

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

IV OGÓLNOKRAJOWE SEMINARIUM ZWIĄZKÓW PÓLPRZEWODNIKOWYCH A^{II}-B^{VI}

Jaszowiec, 2—7 kwietnia 1973 r.



TOM 25

ZESZYT 1

1974

ZARZĄD

Prezes Honorowy

Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Prezes

Prof. dr ZDZISŁAW WILHELMI

Wiceprezesa

Prof. dr ROMAN S. INGARDEN

Prof. dr BOHDAN KARCZEWSKI

Sekretarz Generalny

Doc. dr PIOTR DECOWSKI

Skarbnik

Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu

Doc. dr MIECZYŚLAW FRĄCKOWIAK

Doc. dr WITOLD GIRIAT

Prof. dr JERZY KOŁODZIEJCZAK

Prof. dr ADAM STRZAŁKOWSKI

Prof. dr PRZEMYSŁAW ZIELIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Prof. dr EUDOKIA OSTASZEWICZ (*Białystok*)

Doc. dr BOGDAN CAŁUSIŃSKI (*Częstochowa*)

Doc. dr ALFONS KAWSKI (*Gdańsk*)

Doc. dr BOLESŁAW WYSŁOCKI (*Głiwice*)

Doc. dr ANDRZEJ PAWLIKOWSKI (*Katowice*)

Doc. dr JERZY JATCZAK (*Koszalin*)

Doc. dr ANDRZEJ OLEŚ (*Kraków*)

Doc. dr MAKSYMILIAN PIŁAT (*Lublin*)

Doc. dr HENRYK MAŁECKI (*Łódź*)

Doc. dr JAN MOCHNIAK (*Opole*)

Doc. dr JERZY MAŁECKI (*Poznań*)

Prof. dr CZESŁAW JANKIEWICZ (*Rzeszów*)

Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)

Doc. dr hab. STANISŁAW PRUSKI (*Toruń*)

Doc. dr hab. WACŁAW NAZAREWICZ (*Warszawa*)

Doc. dr BOLESŁAW MAKIEJ (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU

00-681 WARSZAWA, ul. Hoża 69

P O L S K I E T O W A R Z Y S T W O F I Z Y C Z N E

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM 25, ZESZYT 1

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1974

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczęniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa)
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Przemysław Zieliński (Warszawa)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Przemysław Zieliński (Warszawa)
Członkowie Redakcji — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków), Jerzy Pietruszka (Kraków)

Adres Redakcji: ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

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 2998 + 122 egz. Ark. wyd. 8,25. Ark. druk. 8¹/₄.
Papier rotogr. sat. kl. III. 70 × 100, 80 g.
Oddano do składania w październiku 1973
Podpisano do druku w lutym 1974
Druk ukończono w lutym 1974
Zam. 1047/73. S-58. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

W dniach od 2 do 7 kwietnia 1973 roku odbyło się w Jaszowcu w Domu Wypoczynkowym „Gwarek” kolejne IV Ogólnokrajowe Seminarium Związków Półprzewodnikowych A^{IV}B^{VI}, zorganizowane przez Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego i Instytut Fizyki PAN. W Seminarium wzięło udział około 200 osób z 27 krajowych placówek badawczych i 4 zagranicznych.

Komunikaty z prac własnych, stanowiące przegląd prowadzonych aktualnie w kraju badań nad półprzewodnikowymi własnościami związków A^{IV}B^{VI} i ich zastosowaniami, będą opublikowane w „Pracach Instytutu Fizyki PAN”. Referaty przeglądowe obejmowały szerszy zakres zagadnień fizyki i techniki półprzewodników; zawarte są one w niniejszym zeszycie „Postępów Fizyki”.

W imieniu Komitetu Organizacyjnego pragnę podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do zorganizowania Seminarium, a w szczególności panu L. Borgowi i pani U. Blinowskiej za ogromny wkład pracy przed i w czasie trwania Seminarium. Pragnę również wyrazić wdzięczność dyrektorowi kopalni „Mysłowice”, mgr inż. J. Raszce za umożliwienie odbycia Seminarium w domu wypoczynkowym „Gwarek” oraz kierownictwu i personelowi tego domu za zapewnienie uczestnikom Seminarium doskonałych warunków.

Jerzy Mycielski

Leonard Sosnowski

Institut Fizyki PAN
i Uniwersytet Warszawski

Stany rezonansowe atomów domieszkowych w półprzewodnikach

Resonance States of Impurity Atoms in Semiconductors

Abstract: The article gives a short review of experimental evidence and theoretical calculations concerning resonance states of impurities in semiconductors. Such states, degenerated with a conduction band, are observable for impurity states of transition metals in II-VI compounds, in semiconductors with a zero-energy gap (HgTe) and also for impurities connected with side minima in the Brillouin zone. Theoretical calculations, based on the effective mass approximation, show that the existence of resonant states may be due to a strong local potential of an impurity.

1. Wstęp

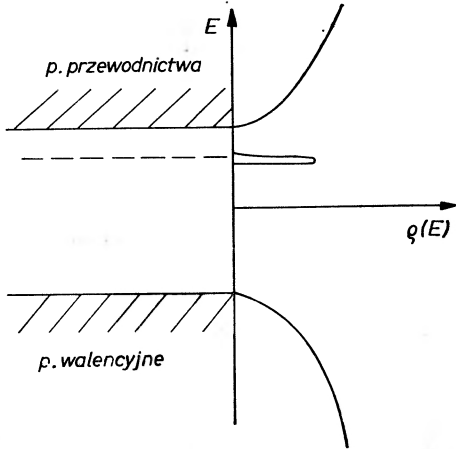
Punktowe defekty struktury takie jak luki, atomy w położeniach międzywęzłowych lub atomy domieszek powodują lokalne zaburzenie periodycznego potencjału kryształu. Zaburzenie takie możemy rozpatrywać jako nałożenie na periodyczny potencjał V_p sieci, dodatkowego, ograniczonego przestrzennie potencjału U , wywołanego obecnością defektu lub atomu domieszki.

Potencjał U może prowadzić do wytworzenia się stanów lokalnych, to znaczy wiązać elektrony (lub dziury) z atomami domieszek lub defektami sieci. Takie stany lokalne, leżące w przerwie energetycznej między pasmami, mogą odgrywać rolę donorów, akceptorów, pułapek elektronowych lub centrów rekombinacji.

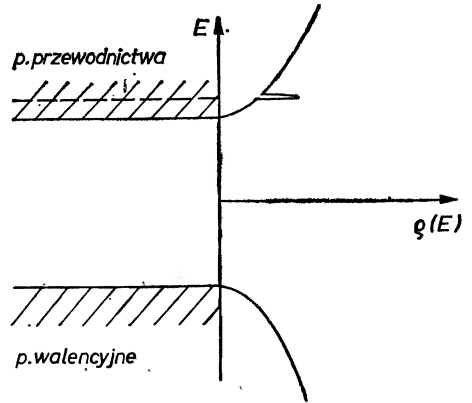
Problem stanów lokalnych jest równie stary jak fizyka półprzewodników: pojawia się już w pracy A. H. Wilsona uważanej za jej początek [1] i stanowi wciąż jeden z jej ważnych nurtów. Rys. 1 pokazuje typowy rozkład gęstości stanów $\rho(E)$ w półprzewodnikach z poziomami lokalnymi.

Może nasuwać się pytanie czy możliwe jest takie położenie poziomów domieszkowych, jakie wskazane jest na rys. 2, to znaczy w obrębie pasma energetycznego kryształu. Stany takie nie mogłyby być stanami lokalnymi w ścisłym znaczeniu, ze względu na skończone prawdopodobieństwo przejścia elektronu

ze stanu związanego do kontinuum bez zmiany energii. Funkcja falowa zawierając domieszkę funkcji z kontinuum nie może dążyć do zera wykładniczo jak to ma miejsce dla stanów zlokalizowanych.



Rys. 1. Rozkład gęstości stanów w półprzewodniku w obecności poziomów lokalnych



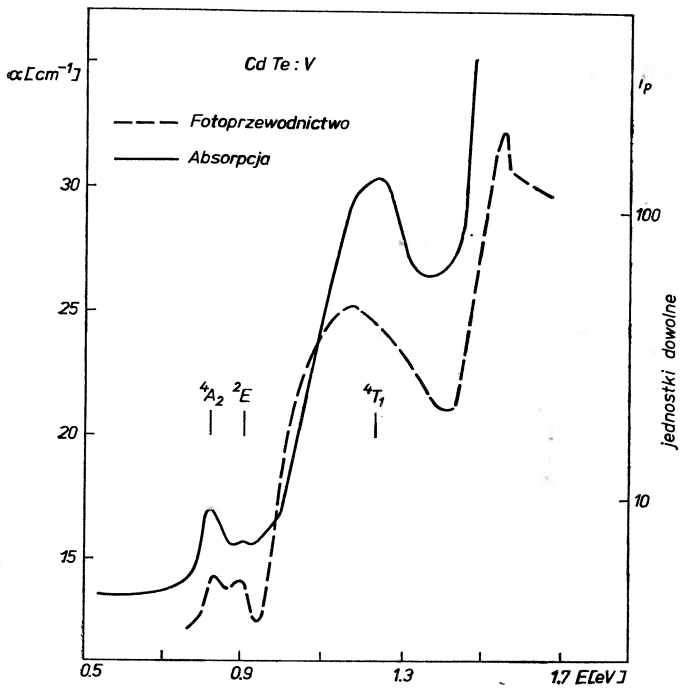
Rys. 2. Rozkład gęstości stanów w półprzewodniku w obecności stanów rezonansowych

Stany takie, z których układ ma możliwość samorzutnego przejścia do kontinuum, obserwowane są zarówno w fizyce atomowej, jak i w fizyce jądra i cząstek elementarnych i znane są jako stany rezonansowe. Ich teoria opracowana została przez Breita i Wignera [2] jeszcze w latach trzydziestych. W fizyce ciała stałego, a w fizyce półprzewodników w szczególności, stany takie stały się przedmiotem badań dopiero w ostatnich latach. Znaczny udział w tych pracach przypada fizykom polskim.

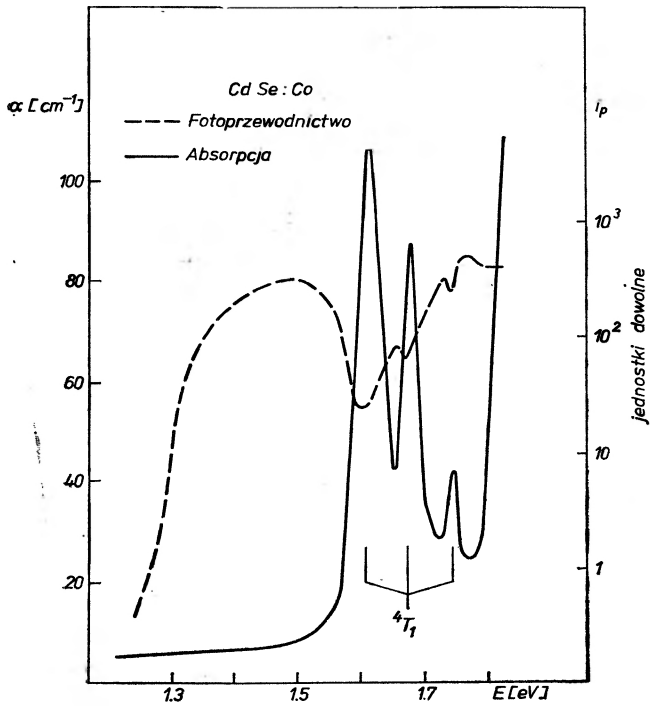
2. Przegląd danych eksperymentalnych

Najbardziej bezpośrednich dowodów istnienia stanów rezonansowych w półprzewodnikach dostarczają prace J. Baranowskiego i współpracowników [3]. Były one również tematem referatu przeglądowego J. Baranowskiego na ubiegłorocznym Seminarium w Jaszowcu [4] toteż przypominam je tylko pokrótce ze względu na ich podstawowe znaczenie dla tematu.

Przedmiotem badań Baranowskiego są domieszki metali przejściowych o niezapełnionej całkowite powłoce 3d, takich jak Ti, V, Co w związkach półprzewodnikowych grupy II-VI: ZnSe, CdSe i CdTe. Stany elektronów 3d są silnie zlokalizowane wokół atomów domieszkowych. Obserwowane widma absorpcyjne mają charakter widm liniowych i są analogiczne do widm swobodnych jonów metali przejściowych. Widma te były przedmiotem badań wielu autorów i przyporządkowanie linii odpowiednim przejściom wewnątrz powłoki 3d nie budzi wątpliwości. Całkowicie otwarta natomiast pozostawała do nie-



Rys. 3. Widmo absorpcji i widmo wzbudzenia fotoprzewodnictwa w CdTe domieszkowanym wanadem

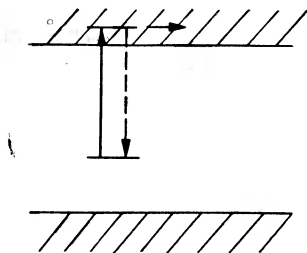


Rys. 4. Widmo absorpcji i widmo wzbudzenia fotoprzewodnictwa w CdSe domieszkowanym kobaltem

dawna sprawa ustalenia położenia tych poziomów względem pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa półprzewodnika.

Baranowski, Langer i wsp. pokazali, że widma absorpcyjne znajdują swój odpowiednik w widmie wzbudzenia fotoprzewodnictwa, to znaczy, że przy długościach fali odpowiadającym liniom absorpcyjnym, obserwujemy maksima względnie minima fotoprądu (rys. 3 i 4). Jedyne możliwe wyjaśnienie tych obserwacji, podane przez autorów, polega na przyjęciu, że stany wzbudzone domieszek są zdegenerowane z pasmem przewodnictwa, leżą w jego obrębie. Z procesem powrotu centrum do stanu normalnego konkuruje proces autojonizacji przez samorzutne przejście elektronu do pasma przewodnictwa (rys. 5).

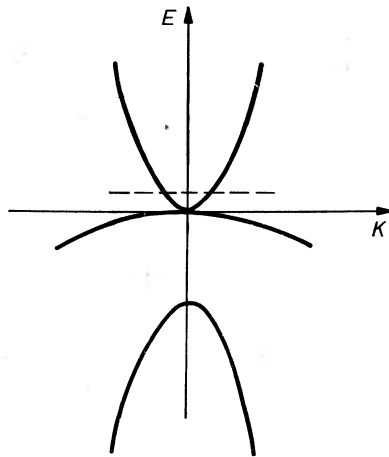
Chociaż domieszki metali przejściowych pozwalają na badanie stanów rezonansowych zarówno na drodze widmowej, jak i w zjawisku transportu (fotoprzewodnictwo), to jednak ze względu na wieloelektronowy charakter tych stanów i silną lokalizację odbiegają one od typowych stanów lokalnych w półprzewodnikach, gdzie o poziomie lokalnym decyduje w głównej mierze pole kulombowskie jonu domieszki.



Rys. 5. Stan wzbudzony centrum zdegenerowany z pasmem przewodnictwa. Możliwe przejścia do stanu podstawowego lub do pasma przewodnictwa (autojonizacja)

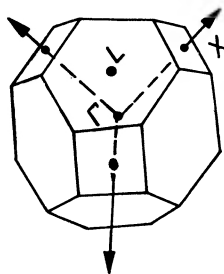
Odkrycie półprzewodników samoistnie zdegenerowanych czyli półprzewodników z zerową przerwą energetyczną między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa, takich jak HgTe [5, 6] wymaga nowego spojrzenia na stany domieszkowe. Wszelkie poziomy quasi-dyskretne muszą tu być z natury rzeczy zdegenerowane z pasmami, a więc mogą wyłącznie mieć charakter stanów rezonansowych. Rozważania teoretyczne Liu i Brusta [7] wskazywały na możliwość istnienia takich stanów przy zerowej przerwie energetycznej. Bardziej szczegółowe rachunki zostały ostatnio przeprowadzone przez Gelmonta i Diakonowa [8]. W badaniach eksperymentalnych stany takie powodują anomalie w zjawiskach transportu w temperaturach helowych. Ich występowanie postulowała po raz pierwszy J. Stankiewicz [9] w badaniach nad kryształami mieszanymi HgTe-CdTe, oraz niezależnie C. T. Elliot i wsp. [10] (rys. 6). M. Grynberg i in. [14] obserwowali takie stany w polu magnetycznym w widmie absorpcyjnym kryształów HgTe.

Nowy aspekt problemu stanów rezonansowych został wskazany przez W. Paula w jego referacie na IX Międzynarodowej Konferencji Fizyki Półprzewodników w Moskwie w 1968 r. [11] w związku z badaniami nad wpływem



Rys. 6. Stany rezonansowe domieszek w kryształach HgTe

ciśnienia na strukturę pasmową. W związkach półprzewodnikowych o strukturze blendy cynkowej takich jak GaSb czy CdTe, obok bezwzględnego minimum pasma przewodnictwa w środku strefy Brillouina (punkt Γ) występują lokalne minima na brzegu strefy w punktach X i L (rys. 7). Paul w oparciu o badania ciśnieniowe postulował istnienie stanów lokalnych leżących nie tylko poniżej

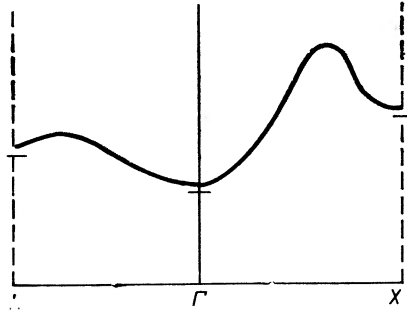


Rys. 7. Strefa Brillouina dla struktury diamentu i blendy cynkowej

minimum Γ , lecz również poziomów związanych z minimum X i minimum L (rys. 8). Poziomy te, położone powyżej absolutnego minimum w Γ , musiałyby być zdegenerowane z pasmem przewodnictwa. Na konferencji warszawskiej referowane były prace eksperymentalne wykazujące przejawianie się takich

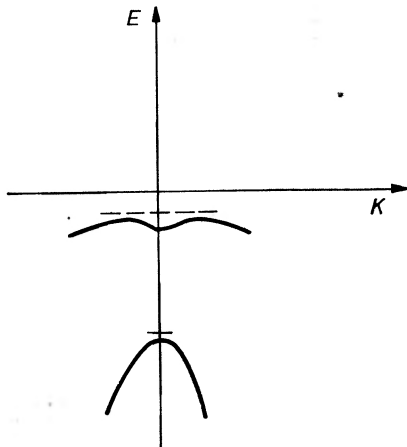
stanów w zjawiskach transportu (Porowski i in. [12]) oraz w zjawiskach optycznych (Onton i in. [13]).

Zagadnienie jest bardziej jeszcze ogólne niż wynikałoby to z dyskusji zapoczątkowanej przez W. Paula. Obok złożonej, wielodolinowej struktury pasma



Rys. 8. Typowy kształt pasma przewodnictwa dla związków III-V i II-VI wraz ze stanami lokalnymi związanymi z minimami w punktach Γ , X i L

przewodnictwa musimy wziąć pod uwagę złożoną strukturę pasma walencyjnego. We wszystkich półprzewodnikach pasmo walencyjne powstaje ze zdegenerowanych poziomów atomowych: posiada wtórne maksima leżące poniżej wierzchołka pasma (rys. 9). Obecność poziomów lokalnych związanych z takimi maksimami została zaobserwowana na drodze badań spektralnych przez Hardy dla telluru [14].



Rys. 9. Poziomy lokalne w pasmie walencyjnym Te (wg Hardy)

Genezę stanów związanych z lokalnymi i wtórnymi ekstremami w strefie Brillouina można zrozumieć przez analogię do „egzotycznych” atomów takich jak mezoatomy. Potencjał jądra wiąże elektrony na stanach o energii E_1^{el} , E_2^{el} ...

Może on jednak wiązać również mezony μ^- na odpowiednio niższych stanach $E_1^\mu, E_2^\mu \dots$, mezon π^- na stanach $E_1^\pi, E_2^\pi \dots$ czy wreszcie kaony lub antyprotony. Elektrony i dziury w kryształach możemy uważać, za quasi-cząstki, charakteryzujące się parametrem masy efektywnej m^* . Elektrony w stanach odpowiadających bocznym minimum lub dziury w głębszych maksimach pasma walencyjnego możemy traktować jako cząstki różne od elektronów z minimum w Γ . Związek energii z quasi-pędem w otoczeniu ekstremum ma postać $E = \frac{(p - p_i)^2}{2m_i^*}$, gdzie p_i odpowiada położeniu minimum, a m^* — masie efektywnej (na ogół tensorowej) w danym minimum.

3. Charakterystyka stanów rezonansowych

Ze szkicowego przeglądu prac z ostatnich kilku lat wynika, że stany rezonansowe w ciałach stałych nie są czymś wyjątkowym, chociaż autorzy tych prac nie posługują się terminem „stany rezonansowe”, używając bardziej opisowego pojęcia stanów zdegenerowanych z pasmem przewodnictwa (lub pasmem walencyjnym). Stany takie, jak widzieliśmy, mogą odgrywać istotną rolę w zjawiskach transportu, w zjawiskach fotoelektrycznych, w procesach absorpcji i luminescencji. Przedmiotem dalszych rozważań będzie ich ogólna charakterystyka i warunki występowania.

Jednym ze sposobu opisu stanu rezonansowego jest przypisanie mu zespolonej energii: $E^c = E^r + i\Gamma/2$. Zależność od czasu funkcji falowej ma wówczas postać: $\Psi(r, t) = \psi(r) e^{iE^c/\hbar t} = \psi(r) e^{iE^r/\hbar t} \cdot e^{-\Gamma/2\hbar t}$. Prawdopodobieństwo całkowite pozostawania w tym stanie cząstki po czasie t wynosi:

$$P = \int \Psi^* \Psi d_3 r = e^{-\Gamma/\hbar t} = e^{-t/\tau}; \quad \tau = \hbar/\Gamma \quad (1)$$

i zanika wykładniczo z czasem τ . Energia E nie jest teraz wartością własną hamiltonianu układu. Możemy otrzymać wyrażenie na prawdopodobieństwo $w(E)$ znalezienia wartości energii E drogą transformacji Fouriera funkcji $\psi(t)$

$$w(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E - E^r)^2 + \Gamma^2/4} \quad (2)$$

Część rzeczywista E^r charakteryzuje zatem położenie poziomu rezonansowego, a Γ jest jego szerokością połówkową. Wzór (1) jest po prostu wyrazem zasady nieoznaczności Heisenberga.

Jak już podkreślaliśmy, E nie jest wartością własną pełnego układu. Zazwyczaj mamy jednak do czynienia ze stanami quasi-stacjonarnymi, to znaczy możemy traktować oddziaływanie z kontinuum jako słabe zaburzenie. Warunkiem tego jest mała szerokość poziomu w porównaniu z energią rezonansu, czyli

$$\Gamma \ll E^r, \quad (3)$$

$$\Gamma = 2\pi |\langle c|V|r\rangle|^2 \varrho_c(E^r), \quad (4)$$

gdzie $\langle c|V|r\rangle$ jest elementem macierzowym oddziaływania stanu dyskretnego z kontinuum stanów o gęstości $\varrho_c(E)$.

Wzór (4) pozwala na oszacowanie szerokości poziomów rezonansowych jakich można oczekiwać w ciele stałym. Typowe wartości potencjałów oddziaływań dla elektronów walencyjnych i przewodnictwa są rzędu kilku elektronowoltów, a obszar nakładania się funkcji falowych rzędu rozmiarów atomowych. Możemy zatem szacować, że: $|\langle c|V|r\rangle|^2 \cong 10^{-22} \div 10^{-21} (\text{eV})^2 \text{cm}^3$. Gęstość stanów dla pasma parabolicznego i sferycznego dana jest wzorem:

$$\varrho(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2}.$$

Po podstawieniu wartości liczbowych otrzymujemy $\varrho(E) \cong 10^{22} m^{3/2} E^{1/2}$, gdzie m^* jest wyrażona w masach elektronu swobodnego, a E w elektronowoltach. W zależności od wartości masy efektywnej i położenia poziomu w obrębie pasma gęstości stanów zmienia się w granicach: $\varrho_c(E^r) \cong 10^{19} \div 10^{21} (\text{eV})^{-1} \text{cm}^{-3}$. Stąd:

$$\Gamma = 2\pi |\langle c|V|r\rangle|^2 \varrho_c(E^r) = 2\pi (10^{-22} \div 10^{-21}) (10^{19} \div 10^{21}) \cong 10^{-3} \div 1 \text{eV}.$$

Z powyższego oszacowania wynika, że stany, które w eksperymencie można zaobserwować jako dyskretne na tle kontinuum, to jest takie, których szerokość nie przekracza, powiedzmy, 0,1 eV, mieszczą się w zakresie oczekiwanych wartości. Należy jednak pamiętać, że stan zdegenerowany z kontinuum może również być na tyle szeroki, że nie da się wyodrębnić z tła. Decydują w każdym konkretnym wypadku stosunki ilościowe.

4. Metoda masy efektywnej

Stany lokalne w półprzewodnikach rozpatrywane są zazwyczaj na gruncie przybliżenia masy efektywnej. Przypomnijmy obecnie podstawowe zasady tego przybliżenia.

Niech $\hat{H}_p = -\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_p$ oznacza hamiltonian kryształu niezaburzonego.

Funkcje Blocha $\psi(r) = u(r)e^{ikr}$ są rozwiązaniami równania Schrödingera:

$$\hat{H}_p \psi = E\psi. \quad (5)$$

W obecności domieszki do potencjału periodycznego V_p dodaje się potencjał zaburzenia U i równanie Schrödingera ma teraz postać:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_0} \nabla^2 + V_p + U \right) \Phi = (\hat{H}_p + U) \Phi = E\Phi. \quad (6)$$

Przybliżenie masy efektywnej polega na sprowadzeniu problemu do rozwiązania prostszego znacznie równania:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + U\right) F(r) = EF(r). \quad (7)$$

W równaniu (7) nie występuje już potencjał periodyczny kryształu V_p . Równanie to jest identyczne z równaniem elektronu swobodnego znajdującego się w polu potencjału U . Wpływ pola krystalicznego przejawia się w zastąpieniu masy elektronu swobodnego m_0 , masą efektywną m^* . Funkcja $F(r)$ spełniająca równanie (7) nie jest oczywiście identyczna z funkcją Φ i nosi nazwę funkcji envelopey (obwiedni).

Prześledzimy drogę prowadzącą od równania (6) do równania (7). Dążyć będziemy przy tym do takiego uogólnienia metody masy efektywnej, aby móc objąć dyskusją również stany rezonansowe. Posłużymy się w tym celu rozwinięciem funkcji falowej Φ na szereg funkcji Waniera. Funkcje Waniera definiujemy następująco:

$$W_{n\mu} = W_n(r - a_\mu) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k^{(n)} e^{-ika_\mu} \psi_{nk}(r) \quad (8)$$

$\psi_{nk}(r) = u_{nk}(r)e^{ikr}$ oznacza funkcję Blocha n -tego pasma. Zakładamy dla prostoty, że kryształ jest skończony, złożony z N komórek elementarnych. Możemy wówczas zastąpić całkowanie po przestrzeni fazowej wewnątrz strefy Brillouina, sumowaniem po wszystkich wartościach wektora falowego k . Funkcje Waniera tworzą ortonormalną bazę:

$$\langle W_{n\mu} | W_{n'\mu'} \rangle = \delta_{nn'} \delta_{\mu\mu'}. \quad (9)$$

W szczególności możemy funkcje Blocha, będące funkcjami własnymi hamiltonianu \hat{H}_p kryształu niezaburzonego rozwinąć na szereg funkcji Waniera:

$$\psi_{nk}(r) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_\mu e^{ika_\mu} W_{n\mu}.$$

Funkcje Waniera mają charakter funkcji zlokalizowanych wokół środka komórki elementarnej a_μ .

Aby rozwiązać równanie (6) rozwijamy funkcję falową Φ na szereg funkcji Waniera:

$$\Phi = \sum_{n\mu} F_n(a_\mu) W_{n\mu}. \quad (10)$$

Mnożąc równanie (6) przez $W_{n\mu}^*$ i całkując po przestrzeni kryształu, otrzymujemy układ równań algebraicznych równoważny równaniu (6) Schrödingera:

$$\langle W_{n\mu} | H | \Phi \rangle = E \langle W_{n\mu} | \Phi \rangle. \quad (11)$$

Biorąc pod uwagę rozwinięcie (10) przepisujemy (11)

$$\sum_{n'\mu'} \langle W_{n\mu} | \hat{H}_p + U | W_{n'\mu'} \rangle F_{n'}(a_{\mu'}) = \sum_{n'\mu'} \langle W_{n\mu} | W_{n'\mu'} \rangle E F_{n'}(a_{\mu'}). \quad (11a)$$

Przekształcimy obecnie równanie (11a), korzystając z warunku ortonormalności funkcji Wanniera (9). Zdefiniujemy najpierw operator energii:

$$\hat{E}_n(a_\mu) = \sum_k E_n(k) e^{ika_\mu} \quad (12)$$

$E_n(k)$ jest funkcją określającą strukturę n -tego pasma. Z definicji (12) i rozwinięcia (8) wynika:

$$\langle W_{n\mu} | \hat{H}_p | W_{n'\mu'} \rangle = \delta_{nn'} \hat{E}_n(a_\mu - a_{\mu'}) F_{n'}(a_{\mu'}).$$

Układ równań (11) przybiera postać:

$$\sum_{\mu'} \hat{E}_n(a_\mu - a_{\mu'}) F_n(a_{\mu'}) - E F_n(a_\mu) = - \sum_{n'\mu'} \langle W_{n\mu} | U | W_{n'\mu'} \rangle F_{n'}(a_{\mu'}). \quad (11b)$$

Jak widać z postaci (11b), tylko wyrazy zawierające potencjał zaburzający U powodują mieszanie funkcji $F_n(a_\mu)$ należących do różnych pasm (sumowanie po wskaźnikach n') i uniemożliwiają ich rozdzielenie przy rozwiązywaniu równania Schrödingera.

Przeanalizujemy obecnie te wyrazy dokładniej. Podzielimy za Liu i Brustem [7] potencjał U na dwie składowe części: część wolnozmienną $C(r)$ oraz silnie zlokalizowaną część $L(r)$. Przez część wolnozmienną rozumiemy potencjał, którego przyrosty są niewielkie w obrębie jednej komórki elementarnej, a zatem obejmuje on obszar wielu komórek sieciowych. Przez potencjał lokalny L rozumiemy zaburzenie ograniczone do jednej komórki elementarnej lub jednego atomu.

Jeżeli $L = 0$, to pozostaje tylko wolnozmienna część potencjału, wówczas:

$$\langle W_{n\mu} | U | W_{n'\mu'} \rangle = \int W_{n\mu}^* C(r) W_{n'\mu'} d_3r \cong C(a_\mu) \int W_{n\mu}^* W_{n'\mu'} d_3r = C(a_\mu) \delta_{nn'} \delta_{\mu\mu'}$$

zalożyliśmy, że wolnozmienną funkcję $C(r)$ możemy wynieść przed znak całki. W takim przybliżeniu układ równań (11) rozpada się na zbiór niezależnych od siebie równań, z których każde zależy wyłącznie od parametrów jednego pasma:

$$\sum_{\mu'} \hat{E}_n(a_\mu - a_{\mu'}) F_n(a_{\mu'}) + C(a_\mu) F_n(a_\mu) - E F_n(a_\mu) = 0. \quad (12)$$

Następnym krokiem, jakie czyni się w metodzie masy efektywnej, jest przejście od równania różnicowego do równania różniczkowego, przez potraktowanie zmiennej dyskretnej a_μ , o skokach równych stałej sieci, jako zmiennej ciągłej: $a_\mu \rightarrow r$; $F_n(a_\mu) \rightarrow F_n(r)$. Można pokazać, że wówczas operator $\hat{E}_n(a_\mu - a_{\mu'})$ należy zastąpić operatorem $\hat{E}_n(-i\nabla)$, to jest w funkcji $E_n(k)$ dokonujemy podstawienia: $k \rightarrow -i\nabla$. W najprostszym przypadku pasma sferycznego i para-

bolicznego: $E_n(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n^*}$. Wówczas w miejsce równania (12) otrzymujemy:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_n^*} \nabla^2 F_n(r) + C(r)F_n(r) = E \cdot F_n(r). \quad (13)$$

Równanie (13) dla ustalonego n jest identyczne z równaniem (7) i stanowi poszukiwane przez nas równanie masy efektywnej dla n -tego pasma. Jako potencjał $C(r)$ przyjmuje się na ogół potencjał kulombowski: $-\frac{e}{\epsilon r}$ lub ekranowany potencjał kulombowski: $-\frac{e}{\epsilon r} e^{-r/d}$. Ze względu na dużą wartość stałej dielektrycznej ϵ ($\epsilon > 10$ dla typowych półprzewodników), jak również dużą wartość stałej ekranowania d , potencjał taki rozciąga się na wiele stałych sieci i może być traktowany w przybliżeniu jako potencjał wolnozmienny. W potencjale takim, podobnie jak w atomie wodoru, stany dyskretne występują wyłącznie poniżej kontinuum, a co zatem idzie, w przybliżeniu tym stany rezonansowe nie mogą wystąpić.

Przybliżenie kulombowskie pola lokalnego jest powszechnie stosowane do opisu płytkich stanów donorowych i akceptorowych typowych dla półprzewodników. Odstępstwo od prawa Coulomba w pobliżu jonu domieszki traktowane jest jako zaburzenie powodujące przesunięcie poziomu od obliczonego położenia w zależności od natury domieszki (tzw. chemical shift). Efektywność rachunków opartych na przybliżeniu masy efektywnej i wolnozmiennego potencjału przyczyniła się niewątpliwie do niedostrzegania możliwości występowania stanów rezonansowych.

Potencjał lokalny a stany rezonansowe

Powróćmy obecnie do dyskusji elementów macierzowych $\langle W_{n\mu} | U | W_{n'\mu'} \rangle$ nie zaniebując części silnie zlokalizowanej potencjału. Mamy zatem: $\langle W_{n\mu} | U | W_{n'\mu'} \rangle = \langle W_{n\mu} | C | W_{n'\mu'} \rangle + \langle W_{n\mu} | L | W_{n'\mu'} \rangle$. Jak już pokazaliśmy: $\langle W_{n\mu} | C | W_{n'\mu'} \rangle = C \delta_{nn'} \delta_{\mu\mu'}$. Natomiast: $\langle W_{n\mu} | L | W_{n'\mu'} \rangle = L_{nn'}(a_\mu) \delta_{\mu\mu'}$ gdyż potencjał L nie rozciąga się poza obręb jednej komórki elementarnej i nie może powodować mieszania funkcji dla różnych wartości a_μ . Równanie (11b) możemy przepisać w postaci:

$$\sum_{\mu'} \hat{E}_n(a_\mu - a_{\mu'}) F_n(a_{\mu'}) + C(a_\mu) F_n(a_\mu) - E F_n(a_\mu) = - \sum_{n'} L_{nn'} C(a_\mu) F_{n'}(a_\mu). \quad (14)$$

Wartości własne tego równania zawierają wszystkie możliwe stany elektronu w kryształach w obecności potencjału domieszkowego U . Prawa strona równania zawiera sumowanie po wszystkich pasmach, a zatem położenie poziomu nie może być zdeterminowane przez parametry charakteryzujące jedno tylko pasmo. W szczególności poziom może być zdegenerowany z pasmem, powiedzmy

o wskaźniku n . Funkcja falowa takiego stanu musi zawierać wyrazy o wskaźnikach n' różnych od n , a elementy macierzowe $L_{nn'}$ będą powodowały w myśl wzoru (4) przejścia do pasma n . Stan taki musi mieć zatem skończoną szerokość, czyli mieć charakter stanu rezonansowego.

Równanie (14) jest bardzo złożone i ma postać odbiegającą od stosowanych zazwyczaj w fizyce półprzewodników równań. Można mu nadać kształt analogiczny do równania masy efektywnej przechodząc, jak poprzednio, od równania różnicowego do równania różniczkowego. Przy takim przejściu potencjał $L(a_\mu)$ przejdzie w funkcję δ Diraca: $\langle W_{n\mu} | L | W_{n'\mu'} \rangle \rightarrow \delta^3(r - a_\mu) L_{nn'}$, gdzie $L_{nn'}$ jest już liczbą. Podobnie jak poprzednio: $F_n(a_\mu) \rightarrow F_n(r)$, $E_n(k) \rightarrow \hat{E}_n(-iV)$. Bez straty ogólności możemy położyć $a_\mu = 0$, tj. umieścić atom domieszki w początku układu. Ograniczając się dla prostoty do dwóch tylko pasm otrzymujemy w miejsce równań (14) równania

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_1^*} \nabla^2 + C - E \right) F_1 = -(L_{11}F_1 + L_{12}F_2) \delta^3(r) \quad (15)$$

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_2} \nabla^2 + C - E \right) F_2 = -(L_{21}F_1 - L_{22}F_2) \delta^3(r).$$

Układ równań (15) możemy uważać za uogólnienie przybliżenia masy efektywnej. Równania w tej postaci są szczególnie użyteczne w przypadku półprzewodników z wąską lub zerową przerwą energetyczną, gdzie oddziaływanie dwóch (lub więcej) bliskich pasm jest dominujące. Rozwiązanie układu równań (15) przy użyciu metody funkcji Greena można znaleźć w pracy [7].

W konkluzji trzeba zauważyć, że warunkiem występowania poziomów rezonansowych jest obecność silnie zlokalizowanej składowej w potencjale domieszki lub defektu. Składnik taki w rzeczywistości jest zawsze obecny, a pomijany jest wyłącznie na skutek stosowania przybliżonego rachunku. Każdy defekt lokalny sieci może więc w zasadzie prowadzić do stanów rezonansowych. Nie należy zapominać jednak, że warunek lokalności potencjału nie jest warunkiem dostatecznym. O tym czy stany rezonansowe wystąpią w każdym konkretnym wypadku decyduje zarówno struktura pasmowa kryształu, jak i charakter potencjału lokalnego.

