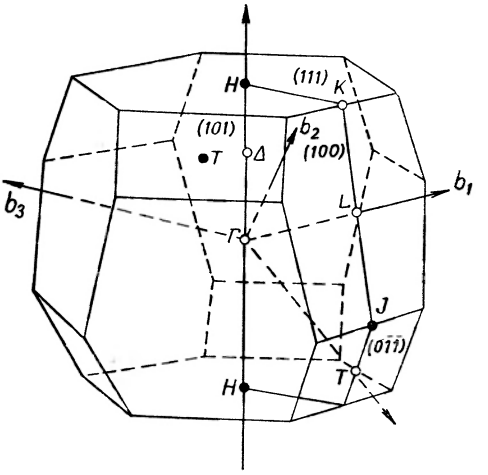
Rys. 8. Zależność przerwy energetycznej od składu dla mieszanych kryształów $(SnTe)_z(PbSe)_{1-z}$ w temperaturze 300°K

4. Kryształy mieszane Sb_xBi_{1-x}

Półmetale V grupy (Bi, Sb, As) są szczególnie interesujące ze względu na występowanie w tych materiałach niewielkiej przerwy energetycznej w pobliżu energii Fermiego. Rzutuje to zasadniczo na własności elektronowe tych kryszta-

łów, które w dużym stopniu są zbliżone do własności półprzewodników z wąską przerwą energetyczną. Z istnieniem małej przerwy energetycznej w półmetalach V grupy związane są duże ruchliwości nośników, ich małe masy efektywne i nieparaboliczna zależność $E(\vec{k})$ dla elektronów. Wszystkie te własności powodują duże zainteresowanie tymi materiałami, które mogą znaleźć szerokie zastosowanie i dają możność prześledzenia szeregu zjawisk fizycznych. Co więcej, przez tworzenie związków mieszanych pomiędzy elementami V grupy można zmieniać wartość przerw energetycznych, a więc na bazie tych związków możliwe jest otrzymanie materiałów o małej i regulowanej wartości E_0.

Struktury pasmowe rozważanych pierwiastków są podobne w ogólnym kształcie pasm i ich uporządkowaniu. Podobieństwo to wynika przede wszystkim ze zbliżonej struktury krystalicznej tych materiałów. Bizmut i antymon krystalizują w strukturze romboedrycznej o symetrii A_7, którą można otrzymać z prostej sieci kubicznej za pomocą niewielkich przesunięć atomów. Pierwsza strefa Brillouina dla bizmutu przedstawiona jest na rys. 9. Z dwoma atomami w komórce elementarnej i pięcioma walencyjnymi elektronami przypadającymi na każdy atom, półmetale V grupy dysponują dostateczną liczbą walencyjnych elektronów do zapełnienia pięciu pasm z ogólnej liczby ośmiu (stany s i p). Z rachunków pasmowych [39] wynika, że struktura o symetrii A_7 preferuje utworzenie albo (1) półprzewodnika z pięcioma zapełnionymi pasmami, które są oddzielone od pustych pasm małą przerwą energetyczną, albo (2) półmetalu, w którym pewna ilość elektronów z najwyższych pasm walencyjnych znajduje się w najniższych pasmach przewodnictwa, co powoduje istnienie niewielkiego przekrycia pasm z równą ilością swobodnych dziur i elektronów. W praktyce w grupie V znaleziono oba typy struktur pasmowych.

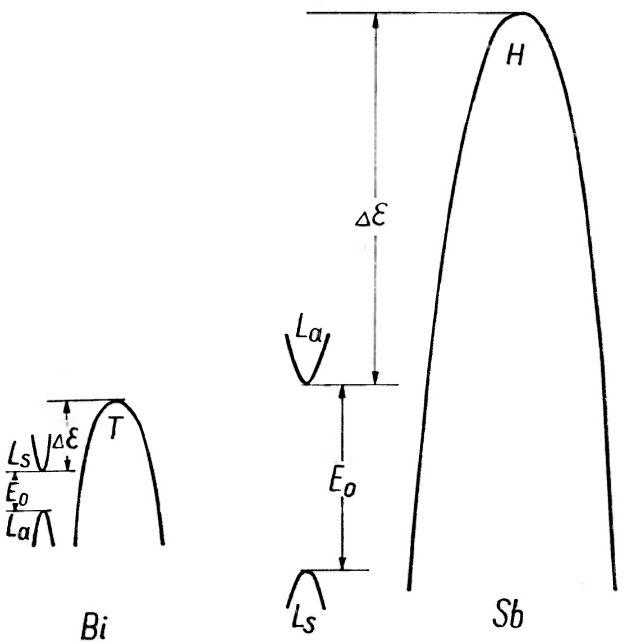


Rys. 9. Pierwsza strefa Brillouina dla bizmutu

Mimo wielu podobieństw, rozważane materiały różnią się znacznie wielkością przekrycia pasm, przerwy energetycznej i koncentracjami. Tak więc eksperymenty czułe na ogólne rysy struktury pasmowej będą raczej zbliżone w wy-

nikach dla rozważanych kryształów, aczkolwiek doświadczenia odnoszące się do kształtu powierzchni Fermiego dadzą różne rezultaty. W bizmucie, pasmo walencyjne znajduje się w punkcie T strefy Brillouina (pośrodku ściany heksagonalnej). Powierzchnia stałej energii dla dziur stanowi elipsoidę obrotową, wydłużoną po osi trygonalnej (ΓT) [40]. Minima pasma przewodnictwa składają się z trzech równoważnych powierzchni elipsoidalnych o dużej anizotropii, ulokowanych w punkcie L strefy Brillouina. Pasmo walencyjne w L, które ma podobną symetrię i parametry jak pasmo przewodnictwa, leży około 15 meV poniżej dna pasma przewodnictwa. Wielkość przekrycia $\Delta\varepsilon$ pasma walencyjnego w punkcie T z pasmem przewodnictwa w punkcie L wynosi około 40 meV [41]. Ze względu na małą wartość prostej przerwy E_0 w punkcie L, zależność energii od wektora falowego dla elektronów w bizmucie jest silnie nieparaboliczna. Struktura pasmowa i własności transportowe bizmutu są szczegółowo przedyskutowane w pracach [42] i [43]. Rozmieszczenie typów symetrii podstawowych pasm w bizmucie w obecnej chwili jest znacznie lepiej znane [44-50] niż w antymonie.

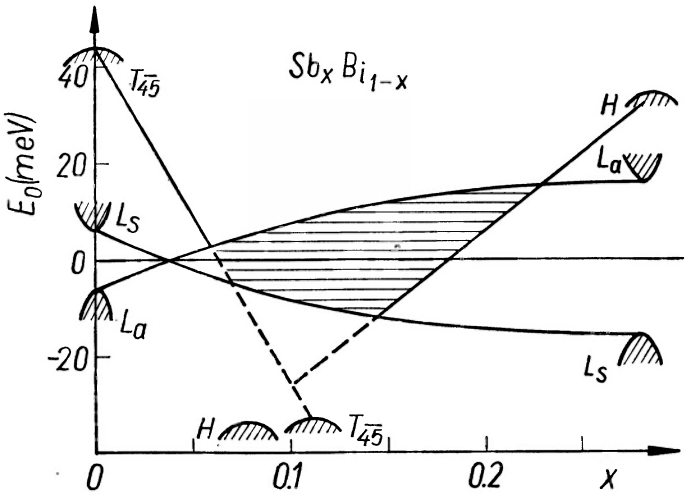
Struktura energetyczna antymonu [51] jest analogiczna jak w bizmucie z tą modyfikacją, że powierzchnia Fermiego dla dziur jest obrócona o 53° wokół osi trygonalnej. Wartość przerwy energetycznej E_0 w punkcie L wynosi około 100 meV, a symetria pasma przewodnictwa jest L_a, odwrotnie niż w bizmucie. Przekrywające się z pasmem przewodnictwa pasmo walencyjne jest umieszczone w punkcie H. Przekrycie pasma walencyjnego z pasmem przewodnictwa w antymonie wynosi około 200 meV. Rozmieszczenie poziomów energetycznych w Bi i Sb przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Położenie poziomów energetycznych w Bi i Sb

Bizmut tworzy z antymonem związki mieszane Sb_xBi_{1-x} dla dowolnego składu molekularnego [52]. Przy wzroście zawartości Sb poziomy L_s i L_a zbliżają się. Przy wartości $x = 0{,}045$ przerwa energetyczna osiąga minimalną wartość, przy czym ciągle występuje przekrycie z pasmem walencyjnym T. Przy dalszym wzroście x odległość pomiędzy L_a i L_s wzrasta, przy czym teraz L_a jest pasmem przewodnictwa. Dla większych wartości x odległość pomiędzy L_a i L_s powoli się nasyca i osiąga wartość 100 meV dla antymonu ($x = 1{,}0$).

Wraz ze wzrostem x równocześnie ze zmianami poziomów L występuje obniżenie poziomu T. W związku z tym przekrycie pasm maleje i osiąga zero dla $x \simeq 0{,}06$. Dla wartości $x > 0{,}06$ pojawia się realna (termiczna) przerwa energetyczna, która zachowuje się do $x \sim 0{,}23$. Na początku termiczna przerwa energetyczna odpowiada odległości pomiędzy L_a i T. Od momentu, gdy T przetnie się z L_s, termiczna przerwa energetyczna jest określona przez odległość L_a-L_s. Wraz ze wzrostem x pasmo H, które dla bizmutu jest położone znacznie poniżej L_a, zaczyna szybko się podnosić i w okolicy $x \simeq 0{,}15$ przecina pasmo L_s. Dla $x \simeq 0{,}15$ występuje największa wartość termicznej przerwy energetycznej w Sb_xBi_{1-x} i wynosi około 20 meV [53]. Dla $x > 0{,}15$ termiczna przerwa energetyczna jest określana przez odległość pomiędzy poziomami L_a i H. Dla $x \simeq 0{,}23$ walencyjne pasmo H przecina się z pasmem przewodnictwa L_a i termiczna przerwa energetyczna staje się równa zeru. Dla $x > 0{,}23$ mamy przekrycie pasma walencyjnego H z pasmem przewodnictwa L_a, które to przekrycie monotonicznie wzrasta i osiąga wartość 200 meV dla antymonu ($x = 1{,}0$). Na rys. 11 zostały przedstawione położenia poziomów energetycznych w Sb_xBi_{1-x} w funkcji zawartości antymonu w bizmucie. Obszar zakreskowany przedstawia zakres, w którym występuje realna przerwa energetyczna w mieszanych kryształach Sb_xBi_{1-x}.



Rys. 11. Położenie poziomów energetycznych w Sb_xBi_{1-x}

Kształt powierzchni stałej energii w punktach L i T dla Sb_xBi_{1-x} ($0 < x < 0{,}12$) został określony z pomiarów oscylacji SdH [54, 55]. Dla niewielkich wartości energii Fermiego i przerwy energetycznej masy efektywne elektronów są tak małe, że ruchliwości w związkach mieszanych nawet dla $x \simeq 0{,}1$ mogą przekraczać 10^7 cm²/Vs. Masa poprzeczna w punkcie T wzrasta z x i dla $x \simeq 0{,}1$ wartość masy gęstości stanów w tym punkcie jest w przybliżeniu dwukrotnie większa niż w czystym bizmucie [54]. Na podkreślenie zasługuje fakt, że masa gęstości stanów w T jest o rząd większa niż w L, a ruchliwości nośników w T, mierzone wzdłuż osi binarnej, są 10^2-10^3 razy mniejsze niż ruchliwość nośników w L. Interesujący jest wpływ wysokich pól magnetycznych na własności Sb_xBi_{1-x}. Związki te, które w zerowym polu magnetycznym są półprzewodnikami o skośnej przerwie, mogą stać się półmetalami powyżej pewnej krytycznej wartości natężenia pola magnetycznego. Przytoczone tu informacje odnośnie do Sb_xBi_{1-x} potwierdzają możliwość uzyskania materiału półprzewodnikowego z małą, regulowaną przerwą energetyczną w układzie półmetali.

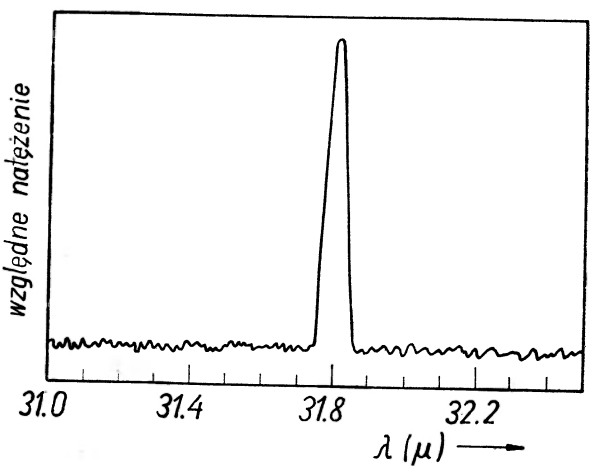
5. Zastosowania

Półprzewodniki z małą przerwą energetyczną dzięki występującej w nich dużej ruchliwości nośników prądu mają liczne zastosowania w urządzeniach galwanomagnetycznych. Tutaj chciałbym zwrócić uwagę na zastosowania tylko w dziedzinie fizyki i techniki podczerwieni. Na bazie tych materiałów wykonuje się obecnie bardzo czułe i szybkie detektory promieniowania podczerwonego w obszarze od kilku do około 20 mikrometrów. Do tego celu, zgodnie z obecnym stanem wiedzy, najlepiej nadają się półprzewodniki z małą przerwą oparte na bazie mieszanych kryształów chalkogenidków rtęci. W chwili obecnej duże nadzieje wiąże się z mieszanymi kryształami chalkogenidków ołowiu jako materiałem najbardziej odpowiednim do budowy źródeł promieniowania podczerwonego w obszarze od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów. Wchodzą tu głównie w rachubę diody laserujące konstruowane z $Sn_xPb_{1-x}Te$ i $Sn_yPb_{1-y}Se$.

Elektroluminescencja złącza n-p może być wykorzystana do emitowania koherentnego promieniowania w przypadku, gdy przez złącze takie przepuścimy prąd o dużym natężeniu. Diody laserowe produkuje się z silnie domieszkowanych materiałów. Geometria złącza musi być taka, aby tworzyła wnękę, w której wysyłane promieniowanie może być kilkakrotnie odbijane w celu wzmocnienia wymuszonej emisji. Akcja laserowa jest osiągana przez przyłożenie wysokiego napięcia do złącza n-p, co powoduje wstrzyknięcie dużej ilości elektronów z n-obszaru do p-obszaru i dziur w odwrotnym kierunku. W ten sposób otrzymujemy inwersję obsadzenia — pasmo przewodnictwa elektronów i pasmo wylencyjne dziur są silnie obsadzone i zachodzi silna rekombinacja. Emitowane kwanty, które przechodzą kilkakrotnie przez obszar złącza, wymuszają emisję dodatkowych kwantów i może zajść świecenie laserowe. Jak dotąd, najlepsze lasery otrzymano na bazie mieszanych kryształów $Sn_xPb_{1-x}Te$.

Akcja laserowa w tych związkach była obserwowana przy użyciu różnych sposobów pobudzania, a mianowicie: 1 — elektryczne wstrzykiwanie nośników do złącza *n-p* [21, 28], 2 — elektryczne wstrzykiwanie nośników w sąsiedztwie kontaktu metal-półprzewodnik [56], 3 — optyczne pobudzanie przy użyciu półprzewodnikowego lasera z GaAs [21] lub gazowego z CO_2 [32] i 4 — pobudzanie wiązką elektronów.

W obecnej chwili lasery o najlepszych parametrach otrzymuje się używając złącz *n-p*. Wzmocnienie w takich złączach jest proporcjonalne do $1/E_0^2$ w niskich temperaturach. Lasery w oparciu o $Sn_xPb_{1-x}Te$ są źródłem promieniowania w obszarze 6,5 μm — 31,8 μm, gdy x zmienia się od 0 do $x = 0{,}315$. Wykonuje się je z kryształów otrzymanych z fazy gazowej. Koncentracja nośników w podłożu, szerokość złącza i koncentracja nośników w warstwie *n*-typu są ustalane przez kontrolowanie czasu wygrzewania i temperatury wygrzewania. Szczególnie udane diody laserowe dla x w zakresie 0,1-0,25 otrzymuje się ze złącz *n-p*, w których koncentracje nośników w obszarze *n*-typu i *p*-typu są rzędu 5×10^{17} cm^{-3}, a szerokość złącza wynosi od 40 do 120 μm. Wygrzane kryształy są łupane wzdłuż czterech (100) powierzchni. Te łupane powierzchnie są optycznie płaskie i służą jako powierzchnie odbijające. Typowe wymiary diod laserowych są: 250 μm × 500 μm × 200 μm.

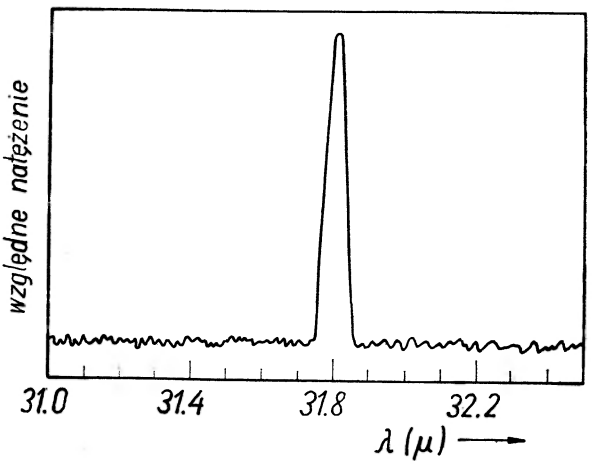


Rys. 12. Widmo emisyjne diody laserowej $Sn_xPb_{1-x}Te$ ($x = 0{,}315$) w temperaturze 1,8° K [32]

Na rys. 12 przedstawione jest jednomodowe widmo diody laserowej ze składem $x = 0{,}315$. Pik w emisji przypada dla $\lambda = 31{,}8$ μm, co stanowi największą długość fali promieniowania emitowanego z półprzewodnikowych laserów, jaką dotychczas obserwowano w nieobecności pola magnetycznego. Prąd progowy pobudzania wynosił 640 A/cm², a otrzymanie widma było możliwe aż do 40K° [32]. Niedawno otrzymano również z $Sn_xPb_{1-x}Te$ lasery o niezwykle małym progu gęstości prądu pobudzania, a mianowicie obserwowano

Akcja laserowa w tych związkach była obserwowana przy użyciu różnych sposobów pobudzania, a mianowicie: 1 — elektryczne wstrzykiwanie nośników do złącza n-p [21, 28], 2 — elektryczne wstrzykiwanie nośników w sąsiedztwie kontaktu metal-półprzewodnik [56], 3 — optyczne pobudzanie przy użyciu półprzewodnikowego lasera z GaAs [21] lub gazowego z CO_2 [32] i 4 — pobudzanie wiązką elektronów.

W obecnej chwili lasery o najlepszych parametrach otrzymuje się używając złącz n-p. Wzmocnienie w takich złączach jest proporcjonalne do $1/E_0^2$ w niskich temperaturach. Lasery w oparciu o $Sn_xPb_{1-x}Te$ są źródłem promieniowania w obszarze 6,5 μm — 31,8 μm, gdy x zmienia się od 0 do $x = 0{,}315$. Wykonuje się je z kryształów otrzymanych z fazy gazowej. Koncentracja nośników w podłożu, szerokość złącza i koncentracja nośników w warstwie n-typu są ustalane przez kontrolowanie czasu wygrzewania i temperatury wygrzewania. Szczególnie udane diody laserowe dla x w zakresie 0,1-0,25 otrzymuje się ze złącz n-p, w których koncentracje nośników w obszarze n-typu i p-typu są rzędu 5×10^{17} cm^{-3}, a szerokość złącza wynosi od 40 do 120 μm. Wygrzane kryształy są łupane wzdłuż czterech (100) powierzchni. Te łupane powierzchnie są optycznie płaskie i służą jako powierzchnie odbijające. Typowe wymiary diod laserowych są: 250 μm × 500 μm × 200 μm.



Rys. 12. Widmo emisyjne diody laserowej $Sn_xPb_{1-x}Te$ ($x = 0{,}315$) w temperaturze 1,8° K [32]

Na rys. 12 przedstawione jest jednomodowe widmo diody laserowej ze składem $x = 0{,}315$. Pik w emisji przypada dla $\lambda = 31{,}8$ μm, co stanowi największą długość fali promieniowania emitowanego z półprzewodnikowych laserów, jaką dotychczas obserwowano w nieobecności pola magnetycznego. Prąd progowy pobudzania wynosił 640 A/cm^2, a otrzymanie widma było możliwe aż do 40K° [32]. Niedawno otrzymano również z $Sn_xPb_{1-x}Te$ lasery o niezwykle małym progu gęstości prądu pobudzania, a mianowicie obserwowano

w $Sn_{0,18}Pb_{0,82}Te$ gęstość prądu progowego około 20 A/cm² w 12°K. Jest to prawdopodobnie najniższa wartość prądu progowego otrzymana dla lasera półprzewodnikowego. Odpowiada to wewnętrznej wydajności kwantowej równej 0,15. Przypuszcza się, że dominującym mechanizmem powodującym straty jest absorpcja na swobodnych nośnikach i rozpraszanie optyczne. Typowa moc wyjściowa $\sim 1{,}7 \times 10^{-3}$ W dla prądu progowego 500 A/cm² przy $x = 0{,}12$. Jest to w dobrej zgodności z wyrażeniami teoretycznymi. Mimo znanego postępu w produkcji diod z $Sn_xPb_{1-x}Te$ zostaje jeszcze wiele problemów do rozwiązania. Są to między innymi niedoskonałość kryształów (dyslokacje, defekty sieci, wtrącenia obcych atomów, nieplanarne złącza, optyczne niejednorodności), oprócz tego dla większych długości fal (> 30 μm) fotony mogą oddziaływać z optycznymi fononami i plazmonami, co może stanowić barierę w otrzymaniu laserów w tym obszarze.

Atrakcyjność zastosowania laserów z $Sn_xPb_{1-x}Te$ stanowi ich mały wymiar, prostota operowania, łatwość modulowania emisji i bezpośrednia konwersja prądu stałego w wiązkę świetlną jednomodową. Długość promieniowania możemy modulować ciśnieniami, temperaturą lub polem magnetycznym. Niestety, lasery takie mogą działać tylko w niskich temperaturach.

Lasery półprzewodnikowe pracujące w obszarze od kilku do kilkudziesięciu mikrometrów mogą znaleźć zastosowania w wielu dziedzinach fizyki i techniki podczerwieni.

Pragnę podziękować dr J. Stankiewicz za okazaną dużą pomoc przy opracowywaniu tego artykułu.

Literatura

[1] W. Giriat, *Postępy Fizyki*, **21**, 591 (1970).
[2] W. W. Scanlon, *Solid State Phys.*, **9**, 83 (1959).
[3] P. J. Stiles, E. Burstein, D. N. Langenberg, *Phys. Rev. Letters*, **6**, 667 (1961).
[4] K. F. Cuff, M. R. Ellett, C. D. Kuglin, *J. Appl. Phys. Suppl.*, **32**, 2169 (1961).
[5] P. J. Stiles, E. Burstein, D. N. Langenberg, *Proc. Internat. Conf. on Phys. Semiconductors*, Exeter 1962, str. 577.
[6] C. K. N. Patel, R. E. Slusher, *Phys. Rev.*, **177**, 1200 (1969).
[7] D. L. Mitchell, E. D. Palik, J. N. Zemel, *Proc. 7th Internat. Conf. Phys. Semiconductors*, Paris 1964, str. 325.
[8] R. L. Aggarwal, V. Smith, B. Lax, *Proc. 9th Internat. Conf. Phys. Semiconductors*, Moscow 1968, str. 337.
[9] J. F. Butler, A. R. Calawa, *Physics of Quantum Electronics*, wyd. P. L. Kelley, B. Lax, P. Tannewald, Mc Graw-Hill 1966.
[10] K. F. Cuff, M. R. Ellett, C. P. Kuglin, L. R. Willams, *Proc. 7th Internat. Conf. Phys. Semiconductors*, Paris 1964, str. 677.
[11] S. Bermon, *Phys. Rev.*, **158**, 723 (1968).
[12] W. Schilz, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 893 (1969).
[13] R. Kanai, K. Sholmo, *J. Appl. Phys.* (Japan), **1**, 239 (1962).
[14] V. Prakash, *Ph. D. Thesis*, Harvard University 1967.

[15] J. M. Besson, J. F. Butler, A. R. Calawa, W. Paul, R. H. Rediker, *Appl. Phys. Letters*, **7**, 206 (1965).
[16] J. M. Besson, W. Paul, A. R. Calawa, *Phys. Rev.*, **173**, 699 (1968).
[17] R. N. Tauber, A. A. Machonis, J. B. Cadoff, *J. Appl. Phys.*, **31**, 4855 (1966).
[18] C. Keffer, T. M. Hayes, A. Bienenstock, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 1676 (1968).
[19] L. Esaki, P.J. Stiles, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 1108 (1966).
[20] J. R. Burke i in., *Proc. Internat. Conf. Phys. Semiconductors*, Kyoto 1966.
[21] I. O. Dimmock, J. Mengailis, A. J. Strauss, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 1193 (1966).
[22] M. L. Cohen, Y. W. Tsang, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. 1, **32**, 303 (1971).
[23] Y. W. Tung, M. L. Cohen, *Phys. Rev.*, **180**, 823 (1969).
[24] S. Rabii, *Phys. Rev.*, **182**, 821 (1969).
[25] G. S. Pawley, W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 753 (1966).
[26] A. J. Strauss, *Phys. Rev.*, **157**, 608 (1967).
[27] G. Martinez, J. M. Besson, M. Balkanski, M. Moulin, *Proc. 9th Internat. Conf. Phys. Semiconductors*, Moscow 1968, str. 1190.
[28] T. C. Harman, A. R. Calawa, J. Melngailis, I. O. Dimmock, *Appl. Phys. Letters*, **14**, 333 (1969).
[29] A. R. Calawa, I. O. Dimmock, T. C. Harman, J. Melngailis, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 7 (1969).
[30] J. R. Dixon, R. F. Bis, *Phys. Rev.*, **176**, 942 (1968).
[31] I. O. Dimmock, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. **1**, **32**, 319 (1971).
[32] T. C. Harman, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. **1**, **32**, 363 (1971).
[33] P. A. Wolff, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 266 (1970).
[34] J. F. Butler, *Solid State Commun.*, **7**, 909 (1969).
[35] G. A. Baraff, *Phys. Rev.*, **137**, 845 A (1965).
[36] J. F. Butler, T. C. Harman, *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE5**, 50 (1969).
[37] J. Melngailis, J. A. Kafalas, T. C. Harman, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. **1**, **32**, 407 (1971).
[38] T. F. Tao, C. Wang, I. Kasai, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. **1**, **32**, 427 (1971).
[39] A. A. Abrikosov, L. A. Falkovskii, *IETP*, **43**, 1089 (1962).
[40] R. N. Bhargava, *Phys. Rev.*, **156**, 785 (1967).
[41] N. B. Brandt, E. A. Svistova, R. G. Valeev, *IETP Letters*, **6**, 203 (1967).
[42] S. Golin, *Phys. Rev.*, **166**, 643 (1968).
[43] A. A. Lopez, *Phys. Rev.*, **175**, 823 (1968).
[44] G. E. Smith, G. A. Baraff, J. M. Rowell, *Phys. Rev.*, **135**, A1118 (1964).
[45] M. H. Cohen, E. I. Blount, *Phil. Mag.*, **5**, 115 (1960).
[46] V. Heine, *Proc. Phys. Soc.*, **A69**, 513 (1956).
[47] B. Abeles, S. Meiboom, *Phys. Rev.*, **101**, 544 (1956).
[48] A. L. Jain, *Phys. Rev.*, **114**, 1518 (1959).
[49] B. Lax, J. G. Mavroides, H. J. Zeiger, R. J. Keyes, *Phys. Rev. Letters*, **5**, 241 (1960).
[50] S. H. Koenig, A. A. Lopez, D. B. Smith, J. L. Yarnell, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 48 (1968).
[51] L. R. Windmiller, *Phys. Rev.*, **145**, 472 (1966).
[52] W. B. Person, *Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, Pergamon Press, New York 1958, vol. 4, p. 468.
[53] N. B. Brandt, E. A. Svistova, R. G. Valleev, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **59**, 434 (1970).
[54] L. Lerner, K. F. Cuff, L. R. Williams, *Rev. Mod. Phys.*, **40**, 770 (1968).
[55] M. R. Ellett, R. B. Horst, L. R. Williams, K. F. Cuff, *J. Phys. Soc. Japan Suppl.*, **21**, 666 (1966).
[56] K. W. Nill, J. N. Walpole, A. R. Calawa, T. C. Harman, *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. 1, **32**, 383 (1971).

Andrzej Kisiel

Instytut Fizyki
Uniwersytetu Jagiellońskiego
Kraków

Widma odbicia światła w zastosowaniu do badań struktury pasmowej niektórych półprzewodników grupy $A^{II}B^{VI}$

Application of Fundamental Reflectivity Spectra for Investigating the Band Structure of Some II-VI Semiconducting Compounds

Abstract: The relationship between the fundamental reflectivity spectra of light and the band structure model of semiconductors is analyzed. The present state of the theory and experimental research of the band structure for several II-VI semiconducting compounds (CdTe, ZnTe, HgTe) are discussed in detail.

1. Wstęp

Badanie własności optycznych półprzewodników dla światła o energii większej od energii przerwy wzbronionej E_g daje wiele interesujących informacji o strukturze pasmowej tych materiałów. Ze względu na duży współczynnik absorpcji w materiale półprzewodnikowym, przekraczający na ogół w tym obszarze widmowym 10^5 cm^{-1}, pomiar współczynnika pochłaniania jest bardzo utrudniony i możliwy do zrealizowania jedynie dla monokryształów, które zostały ścienione przez długotrwałe trawienie [1], lub dla warstw naparowanych na podkładzie kwarcowym [2, 3], względnie dla warstw epitaksjalnych [2, 4]. Natomiast w omawianym obszarze widmowym można bez większych trudności technicznych wyznaczyć współczynnik odbicia w szerokim zakresie energii. Możliwość ta jest wyjątkowo dogodna również z tego względu, że z zależności współczynnika odbicia R od częstości światła padającego można wyznaczać w oparciu o formułę Kramersa-Kröniga [5, 6, 7] pozostałe stałe optyczne (współczynnik załamania n, współczynnik pochłaniania K), a także rzeczywistą i urojoną część stałej dielektrycznej.

Powyższe racje uzasadniają obserwowany w ostatnich latach wzrost zainteresowania badaniami współczynnika odbicia w bardzo szerokim zakresie energii [8-17]. Używana powszechnie do niedawna technika bezpośredniego

pomiaru współczynnika odbicia jest obecnie coraz częściej zastępowana przez modulacyjne metody pomiaru tej wielkości. Szereg dobrych rezultatów uzyskano stosując metodę elektroodbicia [18-20], piezoodbicia [21], względnie termoodbicia [22].

Zastosowanie metod modulacyjnych umożliwia uzyskanie większej dokładności przy wyznaczaniu położeń energetycznych maksimów w widmie odbicia półprzewodników (dokładność ok. 0,002 eV), jednakże ze względu na to, że modulację uzyskuje się często przez deformację wewnętrznego pola kryształu, niektóre szczegóły struktury widma odbicia mogą być zacierane [19]. Ostatnio zaczyna zyskiwać na znaczeniu metoda modulacji długości fali [19, 23, 24]. Przy użyciu tej metody różniczkowej większość cech widma odbicia światła powinna być wyraźniej widoczna.

Nowe techniki pomiarowe nie wyparły jednak metody bezpośredniego pomiaru współczynnika odbicia R, która, chociaż jest mniej dokładna przy wyznaczaniu położeń energetycznych maksimów w widmie odbicia, na ogół jednak nadal jest podstawą do właściwej interpretacji wyników uzyskanych metodami różniczkowymi.

Badania odbicia światła dla energii większych od energii krawędzi absorpcji oraz trudna doświadczalnie metoda fotoemisji elektronowej (np. [25]) są dotychczas głównymi źródłami informacji o strukturze pasmowej materiałów półprzewodnikowych poza punktem Γ strefy Brillouina, szczególnie dla materiałów o prostej przerwie energetycznej. Z tej przyczyny wydaje się niezbędne rozwijanie badań odbicia światła w możliwie najszerszym zakresie energii.

W artykule przedstawiono, oprócz krótkiego omówienia związku pomiędzy stałymi optycznymi a prawdopodobieństwem przejścia elektronów w punktach osobliwych strefy Brillouina, przykłady użycia wyników pomiarów współczynnika odbicia światła do badania różnych cech struktury pasmowej tellurków kadmu, cynku i rtęci (CdTe, ZnTe, HgTe) i roztworów stałych $Cd_xHg_{1-x}Te$, $Zn_xCd_{1-x}Te$ [16, 17, 26].

2. Przejścia międzypasmowe i klasyfikacja przejść

2.1. Oddziaływanie promieniowania z materią

Do wyjaśnienia oddziaływania fali elektromagnetycznej z materiałem półprzewodnika konieczne jest podanie związków pomiędzy wyznaczoną doświadczalnie stałą dielektryczną a prawdopodobieństwem przejścia dla elektronu przeskakującego na skutek oddziaływania z tą falą z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Przejście elektronu z zapełnionego pasma walencyjnego do pustego pasma przewodnictwa jest wynikiem perturbacji wnoszonej przez potencjał wektorowy fali elektromagnetycznej. Potencjał taki dla przypadku fali płaskiej zapisuje się w postaci:

$$\mathbf{A} = A_0 \boldsymbol{e} \cdot \exp[i\eta \boldsymbol{r} - \omega t] + C\,, \tag{1}$$

gdzie $\boldsymbol{e}$ jest wektorem polaryzacji w kierunku pola elektrycznego, $\boldsymbol{\eta}$ — wektorem falowym skierowanym w kierunku propagacji fali.

Zaburzenie wprowadzone przez falę elektromagnetyczną, po odrzuceniu wszystkich członów poza liniowymi, wyraża się wzorem:

$$H(rt) = \frac{e}{m} A \cdot p \,, \tag{2}$$

gdzie p jest operatorem pędu. Prawdopodobieństwo przejścia dla elektronu o pędzie k przy przejściu z pasma walencyjnego do stanu o pędzie k' wyraża się [25] związkiem

$$w(\omega, t, k, k') = \frac{e^2}{n^2\hbar^2} \left| \int_0^t dt \int_V dr \psi_c(k, r) A p \psi_v(k \cdot r) \right|^2 \tag{3}$$

ψ_v jest funkcją Blocha należącą do funkcji własnej E_v. Wyraża się ją jako

$$\psi_v(k, r, t) = \exp\left[-\frac{E_v(k)}{\hbar} t\right] \exp[i \cdot k \cdot r] u_v(k, r) \,. \tag{4}$$

Funkcja $u_v(k, r)$ z wzoru (4) opisuje własności periodyczne sieci krystalicznej. Jest oczywiste, że funkcja ψ_c jest również opisana przez postać (4). Z podstawienia do równania (3) związku (1) i odpowiednich wyrażeń na ψ_v i ψ_c otrzymuje się zależność

$$w(\omega, t, k, k') = \left(\frac{e}{m}\right)^2 A_0^2 \left| \int_0^t dt' e^{i \frac{E_c(k') - E_v(k) - \hbar\omega}{\hbar} t'} M_{vc} \right|^2 , \tag{5}$$

gdzie

$$M_{vc} = \int_v dr e^{-(k-\eta)r} u_c^*(k, r) \cdot e \cdot \nabla e^{ikr} u_v(k, r) \,. \tag{6}$$

Prawdopodobieństwo przejścia na jednostkę czasu i jednostkę objętości $W(\omega, k, k')$ otrzymane ze związku (5) można wyrazić po odpowiednich przekształceniach [27] w postaci dogodniejszej do interpretacji

$$W(\omega, k, k') = 4\pi\hbar \left(\frac{e}{m}\right)^2 A_0^2 \int_\Omega \frac{dk}{8\pi^3} |M_{vc}|^2 \delta(E_c - E_v - \hbar\omega) \,, \tag{7}$$

z tym że, Ω jest objętością komórki elementarnej. δ Diraca w równaniu (7) wyraża pierwszą regułę wyboru wynikającą z zasady zachowania energii. Prawdopodobieństwo przejścia $W(\omega, k, k')$ jest różne od 0 tylko wtedy, gdy $E_c - E_v = \hbar\omega$. Z niezmienniczości funkcji u_v i u_c względem translacji wynika ponadto, że wyrażenie M_{vc} znika zawsze z wyjątkiem, gdy [5, 27]

$$k' = k + \eta \,. \tag{8}$$

Warunek ten jest wyrażeniem zasady zachowania pędu dla układu. Ponieważ liczba falowa fotonu $|\eta| = 2\pi/\lambda$, dla światła widzialnego i nadfioletu wynosi

10^4—10^5 cm^{-1}, zaś $|\boldsymbol{k}|$ i $|\boldsymbol{k}'|$ są rzędu 10^8 cm^{-1}, można zatem zaniedbać η w porównaniu z $\boldsymbol{k}$ i $\boldsymbol{k}'$. Wynika stąd łatwo, że przejściami dozwolonymi przy perturbacji typu (2) będą tylko przejścia proste. Dopuszczenie członów wyższych rzędów zaburzenia daje w wyniku skończone prawdopodobieństwa przejść dla przejść skośnych (z udziałem fononów) [27]. Formuła (7) jest sumą wszystkich przejść pomiędzy każdymi dwoma pasmami, gdy różnica energii pomiędzy nimi wynosi $\hbar\omega$. Można zatem równanie (7) związać z energią pochłoniętą przez jednostkową objętość materiału.

2.2. Funkcja łącznej gęstości stanów

Prawdopodobieństwo przejścia (7) składa się z części opisanej wzorem (6), która, jak to wynika ze szczegółowych obliczeń, słabo zależy od $\boldsymbol{k}$ oraz z części silnie zależącej od $\boldsymbol{k}$, szczególnie w pobliżu wyróżnionych punktów. Korzystając z własności funkcji δ [27] prawdopodobieństwo (7) przekształca się do postaci

$$W_{vc} = \int_S \frac{1}{4\pi^3} \frac{ds\,|M_{vc}|^2}{|\nabla_k(E_c - E_v)|_{|E_c-E_v|=\hbar\omega}} \tag{9}$$

ds jest elementem powierzchni w przestrzeni $\boldsymbol{k}$, na powierzchni S określonej równaniem

$$E_0(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k}) = \hbar\omega\,. \tag{10}$$

Ze względu na słabą zależność $|M_{vc}|^2$ od $\boldsymbol{k}$, wyrażenie to ma mały wpływ na kształt funkcji W, natomiast funkcja

$$J_{vc} = \int_S \frac{1}{4\pi^3} \frac{ds}{|\nabla_k(E_c - E_v)_{|E_c-E_v|=\hbar\omega}} \tag{11}$$

zwana funkcją łącznej gęstości stanów *(joint density of states)* szczególnie silnie zmienia się w pobliżu punktów krytycznych.

Z wyrażenia (11) widać, że funkcja J_{vc} posiada osobliwości, gdy

$$\nabla_k(E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k})) = 0\,, \tag{12}$$

to znaczy, gdy

$$\nabla_k E_c(\boldsymbol{k}) = \nabla_k E_v(\boldsymbol{k}) = 0 \tag{13a}$$

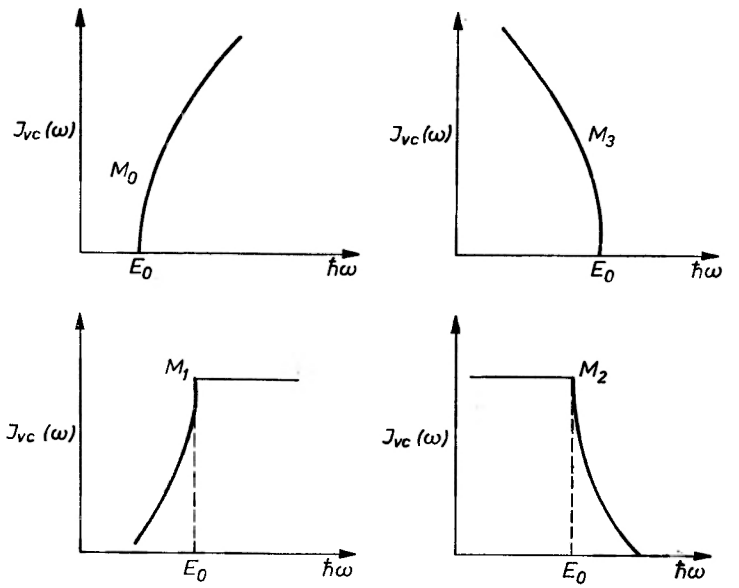
lub

$$\nabla_k E_c(\boldsymbol{k}) = \nabla_k E_v(\boldsymbol{k}) \neq 0\,. \tag{13b}$$

Osobliwości typu (13a) pojawiają się w punktach strefy Brillouina o najwyższej symetrii (np. Γ, L, X), podczas gdy osobliwości typu (13b) mogą występować w zasadzie w dowolnym punkcie przestrzeni $\boldsymbol{k}$. Szczegółową analizę punktów, w których mogą występować osobliwości, podali Phillips [28, 6] i Van Hove [29]. Analityczne własności funkcji $J_{vc}(\omega)$ w pobliżu punktów krytycznych są lepiej widoczne po rozwinięciu zależności $E_c(\boldsymbol{k}) - E_v(\boldsymbol{k})$ na szereg wokół punktu krytycznego $\boldsymbol{k}_0$, dla którego różnica energii pomiędzy pasmem walencyjnym

i pasmem przewodnictwa wynosi E_0. Po uwzględnieniu dwu pierwszych wyrazów rozwinięcia otrzymujemy

$$E_c - E_v = E_0 + \sum_{i=1}^{3} a_i (k_i - k_0)^2. \tag{14}$$



Rys. 1. Funkcja łącznej gęstości stanów w zależności od energii dla różnych typów punktów krytycznych

W zależności od znaku współczynników a_i można otrzymać cztery rodzaje punktów krytycznych (Van Hove [29]). Punkty te zostały zestawione w tablicy I [27].

Tablica I

Funkcja łącznej gęstości stanów dla różnych punktów krytycznych

Typ punktu krytycznego	Oznaczenie	a_1 a_2 a_3	J_{vc}	
			$E < E_0$	$E > E_0$
Minimum	M_0	+ + +	0	$C(E-E_0)^{1/2}$
Punkt siodłowy	M_1	+ + −	$C_1 - C_1'(E_0 - E_1)^{1/2}$	C_1
Punkt siodłowy	M_2	+ − −	C_2	$C_2 - C_2'(E_1 - E_0)^{1/2}$
Maksimum	M_3	− − −	$C_3(E_0 - E_1)^{1/2}$	0

Z rysunku 1 przedstawiającego funkcję $J_{vc}(\omega)$ dla różnych typów osobliwości widać, że pojedyncze osobliwości M_0 i M_3 nie mogą tworzyć maksimów w funkcji łącznej gęstości stanów, a tylko krawędzie. W trójwymiarowym krysztale dla

funkcji $J_{vc}(\omega)$ można otrzymać maksimum przy użyciu osobliwości M_1 i M_2 i to tylko wtedy, gdy dla obydwu typów punkt krytyczny będzie przypadał dla tej samej energii E_0.

3. Zachowanie się stałych optycznych w pobliżu punktów krytycznych

Z rozważań elektrodynamiki klasycznej [30, 31, 5] wynikają podstawowe zależności pomiędzy stałymi optycznymi a zespoloną stałą dielektryczną. Z równań Maxwella wynika, że

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \qquad (15)$$
$$\varepsilon_2 = 2nk,$$

gdzie ε_1 i ε_2 są odpowiednio częścią rzeczywistą i urojoną stałej dielektrycznej ($\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$), n jest współczynnikiem załamania światła, zaś k współczynnikiem ekstynkcji związanym ze współczynnikami pochłaniania K związkiem

$$K(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \qquad (16)$$

ε_1 i ε_2 nie są niezależne, a związek pomiędzy nimi określa znana relacja Kramersa-Kröniga [5]

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi . \qquad (17)$$

Ze związków (17) i (15) otrzymuje się również analogiczną zależność dyspersyjną pomiędzy n i k [32]

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\xi k(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} d\xi . \qquad (18)$$

Zależność (18) wyraża fakt, że można wyznaczyć współczynnik załamania n dla dowolnego ω, jeżeli znana jest zależność w szerokim zakresie częstotliwości.

Dla prostopadłego kierunku padania światła współczynnik odbicia R wyraża się prostym związkiem

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} . \qquad (19)$$

Jak wynika z powyższego wyrażenia, pomiary $R(\omega)$ nie umożliwiają jednoczesnego wyznaczenia współczynników n i k. Zagadnienie staje się rozwiązalne po przedstawieniu współczynnika odbicia w postaci zespolonej

$$r = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} = |r| e^{i\theta}, \qquad (20)$$

gdzie $|r| = R$, zaś

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{2k}{n^2+k^2+1}. \tag{21}$$

Przedstawienie (20) niesie informacje o związkach fazowych w odbiciu światła. Jahoda [32] podał relację dyspersyjną

$$\theta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{1}{\xi^2-\omega^2}\ln R(\xi)\,d\xi \tag{22}$$

na podstawie której wyznaczenie n i k ze współczynnika $R(\omega)$ stało się już tylko kwestią rachunkową, rozwiązaną zadowalająco przez Phillipa, Tafta [33] i Velickiego [34].

Z definicji, współczynnik pochłaniania jest ilorazem pochłoniętego strumienia energii w jednostce czasu przez jednostkową objętość materiału i strumienia energii padającego na materiał. Ponieważ ponadto pochłonięty strumień energii jest ilorazem gęstości energii zaabsorbowanej w materiale, wyrażonej wzorem (7) i prędkości rozchodzenia się fali, otrzymujemy [26]:

$$K_{vc}(\omega) = 8\pi\hbar^2\left(\frac{e}{m}\right)^2\frac{1}{nc\omega}\int\frac{d\boldsymbol{k}}{8\pi^3}|M_{vc}|^2\delta(E_c-E_v-\hbar\omega). \tag{23}$$

Z (23) widać, że współczynnik pochłaniania będzie posiadał własności i kształt funkcji J_{vc}. Podobnie również zachowuje się urojona część stałej dielektrycznej ε_2. Ze związków dyspersyjnych wynika ponadto, że tam gdzie wystąpi krawędź wzrostu ε_2, tam ε_1 będzie miało maksimum i na odwrót. Reguła ta jest również prawdziwa dla n i k [7, 31, 33]. Rzeczywiste położenie maksimów w zależności $\varepsilon_1(\omega)$ lub $n(\omega)$ może być nieznacznie modyfikowane przez występującą w równaniu (23) wielkość $\omega^{-1}|M_{vc}|^2$.

Przeanalizowanie zachowania się stałych optycznych n i k w pobliżu punktów krytycznych ma podstawowe znaczenie dla interpretacji widma współczynnika odbicia obserwowanego w obszarze widzialnym i nadfiolecie. Jak można oczekiwać, w punkcie osobliwym typu np. M_1 wykres stałej dielektrycznej ε_2 gwałtownie zmienia nachylenie, wobec czego dla tego zakresu częstości w zależności $\varepsilon_1(\omega)$ występuje maksimum. Struktura widma odbicia jest bardzo podobna w formie do widma $\varepsilon_2(\omega)$ z tym, że widma te są przesunięte na skali energii w przybliżeniu o szerokość obserwowanych maksimów, to znaczy od 0,1-0,4 e [6, 5].

Do wyciągnięcia wniosków dotyczących energii przejść potrzebne jest w zasadzie przeliczenie $R(\omega)$ na zależność $\varepsilon_2(\omega)$ lub $k(\omega)$, jednakże ze względu na podobieństwo pomiędzy kształtem widma $R(\omega)$ i $\varepsilon_2(\omega)$ można wysnuwać niektóre wnioski dotyczące struktury pasmowej bezpośrednio z zależności $R(\omega)$.

Czytelność widm odbicia światła poprawia, jak się wydaje, udział przejść ekscytonowych stowarzyszonych z odpowiednimi punktami osobliwymi. Z prze-

prowadzonych obliczeń wynika, że przejścia te powodują zwężenie obserwowanych maksimów odbicia [5, 6], ale komplikują interpretację wyników, szczególnie wtedy, gdy źródłem informacji jest kształt maksimów.

4. Metody identyfikacji widm odbicia

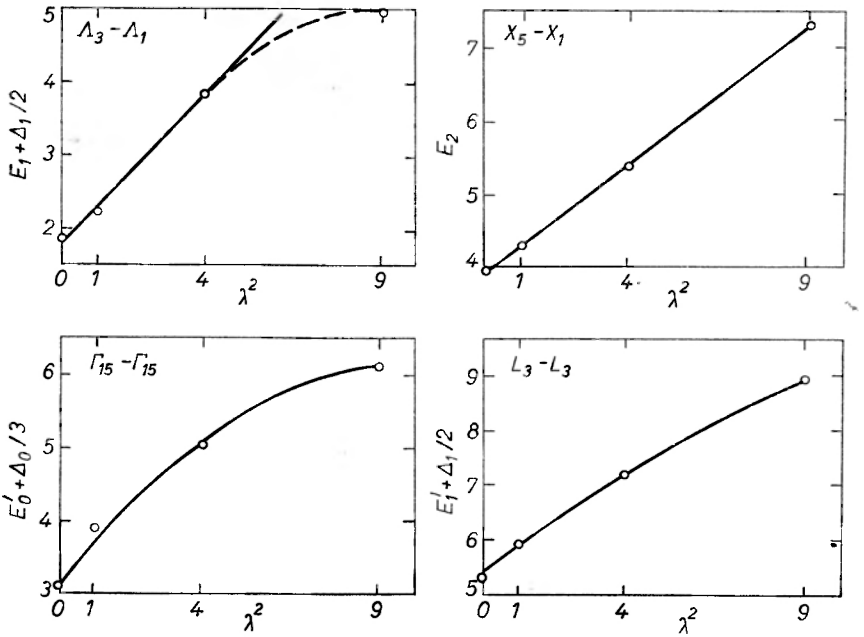
Ważnym zagadnieniem dotychczasowych badań widm odbicia jest właściwe przyporządkowanie obserwowanych maksimów w widmie odbicia odpowiednim przejściom w strukturze pasmowej. Zgodnie z rozważaniami z rozdziału 2, prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy pasmami dla danej energii światła padającego może być sumą prawdopodobieństw przejść w kilku różnych punktach strefy Brillouina i wobec tego, przyporządkowanie obserwowanej struktury widma dobicia nie zawsze jest sprawą łatwą.

Jedną z dogodnych metod identyfikacji przejść między pasmami okazała się metoda zaproponowana przez Hermana [35]. Herman wprowadził półempiryczną regułę, z której wynika, że dla półprzewodnikowych szeregów izoelektronowych (np. Ge, GaAs, ZnSe, CuBr lub Sn-α, InSb, CdTe, AgJ) szerokość przerwy wzbronionej (w punkcie Γ) jest w przybliżeniu kwadratową funkcją parametru zwanego parametrem jonowości wiązania lub parametrem „natężenia zaburzenia". Parametr ten wynosi odpowiednio: $\lambda = 0$ dla pierwiastków grupy IV, dla związków grupy III-V $\lambda = 1$, dla związków II-VI $\lambda = 2$, dla związków I-VII $\lambda = 3$. Stosowalność tej reguły została rozszerzona z dobrymi rezultatami przez Cardonę i Greenawaya [36, 8] na szerokość przerw pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa w innych punktach strefy Brillouina. Rys. 2 ilustruje zależność energii przerwy wzbronionej w różnych punktach osobliwych od parametru jonowości wiązania dla szeregu izoelektronowego Ge. Metoda ta umożliwiła im identyfikację widm odbicia dla wielu półprzewodników.

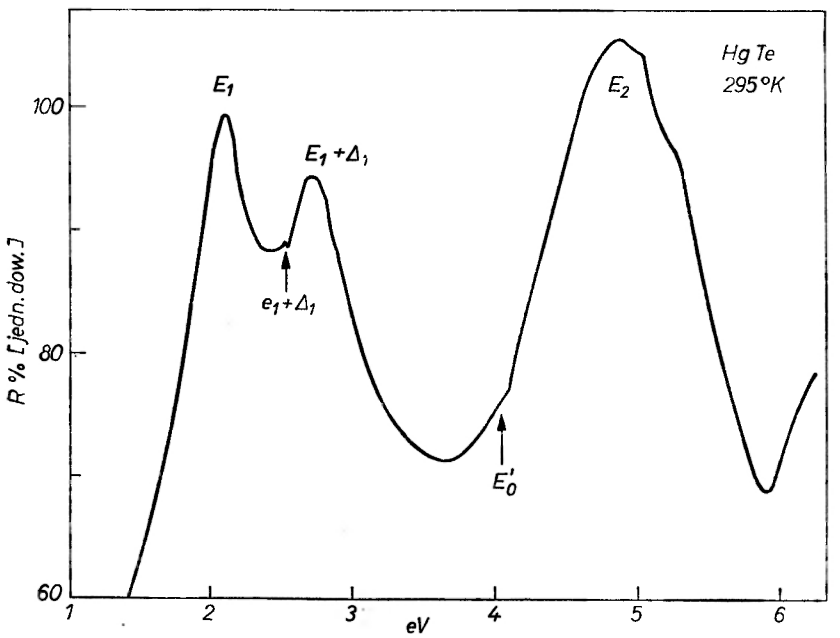
Bardzo pomocne przy identyfikacji okazują się również informacje o wielkości rozszczepienia spin-orbita [37, 38, 8], a także dane o przesunięciu maksimów odbicia wraz ze zmianą temperatury [8] lub ciśnienia, np. [21]. Jest bowiem rzeczą znaną, że rozszczepienie spin-orbita oraz współczynniki temperaturowe i ciśnieniowe posiadają wartości charakterystyczne dla określonych punktów strefy Brillouina [39].

Dogodną możliwość potwierdzenia poprawności dokonanych przyporządkowań daje również stosowana od kilku lat metoda badania roztworów stałych różnych materiałów półprzewodnikowych. Badania te zapoczątkowane dla widm odbicia roztworów Si–Ge przez Tauca i Abrahama [13] są obecnie stosowane również do badania związków grupy II-VI [14-17].

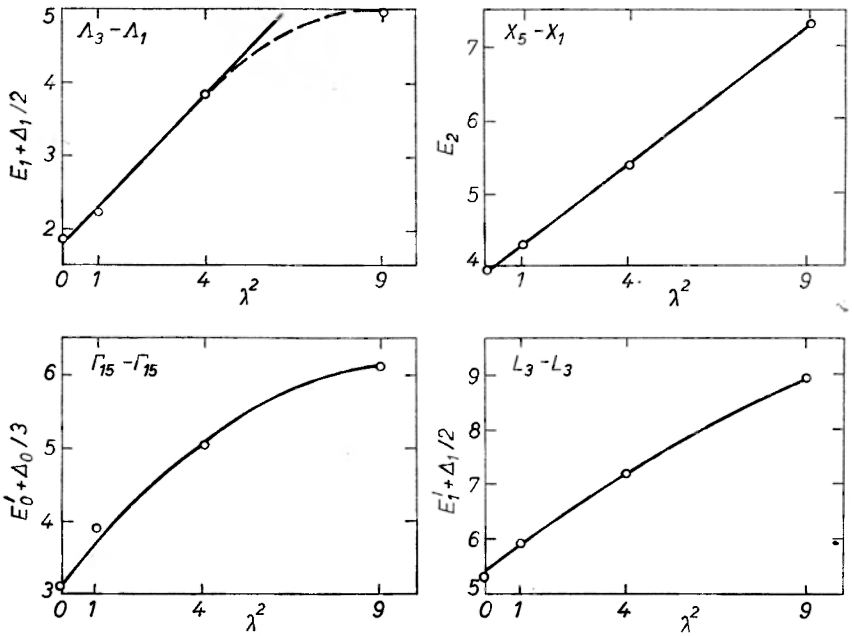
Jedną z poważnych przeszkód właściwej identyfikacji maksimów i progów w widmie odbicia jest ich znaczna szerokość (0,3-0,5 eV). Rys. 3 przedstawia typową strukturę widma odbicia. Trudność tę można usunąć przez zastosowanie metod modulacyjnych do pomiarów współczynnika odbicia R lub współ-



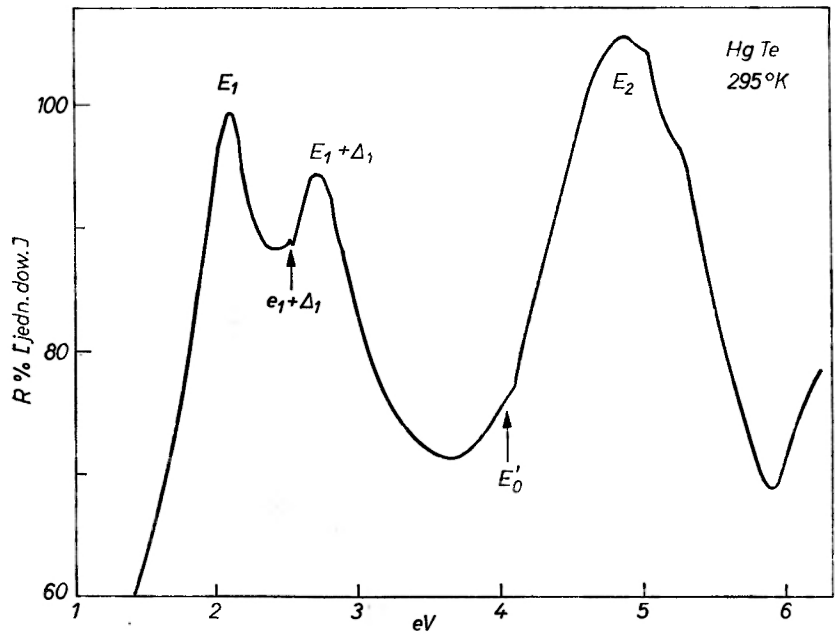
Rys. 2. Zależność energii przerwy wzbronionej od parametru jonowości wiązania dla szeregu izoelektronowego Ge



Rys. 3. Widmo odbicia HgTe w temperaturze pokojowej



Rys. 2. Zależność energii przerwy wzbronionej od parametru jonowości wiązania dla szeregu izoelektronowego Ge



Rys. 3. Widmo odbicia HgTe w temperaturze pokojowej

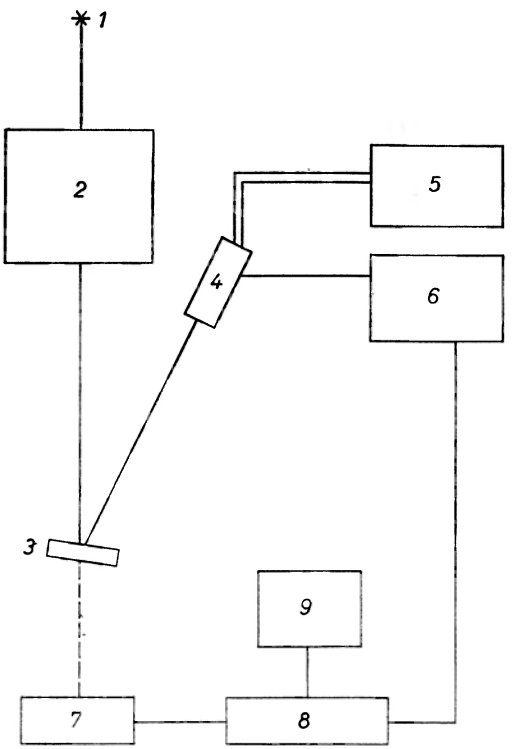
czynnika pochłaniania K. Metody modulacyjne ze względu na możliwość uzyskiwania znacznie większych dokładności pomiaru rozpowszechniają się coraz bardziej w fizyce ciała stałego, jak również w spektroskopii atomowej i molekularnej.

5. Metody modulacyjne

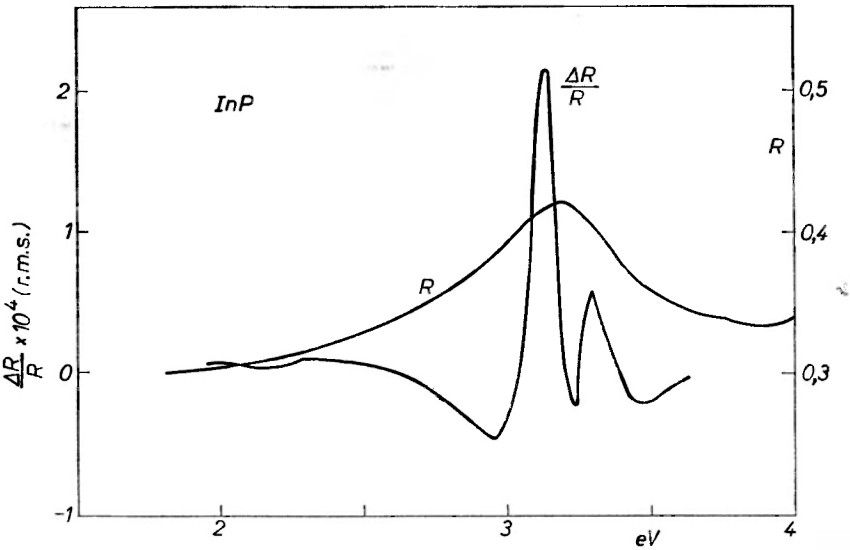
Stałą dielektryczną w pobliżu punktów osobliwych wyraża się wzorem [40]

$$\varepsilon = b(\omega - \omega_g)^{1/2} + C. \tag{24}$$

Stała C ze związku (24) może mieć dużą wartość w porównaniu z wielkością pierwszego wyrazu, opisującego strukturę związaną z punktami osobliwymi obecnymi dla częstości ω_g i wobec tego bywa czasem bardzo utrudnione obserwowanie w widmie stałej dielektrycznej struktury właściwej osobliwościom.



Rys. 4. Schemat blokowy układu do pomiaru $\frac{\Delta R}{R}$ metodą modulacji wewnętrznej. 1 — źródło światła, 2 — monochromator, 3 — próbka, 4 — fotopowielacz, 5 — zasilacz wysokiego napięcia razem z układem automatycznej regulacji napięcia, 6 — wzmacniacz, 7 — źródło modulacji, 8 — woltomierz fazoczuły, 9 — woltomierz samozapisujący



Rys. 5. Porównanie widma współczynnika odbicia R z krzywą $\Delta R/R$ otrzymaną metodą modulacji

Jest zatem nadzwyczaj pożyteczne rozpatrzenie własności pochodnej względem odpowiednio wybranego zmiennego parametru ξ

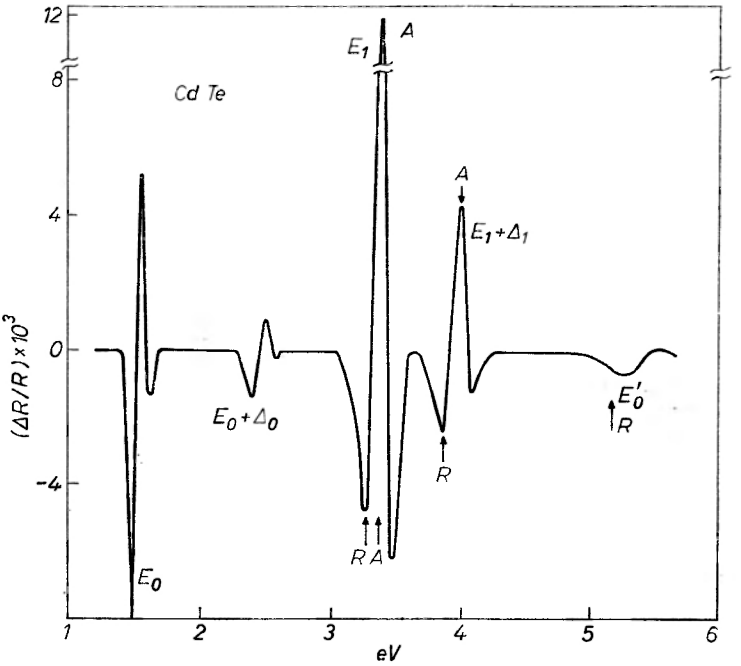
$$\frac{d\varepsilon}{d\xi} = \frac{b}{2}(\omega-\omega_g)^{-1/2}\frac{d(\omega-\omega_g)}{d\xi} + \frac{db}{d\xi}(\omega-\omega_g)^{1/2}. \tag{25}$$

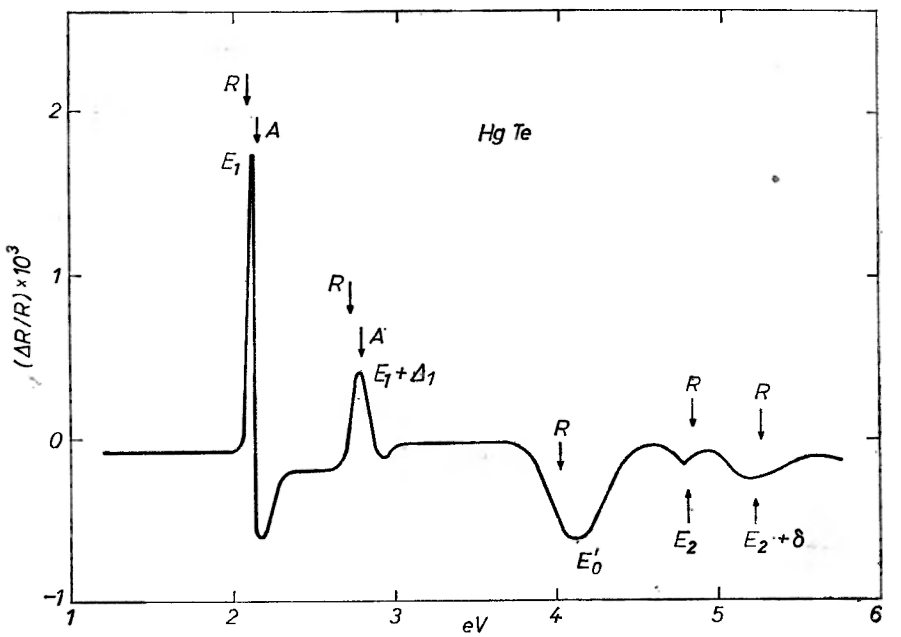
Drugi wyraz wzoru (25) znika dla $\omega = \omega_g$, więc pochodną $d\varepsilon/d\xi$ w punktach osobliwych opisuje jedynie pierwszy wyraz. Ponieważ do celów badania własności struktury pasmowej wystarcza nieraz interpretacja zależności współczynnika odbicia $R(\omega)$ od energii światła padającego, zamiast analizy zależności $\varepsilon(\omega)$, to po zastosowaniu jednej z metod modulacyjnych analizę można sprowadzić do interpretacji przebiegu dR/R od ω. Otrzymane wyniki po uwzględnieniu zaburzeń wniesionych przez zastosowanie modulacji są równoważne wynikom z pomiarów bezpośrednich.

Stosuje się w pomiarach w zasadzie dwa podstawowe typy modulacji: modulację wewnętrzną i zewnętrzną.

Pierwszy typ modulacji realizuje się przez zastosowanie czynników zmieniających szerokość przerwy wzbronionej, np. przez przyłożenie zmiennego pola elektrycznego (elektromodulacja), periodyczną zmianę temperatury (termomodulacja) lub ciśnienia (piezomodulacja) itp.

Natomiast gdy czynnik modulujący nie zmienia własności fizycznych badanego materiału, taką modulację nazywa się zewnętrzną. Modulację zewnętrzną otrzymuje się przez odpowiednie zmodulowanie wiązki światła padającej na materiał, np. przez periodyczną modulację polaryzacji lub energii światła padającego. Rys. 4 przedstawia schemat blokowy aparatury pomiarowej z za-





Rys. 6. Widmo elektromodulacyjne dla CdTe i HgTe

stosowaniem modulacji wewnętrznej. Otrzymane wyniki metodą elektromodulacji ilustrują rys. 5 i 6. Przedstawiony rezultat uwidacznia przekonywająco zalety metod modulacyjnych.

6. Struktura pasmowa CdTe, ZnTe i HgTe

Szczegółowe omówienie badań dotyczących struktury pasmowej wszystkich półprzewodników grupy II-VI przekracza znacznie rozmiary tego referatu. Ograniczę się zatem do przedstawienia niektórych aktualnych zagadnień dla ZnTe, CdTe i HgTe i ich roztworów stałych.

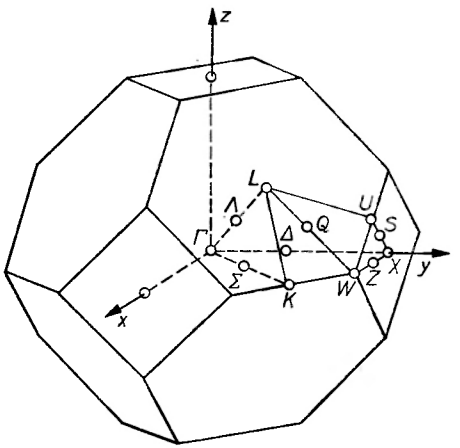
Z rozważań przedstawionych wcześniej jasno wynika, że funkcję łącznej gęstości stanów, konieczną do wyliczenia ε_2 lub $E_v(\boldsymbol{k})$, można wyznaczyć, gdy jest znany kształt pasm $E_v(\boldsymbol{k})$ i $E_c(\boldsymbol{k})$ we wszystkich kierunkach przestrzeni $\boldsymbol{k}$. Rozważania dotyczące symetrii pola krystalicznego upraszczają obliczenie, jednakże $E(\boldsymbol{k})$ można wyliczyć jedynie przez rozwiązanie odpowiedniego równania Schrödingera. Do rozwiązania tego zagadnienia zastosowano szereg przybliżonych metod [41]. Większość metod zakłada przybliżenie jedno-elektronowe, to znaczy, że rozpatruje się funkcję falową elektronu, który znajduje się w efektywnym polu potencjalnym utworzonym przez atomy z sieci krystalicznej i wszystkie pozostałe elektrony. Podejścia teoretyczne różnią się wyborem potencjału i techniką rozwiązania równania Schrödingera. Stosuje się na ogół dwa podstawowe podejścia: tzw. przybliżenie ciasnego wiązania lub przybliżenie elektronów swobodnych. Wspólną cechą wszystkich metod obliczeniowych jest przedstawienie nieznanej funkcji falowej $\psi_{\boldsymbol{k}}$ jako liniowej kombinacji układu fal płaskich, które są nieredukowalną reprezentacją grupy dla dowolnego wektora falowego $\boldsymbol{k}$. Otrzymane wyniki teoretyczne dla CdTe, ZnTe i HgTe nie zawsze są w wystarczającej zgodności z doświadczeniem. Pełna ocena tych rezultatów jest trudna i wymagałaby bardziej szczegółowego omówienia metod rachunkowych. Zostaną więc omówione głównie te rezultaty teoretyczne, które udaje się aktualnie skorelować z doświadczeniem.

6.1. Struktura pasmowa CdTe i ZnTe

Tellurki kadmu, cynku i rtęci posiadają strukturę blendy cynkowej, tzn. że koło każdego węzła sieci kubicznej znajduje się po jednym atomie telluru i odpowiednio kadmu, cynku lub rtęci. Atomy te tworzą dwie podsieci kubiczne przesunięte względem siebie wzdłuż przekątnej sześcianu o 1/4 stałej sieciowej d. Odpowiadająca tej strukturze pierwsza strefa Brillouina jest 14-ścianem przedstawionym na rys. 7 [42].

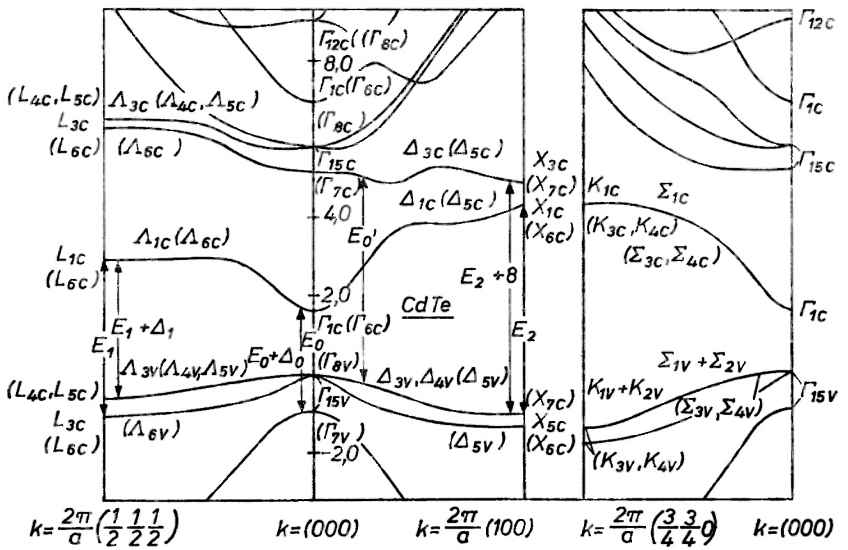
Struktura pasmowa CeTe i ZnTe została otrzymana przez Hermana i współpracowników [43] w oparciu o metodę „z pierwszych zasad", przez Cohena i Bergstressera [44] z obliczeń metodą pseudopotencjału, metodą Korringa-Kohn-Rostecker (KKR) [45, 46], oraz metodą $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ [47]. W najlepszej zgodności

z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi z odbicia [8, 15-17], elektroodbicia [18, 19] emisji fotoelektronowej [25] okazały się obliczenia Hermana i współpracowników [43]. Również w dobrej zgodności z doświadczeniem są wyniki



Rys. 7. Pierwsza strefa Brillouina dla struktury blendy cynkowej

Cohena i Bergstressera [44], Waltera i współpracowników [48] dla tellurku cynku oraz wyniki otrzymane metodą ortogonalizowanych fal płaskich (OPW) [25, 49].



Rys. 8. Struktura pasmowa CdTe (wg Pollaka [47])

Na rysunku 8 pokazano strukturę pasmową dla CdTe otrzymaną metodą OPW i metodą CB (wg Pollaka [47]). Pokazana struktura dla CdTe niewiele się różni od struktury dla ZnTe.

Obliczenia Hermana i współpracowników [43] oraz Cohena i Bergstressera [44] nie uwzględniają oddziaływania spin-orbita, powodującego znaczne rozszczepienie pasm, dlatego bezpośrednie porównanie ich wyników z doświadczeniem jest trudne. Jeżeli nie uwzględniać oddziaływania s-o, w punkcie strefy Brillouina pasmo walencyjne powstałe głównie z elektronów p jest sześciokrotnie zdegenerowane (pasmo Γ_{15}). W punkcie L strefy Brillouina degeneracja ta zostaje częściowo zniesiona ze względu na niższą symetrię punktu (111) w stosunku do symetrii punktu Γ. Daje to w wyniku dwa pasma, L_3 o czterokrotnej degeneracji i dwukrotnie zdegenerowane pasmo L_1. Podobnie sytuacja przedstawia się w punkcie X strefy Brillouina. Wprowadzenie oddziaływania spin-orbita powoduje dalsze częściowe zniesienie degeneracji (rys. 7). W punkcie Γ pasmo Γ_{15} rozszczepia się na czterokrotnie zdegenerowane pasmo Γ_8 i dwukrotnie zdegenerowane Γ_7, przesunięte w skali energii względem pasma Γ_8 o energię Δ_0. W punkcie L pasmo L_3 rozszczepia się na dwukrotnie zdegenerowane pasma L_6 i L_4+L_5. Pokazana na rys. 8 struktura pasmowa CdTe, otrzymana metodą $\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}$ [47] nie różni się zasadniczo od struktury pasmowej ZnTe otrzymanej metodą pseudopotencjału z uwzględnieniem poprawki na oddziaływanie spin-orbita [48]. Zgodnie z przewidywaniami Phillipsa i Liu [50], pasmo przewodnictwa L_6 nie rozszczepia się, zaś rozszczepienie spin-orbita Δ_1 pasm L_6 i L_4+L_5 wiąże się z odpowiednim rozszczepieniem w punkcie Γ strefy Brillouina związkiem

$$\Delta_1 = 2/3\Delta_0 .$$

Zależność tę przewidzieli dla germanu Roth i Lax [38], a następnie Eckelt [51] dla CdTe, ZnTe i kilku innych półprzewodników o strukturze blendy cynkowej. Wyniki Eckelta okazały się dla wszystkich rozpatrywanych przez niego materiałów zgodne z doświadczeniem [8, 15, 17].

Pollak [47], na Konferencji w Providence, podsumowując wyniki badań dla CdTe i ZnTe, doszedł do wniosku, że na tle raczej dobrej zgodności teorii z doświadczeniem brak jest przekonywającego uzasadnienia do przyporządkowania progów e_1 i $e_1+\Delta_1$ o energiach 3,24 i 3,56 eV przejściom w punkcie L strefy Brillouina (rys. 9, krzywa dla CdTe). Zgodnie z wszystkimi dotychczasowymi podejściami teoretycznymi z wyjątkiem wyników Waltera i współpracowników [48], wzdłuż kierunku Λ można oczekiwać tylko jednego punktu osobliwego w bezpośrednim sąsiedztwie punktu L i wobec tego przejścia e_1 i $e_1+\Delta_1$ przyporządkowane przez Cardonę i Greenawaya [8] jako przejścia w punkcie L należałoby lokować w innej części strefy Brillouina.

Kane [52], po dołączeniu do hamiltonianu oddziaływania części odpowiedzialnej za oddziaływanie kulombowskie pomiędzy elektronem i dziurą, otrzymał obok znanego poprzednio zwężenia głównych maksimów w widmie $\varepsilon(\omega)$ dodatkowe maksimum, które przyporządkował przejściu o energii 3,56 eV. Teoria Kane'a nie przewidziała jednak istnienia innych progów, które można by skorelować ze znalezionymi doświadczalnie progami o energii 3,24 i 3,78 eV.

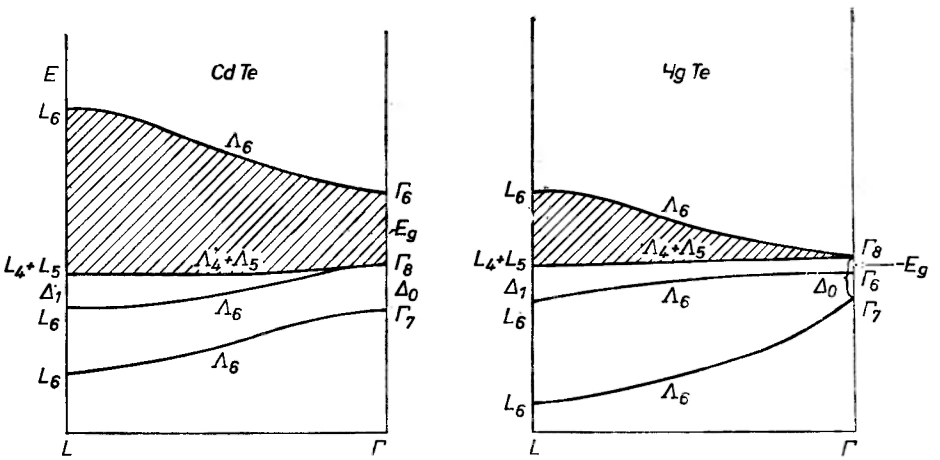
Doświadczalne oszacowanie współczynnika temperaturowego dla roztworów

6.2. Struktura pasmowa HgTe i $Cd_xHg_{1-x}Te$

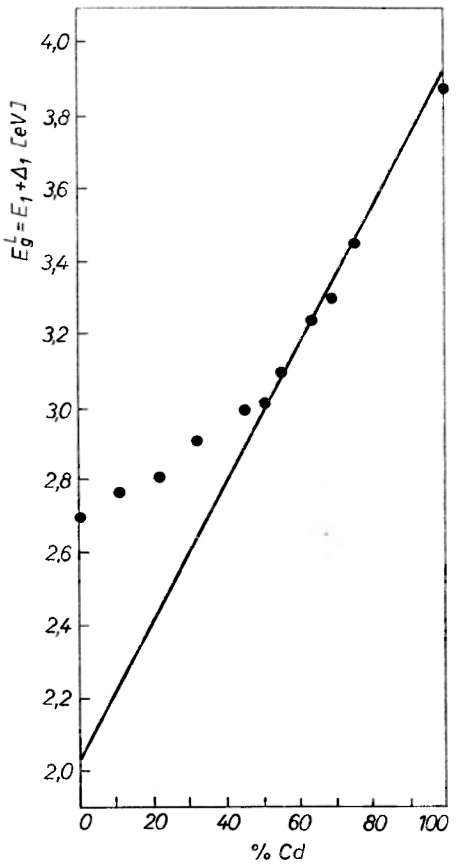
Z badań Grovesa i Paula [53], Rodota i współpracowników [54], Piotrzkowskiego i innych [55], Porowskiego i Zakrzewskiego [56] oraz z szeregu nowszych publikacji i monografii, np. [39], wynika bezspornie, że HgTe posiada w punkcie Γ strukturę pasmową podobną do struktury pasmowej cyny szarej (Sn-α). Takiego typu struktury można oczekiwać, gdy udział poprawek relatywistycznych jest szczególnie duży. Dla cyny szarej Herman [57], uwzględniając poprawkę na zmianę masy efektywnej ze zmianą prędkości oraz poprawkę relatywistyczną Darwina, otrzymał w punkcie Γ odwrócenie pasm. Wynik ten był potwierdzeniem propozycji Grovesa i Paula [53]. Wartościowe informacje dotyczące cech struktury pasmowej HgTe w punkcie Γ i jego bezpośrednim sąsiedztwie uzyskano w wyniku badań różnych własności optycznych i elektrycznych roztworów stałych $Cd_xHg_{1-x}Te$ jako funkcji temperatury, ciśnienia i składu procentowego [39, 58]. Na tej drodze można było przeanalizować przejście od struktury pasmowej o normalnym układzie pasm (struktura pasmowa typu diamentu) do struktury pasmowej o odwróconym układzie pasm (struktura typu Sn-α). Jak wiadomo, wzbroniona przerwa energetyczna $E_g(\Gamma_6-\Gamma_8)$ zależy niemal liniowo od składu procentowego i przechodzi przez zerową wartość dla składu około $x = 0{,}10$ w temperaturze pokojowej, a w temperaturze ciekłego azotu dla $x = 0{,}15$ [39]. Dla składów $x < 0{,}15$ termiczna przerwa energetyczna wynosi zero, a rozsunięcie odwróconych pasm $(\Gamma_8-\Gamma_6)$ zależy dalej liniowo od składu, dając dla czystego HgTe ($x = 0$) wartość $E_g = -0{,}29$ eV ($T = 0°K$).

Natomiast struktura pasmowa HgTe poza punktem Γ jest znacznie mniej znana niż struktura ZnTe i CdTe. Herman i współpracownicy [43] zaproponowali schemat pasm nie uwzględniający jednak rozszczepienia spowodowanego oddziaływaniem s-o. Obliczenia przeprowadzili oni zaledwie dla kilku punktów, przeciągając pomiędzy tymi punktami linie będące nie popartą rachunkowo propozycją kształtu pasm.

Bardziej kompletna struktura pasmowa HgTe została otrzymana ostatnio niemal jednocześnie przez kilka niezależnie pracujących grup badawczych [59, 60]. Shiu-Ichi, Katsuki i Makato Kunimine [59] otrzymali strukturę pasmową HgTe i roztworów stałych $Cd_xHg_{1-x}Te$ przy użyciu metody pseudopotencjału. Także autor i P. M. Lee [60] stosując metodę ciasnego wiązania, uzyskali odwrócenie pasm Γ_6 i Γ_8, po uwzględnieniu w rachunku bardzo dużych dla Hg poprawek relatywistycznych oraz oddziaływania s-o. Otrzymaną strukturę pasmową przedstawia rysunek 10. Wyniki podejścia Shiu-Ichi i współpracowników oraz Kisiela i Lee są dla punktu Γ w bardzo dobrej zgodności z doświadczeniem. Przewidziano zgodnie z doświadczeniem zależność od składu x szerokości przerwy wzbronionej w punkcie Γ dla roztworów stałych $Cd_xHg_{1-x}Te$ oraz zależność masy efektywnej od składu. Natomiast przewidywania teoretyczne zależności szerokości przerwy wzbronionej od składu dla struktury pasmowej poza punktem Γ dają jedynie jakościową zgodność z doświadczeniem.



Rys. 10. Porównanie struktury pasmowej CdTe ze strukturą pasmową HgTe [60]



Rys. 11. Porównanie teorii z doświadczeniem dla przejścia w punkcie Λ strefy Brillouina (przejście $E_1+\Delta_1$), • — wyniki doświadczalne [60]

Teorie bowiem przewidują dla punktów o podwyższonej symetrii zależność liniową szerokości przerw wzbronionych od składu, natomiast zależność wyznaczona doświadczalnie jest wyraźnie nieliniowa. Rys. 11 przedstawia porównanie wyników doświadczalnych z teorią dla przejścia $E_1+\Delta_1$. Bardziej szczegółowa analiza wyników prowadzi do wniosku, że nie można oczekiwać zgodności teorii z doświadczeniem, jeżeli nie uwzględni się dla roztworu $Cd_xHg_{1-x}Te$ własności związanych z nieuporządkowaniem atomów w roztworze stałym. Ponieważ również otrzymywane wyniki doświadczalne są niezgodne między sobą [61, 16, 26], wydaje się niezbędne kontynuowanie badań dla HgTe i roztworów stałych $Cd_xHg_{1-x}Te$.

7. Uwagi końcowe

Przedstawione wyniki badań są, jak się wydaje, dobrym przykładem do wykazania możliwości poznawczych metody badania widm odbicia. Po okresie względnie prostego znajdowania odpowiedniości pomiędzy głównymi maksimami w widmie odbicia a modelem struktury pasmowej, badania weszły w fazę, w której trzeba rozpatrywać zagadnienia bardziej szczegółowe i wymagające więcej danych. Trudności eksperymentalne na tym terenie badań stają się w ększe, a możliwości błędnej interpretacji przy posiadaniu zbyt małej liczby danych rosną niebezpiecznie. Niemniej pomimo ryzyka, podejmowanie tego typu badań w oparciu o nowe techniki wydaje się pożyteczne.

Jest sprawą bezsporną, że doskonalenie techniczne szczegółowych badań widm odbicia wiąże się z rozwojem technik modulacyjnych, ze szczególnym uwzględnieniem metody modulacji długości fali oraz z jak największym rozszerzeniem zakresu widmowego badań współczynnika odbicia na zakres nadfioletu próżniowego. Tendencje te znajdują wyraz w ukazujących się stale publikacjach na temat własności widm odbicia i ich związków ze strukturą pasmową. Analiza stanu badań nad strukturą pasmową tellurków cynku, kadmu i rtęci, jak się wydaje, sygnalizuje wystarczająco aktualne nurty badań teoretycznych i doświadczalnych dla tych materiałów. Można mieć nadzieję, że najbliższe lata dadzą rozstrzygnięcia w kwestiach budzących obecnie wątpliwości.

Literatura

[1] G. Harbeke, *Z. Naturforsch.*, **19**, 548 (1964).
[2] M. Cardona, G. Harbeke, *J. Appl. Phys.*, **34**, 813 (1964).
[3] M. Cardona, *Phys. Rev.*, **129**, 69 (1962).
[4] M. Cardona, D. L. Greenaway, *Phys. Rev.*, **133A**, 1685 (1964).
[5] D. L. Greenaway, G. Harbeke, *Optical Properties and Band Structure of Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford 1968.
[6] J. C. Phillips, *Solid State Phys.*, **18**, 55 (1966).

[7] J. Tauc, *Progress in Semiconductors*, **9**, 87 (1965).
[8] M. Cardona, D. L. Greenaway, *Phys. Rev.*, **131**, 98 (1963).
[9] M. Cardona, *J. Appl. Phys.*, **32**, 2151 (1961).
[10] M. Bella, *Fiz. Tverdogo Tela*, **5**, 3282 (1963).
[11] W. J. Scouler, B. G. Wright, *Phys. Rev.*, **133A**, 736 (1964).
[12] W. N. Sobolew, *Optika i Spektrosk.*, **18**, 813 (1965).
[13] J. Tauc, A. A. Abraham, *J. Phys. Chem. Solids*, **20**, 190 (1961).
[14] E. Schmidt, *Phys. Status Solidi*, **27**, 57 (1968).
[15] D. Niculescu, *J. Phys.*, **C1**, 804 (1968).
[16] R. R. Gałązka, A. Kisiel, *Phys. Status Solidi*, **34**, 63 (1969).
[17] A. Kisiel, *Acta Phys. Polon.*, **A38**, 691 (1970).
[18] M. Cardona, K. L. Shaklee, F. H. Pollak, *Phys. Rev.*, **145**, 696 (1967).
[19] K. L. Shaklee, *Thesis*, Brown University 1969.
[20] F. H. Pollak, M. Cardona, C. W. Higginbotham, F. Herman, J. P. Van Dyke, *Phys. Rev.*, **2B**, 352 (1970).
[21] U. Gerhardt, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 401 (1965); *Phys. Status Solidi*, **11**, 801 (1965).
[22] np. A. Balzarotti, M. Grandolfo, *Solid State Commun.*, **6**, 815 (1968).
[23] K. L. Shaklee, E. Rowe, M. Cardona, *Phys. Rev.*, **174**, 828 (1968).
[24] R. L. Zucca, V. R. Shen, *Phys. Rev.*, **1B**, 2668 (1970).
[25] J. L. Shay, W. E. Spicer, F. Herman, *Phys. Rev. Letters*, **18**, 649 (1967).
[26] A. Kisiel, *Acta Phys. Polon.*, **A39**, 245 (1971).
[27] F. Bassani, *Band Structure and Interband Transitions*, w *Proc. Intern. School of Physics „Enrico Fermi"*, Course XXXIV, ed. J. Tauc, Academic Press, New York 1966.
[28] J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, **104**, 1263 (1956).
[29] L. Van Hove, *Phys. Rev.*, **89**, 1189 (1953).
[30] L. D. Landau, E. M. Lifszyc, *Elektrodynamika ośrodków ciągłych*, Warszawa **1956**.
[31] T. S. Moss, *Optical Properties of Semiconductors*, Butterworth 1959.
[32] F. Jahoda, *Phys. Rev.*, **107**, 1261 (1957).
[33] A. Phillip, R. Taft, *Phys. Rev.*, **113**, 1002 (1959).
[34] B. Velicky, *Czech. J. Phys.*, **B11**, 541 (1961).
[35] F. Herman, *J. Electronics*, **1**, 803 (1955).
[36] M. Cardona, D. L. Greenaway, *Phys. Rev.*, **125**, 1291 (1961).
[37] J. Tauc, E. Antonick, *Phys. Rev. Letters*, **5**, 253 (1960).
[38] L. M. Roth, B. Lax, *Phys. Rev. Letters*, **3**, 217 (1959); L. M. Roth, *Phys. Rev.*, **118**, 1534 (1960).
[39] D. Long, *Energy Bands in Semiconductors*, Interscience Publishers 1968.
[40] M. Cardona, *Solid State Phys. Suppl.*, **18**, 1 (1969).
[41] J. Callaway, *Energy Band Theory*, Academic Press 1964.
[42] G. F. Koster, *Solid State Phys.*, **5**, 173 (1957).
[43] F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin, J. L. Shay, *II-VI Semiconducting Compounds*, Intern. Conf., Providance 1967, ed. W. A. Benjamin Inc., New York **1967**.
[44] M. L. Cohen, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.*, **141**, 789 (1966).
[45] P. Eckelt, O. Madelung, J. Tausch, *Phys. Rev. Letters*, **18**, 656 (1967).
[46] P. Eckelt, *Phys. Status Solidi*, **23**, 307 (1967).
[47] F. M. Pollak, *II-VI Semiconducting Compounds*, Intern. Conf., Providance 1967, ed. W. A. Beniamin Inc., New York 1967, s. 552.
[48] J. P. Walter, M. L. Cohen, Y. Petroff, M. Balkansky, *Phys. Rev.*, **1B, 2661** (1970).
[49] F. Herman, R. L. Kortum, C. D. Kuglin, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **12, 341** (1967).
[50] J. C. Phillips, L. Liu, *Phys. Rev. Letters*, **8**, 94 (1962).
[51] P. Eckelt, *Solid State Commun.*, **6**, 489 (1968).
[52] E. P. Kane, *Phys. Rev.*, **180/2**, 852 (1969).
[53] S. Groves, W. Paul, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 194 (1963).
[54] H. Rodot, M. Rodot, R. Triboulet, *CR Acad. Sci.* (France), **256**, 5535 (1963).