Literatura

- [1] H. Wilson, *Proc. Roy. Soc.*, A **133**, 458 (1931).
- [2] G. Breit, E. P. Wigner, *Phys. Rev.*, **49**, 519 (1936).
- [3] J. M. Baranowski, J. M. Langer, S. Stefanowa, *Proc. 11-th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, **2**, 1001 (1972), PWN Warszawa.
- [4] J. M. Baranowski, *Postępy Fizyki*, **24**, 77 (1973).
- [5] S. Groves, W. Paul, *Proc. 7-th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, Paris 1964, p. 41.
- [6] R. Piotrkowski, S. Porowski, Z. Dziuba, J. Ginter, W. Giriat, L. Sosnowski, *Phys. Status Solidi*, **8**, K135 (1965).

- [7] L. Liu, D. Brust, *Phys. Rev.*, **157**, 627 (1967).
- [8] B. L. Gielmont, M. I. Diakonow, *ŻEFF*, **62**, 713 (1972).
- [9] J. Stankiewicz, *Prace Inst. Fiz. PAN*, **38**, 82 (1972).
- [10] C. T. Elliot, J. Melngailis, T. C. Harman, J. A. Kafalas, W. C. Kernan, *Phys. Rev.*, **B5**, 2985 (1972).
- [11] W. Paul, *Proc. 11-th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, Moscow **1**, 16 (1968).
- [12] M. Kończykowski, S. Porowski, J. Chroboczek, *Proc. 11-th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, **2**, 1050 (1972), PWN Warszawa.
- [13] A. Onton, Chicotka Yacoby, *Proc. 11-th Int. Phys. Semiconductors*, **2**, 1023 (1972), PWN Warszawa.
- [14] J. Touchendler, M. Grynberg, Y. Couder, H. Thome, *Proc. 11-th Int. Conf. Phys. Semiconductors*, **1**, 347 (1972), PWN Warszawa.
- [15] D. Hardy, Thèse de doctorat Université de Paris (1972).

Jan Blinowski

Instytut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytet Warszawski

Makroskopowy tensor zespolonej przenikalności dielektrycznej i przybliżenie pola samouzgodnionego

The Macroscopic Dielectric Tensor and the Self-Consistent Field Approximation

Abstract: This paper reviews the elements of the theory of a macroscopic dielectric tensor for crystalline solids. After introducing the concept of a macroscopic dielectric tensor, its properties are briefly discussed and finally the self-consistent field approximation, commonly used for its determination, is outlined.

Wstęp

U podstaw elektrodynamiki ośrodków materialnych leżą równania pól mikroskopowych: elektrycznego \mathbf{e} i indukcji magnetycznej \mathbf{b} . Źródłami tych pól są ładunki i prądy wszystkich cząstek ośrodka oraz ewentualne ładunki i prądy wprowadzone z zewnątrz. Zakłada się, że gęstości wprowadzonych z zewnątrz ładunków $\rho^{\text{zew}}(\mathbf{r}, t)$ oraz prądów $\mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{r}, t)$ zmieniają się w czasie i przestrzeni w zadany z góry sposób. Mikroskopowe równania Maxwella mają postać

$$\begin{aligned} \text{rot } \mathbf{e} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{b}}{\partial t}, & \text{div } \mathbf{e} &= 4\pi(\rho + \rho^{\text{zew}}), \\ \text{rot } \mathbf{b} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{e}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} (\mathbf{j} + \mathbf{j}^{\text{zew}}), & \text{div } \mathbf{b} &= 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Równania te, wraz z warunkami brzegowymi, nie stanowią układu zamkniętego. Potrzebne są dodatkowe informacje o mikroskopowej strukturze i dynamice układu — konieczna jest znajomość operatora gęstości układu, gdy pola wewnątrz układu przyjmują wartości \mathbf{e} i \mathbf{b} . Za pomocą operatora gęstości można wyliczyć $\rho(\mathbf{r}, t)$ i $\mathbf{j}(\mathbf{r}, t)$ jako kwantowe średnie statystyczne z operatorów gęstości ładunku $\hat{\rho}(\mathbf{r})$ i prądu $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}, t)$.

Przyjmujemy, że przed włączeniem zaburzeń zewnętrznych układ znajduje się w stanie równowagi termodynamicznej. Kształt pól $\mathbf{e} = \mathbf{e}_0$ i $\mathbf{b} = \mathbf{b}_0$ w stanie równowagi układu stanowi jedną z mikroskopowych charakterystyk ośrodka i nie jest obiektem badań elektrodynamiki. Interesujące są natomiast pola $\boldsymbol{\varepsilon}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{e} - \mathbf{e}_0$ i $\boldsymbol{\mathcal{B}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{b} - \mathbf{b}_0$, tj. różnice między rzeczywistymi polami w układzie zaburzonym a polami w stanie równowagi. Spełniają one równania

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \boldsymbol{\varepsilon} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{B}}{\partial t}, & \operatorname{div} \boldsymbol{\varepsilon} &= 4\pi(\rho^{\text{ind}} + \rho^{\text{zew}}), \\ \operatorname{rot} \boldsymbol{\mathcal{B}} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} (\mathbf{j}^{\text{ind}} + \mathbf{j}^{\text{zew}}), & \operatorname{div} \boldsymbol{\mathcal{B}} &= 0, \end{aligned} \quad (2)$$

gdzie $\rho^{\text{ind}} = \rho - \rho_0$, $\mathbf{j}^{\text{ind}} = \mathbf{j} - \mathbf{j}_0$, a ρ_0 i \mathbf{j}_0 są odpowiednimi gęstościami w stanie równowagi.

W dalszym ciągu będą nas interesowały tylko pola wymuszone, tzn. pola, które pojawiają się w układzie na skutek zewnętrznego zaburzenia. Pola swobodne (tj. rozwiązania układu (2) dla $\rho^{\text{zew}} = 0$ i $\mathbf{j}^{\text{zew}} = 0$) można uważać za szczególnie przypadek pól wymuszonych, mianowicie za takie pola wymuszone, które mogą przyjmować wartość skończoną przy nieskończeniu małym zaburzeniu.

Ograniczymy się do przypadków, w których dynamikę ośrodka w obecności zaburzenia można opisać w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń. Będziemy więc zakładać, że pola $\boldsymbol{\varepsilon}$ i $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ są małe w porównaniu z polami \mathbf{e}_0 i \mathbf{b}_0 . Przy tym założeniu równania pól elektromagnetycznych stają się równaniami liniowymi — pola $\boldsymbol{\varepsilon}$, $\boldsymbol{\mathcal{B}}$ oraz gęstości ρ^{ind} i \mathbf{j}^{ind} , wymuszone dwoma różnymi zaburzeniami działającymi jednocześnie są sumą odpowiednich pól i gęstości, wymuszonych przez każde zaburzenie z oddzielną. Pozwala to ograniczyć się do badania równań (2) w obecności zaburzeń zewnętrznych zmieniających się harmonicznym w czasie i przestrzeni. W dalszym ciągu będziemy więc zwykle przyjmować $\mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}$ (stosując równanie ciągłości źródeł zewnętrznych można wyrazić gęstość $\rho^{\text{zew}}(\mathbf{r}, t)$ przez $\mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{r}, t)$). Zaburzenia niezależne od czasu będziemy traktować jako graniczny przypadek zaburzeń harmonicznym zmieniających dla $\omega \rightarrow 0$.

Równania (2) zapisuje się często w innej postaci, wprowadzając pomocniczy wektor \mathcal{D}' , zdefiniowany równaniami

$$\frac{\partial \mathcal{D}'}{\partial t} = \frac{\partial \boldsymbol{\varepsilon}}{\partial t} + 4\pi \mathbf{j}^{\text{ind}}, \quad \operatorname{div}(\mathcal{D}' - \boldsymbol{\varepsilon}) = -4\pi \rho_{\text{ind}}. \quad (3)$$

Zapisane za pomocą wektora \mathcal{D}' równania (2) nie zawierają explicite gęstości indukowanych

$$\begin{aligned} \operatorname{rot} \boldsymbol{\varepsilon} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \boldsymbol{\mathcal{B}}}{\partial t}, & \operatorname{div} \mathcal{D}' &= 4\pi \rho^{\text{zew}}, \\ \operatorname{rot} \boldsymbol{\mathcal{B}} &= \frac{1}{c} \frac{\partial \mathcal{D}'}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j}^{\text{zew}}, & \operatorname{div} \boldsymbol{\mathcal{B}} &= 0. \end{aligned} \quad (4)$$

Wektor \mathcal{D}' został wprowadzony czysto formalnie; można mu nadać sens fizyczny przez korespondencję z wielkościami makroskopowymi, używanymi w elektrodynamice ośrodków ciągłych. Dla ośrodków niemagnetycznych, które będą wyrażonym przedmiotem rozważań w dalszych paragrafach,

$$\partial \mathcal{D}' = \frac{\partial t}{\partial t} + 4\pi j_{sw}^{\omega},$$

gdzie przez \mathcal{D}' oznaczał się wielkość makroskopową, otrzymaną przez uśrednienie wektora \mathcal{D} po małym makroskopowym obszarze, \mathcal{D} jest makroskopowym wektorem indukcji elektrycznej, a j_{sw}^{ω} — makroskopowym prądem swobodnych nośników.

Z (4) wynika zespół równań algebraicznych, który musią spełniać transformaty Fouriera pól \mathcal{E} , \mathcal{B} i \mathcal{D}' :

$$ck \times \mathcal{E}(k, \omega) = \omega \mathcal{B}(k, \omega),$$

$$ik \cdot \mathcal{D}'(k, \omega) = 4\pi \varrho_{zew}^{\omega}(k, \omega),$$

$$ik \times \mathcal{B}(k, \omega) = -i\omega \mathcal{D}'(k, \omega) + 4\pi j_{zew}^{\omega}(k, \omega),$$

(5)

$$k \cdot \mathcal{B}(k, \omega) = 0,$$

gdzie np.

$$\mathcal{E}(k, \omega) = \frac{1}{V} \int_{+\infty}^{-\infty} dt \int_{\mathcal{V}} d^3r e^{-ik \cdot r - i\omega t}.$$

Drugie i ostatnie z równań (5) są konsekwencją pozostałych dwu równań i równania ciągłości źródeł zewnętrżnych. Eliminując z (5) pole \mathcal{B} można otrzymać ostatecznie jedno równanie, wiążące transformaty pól \mathcal{E} i \mathcal{D}' oraz j_{zew}^{ω}

$$\frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{D}'(k, \omega) + \{k \cdot \mathcal{E}(k, \omega) - k \cdot \mathcal{E}(k, \omega)\} = -4\pi i \omega j_{zew}^{\omega}(k, \omega). \quad (6)$$

Wszystkie informacje o makroskopowej strukturze i dynamice układu zawarte są impliците w zależności między polami \mathcal{E} i \mathcal{D}' .

Tensor zespolonej przenikliwości dielektrycznej w ośrodkach jednorodnych i kryształach

Rozpocznijemy od przedyskutowania związku między j_{ind}^{ω} a \mathcal{E} , ponieważ sens fizyczny prądu j_{ind}^{ω} jest bardziej oczywisty niż sens fizyczny wektora \mathcal{D}' . Najogólniejszy liniowy związek j_{ind}^{ω} i \mathcal{E} ma postać

$$j_{ind}^{\omega}(r, t) = \int_{+\infty}^{-\infty} dt' \int_{\mathcal{V}} d^3r' \bar{\sigma}(r, r'; t, t') \cdot \mathcal{E}(r', t'). \quad (7)$$

Z zasady przychylności wymiara, że tensor $\bar{\sigma}(r, r'; t, t')$ równy jest zero dla $t-t' > 0$ oraz dla $|r-r'| > c(t-t')$ (co jest predkoscia światła w próżni). By

Wektor \mathcal{D}' został wprowadzony czysto formalnie; można mu nadać sens fizyczny przez korespondencję z wielkościami makroskopowymi, używanymi w elektrodynamice ośrodków ciągłych. Dla ośrodków niemagnetycznych, które będą wyłącznym przedmiotem rozważań w dalszych paragrafach,

$$\frac{\partial \mathcal{D}'}{\partial t} = \frac{\partial \mathcal{D}}{\partial t} + 4\pi \mathbf{j}^{\text{sw}},$$

gdzie przez \mathcal{D}' oznaczyliśmy wielkość makroskopową otrzymaną przez uśrednienie wektora \mathcal{D}' po małym makroskopowym obszarze, \mathcal{D} jest makroskopowym wektorem indukcji elektrycznej, a \mathbf{j}^{sw} — makroskopowym prądem swobodnych nośników.

Z (4) wynika zespół równań algebraicznych, który muszą spełniać transformaty Fouriera pól \mathcal{E} , \mathcal{B} i \mathcal{D}' :

$$\begin{aligned} c\mathbf{k} \times \mathcal{E}(\mathbf{k}, \omega) &= \omega \mathcal{B}(\mathbf{k}, \omega), \\ i\mathbf{k} \cdot \mathcal{D}'(\mathbf{k}, \omega) &= 4\pi \rho^{\text{zew}}(\mathbf{k}, \omega), \\ ick \times \mathcal{B}(\mathbf{k}, \omega) &= -i\omega \mathcal{D}'(\mathbf{k}, \omega) + 4\pi \mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{k}, \omega), \\ \mathbf{k} \cdot \mathcal{B}(\mathbf{k}, \omega) &= 0, \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie np.

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}, \omega) = \frac{1}{(2\pi)^4} \int d^3r \int_{-\infty}^{+\infty} dt \mathcal{E}(\mathbf{r}, t) e^{-i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)}.$$

Drugie i ostatnie z równań (5) są konsekwencją pozostałych dwu równań i równania ciągłości źródeł zewnętrznych. Eliminując z (5) pole \mathcal{B} można otrzymać ostatecznie jedno równanie, wiążące transformaty pól \mathcal{E} i \mathcal{D}' oraz \mathbf{j}^{zew}

$$\frac{\omega^2}{c^2} \mathcal{D}'(\mathbf{k}, \omega) + \{k^2 \mathcal{E}(\mathbf{k}, \omega) - \mathbf{k}(\mathbf{k} \cdot \mathcal{E}(\mathbf{k}, \omega))\} = -\frac{4\pi i \omega}{c^2} \mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (6)$$

Wszystkie informacje o mikroskopowej strukturze i dynamice układu zawarte są implicite w zależności między polami \mathcal{E} i \mathcal{D}' .

Tensor zespolonej przenikliwości dielektrycznej w ośrodkach jednorodnych i kryształach

Rozpocznijmy od przedyskutowania związku między \mathbf{j}^{ind} a \mathcal{E} , ponieważ sens fizyczny prądu \mathbf{j}^{ind} jest bardziej oczywisty niż sens fizyczny wektora \mathcal{D}' . Najogólniejszy liniowy związek \mathbf{j}^{ind} i \mathcal{E} ma postać

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^2r' \underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t') \cdot \mathcal{E}(\mathbf{r}', t'). \quad (7)$$

Z zasady przyczynowości wynika, że tensor $\underline{\underline{\sigma}}(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t, t')$ równy jest zeru dla $t - t' < 0$ oraz dla $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| > c(t - t')$ (c jest prędkością światła w próżni). By

związek (7) nie zależał od wyboru początku skali czasowej, tensor $\underline{\sigma}$ musi być funkcją $t-t'$. Związek (7) oznacza, że prąd $\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ jest liniową funkcją pola $\underline{\varepsilon}$ we wszystkich punktach czasoprzestrzeni, z którymi punkt \mathbf{r}, t może być połączony związkiem przyczynowym. Tensor $\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \tau)$ dąży do zera dla $\tau \rightarrow \infty$; w przeciwnym razie układ po usunięciu zaburzenia nie wracałby do stanu równowagi termodynamicznej.

Dla układów jednorodnych o pełnej symetrii translacyjnej (np. dla gazu elektronowego czy jednorodnej plazmy) związek (7) nie może zależeć od wyboru początku układu; musi więc być postaci

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt' \int d^3r' \underline{\sigma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') \cdot \underline{\varepsilon}(\mathbf{r}', t'). \quad (8)$$

Odpowiada to prostemu związkowi transformata Fouriera \mathbf{j}^{ind} i $\underline{\varepsilon}$:

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) = \underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \underline{\varepsilon}(\mathbf{k}, \omega), \quad (9)$$

gdzie

$$\underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\tau \int d^3R e^{-i(\mathbf{k}\cdot\mathbf{R}-\omega\tau)} \underline{\sigma}(\mathbf{R}, \tau). \quad (10)$$

Ponieważ tensor $\underline{\sigma}(\mathbf{R}, \tau)$ jest rzeczywisty, spełniony jest warunek $\underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) = \underline{\sigma}^*(-\mathbf{k}, -\omega)$. Można także zdefiniować funkcję tensorową $\underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega)$ dla zespolonych wartości ω w półpłaszczyźnie $\text{Im } \omega \geq 0$ i przedłużyć analitycznie do obszaru $\text{Im } \omega < 0$. Z zasady przyczynowości i z zachowania $\underline{\sigma}(\mathbf{R}, \tau)$ dla $\tau \rightarrow \infty$ wynika, że funkcja $\underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega)$ jest analityczna w całej półpłaszczyźnie $\text{Im } \omega \geq 0$.

Z (3) i (9) wynika związek między transformatami pól \mathcal{D}' i $\underline{\varepsilon}$:

$$\mathcal{D}'(\mathbf{k}, \omega) = \underline{\varepsilon}(\mathbf{k}, \omega) \underline{\varepsilon}(\mathbf{k}, \omega). \quad (11)$$

Funkcja tensorowa

$$\underline{\varepsilon}(\mathbf{k}, \omega) = \underline{\underline{1}} + \frac{4\pi i}{\omega} \underline{\sigma}(\mathbf{k}, \omega) \quad (12)$$

nosi nazwę tensora zespolonej przenikalności dielektrycznej ośrodka jednorodnego. Podstawienie (12) do (6) uwidoczni ważną własność ośrodków jednorodnych — związek transformata wymuszonego pola $\underline{\varepsilon}$ i prądu zewnętrznego \mathbf{j}^{zew} ma charakter czysto lokalny. Harmonicznie zmienny prąd \mathbf{j}^{zew} indukuje w ośrodku tylko harmoniczne pole $\underline{\varepsilon}$ o tej samej długości fali.

W ośrodkach krystalicznych związek (7) nie może zależeć od tego, w której komórce elementarnej kryształu wybrany jest początek układu. Oznacza to, że funkcja $\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')$ ma własność

$$\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \underline{\sigma}(\mathbf{r} + \mathbf{R}_n, \mathbf{r}' + \mathbf{R}_n, t-t'),$$

gdzie \mathbf{R}_n jest dowolnym wektorem sieciowym. Funkcję taką można przedstawić w postaci

$$\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t') = \sum_{\mathbf{K}} \underline{\sigma}(\mathbf{r}-\mathbf{r}', t-t') e^{-i\mathbf{K}\cdot\mathbf{r}},$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich wektorach \mathbf{K} sieci odwrotnej kryształu. Związek transformat \mathbf{j}^{ind} i ε ma więc w kryształach postać

$$\mathbf{j}^{\text{ind}}(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}} \underline{\sigma}_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \omega) \cdot \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega).$$

Mamy także

$$\mathcal{D}'(\mathbf{k}, \omega) = \sum_{\mathbf{K}} \underline{\varepsilon}_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \omega) \varepsilon(\mathbf{k} + \mathbf{K}, \omega), \quad (13)$$

gdzie

$$\underline{\varepsilon}_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \omega) = \underline{1}_{\delta_{\mathbf{K},0}} + \frac{4\pi i}{\omega} \underline{\sigma}_{\mathbf{K}}(\mathbf{k}, \omega). \quad (14)$$

Z (13) i (6) otrzymuje się układ równań liniowych, wiążących transformaty pola ε we wszystkich punktach przestrzeni \mathbf{k} , różniących się od siebie o wektor sieci odwrotnej. Dla źródeł czysto harmonicznych o wektorze falowym \mathbf{q} oznacza to, że w kryształach indukują się nie tylko harmonicznie zmienne pole ε o wektorze falowym \mathbf{q} , lecz także pola ε o wektorach falowych $\mathbf{q} + \mathbf{K}$.

Sytuacja w pewnym stopniu upraszcza się, gdy źródła zewnętrzne mają charakter makroskopowy, tzn. gdy zmieniają się nieznacznie w obszarze komórki elementarnej. Transformaty Fouriera takich źródeł są różne od zera tylko w obszarze długofalowym, tzn. dla wektorów falowych spełniających nierówność

$$\ll \frac{2\pi}{a}, \text{ gdzie } a \text{ stała sieci. Można udowodnić [1], że w obecności harmonicznie}$$

zmiennych źródeł o wektorze falowym $\mathbf{q} \ll \frac{2\pi}{a}$ amplitudy krótkofalowych skła-

dowych pola ε (odpowiadających wektorom $\mathbf{q} + \mathbf{K}$) wyrażają się liniowo przez amplitudę składowej długofalowej $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. W tej sytuacji można wyeliminować z (13) pola krótkofalowe i otrzymać prosty związek między długofalowymi składowymi pól \mathcal{D} i ε :

$$\mathcal{D}'(\mathbf{q}, \omega) = \underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \varepsilon(\mathbf{q}, \omega), \quad \text{gdzie } \mathbf{q} \ll \frac{2\pi}{a}. \quad (15)$$

Tensor $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ jest skomplikowaną funkcją wszystkich tensorów $\underline{\varepsilon}_{\mathbf{K}}(\mathbf{q}, \omega)$. Związek (15) jest jednak bardzo istotny pojęciowo, ponieważ w omawianej sytuacji amplitudy $\mathcal{D}'(\mathbf{q}, \omega)$ i $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ ($\mathbf{q} \ll \frac{2\pi}{a}$) są jednocześnie amplitudami harmonicznie zmiennych pól makroskopowych $\mathcal{D}'(\mathbf{r}, t)$ i $\mathbf{E}(\mathbf{r}, t)$. Łatwo to wykazać np. średniując pole

$$\varepsilon(\mathbf{r}, t) = \sum_{\mathbf{K}} \varepsilon(\mathbf{q} + \mathbf{K}, \omega) e^{i[(\mathbf{q} + \mathbf{K}) \cdot \mathbf{r} - \omega t]}$$

po obszarze o rozmiarach liniowych dużych w porównaniu ze stałą sieci a , lecz małych w porównaniu z q^{-1} .

Ostatecznie więc dochodzimy do wniosku, że wprowadzicie w kryształach makroskopowe źródła zewnętrzne indukują zarówno pola długo, jak krótkofalowe, ale transformaty Fouriera pól makroskopowych $D'(\mathbf{r}, t)$ i $E(\mathbf{r}, t)$ powiązane są ze sobą taką samą zależnością, jak transformaty pól D' i ε w ośrodkach jednorodnych.

$$D'(\mathbf{q}, \omega) = \underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \cdot E(\mathbf{q}, \omega). \quad (16)$$

Wynik taki odpowiada intuicji fizycznej, ponieważ z makroskopowego punktu widzenia kryształy stanowią ośrodki jednorodne.

Tensor $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ nosi nazwę makroskopowego tensora zespolonej przenikalności dielektrycznej kryształu. Ma on podobne własności, jak tensor $\underline{\varepsilon}(\mathbf{k}, \omega)$ dla ośrodka jednorodnego; ma jednak sens fizyczny tylko dla $q \ll \frac{2\pi}{a}$, tzn. w obszarze, w którym transformaty wielkości makroskopowych są różne od zera.

Dla pól skrajnie wolnozmiennych w czasie i przestrzeni makroskopowa elektrodynamika postuluje lokalne związki materiałowe

$$D(\mathbf{r}, t) = \underline{\varepsilon}_0 \cdot E(\mathbf{r}, t), \quad \mathbf{j}^{\text{sw}}(\mathbf{r}, t) = \underline{\sigma}_0 E(\mathbf{r}, t).$$

$\underline{\varepsilon}_0$ i $\underline{\sigma}_0$ są to stałe, rzeczywiste tensory przenikalności dielektrycznej i przewodnictwa omowego ośrodka. Ze związków tych wynika równość

$$D'(\mathbf{q}, \omega) = \left(\underline{\varepsilon}_0 + \frac{4\pi i}{\omega} \underline{\sigma}_0 \right) E(\mathbf{q}, \omega). \quad (17)$$

Związek (16) jest uogólnieniem (17) na obszar wszystkich częstotliwości i wektorów falowych, dla których można posługiwać się pojęciem pól makroskopowych. Zależności tensora $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ od \mathbf{q} i ω noszą odpowiednio nazwy przestrzennej i czasowej dyspersji przenikalności dielektrycznej.

Własności tensora $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$

Pole E można zawsze rozłożyć na dwie składowe E_{\parallel} i E_{\perp} , określone równościami

$$\text{rot} E_{\parallel} = 0 \quad \text{czyli} \quad \mathbf{q} \times E_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) = 0,$$

$$\text{div} E_{\perp} = 0 \quad \text{czyli} \quad \mathbf{q} \cdot E_{\perp} = 0.$$

Pole E_{\parallel} jest superpozycją fal podłużnych i nosi nazwę podłużnego; pole E_{\perp} jest superpozycją fal poprzecznych i nosi nazwę poprzecznego. Oznaczając przez s wektor jednostkowy w kierunku wektora \mathbf{q} mamy

$$E_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) = s[s \cdot E(\mathbf{q}, \omega)] = s \otimes s \cdot E(\mathbf{q}, \omega),$$

$$E_{\perp}(\mathbf{q}, \omega) = [1 - s \otimes s] \cdot E(\mathbf{q}, \omega),$$

(symbolem $a \otimes b$ oznaczamy tensor, którego elementami są iloczyny współ-

rzędnych wektorów \mathbf{a} i \mathbf{b}). Podobnego rozkładu można dokonać dla pola \mathbf{D}' i przedstawić (17) w postaci

$$\mathbf{D}'_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) = \underline{\underline{\varepsilon}}^{LL}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) + \underline{\underline{\varepsilon}}^{LT}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{q}, \omega), \quad (18)$$

$$\mathbf{D}'_{\perp}(\mathbf{q}, \omega) = \underline{\underline{\varepsilon}}^{TL}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{q}, \omega) + \underline{\underline{\varepsilon}}^{TT}(\mathbf{q}, \omega) \mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{q}, \omega).$$

Szczególnie prostą strukturę ma tensor $\underline{\underline{\varepsilon}}^{LL}(\mathbf{q}, \omega)$; można go przedstawić w postaci iloczynu tensora $\mathbf{s} \otimes \mathbf{s}$ oraz skalarnej funkcji:

$$\underline{\underline{\varepsilon}}^{LL}(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{s} \otimes \mathbf{s} [\mathbf{s} \cdot \underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{s}] = \mathbf{s} \otimes \mathbf{s} \varepsilon(\mathbf{q}, \omega).$$

Funkcja $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ nosi nazwę makroskopowej podłużnej funkcji dielektrycznej kryształu. Jej graniczna wartość dla $\omega = 0$, $\varepsilon(\mathbf{q}, 0) \equiv \varepsilon(\mathbf{q})$, zwana jest statyczną funkcją dielektryczną.

W obecności statycznych zaburzeń ($\omega = 0$) pole \mathbf{E} jest polem bezrotacyjnym: $\mathbf{E} = \mathbf{E}_{\parallel}$. Można je więc przedstawić w postaci gradientu skalarnego potencjału makroskopowego $V(\mathbf{r})$:

$$\mathbf{E}(\mathbf{q}, 0) = \mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{q}, 0) = -i\mathbf{q}V(\mathbf{q}, 0).$$

Podłużna składowa pola \mathbf{D}' spełnia równanie

$$\operatorname{div} \mathbf{D}'_{\parallel} = 4\pi \rho^{\text{zew}} = \operatorname{div} \mathbf{E}^{\text{zew}}.$$

W ośrodku nieskończonym pole \mathbf{D}'_{\parallel} możemy utożsamić z polem zewnętrznym $\mathbf{E}_{\parallel}^{\text{zew}}$, tzn. polem, jakie wytwarzałby w próżni ładunek o gęstości $\rho^{\text{zew}}(\mathbf{r})$. Oznaczając przez $V^{\text{zew}}(\mathbf{r})$ potencjał pola $\mathbf{E}_{\parallel}^{\text{zew}}$ mamy

$$\mathbf{D}'_{\parallel}(\mathbf{q}, 0) = \underline{\underline{\varepsilon}}^{LL}(\mathbf{q}, 0) \mathbf{E}_{\parallel}(\mathbf{q}, 0) = -i\mathbf{q}V^{\text{zew}}(\mathbf{q}, 0).$$

Otrzymujemy stąd

$$\varepsilon(\mathbf{q}, 0) V(\mathbf{q}, 0) = V^{\text{zew}}(\mathbf{q}, 0),$$

czyli

$$V(\mathbf{q}, 0) = \frac{V^{\text{zew}}(\mathbf{q}, 0)}{\varepsilon(\mathbf{q}, 0)}.$$

Statyczna funkcja dielektryczna określa zatem ekranowanie statycznych zewnętrznych potencjałów skalarnych.

Podstawiając (16) do (6) otrzymujemy równanie wektorowe

$$\frac{\omega^2}{c^2} \underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{q}, \omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega) - q^2 \mathbf{E}_{\perp}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi\omega}{c^2} \mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega), \quad (19)$$

czyli układ trzech równań liniowych

$$\left(\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) - q^2 \delta_{ij} + q_i q_j \right) E_j(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{4\pi\omega}{c^2} j_i^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega) \quad (i = 1, 2, 3)$$

z których można wyznaczyć $\mathbf{E}(\mathbf{q}, \omega)$ jako funkcję $\mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega)$. Może się jednak zdarzyć, że dla pewnych wektorów falowych \mathbf{q}_0 i pewnych częstości $\omega = \omega_0(\mathbf{q}_0)$ wyznacznik charakterystyczny tego układu jest równy zeru

$$\det \left| \frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon_{ij}(\mathbf{q}, \omega) - q^2 \delta_{ij} + q_i q_j \right| = 0. \quad (20)$$

Wówczas dla $\mathbf{q} = \mathbf{q}_0$, $\omega \rightarrow \omega_0$ pole $\mathbf{E}(\mathbf{q}_0, \omega)$, indukowane prądem $\mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{q}_0, \omega)$, dąży do nieskończoności. Oznacza to, że układ (19) może być spełniony przy skończonym $\mathbf{E}(\mathbf{q}_0, \omega_0)$ tylko wtedy, gdy $\mathbf{j}^{\text{zew}}(\mathbf{q}_0, \omega_0) = 0$. Warunek (20) wyznacza więc prawo dyspersji $\omega_0 = \omega_0(\mathbf{q}_0)$ harmonicznych pól swobodnych w ośrodku. Takie harmoniczne pola swobodne są w istocie skomplikowanymi wzbudzeniami układu, w których pole elektromagnetyczne sprzężone jest z drganiami ładunków ośrodka. Warto zauważyć, że dla wszystkich pól swobodnych pole \mathbf{D}' jest czysto poprzeczne ($\text{div } \mathbf{D}' = 0$).

Szczególnym przypadkiem wzbudzeń są tzw. wzbudzenia podłużne, dla których $\mathbf{E}_\perp(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{D}'_\perp(\mathbf{q}, \omega) = 0$. Mogą one rozchodzić się jedynie w takich kierunkach, w których mogą zniknąć jednocześnie tensory $\underline{\varepsilon}^{\text{TL}}(\mathbf{q}, \omega)$ i $\underline{\varepsilon}^{\text{LL}}(\mathbf{q}, \omega)$. Warunek taki zwykle może być spełniony tylko dla kilku kierunków wysokiej symetrii kryształu. Natomiast w izotropowych ośrodkach jednorodnych tensory $\underline{\varepsilon}^{\text{TL}}$ i $\underline{\varepsilon}^{\text{LT}}$ są tożsamościowo równe zeru, a więc prawo dyspersji wzbudzeń podłużnych wyznaczone jest przez jeden warunek $\underline{\varepsilon}^{\text{LL}}(\mathbf{q}, \omega) = 0$, czyli $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0$. Przykładem wzbudzeń podłużnych w ośrodkach jednorodnych są plazmony.

W kryształach kubicznych tensory $\underline{\varepsilon}^{\text{TL}}$ i $\underline{\varepsilon}^{\text{LT}}$ znikają dla $\mathbf{q} \rightarrow 0$. Jeśli więc $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega) = 0$ i $q \approx 0$, to warunek $\mathbf{E}_\perp(\mathbf{q}, \omega) = \mathbf{D}'_\perp(\mathbf{q}, \omega) = 0$ jest w przybliżeniu spełniony. W dielektrykach zachodzi to np. dla długofalowych podłużnych fononów optycznych, a w ośrodkach ze swobodnymi nośnikami dla tzw. modów sprzężonych plazmowo-fononowych.

Także wzbudzenia czysto poprzeczne ($\mathbf{E}_\parallel(\mathbf{q}, \omega) = 0$, $\mathbf{E}_\perp(\mathbf{q}, \omega) \neq 0$) mogą się na ogół rozchodzić tylko w wyróżnionych kierunkach. Ogólne warunki, które muszą być przy tym spełnione, wynikają z (18) i (19). Ze szczególnie prostą sytuacją mamy do czynienia w izotropowych ośrodkach jednorodnych i kryształach kubicznych. Dla $q \approx 0$ cały tensor $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ redukuje się wówczas do skalaru $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) \approx \underline{1}\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$. Dla bardzo małych wektorów \mathbf{q} i $\omega \neq 0$ można przyjąć, że funkcja $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ równa jest swojej wartości granicznej $\varepsilon(0, \omega) \equiv \varepsilon(\omega)$, zwanej dynamiczną funkcją dielektryczną. Przybliżenie takie jest zwykle stosowane przy opisie optycznych własności dielektryków i półprzewodników. Warunek dyspersji wzbudzeń poprzecznych przybiera wtedy izotropową postać

$$\frac{\omega^2}{c^2} \varepsilon(0, \omega) - q^2 = 0, \quad q \approx 0. \quad (21)$$

Wzbudzenia spełniające ten warunek są to poprzeczne płaskie fale elektromagnetyczne, sprzężone z poprzecznymi drganiami ładunku w ośrodku (np. z poprzecznymi fononami optycznymi).

Warunek (20) może w ogóle nie mieć rozwiązań przy rzeczywistych wartościach ω . Tensor $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ można jednak (podobnie jak tensor $\underline{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)$) zdefiniować dla zespolonych wartości ω . Rozwiązania (20) odpowiadające zespolonym ω opisują wzbudzenia tłumione w czasie. Podobnie można nadać sens fizyczny rozwiązaniom (20), odpowiadającym rzeczywistym wartościom ω , ale zespolonym wartościom \mathbf{q} (patrz [2]).

Podłużna funkcja dielektryczna w przybliżeniu pola samouzgodnionego

Podstawową metodą wyznaczania tensora $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ z rozważań mikroskopowych jest metoda pola samouzgodnionego (SCF). Omówimy tu sposób wyznaczenia tą metodą podłużnej funkcji dielektrycznej najprostszego ośrodka modelowego — gazu elektronowego. Wykorzystując wynikający z symetrii układu fakt znikania tensorów $\underline{\varepsilon}^{TL}$, $\underline{\varepsilon}^{LT}$ można wykazać, że podłużna funkcja dielektryczna spełnia związek

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} = 1 + \frac{\varrho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)}{\varrho^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega)}. \quad (22)$$

Wyznaczenie $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ wymaga więc obliczenia w przybliżeniu liniowym gęstości $\varrho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ w obecności zewnętrznej gęstości $\varrho^{\text{zew}}(\mathbf{r}, t)$. Aby uniknąć stosowania metod kwantowej mechaniki statystycznej założymy, że mamy do czynienia z układem izolowanym, który przed włączeniem zaburzenia znajdował się w stanie podstawowym, opisanym funkcją falową $\Psi_0(\mathbf{R}, t)$, gdzie \mathbf{R} symbolizuje zbiór wektorów położenia wszystkich elektronów. Konsekwencją tego założenia jest zmiana asymptotycznego zachowania tensora $\underline{\sigma}(\mathbf{r}, \mathbf{r}', t-t')$ (7), prowadząca do występowania osobliwości tensora $\underline{\sigma}(\mathbf{q}, \omega)$ (a więc i $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$ dla rzeczywistych wartości ω).

Oznaczmy niezaburzony hamiltonian układu N elektronów przez $\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{\text{int}}$. H_0 oznacza hamiltonian swobodnych elektronów, a \hat{H}_{int} — hamiltonian oddziaływania między elektronami. Energie E_n i funkcje falowe Ψ_n stanów stacjonarnych układu określa równanie

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n.$$

Hamiltonian zaburzenia związany z gęstością oznaczmy przez $\hat{H}_1(\varrho^{\text{zew}})$

$$\hat{H}_1(\varrho^{\text{zew}}) = \int d^3r \int d^3r' \frac{\hat{\varrho}(\mathbf{r}) \cdot \varrho^{\text{zew}}(\mathbf{r}, t)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (23)$$

W rachunku zaburzeń zależnym od czasu przyjmuje się zwykle, że zaburzenie włączane jest w sposób adiabatyczny. Gęstość ϱ^{ind} dana jest wtedy wyrażeniem

$$\varrho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t) = \langle \Psi | \hat{\varrho}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle - \langle \Psi_0 | \hat{\varrho}(\mathbf{r}) | \Psi_0 \rangle,$$

gdzie Ψ jest rozwiązaniem zależnym od czasu równania Schrödingera z hamiltonianem $\hat{H} + \hat{H}_1(\varrho^{\text{zew}})$ i spełnia dla $t \rightarrow -\infty$ warunek $\Psi(\mathbf{R}, t) \rightarrow \Psi_0(\mathbf{R}, t)$. Wyzna-

czając Ψ w pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń, obliczając $\varrho^{\text{ind}}(\mathbf{r}, t)$ i korzystając z (22) otrzymuje się ściśle wyrażenie [3]

$$\frac{1}{\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)} = 1 - \alpha(\mathbf{q}, \omega), \quad (24)$$

gdzie

$$\alpha(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{4\pi}{Vq^2} \sum_{n \neq 0} \left[\frac{|\langle \Psi_n | \hat{\varrho}(\mathbf{q}) | \Psi_0 \rangle|^2}{E_n - E_0 + \hbar\omega + i\lambda} + \frac{|\langle \Psi_n | \hat{\varrho}(-\mathbf{q}) | \Psi_0 \rangle|^2}{E_n - E_0 - \hbar\omega - i\lambda} \right]$$

V jest objętością układu, $\lambda > 0$ — parametrem adiabaticznego włączania, a $\hat{\varrho}(\mathbf{q})$ — transformata Fouriera operatora $\hat{\varrho}(\mathbf{r})$. Wyrażenie to jest wprawdzie ściśle, ale nie znamy występujących w nim energii własnych E_n i funkcji własnych Ψ_n hamiltonianu \hat{H} . Znamy tylko widmo \hat{E}_n i funkcje własne $\tilde{\Psi}_n$ układu nieoddziałujących elektronów: $\hat{H}_0 \tilde{\Psi}_n = \hat{E}_n \tilde{\Psi}_n$.