[55] R. Piotrzkowski, S. Porowski, Z. Dziuba, J. Ginter, W. Giriat, L. Sosnowski, *Phys. Status Solidi*, **8**, K 135 (1965).
[56] S. Porowski, T. Zakrzewski, *Phys. Status Solidi*, **11**, K 39 (1965).
[57] F. Herman, *Proc. 7th Intern. Conf. Semiconductors*, Paris 1964.
[58] B. Ray, *II-VI Compounds*, Pergamon Press, Oxford 1969.
[59] Shiu-Ichi Katsuki, Makato Kunimine, *J. Phys. Soc.* (Japan), **31**, 415 (1971).
[60] A. Kisiel, P. M. Lee, *J. Phys. F.*, **2**, 395 (1972).
[61] Akihiro Moritani, Kenji Taniguchi, Chihiro Hamaguchi, Junkichi Nakai, Ryniti Ueda, Osami Ohtsuki, Yoichi Ueda, *J. Phys. Soc.* (Japan), **31**, 945 (1971).

Jerzy M. Langer

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa

Półprzewodniki magnetyczne

Magnetic Semiconductors

Abstract: In the past few years many efforts have been made to find the reason of the unusual behaviour of the magnetic semiconductors. Although the correlation of anomalous dependence of the absorption edge vs. temperature and transport properties of these compounds with their magnetic properties is obvious, theoretical suggestions rather than quantitative theoretical explanations do exist. The article presents a review of experimental data for the chromium chalcogenides — ACr_2B_4 ternary compounds built on the basis of the II-VI compounds and chromium. The band model of such compounds is proposed and discussed. Also, the optical and transport properties are correlated on the basis of the proposed model.

1. Wstęp

W zasadzie wszystkie typowe związki półprzewodnikowe II-VI jak na przykład związki Zn, Cd, Hg z S, Se, Te, bądź też związki III-V, nie są aktywne magnetycznie i ich podatność magnetyczna χ jest rzędu -10^{-6}, co wskazuje na ich diamagnetyczny charakter. Oczywiście powyższe stwierdzenie jest prawdziwe, gdy w objętości kryształu nie występują niesparowane spiny.

Jednym ze sposobów wprowadzenia niesparowanych spinów do kryształów jest domieszkowanie atomami posiadającymi niezapełnione powłoki wewnętrzne. Mogą to być bądź metale przejściowe o niezapełnionej powłoce $3d$, lub też ziemie rzadkie, w których istnienie niesparowanych spinów wiąże się z dopełniającą się w serii powłoką $4f$. Zastanówmy się, jakich efektów możemy się spodziewać przy zwiększaniu koncentracji centrów paramagnetycznych, związanych z domieszkami metali przejściowych grupy żelaza w typowym półprzewodniku typu II-VI o niezerowej przerwie energetycznej. Po wprowadzeniu podstawnikowo na miejsce metalu atom domieszki oddaje swoje dwa

elektrony 4*s* do wiązań, pozostawiając w zasadzie nienaruszoną powłokę 3*d*. Powłoka ta jest silnie zlokalizowana i w celu opisania zjawisk w niej zachodzących musimy się odwołać do teorii pola ligandów, mówiącej o oddziaływaniu najbliższych sąsiadów na atom domieszki metalu przejściowego. W stanie swobodnym, istnieniu powłoki 3*d* towarzyszy pojawienie się w widmach atomowych termów opisywanych schematem Russela-Saundersa. Po wbudowaniu atomu domieszki do kryształu, symetria otoczenia obniża się, co powoduje rozszczepienie termów atomowych na poziomy pola krystalicznego. Towarzyszy temu pojawienie się pasm absorpcyjnych w obszarze przezroczystości kryształu [1].

Innego rodzaju efektem, możliwym do obserwacji w zjawiskach transportowych, powinno być rozpraszanie elektronów na domieszkach z oddziaływaniem spinów elektronu przewodnictwa i domieszki.

W powyższych zjawiskach nie mamy do czynienia ze zjawiskami kolektywnymi, wynikającymi z oddziaływań wymiennych między poszczególnymi domieszkami. Przy zwiększaniu koncentracji powyżej 1% składu (równoważne koncentracji 10^{20} obcych atomów/cm^3) efekty wymiany zaczynają dochodzić do głosu. Linie w widmach „pola krystalicznego" ulegają rozszczepieniom i pojawiają się nowe pasma o natężeniu rosnącym z kwadratem koncentracji co świadczy o ich pochodzeniu wymiennym (rozdział VII w [2] oraz literatura tam cytowana). Jeszcze innym efektem jest rozszczepienie linii w efekcie Mösbauera obserwowane w ZnS i CdS domieszkowanych silnie Fe [3].

W momencie, gdy koncentracja atomów metali przejściowych z niesparowanymi spinami stanie się na tyle duża, że przestaną one być domieszkami, a staną się składnikami związku, wtedy efekty wymiany doprowadzą do pojawienia się takich zjawisk kolektywnych, jak np. ferromagnetyzm bądź antyferromagnetyzm.

Doszliśmy w ten sposób do właściwego tematu referatu, tzn. półprzewodników magnetycznych. W początkach lat 60. odkryto, że związki binarne ziem rzadkich wykazują w pewnych warunkach zarówno własności magnetyczne, jak i własności półprzewodnikowe. W roku 1965 Baltzer, Lehman i Robbins [4] stwierdzili istnienie ferromagnetyzmu oraz własności półprzewodnikowych w spinelach chromowych typu ACr_2X_4, przy czym kationem A był Cd, zaś anionem X — S i Se. Odkrycia te otworzyły zupełnie nową dziedzinę badań fizycznych łączącą w sobie oba opisy zjawisk elektronowych w kryształach; z jednej strony model elektronów zlokalizowanych odpowiedzialnych za magnetyczne własności tych związków, z drugiej zaś elektronów swobodnych opisywanych modelem pasmowym. Wydaje się, że jeśli chodzi o własności magnetyczne, to sytuacja jest dość jasna, natomiast w zakresie własności optycznych i transportowych więcej jest pytań i hipotez, aniżeli odpowiedzi. Dlatego też w pierwszej części będę chciał przedstawić wyniki eksperymentalne wyróżniające tę klasę związków półprzewodnikowych z innych, zaś w drugiej zarys hipotez i modeli teoretycznych próbujących w spójny sposób połączyć obserwowane fakty z własnościami magnetycznymi tych związków. Ograniczę się

przy tym do drugiej grupy półprzewodników magnetycznych, tzn. spineli chromowych, jako że mają one wiele wspólnego ze związkami II-VI będących zasadniczym przedmiotem obrad tego seminarium.

2. Chalkogenidki chromowe ACr_2X_4 — wyniki eksperymentalne

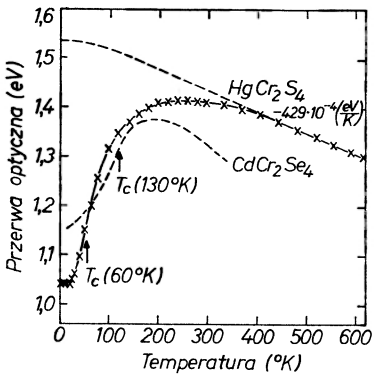
Jak to już wspomniałem we wstępie, w dalszym ciągu ograniczę się jedynie do klasy półprzewodników magnetycznych obejmującej związki potrójne typu ACr_2X_4. Związki te krystalizują w strukturze spinelu, przy czym kation A^{II} zajmuje położenia tetraedryczne w sieci, zaś chrom będący w formalnym stanie ładunkowym Cr^{3+} — położenia oktaedryczne [5, 6]. Dość skomplikowane efekty wymiany związane z magnetycznymi jonami Cr posiadającymi wypadkowy spin $S = 3/2$ prowadzą do ferromagnetycznego charakteru związków opartych na Hg i Cd (kationy A) oraz S i Se (aniony X) oraz antyferromagnetycznego dla spineli, w których kationem A jest Zn. W dalszym ciągu zajmować się będziemy jedynie związkami Hg, Cd, Cr, S i Se, ponieważ dla tych związków istnieje obecnie najwięcej spójnych wyników eksperymentalnych. Temperatury Curie dla ferromagnetycznych chalkogenidków chromowych są dość wysokie, co wskazuje na silne pole wymienne w tych materiałach. Wynoszą one [6]:

A \ X	S	Se
Cd	84°K	130°K
Hg	60°K	106°K

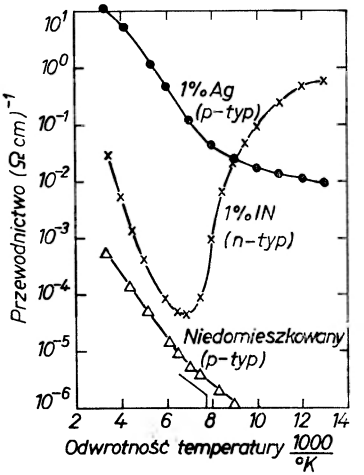
Własności magnetyczne tych związków są obecnie dość dobrze rozumiane i, co warto podkreślić, nie stanowią one istotnej różnicy w porównaniu z własnościami ferromagnetyków o podobnej strukturze krystalograficznej. To co wyróżnia tę klasę materiałów spośród ogromnej liczby półprzewodników, to ich zaskakujące własności optyczne i transportowe, mające ścisły związek z ich własnościami magnetycznymi.

W rok po odkryciu własności ferromagnetycznych chalkogenidków chromowych pojawiły się prace donoszące o anomalnym zachowaniu się przerwy optycznej z temperaturą w $CdCr_2Se_4$ [7]. W odróżnieniu od typowych półprzewodników, dla których przerwa energetyczna rośnie z obniżaniem temperatury, zaobserwowano jej malenie, przy czym w obszarze temperatur wysokich (powyżej 300°K) współczynnik temperaturowy przerwy optycznej staje się ujemny (rys. 1). Ponieważ technologia otrzymywania kryształów pozwalała jedynie uzyskać monokryształy o grubościach początkowo poniżej 1 mm, definiowano przerwę energetyczną jako energię odpowiadającą absorpcji o $\alpha = 1000\ cm^{-1}$ [7]. Późniejsze pomiary [8] dla $\alpha \approx 10\ cm^{-1}$ potwierdziły anomalne zachowanie przerwy energetycznej. Wspomnianą anomalię zaobserwowano we wszystkich czterech związkach chromowych, z tym że w $CdCr_2S_4$ ten rodzaj

absorpcji jest maskowany przez inne przejścia o niższej energii i jego istnienie stwierdzono dopiero wykonując pomiary na cienkich płytkach $CdCr_2S_4$ [9].



Rys. 1. Zależność temperaturowa przerwy optycznej dla $CdCr_2Se_4$ [7] i $HgCr_2S_4$ [11]



Rys. 2. Zależność przewodnictwa $CdCr_2Se_4$ n i p typu od temperatury [16]

W tablicy I podano wartości przerwy optycznej dla wszystkich czterech omawianych półprzewodników magnetycznych w dwu obszarach temperatur: dla temperatur, gdy E_g jest maksymalna oraz dla $T \to 0$. Należy tu podkreślić, że dla $CdCr_2S_4$ przerwa optyczna przypada poniżej obszaru anomalnego i w temperaturze pokojowej wynosi ona 1,6 eV [9, 14]. Jak już wspomniałem, w normalnych półprzewodnikach (z wyjątkiem kilku, np. $Hg_xCd_{1-x}Te$ dla $x > 0{,}5$ [15]) współczynnik temperaturowy przerwy energetycznej jest ujemny, zaś wartość jego modułu kilkakrotnie mniejsza aniżeli dla powyższej klasy materiałów.

Tablica I

$E_{g\max}(T > T_C)$

A \ X	S	Se
Cd	2,05 eV (100°K) [9, 10]	1,38 eV (200°K) [7, 10]
Hg	1,40 eV (200°K) [11]	0,85 eV (200°K) [12,13]

E_g $(T \to 0)$

A \ X	S	Se
Cd	1,88 eV [9, 10]	1,15 eV [7, 10]
Hg	1,05 eV [11]	0,44 eV (78°K) [13]

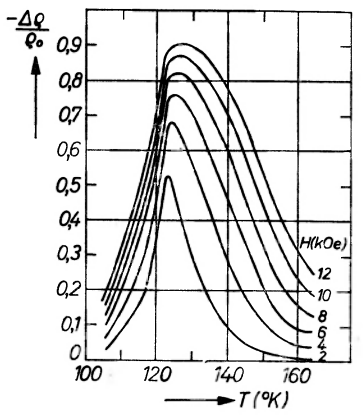
Innego rodzaju anomalie mające ścisły związek z własnościami magnetycznymi chalkogenidków chromowych zaobserwowano przy badaniu ich własności transportowych. Małe wymiary próbek zmusiły do wykonywania początkowo pomiarów na próbkach prasowanych, jednakże późniejsze wyniki otrzymane za pomocą próbek monokrystalicznych potwierdziły zasadniczy charakter otrzymanych wcześniej wyników. Do chwili obecnej najbogatszy materiał doświadczalny uzyskano dla $CdCr_2Se_4$ i on nam posłuży dalej do zaprezentowania własności transportowych najbardziej typowych dla całej grupy materiałów.

Samoistne próbki $CdCr_2Se_4$ są zawsze typu p i w obszarze paramagnetycznym ($T > 130°K$) energia aktywacji przewodnictwa wynosi 0,66 eV [17, 18], co prowadzi do przerwy termicznej około 1,3 eV — wartości dobrze zgadzającej się z przerwą optyczną w tym obszarze. Poniżej temperatury T_C próbki typu p nie wykazują specjalnych anomalii. Obserwuje się je natomiast dla próbek typu n. Jak to jest widoczne na rys. 2 [16], przewodnictwo $CdCr_2Se_4$ typu n ma w punkcie Curie minimum i z obniżaniem temperatury zaczyna szybko rosnąć [16, 17]. Drugą anomalią są wartości ruchliwości dziur i elektronów w obszarze paramagnetycznym. Wynoszą one odpowiednio w 300 i 150°K

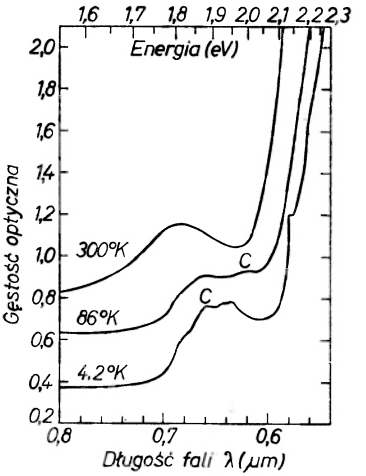
$$\mu_h = 30—200 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sek} \quad [16, 17]$$

$$\mu_e = 0{,}5—3 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{sek} \quad [16, 17],$$

przy czym energia aktywacji dla przewodnictwa elektronowego wynosi $E_a = 0{,}2$ eV [16, 17]. Wyniki powyższe są o tyle zaskakujące, że ruchliwość elektronów, o ile mamy do czynienia z tym samym mechanizmem przewodzenia (np. przewodnictwo w szerokim pasmie) co w typie p, jest z reguły znacznie większa aniżeli ruchliwość dziur. Otrzymana wartość ruchliwości dziur jest bliska wartościom otrzymywanym dla związków II-VI z dużą przerwą.



Rys. 3. Ujemny magnetoopór $CdCr_2Se_4$ typu n [19, 16]



Rys. 4. Absorpcja w filmie monokrystalicznym $CdCr_2S_4$ [9]

Najciekawszą własnością transportową jest zachowanie magnetooporu z temperaturą. W próbkach typu *p*, magnetoopór jest mały i dodatni [16, 19], tak jak w typowych półprzewodnikach; natomiast w próbkach typu *n* obserwujemy bardzo duży ujemny magnetoopór mający maksimum w T_C (rys. 3) [16, 17, 19].

Z powyższych faktów eksperymentalnych wynika, że zarówno na własności optyczne, jak i transportowe ma bardzo duży wpływ porządkowanie spinów dla $T \geqslant T_C$, przy czym sprzężenie elektronów ze zlokalizowanymi spinami Cr^{3+} jest znacznie silniejsze aniżeli dziur.

3. Hipotezy teoretyczne i modele

Spróbujmy odpowiedzieć obecnie na parę pytań, które nasuwają się po zapoznaniu z powyższymi wynikami eksperymentalnymi.

Po pierwsze — czy za anomalną absorpcję są odpowiedzialne przejścia pasmo walencyjne — pasmo przewodnictwa, czy też inne?

Po drugie — czy transport w $CdCr_2Se_4$ typu *n* ma charakter przewodnictwa hoppingowego, czy też w wąskim pasmie przewodnictwa?

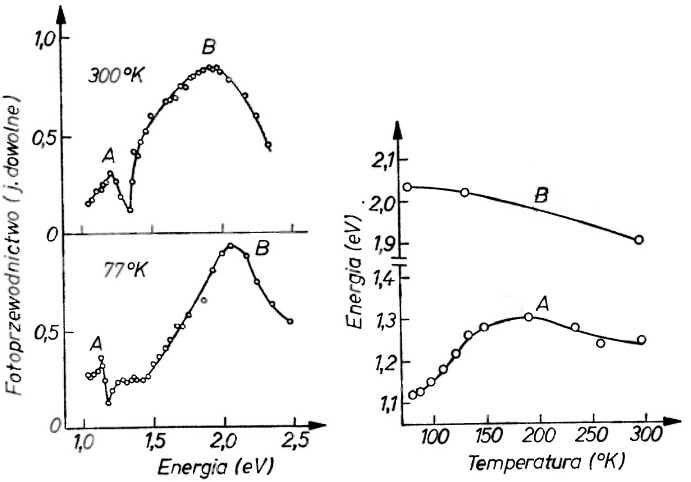
Po trzecie — czy za obserwowane zależności temperaturowe przewodnictwa i magnetooporu odpowiedzialne są zmiany koncentracji, czy też ruchliwości?

Po czwarte — jaka jest rola w tych efektach powłoki $3d$ chromu?

Pierwsze światło na naturę anomalnej absorpcji rzuciły badania optyczne przeprowadzone na filmach $CdCr_2S_4$ [9]. Pomiary wykonane na grubych próbkach nie wykazały żadnej anomalii, natomiast dopiero badania próbek o grubości rzędu 1 μm pokazały (rys. 4), że istnieje obszar anomalnej absorpcji (*C* na rys. 4), jednakże w wyższych energiach wykryto znacznie silniejszą absorpcję o normalnym zachowaniu temperaturowym, która odpowiadałaby przejściom międzypasmowym. Energia tych przejść (~2,2 eV) jest bardzo bliska wartości przerwy dla analogicznego związku $CdIn_2S_4$ nie będącego magnetykiem. To, co dawniej utożsamiano z absorpcją podstawową, okazało się zboczem przejścia spinowo dozwolonego $^4A_2 \rightarrow {}^4T_2$ wewnątrz powłoki $3d^3Cr^{3+}$, analogicznego do wspomnianych we wstępie. Przyporządkowanie spektroskopowe okazało się możliwe po przeprowadzeniu pomiarów absorpcyjnych w $CdIn_2S_4$:Cr [20]. Stan ładunkowy Cr^{3+} oraz jego podstawienie na miejsce In potwierdziły wyniki EPR-u [21]. Fakty te wskazują na silną lokalizację funkcji falowych elektronów w powłoce d^3, mimo że najbliżsi sąsiedzi chromowi znajdują się w odległości około 4 Å.

Drugim pomiarem kwestionującym sugestię wiążącą anomalną absorpcję z przejściami międzypasmowymi były pomiary odbicia [22, 23]. Okazało się, że jedyne silne maksimum jest widoczne w 2,4 eV dla $CdCr_2S_4$ i 2 eV w $CdCr_2Se_4$, czyli w obszarze silnej absorpcji widocznej na filmach $CdCr_2S_4$, a nie tam, gdzie obserwowano anomalną temperaturowo absorpcję.

Można by więc sugerować, że za przejścia te są odpowiedzialne jakieś centra silnie sprzężone ze spinami Cr^{3+}, a nie przejścia międzypasmowe. Istotnym



Rys. 5. Fotoprzewodnictwo $CdCr_2Se_4$ typu p [25, 26]

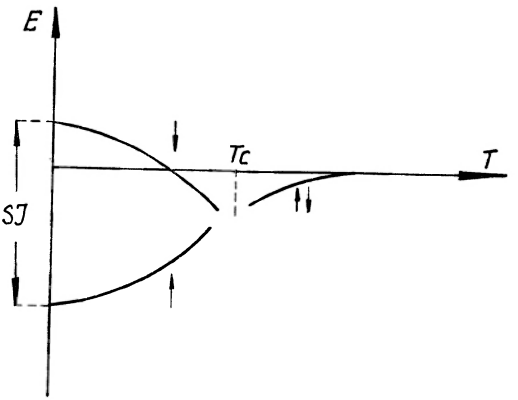
wynikiem, który pozwolił bliżej poznać naturę tych przejść, były pomiary fotoprzewodnictwa, wykonane w $CdCr_2Se_4$ typu p [24, 25]. Okazało się, że anomalna absorpcja prowadzi do fotoprzewodnictwa (rys. 5), czyli w procesie tym musi mieć udział co najmniej jedno pasmo (przewodnictwa bądź walencyjne). Warto zwrócić uwagę, że w obszarze piku odbiciowego również zaobserwowano wzrost fotoprzewodnictwa o normalnym zachowaniu temperaturowym, co potwierdziło hipotezę wiążącą przejścia wysokoenergetyczne z przejściami międzypasmowymi. Wstępne wyniki fotoemisji [24] wskazują na to, że anomalna absorpcja jest związana z zabieraniem elektronów z pasma walencyjnego na poziom, lub do pasma pochodzenia lokalnego. Uprzedzając proponowany model można sądzić, że wspomniany poziom lokalny ma ścisły związek z powłoką d chromu.

Na drugie pytanie nie można obecnie dać jednoznacznej odpowiedzi, gdyż przyjmując $m^* = 1$ oraz średnią prędkość termiczną elektronów $v = 10^7$ cm/sek, otrzymamy na podstawie zmierzonej wartości ruchliwości średnią drogę swobodną rzędu 1 Å, co leży na pograniczu hoppingu i przewodnictwa pasmowego. Jeśli przyjmiemy model, w którym transport elektronowy jest związany z przenoszeniem nadmiarowego elektronu w Cr^{2+} (normalnym stanem ładunkowym jest Cr^{3+}), to z racji bliskiej odległości między centrami chromowymi skłaniać się możemy raczej ku drugiej hipotezie.

Chcąc odpowiedzieć na trzecie pytanie musimy zastanowić się, jaki wpływ ma porządkowanie spinów i przejście do stanu ferromagnetycznego na elektrony w pasmie przewodnictwa. Hamiltonian oddziaływania spinów lokalnych $\vec{S}_n(\vec{R}_n)Cr^{3+}$ ze spinem $\vec{s}(\vec{r})$ elektronu w pasmie przewodnictwa ma znaną postać heisenbergowską —

$$\hat{\mathcal{H}} = -\sum_n J(\vec{r}-\vec{R}_n)\vec{s}(\vec{r})\vec{S}_n(\vec{R}_n)\,,$$

gdzie $J(\vec{r}-\vec{R}_n)$ jest odpowiednią całką wymiany [26, 27]. Wynika stąd, że dwa położenia spinów elektronu przewodnictwa względem magnetyzacji $\vec{M}$ kryształu są nierównoważne energetycznie. Prowadzi to dla $T > T_C$ do obniżania energii pasma przewodnictwa [26, 27] (wpływ oddziaływania krótkozasięgowego) oraz do rozszczepienia pasma na dwa podpasma o różnym ustawieniu spinu elektronu względem $\vec{M}$ (rys. 6) dla $T < T_C$. Przewidywane obniżanie energii zaczyna się znacznie powyżej T_C, by stać się bardzo silne poniżej T_C. Tłumaczyć by to mogło anomalne zachowanie temperaturowe absorpcji w półprzewodnikach magnetycznych.

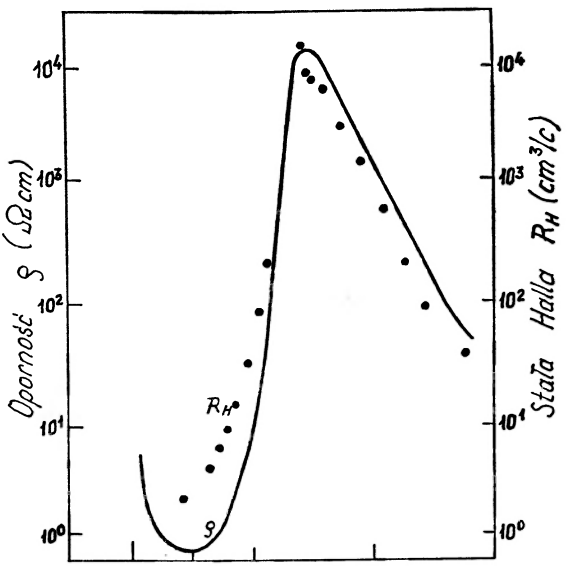


Rys. 6. Wpływ temperatury na pasmo przewodnictwa

Omawiane powyżej rozszczepienie musi się bardzo silnie odbić na ruchliwości nośników. Modelowe obliczenia wykonał Haas [28, 29]. W obszarze powyżej T_C z obniżaniem temperatury mamy silne rozpraszanie elektronów na zlokalizowanych ale nie uporządkowanych spinach, co prowadzi do obniżania ruchliwości mającej swoje minimum w T_C. Poniżej T_C spinowy mechanizm rozpraszania zostaje dość szybko wyłączony, gdyż nośniki „przesypują się" do dolnego podpasma o spolaryzowanym zgodnie spinie; tak więc dla $T < T_C$ ruchliwość szybko rośnie. Innego rodzaju podejście dające podobne wyniki opiera się na modelu polaronu magnetycznego [30, 31], będącego formalnym analogonem znanych polaronów fononowych. Elektron poruszając się w krysztale polaryzuje sieć spinów w najbliższej odległości od siebie, co prowadzi do wyhamowywania jego prędkości i co za tym idzie, zmniejszenia μ. Poniżej T_C polaron rozpada się, gdyż sieć i nośnik są już całkowicie spolaryzowane.

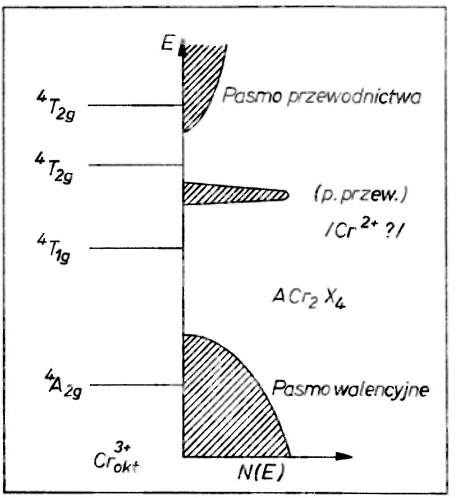
Pole magnetyczne wprowadzając porządek w zlokalizowanych spinach również wygasza wspomniany mechanizm rozproszeniowy, co prowadzi do zwiększenia ruchliwości, przy czym zmiana ta jest najsilniejsza w okolicach T_C. Tłumaczy to bardzo dobrze obserwowany ujemny magnetoopór. Do wytłumaczenia zmian przewodnictwa konieczne jest jednak uwzględnienie zmian

koncentracji [32, 17, 18]. Narzuca się tu prosty model tłumaczący ilościowo obserwowany przebieg σ z temperaturą. Model ten polega na założeniu, że nośniki generowane są termicznie do pasma przewodzenia (celowo nie używam tu pojęcia pasma przewodnictwa) z głębokiego poziomu donorowego. Jego odległość względem pasma walencyjnego jest w przybliżeniu niezależna od temperatury. Poziom ten leży dla $CdCr_2Se_4$ około 0,4 eV poniżej pasma przewodzenia, co daje energię aktywacji dla $T > T_C$ $E_a = 0{,}2$ eV. Przy obniżaniu temperatury odległość między poziomem donorowym a pasmem przewodzenia maleje szybciej niż temperatura (tzn. czynnik $E_a/2kT$ występujący w wykładniku rozkładu Boltzmanna maleje dla $T < T_C$ z temperaturą), co prowadzi do generacji nośników z obniżaniem temperatury, czyli odwrotnie aniżeli w normalnej sytuacji, gdy E_a jest stałe. Wspomniany uprzednio wzrost ruchliwości powiększa jeszcze bardziej przewodnictwo. Obliczenia Amitha i Friedmana [17, 18] dobrze potwierdzają powyższy model. Istotnym argumentem przemawiającym za nim jest pomiar normalnej składowej w efekcie Halla w $CdCr_2Se_4$ [18]. Widoczna jest zgodność przebiegu ϱ z R_H, co sugeruje, że najistotniejszy przyczynek do zmian σ mają zmiany koncentracji (rys. 7).



Rys. 7. Przebieg oporności ϱ oraz normalnej stałej Halla R_H w $CdCr_2Se_4$ [18]

Przejdźmy wreszcie do modelu próbującego podać atomowe pochodzenie poziomów energetycznych biorących udział w obserwowanych efektach oraz do modelu struktury pasmowej półprzewodników magnetycznych typu ACr_2X_4. Półprzewodniki te wykazują daleko idące analogie, nie tylko strukturalne, ze związkami niemagnetycznymi typu $CdIn_2S_4$ [33]. Można przyjąć, że główny wkład atomowy do funkcji falowych pasma walencyjnego mają funkcje falowe typu p anionów (S lub Se); zaś funkcje falowe typu s pochodzące zarówno



Rys. 8. Model struktury energetycznej półprzewodników magnetycznych typu ACr_2X_4

z kationów (Cd lub Hg), jak i Cr (bądź In) dają najistotniejszy przyczynek do pasma przewodnictwa. Transport w typie *p* odbywa się w szerokim pasmie walencyjnym o dość dużej ruchliwości dziur, natomiast w typie *n* w wąskim pasmie przewodzenia leżącym pod właściwym pasmem przewodnictwa (rys. 8). Można sugerować, iż pasmo przewodzenia jest związane ze stanem ładunkowym Cr^{2+} w tych materiałach. Jeden elektron donorowy zostaje wyłapany termicznie przez Cr^{3+} dając stan Cr^{2+}. Ponieważ stany *d* są zlokalizowane, to ewentualne pasmo Cr^{2+} powinno być wąskie, co będzie prowadzić do ruchliwości na granicy hoppingu. Poważnym argumentem za tą hipotezą może być to, że całka wymiany typu *d-d* powinna być znacznie większa aniżeli typu *s-d* w modelu transportu w szerokim pasmie. Poza tym hipoteza ta jest zgodna z tym, że materiały samoistne są zawsze typu *p*. Anomalna absorpcja byłaby związana z przejściem typu

$$Cr^{3+} + e_{wal} + h\nu \rightarrow Cr^{2+}$$

Dodatkowym argumentem za omawianą hipotezą jest obserwowany wzrost fotoprzewodnictwa w $CdCr_2Se_4$ w obszarze 1,3 eV po przyłożeniu pola magnetycznego w okolicach punktu Curie [24]. Innego rodzaju argumentem byłoby zbadanie zależności energetycznej współczynnika absorpcji dla tego procesu. Ponieważ przejścia typu $p \rightarrow d$ są dozwolone, to współczynnik absorpcji dla przejść pasmo walencyjne — poziom chromowy powinien być proporcjonalny do gęstości stanów w pasmie walencyjnym. Zakładając jego paraboliczność $\alpha \sim (h\nu - E_I)^{1/2}$ [34].

Warto może jeszcze zwrócić uwagę na pochodzenie donorów. Otóż, jak wynika z eksperymentów typu wygrzewania w próżni, bądź w parach Se, donorami w $CdCr_2Se_4$ są luki po selenie Se. Łapiąc elektrony najbliższych sąsiadów muszą działać jako głębokie donory [17].

4. Podsumowanie

Zwróćmy na zakończenie uwagę na dwa fakty. Po pierwsze — półprzewodniki magnetyczne stanowią dzięki swoim unikalnym własnościom ogromnie interesujący materiał do badań fizycznych i testowania teorii i hipotez próbujących połączyć dwa skrajne opisy zjawisk elektronowych w kryształach: elektronów swobodnych — półprzewodnikowy i elektronów zlokalizowanych — magnetyczny. Mogą one również stanowić interesujący materiał do zastosowań, o czym świadczy zainteresowanie nimi największych laboratoriów przemysłowych (większość prac pochodzi z laboratoriów RCA, Philipsa, IBM oraz Kodaka). Po drugie — mimo pewnego postępu w zrozumieniu natury fizycznej obserwowanych zjawisk, w dalszym ciągu więcej mamy pytań i wątpliwości, aniżeli dobrych odpowiedzi.

Literatura

[1] J. M. Langer, J. M. Baranowski, *Phys. Status Solidi* (*b*), **44**, 155 (1971).
[2] S. W. Wonsowski, S. W. Grum-Grżimajło, W. J. Czerepanow, A. N. Mień, D. T. Swiridow, Ju. F. Smirnow, A. E. Nikiforow, *Teoria kristaliczeskowo pola i opticzeskije spektry primiesnych jonow s niezapolniennoj d-obołoczkoj*, Nauka, Moskwa 1969.
[3] A. Gerard, P. Imbert, H. Prange, F. Varret, H. Wintenberger, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 2091 (1971).
[4] P. K. Baltzer, H. W. Lehman, M. Robbins, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 493 (1965).
[5] P. K. Baltzer, P. J. Wojtowicz, M. Robbins, E. Lopatin, *Phys. Rev.*, **151**, 367 (1966).
[6] S. Methfessel, D. Mattis, *Handbuch der Physik*, Vol. XVIII/I, wyd. S. Flugge, Springer Verlag, Berlin 1968, str. 387.
[7] G. Harbeke, H. Pinch, *Phys. Rev. Letters*, **17**, 1090 (1966).
[8] J. W. Shepherd, *Sol. St. Commun.*, **8**, 1835 (1970).
[9] S. B. Berger, L. Ekstrom, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 1499 (1969).
[10] G. Harbeke, H. W. Lehman, *Solid State Commun.*, **8**, 1281 (1970).
[11] H. W. Lehman, G. Harbeke, *Phys. Rev.* B, **1**, 319 (1970).
[12] H. W. Lehmann, F. P. Emmenegger, *Solid State Commun.*, **7**, 965 (1969).
[13] T. H. Lee, T. Coburn, R. Gluck, *Solid State Commun.*, **9**, 1821 (1971).
[14] F. Moser, R. K. Ahrenkiel, E. Carnall, T. Coburn, S. L. Lyu, T. H. Lee, T. Martin, D. Pearlman, *J. Appl. Phys.*, **42**, 1449 (1971).
[15] W. Giriat, *Postępy Fizyki*, **21**, 591 (1970).
[16] H. W. Lehman, *Phys. Rev.*, **163**, 488 (1967).
[17] A. Amith, L. R. Friedman, *Phys. Rev.* B, **2**, 434 (1970).
[18] L. R. Friedman, A. Amith, *J. Res. Development*, **14**, 289 (1970).
[19] P. F. Bongers, C. Haas, A. M. J. G. van Run, G. Zanmarchi, *J. Appl. Phys.*, **40**, 958 (1969).
[20] S. Wittekoek, P. F. Bongers, *Solid State Commun.*, **7**, 1719 (1969).
[21] J. C. M. Hennig, P. F. Bongers, H. Van der Boom, A. B. Voermans, *Phys. Letters*, **30A**, 307 (1969).
[22] R. K. Ahrenkiel, F. Moser, S. Lyu, C. R. Pidgeon, *J. Appl. Phys.*, **42**, 1452 (1971).
[23] S. Wittekoek, G. Rinzema, *Phys. Status Solidi* (b), **44**, 849 (1971).

[24] K. Sato, T. Terranishi, S. Inamura, *Proc. X. Internat. Conf. Phys. Semiconductors*, Cambridge, Massachussets 1970.
[25] K. Sato, T. Terranishi, *J. Phys. Soc.* (Japan), **29**, 523 (1970).
[26] F. Rys, J. S. Helman, W. Baltensperger, *Phys. Kondensated Matterie*, **6**, 105 (1967).
[27] W. Baltensperger, *J. Appl. Phys.*, **41**, 1052 (1970).
[28] C. Haas, *Phys. Rev.*, **168**, 531 (1968).
[29] C. Haas, *IBM, J. Res. Development*, **14**, 282 (1970).
[30] S. von Molnar, S. Methfessel, *J. Appl. Phys.*, **38**, 959 (1967).
[31] S. von Molnar, T. Kasuya, *Proc. X. Internat. Conf. Semiconductors*, Cambridge, Massachussets 1970.
[32] C. P. Wen, B. Hershenov, H. von Phillipsborn, H. Pinch, *Appl. Phys. Letters*, **13**, 188 (1968).
[33] F. Melloni, G. Mula, *Phys. Rev.* B, **2**, 392 (1970).
[34] J. M. Langer, *Phys. Status Solidi* (b), **47**, 443 (1971).

Jerzy Mycielski

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa

Półprzewodniki mieszane z gradientem składu

Graded Mixed Semiconductors

Abstract: The paper gives a short review of the theory of mixed semiconductors. The band theory of homogeneous mixed semiconductors is discussed.

For inhomogeneous (graded) mixed semiconductors attention is paid both to the effects following from the graded band-gap and to those produced by the position-dependent effective mass.

W ostatnich latach obserwujemy ciągły wzrost liczby prac poświęconych półprzewodnikom mieszanym (stopom półprzewodnikowym), takim jak dyskutowane już na tym Seminarium półprzewodniki $Hg_xCd_{1-x}Te$, $Hg_xZn_{1-x}Te$, $CdSe_xTe_{1-x}$ i inne. Interesujące są zarówno własności fizyczne tych materiałów, jak i ich praktyczne zastosowania. Stosunkowo niewiele uwagi zwraca się jednak, jak dotąd, na półprzewodniki mieszane niejednorodne, choć zauważono już, że występują w nich nowe efekty fizyczne, mogące prowadzić do bardzo ciekawych zastosowań. Tym efektom właśnie poświęcony jest głównie niniejszy referat. Składać się on będzie z dwóch części. W pierwszej z nich zajmę się teorią pasmowej struktury jednorodnych półprzewodników mieszanych, czyli takich, których skład jest stały w całej objętości kryształu. W części drugiej przejdę do omówienia półprzewodników mieszanych z gradientem składu.

1. Struktura pasmowa jednorodnych półprzewodników mieszanych

Rozważać będziemy najprostszy przypadek stopu dwuskładnikowego (każdy ze składników może być związkiem chemicznym), gdy zarówno stop, jak i składniki mają tę samą strukturę krystalograficzną i stałe sieci. Założymy przy tym, że stop — choć ściśle periodyczny w sensie geometrycznym — jest „całkowicie nieuporządkowany", to znaczy że prawdopodobieństwo obsadzenia danego

położenia sieciowego przez atom odpowiadający określonemu składnikowi nie zależy od obsadzenia otaczających położeń.

Rozwijając idee Nordheima [1] i Muto [2] z lat trzydziestych Parmenter [3] wykazał, że z dokładnością do pierwszego rzędu rachunku zaburzeń stop taki ma elektronową strukturę pasmową „wirtualnego kryształu", to znaczy kryształu, w którym potencjał jednoelektronowy jest średnią ważoną potencjałów składników. Wobec ścisłej periodyczności kryształu wirtualnego, wektor $\vec{k}$ jest dobrą liczbą kwantową, krawędzie pasm energetycznych są ostre itp. To, że w całkowicie nieuporządkowanym stopie rzeczywistym nie występuje — w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń — rozpraszanie elektronów na rozłożonych w sposób przypadkowy potencjałach atomowych składników (ściślej: na różnicach potencjałów atomowych i potencjału w krysztale wirtualnym), tłumaczy się niekoherentnością i wynikającą stąd niszczącą interferencją fal rozproszonych. Dopiero wyższe rzędy rachunku zaburzeń prowadzą do efektów typu rozmycia krawędzi pasm energetycznych.

Prześledzimy teraz — w najprostszym dwupasmowym modelu — jak elektronowa struktura pasmowa stopu zależy od jego składu (Gora i Williams [4]). Zgodnie z przybliżeniem wirtualnego kryształu zakładamy, że hamiltonian jednoelektronowy dla stopu o składzie f jest postaci:

$$H = H_a + fS, \qquad (0 \leqslant f \leqslant 1), \tag{1}$$

gdzie

$$H_a = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta + V_a(\vec{r}) \tag{2}$$

jest hamiltonianem dla czystego składnika „a", zaś

$$S = V_b(\vec{r}) - V_a(\vec{r}) \tag{3}$$

jest różnicą między potencjałami dla czystych składników „b" i „a". Oczywiście $f = 0$ odpowiada czystemu składnikowi „a", natomiast $f = 1$ czystemu składnikowi „b".

Potraktujemy wyrażenie fS w (1) jako zaburzenie. Ponieważ ma ono periodyczność kryształu „a", więc miesza ze sobą tylko funkcje Blocha odpowiadające temu samemu wektorowi falowemu $\vec{k}$. Oznaczając funkcje Blocha dwu rozpatrywanych pasm w czystym krysztale „a" przez $\Psi_{a1\vec{k}}$ i $\Psi_{a2\vec{k}}$, mamy dla stopu funkcje Blocha postaci kombinacji liniowych:

$$\varphi_{f\vec{k}} = a_{f1\vec{k}}\Psi_{a1\vec{k}} + a_{f2\vec{k}}\Psi_{a2\vec{k}}. \tag{4}$$

Z (1) i (4) otrzymujemy natychmiast równanie sekularne na odpowiadające wektorowi $\vec{k}$ poziomy energetyczne $E(f, \vec{k})$ w stopie:

$$\begin{vmatrix} \varepsilon_{a1}(\vec{k}) + fS_{11}(\vec{k}) - E(f,\vec{k}) & fS_{12}(\vec{k}) \\ fS_{12}^*(\vec{k}) & \varepsilon_{a2}(\vec{k}) + fS_{22}(\vec{k}) - E(f,\vec{k}) \end{vmatrix} = 0, \tag{5}$$

gdzie

$$S_{ij}(\vec{k}) = \langle \Psi_{ai\vec{k}} | S | \Psi_{aj\vec{k}} \rangle, \tag{6}$$

a $\varepsilon_{a1}(\vec{k})$ i $\varepsilon_{a2}(\vec{k})$ są pasmami energetycznymi w czystym krysztale „a". Rozwiązanie równania (5) ma postać

$$E(f, \vec{k}) = \tfrac{1}{2}\{\varepsilon_{a1}(\vec{k}) + \varepsilon_{a2}(\vec{k}) + f[S_{11}(\vec{k}) + S_{22}(\vec{k})] \pm$$
$$\pm \left(\{\varepsilon_{a1}(\vec{k}) - \varepsilon_{a2}(\vec{k}) + f[S_{11}(\vec{k}) - S_{22}(\vec{k})]\}^2 + 4f^2 |S_{12}(\vec{k})|^2\right)^{1/2}\}. \tag{7}$$

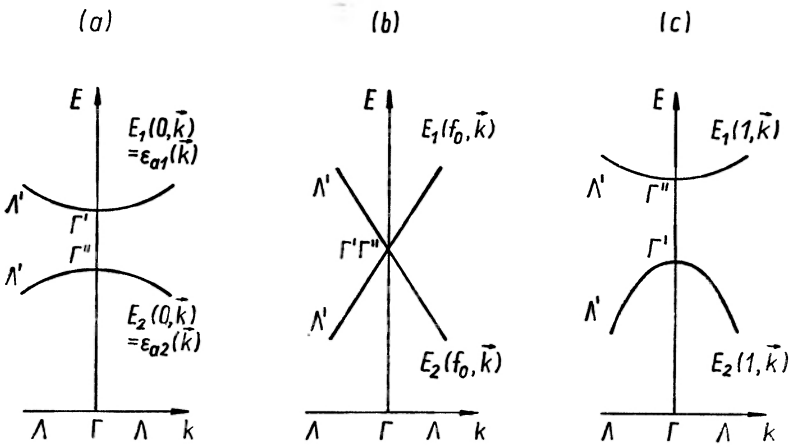
Jeśli znalibyśmy elementy macierzowe $S_{11}(\vec{k})$, $S_{22}(\vec{k})$ i $S_{12}(\vec{k})$, to z powyższego wzoru otrzymamy przebieg dwu pasm energetycznych (a więc także przerwę energetyczną, masy efektywne itd.) dla stopu w funkcji jego składu.