Funkcję $\alpha(\mathbf{q}, \omega)$, w której zamiast E_n i Ψ_n występują \tilde{E}_n i $\tilde{\Psi}_n$ (przybliżenie Hartree), oznaczymy przez $\tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega)$; dana jest ona wzorem

$$\tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega) = \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_k \frac{f_0(\varepsilon_{k+q}) - f_0(\varepsilon_k)}{\varepsilon_{k+q} - \varepsilon_k + \hbar\omega + i\lambda}, \quad (25)$$

gdzie $\varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$, a $f_0(\varepsilon_k)$ jest funkcją obsadzenia w stanie podstawowym, równą 1 poniżej poziomu Fermiego i 0 powyżej tego poziomu.

Funkcja dielektryczna w przybliżeniu Hartree $\tilde{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega) = [1 - \tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega)]^{-1}$ prowadzi do błędnych fizycznie rezultatów; np. obliczony za jej pomocą ładunek ekranujący punktową domieszkę dodatnią okazuje się nieskończony. Trzeba więc uwzględniać oddziaływanie kulombowskie między elektronami. Oddziaływania tego nie można opisać w żadnym skończonym rzędzie rachunku zaburzeń, ponieważ otrzymuje się wyrażenia rozbieżne. Istnieje jednak kilka przybliżonych metod wyliczenia $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$ z uwzględnieniem oddziaływania, m. in. 1) sumowanie nieskończonego szeregu rozbieżnych członów rachunku zaburzeń [4], tzw. diagramów polaryzacyjnych; 2) przybliżenie chaotycznych faz (RPA), polegające na przybliżonym rozwiązaniu równań ruchu dla operatora $\tilde{S}(t)$, zdefiniowanego związkami $\Psi = e^{i\tilde{S}} \Psi_0$ [5]; 3) metoda pola samouzgodnionego (SCF). Te trzy metody prowadzą do identycznego wzoru końcowego na funkcję dielektryczną gazu elektronowego i można wykazać [6], że są one sobie równoważne nie tylko pod tym względem. Metoda SCF jest najprostsza rachunkowo i dzięki temu jest stosowana przy wyliczaniu funkcji dielektrycznej tensora dielektrycznego układów bardziej skomplikowanych.

W metodzie SCF przyjmuje się, że w nieobecności zaburzenia energie i funkcje falowe układu elektronów równe są \tilde{E}_n i $\tilde{\Psi}_n$, są więc takie, jak w przybliżeniu Hartree. Oddziaływanie kulombowskie między elektronami uwzględnia się przez modyfikację hamiltonianu zaburzenia. Używa się mianowicie hamiltono-

nianu zaburzenia $H_1(\varrho^t)$ o postaci (23), ale zależnego nie od ϱ^{zew} , lecz od całkowitej gęstości ładunku, jaka ustala się w układzie: $\varrho^t = \varrho^{\text{ind}} + \varrho^{\text{zew}}$. Zamiast zatem opisywać reakcję układu oddziałujących elektronów na pole zewnętrzne, w metodzie SCF opisuje się reakcję nieoddziałujących elektronów na rzeczywiste pole panujące w układzie. Pole to zależy od gęstości ϱ^{ind} , którą samo indukuje; stąd jego nazwa — pole samouzgodnione. Procedura rachunkowa w metodzie SCF przebiega według tego samego schematu, który prowadził do wzoru (24) w przybliżeniu Hartree; tym razem jednak zamiast

$$\varrho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega) \varrho^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega),$$

mamy

$$\varrho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = -\tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega) [\varrho^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega) + \varrho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega)],$$

a zatem

$$\varrho^{\text{ind}}(\mathbf{q}, \omega) = \frac{-\tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega)}{1 + \tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega)} \varrho^{\text{zew}}(\mathbf{q}, \omega)$$

$$\varepsilon_{\text{SCF}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \tilde{\alpha}(\mathbf{q}, \omega).$$

Funkcja ε_{SCF} w granicy $\mathbf{q} \approx 0$, $\omega = 0$ przechodzi w funkcję Thomasa-Fermiego, a dla $\mathbf{q} \rightarrow 0$, $\omega \neq 0$ przyjmuje postać zgodną z klasyczną teorią Drudego. $\varepsilon_{\text{SCF}}(\mathbf{q}, \omega)$ daje zatem prawidłowy fizycznie opis dla takich częstości i wektorów falowych, dla których funkcję dielektryczną gazu elektronowego można wyliczyć na podstawie uzasadnionych fizycznie elementarnych rozważań modelowych. Także zachowanie asymptotyczne funkcji ε_{SCF} dla dużych \mathbf{q} i ω pozostaje w zgodzie z intuicją fizyczną: $\varepsilon_{\text{SCF}}(\mathbf{q}, \omega) \rightarrow 1$ dla $\mathbf{q} \rightarrow \infty$ oraz dla $\omega \rightarrow \infty$.

W zastosowaniu do kryształów metoda SCF pozwala wyznaczyć zarówno podłużną funkcję dielektryczną $\varepsilon(\mathbf{q}, \omega)$, jak i cały tensor dielektryczny $\underline{\varepsilon}(\mathbf{q}, \omega)$. Podłużna funkcja dielektryczna ma np. postać [6]:

$$\varepsilon_{\text{SCF}}(\mathbf{q}, \omega) = 1 + \lim_{\lambda \rightarrow 0} \frac{4\pi e^2}{Vq^2} \sum_{l, l', k} \frac{(lk|l'k+\mathbf{q})|^2 [f_0(\varepsilon l'k+\mathbf{q}) - f_0(\varepsilon lk)]}{\varepsilon_{l'k+\mathbf{q}} - \varepsilon_{lk} + \hbar\omega + i\lambda}. \quad (26)$$

Wskaźnik \mathbf{k} ograniczony jest tu do pierwszej strefy Brillouina, wskaźniki l i l' numerują pasma energetyczne; ε_{lk} jest energią elektronu Blocha w n -tym pasmie, a symbol $(lk|l'k+\mathbf{q})$ oznacza całkę po komórce elementarnej z iloczynu periodycznych części funkcji Blocha — $u_{lk}^* u_{l'k+\mathbf{q}}$.

Wzór ten jest powszechnie stosowany zarówno do opisu ekranowania statycznych potencjałów w kryształach, jak do opisu optycznych własności kryształów. Tym niemniej można mieć pewne wątpliwości co do tego, w jakiej relacji pozostaje opisana nim wielkość do zdefiniowanego w poprzednich paragrafach makroskopowego tensora dielektrycznego i makroskopowej podłużnej funkcji dielektrycznej. Mianowicie wzór (26), podobnie jak tensor dielektryczny w [7], został otrzymany przy zaniedbaniu krótkofalowych składowych pola samouzgodnionego (odpowiadających wektorom $\mathbf{q} + \mathbf{K}$). W pracy [7] zapropono-

wana została skomplikowana metoda uwzględnienia poprawek od tych składowych, nie udało się jej jednak zrealizować dla żadnego rzeczywistego modelu. Z kolei autorzy monografii [1] twierdzą, że w samej metodzie pola samouzgodnionego w zastosowaniu do kryształów zawarte są już implicite poprawki od krótkofalowych składowych pola. Tak czy inaczej, funkcja (26) ma prawidłowe zachowanie asymptotyczne tak dla małych, jak i dużych q i ω . Wydaje się też, że nawet gdyby istotnie należało uwzględnić poprawki od składowych krótkofalowych, nie powinny one prowadzić do zmian jakościowych. Wzory (24) i (26) można uogólnić dla układów w temperaturach $F \neq 0$. Jedyna zmiana polega na zastąpieniu skokowej funkcji $f_0(\varepsilon_k)$ przez funkcję Fermiego-Diraca.

Metodę SCF można łatwo zastosować do obliczania tensora dielektrycznego dla kryształów, w których bezpośredni wkład do prądu \mathbf{j}^{ind} mogą wносить nie tylko elektrony, lecz i drgania sieci. Oba podukłady — elektronowy i sieciowy — oddziałują ze sobą elektrostatycznie. Mimo to można wykazać, że w przybliżeniu SCF tensor $\underline{\underline{\varepsilon}}(\mathbf{q}, \omega) - \underline{\underline{1}}$ jest wielkością addytywną, tzn. że jest sumą odpowiednich wyrażeń — elektronowego i sieciowego — wyliczonych dla każdego podukładu z oddzielną.

Literatura

Artykuł ten stanowi wprowadzenie teoretyczne do artykułów W. Szymańskiej i M. Grynerga, zawartych w tym samym numerze czasopisma. Poniższy spis literatury nie daje pełnej bibliografii zagadnienia, lecz stanowi zestawienie źródeł, z których korzystał autor przygotowując artykuł.

- [1] V. M. Agranovič, V. L. Ginzburg, *Kristallogoptika s učetom prostranstvennoj dispersii i teorija eksitonov*, Izd. Nauka, Moskva 1965.
- [2] M. Sufcezyński, *Elektrodynamika*, wyd. II, PWN, Warszawa 1969.
- [3] C. Kittel, *Quantum Theory of Solids*, John Wiley and Sons, Inc., New York 1966.
- [4] D. Pines, *The Many-Body Problem*, W. A. Benjamin, Inc., New York 1961.
- [5] H. Ehrenreich, M. H. Cohen, *Phys. Rev.*, **115**, 786 (1959).
- [6] S. Adler, *Phys. Rev.*, **126**, 413 (1962).

Wanda Szymańska

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Anomalia statycznej funkcji dielektrycznej w półprzewodnikach z odwróconą strukturą i wpływ tej anomalii na ruchliwość elektronów

Anomaly of Static Dielectric Function in Symmetry Induced Zero-Gap Semiconductors and Effect of this Anomaly on Electron Mobility

Abstract: In the paper results concerning the static dielectric function in zero-gap semiconductors were discussed on the base of informations published up to day. The dielectric function of zero-gap semiconductors is essentially different from the dielectric function of semiconductors with real energy gap. In the paper the effect of dielectric anomaly on electron mobility in semiconductors such as HgTe, HgSe and α -Sn was also presented.

Kilka lat temu — w 1968 r. — została opublikowana przez Liu i Brusta praca [1], w której wykazano, że funkcja dielektryczna półprzewodników z odwróconą strukturą różni się w istotny sposób od funkcji dielektrycznej półprzewodnika z dodatnią przerwą energetyczną. Ta nowa i niezwykle interesującą właściwość półprzewodników z zerową przerwą energetyczną stała się w ostatnich latach przedmiotem licznych badań. Przede wszystkim zajęto się wpływem anomalii na ruchliwość elektronów ograniczoną przez rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach. Uzyskano do tej pory wiele bardzo ciekawych wyników, między innymi uwzględniając wpływ anomalii udało się wytłumaczyć bardzo duże ruchliwości elektronów uzyskiwane w niskich temperaturach w półprzewodnikach z zerową przerwą (np. w HgTe zmierzono ruchliwość wynoszącą około 10^6 cm²/Vs w temperaturze ciekłego helu, w próbce o koncentracji elektronów $n = 1,6 \times 10^{15}$ cm⁻³ [2]).

Czytelnika pragnącego zaznajomić się dokładnie z zagadnieniem funkcji dielektrycznej należy odesłać do artykułu Blinowskiego [3]. W ramach niniejszego artykułu przypomniane zostaną tylko podstawowe wiadomości o funkcji dielektrycznej w zakresie potrzebnym do zrozumienia na czym polega anomalia dielektryczna. Zajmować się będziemy jedynie statyczną funkcją dielektryczną,

którą posługujemy się w obliczeniach dotyczących rozpraszania na zjonizowanych domieszkach.

Wyobraźmy sobie, że mamy pewien określony układ ładunków, który wytworzyłby w próżni pewien potencjał. Potencjał ten będziemy nazywać potencjałem zewnętrznym i oznaczymy przez $V(\vec{r})$. Może to być np. potencjał kulombowski zjonizowanego atomu: $V(r) = e/r$. Teraz pytamy — jaki potencjał wytworzy ten sam układ ładunków umieszczony w kryształ? Dla przykładu danego powyżej będzie to pytanie — jaki jest potencjał zjonizowanego donoru? Otóż jeżeli potencjał zewnętrzny przedstawimy przy pomocy całki Fouriera:

$$V(\vec{r}) = \int V(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d_3q \quad (1)$$

to potencjał $U(\vec{r})$ możemy wyrazić jako:

$$U(\vec{r}) = \int U(\vec{q}) e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} d_3q, \quad \text{gdzie} \quad U(\vec{q}) = V(\vec{q})/\varepsilon(\vec{q}). \quad (2)$$

Wielkość $\varepsilon(\vec{q})$ nazywamy funkcją dielektryczną. Widać od razu, że zależność ε od q jest równoważna temu, że poszczególne składowe harmoniczne, na które rozłożyliśmy potencjał zewnętrzny przedstawiając go w postaci całki Fouriera, są niejednakowo zmienione. Inaczej mówiąc potencjał układu ładunków w kryształ ma inny kształt niż potencjał tego samego układu ładunków w próżni.

Często do rozwiązania określonego problemu wystarcza znajomość zależności ε od q dla pewnego określonego przedziału q . Może się zdarzyć, że w tym przedziale q funkcja dielektryczna jest praktycznie niezależna od q . W takim przypadku naturalne jest używanie terminu „stała dielektryczna”.

Ogólne wyrażenie na funkcję dielektryczną uzyskane przy pomocy przybliżenia chaotycznych faz (Random Phase Approximation) przedstawia się następująco:

$$\varepsilon(\vec{q}) = 1 - \frac{4\pi e^2}{q^2} \sum_{n,n',k} |\langle \vec{k}, n | e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} | \vec{k} + \vec{q}, n' \rangle|^2 \frac{N_{\vec{k}+\vec{q},n'} - N_{\vec{k},n}}{E_{\vec{k}+\vec{q},n'} - E_{\vec{k},n}}, \quad (3)$$

wskaźniki n i n' oznaczają sumowanie po wszystkich pasmach, a wskaźnik \vec{k} — sumowanie po wektorach falowych elektronów. W elemencie macierzowym występują blochowskie funkcje falowe elektronu o wektorze falowym \vec{k} w n -tym pasmie. $E_{\vec{k},n}$ oznacza energię elektronu w stanie opisanym wskaźnikami \vec{k} , n ; $N_{\vec{k},n}$ — funkcję obsadzenia dla tego stanu. Oczywiście, wyrażenie (3) daje elektronową funkcję dielektryczną. Aby dostać całkowitą funkcję dielektryczną, należałoby dodać do funkcji elektronowej przyczynek sieciowy pochodzący od polaryzacji jonów sieci kryształu. Ponieważ zajmujemy się jedynie funkcją dielektryczną statyczną (zaburzenie niezależne od czasu), przyczynek ten można uznać za stały.

Jak widać z (3), funkcja dielektryczna daje się zapisać w postaci sumy wyrazów z których każdy przedstawia oddziaływanie między dwoma stanami. Wyrazy te można dowolnie grupować: dla półprzewodników z dodatnią przerwą

energetyczną wygodnie jest przedstawić funkcję dielektryczną jako sumę dwóch członów:

$$\varepsilon(q) = \varepsilon(q)_{\text{inter}} + \varepsilon(q)_{\text{intra}}, \quad (4)$$

gdzie pierwszy człon jest przyczynkiem od wszystkich oddziaływań międzypasmowych, a drugi opisuje oddziaływania wewnątrzpasmowe.

Pokazano, że w półprzewodniku z dodatnią przerwą energetyczną funkcja dielektryczna międzypasmowa $\varepsilon(q)_{\text{inter}}$ w granicy $q \rightarrow 0$ dąży do stałej, którą będziemy oznaczać przez ε_0 . Człon wewnątrzpasmowy pojawia się wtedy, kiedy w materiale istnieją nośniki swobodne i opisuje „ekranowanie” potencjału przez zmianę ich przestrzennego rozkładu pod wpływem pól zewnętrznych. Człon ten w przybliżeniu Thomasa-Fermiego dla małych q zachowuje się jak L^2/q^2 , gdzie L zależy od parametrów charakteryzujących półprzewodnik (m. in. od średniej koncentracji swobodnych nośników). Tak więc funkcję dielektryczną w granicy małych q dla półprzewodnika z dodatnią przerwą energetyczną możemy zapisać w postaci:

$$\varepsilon(q) = \varepsilon_0 + L^2/q^2 = \varepsilon_0(1 + L_{\text{ef}}^2/q^2), \quad \text{gdzie } L_{\text{ef}}^2 = L^2/\varepsilon_0. \quad (5)$$

Mając daną funkcję dielektryczną $\varepsilon(q)$ i transformatę fourierowską potencjału kulombowskiego możemy z (2) znaleźć transformatę fourierowską potencjału zjonizowanej domieszki w półprzewodniku:

$$U(q) = \frac{4\pi e}{q^2} \frac{1}{\varepsilon_0(1 + L_{\text{ef}}^2/q^2)} = \frac{4\pi e}{\varepsilon_0} \frac{1}{(q^2 + L_{\text{ef}}^2)}. \quad (6)$$

Jest to transformata potencjału Brooksa-Herringa:

$$U(r) = \frac{e}{\varepsilon_0 r} \exp(-L_{\text{ef}} r). \quad (7)$$

W rachunkach dotyczących rozpraszania elektronów na zjonizowanych domieszkach w półprzewodnikach z dodatnią przerwą, ten właśnie potencjał traktujemy jako zaburzenie, pod wpływem którego elektron zmienia swój stan.

Jak to już było zaznaczone, wyrażenie (5) słuszne jest dla granicznego przypadku małych q . W związku z tym możemy uważać, że mamy dość dobrze określoną wolnozmienną część potencjału zjonizowanej domieszki, znacznie zaś gorzej część szybkozmienną. Jest to niezłe przybliżenie, jeżeli zajmujemy się ruchliwością elektronów, bo wtedy interesuje nas przede wszystkim długozasięgowa, wolnozmienna część tego potencjału.

Zagadnieniem funkcji dielektrycznej półprzewodników z odwróconą strukturą zajęli się po raz pierwszy Liu i Brust w pracach [1] i [4]. Należy zdać sobie dobrze sprawę na czym polega istotna różnica między omawianym do tej pory przypadkiem półprzewodnika z dodatnią przerwą energetyczną, a przypadkiem półprzewodnika z odwróconą strukturą. W półprzewodniku z odwróconą strukturą, tak jak i w zwykłym półprzewodniku, będzie występował w funkcji

dielektrycznej $\varepsilon(q)_{\text{inter}}$ (w granicy małych q) stały człon ε_0 pochodzący od wszystkich dalszych oddziaływań międzypasmowych. Należy jednak wydzielić i oddzielnie rozpatrzyć człon ε_{cv} pochodzący od oddziaływania między pasmem przewodnictwa i pasmem walencyjnym zdegenerowanymi w $k=0$. Międzypasmową część funkcji dielektrycznej półprzewodnika z zerową przerwą zapiszemy więc w postaci:

$$\varepsilon(q)_{\text{inter}} = \varepsilon_0 + \varepsilon_{cv}. \quad (8)$$

Należy zwrócić uwagę, że sens stałej ε_0 w tym wzorze jest nieco inny niż w wyrażeniu (5).

Rachunki Liu i Brusta zostały przeprowadzone dla samoistnej szarej cyny w temperaturze zera bezwzględnego, a więc dla sytuacji, kiedy $\varepsilon(q)_{\text{intra}} = 0$ i $\varepsilon(q) = \varepsilon(q)_{\text{inter}}$. Do obliczenia ε_{cv} skorzystano z wyrażenia (3) na funkcję dielektryczną, uzyskanego z przybliżenia chaotycznych faz. Przyjęto ponadto, że pasmo przewodnictwa i walencyjne są sferyczne i paraboliczne. Element macierzowy obliczono dla funkcji falowych stanów bliskich $k=0$. Odpowiednie funkcje falowe znaleziono przy pomocy metody *kp*. Na element macierzowy uzyskano następujące wyrażenie:

$$|\langle \vec{k}, v | e^{-i\vec{a}\vec{r}} | \vec{k} + \vec{q}, c \rangle|^2 = \frac{3}{4} \frac{(\vec{k} \times \vec{q})^2}{k^2(\vec{k} + \vec{q})^2}.$$

Sumowanie po k występujące w (3) zastąpiono całkowaniem po obszarze strefy Brillouina. W granicy $q \rightarrow 0$ otrzymano następujące wyrażenie:

$$\varepsilon_{cv} = \varepsilon_1 + \frac{\lambda_1}{q}, \quad (9)$$

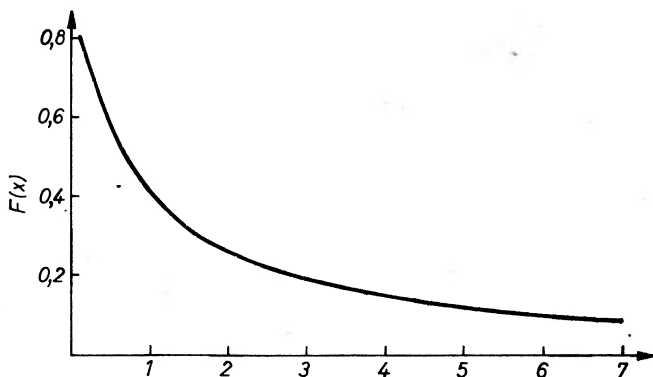
gdzie ε_1 i λ_1 są stałymi, zależnymi od mas elektronów i dziur, średniego promienia strefy Brillouina i stałych uniwersalnych. Funkcję dielektryczną samoistnej szarej cyny w temperaturze zera bezwzględnego dla $q=0$ możemy więc przedstawić w postaci:

$$\varepsilon_{\text{inter}}(q) = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 + \frac{\lambda_1}{q} = \varepsilon'_0 \left(1 + \frac{\lambda}{q} \right), \quad (10)$$

gdzie $\varepsilon'_0 = \varepsilon_0 + \varepsilon_1$ jest członem niezależnym od q , pochodzącym zarówno od dalszych oddziaływań międzypasmowych, jak i od oddziaływania pasmo przewodnictwa – pasmo walencyjne. Tak więc w funkcji dielektrycznej półprzewodnika z odwróconą strukturą pojawia się człon zależny od q , mający osobliwość dla $q \rightarrow 0$. Człon ten nie występuje w przypadku półprzewodnika z dodatnią przerwą energetyczną. Korzystając z (2) można teraz odpowiedzieć na pytanie, jaki kształt ma potencjał zjonizowanej domieszki w szarej cynie. Liu i Brust otrzymali następujący wynik:

$$U(r) = \frac{e}{\varepsilon'_0 r} F(\lambda r), \quad (11)$$

gdzie $F(\lambda r)$ jest wolnozmienną funkcją (rys. 1). W szarej cynie funkcja $F(\lambda r)$ powoduje zmniejszenie potencjału kulombowskiego w przybliżeniu dwukrotnie w odległości 150 Å od domieszki. Można również pokazać, że w granicy $r \rightarrow \infty$ $U(r)$ zmienia się jak $1/r^2$.



Rys. 1. Wykres funkcji $F(x)$ występującej w wyrażeniu na potencjał zjonizowanej domieszki w szarej cynie [4]

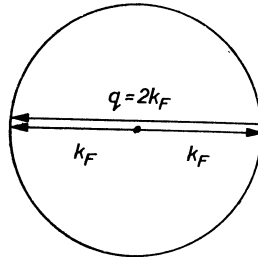
Wyniki przedstawione do tej pory są oczywiście zupełnie nieużyteczne przy obliczaniu ruchliwości elektronów, ponieważ odnoszą się do przypadku, kiedy w półprzewodniku nie ma swobodnych nośników. Rachunki dla półprzewodnika z odwróconą strukturą domieszkowanego na typ n przeprowadzili Liu i Tosatti [5]. Podstawowe założenia przyjęte do obliczeń były identyczne jak u Liu i Brusty. Przyjęto $T = 0^\circ\text{K}$, czyli funkcję obsadzenia równą 1 dla stanów poniżej poziomu Fermiego leżącego w pasmie przewodnictwa i funkcję obsadzenia równą zero dla stanów leżących powyżej. Ostateczne wyrażenie uzyskane na ϵ_{cv} przez Liu i Tosattiego jest ogromnie skomplikowane. Należy jednak pamiętać, że w rachunkach dotyczących ruchliwości w półprzewodnikach z silną degeneracją interesuje nas ograniczony przedział q , a mianowicie w przybliżeniu $0 \leq q \leq 2k_F$, gdzie k_F jest wektorem falowym elektronu na powierzchni Fermiego. Można to łatwo zauważyć rozpatrując stany elektronu na powierzchni Fermiego (rozpraszanie elektronów na zjonizowanych domieszkach jest oczywiście rozpraszaniem elastycznym, czyli bez zmiany energii). Widać więc od razu, że maksymalna zmiana wektora falowego elektronu może wynieść $2k_F$ (rys. 2). W przedziale zaś $0 \leq q \leq 2k_F$ wyniki Liu i Tosattiego dają się z dobrym przybliżeniem zapisać jako:

$$\epsilon_{cv} = \frac{8e^2 m_e^*}{\pi \hbar^2 k_F} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{q^2}{k_F^2} \right). \quad (12)$$

Końcowe wyrażenie na ϵ_{cv} dla tego przedziału q można więc przedstawić jako sumę dwóch wyrazów, z których pierwszy nie zależy od q , ale zależy od wektora

falowego elektronu na powierzchni Fermiego, czyli od koncentracji elektronów, drugi zaś jest funkcją k_F i q/k_F .

Żeby zorientować się jak silna jest zależność międzypasmowej funkcji dielektrycznej od koncentracji, można przytoczyć wyniki obliczeń Liu i Tosattiego podane w [5]. W szarej cynie wartość całkowitej międzypasmowej funkcji dielektrycznej dla $q = 0$, $\varepsilon(0)_{\text{inter}} = \varepsilon_0 + \varepsilon_{\text{cv}}(0)$ wynosi: $\varepsilon(0)_{\text{inter}} = 28$ dla



Rys. 2

$n = 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, $\varepsilon(0)_{\text{inter}} = 105$ dla $n = 10^{14} \text{ cm}^{-3}$. Stały, niezależny od koncentracji elektronów przyczynik ε_0 od dalszych oddziaływań międzypasmowych wynosi około 24. Oczywiście jest, że tak silna zależność funkcji dielektrycznej od koncentracji elektronów musi mieć wielki wpływ na przebiegi ruchliwości w funkcji koncentracji i że ruchliwości nośników dla małych koncentracji będą znacznie większe niż te, które uzyskiwano w obliczeniach teoretycznych nie uwzględniających tego efektu.

Mamy już teraz wszystkie dane do wypisania w pełnej postaci funkcji dielektrycznej dla silnie zdegenerowanego półprzewodnika typu n o odwróconej strukturze:

$$\varepsilon(q) = \varepsilon_0 + \frac{8e^2 m_e^*}{\pi \hbar^2 k_F} \left(1 - \frac{1}{12} \frac{q^2}{k_F^2} \right) + \frac{L^2}{q^2}. \quad (13)$$

Przyjeliśmy przy tym, że ostatni człon opisujący ekranowanie wewnątrzpasmowe ma ten sam kształt co w półprzewodniku z dodatnią przerwą energetyczną. Jest to słuszne z pewnym przybliżeniem, niezłym do obliczeń ruchliwości. Czytelnika pragnącego poznać dokładniej zagadnienie ekranowania wewnątrzpasmowego w prostej i odwróconej strukturze należy odesłać do pracy Broemana [6].

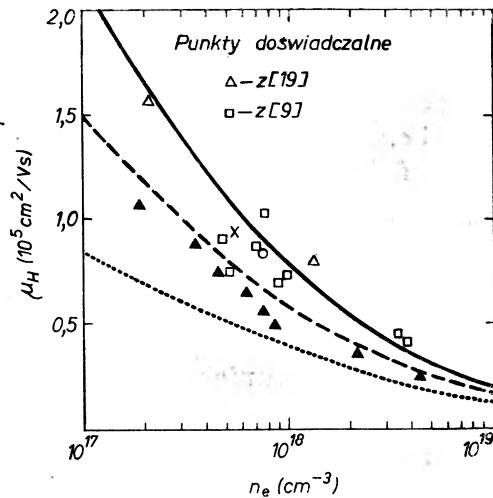
Tak więc pełna elektronowa funkcja dielektryczna półprzewodnika typu n o odwróconej strukturze składa się ze stałego przyczynku ε_0 , (dalsze oddziaływania międzypasmowe), z przyczynku zależącego od koncentracji elektronów (dla silnej degeneracji $k_F = (3\pi^2 n)^{1/3}$), oraz przyczynku zależącego od q . Jak widać, zależność ε od q nie jest tu taka sama jak w półprzewodniku z prostą strukturą. W związku z tym potencjał zjonizowanej domieszki nie jest w odwróconej strukturze potencjałem Brooksa-Herringa. Oczywiście nie należy

przywiązywać za dużej wagi do sformułowań sugerujących, że znany kształt potencjału zjonizowanej domieszki w prostej czy odwróconej strukturze. Cały czas bowiem, jak to było wiele razy zaznaczane, posługujemy się funkcją dielektryczną określoną nieźle tylko dla pewnego przedziału małych q , a zatem potrafimy poprawnie opisać potencjał tylko w dużej odległości od domieszki. Dlatego mówienie o takim czy innym kształcie potencjału domieszki ma raczej znaczenie praktyczne w obliczeniach dotyczących ruchliwości, kiedy zastanawiamy się, jaki potencjał przyjąć jako zaburzenie, pod wpływem którego elektron zmienia swój stan.

Zajmiemy się obecnie wpływem anomalii dielektrycznej na ruchliwość elektronów w półprzewodnikach z odwróconą strukturą. Jak wiadomo, małe masy efektywne elektronów przewodnictwa nie wystarczały do zrozumienia bardzo dużych ruchliwości elektronów, jakie obserwuje się zwłaszcza w niskich temperaturach w półprzewodnikach tego typu i krzywe teoretyczne ruchliwości leżały z reguły poniżej krzywych doświadczalnych. Ogromnym krokiem naprzód było uwzględnienie w rachunkach dotyczących rozprożeń prawidłowego kształtu funkcji Blocha elektronu w pasmie. Jak wiadomo, dla półprzewodnika z dodatnią przerwą energetyczną takiego np. jak InSb, funkcja falowa Blocha elektronu na dnie pasma przewodnictwa jest funkcją typu s (tzn. przy przekształceniach symetrii kryształu zachowuje się jak funkcja s elektronu w atomie wodoru, czyli przechodzi w siebie przy każdej transformacji), dla wyższych energii zaczyna się dodawać do tej funkcji przyczynki od funkcji typu p . Dla struktury odwróconej sytuacja jest odwrotna: na dnie funkcja Blocha jest funkcją typu p , dla wyższych energii pojawia się przyczynki od funkcji typu s . Okazuje się, że jeżeli przy obliczaniu ruchliwości uwzględnić tę różnicę między strukturą prostą i odwróconą, to dla struktury odwróconej dostaje się wyższe ruchliwości niż dla struktury prostej, przy takiej samej zależności $E(k)$. Uwzględnienie tego efektu ogromnie poprawiło zgodność teoretycznie obliczonych ruchliwości z doświadczalnymi [7]. Wreszcie dalszym udoskonaleniem teorii było uwzględnienie wpływu anomalii dielektrycznej na ruchliwość elektronów. Oczywiście, wpływ ten można w najczystszej postaci prześledzić w niskich temperaturach, w których dominującym mechanizmem rozpraszania jest rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach.

HgSe. Jak wiadomo, w HgSe istnieje przekrycie pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa, którego nie ma w szarej cynie. Wszystkie wyniki dotyczące funkcji dielektrycznej dla struktury odwróconej uzyskane zostały dla szarej cyny, dlatego powstaje pytanie czy można je zastosować do HgSe. Wiadomo jednak, że HgSe dostaje się zawsze typu n i o dość dużych koncentracjach elektronów. W pracy Broermana [8], w której podane są dla temperatury helowej przebiegi ruchliwości w funkcji koncentracji dla HgSe, najczystsza próbka ma koncentrację elektronów $n = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Przekrycie pasma walencyjnego i przewodnictwa oceniono na $\sim 10^{-3} \text{ eV}$, co stanowi około 1/50 energii Fermiego w tej najczystszej próbce. Na podstawie tych oszacowań Broerman doszedł do wniosku, że wpływ przekrycia można w HgSe zaniedbać. Do obliczeń ruchli-

wości [8] Broerman przyjął następujące parametry struktury pasmowej [9] $P = 7,2 \times 10^{-8}$ eV cm, $E_0 = 0,22$ eV, $\Delta = 0,45$ eV. Ruchliwość elektronów w funkcji koncentracji dla rozpraszania na pojedynczo zjonizowanych domieszkach, obliczona przez Broermana, przedstawiona jest na rys. 3. Najniższa krzywa przedstawia wyniki rachunków dla funkcji dielektrycznej niezależnej od koncentracji i dla pasma o symetrii Γ_6 . Środkowa krzywa przedstawia wyniki dla funkcji dielektrycznej niezależnej od koncentracji i dla struktury Γ_8 .



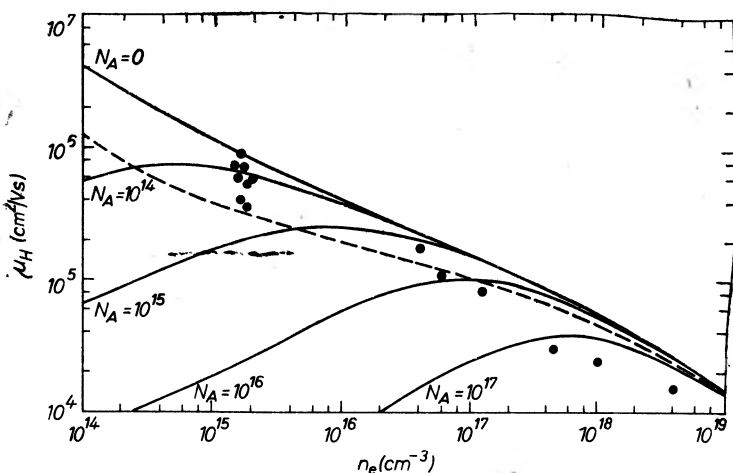
Rys. 3. Zależność ruchliwości elektronów od koncentracji elektronów w HgSe w temperaturach helowych (wg Broermana [8]). Objasnienia do krzywych teoretycznych podane są w tekście

Zgodnie z tym, co było powiedziane, widać tu wyraźnie, że ruchliwość elektronów w pasmie o symetrii Γ_6 , czyli w pasmie, w którym funkcja Blocha elektronu na dnie jest funkcją typu s , jest znacznie mniejsza niż w pasmie o symetrii Γ_8 , gdzie funkcja jest typu p . Wreszcie najwyższa krzywa przedstawia wyniki obliczeń ruchliwości przeprowadzone zarówno z prawidłowymi funkcjami falowymi, jak i z uwzględnieniem zależności funkcji dielektrycznej od koncentracji nośników. Widać, że ta krzywa zgadza się dobrze z najwyższymi ruchliwościami, jakie do tej pory zmierzono. Tak więc wydaje się, że porównanie krzywych teoretycznych ruchliwości z doświadczalnymi dla HgSe wyraźnie przemawia na korzyść wyników Liu i Tosattiego dotyczących funkcji dielektrycznej w odwróconej strukturze.

Należy wspomnieć tu jeszcze o jednym problemie. Otóż Liu i Tosatti w swoich rachunkach nie uwzględniali tego, że pasmo przewodnictwa w szarej cynie jest nieparaboliczne, ani tego, że przy oddalaniu się od dna pasma maleje składowa typu p funkcji falowej elektronu. Broerman oszacował błąd, jaki popełnia się nie biorąc pod uwagę tych dwóch efektów [10]. Otrzymał wynik, że te dwa przybliżenia działają w przeciwnych kierunkach i że dzięki temu wyrażenie (12)

otrzymane na funkcję dielektryczną przez Liu i Tosattiego jest dobre z dokładnością do kilku procent aż do najwyższych koncentracji branych pod uwagę ($\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$).

HgTe. W pracy [8] przedstawione są również wyniki obliczeń ruchliwości dla HgTe dla rozpraszania na zjonizowanych domieszkach i porównanie ich z wynikami doświadczalnymi uzyskanymi w niskich temperaturach [2]. Do rachunków przyjęto wartości E_0 i P wyznaczone przez Pidgeona i Grovesa [11] ($E_0 = 0,303 \text{ eV}$ w $1,5^\circ \text{K}$ i $E_0 = 0,222 \text{ eV}$ w 77°K ; $P = 8,3 \times 10^{-8} \text{ eV cm}$). Przyjęto ponadto $\Delta = 1,0 \text{ eV}$. Przekrycie pasma walencyjnego i przewodnictwa uznano za mniejsze niż w HgSe i nie uwzględniano go w rachunkach. Rezultaty obliczeń ruchliwości dla pojedynczo zjonizowanych donorów przedstawione są

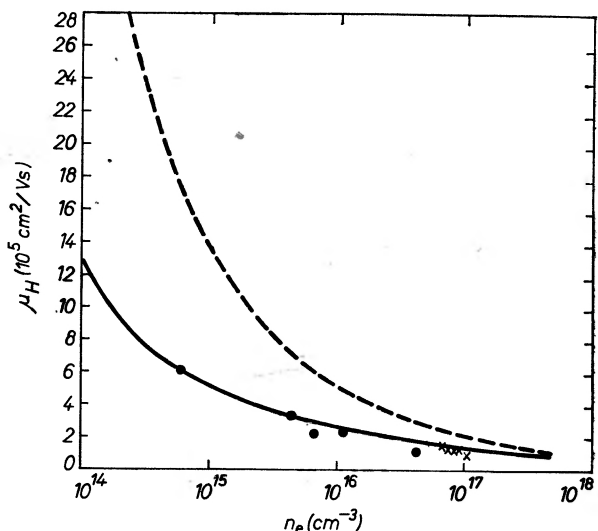


Rys. 4. Zależność ruchliwości elektronów od koncentracji w HgTe w temperaturach helowych (wg Broermana [8]). Objasnienia do krzywych teoretycznych podane są w tekście. Punkty doświadczalne pochodzą z pracy [2]

na rys. 4. Krzywe ciągle zostały uzyskane przy założeniu funkcji dielektrycznej zależnej od koncentracji elektronów. Poszczególne krzywe odpowiadają różnym koncentracjom podwójnie zjonizowanych akceptorów. Widać, że dla najlepszej próbki ($n = 1,6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, $\mu = 0,95 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{V s}$) ruchliwość teoretyczna dla koncentracji akceptorów $N_A = 0$ zgadza się dobrze z ruchliwością doświadczalną. Zgodność ta jest znacząca, jeżeli przekrycie pasma walencyjnego i przewodnictwa jest rzędu 10^{-4} eV (energia Fermiego w tej próbce wynosi około $2 \times 10^{-3} \text{ eV}$). Jeżeli przekrycie jest rzędu 10^{-3} eV , nieuwzględnienie jego w rachunkach może prowadzić do znacznych błędów i tak dobra zgodność teorii z doświadczeniem uzyskana przez Broermana może być raczej przypadkowa. W każdym razie obliczenia wykonane przy założeniu funkcji dielektrycznej niezależnej od koncentracji, których wyniki przedstawione są na rys. 4 przy pomocy krzywej przerywanej dają dla małych koncentracji wartości ruchliwości

trzy razy za małe. Dla wyższych koncentracji wyniki doświadczalne leżą poniżej krzywej przerywanej. Broerman przypuszcza, że jest to związane z efektem kompensacji przez akceptory, przypuszczalnie luki po rtęci.

α -Sn. Problem ruchliwości elektronów w szarej cynie był rozpatrywany przez Liu i Tosattiego i Broermana w wielu pracach [12], [5], [13], [10], [6], [14]. Jak się okazało [10], najlepszą zgodność wyników doświadczalnych z teoretycznymi w zakresie koncentracji elektronów 10^{15} – 10^{17} cm^{-3} dostaje się dla

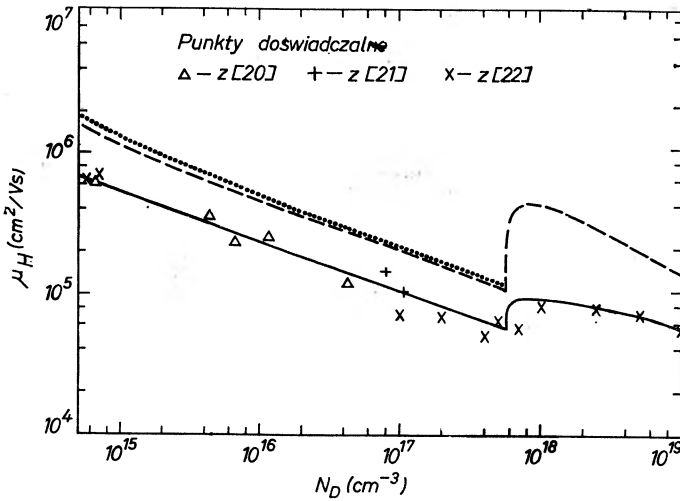


Rys. 5. Zależność ruchliwości elektronów od koncentracji w α -Sn w temperaturach helowych (wg Broermana [10]). Objasnienia do krzywych teoretycznych podane są w tekście. Punkty doświadczalne pochodzą z pracy [20] i [21] (x). ----- przybliżenie chaotycznych faz, ——— stała dielektryczna niezależna od koncentracji

funkcji dielektrycznej niezależnej od koncentracji. Na rys. 5 krzywa przerywana przedstawia wyniki obliczeń ruchliwości dla funkcji dielektrycznej zależnej od koncentracji wg teorii Liu i Tosattiego. Widać, że dla najczystszej próbki wartość teoretyczna ruchliwości jest około trzech razy większa od doświadczalnej i dla całego podanego zakresu koncentracji wyniki teoretyczne leżą powyżej doświadczalnych. Krzywa ciągła natomiast, która przedstawia wyniki obliczeń dla funkcji dielektrycznej niezależnej od koncentracji, dobrze zgadza się z wynikami doświadczalnymi. Wszystkie rachunki przedstawione w tej pracy zostały wykonane z uwzględnieniem prawidłowego kształtu funkcji falowych elektronu.

Na rys. 6 pochodzącym z pracy Broermana [6] przedstawione są doświadczalne wartości ruchliwości w szerszym zakresie koncentracji (do 1×10^{19} cm^{-3}). Przy koncentracjach elektronów około 5×10^{17} cm^{-3} w szarej cynie zaczynają odgrywać rolę elektrony z bocznych minimów (L_6^+), znajdujących się w odległości $\Delta E = 0,092$ eV od dna pasma przewodnictwa. Jak widać, na rys. 6 w pobliżu $n = 5 \times 10^{17}$ cm^{-3} pojawia się w przebiegu ruchliwości w funkcji koncentracji

niewielki próg, który zdaniem autorów powstaje na skutek dodatkowego ekranowania przez elektrony z bocznych minimów. Krzywa przerywana na tym rysunku przedstawia wyniki obliczeń dla rozpraszania na zjonizowanych domieszkach dla funkcji dielektrycznej zależnej od koncentracji. Jak widać,



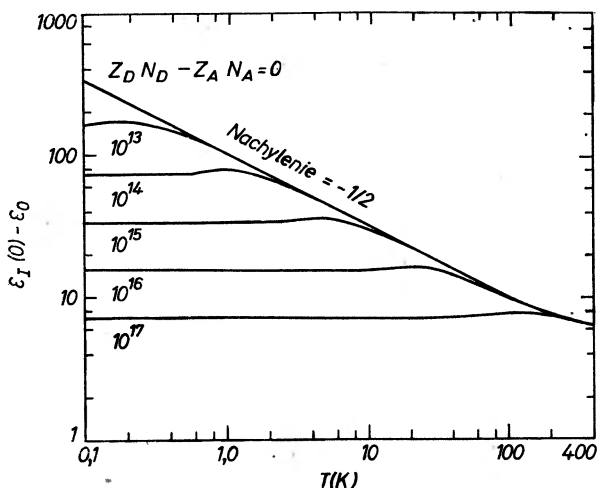
Rys. 6. Zależność ruchliwości elektronów od koncentracji donorów w α -Sn w temperaturach helowych (wg Broermana i in. [6]). Objasnienia do krzywych teoretycznych podane są w tekście

w całym zakresie koncentracji leży ona powyżej punktów doświadczalnych. Krzywa ciągła przedstawia ruchliwość dla kombinowanego mechanizmu rozpraszania — na jonach domieszek (krzywa przerywana) i na neutralnych centrach. Obliczenia dla rozpraszania elektronów na neutralnych centrach wykonano zakładając, że średnia droga swobodna nie zależy od koncentracji i wynosi $1,95 \times 10^{-4}$ cm. Dokładniejsze omówienie tego zagadnienia można znaleźć w pracy [14]. Krzywa ciągła dobrze zgadza się z doświadczalnym przebiegiem ruchliwości, ale ze względu na konieczność kombinowania dwóch mechanizmów rozpraszania, wyniki uzyskane dla szarej cyny nie są tak przekonujące jak w HgSe czy HgTe¹.

Cd_xHg_{1-x}Te. Interpretacja ruchliwości w składach mieszanych Cd_xHg_{1-x}Te jest dość złożona ze względu na wiele czynników, które trzeba tu brać pod uwagę. Jak wiadomo, E_0 jest funkcją x i w okolicy $x = 0,15$ mamy przejście od struktury odwróconej do prostej. Czytelnika pragnącego zaznajomić się dokładniej z za-

¹ W trakcie przygotowywania niniejszego artykułu do druku ukazała się praca [18], w której wysunięto istotne zastrzeżenia co do obliczeń ruchliwości przeprowadzonych przez Broermana. Broerman w rachunkach dotyczących rozprożeń stosował pierwsze przybliżenie Borna. Autorzy pracy [18] stwierdzają, że poprawki wyższego rzędu do przybliżenia Borna mają istotne znaczenie i nie mogą być pominięte. Wyniki obliczeń ruchliwości przeprowadzonych z uwzględnieniem tych poprawek [18] w wielu przypadkach różnią się w sposób istotny od wyników Broermana. Jak się wydaje, problem ten trudno na razie uważać za rozstrzygnięty.

gadnieniem ruchliwości w tych związkach należy odesłać do prac [15], [16]. Wpływ anomalii dielektrycznej na ruchliwość najsilniejszy jest w HgTe, maleje w miarę zbliżania się do punktu przejścia od struktury odwróconej do prostej i znika przy przejściu do struktury prostej.



Rys. 7. Zależność $\epsilon_{cv} = \epsilon_I(0) - \epsilon_0$ od temperatury w α -Sn dla różnych koncentracji donorów (wg Broermana [17])

Wszystkie obliczenia dotyczące funkcji dielektrycznej i ruchliwości, przedstawione do tej pory, oparte były na założeniu silnej degeneracji gazu elektronowego. W pracy Broermana [17] zostały po raz pierwszy przedstawione wyniki rachunków ϵ_{cv} dla szarej cyny, wykonanych z uwzględnieniem zależności temperaturowej funkcji rozkładu występującej w (3). Rachunki te przeprowadzono zakładając $q = 0$. Na rys. 7 przedstawiona jest zależność ϵ_{cv} od temperatury dla różnych koncentracji donorów. W granicznym przypadku statystyki Boltzmana ϵ_{cv} zależy od temperatury jak $T^{-1/2}$. Im wyższa koncentracja donorów, tym słabsza jest oczywiście zależność ϵ_{cv} od temperatury. Przy koncentracji donorów 10^{17} cm^{-3} , ϵ_{cv} praktycznie nie zmienia się w zakresie od temperatury helowej do pokojowej. Dla małych koncentracji donorów ϵ_{cv} zmienia się silnie i efekt ten musi być uwzględniany w rachunkach dotyczących przebiegów ruchliwości w funkcji temperatury.

Na zakończenie należy zwrócić uwagę na warunki, w których pojawia się anomalia dielektryczna. Liu i Tosatti [5] podkreślają, że anomalia pojawia się tylko w tych półprzewodnikach z zerową przerwą, w których zerowa przerwa wywołana jest przez symetrię kryształu. Istotną rolę odgrywa tu zależność od q elementu macierzowego występującego w wyrażeniu na funkcję dielektryczną. Jeżeli zerowa przerwa nie jest spowodowana symetrią kryształu, ale jest przypadkowa (np. kiedy maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa leżą w różnych punktach strefy Brillouina), anomalia dielektryczna nie będzie występować.

Literatura

- [1] L. Liu, D. Brust, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 651 (1968).
- [2] W. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kołomicz, W. K. Ogorodnikov, K. P. Smekalova, *Fiz. Tech. Poluprow.*, **4**, 264 (1970).
- [3] J. Blinowski, *Postępy Fizyki* (w druku).
- [4] L. Liu, D. Brust, *Phys. Rev.*, **173**, 777 (1968).
- [5] L. Liu, E. Tosatti, *Phys. Rev.*, **B2**, 1926 (1970).
- [6] J. G. Broerman, L. Liu, K. N. Pathak, *Phys. Rev.*, **B4**, 664 (1971).
- [7] J. G. Broerman, *Phys. Rev.*, **183**, 754 (1969).
- [8] J. G. Broerman, *Phys. Rev.*, **B2**, 1818 (1970).
- [9] R. R. Gałazka, W. M. Becker, D. G. Seiler, *Proceedings of the Conference of the Physics of Semi-metals and Narrow Gap Semiconductors*, Pergamon Press 1971, str. 481.
- [10] J. G. Broerman, *Phys. Rev.*, **B1**, 4568 (1970).
- [11] C. R. Pidgeon, S. H. Groves, *II-VI Semiconducting Compounds*, edited by D. G. Thomas, Benjamin, New York 1967, str. 1080.
- [12] L. Liu, E. Tosatti, *Phys. Rev. Letters*, **23**, 772 (1969).
- [13] J. G. Broerman, *Phys. Rev. Letters*, **24**, 450 (1970).
- [14] J. G. Broerman, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1263 (1971).
- [15] B. L. Gelmont, W. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kołomicz, W. K. Ogorodnikov, K. P. Smekalova, *Fiz. Tech. Poluprow.*, **5**, 266 (1971).
- [16] J. Stankiewicz, W. Giriat, *Seminarium Związków Półprzewodnikowych A^{II}B^{VI}*, Jaszwieć 1971, Materiały, część II, str. 61.
- [17] J. G. Broerman, *Phys. Rev. Letters*, **25**, 1658 (1970).
- [18] D. L. Rode, J. D. Wiley, *Phys. Status Solidi*, (b) **56**, 699 (1973).
- [19] C. R. Whitsett, *Phys. Rev.*, **138**, A 829 (1965).
- [20] E. D. Hinkley, A. W. Ewald, *Phys. Rev.*, **134**, A 1260 (1964).
- [21] O. N. Tufte, A. W. Ewald, *Phys. Rev.*, **122**, 1431 (1961).
- [22] C. F. Lavine, A. W. Ewald, *J. Phys. Chem. Solids*, **32**, 1121 (1971).

Marian Grynberg

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytet Warszawski

Dynamiczna funkcja dielektryczna w półprzewodnikach z zerową przerwą

Dynamic Dielectric Function in Zero-Gap Semiconductors

Abstract: The general form of the Dynamic Dielectric Function (DDF) in zero-gap semiconductors is analysed. The method of calculation of the $\Gamma_8-\Gamma_8$ interband contribution to the DDF for large energy and temperature region is sketched. The influence of the dielectric anomaly on the form of the Reststrahlen band in HgTe and the general equation describing plasmon-phonon coupling in zero-gap semiconductors are discussed. The effect of the dielectric anomaly on the Plasma-Cyclotron Resonance at LHeT in HgTe is studied. Finally, some preliminary results of the calculation of the DDF in mixed HgTe-CdTe crystals are presented.

W ostatnich latach wyraźnie wzrosło zainteresowanie półprzewodnikami z zerową przerwą energii wzbronionych. Większość prac poświęconych tym materiałom dotyczy zjawisk galwanomagnetycznych i termo-galwanomagnetycznych. Stosunkowo niewiele prac poświęconych było badaniu zjawisk optycznych. Jak to było pokazane w pracy J. Blinowskiego (p. str. 000) własności optyczne ośrodka opisane są w pełni przez podanie funkcji dielektrycznej $\varepsilon(\omega, q)$. W przypadku zjawisk optycznych w dalekiej podczerwieni, a tylko takie omawiane będą w poniższym artykule, z dobrym przybliżeniem zaniedbać można wielkość wektora falowego fali elektromagnetycznej i rozważać jedynie funkcje $\varepsilon(\omega, 0)$ dla $q \rightarrow 0$ zwaną dynamiczną funkcją dielektryczną (DFD).

Tematem niniejszej pracy jest podanie postaci DFD dla półprzewodników w obszarze dalekiej podczerwieni, ze szczególnym podkreśleniem modyfikacji, jakie wprowadza istnienie zerowej przerwy energii wzbronionych.

Ogólna postać DFD

Dynamiczna funkcja dielektryczna opisuje w pełni zachowanie się fali elektromagnetycznej zarówno na granicy ośrodka, jak i w jego wnętrzu. Nosi ona często nazwę „funkcji odpowiedzi” ośrodka na zależne od czasu zaburzenie

jakim jest fala elektromagnetyczna. Postać tej funkcji określona jest przez wszystkie pobudzenia elementarne jakie mogą zajść w kryształach. Pobudzenia te zasadniczo podzielić można na dwie grupy: pobudzenia elektronowe i pobudzenia sieci krystalicznej. Przybliżenie adiabatyczne [1], w którym zazwyczaj rozpatruje się zarówno pobudzenia elektronowe, jak i sieciowe pozwala traktować przyczynki wnoszone do DFD przez obydwie te grupy w sposób niezależny. Czyli

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_s(\omega) + \varepsilon_e(\omega) \quad (1)$$

gdzie $\varepsilon_s(\omega)$ i $\varepsilon_e(\omega)$ są odpowiednio przyczynkami sieciowymi i elektronowym do DFD.

Sformułowanie (1) zawiera w sobie oprócz założenia adiabatyczności, warunek, że zmiana stanu elektronowego kryształu nie wpływa na zmianę częstości własnych drgań sieci. Przy czym nie chodzi tu o tzw. mody sprzężone elektronowo-fononowe, lecz np. o zmianę częstości własnych fononów optycznych ze zmianą koncentracji swobodnych nośników [2]. Przyczynkę sieciową $\varepsilon_s(\omega)$ przedstawić można w postaci [3].

$$\varepsilon_s(\omega) = \frac{F\omega_{\text{TO}}}{\omega_{\text{TO}}^2 - \omega^2 - i\Gamma\omega} \quad (2)$$

gdzie: F — siła oscylatora drgań sieci, ω_{TO} — częstość fononów optycznych poprzecznych, Γ — parametr tłumienia, związany z anharmonicznością drgań sieci krystalicznej.

Przyczynkę elektronową $\varepsilon_e(\omega)$ rozłożyć można na dwa pojęciowo różne człony: pochodzący od pobudeń elektronowych międzypasmowych $\varepsilon_{\text{mp}}(\omega)$ oraz pobudeń elektronowych wewnątrzpasmowych $\varepsilon_{\text{wp}}(\omega)$:

$$\varepsilon_e(\omega) = \varepsilon_{\text{mp}}(\omega) + \varepsilon_{\text{wp}}(\omega). \quad (3)$$

W przypadku półprzewodników o skończonej szerokości przerwy energii wzbudzonych E_g , w obszarze częstości $\omega > \frac{E_g}{\hbar}$ przyczynkę $\varepsilon_{\text{mp}}(\omega)$ jest silnie dyspersyjny i odzwierciedla przejścia międzypasmowe w punktach charakterystycznych strefy Brillouina [4]. W przybliżeniu RPA lub samouzgodnionego pola $\varepsilon_{\text{mp}}(\omega)$ dane jest przez [5].

$$\varepsilon_{\text{mp}}(\omega) = 1 - \frac{4\pi e^2 N}{mV\omega^2} + \frac{4\pi e^2}{mV\omega^2} \sum'_{l,l',k} \frac{|\langle l, k | p | l', k \rangle|^2}{E_{lk} - E_{l'k} + \hbar\omega + i\eta} \times \\ \times \{f(E_l)[1 - f(E_{l'})] - f(E_{l'})[1 - f(E_l)]\} \quad (4)$$

gdzie: N — ilość elektronów w kryształach, V — objętość kryształu, $E_{l,k}$, $E_{l',k}$ — energie l -tego i l' -tego pasma, $\langle l, k | p | l', k \rangle$ — element macierzowy pędu pomiędzy pasmami l i l' , $f(E_l)$ — funkcje rozkładu Fermi-Diraca, η — parametr adiabatycznego włączania (w końcowych rezultatach przechodzi się z $\eta \rightarrow 0$),

Σ' — oznacza, że z sumowania wyłączone są człony dla $l = l'$ (przejścia wewnątrz tego samego pasma).

W niniejszej pracy interesować się będziemy jedynie obszarem częstości $\omega < \frac{E_g}{\hbar}$, w obszarze tym w półprzewodnikach o skończonej przerwie energetycznej przyczynk międzyprasmowy dany wyrażeniem (4) jest wielkością stałą i oznacza się jako ε_∞ .

Przyczynk od przejść wewnątrzprasmowych $\varepsilon_{wp}(\omega)$ przedstawić można w postaci Drudego-Zenera [6] (przypadek bez tłumieniowy).

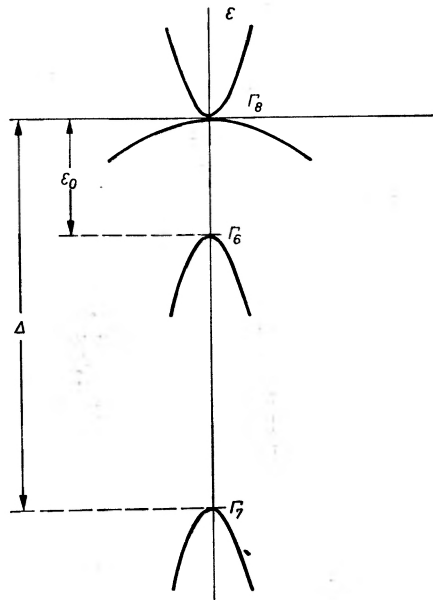
$$\varepsilon_{wp}(\omega) = -\frac{4\pi N e^2}{m^* \omega^2}, \quad (5)$$

gdzie: N — koncentracja swobodnych nośników, m^* — masa efektywna na poziomie Fermiego.

Część elektronową DFD w półprzewodnikach o skończonej przerwie energetycznej w obszarze $\omega < \frac{E_g}{\hbar}$ przedstawić można zatem w postaci:

$$\varepsilon_e(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{4\pi N e^2}{m^* \omega^2}. \quad (6)$$

W przypadku półprzewodników o zerowej przerwie energii wzbronionych takich jak α -Sn, HgTe bądź kryształy mieszane HgTe-CdTe warunek $\omega < \frac{E_g}{\hbar}$ nie jest



Rys. 1. Struktura pasmowa HgTe w otoczeniu punktu Γ

możliwy do spełnienia, ponieważ $E_g = 0$. W takich materiałach zaproponowano [7], aby przyczynek od międzypasmowych przejść do DFD rozbić na dwie części. Pierwsza z nich uwzględniałaby przejścia międzypasmowe pomiędzy wszystkimi pasmami walencyjnymi i przewodnictwa, z wyjątkiem pasm zdegenerowanych (stykających się i dających zerową przerwę energetyczną), druga zaś uwzględniałaby przejścia pomiędzy pasmami zdegenerowanymi. W przypadku HgTe pasma zdegenerowane są to pasma o symetrii Γ_8 . W obszarze częstości $\omega < \frac{E'_0}{\hbar}$, gdzie E'_0 — najmniejsza odległość między pasmami przewodnictwa i walencyjnym (np. przerwa energetyczna w punkcie L lub X strefy Brillouina) wprowadzić można wielkość analogiczną do ϵ_∞ , a mianowicie ϵ'_∞ uwzględniającą wszystkie przejścia międzypasmowe z wyjątkiem przejść $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$. Czyli:

$$\epsilon_e(\omega) = \epsilon'_\infty + \Delta\epsilon(\omega) - \frac{4\pi N e^2}{m^*} \frac{1}{\omega^2}. \quad (7)$$

Do wyznaczenia międzypasmowego przyczynku $\Delta\epsilon(\omega)$ posłużyć się można wyrażeniem (4). Wygodnie jest wyliczyć najpierw część urojoną $\Delta\epsilon(\omega)$ (eliminuje się pierwsze dwa człony), a następnie korzystając z relacji Kramersa-Kröniga część rzeczywistą $\Delta\epsilon'(\omega)$. Część rzeczywista $\Delta\epsilon'(\omega)$ dana jest wyrażeniem:

$$\Delta\epsilon'(\omega) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\Delta\epsilon''(\omega') \omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \quad (8)$$

gdzie całkowanie jest w sensie wartości głównej.

Aby wyliczyć z wyrażenia (4) część urojoną $\Delta\epsilon''(\omega)$ ogranicza się sumę po l i l' do jednego członu, gdzie l — odpowiada pasmu walencyjnemu Γ_8^v , a l' — pasmu przewodnictwa Γ_8^c , natomiast sumowanie po k zastępuje się całkowaniem po pasmie Γ_8^c .

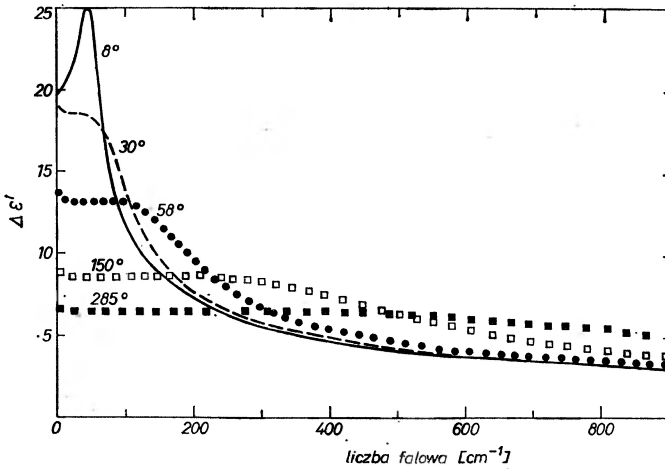
Do wykonania całkowania należy znać element macierzowy operatora pędu pomiędzy tymi dwoma pasmami oraz relacje dyspersyjne $E(k)$ dla obydwu pasm. Rachunki wykonane zostały niezależnie przez Broermana dla przypadku α -Sn [8] oraz Grynberga, Le Toulleca i Balkanskiego [9] dla HgTe. W pracy [9] przyjęto płaskie pasmo walencyjne Γ_8^v (energia nie zależy od k), ze względu na dużą masę dziur błąd $\Delta\epsilon''(\omega)$ spowodowany tym uproszczeniem nie przekracza kilku procent, oraz Kane'owską zależność masy efektywnej [10] w pasmie Γ_8^c . Dla energii większych od energii Fermiego przyjęto masę taką jak na poziomie Fermiego. Element macierzowy przyjęto w przybliżeniu parabolicznym pasma [11], [7].

$$|\langle v, k | p | c, k \rangle|^2 = \frac{3}{16} \hbar^2 k^2 \frac{m_0^2}{\mu^2} \sin^2 \theta \quad (9)$$

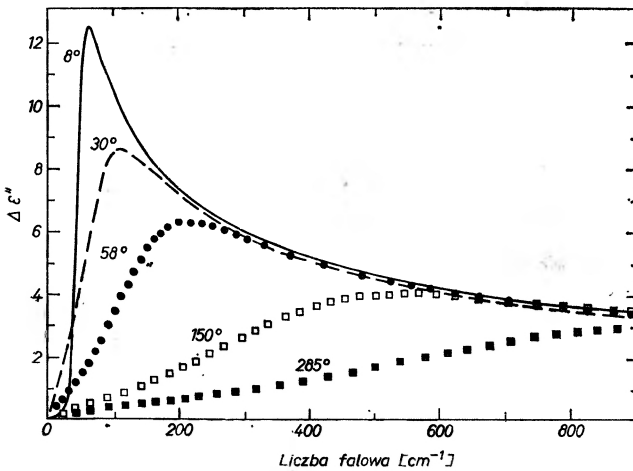
gdzie: m_0 — masa swobodnego elektronu, μ — masa zredukowana elektronów i dziur (przy założeniu płaskiego pasma Γ_8^v równa masie efektywnej elektronów),

θ — kąt pomiędzy wektorem \vec{k} i kierunkiem wektora elektrycznego fali padającej.

Wyniki rachunków $\Delta\epsilon''(\omega)$ oraz $\Delta\epsilon'(\omega)$ korzystając z (9), (8) oraz (4) dla próbki HgTe typu *n*, która posiadała w 4,2°K koncentrację $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$



Rys. 2. Częściowa zależność urojonej części $\Delta\epsilon''(\omega)$ międzypasmowego przyczynku do DFD w HgTe dla różnych temperatur



Rys. 3. Częstościowa zależność rzeczywistej części $\Delta\epsilon''(\omega)$ międzypasmowego przyczynku do DFD w HgTe dla różnych temperatur

przedstawione są na rys. 2 i 3. Rachunki przeprowadzono dla kilku temperatur, dla których prowadzone były eksperymenty optyczne. Z uzyskanych wyników widać wyraźnie, że zarówno część rzeczywista, jak i urojona $\Delta\epsilon(\omega)$ ma charakter silnie dyspersyjny z maksimum w okolicach ω_F ($\hbar\omega_F = E_F$ — energia Fermiego).

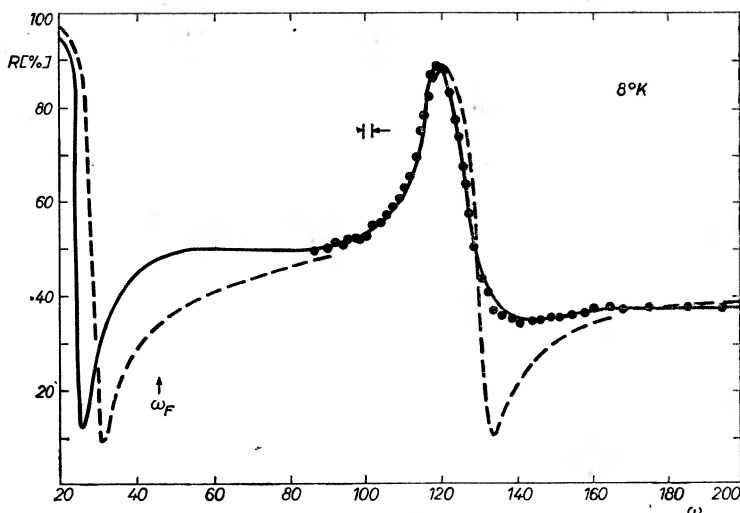
Wyjątkowo duże wartości w maksimum osiąga część rzeczywista $\Delta\varepsilon'(\omega)$ szczególnie w niskich temperaturach. Szerokość maksimum określona jest przez rozmycie termiczne.

Wyniki przedstawione na rys. 2 i 3, wraz ze znajomością koncentracji i masy efektywnej, określają z dokładnością do stałej ε_∞ kształt elektronowego przyczynku do DFD (7).

Korzystając z (1), (2), (7) ogólną postać DFD w półprzewodnikach z zerową przerwą zapisać można w postaci:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'_\infty + \Delta\varepsilon(\omega) - \frac{4Ne^2}{m^*} \frac{1}{\omega^2 + i\gamma\omega} + \sum_j \frac{F_j \omega_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega}, \quad (10)$$

przy czym wprowadzony został parametr tłumienia elektronowego γ , związany z pędowym czasem relaksacji τ relacją $\gamma = \frac{1}{\tau}$. W celu eksperymentalnego sprawdzenia wyrażenia (10) oraz wyznaczenia parametrów w nim występujących, wygodną metodą okazały się badania odbicia światła w obszarze częstości drgań sieci krystalicznej. Poprzez zmiany temperatury próbki zmieniać można koncentrację swobodnych elektronów, a zatem zmieniać wielkość zarówno przyczynku wolnonośnikowego, jak też przyczynku międzypasmowego $\Delta\varepsilon(\omega)$.



Rys. 4. Współczynnik odbicia dla HgTe o temperaturze 8°K: czarne punkty — wyniki doświadczalne, krzywa ciągła — wyliczona z równania (10) i (11), krzywa przerywana — najlepsze dopasowanie z zaniedbaniem międzypasmowego przyczynku $\Delta\varepsilon(\omega)$

Na rys. 4 przedstawione są przykładowo wyniki odbicia dla $T = 8^\circ\text{K}$. Z analizy Kramersa-Kröniga danych odbiciowych, wyznaczyć można trzy parametry F_j , ω_j i Γ_j charakteryzujące mody sieciowe. (W przypadku

HgTe obserwuje się dla temperatur $T > 30^\circ\text{K}$ oprócz transversalnego modu optycznego TO scharakteryzowanego przez parametry $\omega_{\text{TO}}, F_{\text{TO}}, \Gamma_{\text{TO}}$ dodatkowy „mod szczelinowy” opisany przez parametry ω_c, F_z, Γ_z [9]. Przy znanej koncentracji (pomiar efektu Halla) i masy efektywnej na powierzchni Fermiego, równanie (11) zawiera dwa swobodne parametry ϵ_∞ oraz γ .

Równanie (10) pozwala wyznaczyć dyspersyjną zależność zarówno współczynnika załamania $n(\omega)$, jak i współczynnika ekstynkcji $k(\omega)$, a zatem i wyznaczenie współczynnika odbicia $R(\omega)$.

$$R(\omega) = \frac{[n(\omega) - 1]^2 + k^2(\omega)}{[n(\omega) + 1]^2 + k^2(\omega)}. \quad (11)$$

Wyliczony z wyrażeń (11) i (10) współczynnik odbicia porównywany jest z danymi doświadczalnymi, dopasowując parametr ϵ'_∞ oraz γ . Na rys. 4 linią ciągłą przedstawiono dopasowanie teoretyczne (z równań (10) i (11)) odbicia do wyników doświadczalnych. Jako parametry dopasowania otrzymano $\epsilon'_\infty = 10$ i $\gamma < 5 \text{ cm}^{-1}$. Na rys. 4 krzywą przerywaną zaznaczono najlepsze dopasowanie krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych przy założeniu, że $\Delta\epsilon(\omega) = 0$. Różnica między krzywą ciągłą i przerywaną daje informacje o roli międzypasmowego przyczynku $\Delta\epsilon(\omega)$.

Sprężenie plazmon-fonon

Ogólna postać DFD (10) pozwala wyznaczyć mody własne kryształu zarówno poprzeczne, jak i podłużne [12]. W nieobecności swobodnych nośników są to poprzeczny fonon optyczny ω_{TO} i podłużny fonon optyczny ω_{LO} . Wprowadzenie swobodnych nośników prowadzi do pojawienia się podłużnego modu drgań kolektywnych plazmy ω_p . Mod poprzeczny optyczny, jako oddziałujący z falą elektromagnetyczną, wyznaczony być może z maksimum części urojonej DFD, podczas gdy mody podłużne wyznaczane są przez minima DFD [13].

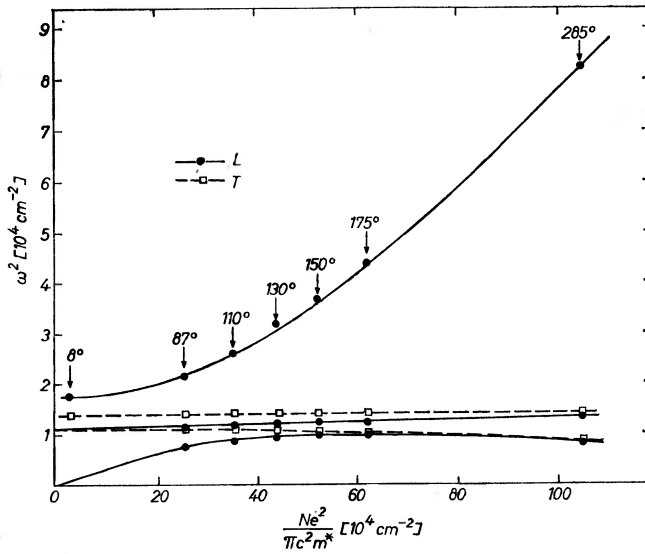
Na rys. 5 przedstawione są mody własne kryształu HgTe wyznaczone z równania (10). Krzywe ciągłe przedstawiają mody podłużne, krzywe przerywane mody poprzeczne. Punkty i gwiazdki odpowiadają punktom eksperymentalnym uzyskanym z analizy krzywych odbiciowych. Zwraça uwagę różnica nachyleń modu plazmowego dla małych częstości ($\omega \ll \omega_{\text{TO}}$) i dla dużych częstości ($\omega \gg \omega_{\text{LO}}$).

Częstość plazmowa ω_p zdefiniowana jest jako:

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi N e^2}{m^* \epsilon(\omega = \omega_p)}, \quad (12)$$

gdzie N , m^* — koncentracja swobodnych nośników i masa efektywna na poziomie Fermiego, a

$$\epsilon(\omega) = \epsilon(\omega) - \epsilon_{\text{wp}}(\omega).$$



Rys. 5. Krzywa sprzężenia plazmon-fonon dla HgTe: krzywe ciągłe — mody podłużne wyliczone z równania (11), krzywe przerywane — mody poprzeczne wyliczone z równania (11), punkty i gwiazdki — wyniki doświadczalne. Strzałkami oznaczono temperaturę pomiaru, koncentracja swobodnych elektronów zmieniana była poprzez zmianę temperatury

W obszarze niskich częstości, $\varepsilon(\omega)$ przybiera bardzo duże wartości (głównie ze względu na człon $\Delta\varepsilon(\omega)$) i stąd małe nachylenie modu plazmowego w tym obszarze (rys. 5). Dla $\omega \gg \omega_{LO}$ międzypasmowy przyczynek do DFD jest niewielki ($\varepsilon(\omega)$ jest niewielkie i bliskie ε'_∞) i stąd duże nachylenie modu plazmowego w tym obszarze.

Rezonans plazmowo-cyklotronowy

Anomalie DFD w obszarze niskich częstości, które istotnie modyfikują krzywe sprzężenia plazmon-fonon uwzględnione być muszą przy rozważaniu rezonansu plazmowo-cyklotronowego [14]. Rezonans ten występujący w konfiguracji Voigta jest analogonem rezonansu cyklotronowego, który występuje jedynie w konfiguracji Faradaya. W obecności swobodnych nośników ($\omega_p \neq 0$) w konfiguracji Voigta może zachodzić rezonansowe pochłanianie energii fali elektromagnetycznej przy częstości $\omega_{PCR} = \sqrt{\omega_p^2 + \omega_c^2}$.

W zewnętrznym polu magnetycznym zarówno człon wewnątrzpasmowy ε_{wp} , jak i $\Delta\varepsilon(\omega)$ są funkcjami pola magnetycznego B (wpływ pola na przyczynek sieciowy $\varepsilon_s(\omega)$ jak i ε'_∞ z dobrym przybliżeniem można zaniedbać).