Z symetrii funkcji falowych wynika często zerowanie się elementu macierzowego $S_{12}(\vec{k})$. Dzieje się tak, gdy poziomy $\varepsilon_{a1}(\vec{k})$ i $\varepsilon_{a2}(\vec{k})$ odpowiadają różnym reprezentacjom grupy wektora falowego $\vec{k}$ (zauważymy, że S ma symetrię H_a). Gdy $S_{12}(\vec{k})$ znika, rozwiązania dla $E(f, \vec{k})$ mają postać

$$E_1(f, \vec{k}) = \varepsilon_{a1}(\vec{k}) + fS_{11}(\vec{k}), \tag{8}$$

$$E_2(f, \vec{k}) = \varepsilon_{a2}(\vec{k}) + fS_{22}(\vec{k}), \tag{9}$$

a więc zależą liniowo od f; mogą się także „minąć". Funkcje $\Psi_{a1\vec{k}}$ i $\Psi_{a2\vec{k}}$ nie mieszają się wówczas ze sobą. Jeśli natomiast $S_{12}(k)$ nie znika — ponieważ $\varepsilon_{a1}(\vec{k})$ i $\varepsilon_{a2}(\vec{k})$ odpowiadają tej samej reprezentacji — to poziomy $E_1(f, \vec{k})$ i $E_2(f, \vec{k})$ minąć się nie mogą, a ich położenia i różnica zmieniają się nieliniowo z f (przy czym różnica ma drugą pochodną po f dodatnią). Funkcje $\Psi_{a1\vec{k}}$ i $\Psi_{a2\vec{k}}$ mieszają się.



Rys. 1. Przykład zależności struktury pasmowej stopu od jego składu: a) czysty kryształ „a" ($f = 0$), b) $f = f_0$, c) czysty kryształ „b" ($f = 1$)

Rozpatrzmy dla przykładu otoczenie punktu Γ i załóżmy, że $\varepsilon_{a1}(\vec{k})$ (pasmo przewodnictwa) ma w tym punkcie minimum, a $\varepsilon_{a2}(\vec{k})$ (pasmo walencyjne) — maksimum (rys. 1a). Załóżmy ponadto, że poziomy $\varepsilon_{a1}(0)$ i $\varepsilon_{a2}(0)$ odpowiadają dwu różnym reprezentacjom Γ' i Γ'' grupy wektora falowego $\vec{k}=0$ oraz że $\varepsilon_{a1}(\vec{k}_\Lambda)$ i $\varepsilon_{a2}(\vec{k}_\Lambda)$ — a więc poziomy na linii Λ — odpowiadają tej samej reprezentacji Λ' grupy wektora falowego $\vec{k}_\Lambda$.

W powyższym przypadku $S_{12}(\vec{k})$ znika w $\vec{k}=0$, ale nie znika dla $\vec{k}=\vec{k}_\Lambda$. Na ogół jest więc $S_{12}(\vec{k})\propto|\vec{k}|$ (dla małych $|\vec{k}|$). Podobnie $S_{11}(\vec{k})$ i $S_{22}(\vec{k})$ będą mieć na ogół postać stałych plus człony proporcjonalne do $|\vec{k}|^2$; tę samą postać mają oczywiście $\varepsilon_{a1}(\vec{k})$ i $\varepsilon_{a2}(\vec{k})$.

Gdy zmieniamy f od 0 do 1 — czyli przechodzimy od czystego kryształu „a" do czystego kryształu „b" — poziomy energetyczne w $\vec{k}=0$ przesuwają się liniowo z f (zob. wzory (8) i (9)); jeśli tylko

$$S_{22}(0)-S_{11}(0)>\varepsilon_{a1}(0)-\varepsilon_{a2}(0)\,, \tag{10}$$

to poziomy te „miną" się dla wartości $f=f_0$, przy której wyrażenia (8) i (9) (dla $\vec{k}=0$) są sobie równe. Poziomy dla $\vec{k}=\vec{k}_\Lambda$ nie mijają się; strukturę energetyczną czystego kryształu „b" przedstawia — w wypadku zachodzenia (10) — rysunek 1c. Szczególnie interesująca jest struktura pasmowa stopu dla $f=f_0$. Biorąc pod uwagę to, co powiedzieliśmy o elementach macierzowych $S_{12}(\vec{k})$, $S_{11}(\vec{k})$ i $S_{22}(\vec{k})$, oraz pamiętając, że wyrażenie w nawiasie { } we wzorze (7) znika dla $f=f_0$ i $\vec{k}=0$, otrzymujemy z tego wzoru liniową zależność energii od $|\vec{k}|$ (rys. 1b).

Przedyskutowany przez nas model dwupasmowy nie jest oczywiście adekwatny do takich najczęściej badanych stopów związków półprzewodnikowych $A^{II}B^{VI}$, jak na przykład $Hg_fCd_{1-f}Te$. Należałoby się tu posługiwać modelem czteropasmowym. Trzeba jednak zwrócić uwagę na to, że jakościowe wnioski z modelu dwupasmowego sprawdzają się dobrze także i w tym przypadku; dotyczy to w szczególności „odwracania" się pasm przewodnictwa i lekkich dziur przy przechodzeniu od CdTe do HgTe. Przypomnijmy, że w CdTe minimum pasma przewodnictwa odpowiada reprezentacji Γ_6, a maksimum pasma lekkich dziur — reprezentacji Γ_8; na linii Λ oba pasma odpowiadają reprezentacji Λ_6.

2. Niejednorodne półprzewodniki mieszane

Przejdziemy teraz do właściwego tematu tego referatu, a mianowicie do rozpatrzenia kryształów stopów półprzewodnikowych, w których mamy do czynienia z gradientem składu stopu. Takie obszary z gradientem składu nazywa się też „quasi-heterozłączami". Występuje w nich oczywiście zależność

struktury pasmowej, a więc w szczególności przerwy energetycznej i masy efektywnej, od punktu w krysztale.

Gora i Williams [5] wykazali metodą funkcji Wanniera, że jeśli skład kryształu zmienia się mało na długości stałej sieci, a międzypasmowe elementy macierzowe S można zaniedbać, to dla pasma sferycznego i parabolicznego (i w nieobecności pola magnetycznego) mamy równanie masy efektywnej:

$$\left\{-\frac{\hbar^2}{4}\left[\frac{1}{m^*(\vec{r})}\Delta+\Delta\frac{1}{m^*(\vec{r})}\right]+\varepsilon(\vec{r})+e\varphi(\vec{r})\right\}F(\vec{r},t)=i\hbar\frac{\partial}{\partial t}F(\vec{r},t), \tag{11}$$

gdzie $m^*(\vec{r})$ jest masą efektywną (zależną od punktu), $\varepsilon(\vec{r})$ — położeniem dna (lub wierzchołka) pasma, $\varphi(\vec{r})$ — potencjałem elektrycznym, a $F(\vec{r},t)$ — enwelopą. Klasycznie, równanie (11) oznacza po prostu, że energia cząstki jest postaci

$$E(\vec{p},\vec{r})=\frac{\vec{p}^2}{2m^*(\vec{r})}+\varepsilon(\vec{r})+e\varphi(\vec{r}). \tag{12}$$

Cały szereg interesujących efektów, występujących w quasi-heterozłączach, wynika przede wszystkim z faktu, że wielkość $\varepsilon(\vec{r})$ występująca w (12) zależy od pasma (w odróżnieniu od $\varphi(\vec{r})$). Mamy więc dla poszczególnych rodzajów nośników jakby różne pola elektryczne.

Na quasi-heterozłączach badano efekt fotowoltaiczny [6, 7] i fotoprzewodnictwo [8]; rozważano też efekt fotowoltaiczny na quasi-heterozłączu będącym równocześnie złączem p-n [9]. W tym ostatnim przypadku wydajność konwersji energii słonecznej miała dochodzić do około 40% — rzecz ważna z punktu widzenia zastosowań satelitarnych. Wysokie wydajności na quasi-heterozłączach wynikają stąd, że w próbkach oświetlanych od strony większej przerwy energetycznej nie występuje silne gaszenie koncentracji generowanych fotonośników przez rekombinację powierzchniową — w szerokim obszarze widmowym nośniki te generowane są wewnątrz próbki, na głębokości zależnej od długości fali światła. Zużytkowuje się więc znaczną część widma słonecznego. To samo odnosi się też do fotoprzewodnictwa.

W quasi-heterozłączu otrzymać można również bardzo silny efekt fotoelektromagnetyczny [8, 10, 11]. Wynika to stąd, że na oba rodzaje nośników równocześnie działać tu mogą siły wciągające je do wnętrza próbki (jeśli mianowicie szerokość przerwy energetycznej maleje w głąb próbki).

Ciekawym efektem występującym na quasi-heterozłączu jest efekt antystokesowski, polegający na przesunięciu widma luminescencji w stronę fioletu, w wyniku przyłożenia do próbki pola elektrycznego przemieszczającego fotonośniki mniejszościowe w stronę większej przerwy energetycznej [12].

Proponowane już było użycie quasi-heterozłącz do badania transportu ekscytonów, które są przez takie złącze przyspieszane (oczywiście niezależnie od pola elektrycznego); wydaje się też, że ograniczony obszar mniejszej przerwy

energetycznej, jako ściągający ekscytony, stanowić będzie dobre miejsce dla skraplania gazu ekscytonowego, nawet przy stosunkowo niskim poziomie pobudzania.

Wszystkie powyższe efekty uwarunkowane są zależnością przerwy energetycznej od położenia cząstki; znacznie mniej uwagi zwracano dotychczas na fakt, że wzór (12) prowadzi do oryginalnego równania ruchu cząstki o masie zależnej od położenia. Zajmiemy się teraz tym równaniem.

Klasyczne równania Hamiltona i wzór (12) dają natychmiast ($\vec{v}$ — prędkość cząstki):

$$\vec{p} = m^*(\vec{r})\vec{v}\,, \tag{13}$$

$$\dot{\vec{p}} = -\tfrac{1}{2}\vec{p}^2\vec{\nabla}\frac{1}{m^*(\vec{r})} - \vec{\nabla}\varepsilon(\vec{r}) - e\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})\,, \tag{14}$$

a stąd:

$$m^*(\vec{r})\dot{\vec{v}} = -\tfrac{1}{2}\vec{v}[\vec{v}\vec{\nabla}m^*(\vec{r})] - \tfrac{1}{2}\vec{v}\times[\vec{v}\times\vec{\nabla}m^*(\vec{r})] - \vec{\nabla}\varepsilon(\vec{r}) - e\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})\,. \tag{15}$$

Trzeci i czwarty człon po prawej stronie (15) są wynikiem zależności — odpowiednio — położenia dna (wierzchołka) pasma i potencjału elektrycznego od punktu w krysztale. Interesować się będziemy członem pierwszym i drugim, które zależą liniowo od gradientu masy efektywnej i znikają, gdy masa nie zależy od punktu.

Zauważymy przede wszystkim, że oba człony nie zależą od zwrotu $\vec{v}$ i są proporcjonalne do $|\vec{v}|^2$. Pierwszy człon jest równoległy bądź antyrównoległy, a drugi — prostopadły do $\vec{v}$. Żaden z tych członów, ani też ich suma, nie jest na ogół równoległa bądź antyrównoległa do $\vec{\nabla}m^*(\vec{r})$. W przypadku szczególnym, gdy $\vec{v}$ jest prostopadła do $\vec{\nabla}m^*(\vec{r})$, pierwszy człon znika, a drugi jest równoległy do $\vec{\nabla}m^*(\vec{r})$ (czyli przyspiesza cząstkę w kierunku rosnącej masy efektywnej). Gdy $\vec{v}$ jest równoległa bądź antyrównoległa do $\vec{\nabla}m^*(\vec{r})$, drugi człon znika, a pierwszy jest antyrównoległy do $\vec{\nabla}m^*(\vec{r})$ (przyspiesza cząstkę w kierunku malejącej masy efektywnej).

Jako przykład ruchu cząstki o masie zależnej od punktu, służyć może rozwiązanie równania (15) w przypadku, gdy $\vec{\nabla}m^*(\vec{r})$ ma kierunek osi „z" — czyli $m^*(\vec{r}) = m^*(z)$ — a $\vec{\nabla}\varepsilon(\vec{r})$ i $\vec{\nabla}\varphi(\vec{r})$ mają też ten kierunek i są stałe (ich składowe na osi „z" oznaczymy odpowiednio przez ε' i φ'), oraz gdy cząstka porusza się w przybliżeniu wzdłuż osi „x". Szukamy wówczas rozwiązania równania (15) metodą małych drgań, zakładając, że

$$\vec{r}(t) = [vt + x(t), 0, z(t)]\,, \tag{16}$$

gdzie amplituda $x(t)$ i $z(t)$ jest mała. Jak się okazuje, ruch taki jest możliwy tylko gdy spełniony jest warunek

$$\tfrac{1}{2}m^{*\prime}(0)v^2 = \varepsilon' + e\varphi'\,. \tag{17}$$

Gdy zachodzi (17), otrzymujemy:

$$x(t) = Ae^{i\omega t}, \tag{18}$$

$$z(t) = Be^{i\omega t}, \tag{19}$$

gdzie

$$A = i\frac{m^{*\prime}(0)v}{m^*(0)\omega}B, \tag{20}$$

a ω jest pewną charakterystyczną częstością, określoną wzorem

$$\omega^2 = \tfrac{1}{2}m^*(0)v^2\left[\frac{d^2}{dz^2}\left(\frac{1}{m^*(z)}\right)\right]_{z=0}. \tag{21}$$

Gdy masa efektywna zmienia się liniowo z „z" (w okolicy $z = 0$), czyli gdy $m^{*\prime\prime}(0) = 0$, to (20) i (21) dają $A = iB$, czyli ruch odbywa się po rozciągniętej cykloidzie.

Na zakończenie tego krótkiego przeglądu efektów występujących w stopach półprzewodnikowych z gradientem składu warto jeszcze wspomnieć, że ostatnio pojawiają się próby traktowania półprzewodników amorficznych jako materiałów ze strukturą pasmową zależną od punktu i stosowania do nich metod teorii niejednorodnych stopów półprzewodnikowych [13].

Literatura

[1] L. Nordheim, *Ann. Phys.*, **9**, 607, 641 (1931).
[2] T. Muto, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.*, **34**, 377 (1938).
[3] R. H. Parmenter, *Phys. Rev.*, **97**, 587 (1955).
[4] T. Gora, F. Williams, *II-VI Semiconducting Compounds*, Ed. Thomas, Benjamin, New York **1967**, str. 639.
[5] T. Gora, F. Williams, *Phys. Rev.*, **177**, 1179 (1969).
[6] Indradev, L. J. Van Ruyven, F. Williams, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3344 (1968).
[7] Y. Marfaing, J. Chevallier, *IEEE Trans. Electron Devices*, **ED18**, 465 (1971).
[8] G. Cohen-Solal, Y. Marfaing, P. Kamadjiev, *II-VI Semiconducting Compounds*, Ed. Thomas, Benjamin, New York 1967, str. 1304.
[9] P. R. Emtage, *J. Appl. Phys.*, **33**, 1950 (1962).
[10] G. Cohen-Solal, Y. Marfaing, *Solid State Electronics*, **11**, 1131 (1968).
[11] S. K. Chattopadhyaya, V. K. Mathur, *Phys. Rev.* B, **3**, 3390 (1971).
[12] R. Hill, F. Williams, *Appl. Phys. Letters*, **11**, 296 (1967).
[13] G. B. Inglis, F. Williams, *J. Non-Crystalline Solids*, **5**, 313 (1971).

Jacek M. Baranowski

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa

Dyskretne domieszkowe stany energetyczne zdegenerowane z pasmem przewodnictwa

Discrete Impurity Excited States Degenerate with Conduction Band

Abstract: The basic ideas of Fano's theory are presented and the interaction of a degenerated discrete state with a continuum of states is discussed. An application of Fano's theory to many-electron impurities in semiconductors is outlined. The absorption and photoconductivity spectra of CdSe : Ti, CdTe : Ti, CdTe : V and CdSe : Co are presented. The experimental results show that some of the excited states of these well-localized impurities are degenerate with the conduction band.

1. Wstęp

W fizyce półprzewodników przyzwyczajeni jesteśmy do przybliżenia jednoelektronowego. W ramach tego przybliżenia nie jest możliwe, by istniały dyskretne stany wzbudzone, np. domieszki, zdegenerowane z kontinuum energii dodatnich elektronu. W przypadku atomu wodoru wszystkie stany dyskretne pochodzące od wzbudzenia elektronu związanego leżą poniżej kontinuum energii dodatnich elektronu (gdy zero energii przyjęte jest przy energii jonizacji elektronu). Tak jednak już nie jest w przypadku atomu helu posiadającego dwa elektrony oddziaływające ze sobą. Wzbudzenie dwu elektronów może posiadać większą energię aniżeli energia jonizacji atomu, tj. energia potrzebna do zabrania jednego elektronu z objętości atomu. Taki stan wzbudzony leżący powyżej energii jonizacji jest zdegenerowany z kontinuum energii swobodnego elektronu i może ulegać autojonizacji typu Augera [1]. I tak np. termy energetyczne atomu helu związane z konfiguracjami $2s$, $2p$; $2s$, $3p$, itp. leżą powyżej energii jonizacji jednego z dwóch $1s$ elektronów [2]. Inaczej mówiąc, termy te są zdegenerowane z kontinuum energii pochodzącym od $1s^1$ + + elektron swobodny. Pobudzony atom helu do któregokolwiek termu zwią-

zanego z konfiguracjami $2s$, np. może autojonizować się wyrzucając z siebie jeden elektron i zostawiając drugi w stanie $1s$. Historycznie po raz pierwszy zetknięto się ze zjawiskiem autojonizacji w przypadku badania absorpcji światła w gazach. Zaobserwowano wtedy anomalne poszerzenia linii spektralnych związanych z przejściami do pewnych termów — mianowicie tych, które ulegały procesowi autojonizacji. Proces autojonizacji jest procesem szybkim — czasy tu występujące mogą być rzędu 10^{-14} sek [3]. Czasy życia stanów atomowych nie są krótsze, aniżeli 10^{-8} sek, więc wyjaśnienie poszerzeń linii widmowych związanych z czasami 10^{-13}—10^{-14} sek było niemożliwe na gruncie przejść elektryczno-dipolowych. Jedynym mechanizmem tłumaczącym anomalne poszerzenia linii widmowych był mechanizm autojonizacji typu Augera [1]. Zjawiska te były obserwowane w przypadku szeregu gazów, takich pierwiastków, jak np. Zn [4, 5], Hg [4, 5] stosunkowo dawno. Warto wspomnieć, że proces autojonizacji istnieje nie tylko w przypadku izolowanych wieloelektronowych atomów, a jest bardzo powszechny w fizyce jądra atomowego (promieniotwórczość). Występuje on również w przypadku fotodysocjacji drobin chemicznych. Zaabsorbowany kwant światła może pobudzić drobinę chemiczną do stanu wibracyjnego, leżącego powyżej energii dysocjacji drobiny [7]. Tak więc efekt autojonizacji atomów ma swoje analogie w innych działach fizyki. Autojonizacja atomu jest konsekwencją oddziaływania między elektronami i nie daje się opisać w przybliżeniu jednoelektronowym. Zjawisko to jest konsekwencją oddziaływania stanu dyskretnego z kontinuum energetycznym z nim zdegenerowanym. W przypadku takiej degeneracji nie można rozpatrywać niezależnie stanu dyskretnego i kontinuum energii swobodnych. Teoria oddziaływania między stanem dyskretnym a kontinuum stanów swobodnych została opracowana stosunkowo niedawno przez Fano [8, 9].

Zasadnicze idee tej teorii będą przedstawione w części 2 tej pracy. W części 3 przedstawione będą dane doświadczalne świadczące o oddziaływaniu stanu dyskretnego — związanego z wieloelektronową zlokalizowaną domieszką (Ti, V, Co) z pasmem przewodnictwa w półprzewodniku.

2. Oddziaływanie stanu dyskretnego z kontinuum energetycznym

Problemy oddziaływania dyskretnego stanu będącego stanem wzbudzonym wieloelektronowego atomu z kontinuum energetycznym, związanym ze swobodnym elektronem pochodzącym np. z jonizacji tego atomu, były dyskutowane przez Fano [8, 9]. Poniżej przytoczony będzie główny tok rozumowania wzięty z powyższych prac Fano. Formalizm tej teorii jest identyczny z formalizmem teorii Breita-Wignera rozpraszania na rezonansowych stanach jądrowych [10, 11].

Rozważany jest układ atomu posiadający kontinuum stanów $\psi_{E'}$ i jeden stan φ należący do dyskretnej konfiguracji (wzbudzony stan atomu). Odpowiednie elementy macierzowe hamiltonianu spełniają następujące równania:

$$\langle\varphi|H|\varphi\rangle = E_\varphi\,, \tag{1a}$$

$$\langle\psi_{E'}|H|\varphi\rangle = V_{E'}\,, \tag{1b}$$

$$\langle\psi_{E''}|H|\psi_{E'}\rangle = E'\delta(E''-E')\,. \tag{1c}$$

Funkcja Diraca δ w równaniu (1c) mówi, że stany $\psi_{E'}$ są ortogonalne do siebie. Funkcja $\psi_{E'}$ jest tutaj normowana na jednostkę energii. Dyskretna wartość energii E_φ leży w przedziale ciągłych wartości energii E'. Warto zwrócić uwagę, że funkcje φ i $\psi_{E'}$ nie są tutaj funkcjami własnymi hamiltonianu H, który opisuje zarówno stany dyskretne, jak i widmo ciągłe. Wektor własny stanu posiada następującą formę

$$\Psi_{E'} = a\varphi + \int b_{E'}\psi_{E'}\,dE'\,. \tag{2}$$

Współczynniki a i $b_{E'}$ są funkcjami energii E i ich zależność energetyczna będzie podana poniżej.

Stany $\psi_{E'}$ mogą być reprezentowane dla dużych odległości od atomu przez falę stojącą z asymptotycznym zachowaniem $\sim\sin[k(E')r+\delta]$. Natomiast asymptotyczna forma superpozycji $\psi_{E'}$ może być przedstawiona w sposób następujący

$$\int \psi_{E'} b_{E'}\,dE' \sim \sin[k(E')r+\delta+\Delta]\,, \tag{3}$$

gdzie

$$\Delta = -\operatorname{arc\,tg}\frac{\pi|V_E|^2}{E-E_\varphi-F(E)} \tag{4}$$

oraz

$$F(E) = P\int\frac{|V_{E'}|^2}{E-E'}\,dE' \tag{5}$$

(P oznacza tutaj wartość główną całki).

Wyrażona równaniem (4) wartość Δ przedstawia przesunięcie fazowe spowodowane oddziaływaniem stanu $\psi_{E'}$ ze stanem φ. Wielkość $|V_E|^2$ ma wymiar energii (gdyż $\psi_{E'}$ jest normowana na jednostkę energii jak widać z równania (1c)) i jest wskaźnikiem „siły" oddziaływania stanów ciągłych ze stanem dyskretnym. Przesunięcie fazowe Δ zmienia się o $\pi\left(\text{od}-\frac{\pi}{2}\text{do}+\frac{\pi}{2}\right)$, jak E przechodzi obszar energii $|V_E|^2$ w okolicy rezonansu dla $E = E_\varphi + F$. Wielkość F reprezentuje przesunięcie rezonansu w stosunku do E_φ. Warto zwrócić uwagę, że jeżeli np. $V_{E'} = \text{constant}$, to, jak widać z równania (5), $F = 0$.

Można wyrazić współczynniki a i b_E z równania (2) poprzez parametr fazy Δ dany równaniem (4). Wyprowadzenie zależności podanych poniżej w równaniach (6) jest zrobione w pracy [8]

$$a = \frac{1}{\pi V_E}\sin\Delta\,, \tag{6a}$$

$$b_{E'} = \frac{1}{\pi}\frac{\sin\Delta}{E-E'} - \cos\Delta\,\delta(E-E')\,. \tag{6b}$$

Korzystając z analitycznej postaci współczynnika a i b_E można otrzymać analityczną formę wektora falowego Ψ_E reprezentującego stan stacjonarny dany równaniem (2).

Interesujące jest otrzymanie wyrażenia na prawdopodobieństwo przejścia optycznego ze stanu podstawowego atomu do stanu stacjonarnego Ψ_E. Z dala od rezonansu istnieją tylko przejścia jonizujące atom — przejścia do kontinuum energii. W pobliżu rezonansu otwiera się drugi kanał — przejścia do stanu dyskretnego. Okazuje się, że amplitudy obu przejść interferują ze sobą mogąc nawet dawać współczynnik absorpcji równy zeru. Oznaczając stan podstawowy atomu przez $|i\rangle$, a stan końcowy wyznaczony przez wektor stanu Ψ_E, można otrzymać wyrażenie na element macierzowy przejścia optycznego danego operatorem T pomiędzy tymi stanami. Otrzymuje się następującą postać wyrażoną poprzez parametr fazy Δ:

$$\langle \Psi_E | T | i \rangle = \frac{1}{\pi V_E^*} \langle \Phi | T | i \rangle \sin \Delta - \langle \psi_E | T | i \rangle \cos \Delta , \tag{7}$$

gdzie

$$\Phi = \varphi + P \int \frac{V_{E'} \psi_{E'}}{E - E'} . \tag{8}$$

Wskazuje to, że stan dyskretny φ jest zmodyfikowany przez domieszkę stanów z kontinuum. Oddziaływanie stan dyskretny — kontinuum „rozcieńcza" stan dyskretny w przedziale energii reprezentowanym szerokością połówkową rezonansu równą $\pi |V_E|^2$. W równaniu (7) pojawiają się dwa człony — pierwszy człon $\langle \Phi | T | i \rangle$ reprezentuje przejścia do zmodyfikowanego stanu dyskretnego Φ, a drugi do kontinuum energii swobodnego elektronu z tym, że elementy macierzowe przejść optycznych mnożone są odpowiednio przez funkcje $\sin \Delta$ i $\cos \Delta$.

Jak widać z równania (4), następuje ostra zmiana Δ, jak E przechodzi przez rezonans przy $E = E_\varphi + F(E)$ od $+\frac{\pi}{2}$ do $-\frac{\pi}{2}$. W związku z tym $\cos \Delta$ w okolicy rezonansu zeruje się, a wobec czego również wkład do $\langle \psi_E | T | i \rangle$ pochodzący od przejść do kontinuum zeruje się. W pobliżu rezonansu przy $E = E_\varphi + F(E)$ dominują przejścia optyczne do stanu dyskretnego, a nie do kontinuum energii swobodnego elektronu. Warto zwrócić uwagę, że eksperymentalne badanie absorpcji w pobliżu energii dyskretnego stanu określa nie energię E_φ, a energię $E_\varphi + F$ oraz dostarcza informacji o elemencie macierzowym $\langle \Phi | T | i \rangle$ przejścia do zmodyfikowanego stanu Φ, a nie do stanu φ.

Interesujące jest, że oba wkłady do prawdopodobieństwa przejścia do stanu Ψ_E pochodzące od przejścia do stanu dyskretnego $\langle \Phi | T | i \rangle$ i od przejścia do kontinuum energii swobodnego elektronu $\langle \psi_E | T | i \rangle$ interferują z przeciwnymi fazami z obu stron rezonansu. W szczególności prawdopodobieństwo przejścia

znika po jednej stronie rezonansu przy energii $E = E_0$ dla $\Delta = \Delta_0$ spełniającego równanie

$$\operatorname{tg}\Delta_0 = -\frac{E_0 - E_\varphi - F(E_0)}{\pi |V_{E_0}|^2}. \tag{9}$$

Zjawisko znikania prawdopodobieństwa przejścia na skutek interferencji wkładu od przejścia do stanu dyskretnego z wkładem od przejścia do kontinuum nosi nazwę antyrezonansu. Związane z tym zjawiskiem jest pojawienie się asymetrii absorpcji linii widmowej.

Jak widać więc, obecność stanu dyskretnego φ zdegenerowanego z kontinuum stanów $\psi_{E'}$ prowadzi do oddziaływania między tymi stanami. Jednym z głównych efektów tego oddziaływania jest malenie intensywności przejścia optycznego do kontinuum energii swobodnych elektronów w pobliżu rezonansu. Wiąże się on z odpychaniem stanów kontinuum $\psi_{E'}$ przez dyskretny stan φ. Obecność stanu dyskretnego φ tworzy mikro-przerwę energetyczną (dla przejść optycznych) w kontinuum stanów $\psi_{E'}$. W obszarze rezonansu, jak widać z równania (7), dominują przejścia do stanu dyskretnego. Stan dyskretny φ, który nie jest stanem własnym hamiltonianu, a więc nie jest stanem stacjonarnym, podlega autojonizacji z czasem związanych ściśle z szerokością połówkową linii rezonansu równą $\pi|V_E|^2$. Rozważany układ atomu będący w stanie φ będzie autojonizował się z czasem τ_a danym wyrażeniem:

$$\tau_a = \frac{\hbar}{2\pi |V_E|^2}. \tag{10}$$

Jeżeli oddziaływanie stanów ciągłych $\psi_{E'}$ ze stanem dyskretnym φ jest słabe, tzn. wielkość $|V_E|^2$ jest mała, to czas autojonizacji τ_a może przekraczać czas powrotu ze stanu wzbudzonego φ do stanu podstawowego i. Wówczas dominować będzie nad procesem autojonizacji proces emisji promienistej lub bezpromienistej.

Na podstawie teorii Fano można wyjaśnić szereg efektów wywołanych oddziaływaniem stanu dyskretnego z kontinuum stanów, z których jeden jest zdegenerowany ze stanem dyskretnym. W przypadku, kiedy przejścia optyczne z wieloelektronowego atomu do kontinuum energii swobodnego elektronu są intensywne — o stosunkowo dużym współczynniku absorpcji, a przejścia do dyskretnego stanu wzbudzonego słabe, może zaistnieć następująca sytuacja: w pobliżu energii stanu dyskretnego, na skutek „odpychania" stanów kontinuum przez stan dyskretny absorpcja może maleć dając linie absorpcyjne o ujemnym współczynniku absorpcji. Także tzw. „transmisyjne okna" były zaobserwowane przy badaniu absorpcji gazu kryptonu [12]. W przypadku, kiedy przejścia do kontinuum są mniej intensywne aniżeli linia absorpcyjna związana z przejściem do stanu dyskretnego, pojawia się asymetryczny kształt tej linii widmowej. Kształt ten jest konsekwencją interferencji wkładu od przejścia do stanu dyskretnego z wkładem od przejść do kontinuum energii

swobodnych, zgodnie z równaniem [7]. Pojawia się wówczas „wygryzienie" absorpcji na skutek antyrezonansu z jednej strony linii absorpcyjnej oraz podwyższenie absorpcji z drugiej strony. Klasycznym przykładem takiej obserwacji są linie absorpcyjne w He związane z serią przejść $1s^2$ — $2s$, np. której energie są zdegenerowane z kontinuum związanym z jonizacją atomów helu (zostających po zjonizowaniu w $1s$ stanie) [9]. Podane tutaj dwa przykłady dotyczyły fizyki atomu.

W procesach dających absorpcję w kryształach tylko w nielicznych przypadkach zaobserwowano zjawiska związane z interferencją przejść optycznych do stanu dyskretnego i do kontinuum. Przejścia ekscytonowe związane z wyższym pasmem przewodnictwa, nakładające się na kontinuum przejść pasmo-pasmo, wykazują w odbiciu asymetrie pików, które mogą być wiązane z interferencją typu Fano [13÷19].

Również obserwowane przez Hopfielda ostre przejścia do centrów domieszkowych na krawędzi absorpcji mogą czasami dawać efekty interferencyjne [20]. Teoria tego efektu była rozpracowywana przez grupę Toyozawy [21, 22, 23].

Inny typ interferencji był zaobserwowany przez Sturgego [24] w przypadku badania domieszki V w MgF_2. Ostre przejścia optyczne wewnątrz powłoki $3d$ interferowały z kontinuum fononowym pochodzącym z przejść również wewnątrz powłoki $3d$, lecz o rozmytym wielofononowym charakterze. Jest to przykład interferencji przejścia elektronowego z kontinuum fononowym.

Poza tymi przykładami można spodziewać się całej klasy zjawisk związanych z oddziaływaniem stanów dyskretnych wieloelektronowych zlokalizowanych domieszek z pasmem przewodnictwa. Pierwsze obserwacje tych zjawisk przedstawione będą w części 3.

3. Wzbudzone stany zlokalizowanych domieszek zdegenerowane z pasmem przewodnictwa

A. Domieszka Ti(d^2)

Silnie zlokalizowane domieszki zachowują w kryształach pewne własności swobodnych jonów. Elektronowe stany swobodnych jonów są dobrze znane i można z pewnymi modyfikacjami wykorzystywać te informacje przy interpretowaniu widm zlokalizowanych domieszek. Podejście to jest poprawne w przypadku domieszek metali przejściowych. Atomy metali przejściowych mają konfigurację elektronów $3d^n4s^2$ na ostatnich orbitach. W związkach A_{II}–B_{VI} wbudowują się one podstawnikowo w miejsce pierwiastka A_{II}. Świadczą o tym doświadczalne dane EPR [25] i badania widm wzbudzonych stanów domieszkowych [26-30] metali przejściowych. Atom metalu przejściowego wbudowując się w miejsce pierwiastka A_{II} daje dwa elektrony do orbit wiązań. Są to zwykle dwa zewnętrzne $4s$ elektrony. Wówczas niekompletna powłoka $3d^n$ znajduje się w miejscu węzłowym sieci otoczona czterema jonami B_{VI}.

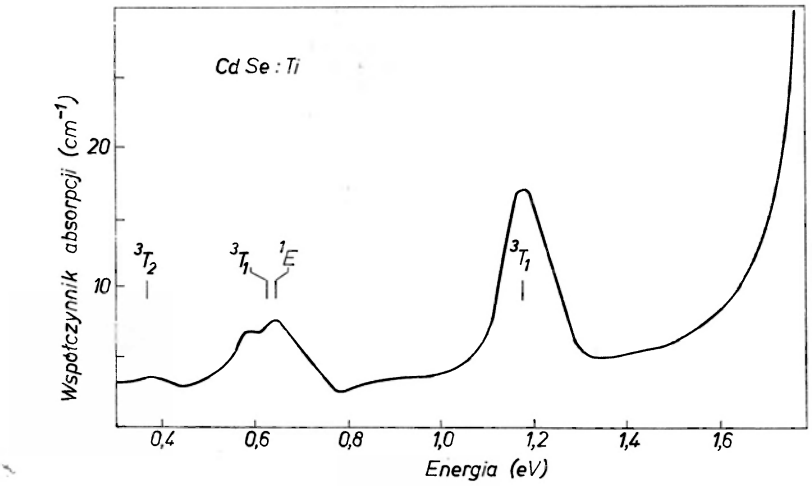
Stany energetyczne powłok $3d^n$ są łatwe do wyznaczenia i podane w szeregu podręcznikach (np. [31, 32]). Wieloelektronowe stany powłoki $3d$ charakteryzowane są czterema liczbami kwantowymi L, S, M_L, M_S. W przypadku metali przejściowych liczby L i S są dobrymi liczbami kwantowymi, gdyż oddziaływanie spin-orbitalne (mieszające stany z różnymi L i S) jest tu bardzo słabe (rzędu kilku procent oddziaływania elektrostatycznego między d-elektronami) i może być zaniedbywane. Elektronowe stany nazywa się termami energetycznymi i oznacza się symbolem ^{2S+1}L. W przypadku dwóch elektronów na powłoce $3d$, co odpowiada przypadkowi $Ti^{+2}(d^2)$, możliwe termy energetyczne odpowiadają stanom ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S. Są to wszystkie termy energetyczne konfiguracji $3d^2$. W myśl reguły Hunda najniższą energię będą posiadały stany z największą krotnością S (a więc stany ^3F i ^3P), a wśród stanów z tą samą liczbą S te z nich, które posiadają największą wartość L (a więc stan ^3F). Odległości energetyczne między termami można znaleźć licząc elementy macierzowe hamiltonianu atomu pomiędzy wyżej wymienionymi stanami. Ze względu na to, że części radialne tych całek zależące od realnego kształtu potencjału kulombowskiego nie dają się wyliczyć z dostateczną dokładnością, wprowadza się pewne parametry, które je reprezentują. W przypadku elektronów $3d^n$ często używa się parametrów Racaha — B i C. Parametr B opisuje kulombowskie oddziaływanie między elektronami d, a parametr C oddziaływanie wymiany, które ustawia równolegle spiny poszczególnych elektronów. W przypadku konfiguracji $3d^2$ odległość energetyczna między termem podstawowym ^3F a termem wzbudzonym ^3P będzie zależała wyłącznie od parametru B. Natomiast odległości między ^3F a wyżej leżącymi singletami spinowymi nie tylko od B, a również od C. Parametry B i C wyznacza się z doświadczenia.

Wprowadzając atom Ti do kryształu A_{II}–B_{VI} znajduje się go wbudowanego podstawnikowo w miejsce pierwiastka A_{II}. Powłoka $3d^2$ jest wówczas w miejscu węzłowym sieci otoczona czterema sąsiadami pierwiastków B_{VI}. Pierwszy efekt, jaki się tu pojawia, wiąże się ze zmianą symetrii układu. Ponieważ związki A_{II}–B_{VI} są częściowo jonowe, więc pewien ładunek ujemny jest związany z atomem B_{VI}. Powłoka $3d^2$ znajduje się wówczas w polu krystalicznym pochodzącym od najbliższych sąsiadów o symetrii T_d (w przypadku sieci o strukturze blendy cynkowej) lub o symetrii C_{3v} (gdy sieć kryształu ma strukturę wurcytu). Symetria sferyczna występująca w swobodnym jonie $Ti^{+2}(d^2)$ zostanie zaburzona i w związku z tym liczba orbitalna L przestaje być dobrą liczbą kwantową. Zostaje zastąpiona liczbami związanymi z lokalną symetrią wokół domieszki, tj. nieredukowalnymi reprezentacjami grupy T_d (lub C_{3v}). Można elementarnie wykazać, jak wymienione poprzednio atomowe termy swobodnego jonu ulegną rozszczepieniu. Najwyższa dopuszczalna degeneracja (ze względu na symetrie) w grupie T_d jest 3-krotna. Tak więc term podstawowy ^3F, będąc 7-krotnie zdegenerowany w swobodnym jonie (gdyż $L = 3$, a krotność degeneracji jest równa $2L+1$), rozszczepi się w symetrii T_d na co najmniej trzy termy. Będą to termy $^3A_2(^3F)$, $^3T_2(^3F)$ i $^3T_1(^3F)$ —

Stany energetyczne powłok $3d^n$ są łatwe do wyznaczenia i podane w szeregu podręcznikach (np. [31, 32]). Wieloelektronowe stany powłoki $3d$ charakteryzowane są czterema liczbami kwantowymi L, S, M_L, M_S. W przypadku metali przejściowych liczby L i S są dobrymi liczbami kwantowymi, gdyż oddziaływanie spin-orbitalne (mieszające stany z różnymi L i S) jest tu bardzo słabe (rzędu kilku procent oddziaływania elektrostatycznego między d-elektronami) i może być zaniedbywane. Elektronowe stany nazywa się termami energetycznymi i oznacza się symbolem ^{2S+1}L. W przypadku dwóch elektronów na powłoce $3d$, co odpowiada przypadkowi $Ti^{+2}(d^2)$, możliwe termy energetyczne odpowiadają stanom ^3F, ^3P, ^1G, ^1D, ^1S. Są to wszystkie termy energetyczne konfiguracji $3d^2$. W myśl reguły Hunda najniższą energię będą posiadały stany z największą krotnością S (a więc stany ^3F i ^3P), a wśród stanów z tą samą liczbą S te z nich, które posiadają największą wartość L (a więc stan ^3F). Odległości energetyczne między termami można znaleźć licząc elementy macierzowe hamiltonianu atomu pomiędzy wyżej wymienionymi stanami. Ze względu na to, że części radialne tych całek zależące od realnego kształtu potencjału kulombowskiego nie dają się wyliczyć z dostateczną dokładnością, wprowadza się pewne parametry, które je reprezentują. W przypadku elektronów $3d^n$ często używa się parametrów Racaha — B i C. Parametr B opisuje kulombowskie oddziaływanie między elektronami d, a parametr C oddziaływanie wymiany, które ustawia równolegle spiny poszczególnych elektronów. W przypadku konfiguracji $3d^2$ odległość energetyczna między termem podstawowym ^3F a termem wzbudzonym ^3P będzie zależała wyłącznie od parametru B. Natomiast odległości między ^3F a wyżej leżącymi singletami spinowymi nie tylko od B, a również od C. Parametry B i C wyznacza się z doświadczenia.

Wprowadzając atom Ti do kryształu A_{II}–B_{VI} znajduje się go wbudowanego podstawnikowo w miejsce pierwiastka A_{II}. Powłoka $3d^2$ jest wówczas w miejscu węzłowym sieci otoczona czterema sąsiadami pierwiastków B_{VI}. Pierwszy efekt, jaki się tu pojawia, wiąże się ze zmianą symetrii układu. Ponieważ związki A_{II}–B_{VI} są częściowo jonowe, więc pewien ładunek ujemny jest związany z atomem B_{VI}. Powłoka $3d^2$ znajduje się wówczas w polu krystalicznym pochodzącym od najbliższych sąsiadów o symetrii T_d (w przypadku sieci o strukturze blendy cynkowej) lub o symetrii C_{3v} (gdy sieć kryształu ma strukturę wurcytu). Symetria sferyczna występująca w swobodnym jonie $Ti^{+2}(d^2)$ zostanie zaburzona i w związku z tym liczba orbitalna L przestaje być dobrą liczbą kwantową. Zostaje zastąpiona liczbami związanymi z lokalną symetrią wokół domieszki, tj. nieredukowalnymi reprezentacjami grupy T_d (lub C_{3v}). Można elementarnie wykazać, jak wymienione poprzednio atomowe termy swobodnego jonu ulegną rozszczepieniu. Najwyższa dopuszczalna degeneracja (ze względu na symetrie) w grupie T_d jest 3-krotna. Tak więc term podstawowy ^3F, będąc 7-krotnie zdegenerowany w swobodnym jonie (gdyż $L = 3$, a krotność degeneracji jest równa $2L+1$), rozszczepi się w symetrii T_d na co najmniej trzy termy. Będą to termy $^3A_2(^3F)$, $^3T_2(^3F)$ i $^3T_1(^3F)$ —

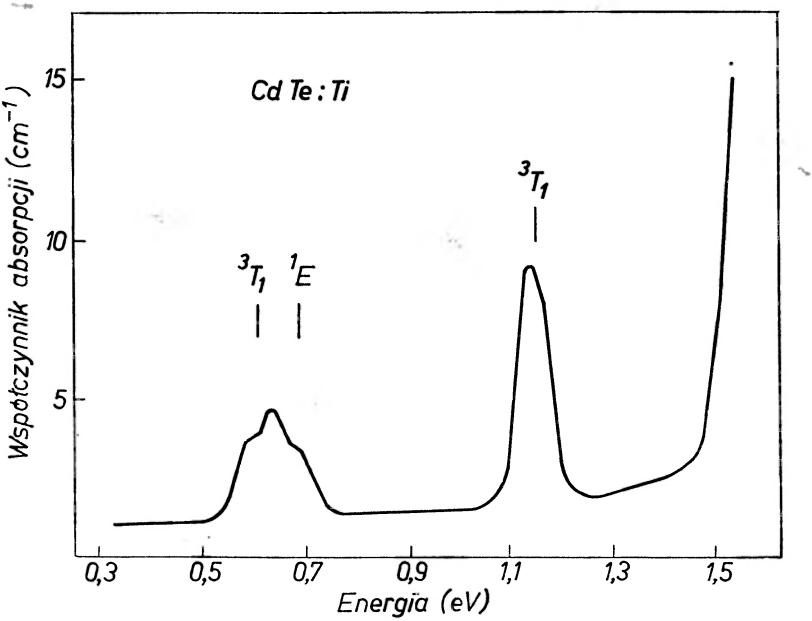
używając notacji Mullikena [33]. Wielkości energetyczne rozszczepień będą zależały od wielkości pola krystalicznego wokół domieszki, którego miarą jest wprowadzony parametr Δ. Wyżej leżący atomowy term ^3P (3-krotna degeneracja) nie ulegnie rozszczepieniu w symetrii T_d — będzie to term $^3T_1(^3P)$. Następne termy ^1G i ^1D również ulegną rozszczepieniu, lecz jest to mniej istotne, gdyż nie obserwuje się przejść optycznych ze stanu podstawowego trypletu spinowego $^3A_2(^3F)$ do stanów singletowych spinowo. Ze względu na słabe spin-orbitalne oddziaływanie, obserwowane przejścia optyczne zachodzą z zachowaniem całkowitego spinu. Tak więc domieszka Ti(d^2) posiadać będzie cztery trypletowo-spinowe termy i można spodziewać się trzech pików absorpcyjnych związanych z przejściami optycznymi. Odstępy energetyczne między tymi termami (jak również i pozostałymi) można policzyć na gruncie teorii pola krystalicznego [34, 35, 36]. Wyrażenia podające energie termów w funkcji parametru wielkości pola krystalicznego Δ i w funkcji parametru Racaha B (który ulega redukcji w porównaniu z wartością dla swobodnego jonu na skutek pewnego przykrywania orbit wiązań i orbit powłoki $3d$ [28, 37]) zostały podane przez Tanabe i Suganu [38, 39] dla wszystkich konfiguracji $3d^n$. Tak więc energie trzech pików absorpcyjnych związanych z przejściami wewnątrz powłoki $3d^2$ muszą spełniać odpowiednie wyrażenia teorii pola krystalicznego, z dwoma dopasowującymi parametrami B i Δ.