Charakter zależności $\Delta\varepsilon(\omega, B)$ nie jest znany dotychczas i w obszarze słabych pól magnetycznych zaniedbano wpływ pola magnetycznego na $\Delta\varepsilon(\omega)$, podczas

gdy człon wewnątrzpasmowy $\varepsilon_{\text{wp}}(\omega, B)$ przyjęto w postaci Drude-Zenera [15]. W zewnętrznym polu magnetycznym $B \parallel Z$ $\varepsilon_{\text{wp}}(\omega, B)$ ma postać tensora:

$$\hat{\varepsilon}_{\text{wp}}(\omega, B) = \begin{vmatrix} \varepsilon_{xx} & \varepsilon_{xy} & 0 \\ -\varepsilon_{xy} & \varepsilon_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & \varepsilon_{zz} \end{vmatrix}, \quad (13)$$

gdzie dla silnej degeneracji $\left(\frac{E_F}{kT} \gg 1\right)$

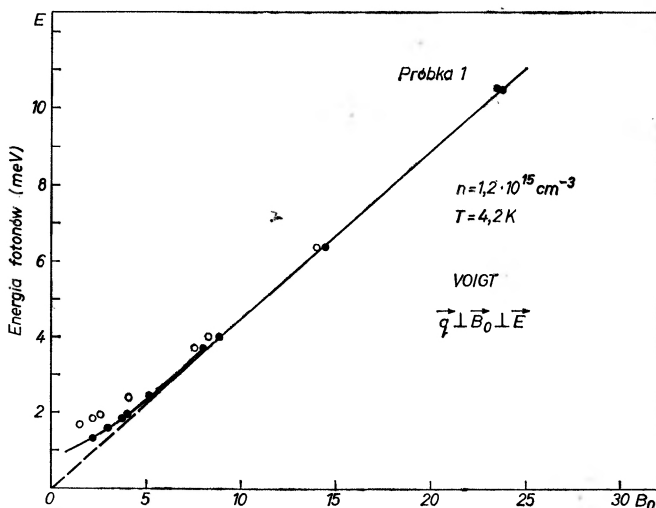
$$\varepsilon_{xx} = \frac{4\pi i N e^2}{\omega m^*} \frac{\tau(1 - i\omega\tau)}{(1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2}$$

$$\varepsilon_{xy} = \frac{4\pi i N e^2}{\omega m^*} \frac{\omega_c\tau^2}{(1 - i\omega\tau)^2 + (\omega_c\tau)^2}$$

$$\varepsilon_{zz} = \frac{4\pi i N e^2}{\omega m^*} \frac{\tau}{1 - i\omega\tau}$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m^*}.$$

Korzystając z postaci (10), gdzie człon wewnątrzpasmowy zastąpiono wyrażeniem (13), wyliczono współczynnik transmisji w funkcji pola magnetycznego dla konfiguracji Voigta $B \perp q$, $B \perp E$, gdzie q — wektor fali elektromagnetycznej, E — wektor elektryczny fali padającej. W konfiguracji tej obserwowany był



Rys. 6. Położenie minimum transmisji rezonansu plazmowo-cyklotronowego (PCR) w HgTe w temperaturze ciekłego helu: punkty czarne — wyniki doświadczalne, krzywa ciągła — rezultaty dopasowania teoretycznego, kółka puste — wyniki rachunkowe przy zaniedbaniu częstościowej zależności $\Delta\varepsilon(\omega)$

rezonans plazmowo-cyklotronowy w HgTe w temperaturach helowych. Na rys. 6 punktami zaznaczono wyniki doświadczalne [16], krzywa ciągła jest krzywą liczoną z równania (10) uwzględniając wyrażenie (13). Jedynym parametrem dopasowania jest koncentracja swobodnych nośników N (na próbkach, na których wykonywano pomiary magnetoptyczne, nie można było zmierzyć efektu Halla ze względów eksperymentalnych, ponieważ grubość płytek była rzędu 5μ). Nieuwzględnienie dyspersyjnego charakteru $\Delta\varepsilon(\omega)$ uniemożliwia dopasowanie teorii do wyników doświadczalnych (puste kółka na rys. 6).

Uwagi końcowe

Przytoczone powyżej przykłady odbicia w obszarze absorpcji sieciowej, sprzężenia plazmon-fonon oraz rezonansu plazmowo-cyklotronowego w HgTe w sposób przekonywujący demonstruje wpływ anomalii DFD związanej z istnieniem zerowej przerwy energetycznej. Otrzymane wyniki numeryczne dla części rzeczywistej i urojonej $\Delta\varepsilon(\omega)$, ze względu na wyjątkowo duże wartości dla małych ω i niskich temperatur (rys. 2 i 3), wskazują na rolę międzypasmowych przejść $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ przy wyznaczaniu międzypasmowego przyczynku do DFD. Jak zostało pokazane, [17] wielkość $\Delta\varepsilon(\omega)$ maleje przy zmniejszaniu odległości $E_0 = \Gamma_8 - \Gamma_6$ (w strukturze odwróconej Grovesa Paula) i praktycznie dąży do zera przy przejściu do struktur energetycznych o skończonych przerwach energii wzbronionych.

Literatura

- [1] M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys. (Germany)*, **84**, 457 (1927).
- [2] F. Cerdeira, M. Cardona, *Phys. Rev.*, **B5**, 1440 (1972).
- [3] R. Le Toullec, Praca doktorska, Uniwersytet Paryski 1968.
- [4] J. C. Phillips, *The Fundamental Optical Spectra of Solid*, *Solid State Phys.*, **18**, 55 (1966).
- [5] S. L. Adler, *Phys. Rev.*, **126**, 413 (1962).
- [6] S. D. Smith, *Handb. d. Phys.*, **25**, 2a (1967).
- [7] D. Sherrington, W. Kohn, *Phys. Rev. Letters*, **21**, 153 (1968).
- [8] J. G. Broerman, *Phys. Rev.*, **B5**, 397 (1972).
- [9] M. Grynberg, R. Le Toullec, M. Balkanski, *Phys. Rev.* (w druku).
- [10] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 249 (1957).
- [11] L. Lin, D. Brust, *Phys. Rev. Letters*, **13**, 651 (1968).
- [12] E. Burstein, *Optical Investigation of Phonons and Plasmons Elementary Excitations in Solids*, wyd. A. A. Maradudin, G. F. Nardelli 1969.
- [13] B. B. Varga, *Phys. Rev.*, **137**, A1896 (1965).
- [14] S. Iwasa, Y. Sawada, E. Burstein, E. D. Palik, *Proc. Int. Conf. Phys. Semicond.*, Kyoto 1966, str. 742.
- [15] E. D. Palik, J. K. Furdyna, *Rep. Prog. Phys.*, **33**, 1193 (1970).
- [16] Y. Tuchendler, M. Grynberg, Y. Couder, A. Thome, R. Le Toullec, *Phys. Rev.* (w druku).
- [17] A. Pollian, R. Le Toullec, M. Grynberg (w druku).

Andrzej Mycielski

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

O niektórych własnościach optycznych półprzewodników z małą i zerową przerwą energetyczną

On Some of the Optical Properties of Zero- and Small-Gap Semiconductors

Abstract: Many features of the band structure and scattering mechanisms at high frequencies can be deduced from the experimental results on absorption, reflection, magnetoabsorption and magnetoreflexion in the wavelength region 2–60 μm . This article deals with some of the semiconducting compounds II–VI, III–V and IV–VI.

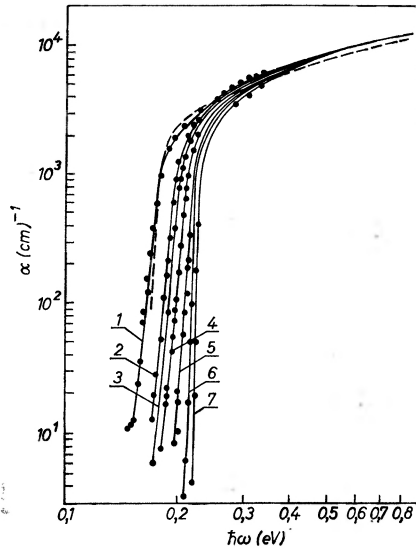
Temat „własności optyczne półprzewodników z małą przerwą energetyczną” jest obecnie nazbyt obszerny, by można go było omówić w jednym referacie. Pokazać jednak można w jaki sposób przy pomocy dzisiaj już stosunkowo nietrudnej techniki eksperymentalnej otrzymać można podstawowe dane dotyczące struktury pasmowej i mechanizmów rozpraszania w półprzewodnikach z małą i zerową przerwą energetyczną.

Dla ilustracji przytoczę dane otrzymane dla półprzewodników, dla których przerwa energetyczna $E_g \lesssim 0,2$ eV. Będą to materiały wybrane z półprzewodników typu II–VI, III–V i IV–VI. Od strony techniki eksperymentalnej interesować nas będą rezultaty pomiarów absorpcji i magnetoabsorpcji oraz odbicia i magneto odbicia przeprowadzane w obszarze podczerwieni dla długości fal 2–60 μm . Przy pomocy tak wybranych „niektórych” danych eksperymentalnych będę chciał pokazać, jak otrzymać można informacje o przerwie energetycznej i jej zależności od temperatury $E_g(T)$ lub dE_g/dT , o masie efektywnej nośników i jej zależności od koncentracji nośników i temperatury $m^*(N, T)$, o wielkości czynnika żyromagnetycznego g oraz o czasie relaksacji, a nawet o procesach relaksacji przy wysokich (optycznych) częstościach.

Zacznę od informacji, które można uzyskać z pomiarów krawędzi absorpcji. Dla antymonku indu pomiary tego typu przedstawione są w szeregu prac. Pełną literaturę na ten temat znaleźć można w pracach [1–3]. Autorzy stwier-

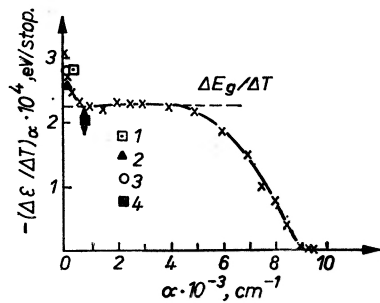
dzili istnienie krawędzi absorpcji związanej z przejściami prostymi, tzn. absorpcji proporcjonalnej do pierwiastka z energii $\alpha \sim \sqrt{\hbar\omega - E_g}$. Wnioskowali z tego istnienie prostej przerwy energetycznej. Z odcięcia na osi energii wyznaczono wielkość tej przerwy E_g .

Z przesuwania się krawędzi absorpcji wraz z domieszkowaniem badanych próbek wnioskowano o wielkości efektu Mossa-Bursteina (czyli wypełnienia



Rys. 1. Krawędź absorpcji w czystym InSb według pracy [3]. Numery od 1–7 numerują temperaturę pomiarową $T^\circ\text{K}$ odpowiednio: 302, 220, 190, 167, 124, 105 i 83. Linia przerywana oznacza teoretyczną krawędź absorpcji dla temperatury pokojowej zgodnie z teorią Kane'a

pasma) E_F i zależność tego efektu od koncentracji domieszek. Przeprowadzając pomiar krawędzi absorpcji dla różnych temperatur otrzymano przesuwanie się krawędzi (i związanego z tym odcięcia na osi energii) w funkcji temperatury, z czego otrzymano dane dotyczące zmienności przerwy energetycznej z tempe-



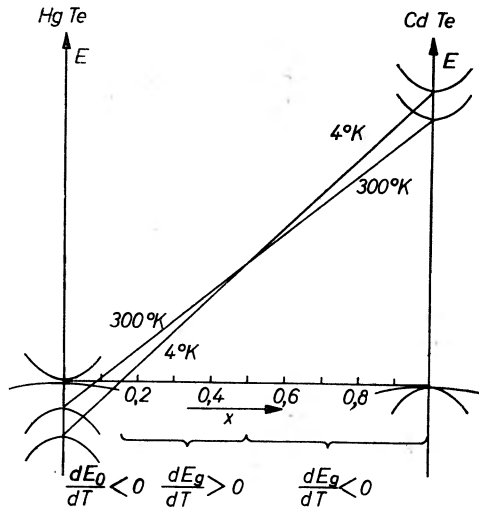
Rys. 2. Zależność współczynnika przesuwania się krawędzi absorpcji z temperaturą od współczynnika absorpcji przy ustalonych wartościach α

raturą $E_g(T)$ lub dE_g/dT . W pracy [3] po starannych pomiarach absorpcji w InSb w funkcji temperatury autorzy pokazują, w jaki sposób interpretować można zmiany krawędzi absorpcji z temperaturą. Uzyskane w pracy [3] rezultaty pomiarów przedstawia rys. 1. Przeprowadzając poziome przekroje na rys. 1 (tzn. linie stałej wartości współczynnika absorpcji) uzyskać można współczynnik zmiany krawędzi absorpcji z temperaturą $(\Delta\epsilon/\Delta T)a$ przy danych wartościach współczynnika absorpcji. Uzyskane w taki sposób dane przedstawia zgodnie z pracą [3] rys. 2. Z faktu występowania „plateau” na rys. 2 autorzy uważają, że o zmienności przerwy energetycznej z temperaturą można mówić mierząc współczynnik absorpcji w zakresie $1000\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$. Otrzymana w taki sposób wartość $dE_g/dT = -2,2\cdot 10^4$ [eV/stop]. Dla mniejszych i większych współczynników absorpcji uzyskuje się niespójne dane.

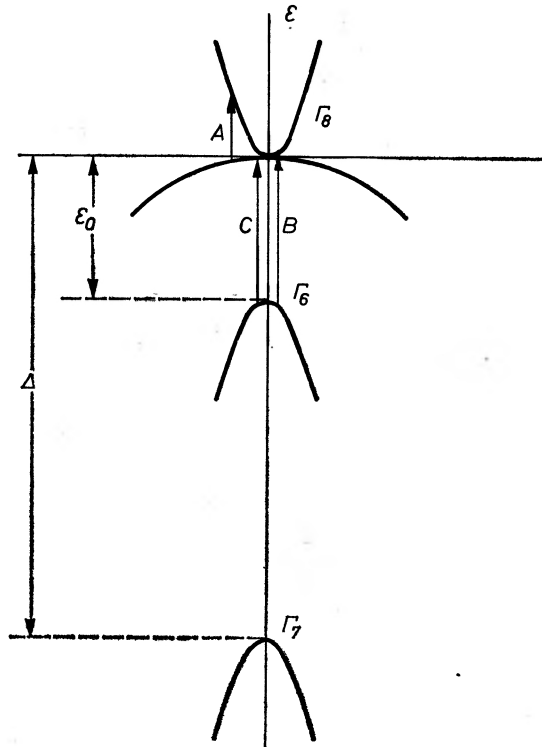
Popatrzmy teraz jakie wyniki uzyskać można mierząc krawędź absorpcji w mieszanych związkach takich, jak np. $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ lub $\text{Cd}_v\text{Hg}_{1-v}\text{Se}$. Są to związki posiadające dla składów bliższych CdTe i CdSe realną dodatnią przerwę energetyczną, a dla związków bliższych HgTe i HgSe nie posiadające termicznej przerwy energetycznej, a jedynie przerwę $E_0 = E_{R_1} - E_{R_2}$ rozumianą jako odległość pomiędzy zdegenerowanymi w punkcie Γ pasmami dziur ciężkich i pasmem przewodnictwa a pasmem dziur lekkich. Pomiary krawędzi absorpcji dla tych związków stwierdzają liniowy charakter zmian przerwy energetycznej ze składem. Ilustracją mogą tu być wyniki otrzymane w pracy [4]. Ciekawym wnioskiem, jak dotychczas nie wyjaśnionym, jest fakt nie tyle liniowej zmienności przerwy energetycznej ze składem, ale przede wszystkim znaku pochodnej zmienności przerwy energetycznej z temperaturą dE_g/dT . Wyniki pomiarów dla mieszanych kryształów $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ i $\text{Cd}_v\text{Hg}_{1-v}\text{Se}$ zestawia schematycznie rys. 3. Powszechnie znany jest fakt, że dla związków z realną przerwą energetyczną takich jak CdTe czy CdSe lub InSb $dE_g/dT < 0$ i że dla związków z odwróconą strukturą poziomów energetycznych takich jak HgTe czy HgSe dE_g/dT jest również < 0 . Istnieją jednak składy (rys. 3; $0,15 \leq x \leq 0,50$) dla których mimo dodatniej realnej przerwy energetycznej (analogicznej jak np. w InSb) współczynnik temperaturowy przerwy energetycznej $dE_g/dT > 0$.

Jak widzimy z przytoczonego wyżej materiału, pomiar krawędzi absorpcji daje dla półprzewodników z realną przerwą energetyczną istotne informacje o wielkości tej przerwy i jej zmienności z temperaturą.

Sytuacja komplikuje się nieco, gdy badamy półprzewodniki z zerową przerwą energetyczną. Wtedy, przy badaniu czystego materiału, absorpcja zaczyna się przy bardzo małych energiach i nie ma charakteru krawędzi, z której odczytać można by było wielkość przerwy energetycznej [5–9]. Rys. 4 przedstawia schematycznie układ pasm energetycznych dla HgTe. Jeżeli jednak badać będziemy dostatecznie czysty materiał, dla którego poziom Fermiego leży w pobliżu wierzchołka pasma walencyjnego, to jak pokazane jest na rysunku 4, możemy poza przejściami typu A oczekiwać również występowania przejść typu B i C, które zaczynają się przy wartości $\hbar\omega = E_0$. Tego typu pomiary zostały wykonane [10] i pokazały występowanie (dla niskich tempe-

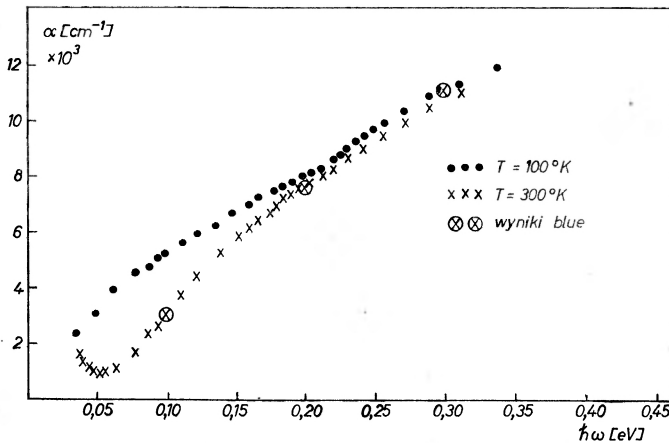


Rys. 3. Zależność przerwy energetycznej od składu dla mieszanego kryształu $Cd_xHg_{1-x}Te$ dla dwóch temperatur



Rys. 4. Schemat struktury pasmowej dla HgTe. Litery A, B i C pokazują możliwe przejścia optyczne

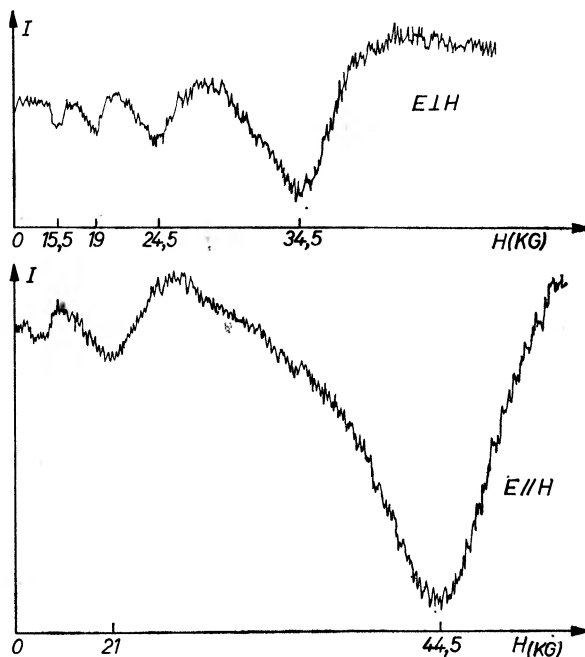
ratur) niewielkiego progu na krawędzi absorpcji (rys. 5) związanego z przejściami B i C . Początek progu określony jest (dla czystego materiału) wielkością E_0 . Jak zostało pokazane w pracy [10], eksperymentalny przebieg krawędzi daje się dobrze wytłumaczyć po przyjęciu nieparabolicznych pasm typu Kane'a, a znajomość bezwzględnych wartości współczynników absorpcji daje dodatkowo niezłe określenie wielkości elementu macierzowego P . Innym sposobem otrzymania informacji o przerwie energetycznej E_0 dla półprzewodników z zerową termiczną przerwą energetyczną jest pomiar magnetoodbicia lub magnetoabsorpcji prowadzony dla fotonów $\hbar\omega > E_0$.



Rys. 5. Krawędź absorpcji dla HgTe mierzona w temperaturze ok. 100°K . Próg na krawędzi absorpcji związany jest z przejściami B i C

Jest to metoda analogiczna do tej, jaka była użyta wcześniej dla antymonku indu [11]. Zasadą tej metody jest fakt rozszczepiania się poziomów energetycznych w polu magnetycznym. Jeżeli na próbkę antymonku indu pada światło o energii $\hbar\omega$ nieco większej od E_g (światło to jest absorbowane), mogą zachodzić przejścia elektronowe pasma walencyjne – pasmo przewodnictwa. Przyłożenie pola magnetycznego powoduje, że pasmo przewodnictwa i pasma walencyjne rozszczepiają się na poziomy Landaua. Dla danej wartości fotonu $\hbar\omega$ przejścia zachodzić teraz mogą (a więc występuje absorpcja światła) tylko dla pewnych ściśle określonych wartości pola magnetycznego takich, żeby odległości pomiędzy ekstremami powstałych poziomów Landaua były równe wartości $\hbar\omega$. Oczywiście ta sama metoda może być zastosowana do materiałów z zerową przerwą energetyczną, a eksperyment wykonać można, choć z pewnymi trudnościami, również mierząc magnetoodbicia. W taki właśnie sposób pomiary zostały (po raz pierwszy) wykonane dla HgTe [12, 13]. Ta sama technika użyta została następnie dla $\alpha\text{-Sn}$ [14] dla mieszanych kryształów $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ [15] oraz również dla PbSnTe [16]. Ostatnio pojawiła się możliwość wykonania tych

pomiarów z większą precyzją przy użyciu techniki magnetoabsorpcji dla specjalnie preparowanych cienkich płytek HgTe [7, 17]. Pomiar magnetoabsorpcji na samoistnych płytkach HgTe wykonano [18, 19] [20] w różnych konfiguracjach

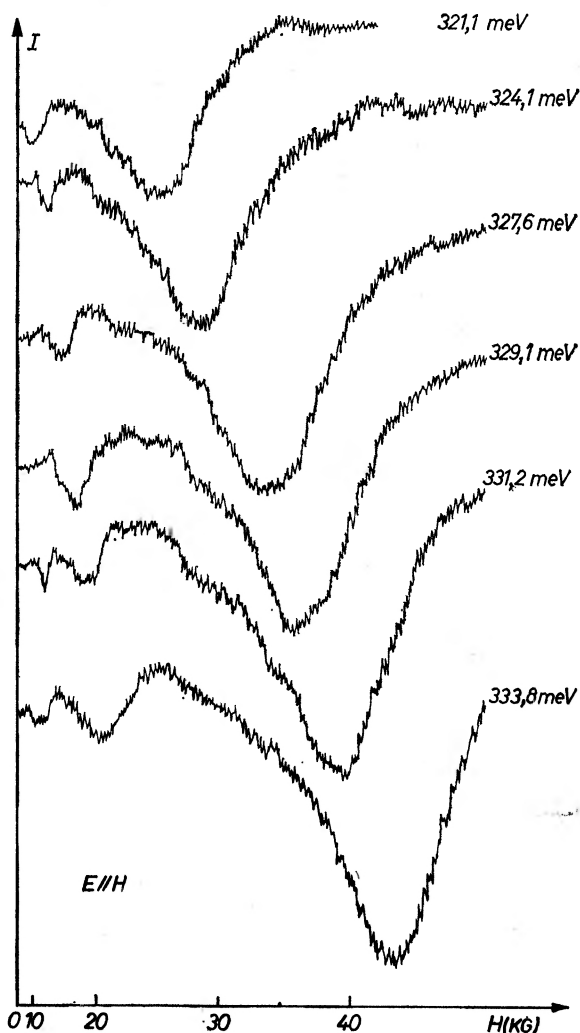


Rys. 6. Wyniki magnetoabsorpcji [19] mierzonej dla czystego HgTe przy konfiguracji Voigta dla jednej wartości energii fotonu

(Voigta, Faradaya), by móc dokładniej rozseparować i wyznaczyć obserwowane linie absorpcyjne. Wyniki magnetoabsorpcji (z pracy [19]) przy konfiguracji Voigta dla jednej wartości energii fotonu ilustruje przykładowo rys. 6. Jeżeli użyjemy przy tej samej konfiguracji różnych wartości energii fotonu, otrzymamy rezultaty jak na rys. 7. Dla konfiguracji Faradaya otrzymujemy wyniki jak na rys. 8. Przeprowadzając taki eksperyment otrzymano dziewięć gałęzi punktów doświadczalnych. Interpretację wyników oparto na pracach [20, 21] przyjmując przybliżenie trzypasmowe z uwzględnieniem nieparaboliczności. Dopasowanie dziewięciu gałęzi punktów eksperymentalnych (rys. 9) dało następujące parametry dla HgTe przy temperaturze $4,4^{\circ}\text{K}$: $E_0 = 302,5 \text{ meV}$, dla pasma przewodnictwa $m_e^*/m_0 = 0,031 \pm 0,001$ i $g_e = -22 \pm 4$ oraz dla pasma dziur lekkich $m_v^*/m_0 = 0,029 \pm 0,001$ i $g_v = -41 \pm 4$.

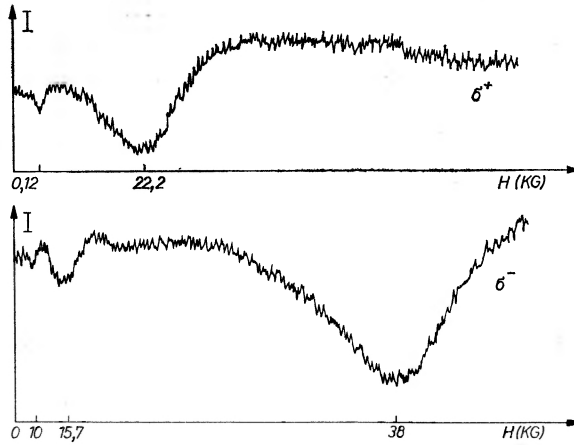
Omówione powyżej pomiary absorpcji i magnetoabsorpcji odbicia i magneto-odbicia z punktu widzenia eksperymentalnego były prowadzone w średniej podczerwieni $\lambda = 3 \div 10 \mu\text{m}$ i dawały podstawowe parametry struktury pasmowej jak przerwa energetyczna, element macierzowy, czynnik g itd.

Przejdźmy teraz z punktu widzenia eksperymentalnego do trochę dalszej

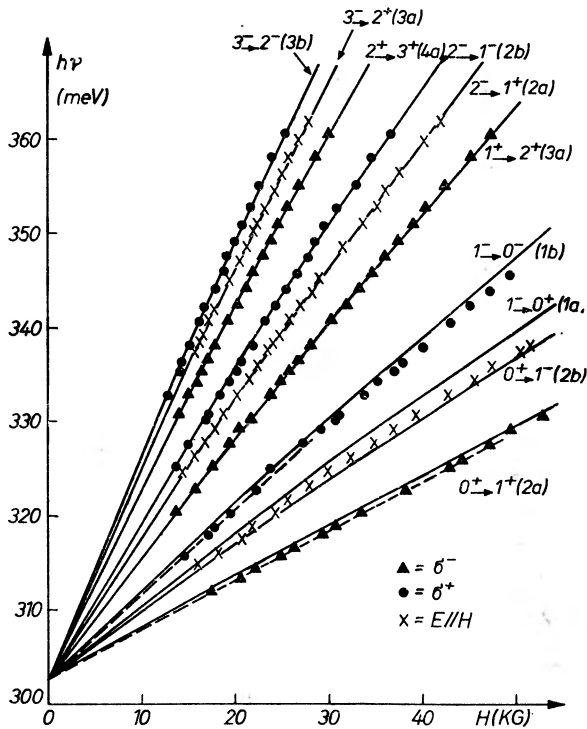


Rys. 7. Wyniki magnetoabsorpcji [19] mierzonej dla czystego HgTe przy konfiguracji Voigta przy kilku wartościach energii fotonów

podezwieni $\lambda = 10 \div 70 \mu\text{m}$, ale pozostaniemy przy tych samych typach pomiarów, a więc absorpcji i magnetoabsorpcji, odbicia i magnetoodbicia. Jakiego typu informacje otrzymać możemy z pomiarów w tym zakresie? Jeżeli w omawianych półprzewodnikach z małą lub zerową przerwą energetyczną koncentracja swobodnych nośników jest rzędu 10^{17}cm^{-3} , w zakresie kilkudziesięciu mikronów występuje absorpcja na swobodnych nośnikach. Umieszczenie próbki w polu magnetycznym w konfiguracji Voigta powoduje powstanie rezonansowej absorpcji, której pik przesuwają się ku większym energiom fononów wraz z rosnącym polem magnetycznym. Pomiaru tego typu rezonansu zwanego rezonansem plazmowo-cyklotronowym PCR przeprowadzane były na InSb [23] i na HgTe [7].

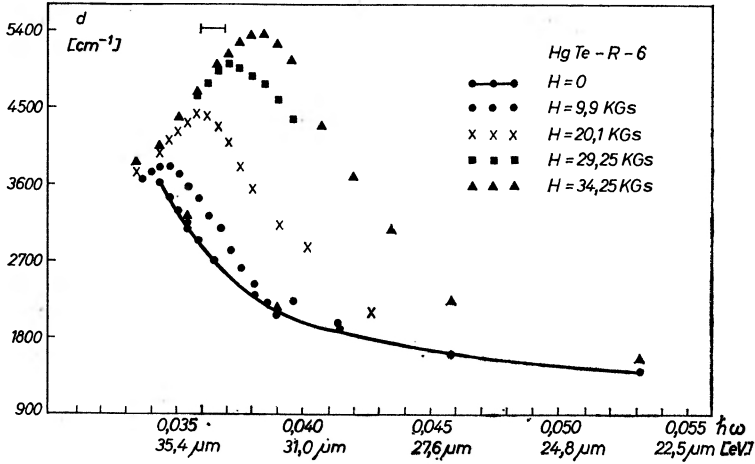


Rys. 8. Magnetoabsorpcja w HgTe [19] przy użyciu konfiguracji Faradaya



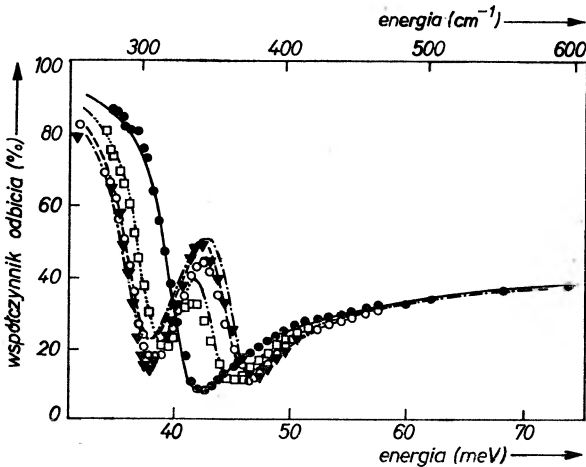
Rys. 9. Zebranie danych magnetoabsorpcji w czystym HgTe [19] z pomiarów w konfiguracjach Voigta i Faradaya

Rys. 10 przedstawia rezultaty z pracy [7]. Zaniedbując oddziaływanie z fononami, częstość rezonansowa opisana jest wzorem $\omega_{\max}^2 = \omega_p^2 + \omega_c^2$, gdzie $\omega_p^2 = \frac{4\pi N_e \cdot e}{m^* \cdot \epsilon_\infty}$, a $\omega_c = \frac{eH}{m^*c}$, widzimy więc, że odkładając kwadrat częstości rezonansowej w funkcji kwadratu pola magnetycznego eksperymentalne położenia maksimum



Rys. 10. Rezultaty pomiarów rezonansu plazmowo-cyklotronowego (PCR) dla HgTe z pracy [7]

absorpcji dać nam muszą linię prostą, dla której z odcięcia i nachylenia otrzymamy masę efektywną (na poziomie Fermiego) i koncentrację swobodnych nośników. Przeprowadzając opisany powyżej eksperyment dla kilku koncentracji otrzymać możemy, dla danej temperatury, zależność masy efektywnej od koncentracji, a więc kształt pasma.



Rys. 11. Typowy przebieg odbicia i magneto odbicia w obszarze minimum plazmowego [29]

Analogiczne informacje otrzymać można używając metody bardziej rozpowszechnionej i wcześniej zastosowanej, jaką jest odbicie i magneto odbicie w obszarze częstości plazmowej. Opis metody pomiarowej znaleźć można w pracach [24–26]. Metoda ta zastosowana była między innymi do badania HgTe [27, 28], jak również PbSe [29], a także mieszanych kryształów PbSnTe [30, 31].

Typowy przebieg odbicia i magneto odbicia wzięty z pracy [29] przedstawia rys. 11. Do punktów eksperymentalnych dopasowano krzywą teoretyczną odbicia przy użyciu wzorów wyprowadzonych w pracach [32, 33]. Parametrami dopasowania są tutaj znowu masa efektywna nośników (na poziomie Fermiego) i koncentracja nośników.

Z obu powyższych typów pomiarów — absorpcji i odbicia — można jeszcze otrzymać z dopasowania krzywej teoretycznej do danych eksperymentalnych dodatkowy parametr, jakim jest czas relaksacji przy wysokich (optycznych) częstościach τ_{opt} . Można również przeprowadzić porównanie tak otrzymanego czasu τ_{opt} z czasem relaksacji nośników prądu przy zerowej częstości τ_{dc} otrzymanym z pomiarów hallowskiej ruchliwości. Porównanie takie pokazuje, że generalnie dla półprzewodników z wąską i zerową przerwą energetyczną, szczególnie dla niskich temperatur, $\tau_{\text{dc}} \gg \tau_{\text{opt}}$. Ta rozbieżność między czasami relaksacji jest szczególnie widoczna dla materiałów o dużym stopniu jonowości, a więc półprzewodników IV–VI. Była ona obserwowana w pracach [29, 30, 31, 34–40] w półprzewodnikach IV–VI, dla HgTe w pracach [10, 41, 42] i dla InSb [43]. Pierwsza próba wyjaśnienia rozbieżności pomiędzy τ_{dc} a τ_{opt} przedstawiona była w pracy [34]. Przy niskich temperaturach i zerowej częstości występujące w półprzewodnikach procesy relaksacji mogą mieć tylko charakter procesów elastycznych. Włączenie pola elektromagnetycznego wysokiej częstości nawet przy niskiej temperaturze umożliwia pojawienie się procesów nieelastycznych. Tak więc dla wysokiej częstości na tle procesów elastycznych pojawiają się dozwolone obecnie nieelastyczne takie, jak np. rozpraszanie na podłużnych fononach optycznych. W rezultacie czas relaksacji dla wysokich częstości τ_{opt} występujący w eksperymentach optycznych w podczerwieni jest wiele razy krótszy niż czas relaksacji τ_{dc} . Szczegółowo sprawa ta będzie omówiona w komunikacie [44].

Literatura

- [1] G. W. Gobeli, H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **119**, 613 (1960).
- [2] F. P. Kesamanli, Ju. W. Malcev, D. N. Nasliedov, Ju. I. Uchanov, A. S. Filipczenko, *Fiz. Tverdogo Tela*, **8**, 1176 (1966).
- [3] W. W. Gaławanov, I. I. Nowak, O. S. Szewczyk, *Fiz. Tverdogo Tela*, **5**, 2365 (1971).
- [4] I. A. Drabkin, L. Ja. Morgowski, I. W. Nielson, Ju. I. Rawicz, *Fiz. Tverdogo Tela*, **6**, 1323 (1972).
- [5] P. A. Słodowy, W. Giritat, *Phys. Status Solidi* (b), **48**, 463 (1971).
- [6] M. D. Blue, *Phys. Rev.*, **134**, 226 (1964).
- [7] A. Mycielski, R. R. Gałazka, *Intern. Conf. Phys. Semicond.*, Moscow 1968, str. 875.

- [8] W. I. Iwanov-Omskij, B. T. Kolomiec, A. A. Malkova, Ju. F. Markov, A. Sz. Miech-
tiev i K. P. Smiekalova, *Fiz. Tverdogo Tela*, **3**, 1669 (1969).
- [9] A. S. Saleh, H. Y. Fan, *Phys. Status Solidi* (b), **53**, 163 (1972).
- [10] A. Mycielski, praca doktorska, nie publikowana.
- [11] C. R. Pidgeon, R. N. Brown, *Phys. Rev.*, **146**, 575 (1966).
- [12] C. R. Pidgeon, S. H. Groves, *Conf. II-VI Semicond. Compounds*, Ed. D. G. Thomas,
New York 1967, str. 1080.
- [13] S. H. Groves, R. N. Brown, C. R. Pidgeon. *Phys. Rev.*, **161**, 779 (1967).
- [14] S. H. Groves, C. R. Pidgeon, A. W. Ewald, R. J. Wagner, *J. Phys. Chem. Solids*,
31, 2031 (1970).
- [15] S. H. Groves, T. C. Harman, *Solid State Commun.*, **9**, 451 (1971).
- [16] B. Ellis, T. S. Moss, *Proc 3th Intern. Conf. Photoconduct.*, Stanford 1969, Pergamon
Press 1971.
- [17] R. R. Gałazka, A. Pajączkowska, A. Mycielski, *Electron Technology*, **5**, 2, 105 (1972).
- [18] Y. Guldner, C. Rigaux, A. Mycielski, M. Grynberg, *Proc. Internat. Conf. Phys.*
Semicond., Warszawa 1972, str. 351.
- [19] Y. Guldner, C. Rigaux, M. Grynberg, A. Mycielski, będzie publikowane w *Phys.*
Rev. w 1973 r.
- [20] A. S. Saleh, H. Y. Fan, *Phys. Status Solidi* (b), **53**, 163 (1972).
- [21] R. Bowers, Y. Yafet, *Phys. Rev.*, **115**, 1165 (1959).
- [22] P. Kacman, W. Zawadzki, *Phys. Status Solidi* (b), **47**, 629 (1971).
- [23] S. Iwasa, Y. Sawada, E. Burstein, E. D. Palik, *Proc. Intern. Conf. Phys. Semicond.*,
Kyoto 1966, str. 742.
- [24] B. Lax, G. B. Wright, *Phys. Rev. Letters*, **4**, 16 (1960).
- [25] H. A. Lyden, *Phys. Rev.*, **134**, A1106 (1964).
- [26] T. S. Moss, T. D. F. Hawkins, G. J. Burrell, *J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.)*, **1**, 1435
(1968).
- [27] L. Śniadower, R. Kowalczyk, *Phys. Status Solidi*, **25**, 233 (1968).
- [28] V. I. Ivanov-Omskii, B. T. Kolomiets, Yu. F. Markov, A. Sh. Mekhtiev, P. K. Sme-
kalova, *Sov. Phys.-Semicond.*, **1**, 1203 (1967), **1**, 1442 (1967).
- [29] A. Mycielski, A. Aziza, M. Balkański, M. Y. Moulin, J. Mycielski, *Phys. Status*
Solidi (b), **52**, 187 (1972).
- [30] D. M. Korn, R. Braunstein, *Phys. Status Solidi* (b), **50**, 77 (1972).
- [31] G. Dionne, J. C. Woolley, *Phys. Rev.*, **B6**, 3898 (1972).
- [32] B. B. Varga, *Phys. Rev.*, **137**, A1896 (1965).
- [33] P. R. Wallace, K. K. Chandler, J. Harnard, *Canad. J. Phys.*, **46**, 243 (1968).
- [34] A. Mycielski, J. Mycielski, A. Aziza, M. Balkański, *Proc. XI Inter. Conf. Phys.*
Semicond., Warszawa 1972, str. 1214.
- [35] H. R. Riedl, J. R. Dixon, R. B. Schoolor, *Phys. Rev.*, **162**, 692 (1967).
- [36] C. F. Barton, *J. Appl. Phys.*, **42**, 445 (1971).
- [37] J. R. Dixon, H. R. Riedl, *Phys. Rev.*, **138**, A873 (1965).
- [38] S. G. Bishop, B. W. Hennis, *Solid State Commun.*, **7**, 437 (1969).
- [39] A. Maitre, *Thèse de 3^e cycle*, Paris 1971.
- [40] A. Maitre, R. Le Toullec, M. Balkański, *Proc. XI Intern. Conf. Phys. Semicond.*,
Warszawa 1972.
- [41] L. Śniadower, informacja prywatna.
- [42] M. Grynberg, R. Le Toullec, M. Balkański, Wydawnictwa Université de Paris VI
Laboratoire de Physique des Solides, Mars 1972.
- [43] R. B. Sanderson, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 803 (1965).
- [44] A. Mycielski, J. Mycielski, A. Aziza, M. Balkański, *Seminarium Związków Pół-
przewodnikowych II-VI*, Jaszowiec 1973.