Rys. 1. Widmo absorpcyjne dla CdSe : Ti otrzymane w temperaturze 78°K. Energie stanów wzbudzonych domieszki Ti(d^2) policzone z wyrażeń teorii pola krystalicznego przy $\Delta = 3070$ cm^{-1} i $B = 365$ cm^{-1} są zaznaczone

Widmo absorpcyjne związane z domieszką Ti w CdSe przedstawione jest na rys. 1. Pojawiają się tu trzy pasma absorpcyjne, czyli tyle, ile można się spodziewać dla przejść wewnątrz konfiguracji $3d^2$. Najbardziej energetyczny pik przy 1,2 eV wiąże się z przejściem $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3P)$; następny przy około 0,6 eV z przejściem $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3F)$ oraz najdalej leżący w podczerwieni przy

około 0,4 eV z przejściem $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_2(^3F)$. Policzone energie termów z wyrażeń teorii pola krystalicznego są zaznaczone na rys. 1. Zgodność teorii z doświadczeniem jest bardzo dobra.

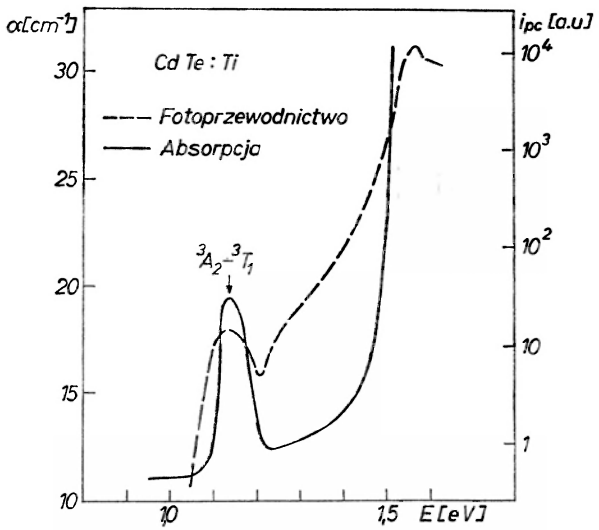


Rys. 2. Widmo absorpcyjne dla CdTe : Ti otrzymane w temperaturze 78°K. Zaznaczone energie stanów wzbudzonych domieszki Ti(d^2) są policzone z wyrażeń teorii pola krystalicznego przy $\Delta = 2890$ cm^{-1} i $B = 360$ cm^{-1}

Analogiczne widmo absorpcyjne otrzymuje się w CdTe domieszkowanym Ti [40]. Widmo to przedstawione jest na rys. 2. Przy podobnych energiach jak w CdSe : Ti obserwuje się linie absorpcyjne związane z przejściami $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3P)$ i $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3F)$. Policzone energie termów wzbudzonych zaznaczone są na rys. 2.

Nie obserwuje się natomiast absorpcji związanej z przejściem $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_2(^3F)$. Przejście to jest zabronione ze względu na symetrię w grupie T_d i jest w CdTe : Ti nie obserwowane. Natomiast w CdSe : Ti symetria lokalna wokół domieszki jest niższa – C_{3v} i przejście optyczne staje się już dozwolone i jest obserwowane. Jest to jeden z argumentów świadczących o poprawności przyporządkowania obserwowanej absorpcji przejściom wewnątrz domieszki. Analogiczne widma absorpcyjne do przedstawionych na rys. 1 i 2 zostały otrzymane w ZnSe : Ti [30] i CdS : Ti [41]. Dla ZnSe : Ti przejście $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_2(^3F)$ nie było obserwowane (symetria lokalna T_d), a dla CdS : Ti było obserwowane (symetria lokalna C_{3v}). Jak widać z przytoczonej powyżej dyskusji, istnieje szereg argumentów świadczących, że obserwowane widma absorpcyjne w kryształach A_{II}–B_{VI} domieszkowanych Ti są związane z przejściami wewnątrz Ti(d^2). Świadczy o tym: 1) ilość obserwowanych pików absorpcyjnych, 2) ich położenia

energetyczne spełniające wyrażenia teorii pola krystalicznego, 3) obserwacja przejścia $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_2(^3F)$ lub nie, w zależności od lokalnej symetrii wokół domieszki. Istnieje jeszcze jeden argument — mianowicie stosunki sił oscylatorów poszczególnych przejść są w idealnej zgodności z teorią natężeń przejść podaną przez Langera [42]. Obecnie nie ulega wątpliwości, że obserwowane widma są charakterystyczne dla domieszki Ti(d^2) i są związane z przejściami optycznymi wewnątrz powłoki $3d^2$.



Rys. 3. Absorpcja i fotoprzewodnictwo (znormalizowany fotoprąd na kwant padający) związane z przejściem wewnątrzdomieszkowym $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3P)$ dla CdTe : Ti(d^2)

Wyniki fotoprzewodnictwa dla CdTe : Ti w obszarze przed krawędzią absorpcji są przedstawione na rys. 3. Próg fotoprądu pojawia się przy energii 1,05 eV, co odpowiada energii jonizacji domieszki Ti(d^2). Pik związany z przejściem wewnątrzdomieszkowym $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3P)$ odbija się w fotoprądzie. Można to tylko wyjaśnić poprzez autojonizację domieszki Ti(d^2) będącej w stanie wzbudzonym $^3T_1(^3P)$. Oszacowany na podstawie siły oscylatora przejścia $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3P)$ czas życia na poziomie $^3T_1(^3P)$ ze względu na przejście promieniste wynosi około 100 μsek. Jest to oszacowanie czasu życia od góry, gdyż może być on krótszy, jeżeli przejście to jest bezpromieniste. Jednakże czas przebywania domieszki w stanie wzbudzonym jest dostatecznie długi, by zaszedł proces autojonizacji. Porównując próg fotoprądu z energią piku absorpcji, związanego z przejściem $^3A_2(^3F) \rightarrow {}^3T_1(^3P)$ otrzymuje się dane, że term energetyczny $^3T_1(^3P)$ leży około 0,1 eV powyżej dna pasma przewodnictwa. Próg fotoprądu przy 1,05 eV powinien koincydować z progiem przejść optycznych fotojonizujących domieszkę tytanu.

Przejścia optyczne pomiędzy powłoką d a pasmem przewodnictwa o symetrii s są zabronione w okolicy punktu Γ strefy Brillouna dla $\vec{k} = 0$ ze względu

na parzystość. W miarę wzrostu wektora falowego $\vec{k}$, w funkcji falowej elektronu w pasmie przewodnictwa pojawiają się człony nieparzyste i prawdopodobieństwo przejść rośnie. Teoria tych przejść została podana przez Allena [43] i Langera [44], jak również była potwierdzona doświadczalnie dla domieszek Cr i Fe [45, 46]. Współczynnik absorpcji związany z zabronionymi przejściami fotojonizacyjnymi ma charakter łagodnego wzrostu, w miarę wzrostu energii, bez zaznaczonego progu przy energii jonizacji. W przypadku CdTe : Ti widoczny jest łagodny wzrost współczynnika absorpcji w obszarze od 1,25 eV do 1,45 eV, który jest związany z fotojonizacją domieszki Ti(d^2).

Dokładna analiza zmienności współczynnika absorpcji z energią jest niemożliwa ze względu na zachodzenie przejścia pola krystalicznego $^3A_2(^3F)$ — $^3T_1(^3P)$ na przejścia fotojonizujące. Obecność fotoprądu związanego z absorpcją wewnątrzdomieszkową świadczy o zachodzeniu autojonizacji Ti(d^2), będącego w stanie wzbudzonym $^3T_1(^3P)$.

Szerokość połówkowa pasma absorpcyjnego przy 1,13 eV wydaje się spowodowana rozmyciem fononowym. Prawdopodobnie dlatego absorpcja ta nie ma charakteru „antyrezonansowej" linii. Warto na zakończenie wspomnieć, że w przypadku CdS : Ti zaobserwowano maksima fotoprądu odpowiadające wszystkim trzem przejściom pola krystalicznego [41]. Oznacza to, że w CdS : Ti termy $^3T_2(^3F)$, $^3T_1(^3F)$ i $^3T_1(^3P)$ leżą powyżej dna pasma przewodnictwa i ulegają autojonizacji.

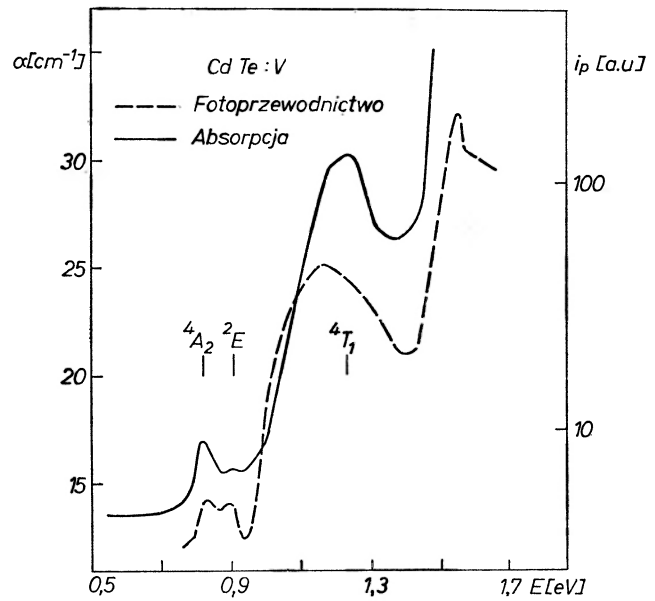
B. Domieszka V(d^3)

Następną domieszką, w której zaobserwowano autojonizację stanów wzbudzonych, jest V(d^3) w CdTe. Domieszka wanadu w związkach A_{II}–B_{VI} wbudowuje się podstawnikowo w miejsce elementu A_{II} i daje charakterystyczne widmo absorpcyjne związane z przejściami optycznymi wewnątrz powłoki $3d^3$. Widmo to było zaobserwowane w ZnSe : V [30], CdS : V [26], CdSe : V [29] i w CdTe : V [40]. Obserwowane są zwykle dwa przejścia $^4T_1(^4F)$ — $^4A_2(^4F)$ i $^4T_1(^4F)$ — $^4T_1(^4P)$. Wyniki dla CdTe : V przedstawione są na rys. 4. Oprócz obecności dwóch pików absorpcji, związanych z wyżej wspomnianymi przejściami dozwolonymi, obserwuje się słabą absorpcję związaną z przejściem $^4T_1(^4F)$ — $^2E(^2G)$ zabronionym spinowo. Pik absorpcyjny z przejściem $^4T_1(^4F)$ — $^4T_1(^4P)$, bardzo szeroki i bez struktury, pojawia się we wszystkich wyżej wspomnianych związkach A_{II}–B_{VI} domieszkowanych wanadem. Policzone energie stanów wzbudzonych V(d^3), na gruncie teorii pola krystalicznego, są zaznaczone na rysunku. Pomiary fotoprzewodnictwa, przedstawione na rys. 4, wykazują obecność wszystkich trzech przejść wewnątrzdomieszkowych w fotoprądzie.

Próg fotoprądu pojawia się przy 0,8 eV, co odpowiada energii jonizacji domieszki V(d^3). Interesujące jest, że przejście $^4T_1(^4F)$ — $^2E(^2G)$ wyraźniej zaznaczone jest w fotoprądzie aniżeli w absorpcji.

Obecność pików w fotoprądzie w energiach odpowiadających przejściom wewnątrzdomieszkowym świadczy o zachodzeniu autojonizacji domieszki V(d^3)

będącej w stanach wzbudzonych $^4A_2(^4F)$, $^4T_1(^4P)$ i $^2E(^2G)$. Nie ma obecnie danych doświadczalnych pozwalających zdecydować czy rozmycia tych przejść spowodowane są oddziaływaniem z fononami, czy krótkim czasem autojonizacji.



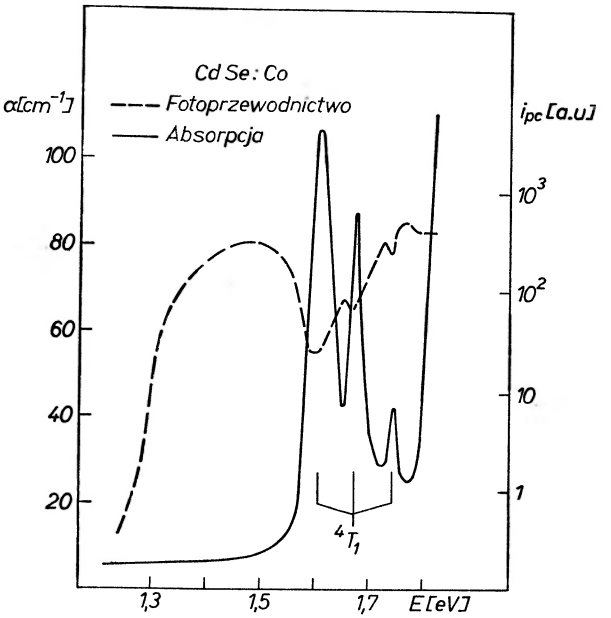
Rys. 4. Widmo absorpcyjne i fotoprzewodnictwo dla CdTe : V w temperaturze 78° K. Zaznaczone energie stanów wzbudzonych domieszki V (d^3) są policzone z wyrażeń teorii pola krystalicznego przy $\Delta = 3560$ cm^{-1}, $B = 495$ cm^{-1} i stosunku $C/B = 4{,}88$

C. Domieszka Co(d^7)

Widmo Co(d^7) było obserwowane w szeregu związkach A_{II}–B_{VI} i jest jednym z najlepiej poznanych między domieszkami metali przejściowych [26, 27, 28]. Rozszczepienie poziomów energetycznych konfiguracji d^7 polem krystalicznym zostało policzone przez Liehra [47] z uwzględnieniem spin-orbitalnego oddziaływania.

Zgodność obserwowanej absorpcji z przewidywaniami teoretycznymi jest bardzo dobra. Charakterystyczna dla Co(d^7) w związkach A_{II}–B_{VI} jest absorpcja pojawiająca się w okolicach 1,4—1,8 eV i składająca się z trzech bardzo silnych linii absorpcyjnych. Jest ona związana z przejściem optycznym ze stanu podstawowego $^4A_2(^4F)$ do spin-orbitalnie rozszczepionego stanu $^4T_1(^4P)$. Absorpcja ta dla CdSe : Co jest przedstawiona na rys. 5. W dalszej podczerwieni pojawiają się następne dwa pasma absorpcyjne, które są zamieszczone w pracy [29].

Siły oscylatorów poszczególnych przejść przedstawionych na rys. 5 wynoszą $0{,}65 \times 10^{-2}$ dla piku przy 1,6 eV i $0{,}25 \times 10^{-2}$ oraz 10^{-3} dla następnych. Odpowiadają one odpowiednio czasom emisji spontanicznej 4, 10, 25 μsek. Jeżeli powrót z tych wzbudzonych podpoziomów poziomu $^4T_1(^4P)$ odbywałby się



Rys. 5. Absorpcja i fotoprzewodnictwo dla CdSe : Co (d^3) w temperaturze 78°K w obszarze widmowym, w którym występuje przejście wewnątrzdomieszkowe $^4A_2(^4F) — {}^4T_1(^4P)$

drogą bezpromienistą (brak obserwacji luminescencji w CdSe : Co w tym obszarze sugeruje to), to czasy te mogłyby być znacznie krótsze. Próg fotoprądu pojawia się przy energii 1,25 eV. Próg ten pojawiał się zawsze w tej energii, niezależnie od wartości koncentracji kobaltu i również niezależnie od tego czy próbki były wygrzewane w parach Cd, dając niskooporowy materiał, czy w parach Se, dając wysokooporowy materiał. Wydaje się, że próg ten koresponduje z energią jonizacji domieszki Co(d^7). Wzrost absorpcji od 1,25 eV do 1,45 eV jest rzędu 1 cm^{-1} (mierzony na grubszych próbkach).

Przejścia fotojonizacyjne z powłoki $3d$ do pasma przewodnictwa, jako zabronione, nie posiadają wyraźnego progu i przejawiają się w łagodnym wzroście współczynnika absorpcji. Wzrostowi współczynnika absorpcji rzędu 1 cm^{-1}, w tym obszarze widmowym, odpowiada wg teorii Allena [43, 44], wartość elementu macierzowego przejścia optycznego między zlokalizowaną powłoką $3d$, a pasmem przewodnictwa $\langle \vec{d}|\vec{r}|\psi_{wol}\rangle$ rzędu 10^{-8} cm. Wartość tego elementu powinna być rzędu rozciągłości przestrzennej powłoki $3d$. W związku z tym brak obecności silniejszej absorpcji fotojonizacyjnej jest zgodny z faktem silnej lokalizacji powłoki $3d$.

W obszarze odpowiadającym pikom absorpcji pojawiają się minima fotoprądu. Efekt ten zaobserwowano zarówno na niskooporowych, jak i wysokooporowych próbkach CdSe : Co. Zaobserwowano go również i na cienkich próbkach, takich, że $\alpha d > 1$ przy 1,6 eV — nie jest to więc efekt powierzchniowej absorpcji światła.

Jedyny model, tłumaczący ten efekt, jest oparty o teorię Fano. Ze względu

na zachodzenie na przejścia fotojonizacyjne przejść do stanu wzbudzonego $^4T_1(^4P)$, tryplet tego ostatniego musi leżeć wewnątrz pasma przewodnictwa. Brak pików w fotoprądzie, odpowiadających energiom składowych stanu $^4T_1(^4P)$ świadczy, że czas autojonizacji $Co(d^7)$ jest dłuższy aniżeli czas powrotu do stanu podstawowego domieszki. Wówczas przejścia, na stany dyskretne poziomu $^4T_1(^4P)$, nie muszą dawać wkładu do fotoprądu. Natomiast na skutek interferencji typu Fano, maleje intensywność przejść optycznych do kontinuum energii pasma przewodnictwa w pobliżu energii rezonansowych. W związku z tym obserwuje się malenie fotoprądu, który pochodzi od przejść optycznych do pasma przewodnictwa. Fakt niemalenia fotoprądu do zera w energiach rezonansowych świadczy, że pewien procent centrów $Co(d^7)$, będących w stanie $^4T_1(^4P)$, ulega autojonizacji.

Widoczne jest na rys. 5, że im większa siła oscylatora przejścia wewnątrzdomieszkowego (czyli tym krótszy czas życia na poziomie wzbudzonym), tym słabszy fotoprąd w energii rezonansu, co oznacza, że mniejszy procent centrów $Co(d^7)$ ulega autojonizacji. Jest to w pełnej zgodności z proponowanym modelem stanów wzbudzonych $Co(d^7)$, zdegenerowanych z pasmem przewodnictwa.

Warto wspomnieć, że w przypadku GaAs : $Co(d^7)$ istnieją dane doświadczalne sugerujące, że term wzbudzony $^4Ti_1(^4P)$ leży wewnątrz pasma przewodnictwa [48].

4. Podsumowanie

Przedstawione w pracy idee teorii Fano, dotyczącej oddziaływania stanu dyskretnego zdegenerowanego z kontinuum energii swobodnych elektronu, mają zastosowanie do szeregu zjawisk w ciele stałym. Wyniki doświadczalne dla CdTe : Ti i CdTe : V wykazują istnienie stanów wzbudzonych zlokalizowanych domieszek, które są zdegenerowane z pasmem przewodnictwa.

Domieszka, pobudzona do któregoś z tych stanów, posiada duże prawdopodobieństwo poddania się autojonizacji, co w efekcie daje wzrost fotoprądu.

W przypadku CdSe : Co obserwuje się efekt interferencji między przejściem do stanu wzbudzonego, a przejściem fotojonizacyjnym do kontinuum energii swobodnych elektronu. Efekt ten przejawia się w maleniu intensywności przejść z domieszki do pasma przewodnictwa, dających malenie fotoprądu. Jest to pierwsze eksperymentalne potwierdzenie teorii Fano na tej drodze [49]. Podobieństwo interpretacji między zjawiskami dla swobodnych atomów, a zlokalizowanymi domieszkami w kryształach, leży w wieloelektronowym charakterze tych obiektów.

Literatura

[1] E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, University Press 1964.
[2] B. Bransden, A. Dalgarno, *Proc. Phys. Soc.*, A66, 904 (1953); A66, 911 (1953).
[3] E. S. Parilic, *Efekt Augera*, Wydawnictwo „FAN" USRR, Taszkent 1969, str. 73.
[4] Shenstone, *Phys. Rev.*, 38, 873 (1931).

[5] Majorana, *Nuovo Cimento*, **8**, 107 (**1931**).
[6] Beutler, *Z. Phys.*, **86**, 710 (**1933**).
[7] O. K. Rice, *J. Chem. Phys.*, **1**, 375 (**1933**).
[8] U. Fano, *Phys. Rev.*, **124**, 1866 (1961).
[9] U. Fano, J. W. Cooper, *Phys. Rev.*, **137**, A1364 (1965).
[10] G. Breit, E. P. Wigner, *Phys. Rev.*, **49**, 519 (1936).
[11] J. M. Blatt, V. F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, Wiley, New York 1952.
[12] J. A. R. Samson, *Phys. Rev.*, **132**, 2122 (1963).
[13] Y. Toyozawa, *Progr. Theoret. Phys.*, **20**, 53 (1958).
[14] Y. Toyozawa, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 59 (1964).
[15] J. J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids*, **22**, 63 (1961).
[16] L. P. Zverev, M. N. Noskov, M. Ya. Shur, *Fiz. Tverdogo Tela*, **2**, 2643 (**1960**).
[17] J. C. Phillips, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 447 (1964).
[18] J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, **136**, A1714 (1964).
[19] J. C. Phillips, *Advances in Solid State Physics*, wyd. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York 1966, Vol. 18.
[20] J. J. Hopfield, P. J. Dean, D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **158**, 748 (1967).
[21] Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki, E. Hanamura, *J. Phys. Soc.* (Japan), **22**, 1337 (1967).
[22] M. Okazaki, M. Inoue, Y. Toyozawa, T. Inui, E. Hanamura, *J. Phys. Soc.* (Japan), **22**, 1349 (1967).
[23] A. Shibatani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc.* (Japan), **25**, **335** (1968).
[24] M. D. Sturge, H. J. Guggenheim, M. H. L. Pryce, *Phys. Rev.* B, **2**, 2459 (1970).
[25] R. S. Title, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, wyd. M. Aveni J. S. Prener, North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1967.
[26] R. Pappalardo, R. E. Dietz, *Phys. Rev.*, **123**, 1188 (1961).
[27] D. H. Weakliem, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2117 (1962).
[28] J. M. Baranowski, J. W. Allen, G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **160**, 627 (1967).
[29] J. M. Langer, J. M. Baranowski, *Phys. Status Solidi* b, **44**, 155 (1971).
[30] E. M. Wray, J. W. Allen, *J. Phys. C*; *Solid State Phys.* (**GB**), **4**, 512 (1971).
[31] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge, University Press **1964**.
[32] A. Gołębiowski, *Chemia kwantowa związków nieorganicznych*, PWN 1969.
[33] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **43**, 279 (1933).
[34] H. A. Bethe, *Ann. Phys.*, **3**, 133 (**1929**).
[35] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, Mc Graw-Hill Book Comp., Inc. 1962.
[36] D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals, Solid State Phys.*, **8** i **9**, Academic Press Inc. 1959.
[37] J. M. Baranowski, J. W. Allen, G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **167**, 758 (1968).
[38] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc.* (Japan), **9**, 753, 766 (1954).
[39] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press 1970.
[40] P. A. Słodowy, J. M. Baranowski, *Phys. Status Solidi* b, **49**, 499 (1972).
[41] R. Boyn, J. Dziesiaty, D. Wruck, *Phys. Status Solidi*, **42**, K197 (1970).
[42] J. M. Langer, *Seminarium Związków II-VI*, Jaszowiec, ITE 1972.
[43] J. W. Allen, *J. Phys.* C; *Solid State Phys.*, **2**, 1077 (**1969**).
[44] J. M. Langer, *Phys. Status Solidi* b, **47**, 443 (1971).
[45] J. M. Baranowski, J. M. Langer, *Phys. Status Solidi* b, **48**, 863 (1971).
[46] J. M. Baranowski, L. Jastrzębski, *Seminarium Związków II-VI*, Jaszowiec, ITE 1971.
[47] A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1314 (1963).
[48] J. M. Baranowski, M. Grynberg, E. Mageramov, *Phys. Status Solidi* b, **50**, **433** (1972).
[49] J. M. Baranowski, J. M. Langer, S. Stefanova, *Proc. Internat. Conf. Semiconductors*, Warsaw 1972.

na zachodzenie na przejścia fotojonizacyjne przejść do stanu wzbudzonego $^4T_1(^4P)$, tryplet tego ostatniego musi leżeć wewnątrz pasma przewodnictwa. Brak pików w fotoprądzie, odpowiadających energiom składowych stanu $^4T_1(^4P)$ świadczy, że czas autojonizacji $Co(d^7)$ jest dłuższy aniżeli czas powrotu do stanu podstawowego domieszki. Wówczas przejścia, na stany dyskretne poziomu $^4T_1(^4P)$, nie muszą dawać wkładu do fotoprądu. Natomiast na skutek interferencji typu Fano, maleje intensywność przejść optycznych do kontinuum energii pasma przewodnictwa w pobliżu energii rezonansowych. W związku z tym obserwuje się malenie fotoprądu, który pochodzi od przejść optycznych do pasma przewodnictwa. Fakt niemalenia fotoprądu do zera w energiach rezonansowych świadczy, że pewien procent centrów $Co(d^7)$, będących w stanie $^4T_1(^4P)$, ulega autojonizacji.

Widoczne jest na rys. 5, że im większa siła oscylatora przejścia wewnątrzdomieszkowego (czyli tym krótszy czas życia na poziomie wzbudzonym), tym słabszy fotoprąd w energii rezonansu, co oznacza, że mniejszy procent centrów $Co(d^7)$ ulega autojonizacji. Jest to w pełnej zgodności z proponowanym modelem stanów wzbudzonych $Co(d^7)$, zdegenerowanych z pasmem przewodnictwa.

Warto wspomnieć, że w przypadku GaAs : $Co(d^7)$ istnieją dane doświadczalne sugerujące, że term wzbudzony $^4Ti_1(^4P)$ leży wewnątrz pasma przewodnictwa [48].

4. Podsumowanie

Przedstawione w pracy idee teorii Fano, dotyczącej oddziaływania stanu dyskretnego zdegenerowanego z kontinuum energii swobodnych elektronu, mają zastosowanie do szeregu zjawisk w ciele stałym. Wyniki doświadczalne dla CdTe : Ti i CdTe : V wykazują istnienie stanów wzbudzonych zlokalizowanych domieszek, które są zdegenerowane z pasmem przewodnictwa.

Domieszka, pobudzona do któregoś z tych stanów, posiada duże prawdopodobieństwo poddania się autojonizacji, co w efekcie daje wzrost fotoprądu.

W przypadku CdSe : Co obserwuje się efekt interferencji między przejściem do stanu wzbudzonego, a przejściem fotojonizacyjnym do kontinuum energii swobodnych elektronu. Efekt ten przejawia się w maleniu intensywności przejść z domieszki do pasma przewodnictwa, dających malenie fotoprądu. Jest to pierwsze eksperymentalne potwierdzenie teorii Fano na tej drodze [49]. Podobieństwo interpretacji między zjawiskami dla swobodnych atomów, a zlokalizowanymi domieszkami w kryształach, leży w wieloelektronowym charakterze tych obiektów.

Literatura

[1] E. U. Condon, G. H. Shortley, *The Theory of Atomic Spectra*, Cambridge, University Press 1964.
[2] B. Bransden, A. Dalgarno, *Proc. Phys. Soc.*, A66, 904 (1953); A66, 911 (1953).
[3] E. S. Parilic, *Efekt Augera*, Wydawnictwo „FAN" USRR, Taszkent 1969, str. 73.
[4] Shenstone, *Phys. Rev.*, 38, 873 (1931).

[5] Majorana, *Nuovo Cimento*, **8**, 107 (1931).
[6] Beutler, *Z. Phys.*, **86**, 710 (**1933**).
[7] O. K. Rice, *J. Chem. Phys.*, **1**, 375 (**1933**).
[8] U. Fano, *Phys. Rev.*, **124**, 1866 (**1961**).
[9] U. Fano, J. W. Cooper, *Phys. Rev.*, **137**, A1364 (1965).
[10] G. Breit, E. P. Wigner, *Phys. Rev.*, **49**, 519 (1936).
[11] J. M. Blatt, V. F. Weisskopf, *Theoretical Nuclear Physics*, Wiley, New York 1952.
[12] J. A. R. Samson, *Phys. Rev.*, **132**, 2122 (1963).
[13] Y. Toyozawa, *Progr. Theoret. Phys.*, **20**, 53 (1958).
[14] Y. Toyozawa, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 59 (1964).
[15] J. J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids*, **22**, **63** (1961).
[16] L. P. Zverev, M. N. Noskov, M. Ya. Shur, *Fiz. Tverdogo Tela*, **2**, 2643 (**1960**).
[17] J. C. Phillips, *Phys. Rev. Letters*, **12**, 447 (1964).
[18] J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, **136**, A1714 (1964).
[19] J. C. Phillips, *Advances in Solid State Physics*, wyd. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press, New York 1966, Vol. 18.
[20] J. J. Hopfield, P. J. Dean, D. G. Thomas, *Phys. Rev.*, **158**, **748** (1967).
[21] Y. Toyozawa, M. Inoue, T. Inui, M. Okazaki, E. Hanamura, *J. Phys. Soc.* (Japan), **22**, 1337 (1967).
[22] M. Okazaki, M. Inoue, Y. Toyozawa, T. Inui, E. Hanamura, *J. Phys. Soc.* (Japan), **22**, **1349** (1967).
[23] A. Shibatani, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc.* (Japan), **25**, **335** (1968).
[24] M. D. Sturge, H. J. Guggenheim, M. H. L. Pryce, *Phys. Rev.* B, 2, 2459 (1970).
[25] R. S. Title, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, wyd. M. Aveni J. S. Prener, North-Holland Publishing Company, Amsterdam **1967**.
[26] R. Pappalardo, R. E. Dietz, *Phys. Rev.*, **123**, 1188 (1961).
[27] D. H. Weakliem, *J. Chem. Phys.*, **36**, **2117** (**1962**).
[28] J. M. Baranowski, J. W. Allen, G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **160**, 627 (1967).
[29] J. M. Langer, J. M. Baranowski, *Phys. Status Solidi* b, **44**, 155 (1971).
[30] E. M. Wray, J. W. Allen, *J. Phys. C; Solid State Phys.* (**GB**), **4**, 512 (1971).
[31] J. S. Griffith, *The Theory of Transition-Metal Ions*, Cambridge, University Press **1964**.
[32] A. Gołębiowski, *Chemia kwantowa związków nieorganicznych*, PWN 1969.
[33] R. S. Mulliken, *Phys. Rev.*, **43**, 279 (1933).
[34] H. A. Bethe, *Ann. Phys.*, **3**, 133 (1929).
[35] C. J. Ballhausen, *Introduction to Ligand Field Theory*, Mc Graw-Hill Book Comp., Inc. 1962.
[36] D. S. McClure, *Electronic Spectra of Molecules and Ions in Crystals, Solid State Phys.*, **8** i **9**, Academic Press Inc. 1959.
[37] J. M. Baranowski, J. W. Allen, G. L. Pearson, *Phys. Rev.*, **167**, 758 (1968).
[38] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc.* (Japan), **9**, **753**, 766 (1954).
[39] S. Sugano, Y. Tanabe, H. Kamimura, *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press 1970.
[40] P. A. Słodowy, J. M. Baranowski, *Phys. Status Solidi* b, **49**, 499 (1972).
[41] R. Boyn, J. Dziesiaty, D. Wruck, *Phys. Status Solidi*, **42**, K197 (1970).
[42] J. M. Langer, *Seminarium Związków II-VI*, Jaszowiec, ITE 1972.
[43] J. W. Allen, *J. Phys.* C; *Solid State Phys.*, **2**, 1077 (1969).
[44] J. M. Langer, *Phys. Status Solidi* b, **47**, 443 (1971).
[45] J. M. Baranowski, J. M. Langer, *Phys. Status Solidi* b, **48**, **863** (**1971**).
[46] J. M. Baranowski, L. Jastrzębski, *Seminarium Związków II-VI*, Jaszowiec, ITE 1971.
[47] A. D. Liehr, *J. Phys. Chem.*, **67**, **1314** (1963).
[48] J. M. Baranowski, M. Grynberg, E. Mageramov, *Phys. Status Solidi* b, **50**, **433** (1972).
[49] J. M. Baranowski, J. M. Langer, S. Stefanova, *Proc. Internat. Conf. Semiconductors*, Warsaw 1972.

Henryk Łożykowski

Instytut Fizyki Uniwersytetu M. Kopernika
Toruń

Elektroluminescencja związków A^{II}-B^{VI}

Electroluminescence in II—VI Compounds

Abstract: The present status of investigations on the electroluminescence in II—VI compounds is reviewed. The special attention is put to injection electroluminescence.

Elektroluminescencją nazywamy zjawisko świecenia ciał pod wpływem pola elektrycznego. Początki badań elektroluminescencji sięgają lat dwudziestych bieżącego stulecia i wiążą się z obserwacjami Guddena i Pohla [1]. Zauważyli oni, badając fotoprzewodnictwo siarczku cynku, że przyłożenie do uprzednio wzbudzonej ultrafioletem warstwy ZnS stałego pola elektrycznego wywołuje rozbłysk luminescencji. W 1923 r. Łosiew [2] zaobserwował emisję światła kryształów SiC przy przepływie przez kryształy prądu elektrycznego. Była to pierwsza obserwacja elektroluminescencji w naturalnym przejściu *p-n*.

W trzynaście lat później (tj. 1936 r.) Destriau [3] zaobserwował świecenie drobnokrystalicznego fosforu ZnS–ZnO–Cu pod wpływem przyłożonego zmiennego napięcia.

Elektroluminezujący proszek ZnS–ZnO w postaci zawiesiny w dielektryku umieszczony był między okładkami płaskiego kondensatora. W takim układzie główną część prądu stanowi prąd przesunięcia, który jest przesunięty w fazie względem świecenia. Tego typu elektroluminescencję nazywamy efektem Destriau.

Istnieją w skrajnym przypadku dwie metody generacji promieniowania (przewyższającego promieniowanie ciała czarnego) pod wpływem pola elektrycznego: 1) spolaryzowanie złącza *p-n* w kierunku prostym i wstrzykiwanie mniejszościowych nośników z elektrody metalowej lub innym sposobem 2) przyłożenie zmiennego napięcia do komórki elektroluminescencyjnej w montażu izolacyjnym, zawierającej między okładkami proszkowy luminofor zawieszony w przezroczystym dielektryku.

Zgodnie z powyższym podziałem można mówić również o dwóch mechanizmach wzbudzenia elektroluminescencji w ciałach stałych: 1) mechanizm

Henryk Łożykowski

Instytut Fizyki Uniwersytetu M. Kopernika
Toruń

Elektroluminescencja związków A^{II}-B^{VI}

Electroluminescence in II—VI Compounds

Abstract: The present status of investigations on the electroluminescence in II—VI compounds is reviewed. The special attention is put to injection electroluminescence.

Elektroluminescencją nazywamy zjawisko świecenia ciał pod wpływem pola elektrycznego. Początki badań elektroluminescencji sięgają lat dwudziestych bieżącego stulecia i wiążą się z obserwacjami Guddena i Pohla [1]. Zauważyli oni, badając fotoprzewodnictwo siarczku cynku, że przyłożenie do uprzednio wzbudzonej ultrafioletem warstwy ZnS stałego pola elektrycznego wywołuje rozbłysk luminescencji. W 1923 r. Łosiew [2] zaobserwował emisję światła kryształów SiC przy przepływie przez kryształy prądu elektrycznego. Była to pierwsza obserwacja elektroluminescencji w naturalnym przejściu *p-n*.

W trzynaście lat później (tj. 1936 r.) Destriau [3] zaobserwował świecenie drobnokrystalicznego fosforu ZnS–ZnO–Cu pod wpływem przyłożonego zmiennego napięcia.

Elektroluminezujący proszek ZnS–ZnO w postaci zawiesiny w dielektryku umieszczony był między okładkami płaskiego kondensatora. W takim układzie główną część prądu stanowi prąd przesunięcia, który jest przesunięty w fazie względem świecenia. Tego typu elektroluminescencję nazywamy efektem Destriau.

Istnieją w skrajnym przypadku dwie metody generacji promieniowania (przewyższającego promieniowanie ciała czarnego) pod wpływem pola elektrycznego: 1) spolaryzowanie złącza *p-n* w kierunku prostym i wstrzykiwanie mniejszościowych nośników z elektrody metalowej lub innym sposobem 2) przyłożenie zmiennego napięcia do komórki elektroluminescencyjnej w montażu izolacyjnym, zawierającej między okładkami proszkowy luminofor zawieszony w przezroczystym dielektryku.

Zgodnie z powyższym podziałem można mówić również o dwóch mechanizmach wzbudzenia elektroluminescencji w ciałach stałych: 1) mechanizm

wstrzykiwania nośników mniejszościowych przez barierę potencjału oraz ich rekombinacja bezpośrednio z nośnikami większościowymi, 2) mechanizm jonizacji zderzeniowej polegający na przyspieszeniu polem nośników większościowych do energii wystarczającej do jonizacji zderzeniowej sieci lub centrów luminescencyjnych. Obserwowana elektroluminescencja związana jest z rekombinacją nośników większościowych z mniejszościowymi. W obu przypadkach rekombinacja może zachodzić na drodze przejść pasmo-pasmo lub przez centra luminescencji.

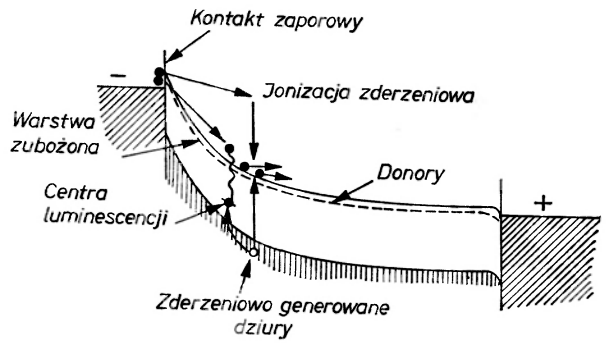
Przedstawione tu przykładowo dwa mechanizmy wzbudzenia składają się z całego szeregu etapów pośrednich między wzbudzeniem i rekombinacją promienistą. W stadiach pośrednich ważną rolę grają procesy pułapkowania, migracji ekscytonów oraz procesy przekazywania energii między różnymi centrami.

W artykule tym przedstawiamy aktualny stan badań w dziedzinie elektroluminescencji związków II-VI.

MECHANIZMY ELEKTROLUMINESCENCJI

1. Jonizacja zderzeniowa

Jednym z możliwych mechanizmów wzbudzenia grającym istotną rolę w zjawisku elektroluminescencji jest wzbudzenie centrów luminescencyjnych wskutek zderzeń z elektronami przyspieszonymi przez silne pole elektryczne. Mechanizm jonizacji zderzeniowej rozwinięty był dla objaśnienia elektroluminescencji typu Destriau [4, 5, 5a]. Aby mechanizm ten mógł działać, konieczne są silne pola oraz źródła nośników prądu w obszarze silnego pola. Wymagane są natężenia pól elektrycznych wyższe od 10^5 V/cm. Takie pola występują w barierach typu Motta-Schottky'ego *(exhaustion)* np. przy kontakcie metal-półprzewodnik lub w złączu *p-n* spolaryzowanym w kierunku zaporowym. Nośniki prądu potrzebne do przyspieszania mogą być dostarczane na drodze tunelowania bariery, przez emisję Schottkiego powyżej bariery na drodze mechanizmu Frenkla, przez generację termiczną lub jonizację polową, np. płytkich donorów (rys. 1).



Rys. 1. Mechanizm jonizacji zderzeniowej w barierze typu Motta-Schottky'ego

W przypadku bariery Motta-Schottkiego oraz dla gwałtownych przejść *p-n* spolaryzowanych w kierunku zaporowym obszar silnego pola wzrasta jak $V^{1/2}$. Zaś dla przejść *p-n* z liniowym gradientem stężenia jak $V^{1/3}$ ($N_D - N_A$ zmienia się liniowo z odległością) i prawie nie zależy od V dla struktury *p-i-n* (szeroki obszar *i*).

Według teorii przebicia dielektryków [6, 7, 8], nośniki znalazłszy się w obszarze silnego pola doznają jednocześnie przyspieszenia i hamowania przez oddziaływanie z fononami. Energia potrzebna do utworzenia na drodze jonizacji zderzeniowej pary elektron-dziura musi być równa $3/2E_g$ [9] dla *sferycznej symetrii* pasm energetycznych. Dla oderwania nośników z poziomu lokalnego wystarczy spełnienie tylko zasady zachowania energii. Przy polach rzędu 10^6 V/cm następuje lawinowy wzrost nośników prądu, natężenie prądu wzrasta bardzo gwałtownie, gdy nie ma ograniczającego oporu włączonego szeregowo.

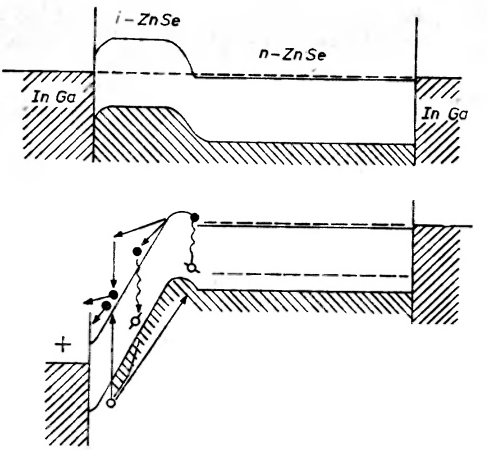
Wytworzone na drodze jonizacji zderzeniowej pary elektron-dziura lub zjonizowane centra luminescencyjne w wyniku rekombinacji promienistej emitują światło. Rekombinacja „gorących" elektronów i dziur jest odpowiedzialna za emisję obserwowaną w obszarze fal krótszych niż szerokość przerwy energii wzbronionej, jak np. w Si [10], Ge [11], SiC [12].

Wydajność kwantowa elektroluminescencji określona jest stosunkiem czasu przelotu (τ) generowanych nośników, przez obszar pola (d) do czasu życia rekombinacyjnego

$$t/\tau = d^2/\mu V\tau\,.$$

Wydajność kwantowa w pierwszym przybliżeniu nie zależy od V dla ostrych przejść *p-n*, dla których $d \propto V^{1/2}$. Emitowane świecenie jest liniową funkcją prądu.

Wydajność kwantowa w takich przypadkach jest mała ze względu na szybkie wyciąganie nośników z obszaru, gdzie powstały zjonizowane centra luminescencyjne. W przypadku wzbudzenia polem zmiennym wydajność kwantowa jest znacznie większa, gdyż nośniki mogą powrócić do obszaru zjonizo-



Rys. 2. Elektroluminescencja struktury *M-i-n*

wanego w poprzedniej połowie cyklu i tam rekombinować ze zjonizowanymi centrami w warunkach słabego pola. Dużą wydajność kwantową można uzyskać w strukturze *M-i-n-M* pokazanej na rys. 2, gdzie mamy połączone szeregowo warstwę *i* z przewodzącym obszarem typu *n* lub *p* tego samego półprzewodnika [13, 14]. Przyłożone napięcie spada praktycznie wzdłuż obszaru *i*, gdzie pole ma wystarczające natężenie do generacji zderzeniowej par elektron-dziura. Nośniki mniejszościowe z stacjonarnej mikroplazmy mogą być wstrzykiwane do obszaru przewodzącego, gdzie rekombinują z emisją promieniowania. Szczegółowe omówienie mechanizmu zderzeniowego znajdą czytelnicy w „Postępach Fizyki" [15].