Jacek K. Furdyna

Instytut Fizyki PAN, Warszawa
i Physics Department, Purdue
University, W. Lafayette, Ind., USA

O możliwości obserwacji rezonansu cyklotronowego w półprzewodnikach z wysoką koncentracją nośników

Feasibility of Cyclotron Resonance Studies in Semiconductors with a High Carrier Concentration

Abstract: In semiconductors with a high carrier concentration, conventional microwave cyclotron resonance measurements are not possible because of the „magnetoplasma shift”. The paper discusses several techniques for circumventing this problem. It is shown that despite high carrier concentration, experiments involving electric dipole interaction can be sensitive to band parameters of minority carriers and carriers with anisotropic effective mass. Furthermore, magnetic dipole interaction shows promise for circumventing plasma effects. The onset of helicon propagation in the Faraday geometry can also be exploited for determining the cyclotron frequency. Finally, non-local effects in wave propagation in the Voigt geometry lead to resonances in the microwave cyclotron resonance region when the carrier concentration is high.

Wstęp

Mikrofalowe pomiary rezonansu cyklotronowego w czystych półprzewodnikach prowadzą do bezpośredniego wyznaczenia masy efektywnej nośników — nadają się zatem idealnie do badania struktury pasmowej. Pierwsze obserwacje rezonansu cyklotronowego w germanie i krzemie stanowią punkt zwrotny w rozwoju fizyki tych materiałów i fizyki półprzewodników w ogóle [1, 2]. Jednakże w półprzewodnikach z dużą koncentracją nośników, a więc i w materiałach z wąską przerwą energetyczną, badania rezonansu cyklotronowego nie odegrały dotąd większej roli. W miarę bowiem wzrastania koncentracji, warunek rezonansu obserwowanego w konwencjonalnym eksperymencie traci stopniowo swoją zależność od masy efektywnej i pomiar przestaje być, oczywiście, pod tym względem użyteczny. [3] Mechanizm powodujący przesu-

nięcie linii obserwowanego rezonansu od właściwego rezonansu cyklotronowego nazywamy „przesunięciem plazmowym”.

Okazuje się niemierniej, że w niektórych okolicznościach pomiary typu rezonansu cyklotronowego mogą być przeprowadzone nawet w silnie domieszkowanych półprzewodnikach. Omówienie metod, pozwalających uniknąć „przesunięcia plazmowego” i prowadzących do wyznaczenia masy efektywnej w półprzewodnikach z wysoką koncentracją nośników, jest celem niniejszego artykułu.

Tensor dielektryczny

Oddziaływanie wolnych nośników półprzewodnika z polem fali elektromagnetycznej, a w szczególności pochłanianie mocy w rezonansie cyklotronowym, wygodnie jest rozpatrywać przy pomocy klasycznej funkcji dielektrycznej gazu elektronowego. Dla sferycznego pasma swobodnych nośników, w obecności zewnętrznego stałego pola magnetycznego $\vec{B} = B\hat{z}$, funkcja dielektryczna jest tensorem o symetrii „żyrotropowej”:

$$\vec{\vec{K}} = \begin{bmatrix} K_{xx} & K_{xy} & 0 \\ -K_{xy} & K_{xx} & 0 \\ 0 & 0 & K_{zz} \end{bmatrix}. \quad (1)$$

W układzie współrzędnych

$$\frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} + i\hat{y}), \quad \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{x} - i\hat{y}), \quad \hat{z}$$

tensor $\vec{\vec{K}}$ przyjmuje przekątniową postać:

$$\vec{\vec{K}} = \begin{bmatrix} K_+ & 0 & 0 \\ 0 & K_- & 0 \\ 0 & 0 & K_{zz} \end{bmatrix}. \quad (2)$$

W ramach dobrze znanego „jednoelektronowego” modelu Drudego, składowe tensora (2) można wyrazić jako [4]

$$K_{\pm} = K'_{\pm} + iK''_{\pm} = K_l \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{(\omega \pm \omega_c)}{(\omega \pm \omega_c)^2 + \nu^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{\nu}{(\omega \pm \omega_c)^2 + \nu^2} \right] \quad (3a)$$

$$K_{zz} = K'_{zz} + iK''_{zz} = K_l \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \nu^2} + i \frac{\omega_p^2}{\omega} \frac{\nu}{\omega^2 + \nu^2} \right] \quad (3b)$$

gdzie $\omega_c = \frac{eB}{m^*}$,

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 K_l m^*},$$

a K_1 jest stałą dielektryczną sieci, ϵ_0 — przenikalnością próżni, ω — częstością fali, ν — częstością rozpraszania, e — ładunkiem nośnika, m^* — masą efektywną, n — koncentracją nośników, a ω_c i ω_p przedstawiają odpowiednio częstość cyklotronową i plazmową (wszystko w jednostkach MKS). Przez K' oznaczamy część rzeczywistą, a przez K'' część urojoną K . Składowa tensora K_{zz} przedstawia odpowiedź ośrodka na pole elektryczne liniowo spolaryzowane wzdłuż \vec{B} , a K_+ i K_- odpowiadają odwrotnym polaryzacom kołowym w płaszczyźnie xy . Dla $\omega_c > 0$, K_- odnosi się do fali spolaryzowanej zgodnie z ruchem cyklotronowym nośnika; a dla $\omega_c < 0$, K_+ odpowiada tej sytuacji. Używając często stosowanej nomenklatury, polaryzację zgodną z ruchem nośników oznaczamy ogólnie skrótowo CRA („cyclotron–resonance–active”), a odwrotną kołową polaryzację oznaczymy przez CRI („cyclotron–resonance–inactive”). Jak widać, w funkcji dielektrycznej CRA występuje rezonans dla

$$\omega = |\omega_c|. \quad (4)$$

Konwencjonalny rezonans cyklotronowy

Konwencjonalny pomiar rezonansu cyklotronowego wykonuje się przez umieszczenie małej próbki półprzewodnika (np. w kształcie kulki) w mikrofalowej wnęce rezonansowej, w strzałce pola elektrycznego. Interesować nas będzie moc pobierana przez próbkę jako funkcja zewnętrznego pola magnetycznego. Zmiany w poborze mocy mierzy się przez zmiany dobroci wnęki.

Moc pochłaniania przez małą kulkę oddziałującą z polem elektrycznym fali daje się przedstawić przez makroskopowy „przekrój czynny” typu dipola elektrycznego. [5] Przez „małą” rozumiemy kulkę, w której pole możemy uważać za jednorodne, tzn. której promień a spełnia warunek Rayleigha

$$k_0 a < 1, \quad |k_i a| = k_0 |K_i^{1/2}| a < 1 \quad (5)$$

gdzie k_0 jest wektorem falowym w próżni, a funkcja dielektryczna K_i odpowiada polaryzacji oddziałującej z próbką ($i = +, -, \text{lub } zz$). Dla danej polaryzacji przekrój czynny dipola elektrycznego ma w przypadku małych kulek postać [5]

$$\Sigma_i^e = q k_0 V \frac{K_i''}{(K_i' + 2)^2 + (K_i'')^2} \quad (6)$$

Z wzoru (3) widać, że jeżeli koncentracja nośników jest mała ($\omega_p \ll \omega$), mianownik (6) jest w przybliżeniu równy K_i^2 i tylko słabo zależy od ω i B . W tym przypadku pobór mocy bezpośrednio odzwierciedla zachowanie się funkcji K'' . Dla polaryzacji zgodnej z ruchem cyklotronowym obserwujemy więc w takich „czystych” próbkach prawdziwy rezonans cyklotronowy, tzn. maksimum absorpcji dla $\omega = \omega_c$. Warunkiem dokładnego pomiaru linii rezonansowej w tym przypadku jest więc jedynie warunek określający szerokość linii, $\omega\tau > 1$, gdzie $\tau = \nu^{-1}$.

Sytuacja ma się zgoła inaczej dla dużej koncentracji nośników, tzn. kiedy $\omega_p > \omega$. W tym przypadku K' jest dominowane przez przyczynkę swobodnych nośników i nie tylko licznik, ale mianownik Σ_i^e zależy silnie od B oraz ω . Dla małych strat, tzn. $K''/|K'| < 1$, warunek obserwowanego rezonansu daje się wyrazić „makroskopowym” wzorem

$$K'_i + 2 = 0. \quad (7)$$

Podstawiając $K'_i = K'_-$ z wzoru (3), otrzymujemy warunek rezonansu małej kulki dla gazu jednoelektronowego:

$$\omega_c = \omega \left(1 - \frac{\omega_p^2 K_l}{\omega^2 K_l + 2} \right) = \omega - \frac{ne^2}{\epsilon_0(K_l + 2)m^*\omega}. \quad (8)$$

Człon zawierający ω_p stanowi wyżej wspomniane „przesunięcie plazmowe” rezonansu, wynikające z istnienia pola depolaryzującego w próbce. Jak widać z (8), jeżeli $\omega_p^2 \gg \omega^2$, warunek rezonansu przestaje być czuły na m^* . Dla typowego półprzewodnika z wąską przerwą, jakim jest InSb, warunek $\omega_p > \omega$ jest spełniony w obszarze mikrofalowym już dla $n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Przesunięcie plazmowe stanowi więc nader poważne ograniczenie w zastosowaniu mikrofalowego rezonansu cyklotronowego do badań materiałów tego typu.

Z wzoru (8) wynika, że dla $\omega_p > \omega$ rezonans w Σ_-^e występuje dla pól magnetycznych odpowiadających $\omega_c < 0$. Oznacza to, że obserwowany rezonans będzie wzbudzany polaryzacją CRI, odwrotną do ruchu cyklotronowego nośników!

Dwa rodzaje nośników

Przesunięcie plazmowe omówić można używając innych podejść, np. wprowadzając bezpośrednio do równania ruchu nośników pole depolaryzacji wynikające z wychylenia tychże nośników. [3] Podejście to komplikuje się jednak w modelach bardziej złożonych niż jednoelektronowy gaz Drudego. [6] Ogromną zaletą podejścia makroskopowego jest możliwość wyznaczania rezonansu bezpośrednio ze znajomości funkcji dielektrycznej dla ośrodka nieskończonego, używając wzoru (7), który uwzględnia *implicit*e wszystkie konsekwencje warunków brzegowych.

Rozważmy teraz przypadek bardziej złożony, odpowiadający dwu rodzajom nośników (niekoniecznie o tym samym znaku ładunku). Postać funkcji dielektrycznej (3) daje się łatwo uogólnić dzięki addytywności prądów [4]:

$$K_{\pm} = K_l \left[1 - \sum_{j=1}^2 \frac{\omega_{pj}^2 (\omega \pm \omega_{cj}) + i\nu_j}{\omega (\omega \pm \omega_{cj})^2 + \nu_j^2} \right] \quad (9a)$$

$$K_{zz} = K_l \left[1 - \sum_{j=2}^2 \frac{\omega_{pj}^2 \omega + i\nu_j}{\omega (\omega^2 + \nu_j^2)} \right], \quad (9b)$$

gdzie wskaźniki $j = 1, 2$ odpowiadają rodzajom nośników. Ponieważ, dla $\omega \gg \nu_j$, przyrostek ν_j do K' jest zaledwie małą poprawką, możemy posłużyć się tzw. przybliżeniem bezstratnym ($\nu = 0$) celem wyznaczenia warunku rezonansu z wzoru (7). Podstawiając bezstratną formę (9a) do (7), otrzymujemy warunek rezonansu jako

$$K' - 2 \approx K_I - \frac{\omega_{p1}^2}{\omega(\omega - \omega_{c1})} - \frac{\omega_{p2}^2}{\omega(\omega - \omega_{c2})} - 2 = 0. \quad (10)$$

Dla $\omega_{pi} > \omega$, równanie to ma dwa rozwiązania [4]:

$$\omega_I = - \frac{n_1 e_1 + n_2 e_2}{\epsilon_0 (K_I + 2) B} \quad (11a)$$

$$\omega_{II} = \frac{e_1 B}{m_1} \left(\frac{n_1/n_2 + e_1/e_2}{n_1/n_2 + m_1/m_2} \right). \quad (11b)$$

Są to rezonanse „mieszane”, wynikające z oddziaływania dwóch chmur elektronowych w kuli. Rezonans ω_I odpowiada rezonansowi plazmowo przesuniętemu, w analogii z wzorem (8). W tym kontekście nas w szczególności interesuje rezonans ω_{II} . W przypadku, gdy $n_1 \gg n_2$, (11b) przechodzi w postać

$$\omega_{II} = \frac{e_2 B}{m_2}. \quad (12)$$

Ten nieco zaskakujący wynik oznacza, że w gazach elektronowych z wielką koncentracją obydwu rodzajów nośników, obserwowany rezonans jest wprawdzie nieczuły na m^* większościowych nośników, daje jednak maksimum absorpcji odpowiadające rezonansowi cyklotronowemu nośników mniejszościowych!

Eksperymentalne pomiary, przeprowadzone przez Michela i Rosenbluma [6] dla zdegenerowanego pasma walencyjnego w germanie typu p dały wyniki w pełni zgodne z wyżej przytoczonym obrazem [5]. Można więc oczekiwać podobnych możliwości w materiałach z wąską przerwą w obecności dwu rodzajów nośników (pod warunkiem, że nierówność $\omega > \nu$ spełniona jest dla obydwu nośników).

Wzory (9) i (10) dają się łatwo uogólnić do przypadku N rodzajów nośników, z $N > 2$. Mamy wtedy N rezonansów, z których jeden jest analogią (11a) i nie nadaje się do pomiarów struktury pasmowej, natomiast $N-1$ rezonansów występuje w obszarze rezonansu cyklotronowego.

Anizotropowe powierzchnie stałej energii

Komplikacje funkcji dielektrycznej wynikające z anizotropii powierzchni izoenergetycznych również prowadzą do rezonansów w przekroju czynnym (6) w obszarze mikrofalowego rezonansu cyklotronowego dla dużych koncentracji nośników. Zilustrujemy to przykładem wielodolinowego półprzewodnika, któ-

rego powierzchnie stałej energii są elipsoidami obrotowymi skierowanymi wzdłuż osi [111] (jak np. dla n -Ge oraz n - i p -PbTe), Posłużymy się znowu przybliżeniem bezstratnym, tzn. zakładamy $\omega \gg \nu$.

Jeżeli pole \vec{B} jest przyłożone wzdłuż osi [100], funkcja dielektryczna ma postać żyotropową, ze składowymi [4]

$$K_{\pm} = K_l \left(1 - \frac{\omega_{pT}^2}{\omega} \frac{3+s}{3} \frac{\omega \mp \omega_1}{\omega^2 - \omega_c^2} \right) \quad (13a)$$

$$K_{zz} = K_l \left(1 - \frac{\omega_{pT}^2}{\omega^2} \frac{2+s}{3} \frac{\omega^2 - \omega_2^2}{\omega^2 - \omega_c^2} \right) \quad (13b)$$

gdzie: $\omega_{pT}^2 = \frac{ne^2}{\varepsilon_0 K_l m_T}$, $\omega_c^2 = \frac{2s+1}{3} \omega_T^2$, $\omega_1 = \frac{2s+1}{s+2} \omega_T$, $\omega_2^2 = \frac{3s}{2+s} \omega_T^2$, $\omega_T = \frac{eB}{m_T}$, $s = \frac{m_T}{m_L}$, a m_T i m_L przedstawiają odpowiednio poprzeczne i podłużne składowe tensora masy efektywnej dla elipsoidy obrotowej.

Z wzoru (13a) widać, że dla $\omega_c \neq \omega$ (a więc dla $s \neq 1$) rezonans w funkcji dielektrycznej występuje dla obydwu kołowych polaryzacji, CRA i CRI. Wynika to z eliptycznego kształtu orbit cyklotronowych charakteryzujących ruch nośników w przypadku, kiedy \vec{B} nie leży wzdłuż osi obrotowej elipsoidy. Taki eliptyczny ruch nośnika (prąd), z definicji w kierunku CRA, zawiera jednak kołową składową CRI, o którą fala o polaryzacji CRI „zaczepi”. Z wzoru (13b) widzimy, że na skutek anizotropii K_{zz} staje się zależne od B i w szczególności również wykazuje rezonans przy $\omega = \omega_c$. Wynika to z faktu, że (jeżeli \vec{B} nie leży wzdłuż jednej z osi głównych) orbita nośnika nie jest całkowicie prostopadła do \vec{B} w przestrzeni położeniowej. Istnieje więc składowa ruchu nośnika oscylująca z częstością ω_c wzdłuż \vec{B} , z którą fala spolaryzowana wzdłuż \vec{B} może oddziaływać.

Rezonans w przekroju czynnym, a więc w eksperymentalnie obserwowanej absorpcji, wystąpi przy spełnieniu warunku (7) dla danej polaryzacji. Ponieważ interesuje nas obszar wysokich koncentracji, a więc przypadek, kiedy przyczynek nośników swobodnych jest dużo większy od K_l , możemy z dobrym przybliżeniem zaniedbać K_l we wzorach (13), a warunek rezonansu napisać jako

$$K' = 0. \quad (14)$$

Z wzorów (13) widać od razu, że rezonans wystąpi w K_+ dla $\omega = \omega_1 > 0$ (a więc w polaryzacji CRI) oraz w K_{zz} (a więc w polaryzacji liniowej wzdłuż \vec{B}) dla $\omega = \omega_2$. Podkreślić należy, że rezonanse w Σ_i^e odpowiadają (w dobrym przybliżeniu) zerom, a nie rezonansom w K_i .

We wzorach (13) występuje tylko jedna częstość cyklotronowa $\omega_c = [(2s+1)/3]^{1/2} eB/m_T$. Wynika to stąd, że dla $\vec{B} \parallel [100]$ wszystkie cztery elipsoidy nachylone są pod jednakowym kątem θ do pola \vec{B} . W przypadku $\vec{B} \parallel [111]$

pole leży wzdłuż jednej z elipsoid, a pod jednakowym kątem do trzech pozostałych. Funkcja dielektryczna w tym przypadku ma postać [4]:

$$K_{\pm} = K_l \left\{ 1 - \frac{\omega_{pT}^2}{\omega} \left[\frac{1}{4} \frac{1}{\omega \pm \omega_{c2}} + \frac{1}{12} \frac{(4s+5)\omega \mp (8s+1)\omega_{c2}}{(\omega^2 - \omega_{c1}^2)} \right] \right\}$$

$$K_{zz} = K_l \left\{ 1 - \frac{\omega_{pT}^2}{\omega^2} \left[\frac{s}{4} + \frac{(s+8)\omega^2 - 9s\omega_{c2}^2}{12(\omega^2 - \omega_{c1}^2)} \right] \right\} \quad (15)$$

gdzie $\omega_{c2} = \omega_{cT}$, $\omega_{c1}^2 = \frac{8s+1}{9} \omega_{cT}^2$, $\omega_s^2 = \frac{2s+7}{3(s+2)} \omega_{cT}^2$.

Widzimy, że K_{\pm} wykazuje (dla $\omega_{c2} > 0$) dwa rezonanse odpowiadające dwu wartościom Θ . Warunek rezonansów w przekroju czynnym wyznaczamy w podobny sposób jak dla (13), tzn. przez $K'_i \approx 0$.

Wyrażenia na funkcję dielektryczną dla \vec{B} wzdłuż innych kierunków krystalograficznych są (poza $\vec{B} \parallel [110]$) bardziej skomplikowane. Dla dowolnej orientacji \vec{B} , funkcja dielektryczna wykazuje aż cztery częstotliwości rezonansowe, każda odpowiadająca innej elipsoidzie. Mimo ogromnie skomplikowanej postaci K' , rezonanse występujące w przekroju czynnym w obszarze mikrofalowego rezonansu cyklotronowego nadają się do wyznaczania topologii masy efektywnej przy użyciu metod numerycznych. Podobne podejście można również zastosować do pasma w punkcie Γ strefy Brillouina z anizotropią wynikającą z „warpingu”.

Należy jeszcze dodać, że dla bardzo wysokich koncentracji ($n > 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) trudnością natury praktycznej okazać się może spełnienie warunku „małych próbek”, tzn. $|ka| < 1$, ze względu na wysoką wartość K . Do jakiego stopnia spełnienie tego warunku jest konieczne, tzn. w jakim stopniu i w jaki sposób $|ka| \gtrsim 1$ modyfikuje warunek rezonansu (7), nie jest na razie wiadome.

Indukowanie rezonansu mikrofalowym polem magnetycznym

Konwencjonalne podejście do rezonansu cyklotronowego opiera się na oddziaływaniu próbki półprzewodnika z polem elektrycznym fali, pod wpływem którego próbek oscyluje w modzie dipola elektrycznego. Widzieliśmy, że dla dużej koncentracji nośników opisywanych modelem (3), rezonans w absorpcji jest plazmowo przesunięty od $\omega = \omega_c$, i nie zależy od m^* . Rezonanse w absorpcji w obszarze rezonansu cyklotronowego, opisane powyżej, pojawiły się w oddziaływaniu typu dipola elektrycznego jedynie dzięki komplikacjom w funkcji dielektrycznej K , odróżniającym ją od jednoelektronowego modelu Drudego (3).

Rozważymy teraz oddziaływanie próbki z polem magnetycznym fali, tzn. wzbudzanie modu dipola magnetycznego. [7] Wyizolowanie tego rodzaju oddziaływania jest możliwe np. przez umieszczenie próbki w węźle pola elektrycznego wnęki rezonansowej. Będziemy nadal rozważać próbkę w kształcie kulki i powrócimy do sferycznego pasma nośników.

Oddziaływanie z polem magnetycznym jest obiecujące z następującego powodu. Pole magnetyczne fali indukuje wewnątrz kulki wirowe pole elektryczne (a zatem i prądy wirowe nadające oddziaływaniu charakter dipola magnetycznego). Ponieważ, w ośrodku izotropowym, indukowane pole związane z takim modem oscylacji nie ma składowych radialnych, pole takie powinno więc być wolne od efektów depolaryzacji, które prowadziły do przesunięcia plazmowego.

Rozpatrzmy naprzód kulkę o izotropowej funkcji dielektrycznej, tzn. bez stałego pola \vec{B} . Absorpcję związaną z powyższym modem można, jak dla dipola elektrycznego, wyrazić przekrojem czynnym. W przybliżeniu Rayleigha (5) przekrój czynny dla oddziaływania typu dipola magnetycznego, otrzymany z teorii rozpraszania, ma postać [7]

$$\Sigma^m = k_0 V \frac{(k_0 a)^2}{10} K'' . \quad (16)$$

Widać więc, że absorpcja bezpośrednio odpowiada funkcji K'' i może uwidocznić występujące w niej rezonanse.

Niestety, teoria rozpraszania dla kuli żyrotropowej pozostaje, z wyjątkiem oddziaływania typu dipola elektrycznego w przybliżeniu (5), nie rozwiązany dotąd problemem klasycznej elektrodynamiki. W braku ścisłego modelu próbujemy orientacyjnie posłużyć się założeniem podobnym do tego, które (z uzasadnieniem) stosowaliśmy w przypadku wzoru (6). Jeżeli próbka pobudzana jest polem mikrofalowym spolaryzowanym kołowo (np. CRA), zakładamy, że do wzoru (16) można podstawić przekątniową wartość tensora (2) odpowiadającą tej polaryzacji. [7] Tak więc, jeżeli w danej składowej \vec{K} występuje rezonans, można by oczekiwać podobnego rezonansu w modzie dipola magnetycznego.

Eksperymenty na małych kulkach n -InSb, zainicjowane na skutek powyższego bardzo jakościowego rozumowania, rzeczywiście wykazały istnienie nowego rezonansu, występującego przy pobudzaniu próbek mikrofalowym polem magnetycznym. [7] Rezonans wykazał zależność od polaryzacji pola oraz rozmiarów próbki zgodną z powyższym modelem dipola magnetycznego, ale występował dla $\omega_c \approx 3\omega$, niezależnie od promienia kulki i koncentracji. Płościowa niezgodność eksperymentu z modelem, otrzymanym na skutek raczej drastycznych założeń, przypuszczalnie wynika z niestosowności wzoru (16) do ośrodka żyrotropowego. Niemniej podkreślić należy, że nowy rezonans, występuje w obszarze rezonansu cyklotronowego, w polu nie zależącym od koncentracji nośników — efekt ten wydaje się zatem być obiecującym (choć jeszcze nieco odległym) kandydatem do pomiarów masy efektywnej.

W obecnej chwili przeprowadzane są badania teoretyczne nad rezonansami w małej kulce pobudzonej zmiennym polem magnetycznym, używające innego, tzw. „modalnego” punktu wyjścia. [8] Wstępne wyniki zdają się wskazywać, że obserwowany rezonans odpowiada wzbudzeniu precesji drgań własnych kulistej plazmy wokół stałego pola \vec{B} . Mod precesyjny wzbudzony zostaje

pojem magnetycznym fali, kołowo spolaryzowanym w kierunku CRA o częstotliwości $\omega = \frac{1}{2}\omega_c$ (a więc w pobliżu obserwowanego rezonansu), niezależnie od częstotliwości plazmowej.

Miscellanea

Przytoczyliśmy kilka przykładów sugerujących możliwość mikrofalowych pomiarów masy efektywnej w półprzewodnikach z wysoką koncentracją nośników. Ograniczyliśmy się do „typowego” układu do pomiarów rezonansu cyklotronowego (mała próbka we wnętrzu mikrofalowej) i do omówienia proponowanych oddziaływań w ramach pół-klasycznego „lokalnego” tensora dielektrycznego. Należy wspomnieć jeszcze o dwu możliwościach wyznaczania wartości ω_c , wykraczających nieco poza wyżej wspomniane ograniczenia.

1. Półprzeźródzeń w konfiguracji Faradaya. Rozważmy falę płaską, spolaryzowaną kołowo, rozchodzącą się wzdłuż pola \vec{B} (konfiguracja Faradaya) w ośrodku nieograniczonym. Respons ośrodka opisany jest w tym przypadku funkcją (3a). Z wzoru (3a) widać, że dla wysokiej koncentracji nośników (i dla $\omega\tau \gg 1$) K odpowiadająca polaryzacji CRA zmienia znak w rezonansie cyklotronowym: np. dla $\omega_c > 0$, $K_-(\omega_c < \omega) < 0$, $K_-(\omega_c > \omega) > 0$.

Warunek $\omega = \omega_c$ jest zatem krawędzią rozchodzenia się fal elektromagnetycznych („helikonów”) w ośrodku nieskończonym. Zjawisko to można wykorzystać dla wyznaczenia ω_c przez pomiar absorpcji w odbiciu od pół-przeźródzenia w konfiguracji Faradaya. Jeżeli spełniony jest warunek $\omega\tau \gg 1$, pola poniżej rezonansu ($K < 0$) odpowiadają prawie całkowitemu odbiciu, absorpcja zaś wykazuje względnie ostrą krawędź dla $\omega = \omega_c$, po czym zwiększa się stopniowo z dalszym wzrostem pola.

Metodę tę zastosował Stradling do wyznaczania m^* w HgTe [9]. Poważnym ograniczeniem tego podejścia jest konieczność wysokiej wartości $\omega\tau$ (przynajmniej rzędu 10). Jeżeli warunek ten nie jest spełniony, krawędź helikonowa „rozmywa się” i pomiar staje się bardzo niedokładny. Ze względu na wartości τ typowe dla półprzewodników z wysoką koncentracją nośników, warunek $\omega\tau \gg 1$ może być dobrze spełniony jedynie dla fal podmilimetrowych.

2. Dyspersja przestrzenna. Funkcje dielektryczne (3), (9), (13) i (15) przedstawiają tzw. „lokalną” odpowiedź ośrodka. W lokalnym podejściu do oddziaływania nośnika z falą elektromagnetyczną bierzemy pod uwagę wartość pola fali w położeniu nośnika uśrednionym po okresie cyklotronowym, tzn. w środku orbity [10]. Podejście to jest uzasadnione, jeżeli rozmiar orbity cyklotronowej jest zaniedbywalny w porównaniu z długością fali czy też długością naskórkową. Jeżeli jednak zmiana pola na przestrzeni orbity jest niezaniebywalna, należy w danej chwili czasu t uwzględnić pole działające na nośnik w jego rzeczywistym położeniu odpowiadającym chwili t . Podejście takie jest podejściem „nielokalnym” i prowadzi do tzw. dyspersji przestrzennej.

W tym kontekście interesować nas będą poprawki do funkcji dielektrycznej

wynikające z dyspersji przestrzennej dla konfiguracji Voigta, tzn. $\vec{k} \perp \vec{B}$ [10]. Ograniczymy się do pasma nośników o sferycznej symetrii. Dominujące poprawki są rzędu $|kR_c|$ w stosunku do członów lokalnych (gdzie R_c jest promieniem orbity cyklotronowej, a $|k|$ długością wektora falowego w ośrodku) i wykazują następujące własności. Dla polaryzacji $\vec{E} \parallel \vec{B}$ „poprawiona” stała dielektryczna wykazuje rezonans dla $\omega = \omega_c$. Zaś dla polaryzacji $\vec{E} \perp \vec{B}$ dominującym efektem (poza tzw. rezonansem plazmowo cyklotronowym, $\omega^2 = \omega_c^2 + \omega_p^2$, który dla wysokich koncentracji występuje w podczerwieni) jest rezonans dla warunku $\omega = 2\omega_c$. Ze względu na proporcjonalność członów nielokalnych do k , należy się spodziewać, że amplituda tych efektów będzie wzrastać ze wzrostem koncentracji nośników.

Powyższe zjawiska przypominają pod wieloma względami dobrze znany z fizyki metali rezonans Azbela-Kanera, obydwa efekty mają bowiem wspólne źródło: dyspersję przestrzenną. Efekt Azbela-Kanera stanowi krańcowy przypadek silnej dyspersji, $|kR_c| \gg 1$, typowej dla parametrów „czystego” metalu. Natomiast efekty tu rozpatrywane odpowiadają słabej dyspersji przestrzennej, $|kR_c| < 1$, jakiej można spodziewać się w domieszkowanych półprzewodnikach.

W praktyce silną niejednorodność pola możemy uzyskać umieszczając np. ciekłą płytkę w węzle pola fali stojącej (we wnęce mikrofalowej) tak, że gradient pola jest wzdłuż grubości płytki. W tym przypadku efekty powyższe powinny wystąpić jako linie rezonansowe w absorpcji, pod warunkiem spełnienia $\omega\tau > 1$.

Autor pragnie podziękować doc. dr J. Mycielskiemu i dr J. Blinowskiemu z Uniwersytetu Warszawskiego oraz p. D. Simmons z Purdue University, za cenne i stymulujące dyskusje.

Literatura

- [1] G. Dresselhaus, A. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.*, **98**, 368 (1955); B. Lax, H. J. Zeiger R. N. Dexter, *Physica*, **20**, 818 (1954).
- [2] B. Lax, J. G. Mavroides, *Solid State Physics*, Vol. 11, Ed. F. Seitz, D. Turnbull, Academic Press 1960.
- [3] G. Dresselhaus, A. Kip, C. Kittel, *Phys. Rev.*, **100**, 618 (1955).
- [4] Patrz, np., E. D. Palik, J. K. Furdyna, *Reports on Progress in Physics*, **33**, 1193 (1970).
- [5] F. L. Galleener, *Phys. Rev. Letters*, **22**, 1292 (1969).
- [6] R. E. Michel, B. Rosenblum, *Phys. Rev.*, **128**, 1646 (1962).
- [7] T. A. Evans, F. L. Galleener, J. K. Furdyna, *Proc. 11th Int'l. Conf. on Physics of Semiconductors*, Warszawa, PWN 1972, str. 357; F. L. Galleener, T. A. Evans, J. K. Furdyna, *Phys. Rev. Letters*, **29**, 728 (1972).
- [8] J. K. Furdyna, J. Mycielski, *Seminarium Związków Półprzewodnikowych A^{IV}B^{VI}*, Jaszowiec 1973.
- [9] R. A. Stradling, *Proc. Phys. Soc. (London)*, **90**, 175 (1967); patrz również J. D. Wiley, P. S. Peercy, R. N. Dexter, *Phys. Rev.*, **181**, 1173, 1181 (1969).
- [10] Patrz E. D. Palik, J. K. Furdyna (poz. 4), rozdział 9.

Joseph J. Loferski

Uniwersytet Brown, Wydział Inżynierii
Providence, Rhode Island, USA

Uszkodzenia radiacyjne w półprzewodnikach II—VI

Radiation Damage in II—VI Semiconductors

Abstract: The paper reviews investigations of the effects of high energy irradiation on the properties of the II—VI semiconductors, CdS, CdSe, CdTe, ZnS, ZnSe and ZnTe. Most of the work has involved electron irradiation experiments aimed at establishing the displacement thresholds for each of the two constituent atoms by observing changes in the luminescence spectra. In all cases, except ZnTe, the energy required to displace the column II atom is higher than the energy required to displace the column VI atom. The observed changes in luminescence consist of the introduction of new luminescence bands, usually in the impurity emission spectral region.

1. Wstęp

Celem niniejszego referatu jest przedstawienie współczesnych poglądów dotyczących wpływu wysokoenergetycznego promieniowania jądrowego na własności związków półprzewodnikowych $A^{II}-B^{VI}$. Rozważania rozpoczniemy od ogólnej dyskusji efektów, jakie promieniowanie to może wywołać w półprzewodnikach grupy IV oraz w związkach półprzewodnikowych $A^{III}-B^V$, dla których zjawiska te badane były o wiele bardziej intensywnie niż dla półprzewodników typu $A^{II}-B^{VI}$. Następnie przedstawione zostaną prace wykonane na CdS, CdTe, ZnS, ZnSe oraz ZnTe.

2. Ogólne uwagi dotyczące efektów radiacyjnych w półprzewodnikach

Wysokoenergetyczne promieniowanie jądrowe (elektrony, protony, promieniowanie gamma, neutrony itd.) może wywołać na powierzchni półprzewodnika oraz w jego objętości zmiany o charakterze przejściowym i trwałym. Przez efekty przejściowe rozumiemy takie zjawiska, które trwają tylko tak długo jak długo trwa napromieniowywanie i które związane są z jonizacją wywołaną tym

promieniowaniem. Przez efekty trwałe rozumiemy zjawiska związane z wybiciem atomów z ich normalnych położenia sieciowych. „Trwałość” efektów wybiciowych zależy od temperatury, w jakiej zachodzi napromieniowanie. Z wyjątkiem bardzo niskich temperatur (zwykle w pobliżu temperatury ciekłego helu) defekty pierwotne wytworzone przez promieniowanie ulegają wygrzewaniu, co zmienia ich koncentrację, a często i charakter defektów stabilnych, jakie pozostają w ciele stałym po napromieniowaniu.

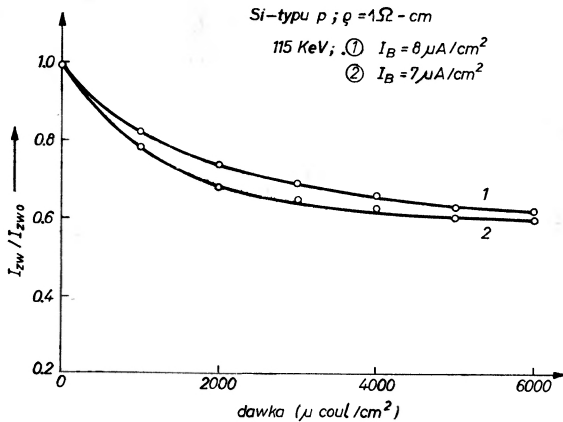
Istnieje wiele rodzajów wysokoenergetycznego promieniowania jądrowego, które może oddziaływać z półprzewodnikami. Tak więc mamy cząstki naładowane (elektrony, protony, cząstki alfa), nie posiadające ładunku neutrony, promieniowanie γ i X . Z wyjątkiem neutronów wszystkie te rodzaje promieniowania tracą większą część swojej energii w ciele stałym na jonizację. Jedynie niewielka część ich energii, nie przekraczająca zwykle 10^{-2} , idzie na wybicia atomów. Neutrony natomiast tracą swoją energię głównie w procesach zderzenia z atomami sieci. Jonizację objętościową wywołują one w sposób pośredni w wyniku wybicia atomu, który zostaje wprawiony w ruch z dużą energią kinetyczną. Średnia energia neutronów reaktorowych stosowanych zwykle w badaniach radiacyjnych wynosi około 1 MeV, a energia przekazywana w zderzeniu — setki keV. Wybity atom traci swoją energię zarówno na jonizację, jak i na wybicie innych atomów powodując wytworzenie kaskady wybitych atomów lub tzw. klasterów (skupisk defektów).