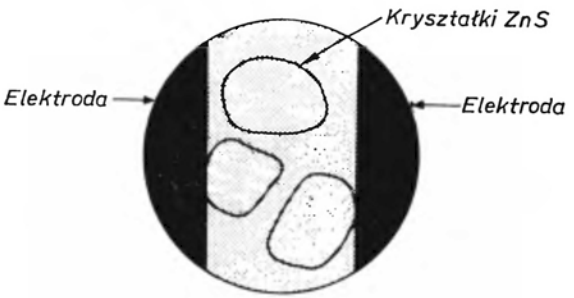
2. Bipolarna emisja polowa

Obserwacje mikroskopowe elektroluminescencji pojedynczych kryształów ZnS zawieszonych w dielektryku wykazały, że świecące obszary zajmują tylko niewielką część 10^{-6} objętości kryształu. Kształty świecących miejsc są różne. Obserwo-

Rys. 3a. Elektroluminescencja kryształów ZnS obserwowana pod mikroskopem

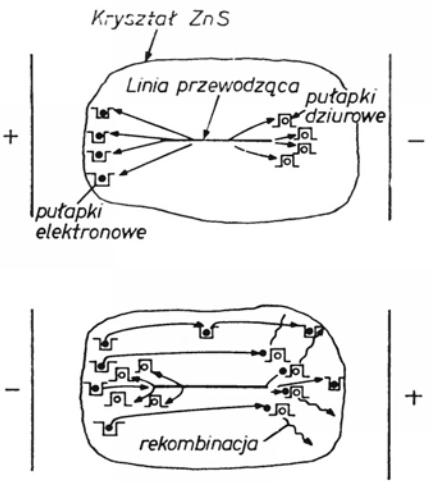
wano linie proste, łamane, zygzakowate i o kształcie litery V oraz punkty i plamki (rys. 3). Często świecące obszary przypominają kształtem komety ułożone parami wzdłuż prostej głowami na zewnątrz [16, 17]. Mikroobszary świecące mają ustalone położenie wewnątrz kryształów.

Do jakościowego wyjaśnienia opisanych powyżej faktów doświadczalnych zaproponowany został przez Fischera model bipolarnej emisji polowej [18] z wewnętrznych wytrąceń przewodzącej fazy Cu_2S w kryształach siarczku cynku [19]. Fischer zakłada, że wytrącenia Cu_2S są szorstkie z dużą liczbą ostrzy na bokach. Z przeciwnych końców ostrych wytrąceń Cu_2S (półprzewodnik typu *p*) mogą być emitowane polowo jednocześnie elektrony i dziury do ota-



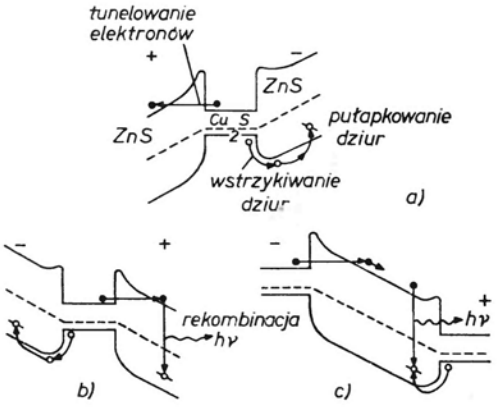
Rys. 3b. Elektroluminezujące podwójne komety w kryształach ZnS obserwowanych pod mikroskopem (1000-krotne powiększenie)

czającego kryształu ZnS (rys. 4). Wstrzykiwane elektrony i dziury są separowane polem, rekombinacja promienista następuje po zmianie kierunku pola (rys. 5a, 5b, 4). Mechanizm Fischera został potwierdzony również w badaniach elektroluminescencji haloidków srebra [20-25], gdzie rolę przewodzących ostrych wytrąceń gra metaliczne srebro, które można obserwować pod mikroskopem.



Rys. 4. Mechanizm bipolarnej emisji polowej elektronów i dziur z przewodzących wytrąceń Cu_2S do kryształu ZnS

Pierwotnie model Fischera był proponowany do wyjaśnienia elektroluminescencji wzbudzonej zmiennym napięciem, ale również może być adoptowany do wyjaśnienia elektroluminescencji wzbudzanej prądem stałym [26]. Dla wyjaśnienia elektroluminescencji w stałym polu potrzebne są dwa wytrącenia, z których jedno emituje dziury, a drugie dostarcza elektrony. Rekombinacja zachodzi w obszarach ZnS oddzielających wytrącenia Cu_2S i jest umiejscowiona blisko ostrza dodatniego, ponieważ dziury mają małą ruchliwość i są bardzo szybko pułapkowane w ZnS (rys. 5c). Pułapkowanie elektronów będzie obniżało wydajność elektroluminescencji.



Rys. 5a, b, c. Bipolarna emisja polowa Cu_2S do ZnS

3. Wstrzykiwanie nośników mniejszościowych

Najprostszym mechanizmem elektroluminescencji jest mechanizm wstrzykiwania nośników mniejszościowych do półprzewodnika. Wstrzykiwanie może odbywać się z elektrody metalowej lub w przejściu p-n. Przy przepływie prądu przez styk metal-półprzewodnik mniejszościowe nośniki ładunku będą wciągane przez pole do obszarów, w których mogą się stać nierównowagowymi. Występują zjawiska wstrzykiwania (iniekcji), wyciągania (ekstrakcji), ekskluzji i akumulacji prowadzące do zmiany objętościowych własności półprzewodnika [27].

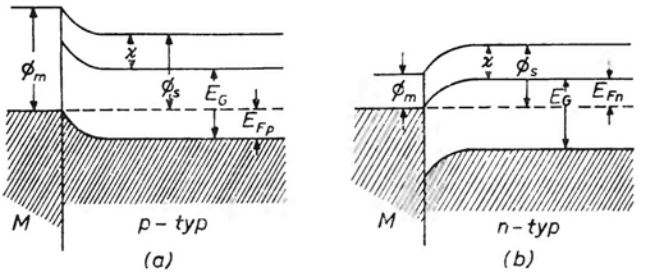
W elektroluminescencji istotną rolę grają wstrzykiwanie oraz akumulacja [28] nośników, natomiast brak danych czy ekskluzja i ekstrakcja gra jakąkolwiek rolę i dlatego nie będziemy się nimi zajmować. Ekstrakcja jest konkurencyjnym procesem do iniekcji zwiększającym prąd nierekombinacyjny i w rezultacie zmniejsza wydajność kwantową elektroluminescencji.

3a) Wstrzykujące własności kontaktów metalowych

Własności kontaktu metal-półprzewodnik są określone: pracą wyjścia metalu φ_m, powinowactwem elektronowym χ, szerokością przerwy energii wzbronionej E_g i położeniem poziomu Fermiego E_F. Praca wyjścia dla półprzewodnika typu n jest równa: $\varphi_{Sn} = \chi + E_{Fn}$, a dla półprzewodnika typu p: $\varphi_{Sp} = \chi + E_G - E_{Fp}$ (rys. 6a).

Kontakty wstrzykujące lub zaporowe mają duży opór, wykazują własności prostownicze i charakteryzują się dużą różnicą pomiędzy φ_m i φ_s równą qV_D (q — ładunek elektronu; V_D — potencjał dyfuzyjny).

Aby otrzymać kontakt wstrzykujący na półprzewodniku typu n stosuje się metale o większej pracy wyjścia ($qV_D = \varphi_m - \varphi_s$). Dla półprzewodników typu p stosuje się metale z małą pracą wyjścia ($qV_D = \varphi_s - \varphi_m$), rys. 7a.



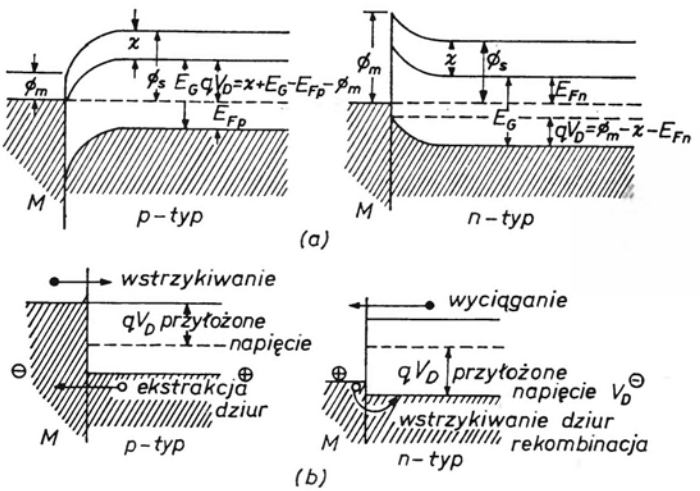
Rys. 6. Kontakty omowe metal-półprzewodnik; a) metal-półprzewodnik typu p, b) metal-półprzewodnik typu n

W obu przypadkach obszar ładunku przestrzennego tworzą zjonizowane donory lub akceptory, które oddały swoje elektrony lub dziury elektrodzie metalowej. Dyfuzja większościowych nośników zachodzi tak długo, aż pole elektryczne ładunku przestrzennego zahamuje ją.

Grubość obszaru ładunku przestrzennego dana jest wyrażeniem:

$$[\varepsilon_s(\varphi_m - \varphi_s)/2\pi q^2(N_D - N_A)]^{1/2},$$

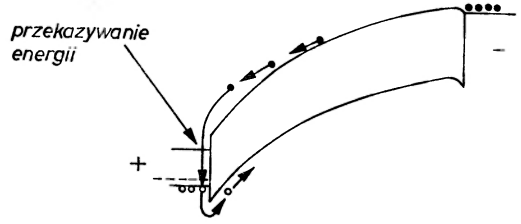
gdzie: ε_s — stała dielektryczna, N_D, N_A — stężenie donorów i akceptorów.



Rys. 7. Kontakty wstrzykujące metal-półprzewodnik (typu n i p); a) bez polaryzacji, b) z przyłożonym napięciem

Przyłożenie napięcia w kierunku plus na metalu, minus na półprzewodniku powoduje wstrzykiwanie dziur do półprzewodnika typu n (rys. 7b) oraz wyciąganie nośników większościowych tak, że tylko część prądu jest prądem rekombinacyjnym. Przyłożenie napięcia w kierunku przeciwnym daje barierę omawianą w paragrafie poprzednim (rys. 1).

Jeżeli między elektrodę metalową i półprzewodnik wprowadzimy cienką warstwę dielektryka, to w pewnych warunkach możemy zapobiec ekstrakcji nośników większościowych i tym samym zwiększymy efektywność rekombinacji promienistej czyli elektroluminescencji. Przykładem wstrzykiwania dziur do półprzewodnika typu *n* jest dioda wykonana z kryształu ZnSe : Al o przewodności 0,1 Ω^{-1}cm^{-1} [29, 30]. Do kryształu wykonano kontakty z platyny, irydu (praca wyjścia 5,2 eV), akwadaku lub z półprzewodnika organicznego quinoliny. Jako kontakt omowy zastosowano stop eutektyczny In–Ga. Widmo emisji jest szerokie, gausowskie z maksimum przy 6000 A (2,1 eV). Podobne rezultaty uzyskano dla kryształów CdS niskooporowych [31] z metalowymi elektrodami o dużej pracy wyjścia. Progowe napięcie wynosiło 1,2 V, przy którym pojawia się emisja kwantów 2,45 eV.



Rys. 8. Mechanizm przekazywania energii od elektronu do dziury typu Augera umożliwiający wstrzykiwanie dziur przy niskich napięciach

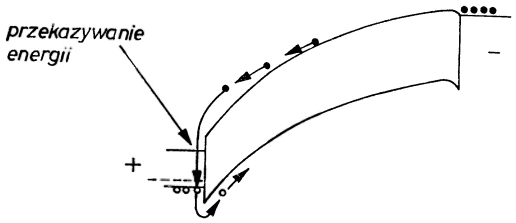
Wydaje się mało prawdopodobne, aby można było wyjaśnić emisję światła w powyższych przypadkach efektem Peltiera. Bardziej prawdopodobny jest dwustopniowy mechanizm typu Augera, według którego dziura uzyskuje energię od elektronów w momencie wstrzykiwania z np. ZnSe do elektrody metalowej (rys. 8). Proces ten ma małe prawdopodobieństwo i w związku z tym wydajność kwantowa w tego typu wstrzykiwaniu jest dużo mniejsza niż 10^{-3}.

Elektroluminescencję można zwiększyć przez wprowadzenie między elektrodę i półprzewodnik warstwy izolatora przez użycie np. akwadaku z śladowymi domieszkami lakieru sylikonowego (rozdz. 3b). Kryształy ZnS z elektrodami z akwadaku i aluminium emitują niebieską elektroluminescencję już przy napięciu 2 V. Również niebieską elektroluminescencję obserwował Fischer [32] stosując kontakt z elektrolitu (dymiący kwas siarkowy), który posiada pracę wyjścia 7 eV. Przykładem elektroluminescencji wstrzykiwanej w materiale typu *p* jest elekroluminescencja tellurku cynku z elektrodami metalowymi o niskiej pracy wyjścia, takimi jak Be i Ba [33]. Natężenie świecenia wzrośnie gdy wprowadzi się warstwę izolacyjną między kryształ a elektrodę metalową (Be, Ba).

3b) Tunelowanie

Jak już wspomniano wyżej, efekt tunelowy poprzez cienką warstwę izolatora (50-500 A) może zwiększyć efektywność wstrzykiwania mniejszościowych nośników. Szerokość przerwy energii wzbronionej izolatora musi być większa

Jeżeli między elektrodę metalową i półprzewodnik wprowadzimy cienką warstwę dielektryka, to w pewnych warunkach możemy zapobiec ekstrakcji nośników większościowych i tym samym zwiększymy efektywność rekombinacji promienistej czyli elektroluminescencji. Przykładem wstrzykiwania dziur do półprzewodnika typu *n* jest dioda wykonana z kryształu ZnSe : Al o przewodności 0,1 Ω^{-1}cm^{-1} [29, 30]. Do kryształu wykonano kontakty z platyny, irydu (praca wyjścia 5,2 eV), akwadaku lub z półprzewodnika organicznego quinoliny. Jako kontakt omowy zastosowano stop eutektyczny In–Ga. Widmo emisji jest szerokie, gausowskie z maksimum przy 6000 A (2,1 eV). Podobne rezultaty uzyskano dla kryształów CdS niskooporowych [31] z metalowymi elektrodami o dużej pracy wyjścia. Progowe napięcie wynosiło 1,2 V, przy którym pojawia się emisja kwantów 2,45 eV.



Rys. 8. Mechanizm przekazywania energii od elektronu do dziury typu Augera umożliwiający wstrzykiwanie dziur przy niskich napięciach

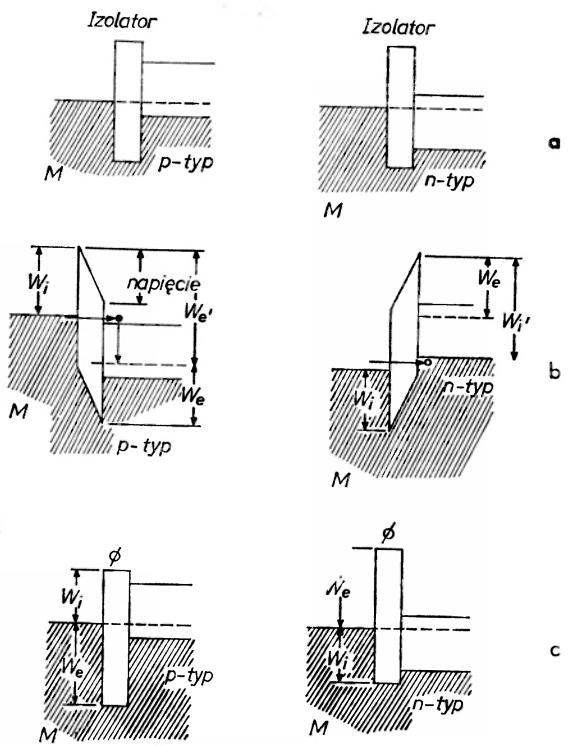
Wydaje się mało prawdopodobne, aby można było wyjaśnić emisję światła w powyższych przypadkach efektem Peltiera. Bardziej prawdopodobny jest dwustopniowy mechanizm typu Augera, według którego dziura uzyskuje energię od elektronów w momencie wstrzykiwania z np. ZnSe do elektrody metalowej (rys. 8). Proces ten ma małe prawdopodobieństwo i w związku z tym wydajność kwantowa w tego typu wstrzykiwaniu jest dużo mniejsza niż 10^{-3}.

Elektroluminescencję można zwiększyć przez wprowadzenie między elektrodę i półprzewodnik warstwy izolatora przez użycie np. akwadaku z śladowymi domieszkami lakieru sylikonowego (rozdz. 3b). Kryształy ZnS z elektrodami z akwadaku i aluminium emitują niebieską elektroluminescencję już przy napięciu 2 V. Również niebieską elektroluminescencję obserwował Fischer [32] stosując kontakt z elektrolitu (dymiący kwas siarkowy), który posiada pracę wyjścia 7 eV. Przykładem elektroluminescencji wstrzykiwanej w materiale typu *p* jest elekroluminescencja tellurku cynku z elektrodami metalowymi o niskiej pracy wyjścia, takimi jak Be i Ba [33]. Natężenie świecenia wzrośnie gdy wprowadzi się warstwę izolacyjną między kryształ a elektrodę metalową (Be, Ba).

3b) Tunelowanie

Jak już wspomniano wyżej, efekt tunelowy poprzez cienką warstwę izolatora (50-500 A) może zwiększyć efektywność wstrzykiwania mniejszościowych nośników. Szerokość przerwy energii wzbronionej izolatora musi być większa

niż półprzewodnika [34, 35]. Na rys. 9b przedstawiono struktury metal-izolator-półprzewodnik z przyłożonym polem. Większa część przyłożonego napięcia spada na izolatorze powodując zmianę kształtu bariery potencjału. W takiej



Rys. 9. Struktury metal-izolator-półprzewodnik; a) bez pola, b) z przyłożonym napięciem, c) struktury tunelowe blokujące ekstrakcję nośników większościowych

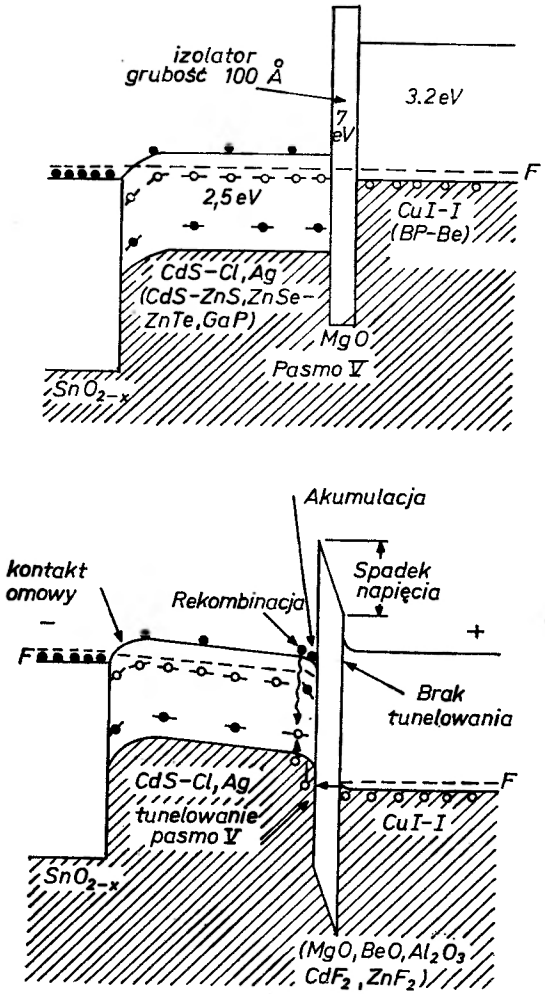
strukturze elektrony znajdują się po jednej stronie bariery, a dziury i poziomy przyjmujące (centra, na które zachodzą przejścia) po drugiej. Prąd tunelowy jest proporcjonalny do stężenia elektronów, koncentracji przyjmujących stanów oraz do współczynnika:

$$\exp[-4a(2m^*)^{3/2}W^{-1/3}\hbar q\mathrm{V}],$$

gdzie: d — grubość warstwy izolatora, W — wysokość bariery energetycznej, m — masa efektywna nośników tunelujących przez izolator, V — przyłożone napięcie.

Wysokość bariery dla prądu tunelowego nośników mniejszościowych oznaczono literą W_i (rys. 9), zaś W_e jest wysokością bariery dla ekstrakcji nośników większościowych. $W_{e'}$ oznacza wysokość bariery dla wyciągania elektronów będących nośnikami większościowymi i tunelujących z zajętych poziomów leżących w przerwie energii wzbronionej półprzewodnika typu p. $W_{i'}$ jest wysokością bariery dla wstrzykiwania mniejszościowych nośników (rys. 9) tune-

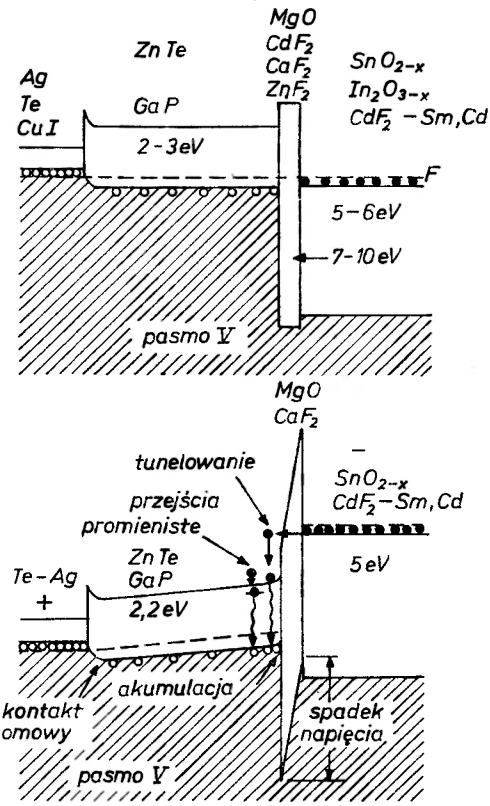
lujących z pasma walencyjnego do niezajętych poziomów w metalu. Aby uzyskać efektywne wstrzykiwanie elektronów do półprzewodnika typu p, należy stosować izolator z dużą pracą wyjścia φ (rys. 9c), natomiast izolatory z małą pracą wyjścia stosuje się w przypadku półprzewodników typu n, gdyż blokują wyciąganie elektronów, a umożliwiają wstrzykiwanie dziur [34]. W miejsce metalowych kontaktów można zastosować warstwy półprzewodników typu n lub p z większą szerokością strefy wzbronionej niż materiał luminescencyjny [35], rys. 10, 11.



Rys. 10. Elektroluminescencja uzyskana przez tunelowe wstrzykiwanie dziur do półprzewodnika typu n

W takiej strukturze ucieczka większościowych nośników jest teoretycznie niemożliwa, gdyż w warstwie półprzewodnika nie ma dozwolonych stanów na wysokości pasma, z którego mogłoby zachodzić tunelowanie nośników większo-

ściowych. W praktyce jednak stany międzypowierzchniowe mogą grać rolę poziomów przyjmujących nośniki. Poziomy międzypowierzchniowe są centrami rekombinacji bezpromienistej, obniżającymi wydajność kwantową omawianej struktury. Często stosuje się zamiast warstwy izolatora z innego materiału

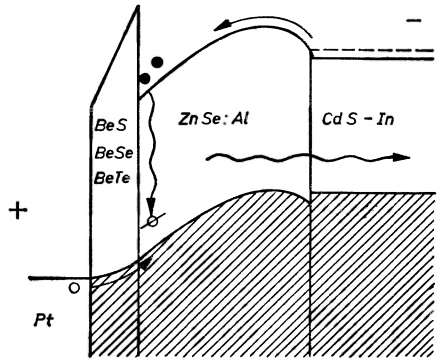


Rys. 11. Elektroluminescencja uzyskana przez tunelowe wstrzykiwanie nośników do półprzewodnika typu *p*

warstwę typu *i* z tego samego materiału, co półprzewodnik luminezujący (rys. 2). Taka struktura nie ma niekorzystnych stanów powierzchniowych poprzedniej, ale również nie posiada dodatnich cech warstwy izolacyjnej o szerszej przerwie energetycznej (lepsze zabezpieczenie przed wyciąganiem nośników większościowych, większy spadek napięcia). Przykładami struktur metal-izolator-półprzewodnik-metal są diody ZnTe : P lub As z warstwą izolatora SiO [36]. Jako kontakty metalowe stosowano po stronie izolatora złoto lub farbę srebrną, do półprzewodnika typu *p* stosowano kontakty złote lub ze stopu In–Sn (50%–50%). Diody tego typu mają dużą wydajność kwantową 2% przy gęstościach prądu większych od $5 \cdot 10^3$ A/cm^2 w temperaturze 77°K. Maksimum

emisji ZnTe : P przypada przy długości fali 5340 Å. Emisję światła zaobserwowano już przy napięciu 4 V z wydajnością kwantową rzędu 10^{-5}.

Małą wydajność kwantową uzyskał Eastman [37] dla diod ZnTe : P. Elektroluminescencję obserwowano przy włączeniu w kierunku zaporowym. W pracy [14] opisano diody M-*i*-P otrzymane na kryształach ZnTe : Li. W temperaturze 77°K obserwowano emisję dwóch pasm z maksimami przy 5300 Å i 5700 Å, z wydajnością kwantową 2% przy napięciu 7-14 V.



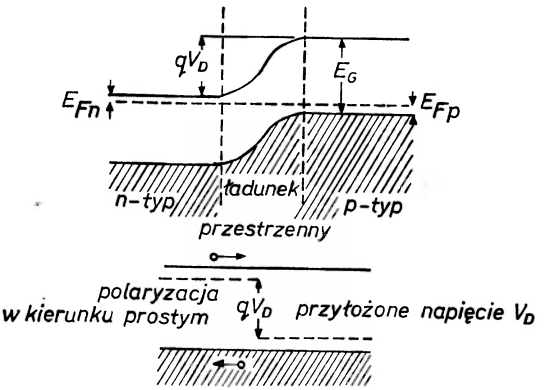
Rys. 12. Wstrzykująca elektroluminezująca struktura z półbarierą

Tunelowe wstrzykiwanie dziur przez warstwę izolatora w ZnSe i CdS opisane było w pracach [38, 35, 34]. Na rys. 10, 11 przedstawiono omawiane struktury z różnymi warstwami izolacyjnymi. Jako warstwy izolacyjne stosowano CaF_2, MgO, Al_2O_3, SiO, ZnF_2 lub polimery organiczne, wstrzykującymi kontaktami były Au, Cr, Ag i CuJ typu *p*. Emisja światła zaczyna się od napięcia 1,4 V przyłożonego w kierunku prostym. Jest to znacznie mniej niż energia kwantów emitowanych. W niektórych z powyższych struktur gęstość wstrzykiwanego prądu dochodziła do wartości 20000 A/cm² [38].

Omawiane diody z warstwą izolacyjną posiadają szereg wad. Fischer [32] proponuje wykonanie struktury posiadającej następujące własności: a) dla wstrzykiwania dziur metalową elektrodę o dużej pracy wyjścia nałożono na cienką warstwę izolatora o odpowiednio dobranym powinowactwie elektronowym umożliwiającym swobodny przepływ dziur i zapobiegającej całkowicie ekstrakcji elektronów; b) zastosowanie przezroczystej, przewodzącej elektrody wstrzykującej elektrony, tworzącej kontakt omowy z pasmem przewodnictwa. Schemat takiej struktury tzw. „semibarrier injection" widzimy na rys. 12. Jest to jedna z możliwych struktur umożliwiająca wstrzykiwanie dziur bez złącza *p-n*. Warstwa izolatora jest bardzo cienka, o dobranej szerokości przerwy energetycznej i odpowiednim powinowactwie elektronowym, jest nieprzenikliwa dla elektronów. Dziury zaś przepływają swobodnie (single-carrier SCL) przez pasmo walencyjne.

3c) Wstrzykiwanie na złączach *p-n*

W poprzednich paragrafach omówiono metody wstrzykiwania nośników mniejszościowych z pominięciem złącz *p-n*. Złącza *p-n* spolaryzowane w kierunku prostym są najbardziej wydajnymi strukturami wstrzykującymi nośniki mniejszościowe. Na rys. 13 zaznaczono literą V_D barierę dyfuzyjną ($q \cdot V_D = E_G - E_{Fn} - E_{Fp}$), która zostaje zniesiona przez przyłożenie napięcia zewnę-



Rys. 13. Złącze *p-n* bez polaryzacji oraz z przyłożonym napięciem

trznego w kierunku prostym ($V = V_D$). Prąd elektronowy płynący do obszaru *p* opisuje równanie:

$$j_e = j_{eo}[\exp(q\,V/kT) - 1]$$

$$j_{eo} = q[D_e/t_e]^{1/2} n_0 \exp[-q\,V_D/kT],$$

gdzie: V — przyłożone napięcie, D_e — współczynnik dyfuzji w obszarze *p*, τ_e — czas życia elektronów w obszarze *p*, n_0 — koncentracja elektronów w obszarze *n*. Wzory na dyfuzyjny prąd dziur są analogiczne. Przyłożenie napięcia zewnętrznego przewyższającego znacznie V_D w kierunku zaporowym powoduje przebicie złącza. Dla małej polaryzacji w kierunku prostym prąd przez złącze określony jest szybkością rekombinacji w obszarze ładunku przestrzennego [39] i dominuje nad prądem dyfuzyjnym. Przy wyższych napięciach obszar ładunku przestrzennego zwęża się, a przy $V = V_D$ zanika z wyjątkiem struktur *p-i-n* i przypadku, gdy prąd jest głównie prądem dyfuzyjnym.

Diody typu *p-i-n* mają dwa przejścia: jedno między obszarem *p* i obszarem izolatora *i* oraz drugie między obszarem izolującym (*i*) i obszarem typu *n*. Opór przejściowej warstwy *i* można zmniejszać przez jednoczesne wstrzykiwanie nośników (dziur i elektronów) lub przez fotoprzewodnictwo wywołane pochłanianiem elektroluminescencji. Oba efekty prowadzą do powstania ujemnego oporu i komplikują charakterystyki prądowo-napięciowe.

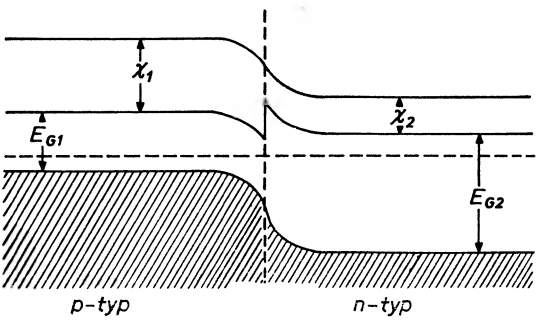
Niekiedy przy napięciach większych niż V_D prąd w kierunku prostym ograniczony jest opornością półprzewodnika *n* lub *p*, opornością kontaktów

i opornością obszaru *i*. Jeżeli oporności te są duże, tak jak w związkach II-VI, to prąd prosty jest ograniczony również przy napięciach mniejszych niż V_D.

Wytworzenie homo-złącz *p-n* w związkach grupy II-VI związane jest z dużymi trudnościami, takimi jak: a) samokompensacja domieszkowych jonów przez tworzenie wakansów [32]; b) półprzewodniki z szeroką przerwą energetyczną mogą być tylko typu *n* lub *p*, zależnie od materiału, ale rzadko amfoteryczne. Trudności te można pokonać stosując metody takie jak: „wyciskanie" kompensujących wakansów wysokimi ciśnieniami w podwyższonej temperaturze [32], ekstrakcję wakansów przez pole o wysokim natężeniu w wysokich temperaturach [32] lub przez inplantację jonów w niskich temperaturach [40, 41, 42].

Innym typem złącza *p-n* jest quasihomozłącze i heterozłącze. Quasihomozłączem nazywamy złącze między dwoma różnymi półprzewodnikami typu *n* i *p*, które tworzą stopy o dowolnym składzie tak, iż nie ma nagłego przejścia z jednego półprzewodnika do drugiego. Przeciwnie, przy heterozłączu, gdzie mamy dwa półprzewodniki prawie nie mieszające się, istnieje skok potencjału na złączu. Oczywiście, nazwę heterozłącze stosuje się dla tych dwóch przypadków.

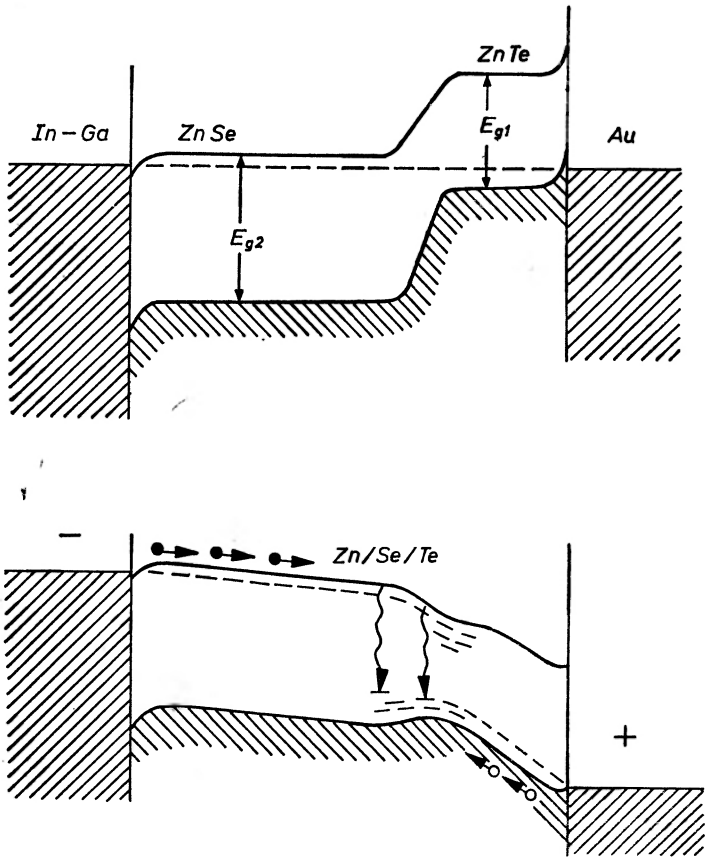
Przykład heterozłącza przedstawiają rys. 14 i 15. Złącze utworzone jest pomiędzy półprzewodnikiem typu *p* z wąską przerwą E_{g1}, a półprzewodnikiem



Rys. 14. Heterozłącze półprzewodnika typu *p* z wąską przerwą energii wzbronionej (E_{G_1}) z półprzewodnikiem z szeroką przerwą energii wzbronionej (E_{G_2})

z szeroką przerwą energii wzbronionych E_{g2} typu *n*. Rekombinacja promienista pojawia się w wyniku wstrzykiwania mniejszościowych nośników do półprzewodnika typu *n*. Przyłożenie małego napięcia w kierunku prostym powoduje ekstrakcję elektronów z półprzewodnika z szeroką przerwą. Wstrzykiwanie dziur z półprzewodnika typu *p* wymaga wyższych napięć. Efekt ten można stłumić przez silne domieszkowanie półprzewodnika z wąską przerwą energetyczną. Jak widać z rysunku, różnica w powinowactwie elektronowym χ półprzewodników może powodować pojawienie się nieciągłości pasm przewodnictwa i walencyjnych. W opisanym przykładzie istnieje niewielka bariera potencjału zmniejszająca ekstrakcję elektronów z półprzewodnika typu *n* do *p*.

Ogólnie można powiedzieć, że heterozłącza mają podobne wady, jak kontakty metal-półprzewodnik. W szczególności jest szkodliwa obecność w dużym stężeniu stanów powierzchniowych na granicy półprzewodników tworzących złącze, poprzez które odbywa się rekombinacja bezpromienista.



Rys. 15. Heterozłącze ZnSe–ZnTe

Złącza *p-n* udało się uzyskać na kryształach CdTe [44], ZnTe [44], CdS [43]. Najlepsze własności elektroluminescencyjne posiada złącze *p-n* uzyskane na tellurku kadmu [44]. Kryształy CdTe : Al typu *n* domieszkowane były powierzchniowo (30 nm) fosforem. Utworzone w ten sposób złącze *p-n* podłączone w kierunku prostym emituje promieniowanie z maksimum przy 8500 Å z zewnętrzną wydajnością kwantową 12% (wewnętrzna wydajność kwantowa około 100%). Diody ZnTe otrzymano na kryształach tellurku cynku typu *p* domieszkowanych Cs, Li, P i Te przez dyfuzję tlenowego kompleksu galu w roztopioną z jednej strony powierzchnię ZnTe typu *p* [45, 46]. Podobne rezultaty uzyskano dla diod otrzymanych przez wtopienie indu [46].

Złącza *p-n* uzyskane na kryształach mieszanych $Cd_xZn_{1-x}Te$ [47, 48] emitują w obszarze 5900-8500 Å. Diody wykonane na kryształach o składzie

$Zn_{0,30}Cd_{0,70}Te$ do $Zn_{0,42}Cd_{0,58}Te$ emitują czerwone światło w temperaturze 72°K z wydajnością kwantową zewnętrzną 4%. Temperaturowa zależność wydajności kwantowej jest podobna jak dla CdTe, tzn. spada sto razy przy przejściu od temperatury 72°K do 300°K. Kryształy mieszane $ZnSe_xTe_{1-x}$ dla $0,3 < x < 0,6$ mogą być niskooporowe zarówno typu *n*, jak i *p*. Dla $x = 0,36$ uzyskano diody emitujące w temperaturze 80°K pasmo o szerokości 380 Å z maksimum przy 6250 Å [49, 50].

W temperaturze 70°K wewnętrzna wydajność kwantowa diod $ZnSe_{0,36}Te_{0,64}$ wynosi około 10%. Można również wytworzyć elektroluminezujące złącze *p-n* na kryształach mieszanych $Mg_xCd_{1-x}Te$ [51]. W pracach [52] opisano elektroluminescencję ZnS w przejściach *p-n* uzyskanych metodami wtapiania, dyfuzji i inplantacji jonów. Wydajność kwantowa takich diod jest mała.

Materiałami wyjściowymi do budowy heterostruktur elektroluminezujących są: ZnS (3,7 eV), ZnSe (2,7 eV), ZnTe (2,2 eV), CdS (2,4 eV), CdTe (1,5 eV), CdSe (1,7 eV) oraz BeS (5,5 eV), BeSe (4,5 eV) i BeTe (3,5 eV) [32]. Inne związki grupy II-VI rozpadają się pod wpływem wilgoci i mają struktury różne od struktury blendy cynkowej i wurcytu. Z trzech ostatnich związków BeTe może być tylko typu *p*. Heterozłącza na bazie powyższych związków uzyskiwano zarówno na drodze epitaksji z fazy gazowej, jak i z roztworu oraz przez dyfuzję na styku proszek-kryształ. Przykładem ostatniej metody jest otrzymanie warstwy ZnTe na kryształach ZnSe : Al [53]. Epitaksjalna warstwa ZnTe uzyskana została przez umieszczenie kryształów ZnSe : Al w proszku ZnTe : P, Te i wygrzewanie w temperaturze 900°C w parach cynku i fosforu (szczegóły w komunikacie prac własnych). Podobnie uzyskano heterozłącze CdTe–ZnTe.

Elektroluminescencja złącz *p*ZnTe–*n*ZnSe badana była w pracach [45, 54]. Heterozłącza ZnTe, ZnSe metodą epitaksji z fazy gazowej uzyskano w pracach [55, 45]. W pracy [56] przedstawiono rezultaty badań elektroluminescencji heterozłącz uzyskanych przez naparowanie warstw ZnSe na kryształy ZnTe oraz na kryształy ZnSe warstw ZnTe.

Wydajność kwantowa była niska, rzędu 10^{-3}%. Obserwowano trzy pasma emisji 5650 Å, 5750 Å oraz 6200 Å. Otrzymane heterozłącze ZnSe–ZnTe metodą epitaksji z roztworu opisano w pracach [57, 58]. Widmo emisji rozciąga się od 5000 Å do 8000 Å. Heterozłącza *p*ZnTe–*n*CdS elektroluminezują bardzo słabo [59, 60]. Jest to związane z obecnością w obszarze przejścia dużej gęstości stanów międzypowierzchniowych [32]. W pracach [61, 62] opisano heterozłącza *p*ZnTe–*n*CdSe emitujące w zależności od domieszkowania w obszarze zielonym (2,32 eV) lub czerwonym. W temperaturze 72°K wydajność kwantowa dla diod emitujących światło zielone, jak i czerwone wynosiła 2-3% przy gęstościach prądu 0,5-2,0 A/cm².

W ostatnich latach ukazało się szereg prac dotyczących elektroluminescencji heterostruktur między związkami II-VI i innymi półprzewodnikami, np. ZnS–Cu_2S [63], ZnSe–Cu_2Se [63, 64], CdS–Cu_2S [65], *n*ZnSe–*p*GaP [66], *n*ZnSe–*p*GaAs [67] oraz ZnTe–InAs [68].