Bardzo ważnym parametrem przy określaniu natury wywoływanych efektów jest energia padającej cząstki. Na przykład, energia padającego elektronu musi przekroczyć energię progową E_a , aby mógł on spowodować wybicie atomu w objętości ciała stałego. Wartość E_a dla wszystkich badanych półprzewodników jest mniejsza od 1 MeV. Elektrony o energii kilku MeV wytwarzają defekty izolowane w przeciwieństwie do neutronów, które przy porównywalnych energiach wytwarzają klaster. Elektrony o energii mniejszej od E_a mogą oczywiście wywołać jonizację objętościową i powierzchniową, jak również mogą spowodować wybicie słabiej związanych atomów na powierzchni. Protony o energii kilkuset keV nie przenikają zbyt głęboko do ciała stałego (typowy zasięg takich protonów wynosi kilka mikronów), natomiast w obszarze zasięgu wywołują poważne zniszczenia, ponieważ w zderzeniu z atomem sieci przekazują mu znaczną część swojej energii. Podobnie jak dla zderzenia z neutronem, atom pierwotny może następnie wytworzyć kaskadę. Protony o wyższej energii przenikają głębiej i również wytwarzają klaster. Promieniowanie elektromagnetyczne (promienie X i γ) przenika głęboko do ciała stałego; generuje ono elektrony komptonowskie o energii zbliżonej do energii padających kwantów. Elektrony te wywołują następnie takie same zjawiska jak bezpośrednio działające elektrony o tej samej energii. Izolowane defekty wytwarzane przez promieniowanie γ są bardziej jednorodnie rozmieszczone w ciele stałym niż takie same defekty wytwarzane przez elektrony.

Obecnie przedyskutujemy krótko wpływ różnego rodzaju promieniowania jądrowego na własności powierzchniowe i objętościowe półprzewodników.

A. Zjawiska powierzchniowe

Stwierdzono, że napromieniowanie elektronami powoduje zmiany szybkości rekombinacji powierzchniowej s germanu i krzemu [1] (rys. 1). Spostrzeżenie to można by wytłumaczyć opierając się na zmianach potencjału powierzchniowego lub też zmianach obsadzenia stanów powierzchniowych wywołanych promie-



Rys. 1. Stosunek prądu zwarcia I_{zw} po dawce 115 keV elektronów do początkowego prądu zwarcia I_{zwo} diody wykonanej z 1 om·cm krzemu typu p. W warunkach tego eksperymentu prąd zwarcia jest proporcjonalny do szybkości rekombinacji powierzchniowej. Z pracy [2]

niowaniem. Zmiany potencjału powierzchniowego mogą się wiązać z jonizacją zachodzącą w warstwach powierzchniowych lub z generacją powierzchniowego napięcia fotowoltaicznego. Obsadzenie stanów powierzchniowych może ulec zmianie na skutek zderzenia energetycznej cząstki jądrowej z atomem znajdującym się na powierzchni. Uwagi te odnoszą się głównie do „realnych” powierzchni, które zwykle pokryte są warstwami tlenków. Zaininger [2] wykazał, że elementy krzemowe pokryte wyhodowaną na nich warstwą tlenków (elementy MOS) są niezwykle czułe na promieniowanie. Wydaje się, że nie było prac zajmujących się wpływem promieniowania jądrowego na własności powierzchniowe półprzewodników A^{II}-B^{VI}. Można jednak oczekiwać, że efekty takie istnieją; nie należy jednak ich mylić ze zjawiskami objętościowymi.

B. Zjawiska jonizacji objętościowej

Do chwili obecnej niewiele prac poświęcono badaniom efektów jonizacji wywoływanych przez promieniowanie jądrowe absorbowane w ciele stałym. Motywem tych prac była głównie konieczność uzyskania informacji dla celów projektowania liczników ciała stałego cząstek jądrowych. Działanie takich liczników zależy od zdolności generowania przez naładowaną cząstkę wzdłuż jej drogi przelotu nadmiarowych par dziura-elektron. Gdy zbierane są wszystkie generowane nośniki, wtedy wielkość otrzymywanego impulsu jest proporcjonalna do energii cząstki naładowanej, bowiem

$$N_{\text{par}} = E_{\text{cząstki}}/e \quad (1)$$

w powyższej zależności N_{par} oznacza liczbę par dziura–elektron wytwarzanych przez cząstkę o energii $E_{\text{cząstki}}$, zaś ε jest średnią energią traconą na generację jednej pary. Wartość ε jest znacznie większa od przerwy wzbronionej półprzewodnika, jak to pokazano w tablicy 1 wziętej z pracy [3]. Zebrano tu wartości ε , przerwy wzbronionej E_G oraz stosunku ε/E_G dla Si, Ge, GaAs i CdTe. Teoretyczne oszacowania procesu generacji par dziura–elektron nie pozostają w dobrej zgodności ze wszystkimi danymi eksperymentalnymi. Tak na przykład model Shockleya [5] bardzo dobrze tłumaczy doświadczalną wartość ε dla krzemu, natomiast nie pozwala na oszacowanie prawidłowej wartości ε dla germanu. Model Kleina [4] jest również niezadowolający, albowiem zakłada korzystanie z teorii Shockleya, o której wiadomo, że nie jest poprawna, jak również ze względu na wprowadzania nowych parametrów, których oszacowanie nie opiera się na pewnych przesłankach. W rezultacie nie można przewidzieć wartości ε dla półprzewodnika bez dokonania pomiaru. Jednakże, na podstawie

Tablica 1

| | Materiał | | | | |
|----------------------------|----------|------|------|------|------|
| | C | Si | Ge | GaAs | CdTe |
| E_G (300°K) (eV) | 5,47 | 1,11 | 0,67 | 1,43 | 1,44 |
| ε (300°K) (eV) | 17, | 3,67 | 2,96 | 4,27 | 4,65 |
| ε/E_G | 3,1 | 3,30 | 4,42 | 2,98 | 3,22 |

istniejących danych można przyjąć (tablica 1), że wartość ε dla półprzewodników i izolatorów o $0,6 < E_G < 6$ eV będzie się zawierać w granicach $2,5 E_G < \varepsilon < 4,5 E_G$. Systematyczne pomiary ε dla różnych półprzewodników mogłyby wyjaśnić pewne niezgodności. Tak na przykład, ε ma taką samą wartość dla impulsów wytwarzanych przez cząstki α i elektrony w Ge, natomiast różną dla obu tych cząstek w Si [4]. Okazuje się również, że dla Ge i GaAs przebieg ε w funkcji temperatury jest liniowo zależny od E_G ; dla Si ta zależność nie jest zachowana [4].

C. Zjawiska wybiciowe

Główny nacisk poświęcony na badania efektów radiacyjnych w półprzewodnikach związany jest z wybiciem atomów. Zachodzą one wtedy, gdy energia padającej cząstki przekracza energię progową na wybicie. Same przemieszczenia atomów tworzą defekty sieci, to jest pary luka–atom międzywęzłowy. Jednakże, ze wzrostem temperatury składniki pary stają się ruchliwe, dyfundują w sieci i tworzą kompleksy z atomami domieszek lub z innymi defektami obecnymi wcześniej w półprzewodniku. Temperatura napromieniowania konieczna do zamrożenia par luka–atom międzywęzłowy zależy od energii aktywacji dyfuzji tych składników, sama zaś energia aktywacji zależy z kolei silnie od stanu ładunkowego defektów. Wymagane temperatury leżą zwykle w pobliżu temperatury ciekłego helu. Watkins [7] wykazał, że w przypadku Si izolowane luki

występują tylko wtedy, gdy temperatura napromieniowania jest $\leq 40^\circ\text{K}$. Gdy temperatura przekracza tę wartość, izolowane luki znikają i pozostają kompleksy z atomami domieszek. W rezultacie w Si w temperaturze pokojowej luki istnieją jedynie w wyniku stabilizacji ich w procesie tworzenia kompleksów. Dla Si charakter dominujących kompleksów określony jest przez obecne w Si domieszki. Dla przykładu kryształy Si typu *n* domieszkowane fosforem, wytwarzane metodą Czochralskiego, zawierają tlen o koncentracji rzędu 10^{18} cm^{-3} . Jak się okazuje, dominującym defektem w tego rodzaju Si w temperaturze pokojowej jest kompleks tlen-luka, to jest tak zwane centrum A. W przypadku Si typu *n* domieszkowanego fosforem wytwarzanego metodą strefową, koncentracja tlenu jest mniejsza od 10^{16} cm^{-3} i jest porównywalna z koncentracją fosforu. Defektem radiacyjnym dominującym w temperaturze pokojowej jest kompleks luka-fosfor lub tzw. centrum E.

Badanie uszkodzeń radiacyjnych w germanie doprowadziły również do wniosku, że w napromieniowanym germanie w temperaturze pokojowej [8] istotną rolę w przypadku stabilnej struktury defektowej grają kompleksy luka-tlen. Ze względu na brak obserwacji metodą elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), badania defektów radiacyjnych w Ge uległy zahamowaniu. W związku z tym wszystkie wnioski dotyczące struktury defektowej opierają się na dowodach pośrednich. Znajomość zachowania się pierwotnych defektów w Si oparta na pomiarach EPR pomogła w interpretacji danych dla Ge, jednakże informacje na temat natury defektów w Ge są znacznie mniej pewne niż dla Si [9].

Doświadczenie z dwoma powyższymi półprzewodnikami prowadzi do wniosku, że badania własności defektów samoistnych (par luka-atom międzywęzłowy) muszą być prowadzone w temperaturze ciekłego helu. Jak się okazuje, w Ge ruch defektów może zachodzić nawet w $4,2^\circ\text{K}$. Gdy napromieniowanie i pomiary prowadzone są w wyższych temperaturach, jest rzeczą pewną, że przedmiotem badań będą kompleksy zawierające lukę lub atom międzywęzłowy. Postać tych kompleksów będzie zależała od domieszek występujących w kryształach. Eksperymentem, jaki można by przeprowadzić w wyższych temperaturach bez poważniejszych zastrzeżeń co do jego znaczenia, jest pomiar wartości progowej E_d na uszkodzenia radiacyjne. Natomiast pomiary wydajności wprowadzania defektów, aby miały jakąś wartość, muszą być dokonywane w dostatecznie niskich temperaturach celem zamrożenia defektów.

Dla półprzewodników grupy III-V i II-VI defekt samoistny ma bardziej złożoną budowę niż dla półprzewodników grupy IV. Ponieważ mamy tu dwie podsięci, w związku z tym mogą wystąpić dwa rodzaje luk i atomów międzywęzłowych. Możliwe są również dwuluki pochodzące od obu rodzajów atomów III-V i II-VI. Gdy te samoistne defekty dyfundują w sieci, powstają kompleksy z atomami domieszek, różne dla atomów z obu podsięci. Jak dotąd, tylko niewielka ilość obserwacji związanych z defektami radiacyjnymi w związkach III-V została wyjaśniona w oparciu o defekty samoistne; nie doniesiono również o żadnych konkretnych badaniach na temat roli oddziaływań defektu z do-

mieszką [10]. Dla półprzewodników grupy II-VI Watkins przedstawił dowody na oddziaływanie defektu w ZnSe [11].

Należy również zauważyć, że sieci w powyższych związkach półprzewodnikowych są w wysokim stopniu asymetryczne. W kryształach III-V płaszczyzna (111) obsadzona jest przez atomy kolumny III z wolnymi miejscami poza nimi wzdłuż kierunku $\langle 111 \rangle$, zaś płaszczyzna ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) jest obsadzona atomami kolumny V z wolnymi miejscami poza nimi. Eisen wykazał istnienie silnej anizotropii uszkodzeń powstających w InSb [12] przy napromieniowaniu wiązką elektro-nową padającą na płaszczyznę (111) i ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$).

D. Parametry czułe na defekty radiacyjne

Obecność luk, atomów międzywęzłowych i kompleksów zawierających luki i atomy międzywęzłowe przejawia się w postaci zmiany różnych, czułych na defekty, parametrów półprzewodnika. Stwierdzono, że bombardowanie cząstkami wysokoenergetycznymi wywołuje zmiany następujących parametrów: przewodnictwa elektrycznego, współczynnika Halla, przewodnictwa cieplnego, czasu życia nośników mniejszościowych, absorpcji optycznej, luminiscencji, elektronowego rezonansu paramagnetycznego, fotoprzewodnictwa, efektu fotowoltaicznego, termoluminescencji itd.

Wśród parametrów najbardziej czułych na promieniowanie znajduje się czas życia nośników mniejszościowych τ . Parametr ten jest trudny do bezpośredniego pomiaru i z tego względu mierzony był dla niewielu półprzewodników (Ge, Si, GaAs), natomiast z łatwością mogą być mierzone parametry zależne od τ . Zmiany τ można określić pośrednio ze zmian tych parametrów. Jednym z nich jest prąd zwarcia komórki fotowoltaicznej. Wielkość tę stosowano do pomiaru progów uszkodzeń radiacyjnych w Si, Ge i szeregu innych półprzewodników grupy III-V. Drugim takim parametrem jest natężenie emisji luminiscencji. Obecność defektów radiacyjnych może wpływać na widmo luminiscencji w dwojaki sposób. 1). Defekty mogą wprowadzać nowe przejście dla rekombinacji promienistej i spowodować pojawienie się nowych pasm (linii) w widmie; rejestrując szybkość wzrostu tego pasma w trakcie napromieniowywania można wyciągnąć wnioski co do wydajności wytwarzania defektów odpowiedzialnych za tę zmianę. Przypadek ten zachodzi dla półprzewodników grupy II-VI [12]. 2) Defekty mogą wprowadzić przejście dla rekombinacji bezpromienistej, które zredukuje natężenie linii w widmie obecnym przed napromieniowaniem. Ten przypadek ma miejsce dla GaAs, GaP i GaAs_xP_{1-x} [13].

Badanie objętościowych efektów wybiciowych w napromieniowywanych półprzewodnikach grały i w dalszym ciągu grają istotną rolę w rozwoju pojęć związanych z oddziaływaniem promieniowania z atomami sieci i tworzeniu par luka-atom międzywęzłowy oraz z naturą defektów zawierających luki i atomy międzywęzłowe. Rezultaty tych badań pozwoliły przewidzieć zachowanie się w warunkach promieniowania elementów półprzewodnikowych takich, jakie pracują w satelitach ziemskich lub w reaktorach jądrowych oraz powiększyć ich odporność na promieniowanie.

Oczywiście, badania efektów radiacyjnych nie powinny być prowadzone niezależnie od informacji, jakie można uzyskać z innych badań na temat samoistnych defektów sieci. Przez wiele lat badane były intensywnie defekty w materiałach II–VI, a zwłaszcza w ważnych handlowo fosforach ZnS i ZnO, jednakże nie osiągnięto w tych materiałach jasnego i konsekwentnego obrazu defektów. Nie można otrzymać materiałów II–VI w tak czystej postaci, jak Ge i Si oraz niektóre materiały III–V w rodzaju GaAs. Co więcej, często nie jest znana natura domieszek; ich koncentracja jest zwykle wysoka i mogą one kontrolować defekty. Promieniowanie stanowi wygodną metodę wprowadzania defektów samoistnych w sposób bardziej kontrolowany, niż to jest możliwe przy pomocy studzenia lub też grzania próbki w parach jednego ze składników. Eksperymenty z użyciem promieniowania jądrowego można przeprowadzać w niskich temperaturach zamrażając w ten sposób samoistne defekty, co pozwala na badanie ich własności. Podwyższając temperaturę defekty można „odmrozić”. Następuje wtedy dyfuzja luk i atomów międzywęzłowych oraz ich oddziaływanie ze sobą i/lub z innymi domieszkami. Nowo powstałe kompleksy można również zamrozić w sieci i badać dowolnie długo. Następnie można znów podwyższyć temperaturę wygrzewania, spowodować wytworzenie nowych kompleksów, przebadac je itd. Natomiast w przypadku defektów pozostających w sieci po studzeniu od wysokich temperatur lub też po wygrzewaniu w parach jednego ze składników, mogą one nie zawierać tych wszystkich modyfikacji; ruchliwe defekty tworzące powyższe kompleksy ulegają wygrzaniu w trakcie obróbki cieplnej.

Zarówno w materiałach III–V, jak i II–VI napromieniowanie elektronowe może wywołać skutki, jakich z pewnością nie dałoby się uzyskać innymi sposobami. Ponieważ masy obu atomów związku są różne, różne są również energie progowe na ich wybicie. Dla przykładu, atom P w InP można wybić elektronami o energii powyżej 110 keV, natomiast wybicie atomu In wymaga elektronów o energii 274 keV. W CdS atom S wybijają elektrony 115 keV, natomiast do wybicia Cd elektrony muszą mieć energię 285 keV. Różnice te pozwalają na rozdzielenie efektów związanych z defektami w obu podsieciach.

3. Wyznaczanie progu uszkodzeń radiacyjnych w półprzewodnikach

Większość badań efektów radiacyjnych w materiałach II–VI dotyczyła pomiaru progów na uszkodzenia radiacyjne. Doświadczenia w tym zakresie wymagają, aby cząstki wywołujące uszkodzenia miały dobrze zdefiniowaną energię; powinny one również przenikać w głąb ciała na rozsądną odległość nawet w pobliżu progu. Obydwa warunki spełniają elektrony akceleratorowe.

W zderzeniu sprężystym cząstki relatywistycznej (jak np. elektronu o energii kilkuset keV) o energii kinetycznej E i masie m , maksymalna energia T_m przekazana atomowi tarczy o masie M określona jest wzorem

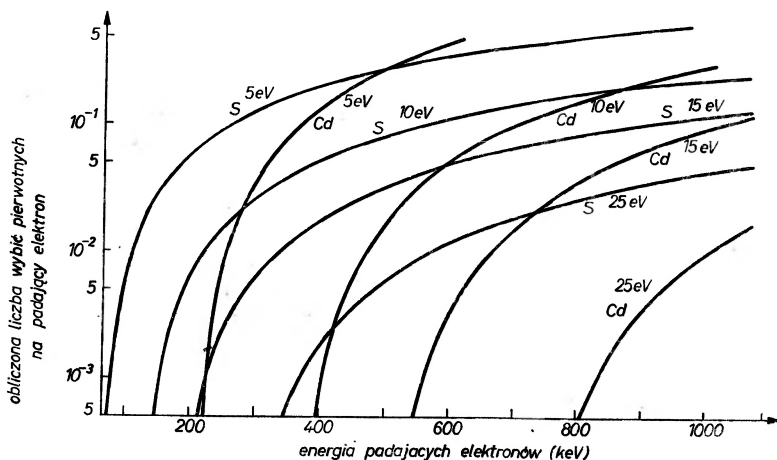
$$T_m = \frac{2(E + 2mc^2)E}{Mc^2}, \quad (2)$$

gdzie c jest prędkością światła. Odpowiednio podstawiając, wzór (2) przyjmie postać

$$T_m = \frac{2147,8}{A} (E + 1,0220) E,$$

gdzie A jest masą atomową tarczy, E jest energią cząstki padającej w MeV, a T_m jest maksymalną przekazaną energią w eV.

Szereg autorów (Mott, McKinley i Feshbach, Curr) badało problem rozpraszania Ruthorda [15, 16, 17] zakładając wybitcie atomów sieci. Otrzymane wyrażenia opisują przekrój czynny σ_a na wybitcie pierwotne w funkcji energii elektronu. Jednym z parametrów wyrażenia jest progowa energia na wybitcie T_a . Zakładając wartość T_a można wyznaczyć σ_a w funkcji E_a , podobnie jak to zrobili Bryant i Cox dla różnych związków II-VI [19]. Rys. 2 wzięty z pracy [19] przedstawia rodzinę takich krzywych dla CdS, zaś rys. 3 — dla CdTe. Na rys. 4



Rys. 2. Obliczone ilości wybitych atomów pierwotnych na jeden padający elektron w funkcji energii padających elektronów dla kilku założonych progowych energii wybitcia w siarczku kadmu (dla każdej krzywej podano rodzaj wybitego atomu oraz założoną energię wybitcia).
Z pracy [19]

przedstawiono obliczone wartości liczby wybitych atomów kadmu w funkcji energii elektronów padających, przy założeniu tej samej energii wybitcia dla kadmu w CdS i CdTe; czułość eksperymentu jest jednak zbyt mała, aby wyznaczyć tak drobne różnice.

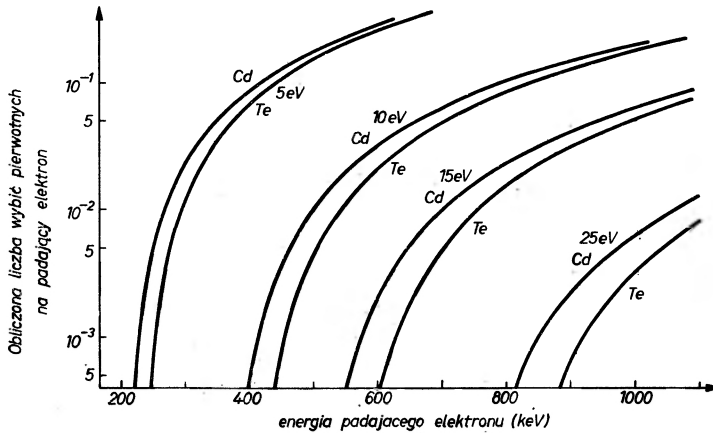
Próg wybitcia można wyznaczyć porównując tę liczoną krzywą ze zmierzoną zależnością od energii elektronu parametru (np. czasu życia nośników mniejszościowych lub natężenia luminescencji), którego wielkość można powiązać z liczbą defektów. W porównaniu takim zawiera się ukryte założenie, że możliwość wybitcia jest funkcją skokową; jej wartość równa się zeru poniżej T_a , zaś jedności powyżej T_a . Gdy próg nie jest dobrze zdefiniowany, trzeba przyjąć jakieś założenie co do prawdopodobieństwa danej wartości T_a . Można wtedy

skonstruować krzywą T_a składającą szereg krzywych jak na rys. 2 i 3 z odpowiednimi czynnikami wagowymi.

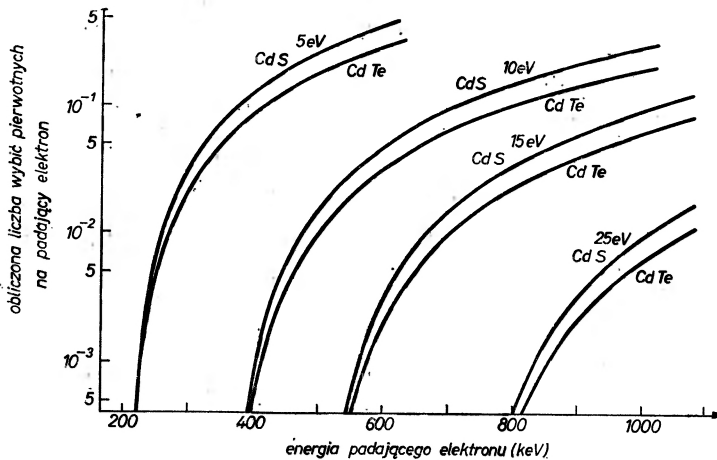
Bäuerlein [20] wykazał, że całkowita liczba defektów wytworzona przez padający elektron $\bar{n}(E_0)$ o energii E_0 większej od energii progowej E_a wyraża się zależnością

$$\bar{n}(E_0) = N_A(E_0 - E_a)^2 \quad (3)$$

gdzie N_A jest koncentracją atomów w kryształach. Wyrażenie to powinno być słuszne dla energii bliskich E_a (dla E_0 pomiędzy 50 i 100 keV powyżej E_a);



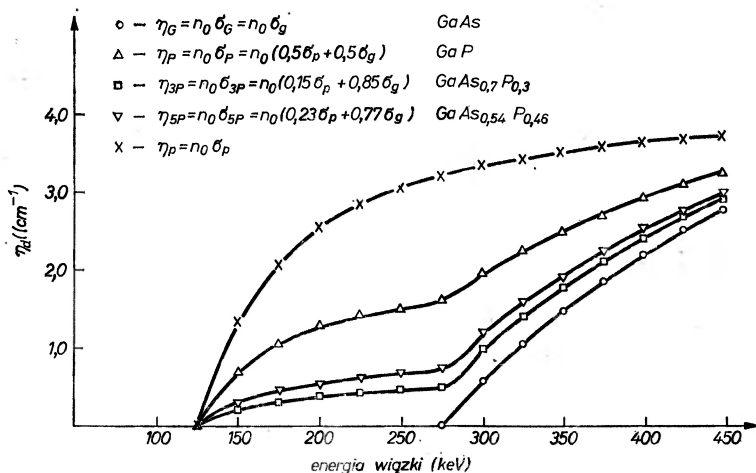
Rys. 3. Obliczone ilości wybitych atomów pierwotnych na jeden elektron w funkcji energii padających elektronów dla kilku założonych progowych energii wybitcia w telurku kadmu (dla każdej krzywej podano rodzaj wybitego atomu oraz założoną energię wybitcia). Z pracy [19]



Rys. 4. Obliczone ilości wybitych atomów pierwotnych kadmu na jeden padający elektron w funkcji energii padających elektronów dla kilku założonych progowych energii wybitcia w siarczku kadmu i telurku kadmu (dla każdej krzywej podano związek oraz założoną energię wybitcia). Z pracy [19]

wynika to z założenia, że σ_a jest liniową funkcją E_0 w pobliżu E_a , oraz że zdolność hamująca elektronów ($-dE/dx$) jest stała w tym zakresie. Bäuerlein wykorzystał tę zależność dla materiałów III–V, co pozwoliło mu na zidentyfikowanie odrębnych energii wybicia dla atomów składowych.

Założmy obecnie, że elektron wytwarza dwa lub więcej rodzajów wybić, oraz że wszystkie one mają wpływ na wartość badanego parametru. Zależność tego parametru od energii elektronu powinna wtedy odpowiadać krzywej stanowiącej sumę ważoną krzywych takich jak podano na rys. 2 i 3. Na rys. 5 przedstawiono krzywe McKinley-Feshbacha określające wydajność wprowadzania defektów w GaP, GaAs i dwóch mieszanych składach $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, gdzie założono, że progi wybicia Ga i As są w przybliżeniu równe, natomiast próg wybicia P jest znacznie mniejszy [14]. W tego rodzaju mieszanych kryształach II–VI i III–V domieszki izoelektronowe o różnych masach będą wybijane przy różnych energiach elektronu, lecz mogą one z powodzeniem mieć równo-



Rys. 5. Obliczona wydajność usuwania nośników prądu w funkcji energii wiązki elektronów dla GaAs, GaP i dwóch mieszanych kryształów $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$. Przy wyznaczaniu krzywych założono, że energie wybicia dla galu i arsenu są równe 11 eV, natomiast energia wybicia dla fosforu wynosi 10 eV. Z pracy [14]

ważny wpływ na takie parametry jak wydajność usuwania nośników prądu lub czas życia nośników mniejszościowych. Parametry te wykazywałyby zależność od energii elektronu podobną do przedstawionej na rys. 5 dla kryształu trójskładnikowego.

4. Efekty wybić w kryształach II–VI

Większość badań prowadzonych w półprzewodnikach II–VI dotyczących efektów radiacyjnych wiąże się z ustaleniem progów uszkodzeń radiacyjnych na wybicie dla pierwiastków II i VI grupy w tych związkach. Wymaga to usta-

lenia związku pomiędzy obserwowaną zmianą danego parametru, wywołaną przez promieniowanie, a obecnością luk i atomów międzywęzłowych. W większości przypadków były to zmiany w widmie luminescencji związane z obecnością tych samoistnych defektów.

CdS

Pierwszym materiałem II-VI, w którym zmierzono progi wybicia był CdS. Kulp i Kelley [21] stwierdzili, że czyste kryształy CdS po napromieniowaniu elektronami o energii powyżej 115 keV, w temperaturze ciekłego azotu, wykazywały zieloną emisję „krawędziową” (około 5150 Å); odpowiada to przekazaniu 8,7 eV atomowi S. Zaobserwowali oni również wzrost natężenia pasma 7200 Å. Pasma emisji krawędziowej przypisali oni międzywęzłowemu atomowi S, zaś pasmo 7200 Å — luce S.

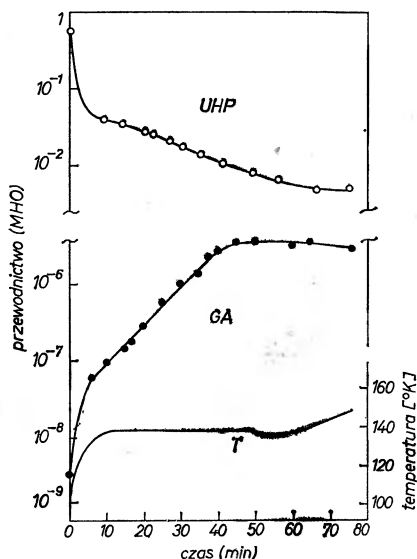
Kulp [22] znalazł drugi próg uszkodzenia dla 290 keV. Napromieniowanie elektronami o energii większej od 290 keV, w temperaturze ciekłego azotu, prowadzi do wzrostu natężenia pasma 6050 Å i 1,03 μm, niezależnie od wzrostu natężenia pasm 5150 i 7200 Å. Elektron o energii 285 keV przekazuje maksymalnie 7,3 eV atomowi Cd i 25,6 eV atomowi S. Kulp stwierdził, że pasmo 1,03 μm powstaje również w wyniku grzania CdS w 200°C; przypisuje on to pasmo lukom Cd. Pasma 6050 Å wiąże on następnie z międzywęzłowymi atomami Cd, przyznaje jednak, że identyfikacje te są z konieczności tymczasowe ze względu na możliwość powstawania kompleksów.

Oswald i Kikuchi [23] podeszli inaczej do identyfikacji defektów odpowiedzialnych za pojawienie się różnych pasm fluorescencyjnych w CdS. Zwracają oni uwagę na to, że w CdS wystawionym na działanie neutronów termicznych, w wyniku reakcji $Cd^{113}(n, \gamma)Cd^{114}$, na skutek odrzutu Cd^{114} , powstają luki Cd i atomy międzywęzłowe. Kikuchi [24] zwraca uwagę, że łączna energia odrzutu unoszona przez jądro Cd wynosi około 140 eV, jakkolwiek niekoniecznie musi to być energia, z jaką Cd wybity zostaje z węzła sieci. Autorzy ci uważają, że w wyniku absorpcji neutronów termicznych jedynie Cd ulega wybiciu. Stwierdzają, że wyraźne pasmo dla 7200 Å jest wynikiem napromieniowania neutronami termicznymi (ich napromieniowania przeprowadzane były w temperaturze 50—90°C). Luminescencję tę przypisują oni albo międzywęzłowym atomom Cd, albo lukom Cd. Kikuchi proponuje, aby międzywęzłowe atomy Cd były odpowiedzialne za powyższe pasmo, bowiem plastycznie zginane kryształy CdS, które powinny odznaczać się dyslokacjami z nadmiarem Cd, wykazują wzmoczoną luminescencję w pobliżu 7400 Å. Pasma 7400 Å zostało przypisane kompleksowi zawierającemu międzywęzłowy Cd i domieszkowy atom I. Kikuchi sugeruje, że pasmo 7200 Å zawiera międzywęzłowy Cd związany z innym chlorowcem jak Cl. Kulp zwrócił uwagę, że gdy atom Cd doznaje odrzutu z energią rzędu 100 eV, może on wybić sąsiedni atom S, co tłumaczyłoby wzmocnienie linii 7200 Å w sytuacji, gdy CdS bombardowany jest elektronami o energii zbyt niskiej do wybicia Cd. Pytanie to pozostaje jednak nierozstrzygnięte.

Kikuchi [24] donosi również o fackie usuwania nośników w CdS wywołanych

napromieniowaniem neutronami termicznymi. Pomiaru efektu Halla wskazują na obecność w napromieniowanym materiale poziomu $E_c = 0,085$ eV. Poziom ten zidentyfikowano uprzednio jako podwójny poziom akceptorowy [25].

Yoshida i inni [26] badali zmiany σ w kryształach CdS, które bombardowano 5 MeV elektronami w temperaturze ciekłego azotu. Stwierdzili oni, że w kryształach o ultra-wysokiej czystości, wykazującym w temperaturze pokojowej ciemne σ o wartości około 5×10^{-1} ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$, nastąpił w trakcie napromieniowania spadek przewodnictwa. Natomiast w innym czystym kryształach, posiadającym w tempe-



Rys. 6. Zmiany przewodnictwa wywołanego napromieniowaniem kryształów CdS o wysokim (UHP) i niskim (GA) przewodnictwie w funkcji czasu napromieniowywania. Wykreślono również temperaturę (T) próbki. Z pracy [26]

raturze pokojowej $\sigma = 2 \times 10^{-6}$ ($\Omega \text{ cm}$) $^{-1}$, nastąpił wzrost przewodnictwa. Elektrony 5 MeV wytwarzają zarówno defekty Cd, jak i S (rys. 6). Autorzy rozważają dwa możliwe tłumaczenia tego zjawiska. 1) Promieniowanie wprowadza zarówno poziomy donorowe, jak i akceptorowe. Gdy początkowy poziom Fermiego znajduje się powyżej donorów i akceptorów, wtedy napromieniowanie powinno spowodować spadek koncentracji nośników. Gdy początkowe położenie poziomu Fermiego znajduje się poniżej tych poziomów, wtedy napromieniowanie powinno spowodować wzrost koncentracji nośników. 2) Druga możliwość wiąże spadek przewodnictwa w „ultra-czystym” kryształach ze spadkiem ruchliwości wywołanym przez defekty radiacyjne. Przewodnictwo próbki o niskiej początkowej koncentracji nośników będzie wzrastać, ponieważ w wyniku napromieniowania wzrasta koncentracja nośników swobodnych.

Kitagawa i Yoshida [27] badali wygrzewanie σ , n i μ w „ultra-czystych” kryształach CdS, napromieniowanych 10 MeV elektronami w 77°K. Stwierdzili

oni, że σ , n i μ maleje w czasie napromieniowania. Znaleźli oni trzy wyraźne progi wygrzewania występujące w zakresie temperatur: I — 100–130°K; II — 130–230°K; III — 330–410°K. Po osiągnięciu 410°K koncentracja nośników powraca do 78% swojej początkowej wartości. Stwierdzają oni, że progi II i III przedstawiają zanik dwóch rodzajów akceptorów. Sugerują, że wprowadzone akceptory mają energie leżące poniżej $E_c - 0,077$ eV.

W dalszych badaniach Kitagawa i Yoshida [29] przeprowadzili wygrzewania izotermiczne celem wyznaczenia energii aktywacji wygrzewania się centrum odpowiedzialnego za próg III (330–410°K). Uzyskali wartość około 2 eV. Proponują oni, aby ten próg wygrzewania wiązać z dysocjacją złożonego, podwójnie zjonizowanego centrum na prostszy defekt działający jak pojedynczo zjonizowany akceptor.

Vook [28] doniósł o badaniach nad ruchem defektów pierwotnych w CdS. Badał on zmiany przewodnictwa cieplnego wywołane elektronami oraz jego wygrzewanie w monokryształach CdS o wysokiej oporności, w niskich temperaturach. Napromieniował on swoje próbki elektronami 2 MeV w 25°K. Vook wykazał wcześniej, że niskotemperaturowe przewodnictwo cieplne jest czułe na defekty sieci w GaAs, InSb, Ge i Si. Zmiany tego parametru z wygrzewaniem wiążą się ze zmianami struktury defektów. Stwierdza on, że defekty pierwotne wprowadzone do CdS ulegają wygrzaniu po osiągnięciu 300°K. Identyfikuje on trzy główne progi wygrzewania: I — 35–60°K; II — 60–100°K; III — 175–270°K. Defekty wytworzone w progu II są anizotropowe i zostają usunięte w wyniku oddziaływania z defektami pierwotnymi, które stają się ruchliwe w 175°K. Zwraca on uwagę na to, że doświadczenie luminescencyjne Kulpa można interpretować tak jak gdyby międzywęzłowe S były ruchliwe w temperaturze ciekłego azotu, zaś luki S — nieruchome. W takim przypadku, zgodnie z sugestią Vooka, anizotropowy defekt usunięty w czasie wygrzewania progu II powstaje na skutek pułapkowania ruchliwego atomu międzywęzłowego S, prawdopodobnie w pobliżu luki Cd. Jeśli monoluki w półprzewodnikach II–VI poruszają się wyłącznie w swoich własnych podsięciach, to powinny być one bardziej stabilne niż luki w półprzewodnikach IV, które poruszają się w bardzo niskich temperaturach. Z drugiej strony przyjmuje się, że w półprzewodnikach II–VI atomy międzywęzłowe są bardzo ruchliwe, podobnie jak to ma miejsce w półprzewodnikach IV.

Yoshida i inni [30] badali fotoprzewodnictwo w kryształach CdS napromieniowanych 10 MeV elektronami w temperaturze do 155°K. Próbkę wygrzewane były w różnych temperaturach aż do 150°C. Próbkę wykonano z „ultraczystego” CdS podobnie jak w pracach [26, 27, 29]. Stwierdzili oni, że napromieniowanie wprowadziło nowe cechy do widma fotoprzewodnictwa w zakresie trzech długości fal, a mianowicie: 0,8–3 μm ; 0,55–0,8 μm i 0,46–0,5 μm . Oznaczają je jako pasmo 1 μm , pasmo 0,65 μm i pasmo ekscytonowe. Pasma 1 μm i 0,65 μm przypisują elektronom pułapkowanym przez defekty radiacyjne z poziomami 0,4 do 1,6 eV poniżej dna pasma przewodnictwa. Pasma 0,65 μm jest stabilne nawet po wygrzewaniu w temperaturze 150°C. Pasma ekscytonowe przypisano

defektom, które dysocjują ekscytony wytworzone przez absorpcję optyczną. Praca ta wykazuje, jak złożone są defekty wytwarzane w CdS napromieniowanym elektronami oraz potrzebę dalszego badania ich natury. Napromieniowanie elektronami w niskich temperaturach w zakresie energii pomiędzy progiem na wybicie atomów Cd i S powinno pomóc w wyjaśnieniu sytuacji, ponieważ po takim napromieniowaniu defekty ograniczone będą wyłącznie do luk i atomów międzywęzłowych siarki. Dalsze napromieniowanie powyżej progu Cd umożliwi obserwację dodatkowych efektów związanych z wybiciami Cd.