Literatura

[1] B. Gudden, R. W. Pohl, *Z. Phys.*, **2**, 192 (1920).
[2] O. W. Łossiew, *Telegrafia i Telefonja*, **18**, 61 (1923).
[3] G. Destriau, *J. Chim. Phys.*, **33**, 620 (1936); **34**, 117 (1937).
[4] D. Curie, *J. Phys. Radium*, **13**, 317 (1952); **14**, 135 (1953); **14**, 510 (1953).
[5] W. W. Piper, F. E. Williams, *Brit. J. Appl. Phys.*, 1955 Suppl., 39; *Solid State Phys.*, **6**, 95 (1958).
[5a] Zalm, P. G. Diemer, H. A. Klasens, *Phil. Res. Rep.*, **9**, 81 (1954).
[6] A. von Hippel, *Z. Phys.*, **67**, **707** (1931); *J. Appl. Phys.*, 8815 (1937).
[7] F. Seitz, *Phys. Rev.*, **76**, 1376 (1949).
[8] H. Frohlich, *Proc. Roy. Soc.*, **160**, A 230 (1937).
[9] Wolff, *Phys. Rev.*, **95**, 1415 (1954).
[10] G. F. Holujanow, *Fizika Twardogo Tela*, **3**, 3170 (1961).
[11] A. G. Chynoweth, H. K. Gummel, *J. Phys. Chem. Solids*, **16**, 191 (1960).
[12] A. G. Chynoweth, K. G. McKay, *Phys. Rev.*, **106**, 418 (1957).
[13] A. G. Fischer, *Radiative Rekombination in Semiconductors*, **34**, 2112 (1963).
[14] B. L. Crowder, F. Morehead, P. Wagner, *Appl. Phys. Letters*, **8**, 148 (1966).
[15] H. Łożykowski, H. Męczyńska, *Postępy Fizyki*, **13**, 177 (1962); W. Arsoba, A. Wrzesińska, *Postępy Fizyki*, **13**, 63 (1968).
[16] J. L. Gillson, F. J. Darnell, *Phys. Rev.*, **125**, 149 (1962).
[17] A. G. Fischer, *J. Elektrochem. Soc.*, **109**, 1043 (1962).
[18] A. G. Fischer, *J. Elektrochem. Soc.*, **110**, 733 (1963).
[19] A. Vecht, N. J. Werring, *J. Appl. Phys.*, D3, 105 (1970); W. Arsoba, A. Wrzesińska, *Postępy Fizyki*, **13**, 63 (1968).
[20] H. Łożykowski, H. Męczyńska, L. H. Oczkowski, *Phys. Status Solidi*, **12**, 69 (1965).
[21] H. Łożykowski, H. Męczyńska, L. H. Oczkowski, *Proc. Internat. Conf. Luminescence*, Budapest 1966, str. 142.
[22] H. Łożykowski, H. Męczyńska, L. H. Oczkowski, *Bull. Adac. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **16**, 597 (1968).
[23] H. Męczyńska, H. L. Oczkowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys.*, **16**, 445 (1968).
[24] H. Męczyńska, H. L. Oczkowski, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 147 (1968).
[25] K. Vacek, *Phys. Status Solidi*, **23**, 105 (1967).
[26] A. Vecht, N. J. Werring, *J. Appl. Phys.* D, **3**, 105 (1970).
[27] G. G. E. Low, *Proc. Phys. Soc.*, B68, 310 (1955).
[28] H. K. Henisch, *Elektroluminescence*, Pergamon Press, Oxford 1962.
[29] A. G. Fischer, *Phys. Letters*, **3**, 13 (1964).
[30] H. Łożykowski, H. L. Oczkowski, nie publikowane.
[31] D. J. Page, T. R. Brophy, *IEEE Trans. Elektron Devices*, ED11, 536 (1964).
[32] A. G. Fischer, *Elektroluminescent II-VI Heterojunctions*, Budapest 1970.
[33] A. G. Fischer, praca nie publikowana.
[34] A. G. Fischer, H. I. Moss, *J. Appl. Phys.*, **34**, 2112 (1963).
[35] R. C. Jaclevic, D. K. Donald, J. Lambe, W. C. Vassel, *Appl. Phys. Letters*, **2**, 7 (1963).
[36] M. G. Miksic, M. G. Mandel, F. Morehead, A. Onton, E. Schlig, *Phys. Letters*, **11**, 202 (1964).
[37] P. Eastman, R. Haering, P. Barnes, *Solid State Elektron.*, **7**, 879 (1964).
[38] D. O'Sullivan, E. Malorkey, *Appl. Phys. Letters*, **6**, 5 (1965).
[39] G. J. Pikus, *Podstawy teorii przyrządów półprzewodnikowych*, Warszawa 1968.
[40] B. Tell, W. M. Gibaus, J. W. Rodgers, *Appl. Phys. Letters*, **17**, 315 (1970).
[41] J. L. Merc, *J. Appl. Phys.*, **42**, 2463 (1971).
[42] A. N. Georgobiani, M. B. Kotljarewski, W. N. Żłobin, J. P. Generałow, B. S. Czer-

niawski, *Materiały Wsiesojuznoj Konfierencji. Primienienie elektroluminescencji w Narodnom Chaziajstwie*, Czerniowcy 1971, str. 21.
[43] Y. Shiraki, *J. Appl. Phys.*, **43**, 710 (1972).
[44] F. F. Morehead, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, M. Aven, S. J. Prener 1967.
[45] M. W. Kot, L. M. Panasiuk, A. W. Simaszkiewicz, A. E. Cyrkan, *Fizika Twerdogo Tela*, **7**, 1252 (1965).
[46] N. Watanabe, *Japan J. Appl. Phys.*, **5**, 12 (1966).
[47] F. Morehead, G. Mandel, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 53 (1964).
[48] F. Morehead, G. Mandel, *Phys. Rev.*, **137**, A 924 (1965).
[49] M. Aven, *Appl. Phys. Letters*, **7**, 146 (1965).
[50] M. Aven, W. Garwacki, *J. Appl. Phys.*, **38**, 2302 (1967).
[51] R. Omamoto, M. Inone, K. Itok, F. Shitaya, *Japan J. Appl. Phys.*, **6**, 537 (1967).
[52] A. N. Georgobiani, *Elektroluminescencja*, Trudy Instytutu Lebiediewa, **50** (1970).
[53] A. G. Fischer, *Conference on Luminescence University of Hull England*, 1969.
[54] M. W. Kott, O. J. Korszak, E. A. Senokosov, A. W. Simaszkiewicz, *Sojedinienia* AII—BVI *i ich twiordyje roztwory*, Kiszinіew 43 (1970).
[55] Y. Tsiuimoto, M. Fukai, *Japan J. Appl. Phys.*, **6**, 1013 (1967).
[56] L. W. Boczkariewa, A. W. Simaszkiewicz, *Materiały Wsiechsojuznoj Konferencji, Primienienie Elektroluminescencji w Narodnom Chaziajstwie*, Czerniowcy 1971, str. 64.
[57] Shiglo, Fujita, Kunio, Iton, S. Arai, T. Sakaguchi, *Japan J. Appl. Phys.*, **10**, 516 (1971).
[58] I. A. Mironow, I. M. Stroganow, L. P. Kyzelew, J. S. Ryzkin, *Materialy Wsiechsojuznoj Konferencji, Primienienie Elektroluminescencji w Narodnom Chaziajstwie*. Czerniowcy 1971.
[59] A. G. Fischer, R. J. Paff, *J. Phys. Chem. Solids*, **23**, 1479 (1962).
[60] M. Aven, W. Garwecki, *J. Elektrochem. Soc.*, **110**, 401 (1963).
[61] A. W. Waniukow, A. N. Kovalev, *Fizika Technika Poluprowodnikow*, 4 (1965).
[62] J. A. Fedotov, W. A. Cupałow, A. N. Kovalev, A. W. Waniukow, J. M. Kondaurow, *Materialy Wsiechsojuznoj Konferencji, Primienienie Elektroluminescencji w Narodnom Chaziajstwie*, str. 64 (1971).
[63] M. Aven, D. A. Cusano, *J. Appl. Phys.*, **35**, 606 (1964).
[64] H. Łożykowski, H. L. Oczkowski, w przygotowaniu.
[65] P. Keating, *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1101 (1963).
[66] R. J. Robinston, Z. K. Kun, *Appl. Phys. Letters*, 15, 371 (1969).
[67] Sidney, G. Parker, J. E. Pinnel, *J. Appl. Phys.*, **42**, 3012 (1971).
[68] T. Morzumi, K. Takahaski, *Japan J. Appl. Phys.*, **9**, 849 (1970).

Józef Żmija

Wojskowa Akademia Techniczna
Warszawa

Zastosowanie związków półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$ z dużą przerwą energetyczną

An Application of the II-VI Semiconducting Compounds with a Large Energy Gap

Abstract: A review of the applications of II-VI semiconductor compounds with a large gap is given. Attention is primarily paid to an application in which the interaction between the current carriers (electrons) and acoustic waves is utilized.

W referacie przedstawiono przegląd zastosowań związków półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$ z dużą przerwą energetyczną (CdSe, CdS i ZnO), w których wykorzystane są ich własności półprzewodnikowe i piezoelektryczne. Omówiono głównie zastosowania, nad którymi prowadzone są prace teoretyczne i doświadczalne pod kierownictwem prof. S. Kaliskiego w Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie. Omówiono następujące urządzenia, w których wykorzystywano własności związków półprzewodnikowych $A^{II}B^{VI}$ z dużą przerwą energetyczną: wzmacniacz elektronowo-fononowy na fali objętościowej (impulsowy), podłużnej i poprzecznej, wzmacniacz elektronowo-fononowy na fali powierzchniowej (o działaniu ciągłym), faser (generator idealny), elektronowo-fononowy detektor sygnałów wysokiej częstotliwości, przetworniki elektroakustyczne dyfuzyjne (o częstotliwościach MHz) i cienkowarstwowe (do częstotliwości GHz). Linie opóźniające bierne i czynne (opierające się na zastosowaniu wzmacniaczy elektronowo-fononowych), elektronowo-fononowy licznik cząstek promieniowania jądrowego (β i α) oraz urządzenia, w których wykorzystywane jest powstawanie domen akustoelektrycznych w tych materiałach. Do nich należą: generatory przebiegów o różnych kształtach, fotoprzetworniki obrazów, układy do modulacji światła laserowego itp.

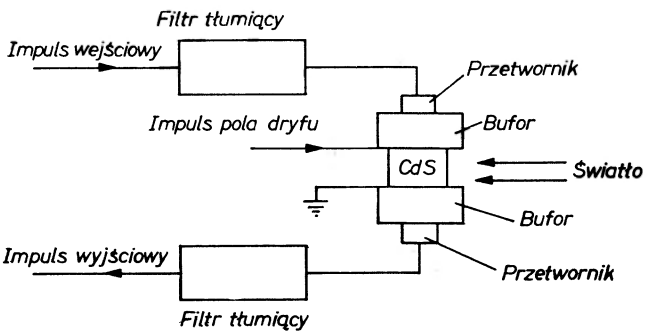
1. Wzmocnienie elektronowo-fononowe

Jeżeli w ośrodku sprężystym rozchodzi się fala ultradźwiękowa, z którą sprzężone jest pole elektryczne, to oddziaływając na to pole można wpływać na wielkość amplitudy fali ultradźwiękowej. Realizując fizyczny układ, w którym

wystąpi współdziałanie strumienia nośników ładunków elektrycznych ze składową pola mechaniczno-elektrycznego, daje się uzyskać wzmocnienie (lub tłumienie) fali ultradźwiękowej.

Istnieją w zasadzie dwie podstawowe możliwości wzmocnienia ultradźwięków za pomocą ruchu nośników ładunków. Nośniki te mogą poruszać się wewnątrz lub na zewnątrz ośrodka, w którym propaguje się fala akustyczna. Pierwszy rodzaj wzmocnienia realizowany jest w związkach półprzewodnikowych $A^{II}B^{VI}$ zarówno o strukturze wurcytu, jak i o strukturze sfalerytu. Badania [1-7] wykazały, że gdy prędkość dryfu nośników przekroczy krytyczną wartość, która jest rzędu prędkości dźwięku, wówczas następuje przekazywanie energii przez nośniki prądu do fali akustycznej, powodując jej wzmocnienie. Sprzężenie to zachodzi dzięki efektowi akusto-elektrycznemu [1-4].

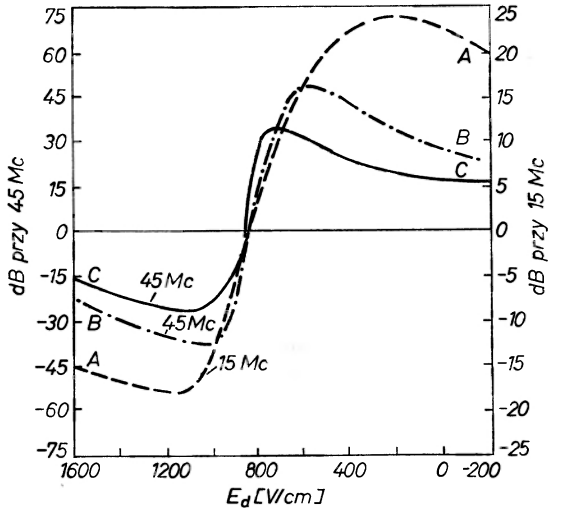
Dobre własności piezoelektryczne pewnych związków półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$ takich, jak CdS skłoniły Hutsona i White'a [5] do przeanalizowania problemów propagacji fal sprężystych w tych materiałach. Następnie Hutson i współpracownicy [6] stwierdzili doświadczalnie, że w fotoprzewodzącym CdS, po przyłożeniu do niego odpowiedniego pola elektrycznego, są wzmacniane fale ultradźwiękowe. Schemat blokowy ich doświadczenia jest pokazany na rys. 1. Uzyskane przez nich rezultaty przedstawiono na rys. 2.



Rys. 1. Schemat wzmacniacza elektronowo-fononowego na fali objętościowej

White [7] rozszerzył wcześniejsze rozważania fenomenologiczne na temat rozchodzenia się fali w półprzewodnikach piezoelektrycznych przez uwzględnienie skutków, jakie wywiera pole dryfowe na procesy tłumienia oraz wzmocnienia ultradźwięków i podał wzór na współczynnik elektronowego wzmocnienia (lub tłumienia) fali ultradźwiękowej, który można sprowadzić do następującej postaci

$$\alpha_e = \frac{K^2 f_m}{4v} \frac{\gamma}{\gamma^2 + \frac{1}{4}\left(\frac{f}{f_m} + \frac{f_m}{f}\right)^2}, \tag{1}$$



Rys. 2. Zależność wzmocnienia (tłumienia) fal objętościowych w funkcji pola dryfu w monokrysztale CdS

gdzie:

$$\gamma = \frac{1}{2}\frac{f_D}{f_m}\frac{E\cos\delta}{E_a} - 1 \tag{2}$$

$$f_m = \sqrt{f_e \cdot f_D} \tag{3}$$

$$f_e = \frac{\sigma}{2\pi\varepsilon} \tag{4}$$

$$f_D = \frac{v}{2\pi D} \tag{5}$$

$$E_a = \frac{v}{\mu} \tag{6}$$

v — prędkość fali ultradźwiękowej, K — stała sprzężenia elektromechanicznego, σ — przewodność właściwa, ε — stała dielektryczna, $D = \frac{kT}{e}\mu$ — stała dyfuzji, k — stała Boltzmana, T — temperatura bezwzględna, δ — kąt pomiędzy kierunkiem prądu i kierunkiem fali ultradźwiękowej, E_a — pole synchroniczne, e — ładunek elektronu, f_m — częstotliwość maksymalnego wzmocnienia, f_e — częstotliwość relaksacji cyklotronowej, f_D — częstotliwość dyfuzji.

Z wzoru (1) wynika, że maksimum wzmocnienia fal ultradźwiękowych ma miejsce, gdy $f = f_m$ i $\gamma = 1$. Częstotliwość f_m nazywana jest dlatego częstotliwością maksymalnego wzmocnienia.

Pierwszy wzmacniacz elektronowo-fononowy zbudowano na monokrysztale CdS. Było to urządzenie wzmacniające falę objętościową i pracujące impulsowo. Czas przerwy pomiędzy impulsami był około 10^3 razy dłuższy od szerokości

impulsu. Praca impulsowa urządzenia była konieczna ze względu na wydzielanie się dużej ilości ciepła. Taki wzmacniacz fali ultradźwiękowej jest przedmiotem dwóch patentów USA: Nr 3173100 (zgłoszony 26. 04. 1961) oraz Nr 3234482.

Wzmocnienie fali akustycznej może być również realizowane wspomnianą poprzednio drugą metodą, tj. przez strumienie nośników poruszających się na zewnątrz ośrodka (ale dostatecznie blisko), w którym propaguje się fala akustyczna. Sprzężenie pól strumienia i fali akustycznej ośrodka następuje przez efekt piezoelektryczny ośrodka. Zewnętrzny strumień nośników ładunków elektrycznych może mieć postać wiązki elektronowej, jak w lampie z falą bieżącą lub wiązki elektronów w cienkiej przypowierzchniowej warstwie półprzewodnikowej. Pierwszy opis takich wzmacniaczy elektronowo-fononowych o wzmocnieniu fal ultradźwiękowych za pomocą zewnętrznego strumienia elektronów został podany przez Kaliskiego w roku 1964 [8], a następnie w roku 1965 [9] o wzmocnieniu fal ultradźwiękowych za pomocą prądu płynącego w cienkiej warstwie półprzewodnikowej (bez własności piezoelektrycznych).

Podstawową wadą idei wzmocnienia za pomocą zewnętrznego strumienia elektronów jest fakt, że nie można podwyższać częstotliwości fali akustycznej i tym samym efektu wzmocnienia powyżej pewnej wartości krytycznej, która związana jest z technicznymi możliwościami skupienia strumienia elektronów i prowadzenia go blisko powierzchni, aby zapewnić jego współdziałanie ze sprzężonym z falą akustyczną polem elektrycznym.

Dotychczas praktycznie zrealizowane zostały wzmacniacze elektronowo-fononowe na fali objętościowej z wykorzystaniem do „pompowania" fali akustycznej wewnętrznego strumienia elektronów w CdS. Podstawową wadą tych wzmacniaczy jest konieczność stosowania wysokich napięć dla nadania nośnikom prądu dużych prędkości dryfu. Powoduje to ogrzewanie, efekty termiczne i utrudnia techniczną realizację układów wzmacniacza. Dlatego praca takich wzmacniaczy, mimo znacznych wzmocnień, ogranicza się do warunków impulsowych.

W pracach [10-13] Kaliski sformułował i rozwiązał problem propagacji oraz tłumienia i wzmocnienia fal powierzchniowych w fotoprzewodzących związkach półprzewodnikowych $A^{II}B^{VI}$ o strukturze wurcytu. Problem bezpośredniego wzmocnienia fal powierzchniowych w monokryształach tych związków z uwzględnieniem przyłożonego pola dryfu został rozwiązany w pracy [10]. Autor określił warunki ciągłego wzmocnienia oraz wyprowadził w ogólnej analitycznej postaci wzór na wzmocnienie ultradźwiękowych fal powierzchniowych w półizolacyjnym krysztale CdSe. Przy tym cienka przewodząca warstewka została wytworzona przez oświetlenie próbki światłem o odpowiedniej długości fali. Autor po przyjęciu odpowiednich założeń upraszczających otrzymał na drodze numerycznej wzór na współczynnik wzmocnienia fal powierzchniowych.

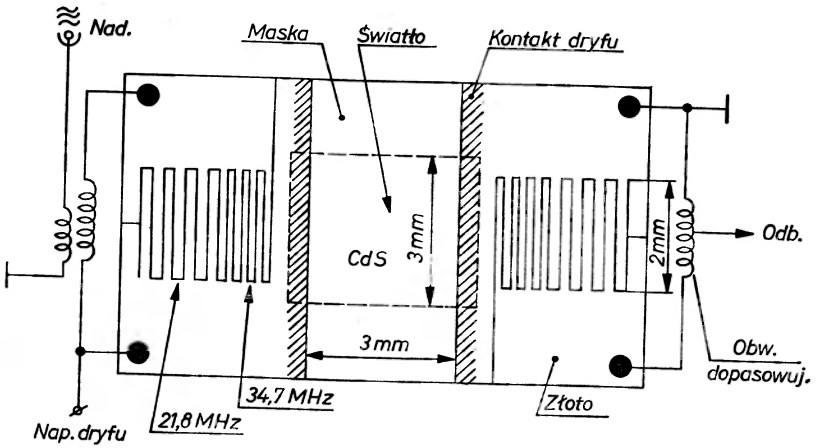
Rezultaty uzyskane z rozważań teoretycznych zostały potwierdzone w doświadczeniach przeprowadzonych pod kierownictwem Kaliskiego [19, 21].

W pracy [19] przedstawione zostały rezultaty badań doświadczalnych nad elektronowo-fononowym wzmacniaczem ciągłego działania na fali powierzchniowej z wytworzoną na wspomnianej drodze cienką półprzewodzącą warstwą przypowierzchniową w półizolacyjnych monokryształach selenku kadmu. Falę powierzchniową o częstotliwości 20 MHz wytwarzano w sposób podany w pracy [17]. Kryształy CdSe wykazujące przewodność ciemną 10^5 $[\Omega cm]^{-1}$ o wymiarach $6 \times 4 \times 2$ mm i powierzchni 6×4 prostopadłej do osi C, wzdłuż której biegnie fala powierzchniowa, naświetlano światłem widzialnym tak, ażeby sprostać wymaganiom teoretycznym [9-13, 18]. Napięcie dryfu podawane było przez kontakty indowe. Układ był chłodzony za pomocą ciekłego azotu. Badania prowadzono dla wzmocnienia impulsowego i ciągłego.

Wzmacniacze na fali powierzchniowej w porównaniu ze wzmacniaczami na fali objętościowej mają tę zasadniczą zaletę, że za ich pomocą można realizować proces wzmocnienia w sposób ciągły. Umożliwił to fakt wykorzystania w procesie wzmocnienia tylko cienkiej przypowierzchniowej warstewki; pozostała objętość kryształu służy do odprowadzenia ciepła Joula wydzielającego się w czasie pracy wzmacniacza. Wydzielające się ciepło jest wówczas odprowadzane przez zanurzenie tej części kryształu w ciekłym azocie.

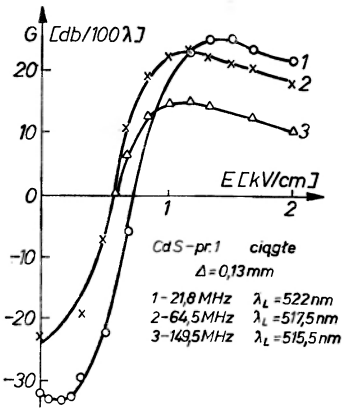
W pracy [22] przeprowadzono eksperymentalną analizę optymalizacyjną oddziaływania sprężystej fali powierzchniowej z elektronami przewodnictwa w CdS, w różnych warunkach oświetlenia, temperatury dryfu itp. Stwierdzono, że przy grubości warstwy półprzewodzącej równej długości fali akustycznej warunki wzmocnienia są optymalne niezależnie od częstotliwości.

W pracy [23-25] w oparciu o analizę eksperymentalną warunków współdziałania sprężystej fali powierzchniowej z elektronami przewodności w monokrysztale siarczku kadmu zaproponowano i zbudowano prototyp wzmacniacza ciągłego działania (rys. 3 i 4). Wzmacniacz pracuje przy częstotliwości 85 MHz i zapewnia wzmocnienie elektryczne 25 dB.



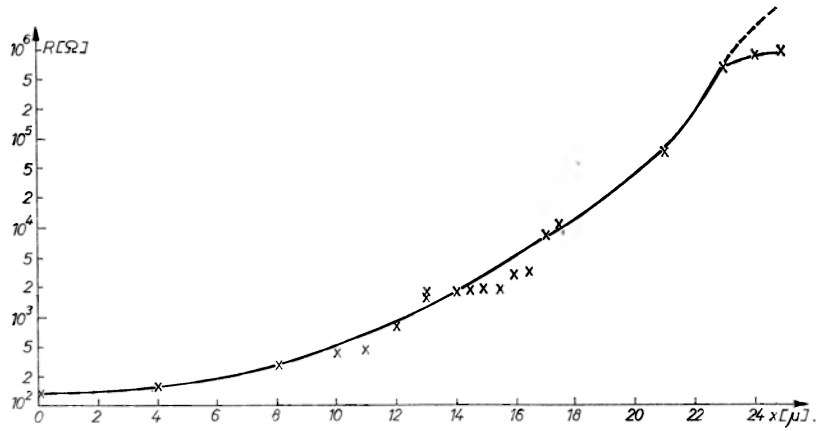
Rys. 3. Schemat wzmacniacza elektronowo-fononowego fal powierzchniowych

Wytworzenie cienkiej przewodzącej warstewki w wysokooporowych i światłoczułych monokryształach związków półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$ o strukturze wurcytu przez oświetlenie światłem monochromatycznym, stanowi pewną



Rys. 4. Zależność wzmocnienia (tłumienia) fal powierzchniowych w funkcji pola dryfu i długości fali światła oświetlającego próbkę

przeszkodę w stosowaniu tego wzmacniacza w urządzeniach technicznych. Potrzebny do tego celu rozkład przewodności właściwej można również otrzymać przez uzyskanie odpowiedniego rozkładu odchyleń od stechiometrii na



Rys. 5. Profil zmiany oporności warstw przypowierzchniowych półizolacyjnej próbki CdS po samodyfuzji kadmu w temperaturze 900°C przez 3 godz. przy ciśnieniu pary nasyconej kadmu

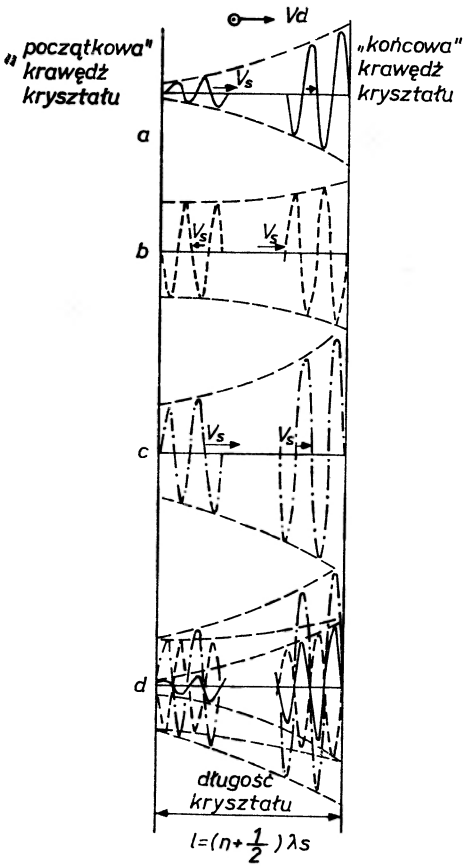
drodze dyfuzji. Na przykład w półizolacyjnej próbce monokrystalicznej CdS (po kompensacji na drodze samodyfuzji siarki) przez krótkotrwały proces samodyfuzji kadmu, można uzyskać w warstwie przypowierzchniowej małą

koncentrację wakansów kadmowych, szybko zwiększającą się wraz z głębokością oraz „ciemną" koncentrację nośników prądu, malejącą szybko wraz z głębokością próbki. Rozpoczęto wstępne badania tego problemu [26]. W oparciu o wyniki badań samodyfuzji kadmu w monokryształach CdS opisanych w pracy [27], ustalono warunki samodyfuzji przy ciśnieniu pary nasyconej kadmu. Samodyfuzję przeprowadzano w temperaturze 800-900°C przez 3 godziny. Po takiej obróbce przeprowadzono warstwową analizę przewodności przypowierzchniowych warstw próbki CdS. Stwierdzono, że tak obrobiona próbka staje się przeważnie niskooporowa na całej swojej grubości. Nie zgadza się to z wynikami badań samodyfuzji [27]. W kilku przypadkach otrzymano jednak profile oporności właściwej (np. rys. 5), które z pewnym przybliżeniem zgadzają się z rezultatami tych badań. Wyniki te trudno jest obecnie wytłumaczyć. Można przypuszczać, że obserwowane „zwieranie" półizolacyjnych próbek monokryształów CdS zachodzi w rezultacie szybkiej samodyfuzji kadmu wzdłuż dyslokacji. Hipoteza ta wymaga jednak potwierdzenia. Niskooporowe warstewki w półizolacyjnych próbkach monokrystalicznych CdS można również wytwarzać przez implantacje jonów kadmu. Rozpoczęto badania tego problemu.

2. Piezopółprzewodnikowy „rezonator idealny" tzw. faser

W pracach [15-16] Kaliski podał ideę konstrukcji i rozwiązanie techniczne rezonatora piezopółprzewodnikowego dla monokryształów CdS i CdSe na fali podłużnej i poprzecznej. Zasada pracy takiego wzmacniacza polega na tym, że w płytce monokrystalicznej związku półprzewodnikowego typu $A^{II}B^{VI}$ o strukturze wurcytu wzdłuż osi C zostaje wzbudzona podłużna fala stojąca i równocześnie do tej płytki przyłożone jest napięcie dryfu (może być stałe lub impulsowe o odpowiednim czasie trwania impulsów) i dzięki wzajemnemu oddziaływaniu pola rezonatora z dryfującymi elektronami możemy skompensować straty materiałowe płytki (odtłumienie rezonatora) i uzyskać w zakresie liniowym tzw. „idealny rezonans". Powstawanie oscylacji spontanicznych w faserze przedstawiono na rys. 6. Efekty te mogą mieć miejsce na danej częstotliwości tylko przy odpowiednim doborze parametrów kryształu, z którego wykonano rezonator, oraz napięcia dryfu. Przeprowadzono badania [20] kilku rezonatorów z monokryształów CdS i CdSe o różnej geometrii w zakresie częstotliwości 300-2000 KHz (na pierwszych harmonicznych) oraz 20 do 250 MHz na wyższych harmonicznych. Kryształy były zamocowane tak, że punktowe zaciski, przez które doprowadzano napięcie wzbudzające drgania, leżały na linii pokrywającej się z osią C monokryształu. Stałe napięcie dryfu podawane przez kontakty omowe naniesione na dwóch równoległych płaszczyznach prostopadłych do osi C wynosiło 2-3 kV/cm. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 7. W skład jego wchodzą: 1 — generator sygnałów wielkiej częstotliwości, 2 — linia pomiarowa, 3 — badany rezonator, 4 — miernik selektywny parametrów rezonatora (lub układ do obserwacji krzywej rezonan-

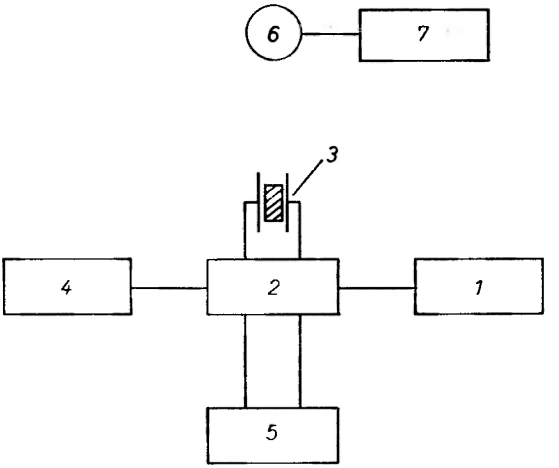
sowej), 5 — zasilacz wysokiego napięcia, 6 — źródło światła do oświetlenia kryształu, 7 — źródło prądu. Kryształy rezonatorów były chłodzone za pomocą ciekłego azotu, co pozwoliło na obniżenie krytycznego napięcia. Krytyczne napięcie odpowiada dość dobrze obliczonemu teoretycznie w pracy [16].



Rys. 6. Powstawanie oscylacji spontanicznych w faserze: a — obraz wzmocnionej fali przy zgodnych kierunkach dryfu elektronów i propagacji fali; b — obraz fali odbitej od końca kryształu poruszającej się przeciwnie do dryfu elektronów; c — wzmocnienie fali ponownie odbitej; d — formowanie się „fali stojącej" o narastającej amplitudzie

Na krzywej rezonansowej przy krytycznej wartości pola dryfu nie występuje jednak ostry rezonans, co związane jest ze stratami na zamocowaniach brzegowych i niedoskonałością struktury stosowanych monokryształów.

Gdy pominiemy pole wymuszające (bez zewnętrznych sygnałów), wówczas przez podanie stałego napięcia generują się bardzo stabilnie ($1/10^7$) oscylacje spontaniczne. Ten typ układu w analogii do lasera nazywamy „faserem" [14]. Oscylacje spontaniczne generują się na częstotliwościach od kilku do kilkunastu MHz i o wysokiej spójności. Faser i rezonator idealny, to identyczne układy, z tym, że pierwszy generuje drgania spontaniczne, a drugi przez pole

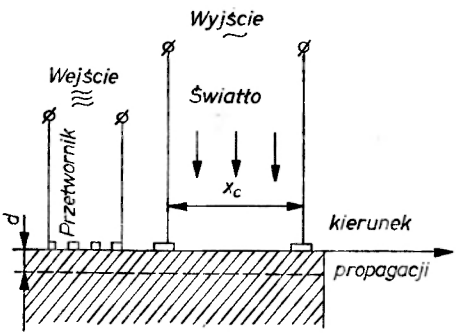


Rys. 7. Schemat układu do badania rezonatorow idealnych (opis w tekście)

wymuszające. Dla fasera teoria została opracowana przez Kaliskiego w 1965 roku, a dla rezonatora w latach 1966-68. Opracowano i wykonano także generator oscylacji spontanicznych na poprzecznej fali powierzchniowej.

3. Akustoelektryczny detektor sygnałów radiowych

Akustoelektryczny detektor sygnałów radiowych na falach powierzchniowych został opracowany przez A. Duracza i współpracowników [28-30]. Detektor ten działa na zasadzie unoszenia elektronów w piezopółprzewodniku (np. CdS) przez falę mechaniczną i sprzężoną z nią falą pola elektrycznego. Fala pola elektrycznego unosi elektrony. Zasada działania takiego detektora przedstawiona jest na rys. 8. Sygnał radiowy w. cz. na wejściu za pomocą



Rys. 8. Schemat elektronowo-fononowego detektora sygnałów radiowych

międzypalcowych struktur przetwarzających jest przetwarzany na fale mechaniczne. Fala ta propaguje się do obszaru wyjścia i wnosi z sobą elektrony. W obszarze wyjścia fala mechaniczna zostaje wytłumiona (światło wytwarza

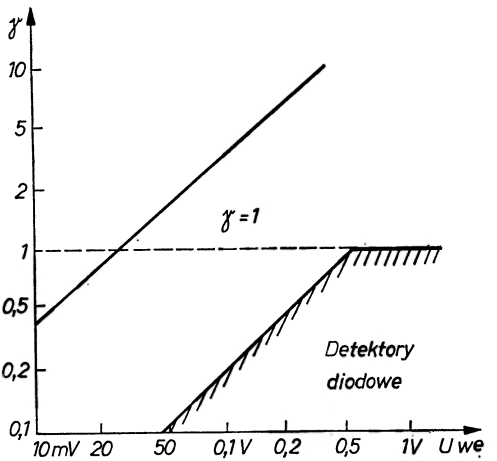
przewodnictwo maksymalnego tłumienia), a wniesione w ten obszar elektrony wytwarzają pole akustoelektryczne Weinreicha

$$E_{ae} = \frac{2\alpha\mu\Phi}{\sigma v_s} \tag{7}$$

gdzie: α — współczynnik tłumienia fali akustycznej, v_s — prędkość dźwięku, μ — ruchliwość elektronów, $\sigma = \sigma_c$, d — przewodnictwo powierzchniowe, jednocześnie wzięto $\Phi_c \cdot d = \Phi$ — gęstość strumienia energii fali powierzchniowej na jednostkę szerokości strumienia energii. Szczególnie interesującym parametrem takiego detektora jest wydajność napięciowa określona wzorem:

$$\gamma = \frac{U_{wyj}}{U_{wej}}. \tag{8}$$

Przedstawiono ją również na rys. 9, gdzie dokonano porównania wydajności napięciowej detektora diodowego z detektorem akustoelektrycznym. Z po-



Rys. 9. Wydajność napięciowa elektronowo-fononowego detektora sygnałów radiowych

równania tego wynika, że dla każdego napięcia wejściowego napięcie wyjściowe na detektorze akustoelektrycznym jest zawsze większe od napięcia na detektorze diodowym. Maksymalna wydajność detektora diodowego nie może być większa niż jeden, natomiast dla detektora akustoelektrycznego może wynosić kilkadziesiąt. Poza tym próg zadziałania w tym ostatnim przypadku leży o wiele niżej.

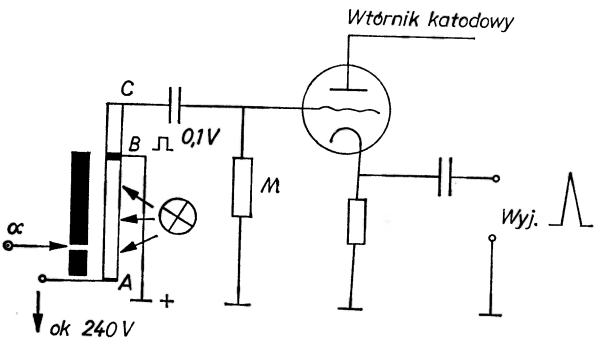
Akustoelektryczny detektor może znaleźć zastosowanie w detekcji sygnałów radiowych, radiolokacyjnych i innych.

4. Liczniki promieniowania jonizującego

Przy napromienieniu promieniowaniem rentgenowskim beta lub gamma zmienia się oporność elektryczna monokryształu półprzewodnikowego typu $A^{II}B^{VI}$ z dużą przerwą energetyczną. Ta właściwość może być wykorzystana

do wyznaczania natężenia promieniowania, określenia obszaru napromienianego i rozkładu natężenia.

Opracowano [31] licznik promieniowania jądrowego alfa, beta i gamma na wiskersach z CdS (rys. 10). Promieniowanie takie trafiając do wiskersa wytwarza falę akustyczną (fononów) i swobodne nośniki (elektrony). Przyłożone do kontaktów omowych AB pole dryfu ($U_{AB} \approx 240$) wzmacnia fale akustyczne. W obszarze BC następuje detekcja wzmocnionej fali.



Rys. 10. Schemat akustoelektrycznego licznika promieniowania jądrowego i rentgenowskiego

Przy oddziaływaniu wysokoenergetycznego promieniowania gamma na elektron, energia przekazana temu ostatniemu może być wystarczająca do wybicia jonu z położenia równowagowego w siatce krystalicznej. Powstają w ten sposób uszkodzenia radiacyjne sieci (wakansy i atomy międzywęzłowe). Defekty te wpływają na własności elektryczne kryształów.

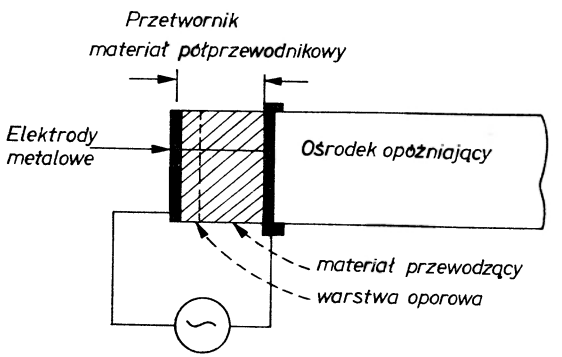
5. Przetworniki

Przetworniki piezoelektryczne służą do generacji i detekcji fal ultradźwiękowych. Podstawowa częstotliwość rezonansowa f przetwornika pracującego na drganiach poprzecznych jest dana wzorem $f = \frac{v}{2d}$ (d — grubość przetwornika w m, f — częstotliwość rezonansowa w Hz, a v jest prędkością fali akustycznej w $m \cdot sek^{-1}$). Ograniczenie z góry maksymalnej częstotliwości jest spowodowane przez minimalną grubość warstwy piezopółprzewodnika, która ma już wymaganą orientację. Większość materiałów stosowanych na przetworniki należy do grupy $A^{II}B^{VI}$ o strukturze wurcytu (z dużą przerwą energetyczną), np. CdS i ZnO.

Przetwornik z warstwą zaporową po raz pierwszy zademonstrował White [32]; może on działać w oparciu o własności piezoelektryczne niektórych półprzewodników typu $A^{II}B^{VI}$ i $A^{III}B^{V}$, posiadających strukturę wurcytu lub sfalerytu.

Częścią aktywną tego rodzaju przetwornika jest warstwa zaporowa o wysokiej oporności właściwej, którą może dawać złącze p-n lub kontakt metal-piezopółprzewodnik.

Foster [33] opisał przetwornik z warstwą dyfuzyjną stanowiący interesującą odmianę przetwornika podłączonego do linii opóźniającej. Zasada działania tego przetwornika jest podobna do tego, który opisał White [32]. Obszarem aktywnym jest w tym przypadku warstwa wysokooporowa, utworzona w rezultacie dyfuzji do monokryształu CdS o niskiej oporności właściwej. W czasie dyfuzji są tworzone głębokie poziomy akceptorowe, które prowadzą do dużego spadku przewodności. Tego rodzaju technika posiada ogromne perspektywy w elektronofononice, gdyż umożliwia wytworzenie przetworników, linii opóź-



Rys. 11. Schemat cienkowarstwowego przetwornika półprzewodnikowego

niającej i wzmacniacza na jednym monokrysztale. Przetworniki z warstwą zaporową mogą być także wytwarzane przez naparowanie półizolacyjnej warstwy piezopółprzewodnika (np. CdS [34-37], ZnO [38-41] itp.) na monokryształy dielektryka (np. kwarc α, Al_2O_3, MgO itp.) o odpowiednim cięciu, pokrytych cienką warstewką (ok. 1000 Å) metalu np. srebra lub złota. Schemat takiego przetwornika przedstawiono na rys. 11. Orientacja steksturowanej warstewki CdS o oporności 10^5-10^8 omcm i o strukturze heksagonalnej, której orientacja osi C zależy od kąta; wynika z ustalenia podłoża w stosunku do strumienia par CdS. Tę zależność wykorzystuje się do uzyskiwania struktur generujących dla fal podłużnych i poprzecznych. Dla uzyskiwania fali podłużnej, oś C warstewki CdS powinna być prostopadła do powierzchni przetwornika, a dla fali poprzecznej jej oś C powinna być równoległa do powierzchni przetwornika. W przypadku wytwarzania takich przetworników z ZnO orientacja jest analogiczna. Przetworniki cienkowarstwowe charakteryzują się takimi zaletami, jak mała wartość strat (2-6 dB) oraz możliwość uzyskiwania częstości w zakresie 0,1-20 GHz w zależności od grubości cienkiej warstwy.

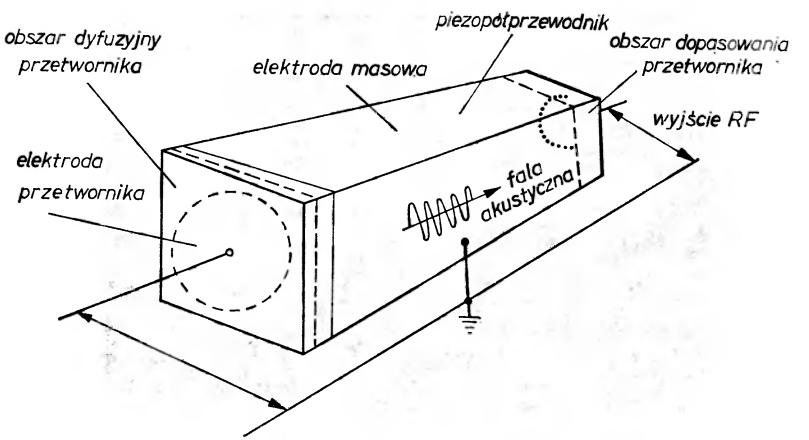
Przetworniki cienkowarstwowe mają wiele zalet w porównaniu z przetwornikami wykonanymi z ceramiki (PZT, PSN, $LiNbO_3$ i $LiTaO_3$). Po pierwsze, są osadzane bezpośrednio na próbkę, co eliminuje problem związany z połączeniem przetwornika z ośrodkiem propagacji fali ultradźwiękowej, jest to szczególnie kłopotliwe dla danych częstotliwości, a zarazem niezwykle ważne dla przetworników pracujących na fali poprzecznej. Materiały takie,

jak CdS i ZnO mają bardzo niskie stałe dielektryczne w porównaniu z ceramikami. Jest to niezwykle ważna zaleta. Również ważną zaletą przetworników cienkowarstwowych jest to, że można je nakładać na powierzchnie krzywe w celu ogniskowania strumienia ultradźwiękowego. Przetworniki cienkowarstwowe znalazły szerokie zastosowanie zarówno jako narzędzie badawcze, jak i w urządzeniach stosowanych w elektronice (linie opóźniające niskostratne i niedyspersyjne, rezonatory).

6. Linie opóźniające

Typowa geometria półprzewodnikowej, dyfuzyjnej linii opóźniającej przedstawiona jest na rys. 12 [42].

Wielkość opóźnienia sygnału możemy w prosty sposób regulować długością kryształu, ponieważ przy zadanej orientacji kryształu mamy z góry określoną prędkość propagacji fali akustycznej.

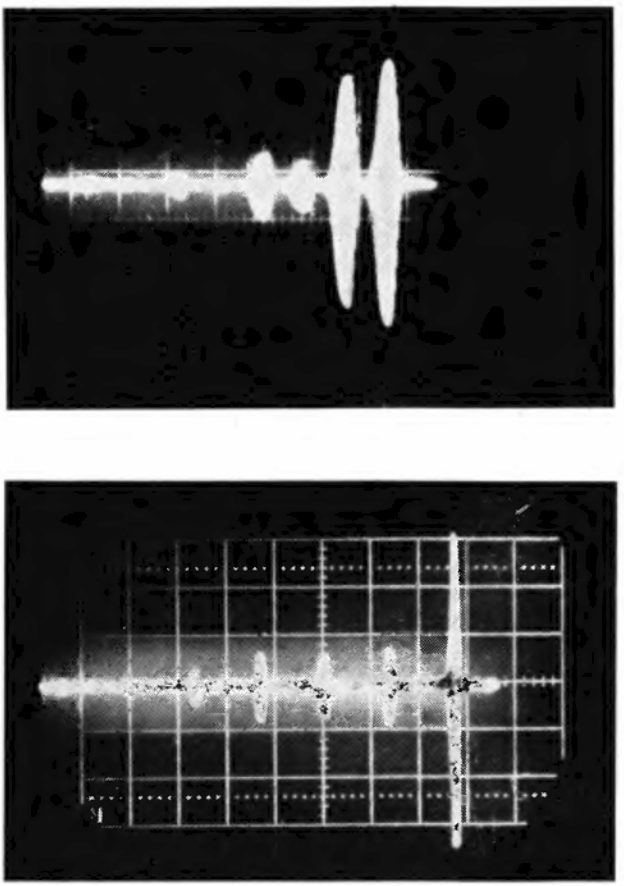


Rys. 12. Półprzewodnikowa monolityczna linia opóźniająca

Istotne jest, aby odległość między elektrodą masową oraz warstwą przetwarzającą była możliwie mała, dzięki czemu uzyskamy niskie tłumienie na oporności szeregowej. Jako elektrody masowe stosuje się dla CdS napylony ind lub tytan z aluminium, przy czym należy zwracać szczególną uwagę na uzyskanie dobrych kontaktów omowych (co nie jest rzeczą prostą). Jako elektrody końcowe na warstwach przetwarzających stosuje się przeważnie złoto, które zabezpiecza pozostałą po dyfuzji warstwę (np. miedź) przed utlenieniem.

Kryształy (CdS i ZnO) na monolityczne linie opóźniające uzyskane metodami z fazy pary [43] orientuje się metodami rentgenowskimi tak, aby oś C była równoległa do warstwy przetwarzającej (dla CdS) bądź prostopadła (dla ZnO). Przy wytwarzaniu monolitycznych linii opóźniających [44] przetworniki

(nadawczy i odbiorczy) wytwarzano na drodze dyfuzji domieszek akceptorowych (miedź, srebro, lit). Uzyskiwano w ten sposób monolityczne dyfuzyjne linie opóźniające, pracujące na fali poprzecznej (na CdS) i na fali podłużnej (na ZnO). Rys. 13a przedstawia charakterystykę pracy monolitycznej linii opóźniającej na CdS z częstotliwością rezonansową $f_0 = 30$ MHz i czasem opóźnienia $t = 3{,}5$ μsek; natomiast rys. 13b przedstawia charakterystykę pracy podobnej linii opóźniającej na ZnO o częstotliwości rezonansowej 40 MHz i czasie opóźnienia 3 μsek. Z porównania tych dwóch charakterystyk widać, że w przypadku linii wytworzonej na monokrysztale ZnO uzyskuje się bardzo niską wartość amplitudy impulsu przechodzącego w porównaniu do tej samej linii zbudowanej na CdS. Świadczy to o niedoskonałości kontaktu na elektrodzie masowej. Pomiary wykazały znacznie niższe tłumienie linii zbudowanej na ZnO. Wtórne echa widoczne na rys. 13a i b usunięto przez zastosowanie skośnych przetworników odbiorczych. Kąt odchylenia przetwornika odbiorczego od osi heksagonalnej (lub kąt obrotu wokół osi heksagonalnej) był uzależniony od długości kryształu i jego przekroju poprzecznego.

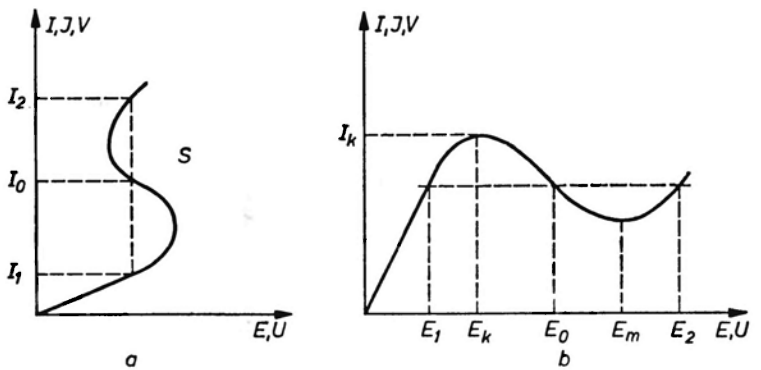


Rys. 13. Charakterystyki monolitycznych linii opóźniających na CdS (a) i ZnO (b)

Wykorzystując osiągnięcia w badaniach nad wzmacniaczami elektronowo-fononowymi oraz nad technologią przetworników dyfuzyjnych przystąpiono do prac nad monolitycznymi czynnymi liniami opóźniającymi na ZnO. Te ostatnie pozwalają na ciągłą regulację oraz wzmocnienie impulsu opóźnionego do wymaganego poziomu. Linie opóźniające znajdują obecnie szerokie zastosowanie w radarze mikrofalowym oraz w urządzeniach komunikacyjnych (telewizja, telefonia itp.). Do zalet monolitycznych linii opóźniających zaliczamy możliwość znacznej miniaturyzacji przy jednoczesnym uzyskiwaniu szerokiego wachlarza częstotliwości roboczej (od kilku MHz do kilku GHz) oraz szerokopasmowej charakterystyki.

7. Domeny akustoelektryczne

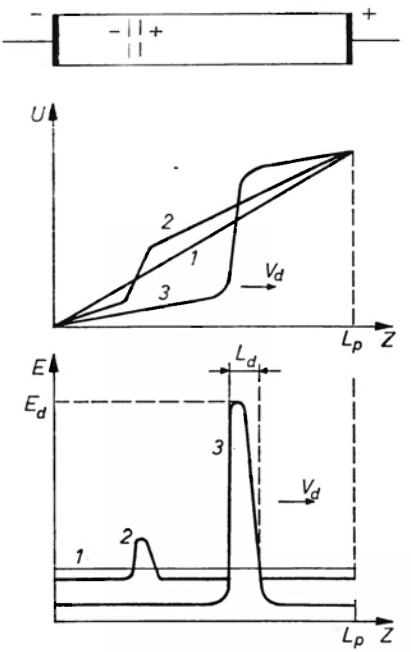
Występowanie domen w półprzewodniku związane jest z istnieniem ujemnej przewodności w jego objętości. Istnieją dwa typy charakterystyk prądowo-napięciowych z odcinkiem ujemnej przewodności różniczkowej (rys. 14). Jeśli punkt pracy układu znajduje się w obszarze, gdzie natężenie prądu maleje ze wzrostem pola elektrycznego, to stan ustalony możliwy jest wtedy, gdy powstaną: 1) obszary o różnych natężeniach prądu I_1, I_2 (domeny prądowe; rys. 14a), 2) obszary o różnych natężeniach pola elektrycznego E_1, E_2 (domeny pola E_2; rys. 14b). Domeny prądowe są równoległe do kierunku ruchu nośników



Rys. 14. Charakterystyki prądowo-napięciowe w przypadku powstawania domen prądowych (a) i napięciowych (b)

prądu i stąd nie wywołują oscylacji prądu płynącego przez próbkę (np. przebicie iskrowe). Natomiast granice domen pola są prostopadłe do kierunku ruchu nośników i to jest przyczyną poruszania się tych domen w kierunku ruchu większościowych nośników prądu. Kolejne cykle powstawania i znikania domen wywołują w próbce oscylacje prądu. Załóżmy, że próbka półprzewodnika typu n została spolaryzowana dostatecznie dużym napięciem o wartości E_0. Niejednorodności (związane z koncentracją domieszek fluktuacji tempera-

tury itp.) powodują powstawanie dipola, co spowoduje deformacje rozkładu potencjału, który uprzednio był liniowy. W obszarze o większym natężeniu pola prędkość elektronów będzie mniejsza, natomiast poza tym obszarem prędkość ta będzie większa. W wyniku tego procesu formują się domeny silnego pola elektrycznego. Ich powstawanie przedstawiono na rys. 15. Możliwe jest również powstawanie domen słabego pola, ale nie mają one istotnego, praktycznego znaczenia.



Rys. 15. Powstawanie domen silnego pola elektrycznego: V_d — prędkość domeny, L_p — długość próbki, Ld — szerokość domeny

W monokryształach związków półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$ mogą powstawać domeny pułapkowe i akustoelektryczne. Nas interesują te ostatnie. Formowanie się domen akustoelektrycznych tłumaczy się za pomocą następującego mechanizmu fizycznego [45-48]. Jeśli w piezoelektrycznym półprzewodniku (np. związku $A^{II}B^{VI}$) propaguje się fala ultradźwiękowa, to fali tej to warzyszy zmienny w czasie i w przestrzeni potencjał piezoelektryczny. Potencjał piezoelektryczny oddziaływa na swobodne elektrony. Kierunek tego oddziaływania efektu akustoelektrycznego, podobnie jak przy wzmacniaczach elektrono-fononowych, zależy od relacji szybkości dryfu elektronów (V_d) do szybkości fali akustycznej (V). Przy pomocy efektu akustoelektrycznego można zadowalająco wyjaśnić wszystkie zjawiska związane z domenami akustoelektrycznymi.

Całkowitą gęstość prądu I płynącego przez próbkę można napisać w postaci:

$$I = I_0 + I_{ae}, \tag{9}$$

gdzie I_0 — gęstość prądu omowego, I_{ae} — gęstość prądu akustoelektrycznego.

Z zasady zachowania prądu odniesionej do strumienia elektronów fali ultradźwiękowej wynika, że prąd akustoelektryczny I_{ae} będzie skierowany przeciwnie do prądu omowego I_0 wtedy, gdy fala akustyczna jest wzmacniana, a będzie miał kierunek zgodny, gdy fala ultradźwiękowa jest tłumiona. Wielkości określające wartości prądu omowego I_0 i akustoelektrycznego I_{ae} są funkcjami położenia, zatem i wzmocnienie lub tłumienie są funkcjami położenia.

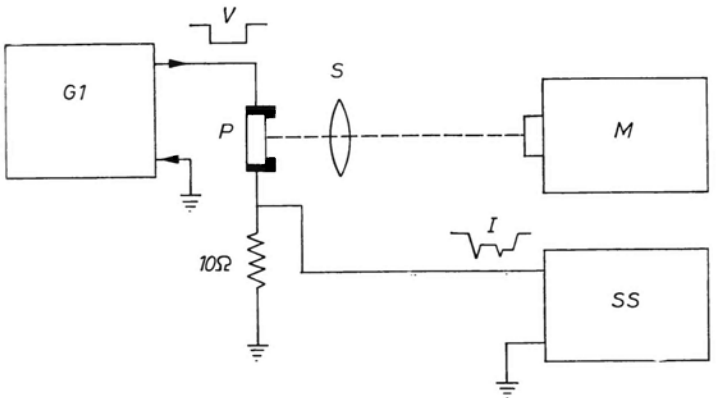
W próbkach niejednorodnych sytuacja jest bardzo skomplikowana. Załóżmy, że mamy do czynienia z próbką jednorodną oraz, że zaniedbujemy zależność μ od Φ. Kryształ półprzewodnika posiadający temperaturę T ma w każdym punkcie swej objętości określoną gęstość szumów akustycznych. Jeśli $\gamma > 0$, to szumy te są wzmacniane i gęstość ich mocy wzrasta według zależności [4].

$$\Phi = \Phi_0 \exp 2(\alpha_e - \alpha_m) z, \tag{10}$$

gdzie: α_m — współczynnik tłumienia mechanicznego, z — współrzędne w kierunku dryfu elektronów. Przy czym, ponieważ maksymalne wzmocnienie występuje dla $f = f_m$, czyli mechanizm wzmocnienia jest selektywny, najsilniej wzmacniane są szumy o częstotliwościach leżących w pobliżu f_m. Ponadto na początkową wartość Φ (w okolicy katody dla $Z = 0$) mają wpływ niejednorodności rozkładu elektronów, będące konsekwencją rozkładu przewodności i pola elektrycznego. Tak więc po pewnym czasie $t = t_i$ dla pewnego $z = Z^i$ gęstość mocy akustycznej Φ osiągnie taką wartość, że prąd akustoelektryczny I_{ae} nie będzie już pomijalny w stosunku do prądu I_0 (przy $V_e > V$ i $I = I_c - I_{ae}$). W tym miejscu próbki, że względu na konieczność zachowania ciągłości prądu, musi wzrosnąć natężenie pola elektrycznego. Wzrost natężenia pola elektrycznego powoduje wzrost wzmocnienia, a więc dalszy wzrost Φ i I_{ae}; powstaje domena akustoelektryczna.

Objętościowe domeny akustoelektryczne powstają w wyniku wzmocnienia do odpowiedniego poziomu szumów akustycznych w całym przekroju poprzecznym próbki. Jednocześnie wiadomo, że wzmocnieniu może ulegać także fala powierzchniowa, a więc powinny powstawać powierzchniowe domeny akustoelektryczne. Badania powierzchniowych domen akustoelektrycznych w związkach półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$ (CdS, CdSe, ZnO) prowadzone są w zespole prof. Kaliskiego przez Solucha [49-50]. Jednym z zasadniczych warunków powstawania powierzchniowych domen akustoelektrycznych jest wytworzenie cienkiej, przewodzącej warstewki na powierzchni półprzewodnika, która daje lepsze odprowadzenia ciepła. W tym celu, aby powstały domeny, wzmocnienie przypadające na jednostkę długości kryształu, musi być bardzo duże, czyli duża musi być przewodność kryształu. Jednak jak wynika ze wzorów, np. wzór (1), na wzmocnienie fal akustycznych, przy dużej prze-

wodności duża jest również częstotliwość maksymalnego wzmocnienia. Przy rozsądnych rozmiarach próbek częstotliwość ta powinna być rzędu 1 GHz, co odpowiada długości fali powierzchniowej rzędu 1,8 μm. Wiadomo również, że fale powierzchniowe wnikają na głębokość rzędu długości fali, a więc fale te wnikają również na głębokość mikrometrów. Powstaje więc pytanie, czy procesy rozpraszania tak krótkich fal na nierównościach powierzchni nie będą odgrywać decydującej roli. Przy wytworzeniu grubszej warstwy przewodzącej większy będzie udział fal objętościowych.

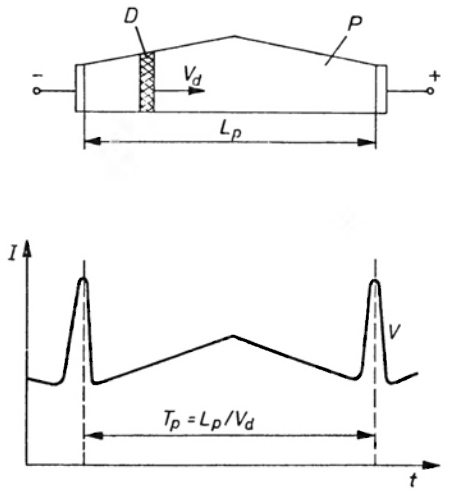


Rys. 16. Schemat układu do pomiarów oscylacji prądu: *G*1 — generator impulsów, *P* — badana próbka, *S* — soczewka, *M* — monochromator, *SS* — synchroskop, *V* — napięcie, *I* — natężenie prądu

Najprostszą metodą badania domen akustoelektrycznych jest obserwacja oscylacji prądu płynącego przez próbkę oraz rozkładu potencjału [50]. Schemat układu do pomiaru tych oscylacji przedstawiono na rys. 16. Do badania powierzchniowych domen akustoelektrycznych stosowana jest metoda detekcji akustoelektrycznej. Domeny akustoelektryczne mogą być wykorzystane do realizacji różnorodnych funkcji w elektronice. Ich specyficzne własności pozwalają budować układy znacznie prostsze w porównaniu z układami klasycznymi. Mogą być użyte do generacji przebiegów o różnych kształtach.

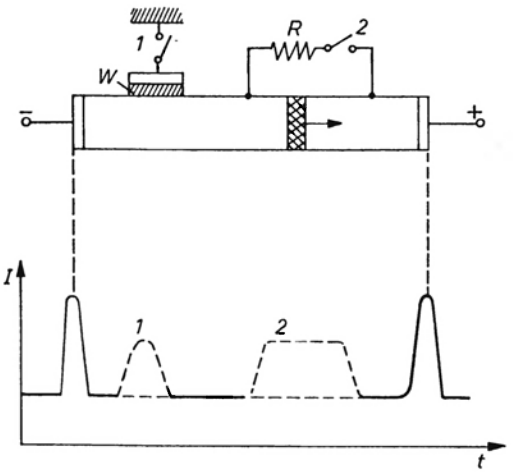
Natężenie prądu płynącego przez próbkę, w której porusza się domena, jest funkcją powierzchni przekroju poprzecznego próbki i koncentracji nośników w miejscu, gdzie znajduje się domena oraz prędkości domeny [51]. Zakładając, że w danych warunkach prędkość domeny i koncentracja nośników są stałe, zależność prądu w funkcji czasu będzie określona przez kształt próbki (np. taki, jak przedstawiono na rys. 17). Impulsy występujące w chwili, gdy domena osiąga anodę próbki, mogą być użyte do synchronizacji, względnie można je usunąć przez odjęcie przebiegu uzyskanego w jednorodnej próbce o tej samej długości. Badania efektu akustoelektrycznego pod tym kątem przeprowadzono w pracy [52]. Przy stałej powierzchni próbki wykres prądu w funkcji czasu może odtwarzać rozkład koncentracji nośników prądu wzdłuż próbki. Koncentrację nośników prądu można zmieniać w czasie hodowania kryształu przez

wprowadzanie domieszek do gotowego kryształu (na drodze dyfuzji, implantacji itp.) lub przez wprowadzenie gradientu temperatury, lub też przez lokalną zmianę oświetlenia drogi dryfu domeny [48].



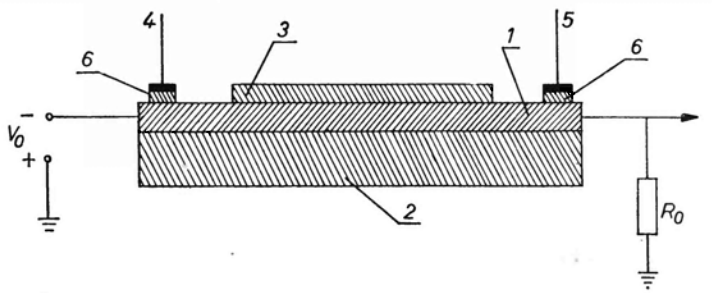
Rys. 17. Wykres prądu w funkcji czasu dla próbek o specjalnym kształcie: D — domena, P — próbka

Na kształt prądu można również wpływać przy pomocy obwodów zewnętrznych dołączonych do powierzchni próbki, wewnątrz której porusza się domena (rys. 18) [46, 50]. W chwili, gdy domena znajduje się w obszarze zbocznikowanym obwodem zewnętrznym, przez próbkę popłynie dodatkowy prąd. Domena może więc odczytywać informację zawartą w szeregu przełączników lub oporników. Wpływ obwodów zewnętrznych na natężenie prądu płynącego



Rys. 18. Wpływ elementów zewnętrznych na natężenie prądu; W — warstwa wysokooporowa

przez próbkę w przypadku efektu akustoelektrycznego był badany w pracy [52]. Domeny akustoelektryczne mogą być wykorzystane do analizy i syntezy obrazów. Wyżej wspomniano, że domena może odtwarzać rozkład koncentracji nośników prądu wzdłuż próbki. Jeśli próbką jest monokryształ związku półprzewodnikowego $A^{II}B^{VI}$ fotoczuły, to rozkład ten może być wytworzony przez oświetlenie. Dobre parametry domen (mała szerokość, duże natężenie) są tutaj jednak sprzeczne z dużą fotoczułością tych materiałów [54]. W pracy [53] przedstawiono interesującą propozycję struktury warstwowej do tego celu (rys. 19). Rozkład oświetlenia wzdłuż warstwy zmienia rozkład koncentracji



Rys. 19. Konstrukcja fotoelektrycznego przetwornika obrazu: 1 — półprzewodzący CdS, 2 — materiał, 3 — fotoprzewodzący CdS, 4, 5 — kontakty, 6 — warstwa dielektryczna, R — oporność obciążeniowa, V — napięcie zasilania

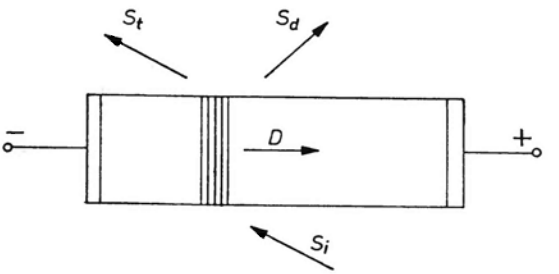
elektronów, a więc i przewodność w warstwie epitaksjalnej (np. CdS). Działanie tej warstwy na domeny jest więc tego typu, jak omówionych wyżej zewnętrznych oporników. Poszczególne linie mogą być połączone w ten sposób, żeby impuls powstający po dojściu do końca jednej linii inicjował powstawanie domeny w drugiej linii. Taki układ może znaleźć zastosowanie w wideotelefonach [50].

Domeny akustoelektryczne mogą również być wykorzystane do syntezy obrazu. Można np. wykorzystać do tego celu występowanie emisji promieniowania towarzyszącego dryfowi domeny [55-56].

Zarówno duże natężenie pola elektrycznego, jak i duża gęstość mocy akustycznej domen w związkach półprzewodnikowych $A^{II}B^{VI}$ z dużą przerwą energetyczną mogą silnie wpływać na ich własności optyczne. Znane są obecnie trzy mechanizmy oddziaływania domen akustoelektrycznych z światłem: a) modulacja absorpcyjna, b) efekt elektrooptyczny, c) efekt elastooptyczny.

Modulacja absorpcyjna występuje na długości fali światła odpowiadającej progowi absorpcji danego półprzewodnika. Jest ona wywołana zmianą szerokości tego progu, względnie jego przesunięciem pod wpływem silnego pola elektrycznego (efekt Franza-Kiełdysza) związanego z domeną. Można w ten sposób uzyskać impulsową modulację światła, jeśli się wybierze taką długość fali, żeby było ono pochłaniane pod nieobecność domeny i przechodziło bez strat przy obecności domeny [57-58].

Fala akustyczna wywołuje zmiany również w czasie i w przestrzeni współczynnika załamania światła. Dlatego, jeśli światło pada na ciało, w którym rozchodzi się fala ultradźwiękowa, wystąpi zjawisko dwójłomności kryształu. Ponadto nawet przy istnieniu dwójłomności naturalnej, silne pole elektryczne domeny będzie zmieniać eliptyczność polaryzacji światła przechodzącego.



Rys. 20. Dyfrakcja Bragga: S_t – światło padające, S_t — światło przechodzące, S_d — światło po dyfrakcji, D — domena

Zmiany współczynnika załamania w czasie i w przestrzeni, jakie występują w domenie akustoelektrycznej, tworzą ruchomą siatkę dyfrakcyjną. Jeśli kąt między światłem padającym i frontem fali akustycznej równy jest kątowi Bragga [59], wtedy wiązka światła przy niezbyt dużych stratach zostaje odchylona od pierwotnego kierunku (rys. 20). Domeny akustoelektryczne mogą być wykorzystane do impulsowej modulacji światła. Mimo dużych potencjalnych możliwości domeny akustoelektryczne nie znalazły szerszego praktycznego zastosowania. Przyczyną tego są duże straty mocy. Przy znacznych rozmiarach próbek i złej przewodności cieplnej kryształów niemożliwa jest praca ciągła. Istnieją duże kłopoty z uzyskaniem trwałych i powtarzalnych próbek. Rozwój zastosowań domen akustoelektrycznych uzależniony jest od osiągnięć w poszukiwaniu nowych materiałów i postępów w ich technologii.

Literatura

[1] W. C. Wang, *Phys. Rev. Letters*, **9**, 443 (1962).
[2] J. R. A. Beale, M. Pomerantz, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 198 (1964).
[3] H. Gobrecht, A. Bartschat, *Z. Phys.*, **153**, 529 (1959).
[4] A. R. Hutson, *Phys. Rev. Letters*, **4**. 505 (1960).
[5] A. R. Hutson, D. L. White, *J. Appl. Phys.*, **33**, 40 (1962).
[6] A. R. Hutson, J. H. McFee, D. L. White, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 237 (1961).
[7] D. L. White, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2547 (1962).
[8] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **14**, 1 (1965).
[9] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **14**, 9 (1965).
[10] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **14**, 5 (1965).
[11] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **14**, 9 (1965).
[12] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **17**, 2 (1968).

[13] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **15**, 8 (1966).
[14] *Applications and News Ultrasonic Laser Ultrasonics*, April 1968.
[15] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **15**, 11 (1968).
[16] S. Kaliski, *Biul. WAT*, **15**, 11 (1967).
[17] R. M. White, F. W. Woltmer, *Appl. Phys. Letters*, **8**, 2 (1966).
[18] W. I. Wasikowa, I. A. Wiktorow, *Akust. Zh.*, **13**, 2 (1967).
[19] A. Andrzejewski, E. Danicki, S. Kaliski, *Biul. WAT*, **17**, 89 (1968).
[20] B. Gąsior, W. Gregorkiewicz, S. Kaliski, *Biul. WAT*, **17**, 95 (1968).
[21] A. Duracz, *Biul. WAT*, **17**, 31 (1968).
[22] N. Andrzejewski, E. Danicki, S. Kaliski, *Biul. WAT*, **17**, 190 (1968).
[23] N. Andrzejewski, E. Danicki, A. Duracz, A. Latuszek, *Analiza eksperymentalna i prototyp wzmacniacza elektroakustycznego ciągłego działania na fali powierzchniowej w krysztale CdS*, Rozprawa doktorska, Warszawa 1970.
[24] N. Andrzejewski, E. Danicki, A. Duracz, S. Kaliski, A. Latuszek, *Biul. WAT*, **20**, 9 (1971).
[25] N. Andrzejewski, E. Danicki, A. Duracz, S. Kaliski, A. Latuszek, *Biul. WAT*, **20**, 37 (1971).
[26] J. Żmija, praca nie opublikowana.
[27] J. Żmija, M. Demianiuk, *Biul. WAT*, **19**, 77 (217), 9 (1970).
[28] A. Duracz, *Biul. WAT*, **20**, 29 (222), 2 (1971).
[29] A. Duracz, *Biul. WAT*, **20**, 95 (226), 6 (1971).
[30] N. Andrzejewski, E. Danicki, A. Duracz, zgłoszenie patentowe.
[31] A. Latuszek, M. Siemieńczuk, J. Żmija, praca nie opublikowana.
[32] D. L. White, IRE (Inst. Radio. Engrs), *Trans. Ultrasonics Eng.* **10**, 39 (1963).
[33] N. F. Foster, *J. Appl. Phys.*, **34**, 990 (1963).
[34] J. De Klerk, E. F. Kelly, *Review Sci. Instrum.*, **36**, 506 (1965).
[35] N. F. Foster, *Proc. IEEE*, **53**, 1400 (1965).
[36] N. F. Foster, *IEEE Trans Sonics Ultrasonics* (USA), **4**, 63 (1964).
[37] J. de Klerk, E. F. Kelly, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 2 (1964).
[38] N. F. Foster, *J. Appl. Phys.*, **40**, 4202 (1969).
[39] Vannatta, *IEEE Trans Sonics Ultrasonics* (USA), **SK-15**, 1, 28 (1968).
[40] N. F. Foster, G. A. Rozgonyi, *Appl. Phys. Letters*, **8**, 221 (1966).
[41] S. B. Hussain, *Ultrasonics* (GB), **7**, 158 (1971).
[42] F. S. Hickernell, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech.* (USA), **14**, 957 (1969).
[43] J. Żmija, *Materiały Seminarium Związków Półprzewodnikowych $A^{II}B^{VI}$*, część I, Jaszowiec 1971.
[44] M. Denianiuk, L. Sadoś, W. Soluch, J. Żmija, praca przygotowywana do druku.
[45] D. L. Spears, R. Bray, *J. Appl. Phys.*, **39**, 5093 (1968).
[46] W. Soluch, *Biul. WAT*, **19**, 87 (211), 3 (1970).
[47] W. Soluch, *Biul. WAT*, **19**, 47 (216), 8 (1970).
[48] W. Soluch, *Biul. WAT*, **19**, 17 (219), 11 (1970).
[49] W. Soluch, *Biul. WAT*, **20**, 85 (224), 4 (1971).
[50] W. Soluch, *Badania powierzchniowych domen elektroakustycznych w CdS*, Dodatek do *Biul. WAT*, nr 9 (229), Warszawa 1971.
[51] C. P. Sandbank, *Solid State Electronics*, **10**, 369 (1967).
[52] N. B. Butler, C. P. Sandbank, *IEEE Trans*, **ED-14**, 663 (1967).
[53] G. N. Zamfir, W. F. Zołotariew, *Fiz. Tech. Poluprowodnikow*, **9**, 1714 (1970).
[54] G. I. Robertson, C. P. Sandbank, *Electronics* (USA), **3**, 100 (1969).
[55] G. Macomber, S. S. Yee, *Phys. Letters*, **29A**, 500 (1969).
[56] Y. I. Nannicki, I. Sakunra, *J. Appl. Phys.*, **3**, 3063 (1969).
[57] A. Iskida, Y. Inurshi, *J. Phys. Soc. Japan*, **29**, 679 (1970).
[58] K. Yamanato, M. Yamada, K. Abe, *J. Phys. Soc. Japan*, **29**, 1521 (1970).
[59] A. R. Moore, *Appl. Phys. Letters*, **13**, 126 (1968).

Wizyta w Polsce delegacji wybitnych fizyków radzieckich

W pierwszej połowie kwietnia 1972 r. przebywała w Polsce delegacja wybitnych fizyków radzieckich, członków Prezydium Akademii Nauk ZSRR. W skład delegacji wchodzili profesorowie Piotr Kapica, Lew Arcymowicz i Nikołaj Basow. Wizyta fizyków radzieckich związana była z 25 rocznicą zawarcia umowy o współpracy naukowo-technicznej między Polską i ZSRR.

W czasie swego pobytu w naszym kraju profesor Piotr Kapica był gościem Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk, profesor Lew Arcymowicz — Instytutu Badań Jądrowych, a profesor Nikołaj Basow — Wojskowej Akademii Technicznej. Fizycy radzieccy w uznaniu swoich wielkich zasług dla rozwoju fizyki światowej otrzymali tytuły doktorów *honoris causa* trzech polskich uczelni: Piotr Kapica — Uniwersytetu Wrocławskiego, Lew Arcymowicz — Uniwersytetu Warszawskiego i Nikołaj Basow — Wojskowej Akademii Technicznej. Wyróżnienia te były nie tylko wyrazem szacunku dla dorobku naukowego naszych gości, ale przyznane zostały w uznaniu zasług w rozwoju współpracy między reprezentowanymi przez nich ośrodkami fizyki a polskimi placówkami badawczymi, jak

Profesorowie Piotr Kapica i Włodzimierz Trzebiatowski przed gmachem Rektoratu Uniwersytetu Wrocławskiego

również w uznaniu bezpośredniego, osobistego wkładu w tę współpracę.

Delegacja uczonych radzieckich została przyjęta w Warszawie przez prezesa Polskiej Akademii Nauk, profesora Włodzimierza Trzebiatowskiego oraz przez sekretarza naukowego Akademii, Ministra Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki, profesora Jana Kaczmarka.

78-letni profesor Piotr Kapica, jeden z twórców współczesnej fizyki niskich temperatur, Dyrektor Instytutu Problemów Fizycznych Akademii Nauk ZSRR, zwiedził laboratoria Instytutu Fizyki PAN oraz spotkał się z Radą Naukową Instytutu. Piotr Kapica spotkał się również z pracownikami Instytutu Fizyki Doświadczalnej i Instytutu Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego na Hożej wygłaszając referat na temat badania plazmy wysokowydajnej, która to problematyka stanowi ostatnio obiekt zainteresowań profesora. W czasie wizyty we Wrocławiu, poza uczestnictwem w ceremonii na Uniwersytecie Wrocławskim, Piotr Kapica zwiedził laboratoria Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN oraz Międzynarodowe Laboratorium Silnych Pól Magnetycznych. W tym ostatnim ośrodku wychowankowie i uczniowie profesora Kapicy są częstymi gośćmi.

Profesor Lew Arcymowicz, wybitny radziecki specjalista w dziedzinie fizyki plazmy (twórca m. in. „Tokamaka"), wygłosił w Instytucie Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego referat na temat kontrolowanej reakcji termojądrowej.

Trzeci z radzieckich uczonych, profesor Nikołaj Basow, laureat nagrody Nobla (wspólnie z Townesem i Prochorowem) za dorobek w dziedzinie elektroniki kwantowej, uczestniczył w zorganizowanym przez WAT seminarium na temat laserów.

Podczas konferencji prasowej zorganizowanej w Warszawie przez Klub Publicystów Naukowych Stowarzyszenia Dziennikarzy Polskich, profesor Lew Arcymowicz wymienił najważniejsze, jego zdaniem, problemy współczesnej fizyki:

pochodzenie i ewolucja wszechświata,

struktura jądra atomowego i związki między cząstkami elementarnymi,

pytanie czy istnieje jakaś zasadnicza, nieprzekraczalna granica między materią żywą i martwą.

Lew Arcymowicz stwierdził również, że w czasie najbliższego 10-lecia zostanie rozwiązany teoretycznie problem opanowania kontrolowanej reakcji termojądrowej jako źródła energii. Rozwiązania technologiczne są jednak dość odległe. Wydaje się jednak, że do momentu, gdy świat stanie przed koniecznością sięgnięcia do tych nieograniczonych zasobów energii — nauka i technika zdołają się z tym problemem uporać.

Lucjan Śniadower

Nagrody i odznaczenia Polskiego Towarzystwa Fizycznego

Komisja d/s Nagród Naukowych PTF pod przewodnictwem prof. dr A. Jabłońskiego przyznała w roku bieżącym medal im. M. Smoluchowskiego prof. dr Leonardowi Sosnowskiemu.

Nagrody naukowe otrzymali: prof. dr J. Łopuszański za pracę *On some Properties of Physical Symmetries*; doc. dr K. Jankowski za cykl prac poświęconych metodzie funkcji par w postaci skończonych rozwinięć multipolowych i jej zastosowaniu do badań efektów korelacyjnych i relatywistycznych w cięższych atomach.

Dyplomami wyróżniono prace: doc. dr B. Rozenfelda z anihilacji pary negaton-pozyton; dr W. Rdzanka *Akustyczna funkcja Greena dla walca*.

Komisja Nagród Magisterskich PTF pod przewodnictwem doc. dr E. Skrzypczak przyznała nagrody: mgr M. Nowakowi za pracę *Badania oddziaływań molekularnych typu wiązania wodorowe metanolu z matrycą niskotemperaturową*; mgr K. Zakrzewskiej za pracę *Własności optyczne pochodnych zasad pirymidynowych w ciele stałym jako modelowych związków nukleinowych*; mgr J. Aksamitowi za pracę *Namagnesowanie w ferromagnetykach Heisenberga w niskich temperaturach w przypadku anizotropii w kierunku osi z*.

Wyróżniono następujące prace:

Propagacja współczynnika koherencji częściowej w mikroskopowych układach optycznych — mgr M. Zająca,

Korelacje pędowe elektronów w atomie Ne — mgr E. Gierowskiej,

Dowód zupełności metodą całek konturowych — mgr J. Brojana,

Zjawisko Zeemana dla ekscytonu w jednoosiowo ściśniętym krysztale blendy cynkowej — mgr J. Szymańskiego.

Za wybitne osiągnięcia dydaktyczne w nauczaniu fizyki w szkołach średnich, Komisja Dydaktyczna PTF przyznała nagrody następującym nauczycielom szkół średnich: mgr Dorocie Luderze, mgr Józefowi Jaroszykowi, mgr Klemensowi Lustychowi, mgr Witoldowi Łucznikowi, mgr Juliuszowi Domańskiemu.

Na wniosek Polskiego Towarzystwa Fizycznego Rada Państwa przyznała Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski wieloletniej nauczycielce fizyki w szkołach warszawskich i działaczce Towarzystwa p. mgr Anieli Nowickiej.

Z DZIAŁALNOŚCI ODDZIAŁÓW POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

Międzyszkolny Turniej Fizyczny

Oddział Opolski PTF zorganizował wspólnie z Kuratorium Opolskiego Okręgu Szkolnego i Okręgowym Ośrodkiem Metodycznym VI Międzyszkolny Turniej Fizyczny. W Turnieju wzięło udział 225 uczniów z 42 szkół średnich województwa opolskiego. I miejsce i puchar przechodni J. M. Rektora Wyższej Szkoły Pedagogicznej im. Powstańców Śląskich w Opolu wywalczyła drużyna II Liceum Ogólnokształcącego im. Marii Konopnickiej w Opolu, a uczeń tej szkoły Włodzimierz Paprotny zajął I miejsce w klasyfikacji indywidualnej Turnieju. Zarząd Oddziału Opolskiego PTF przygotowuje kolejny VII Międzyszkolny Turniej Fizyczny w Roku Kopernikowskim, który odbędzie się w kwietniu 1973 roku.

Ogólnopolska Konferencja Dydaktyczna

Sekcja Dydaktyczna Oddziału Opolskiego PTF zorganizowała wspólnie z Zakładem Dydaktyki Fizyki Katedry Fizyki Doświadczalnej Wyższej Szkoły Pedagogicznej im. Powstańców Śląskich w Opolu Ogólnopolską Konferencję Poświęconą Dydaktyce Fizyki. W Konferencji uczestniczyło ponad 60 osób — przedstawicieli Instytutu Pedagogiki, Uniwersytetów, Politechnik, Wyższych Szkół Pedagogicznych, Wyższych Szkół Nauczycielskich, oraz Okręgowych Ośrodków Metodycznych z całego Kraju. Obrady koncentrowały się wokół zagadnień przedstawionych w referatach: *Prace dyplomowe z fizyki dla studentów I cyklu*, Jan Heffner, WSP Opole; *Programy nauczania dydaktyki fizyki w szkołach kształcących nauczycieli*, Kazimierz Badziąg, Uniwersytet Gdański; *Klasyfikacja doświadczeń w nauczaniu fizyki*, Danuta Tokar, WSP Opole; *Koncepcja podręcznika dla nauczyciela fizyki*, Mieczysław Sawicki, Instytut Pedagogiki, Warszawa; *Zaoczne studia fizyki*, Roman Ampel, WSP Rzeszów. Gościem Konferencji był prof. dr Kurt Wüschmann z Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Poczdamie, który przedstawił główne kierunki pracy w zakresie dydaktyki fizyki w Niemieckiej Republice Demokratycznej. Wnioski z Konferencji przekazano Ministerstwu Nauki, Szkolnictwa Wyższego i Techniki oraz Ministerstwu Oświaty i Wychowania.

Józef Kusz

Anna Piotrowska († 1972)

W dniu 25 listopada 1972 r. zmarła nagle w Warszawie Anna Piotrowska, mgr filozofii w zakresie fizyki, uczennica prof. dr Stefana Pieńkowskiego, fizyk eksperymentator, autorka prac naukowych z dziedziny spektroskopii i ultradźwięków. Była wieloletnią, znakomitą nauczycielką fizyki w szkołach warszawskich. W ostatnich latach, aż do ostatniej chwili, pracowała jako samodzielny pracownik naukowo-badawczy w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie. Anna Piotrowska była wybitną działaczką społeczną na polu harcerstwa. Była również wieloletnim zasłużonym członkiem Warszawskiego Oddziału PTF.

Halina Chęcińska

XVII Wszechzwiązkowa Konferencja Niskich Temperatur

W Doniecku (Ukraińska SRR) odbyła się w dniach 26—30 czerwca 1972 r. XVII Wszechzwiązkowa Konferencja Niskich Temperatur

W konferencji wzięło udział około 800 fizyków z ZSRR oraz około 30 gości z Bułgarii, Czechosłowacji, NRD, Polski, Rumunii i Węgier. W składzie 8-osobowej delegacji polskiej znajdowało się 6 fizyków z Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN we Wrocławiu oraz 2 z Instytutu Fizyki PAN w Warszawie.

Obrady konferencji odbywały się w pięciu sekcjach: nadprzewodnictwa, elektronowych własności metali w stanie normalnym, niskotemperaturowego magnetyzmu, dynamiki sieci oraz metodyki i techniki niskich temperatur. Na konferencji wygłoszono około 550 oryginalnych komunikatów oraz 12 referatów przeglądowych na sesjach plenarnych. Dobór tematów referatów plenarnych daje możliwość zorientowania się w kierunkach rozwoju współczesnej radzieckiej fizyki niskich temperatur. A oto tytuły referatów plenarnych:

osobliwości rozchodzenia się fal elektromagnetycznych w metalach,

zjawiska tunelowe w ciałach stałych,

elektrony przewodnictwa w nieuporządkowanych strukturach jednowymiarowych,

wpływ przejścia nadprzewodzącego na plastyczność metali,

nowe stany ciała stałego: stan z zerową przerwą energetyczną i dielektryk ekscytonowy,

sparowywanie dielektryczne w półmetalach,

tlenki metali przejściowych o przewodnictwie metalicznym,

uporządkowany magnetycznie stan dwuwymiarowych ferromagnetyków,

teoria zjawisk galwanomagnetycznych w metalach,

przewodnictwo polikryształów,

prąd krytyczny w nadprzewodnikach II rodzaju,

zjawiska powierzchniowe w ciekłym helu.

Szczególne zainteresowanie uczestników konferencji wzbudziły referaty na temat zastosowania pomiarów zjawisk tunelowych do badania własności nadprzewodników (tunelowanie jedno- i dwuelektronowe) i metali normalnych oraz dwa referaty na temat nowych stanów ciała stałego realizowanych w półmetalach (np. Bi) i półprzewodnikach samoistnie zdegenerowanych (np. układy mieszane PbSe-SnTe i HgTe-CdTe). W ramach obu ostatnich referatów przedstawione zostały ciekawe rezultaty najnowszych prac teoretycznych Abrikosova i Gorkova na temat przechodzenia półmetali w stan ekscytonowego dielektryka w wyniku tworzenia się par elektron-dziura. Jak się okazuje, duże usługi oddaje tutaj model par Coopera stanowiący podstawę teorii nadprzewodnictwa.

Na konferencji wygłoszonych zostało 6 polskich komunikatów:

prądowe niszczenie nadprzewodnictwa w cienkich cylindrycznych warstwach indu (INTiBS PAN),

teoria jednowymiarowego stanu mieszanego w nadprzewodnikach I rodzaju (INTiBS PAN),

tunelowanie jednoelektronowe między cienkimi warstwami nadprzewodników (IF PAN),

odstępstwo temperaturowej zależności oporu cieplnego od reguły Mattisena (INTiBS PAN),

kriostat na ^{3}He do badań w temperaturach poniżej 1°K (IF PAN),

mikrochłodziarki jednostopniowe (INTiBS PAN),

optymalizacja wymiennika ciepła typu Hampsona (INTiBS PAN).

Organizatorem Konferencji był Instytut Fizyko-Techniczny Ukraińskiej Akademii Nauk w Doniecku. Placówka ta, powstała przed kilkoma zaledwie laty, zalicza się już do czołowych radzieckich ośrodków badawczych w fizyce niskich temperatur, a w szczególności na wymienienie zasługują prowadzone tam badania ciśnieniowe ciał stałych w skrajnie niskich temperaturach.

Lucjan Śniadower

III Sympozjum Polskiego Towarzystwa Fizyki Medycznej w Zabrzu

W dniach 10—13 maja 1972 r. odbyło się w Zabrzu III Sympozjum Polskiego Towarzystwa Fizyki Medycznej pod patronatem Członka Rady Państwa i Przewodniczącego Prezydium Wojewódzkiej Rady Narodowej w Katowicach generała Jerzego Ziętka.

Otwarcie Sympozjum i sesja plenarna odbyły się w Państwowym Teatrze Nowym w Zabrzu. W ramach sesji plenarnej odczyty wygłosili:

1. Prof. Juliusz Keller *Perspektywy inżynierii medycznej*, 2. Mgr inż. Henryk Piłko *Kierunki rozwojowe systemów intensywnego nadzoru i reanimacji* (współautorzy: inż. P. Kaniut i dr inż. A. Lipowczan), 3. Mgr Oskar Chomicki *O potrzebie kształcenia kadr fizyków medycznych.*

Obrady Sympozjum odbywały się w Domu Technika NOT w Zabrzu. W sześciu sekcjach problemowych wygłoszono 221 referatów: 1) Biofizyka — 55, 2) Elektronika medyczna — 43, 3) Ochrona radiologiczna, medycyna nuklearna i radioterapia — 45, 4) Zastosowanie maszyn matematycznych w medycynie — 8, 5) Ochrona środowiska i skażenia promieniotwórcze — 29, 6) Aparatura medyczna — 14.

W czasie trwania Sympozjum przedstawiono prace wielu polskich placówek naukowych, zajmujących się tematyką związaną z fizyką medyczną. Spośród ponad 300 uczestników Sympozjum większość stanowili członkowie PTFM zrzeszeni w ośmiu oddziałach: w Białymstoku, Gdańsku, Katowicach, Krakowie, Lublinie, Łodzi, Poznaniu i Warszawie oraz członkowie Towarzystwa Badań Radiacyjnych.

Materiały Sympozjum zostały wydane w postaci zbioru streszczeń i wręczone uczestnikom przed rozpoczęciem obrad. Referaty przedstawione na Sympozjum będą wydrukowane w czasopismach Postępy Fizyki Medycznej i Problemy Techniki Medycznej.

W czasie Sympozjum odbyło się Walne Zebranie członków Polskiego Towarzystwa Fizyki Medycznej, na którym wybrano nowe władze Towarzystwa. Prezesem Zarządu Głównego PTFM wybrano ponownie prof. inż. Juliusza Kellera. Zakończenie Sympozjum i podsumowanie obrad odbyło się w Jaszowcu.

Jerzy Krześniak

POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

Instytucje państwowe, społeczne, zakłady pracy, szkoły itp. mogą zamówić prenumeratę wyłącznie w miejscowych Oddziałach i Delegaturach RSW „Prasa — Książka — Ruch".

Prenumeratorzy indywidualni mogą opłacać w urzędach pocztowych i u listonoszy lub dokonywać wpłat na konto PKO 4-4-777 RSW „Prasa — Książka — Ruch" Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki, 31-548 Kraków, Al. Pokoju 5 w terminie do **10 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.**

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—

rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje RSW „Prasa — Książka — Ruch", Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych, ul. Wronia 23, 00-840 Warszawa, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w RSW „Prasa — Książka — Ruch", Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki w Krakowie, Al. Pokoju 5, 31-548 Kraków, konto PKO nr 4-6-777.

Bieżące i archiwalne numery można nabywać lub zamówić w księgarniach naukowych „Domu Książki" oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, 00-901 Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma

Cena zł 15.—

TREŚĆ

M. Suffczyński — Biekscytony 5
W. Giriat — Półprzewodniki z małą przerwą energetyczną: związki półprzewodnikowe IV-VI i V-V 17
A. Kisiel — Widma odbicia światła w zastosowaniu do badań struktury pasmowej niektórych półprzewodników grupy $A^{II}B^{VI}$ 35
J. M. Langer — Półprzewodniki magnetyczne 57
J. Mycielski — Półprzewodniki mieszane z gradientem składu 69
J. M. Baranowski — Dyskretne domieszkowe stany energetyczne zdegenerowane z pasmem przewodnictwa 77
H. Łożykowski — Elektroluminescencja związków $A^{II}B^{VI}$ 93
J. Żmija — Zastosowanie związków półprzewodnikowych typu $A^{II}B^{VI}$ z dużą przerwą energetyczną 111
KRONIKA

CONTENTS

M. Suffczyński — Biexcitons 5
W. Giriat — A Small Energy Gap Semiconductors: Semiconductors IV-VI and V-V Group 17
A. Kisiel — Application of Fundamental Reflectivity Spectra for Investigating the Band Structure of Some II-VI Semiconducting Compounds 35
J. M. Langer — Magnetic Semiconductors 57
J. Mycielski — Graded Mixed Semiconductors 69
J. M. Baranowski — Discrete Impurity Excited States Degenerate with Conduction Band 77
H. Łożykowski — Electroluminescence in II-VI Compounds 93
J. Żmija — An Application of the II-VI Semiconducting Compounds with a Large Energy Gap 111
CHRONICLE

Indeks 37145