Im i Bube [31] takie właśnie badania przeprowadzili. Krysztaly CdS o różnych początkowych własnościach elektrycznych napromieniowano elektronami o energiach 75 keV do 2,0 MeV. Wszystkie napromieniowania przeprowadzono w temperaturze pokojowej. Następnie badano własności fotoelektryczne krysztalów (ciemne przewodnictwo, fotoprzewodnictwo, optyczne tłumienie fotoprzewodnictwa i termicznie wzbudzone przewodnictwo) w przedziale temperatur od 77°K do 400°K. Autorzy stwierdzili, że elektronowy czas życia nie zmieniał się, dopóki energia elektronów nie przekroczyła progu wybicia atomów Cd (to jest 290 keV wartości wyznaczonej przez Kulpa). Zgodnie z ich sugestią defektami kontrolującymi czas życia miały być kompleksy zawierające wybite atomy siarki i kadmu. Stwierdzili oni również, że zmiany ciemnego przewodnictwa wywołane napromieniowaniem elektronowym związane są z wprowadzeniem poziomu 0,7 eV poniżej krawędzi pasma przewodnictwa. Doświadczenia te dostarczyłyby lepszych informacji o samoistnych defektach w CdS, gdyby napromieniowanie i pomiary przeprowadzone były w niskich temperaturach.

ZnS

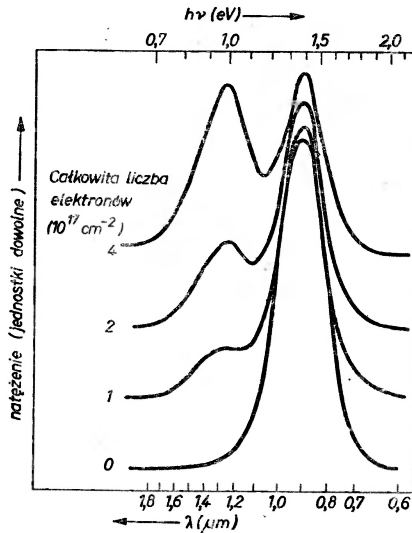
W 1966 Bryant i Cox [32] donieśli o zmianie widma termoluminescencji (TL) w monokryształach ZnS napromieniowanych elektronami o energii powyżej 240 keV w 77°K. Zgodnie z równaniem (3), elektrony tej energii przekazałyby atomowi Zn maksymalnie 9,9 eV, zaś atomowi S — 20,2 eV. Zaobserwowany w ZnS efekt przypisali oni wybiciu atomu Zn. Ponieważ pozostała część widma TL nie uległa zmianie pod wpływem bombardowania, przyjęli oni, że nowy pik TL jest wynikiem zmiany stanów pułapkowych nie zaś zmiany centrów luminescencyjnych. Zanalizowano krzywą TL i wyznaczono termiczną energię jonizacji pułapki, będącej prawdopodobnie luką Zn, na 0,43 eV. Donieśli oni, że pik TL wytworzony przez promieniowanie nie występuje w monokryształach ZnS grzanych w 900°C w atmosferze zawierającej nadmiar Zn lub S.

Bryant i Cox [32] nie porównywali rozkładu widmowego luminescencji w ZnS przed i po napromieniowaniu elektronowym. Levshin i inni [33] dyskutowali wpływ luk Zn i S na luminescencję. W ich doświadczeniach luki Zn i S wytwarzano grzejąc krysztaly ZnS w parach Zn i S. Stwierdzili oni, że wprowadzenie nadmiaru jednego z dwóch pierwiastków powoduje spadek „krawędziowej” linii emisyjnej 335 m μ . Doszli oni do wniosku, że luki Zn i S wprowadzają nowe bezpromieniste przejścia rekombinacyjne, które konkurując z przejściem pro-

mienistym daje wzrost emisji „krawędziowej”. Stwierdzili oni, że wygaszanie luminescencji „krawędziowej” w ZnS wykazującym odstępstwo od stechiometrii jest inne niż dla nadmiaru Zn lub S. Wnioski te powinno dać się zweryfikować na podstawie badań emisji krawędziowej w ZnS napromieniowanym elektronami o energii mniejszej od progu wybicia Zn, lecz większej od progu wybicia S. (Gdyby założyć, że próg wybicia S jest w przybliżeniu taki sam dla ZnS i CdS, wtedy jego wartość wynosiłaby około 120 keV).

CdSe

Kulp i Schultz [34, 35] badali zmiany przewodnictwa elektrycznego i katodoluminescencji przed i po-napromieniowaniu elektronami o energiach od 200 keV do 800 keV w temperaturze ciekłego azotu i helu. Kryształy CdSe hodowane były z „ultra-czystego” proszku CdSe z fazy gazowej. W widmie pojawiły się dwa nowe pasma luminescencyjne. Jedno z nich ($1,25 \mu\text{m}$) (rys. 7) pojawiło się po napromieniowaniu elektronami 260 keV, nie wystąpiło natomiast przy 240 keV. Jako próg przyjęto 250 keV; elektrony o tej energii mogą przekazać 6,0 eV atomowi Cd, zaś 8,6 eV atomowi Se. Próg ten przypisali oni wybicciu atomu Se.

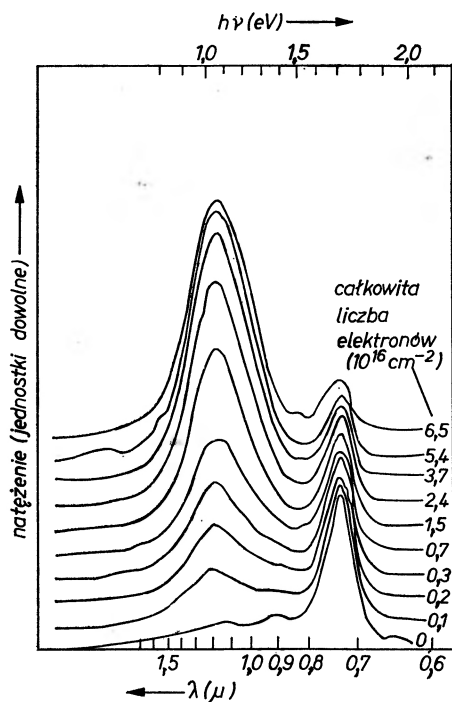


Rys. 7. Widma luminescencji kryształów CdS w 77°K pod wpływem bombardowania elektronami o energii 300 keV (widma zostały przesunięte w pionie względem siebie). Z pracy [35]

Drugie pasmo ($1,12 \mu\text{m}$) pojawia się dla energii elektronu większej od 320 keV (rys. 8). Elektrony o tej energii mogą przekazać 8,1 eV atomowi kadmu i 11,6 eV atomowi Se. Ten próg autorzy przypisali wybicciu atomu Cd. Przyporządkowanie progów wybicia oparto na obserwacji, że w CdS energia wybicia kationu jest mniejsza niż energia wybicia anionu. Autorzy przypisują emisję 1,1 eV luce Cd, zaś emisję 0,99 eV kompleksowi „zawierającemu defekt Se oraz drugi nieznaną składnik”. Na rys. 9 i 10 przedstawiono wydajności wy-

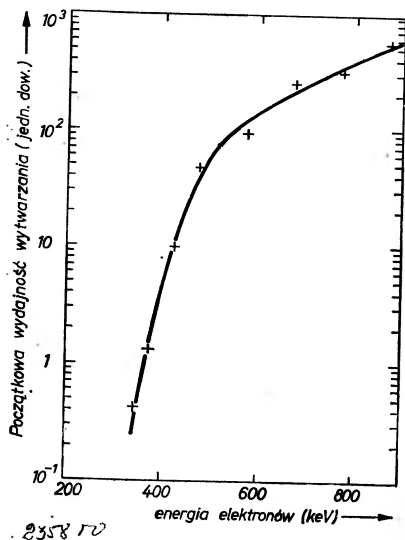
tworzenia pasm 1,12 μm (1,1 eV) i 1,25 μm (0,99 eV) w funkcji energii elektronów.

Autorzy zmierzili $\sigma(T)$ i stwierdzili, że σ rośnie z czasem napromieniowania. Z krzywych $\ln \sigma = f(1/T)$ wyznaczyli energię aktywacji defektów radiacyjnych o wartości 0,023 eV sugerując, że są nimi międzywęzłowe atomy Cd.

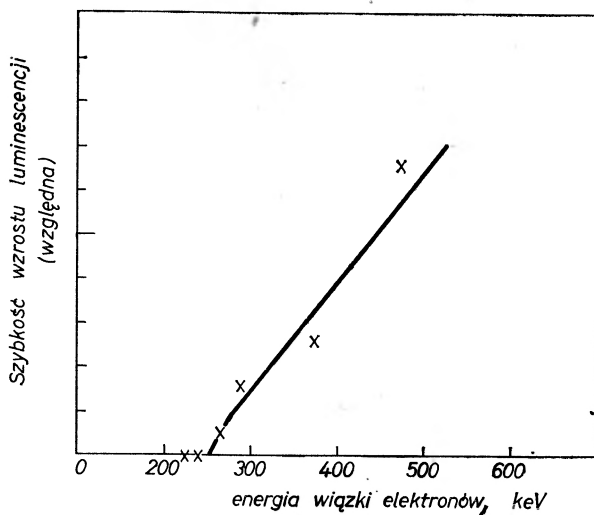


Rys. 8. Widma luminescencji kryształu CdSe w 5°K pod wpływem bombardowania elektronami o energii 575 keV (przesunięte podobnie jak na rys. 7). Z pracy [35]

Matsuura, Kawamoto i Suita [36] badali defekty w kryształach CdSe analizując zmiany trwałego fotoprzewodnictwa po wygrzaniu kryształów w parach Cd i Se, a następnie napromieniowując w temperaturze pokojowej elektronami o energii od 100 do 500 keV. Jak się okazało, trwałe fotoprzewodnictwo wzrasta na skutek wygrzewania w Cd lub po napromieniowaniu elektronami o energii 270 keV. Ponieważ, według Schulza i Kulpa, elektrony o tej energii mogą wybić jedynie Se, lecz nie Cd, Matsuura i inni wnioskują, że trwałe fotoprzewodnictwo kontrolowane jest przez kompleksy zawierające luki Se. Sądzą również, że za trwałe fotoprzewodnictwo odpowiedzialne są podwójne akceptory (centra mające w ciemności w niskich temperaturach dwa ładunki ujemne). Stwierdzono, że energia aktywacji wygrzewania cieplnego trwałego fotoprzewodnictwa wynosi 0,26 eV. W doświadczeniach tych autorzy powiązali informacje dotyczące natury wybić radiacyjnych z danymi otrzymanymi ze „standardowej” metody wprowadzania nadmiarowych Cd i Se w celu uzyskania nowych informacji na temat defektów w CdSe.



Rys. 9. Początkowa szybkość wzrostu pasma emisyjnego 1,1 eV dla CdSe w 5°K w funkcji energii wiązki elektronów. Z pracy [35]



Rys. 10. Początkowa szybkość wzrostu pasma emisyjnego 0,99 eV dla CdSe w 77°K w funkcji energii wiązki elektronów. Z pracy [35]

ZnSe

Detweiler i Kulp [37] stwierdzili, że napromieniowanie elektronami o energii wyższej od 240 keV w 80°K powoduje powstanie dwóch pasm fluorescencji 5460 Å i 5850 Å. Napromieniowanie w 10°K elektronami o energii powyżej 195 keV spowodowało powstanie dwóch pasm fluorescencyjnych 6100 Å i 6400 Å. Stwierdzili oni, że próg 195 keV odpowiada wybitciu atomów Zn; jest to równoznaczne z przekazaniem atomowi Zn energii 7,6 eV. Proóg 240 keV przypisano wybitciu atomu z przekazaniem energii 8,2 eV. Rozróżnienie to

opierają oni na przekonaniu, że we wszystkich przypadkach pomiaru progu w materiałach III-V i II-VI, wybicie kationu zawsze wymagało niższej energii. Zaobserwowali oni również wygrzewanie się pasm fluorescencyjnych 6100 Å i 5460 Å po bombardowaniu 500 keV w temperaturze ciekłego He. Duży próg wygrzewania występuje w 60°K, następny w 90°K i trzeci — w 135°K. Próg 90°K obecny jest w kryształach napromieniowanych elektronami w zakresie 195–240 keV; progi 60°K i 135°K występują jedynie po napromieniowaniu elektronami o energii >240 keV. Próg wygrzewania 135°K obecny jest wyłącznie w kryształach o mniejszej czystości, a więc stanowi on prawdopodobnie wygrzewanie się kompleksu. Jak z tego wynika, niektóre defekty radiacyjne w ZnSe są ruchliwe nawet w tak niskich temperaturach jak 60°K.

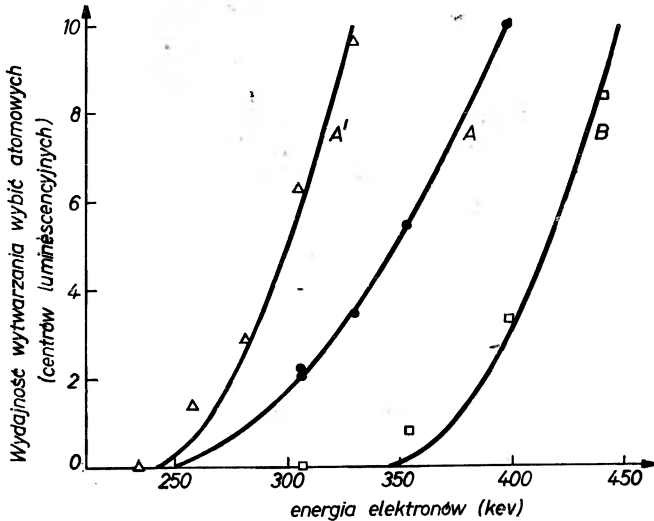
Bryant i Manning [38] napromieniowywali próbki ZnSe w 10°K i 77°K i obserwowali wzrost natężenia pasm katodoluminescencyjnych z pikami przy 8300 Å i 9700 Å. Stwierdzono, że energia progowa na wytworzenie tych pasm wynosi 239 keV, same zaś pasma przypisano wybiciu Se. Stwierdzili oni, że natężenia tych pasm ulegają wzmocnieniu w próbkach wygrzewanych w nadmiarze Zn. Stwierdzili oni również, że wzmocnienie natężenia obu pasm wywołane napromieniowaniem elektronami da się wygrzać w 135°K; próbki poddane wygrzewaniu były napromieniowywane w 77°K.

Zawsze istnieje problem identyfikacji defektów wytwarzanych przez napromieniowanie. Jak wykazał Watkins na przykładzie Si, najdokładniejszą metodą jest elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR). Watkins [39] opisał połączone eksperymenty EPR i absorpcji optycznej wykonane na ZnSe typu *n* napromieniowanym elektronami 1,5 MeV w temperaturze pokojowej oraz w 4,2°K. Był on w stanie zidentyfikować widmo EPR izolowanej luki Zn; potrafił wykazać, że luka w ZnSe typu *n* jest podwójnie naładowanym akceptorem. Otrzymanie widma EPR wymaga usunięcia jednego z ładunków należących do luki, na przykład pobudzeniem optycznym. Na podstawie analizy charakterystyki wygrzewania widma EPR luki stwierdzono, że jej energia aktywacji dyfuzji wynosi $1,26 \pm 0,06$ eV. (Jest to wartość dużo większa od tej, jaką spotyka się dla ruchu luk w półprzewodnikach IV grupy). Po zaniku widma EPR luki, zidentyfikowano nowe pasma EPR związane najprawdopodobniej z powstaniem kompleksów w wyniku dyfuzji luk. Watkins badał również izochroniczne wygrzewanie luk Zn wytworzonych napromieniowaniem elektronowym w 4,2°K i stwierdził, że w okolicy 60°K i 90°K zachodzi znaczne wygrzewanie. Jest on skłonny przypisać wygrzewanie EPR w 60°K wygrzewaniu się luk Zn, podczas gdy Detweiler i Kulp wygrzewanie 60°K przypisali lukom Se, zaś wygrzewanie 90°K — lukom Zn. Oczywiście, w celu wyjaśnienia tych rozbieżności niezbędne są bardziej szczegółowe badania EPR.

CdTe

Bryant i inni [40] zidentyfikowali w CdTe dwa progi uszkodzeń radiacyjnych. Poddali oni napromieniowaniu polikrystaliczne próbki w temperaturze ciekłego helu i obserwowali w nich widmo foto- i katodoluminescencji przed i po napro-

mieniowaniu elektronowym. Jak się okazało, natężenie pewnych linii luminescencyjnych wzrasta dla energii elektronów powyżej 235 keV. Powyżej 355 keV natężenie pasma emisyjnego 1,1 eV wzrasta liniowo z dawką elektronów. Próg 235 keV przypisali oni wybiciu Cd (5,6 eV), zaś próg 340 keV — wybiciu teluru (7,8 eV). Na rys. 11 przedstawiono zmierzone eksperymentalnie szybkości wzrostu natężenia tych linii w funkcji energii elektronów.



Rys. 11. Punkty eksperymentalne przedstawiające szybkość zmian natężenia emisji katodoluminescencji z dawką elektronów w funkcji energii elektronów: Δ dla emisji 8050 Å; \bullet dla emisji 8085 Å; \square dla emisji 11 000 Å. Krzywe teoretyczne przedstawiają względną liczbę wybitych atomów na padający elektron w funkcji energii elektronów: A dla wybicia kadmu i energii wybicia 5,64 eV, A' — krzywa otrzymana z pomnożenia krzywej A przez 3,6; B dla wybicia teluru i energii wybicia 7,79 eV. Z pracy [40]

W następnej swojej pracy Bryant i Totterdell [41] badali emisję krawędziową katodoluminescencji w próbkach polikrystalicznych, przed i po napromienowaniu elektronami o energii zawierającej się pomiędzy obu progami oraz powyżej wyższego progu, jak również po wygrzewaniu w nadmiarze Cd ze zwiększonym ciśnieniem. Stwierdzono, że dla próbek wygrzewanych w nadmiarze Cd, jak również w próbkach napromieniowywanych powyżej wyższego progu, pasmo 1,553 eV ulega wzmocnieniu. Wyciągnęli stąd wniosek, że zmiany te spowodowane są obecnością luk Te, które utworzyły kompleksy z jonami chlorowców. Inne pasma przypisują oni pojedynczo naładowanej luce Cd (1,555 eV), neutralnej luce Cd (1,572 eV) i ekscytonowi związanemu z neutralną luką Cd (1,588 eV). Pik pasma ekscytonu związanego przesunięty jest lekko w kierunku niższych energii w porównaniu z pasmem ekscytonu swobodnego.

Abramow i inni [42] badali zmiany przewodnictwa elektrycznego, ruchliwości Halla i fotoprzewodnictwa dla kryształów CdTe typu *n* i *p* po napromienowaniu elektronami 1 MeV i neutronami termicznymi. Zgodnie z Kikuchim [24] przy-

mują oni, że napromieniowanie neutronami termicznymi prowadzi do wybić Cd oraz luk w podsieciach Cd; stwierdzają, że CdTe typu *n* napromieniowany neutronami termicznymi wykazuje zmianę typu przewodnictwa. W CdTe typu *p* napromieniowanym neutronami termicznymi stwierdzają obecność poziomu akceptorowego $E + 0,17$ eV. Fotoprzewodnictwo wykazuje obecność poziomu $E - 0,06$ eV. W konkluzji stwierdzają, że powyższe poziomy defektowe związane są z kompleksami zawierającymi luki Cd.

ZnTe

Bryant i Baker [43] oraz Meese [44] donieśli o badaniach uszkodzeń radiacyjnych przy wykorzystaniu katodoluminescencji. Bryant i Baker [43] zaobserwowali wzrost pasma luminescencyjnego 2,3 eV w kryształach napromieniowanych w 10°K elektronami o energii ponad 235 keV. Przypisali oni ten próg wybiciu Zn; energia przekazana atomowi Zn wynosi 9,7 eV. Meese znalazł linię 2,320 eV, której natężenie wzrosło, gdy energia padających elektronów przekroczyła 185 keV i przypisał ją wybiciu Zn; odpowiada to przekazaniu atomowi Zn energii 7,35 eV. Meese mierząc próg napromieniował swoje próbki dawką elektronów do wartości 1×10^{18} el/cm², natomiast Bryant i Baker stosowali jedynie dawki elektronów 3×10^{16} el/cm². W rezultacie niższa wartość otrzymana przez Meese została przyjęta za próg. Meese określa swoje próbki jako kryształy wysokiej czystości; Bryant i Baker określają swój materiał jako niedomieszkowany typu *p*.

Bryant i Baker [45] donieśli w swojej następnej pracy o zaobserwowaniu nowego pasma 2,362 eV (w porównaniu do 2,358 eV jako poprawionej wartości na uprzednio dyskutowane pasmo związane z wybiciem Zn), które pojawia się po napromieniowaniu w 10°K elektronami o energii przekraczającej 300 keV. Chwilowo przypisują oni to emisyjne pasmo rekombinacji ekscytonu związanego z defektem sieci. Energię wybicia 300 keV przypisują Te; elektron o tej energii przekazałby atomowi Te 6,7 eV. Jak dotąd nie zostały przeprowadzone żadne doświadczenia z wygrzewaniem, które mogłyby pomóc w identyfikacji wybitych atomów. Dlatego też przyporządkowania progów atomom Zn i Te są tymczasowe. Gdyby okazało się, że są one prawdziwe, wtedy byłyby to pierwszy związek półprzewodnikowy (III-V lub II-VI), w którym energia wybicia anionu jest mniejsza od energii wybicia kationu. Wśród materiałów II-VI ZnTe odznacza się również największą różnicą mas swoich dwóch składowych atomów.

5. Podsumowanie i wnioski

Napromieniowanie elektronowe związków półprzewodnikowych może spowodować uprzywilejowane wybić atomów w obu ich podsieciach. We wszystkich materiałach II-VI, jakie tu omówiono, zaobserwowano dwa progi wybicia, po jednym dla każdej podsieci. Nie jest rzeczą prostą zdecydować, który z dwóch atomów ulega wybiciu. Jednakże, eksperymenty oparte na kolejnym wygrzewaniu próbek w parach każdego z dwóch składników, wprowadzających nadmiar

luk do każdej z podsieci, ułatwiły w większości przypadków przyporządkowanie progów. Tablica 2 zawiera obecne przyporządkowania progów dla tych materiałów.

Tablica 2

Przyporządkowanie progów wybicia dla półprzewodników II-VI

| | S | Se | Te | |
|----|-----|-----|------|----------------|
| Zn | 9,9 | 7,6 | 7,35 | E_{aII} (eV) |
| | | 8,2 | 6,7 | E_{aIV} (eV) |
| Cd | 7,3 | 8,1 | 5,6 | E_{aII} (eV) |
| | 8,7 | 8,6 | 7,8 | E_{aVI} (eV) |

W większości prac dotyczących progów uszkodzeń radiacyjnych wykorzystano zmiany widm luminescencyjnych jako wskaźnik obecności defektów. We wszystkich tych materiałach stwierdzono, że natężenie jednej lub więcej linii emisyjnych wzrasta na skutek wprowadzenia defektów, co oznacza, że wprowadzone zostają nowe przejścia dla rekombinacji promienistej. W niektórych przypadkach te nowe pasma leżą bliżej krawędzi pasma; w większości przypadków leżą one w obszarze emisji domieszkowej. W tablicy 3 zebrano pasma luminescencyjne, których natężenia wzrastają na skutek wybić atomów II i VI.

Tablica 3

Położenia pików pasm luminescencyjnych, których natężenie wzrasta w wyniku wybić atomów w półprzewodnikach II-VI

| | L(II), μm | | L(VI), μm | |
|------|----------------------|----------|----------------------|----------|
| CdS | 1,03 | [21] | 0,515 | [21] |
| | 0,605 | [21] | 0,720 | [21] |
| CdSe | 1,12 | [34, 35] | 1,25 | [34, 35] |
| | 0,77 | [41] | | |
| CdTe | 0,785 | [41] | 0,79 | [41] |
| | 0,794 | [41] | | |
| ZnSe | 0,61 | [37] | 0,546 | [37] |
| | 0,64 | [37] | 0,585 | [37] |
| ZnTe | 0,524 | [45] | 0,523 | [45] |

W zasadzie brak jest szczegółowych informacji na temat centrów defektowych, takich jakie można uzyskać z korelacji badań EPR z własnościami luminescencyjnymi i innymi.

Badania tego rodzaju istnieją jedynie dla ZnSe. Stwierdzono, że energia aktywacji luki dla tego przypadku jest znacznie większa niż dla półprzewodników IV, a tym samym potwierdzono oczekiwanie, że monoluka porusza się jedynie w swojej podsięci.

W niektórych z powyższych materiałów pewną rolę w tworzeniu defektów przypisano tymczasowo atomom międzywęzłowym. Zaproponowano, aby atom międzywęzłowy miał niższą energię aktywacji na dyfuzję niż luka, jednakże nie ma pozytywnego potwierdzenia tej hipotezy.

Postulowano również obecność kompleksów zawierających pierwotne luki i atomy międzywęzłowe. Brak jest jednak identyfikacji atomowej natury kompleksów.

Opierając się na podstawach stworzonych dzięki niskotemperaturowym napromieniowaniom elektronowym i kierując się wskazówkami uzyskanymi z wcześniejszych, bardzo owocnych badań defektów w innych półprzewodnikach, zwłaszcza w Si, powinno być możliwe zdobycie szczegółowych informacji o defektach pierwotnych i kompleksach, jakie powstają w materiałach II-VI.

Informacje te z kolei powinny pomóc w wyjaśnieniu struktury defektowej w materiałach II-VI, które od wielu lat stanowią zagadnienie o dużym praktycznym znaczeniu ze względu na wykorzystanie ich w fosforach, fotoprzewodnikach i komórkach fotowoltaicznych.

Literatura

- [1] J. J. Loferski, W. Giriat, I. Kasai, H. Flicker, *Colloque Internat. des Journées d'Electronique — Radiation Effects on Semiconductor Components*, 7-10 Marzec 1967, Tuluza, Francja, praca A-19.
- [2] K. H. Zaininger, A. G. Holmes-Seidle, *BCA Rev.*, **28**, 208 (1967).
- [3] J. E. Eberhardt, R. D. Ryan, A. J. Tavendale, *Nuclear Instr. Meth.*, **94**, 463 (1971).
- [4] R. H. Pehl, F. S. Goulding, D. A. Landis, M. Lenzinger, *Nuclear Instrum. Methods*, **59**, 45 (1968).
- [5] W. Shockley, *Czech. J. Phys.*, **B11**, 81 (1961).
- [6] C. A. Klein, *Phys. Soc. Japan*, **21**, 307 Suppl. (1966).
- [7] G. D. Watkins, *J. Phys. Soc. Japan*, **18**, 22 (1963).
- [8] R. E. Whan, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2435 (1966).
- [9] J. W. McKay, E. E. Klontz, w *Radiation Effects in Semiconductors*, wyd. J. W. Corbett i G. D. Watkins, Gordon and Breach Science Publishers, London 1971, str. 41.
- [10] F. H. Eisen, w *Radiation Effects in Semiconductors*, wyd. J. W. Corbett i G. D. Watkins, Gordon and Breach Science Publishers, London 1971, str. 270.
- [11] G. D. Watkins, w *Radiation Effects in Semiconductors*, wyd. J. W. Corbett i G. D. Watkins, Gordon and Breach Science Publishers, London 1971, str. 301.
- [12] F. H. Eisen, *Phys. Rev.*, **135A**, 1394 (1964).
- [13] B. A. Kulp, *Proc. Symposium on Radiation Damage in Semiconductors*, Royaumont 1964, Dunod, Paris 1965, str. 173.
- [14] R. M. Esposito, J. J. Loferski, *Proc. IX Internat. Conf. on the Physics of Semiconductors*, Moscow 1968, tom II, Nauka, Leningrad 1968, str. 1105.
- [15] Patrz dla przykładu materiały konferencji: *II-VI Semiconducting Compounds: 1967 International Conference*, wyd. F. G. Thomas, W. A. Benjamin and Sons, New York 1967.

- [16] N. F. Mott, *Proc. Soc.*, **A124**, 425 (1929).
- [17] J. W. McKinley, Jr., H. Feshbach, *Phys. Rev.*, **74**, 1759 (1948).
- [18] R. M. Curr, *Proc. Phys. Soc.*, **A68**, 156 (1955).
- [19] F. J. Bryant, A. F. J. Cox, *Proc. Phys. Soc.*, **A310**, 319 (1969).
- [20] R. Bauerlein, *Proc. Internat. School of Physics: Radiation Damage in Solids*, Academic Press, New York-London 1963, str. 358.
- [21] B. A. Kulp, R. H. Kelley, *J. Appl. Phys.*, **31**, 1957 (1960).
- [22] B. A. Kulp, *Phys. Rev.*, **125**, 1865 (1962).
- [23] R. B. Oswald, C. Kikuchi, *Nuclear Sci. Engin.*, **23**, 354 (1965).
- [24] C. Kikuchi, w *Radiation Effects in Semiconductors*, wyd. J. W. Corbett i G. D. Watkins, Gordon and Breach Science Publishers, New York-London 1971, str. 317.
- [25] H. H. Woodbury, M. Aven, *Proc. Symposium on Radiation Damage in Semiconductors*, Royaumont 1964, Dunod, Paris 1965, str. 179.
- [26] T. Yoshida, M. Kitagawa, T. Fujino, *Appl. Phys. Letters*, **17**, 337 (1970).
- [27] M. Kitagawa, T. Yoshida, *Appl. Phys. Letters*, **18**, 41 (1971).
- [28] F. L. Vook, *Phys. Rev.*, **B3**, 2022 (1971).
- [29] M. Kitagawa, T. Yoshida, *J. Phys. Soc. Japan*, **32**, 1435 (1972).
- [30] T. Yoshida, T. Oka, M. Kitagawa, *Appl. Phys. Letters*, **21**, 1 (1972).
- [31] H. B. Im, R. H. Bube, *J. Appl. Phys.*, **39**, 2908 (1968).
- [32] F. J. Bryant, A. F. J. Cox, *Phys. Letters*, **20**, 108 (1966).
- [33] V. L. Levshin, E. Ya. Arapova, Yu. V. Voronov, *Zh. Prikl. Spektrosk.*, **12**, 674 (1970).
- [34] B. A. Kulp, *J. Appl. Phys.*, **37**, 4938 (1966).
- [35] H. J. Schulz, B. A. Kulp, *Phys. Rev.*, **159**, 603 (1967).
- [36] K. Matsuura, H. Kawamoto, T. Suita, *J. Phys. Soc. Japan*, **29**, 946 (1970).
- [37] R. M. Detweiler, B. A. Kulp, *Phys. Rev.*, **146**, 513 (1966).
- [38] F. J. Bryant, P. S. Manning, *J. Phys. C., Solid State Phys.*, **5**, 1914 (1972).
- [39] G. D. Watkins, patrz publikacja [11].
- [40] F. J. Bryant, A. F. J. Cox, E. Webster, *J. Phys. C. (Proc. Phys. Soc.)*, 1968, ser. 2, **1**, 1737 (1968).
- [41] F. J. Bryant, D. H. J. Tottendell, w *Radiation Effects in Semiconductors*, wyd. J. W. Corbett i G. D. Watkins, Gordon and Breach Science Publisher, London-New York 1971, str. 311.
- [42] A. A. Abramov, V. S. Vavilov, L. K. Vodopianov, w *Radiation Effects in Semiconductors*, wyd. J. W. Corbett i G. D. Watkins, Gordon and Breach Science Publisher, London-New York 1971, str. 323.
- [43] F. J. Bryant, A. T. J. Baker, *Phys. Letters*, **35A**, 457 (1971).
- [44] J. M. Meese, *Appl. Phys. Letters*, **19**, 86 (1971).
- [45] F. J. Bryant, A. T. J. Baker, *J. Phys. C., Solid State Phys.*, **5**, 2283 (1972).

Wiesław Wardzyński

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego

Wpływ jednoosiowego ciśnienia na właściwości optyczne półprzewodników

Effects of Uniaxial Stress on the Optical Properties of Semiconductors

Abstract: Studies of the effects of uniaxial stress on the optical properties of semiconductors appears to be a very useful in the band structure research. In the paper the review of the experiments on stress induced birefringence and on the splitting of the excitons levels by uniaxial stress both for bound and free excitons in cubic semiconductors is given.

1. Wstęp

W ciągu ostatniego dwudziestolecia nastąpił bardzo znaczny postęp w zrozumieniu związków pomiędzy właściwościami optycznymi półprzewodników a ich strukturą energetyczną. Specjalnie pożyteczne z tego punktu widzenia okazały się metody spektroskopowe przy użyciu różnych czynników zewnętrznych modyfikujących strukturę energetyczną, czynników takich jak pole magnetyczne, pole elektryczne, czy wreszcie działające w określonym kierunku, utworzone czynnikami zewnętrznymi, naprężenia. Aby uświadomić sobie jak wielki był to postęp, wystarczy pamiętać, że właśnie z okresu ostatnich dwudziestu lat pochodzą informacje dotyczące widm ekscytonowych, widm odbiciowych obserwowanych w obszarze powyżej głównej krawędzi pochłaniania, czy wreszcie widm związanych z niedoskonałościami sieci i domieszkami, w tym także kompleksów z ekscytonami.

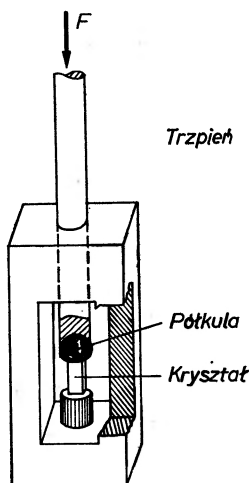
Stosowanie ciśnień jednoosiowych przykładanych w określonych kierunkach krystalograficznych okazało się doskonałym narzędziem ułatwiającym lub wręcz umożliwiającym zrozumienie tych widm oraz ich związku ze strukturą elektronową [1]. Przyczyna, dla której pomiary prowadzone przy użyciu ciśnień jednoosiowych okazały się tak owocne, wiąże się przede wszystkim z tym, że ciśnienia jednoosiowe poprzez wprowadzone do kryształu i kontrolowane naprężenia zmieniają parametry sieci, zmieniając jednocześnie w wielu przypadkach w sposób pożądaną symetrię kryształu, co z kolei wpływa w zasadniczy sposób na strukturę energetyczną badanego materiału.

Dostępne informacje dotyczące wpływu jednoosiowych ciśnień na właściwości optyczne są tak obszerne, że konieczne jest ograniczenie się w dalszym ciągu niniejszego opracowania tylko do wybranych zagadnień. Ograniczymy się zasadniczo do dwu problemów. Po pierwsze, zajmiemy się zagadnieniami dwójłomności wymuszonej jednoosiowym ciśnieniem w kryształach kubicznych. Po drugie, omówimy wpływ jednoosiowego ciśnienia na strukturę pasm w punkcie Γ strefy Brillouina oraz strukturę energetyczną poziomów ekscytonów swobodnych i ekscytonów związanych w półprzewodnikach.

Zagadnienia dwójłomności wymuszonej jednoosiowym ciśnieniem były między innymi referowane poprzednio na Seminarium w Karpaczu w roku 1969. Ponieważ od tego czasu w dziedzinie tej osiągnięty został znaczny postęp, wydaje się celowe powrócić do tego zagadnienia raz jeszcze.

2. Technika eksperymentalna

Podstawowym zagadnieniem przy prowadzeniu prac przy użyciu jednoosiowego ciśnienia jest stosowanie możliwie dobrych pod względem krystalograficznym pojedynczych kryształów o dość znacznych rozmiarach (zazwyczaj rzędu $1 \times 2 \times 5$ mm). Z kryształów takich po ustaleniu kierunków krystalograficznych



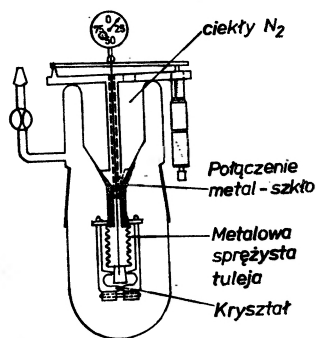
Rys. 1. Urządzenie stosowane dla przykładania nacisków do kryształu

graficznych wycinane są próbki prostopadłościenne. Istotną rzeczą jest staranne szlifowanie powierzchni, do których przykładane są siły, tak by powierzchnie te były możliwie płaskie i wzajemnie równoległe. Pozostałe powierzchnie najczęściej polerujemy i trawimy [2, 3, 4]. Ciśnienia przykładane są przy pomocy prostego urządzenia, którego schemat przedstawia rys. 1. Siłę przykładamy do powierzchni ściskanych za pośrednictwem trzpienia, na który wywieramy nacisk poprzez odpowiednio skonstruowaną dźwignię obciążaną ciężarkami. Jest to

konstrukcja najprostsza w wykonaniu, trudno jest jednak przy jej pomocy zmieniać naprężenia w sposób ciągły. Obecnie coraz częściej opisywane są konstrukcje pozwalające na wywieranie nacisku na trzpień przy pomocy urządzeń pneumatycznych [5]. Tak rozwiązania proste jak i bardziej skomplikowane mogą być użyte po odpowiednich modyfikacjach aż do temperatur helowych.

Przy prowadzeniu badań piezospektroskopowych bardzo często stosuje się tzw. spektroskopię modulacyjną [6]. Używane są dwie zasadniczo różne metody. Pierwsza polega na przykładaniu oprócz naprężeń statycznych, naprężeń zmieniających się w czasie, wytwarzanych przez odpowiednie urządzenie, np. magnetostrykcyjne. Sygnał mierzony powstaje na skutek zmian we właściwościach materiału wywołanych tym zmiennym w czasie naprężeniem. Metoda druga pozwalająca na podobnie precyzyjne pomiary jak w przypadku metody wspomnianej powyżej, wykorzystuje tylko naprężenia statyczne, posługuje się natomiast tzw. modulacją długości fali, przy czym mierzony sygnał jest proporcjonalny do pochodnej natężenia padającego na detektor promieniowania względem długości fali.

W badaniach piezooptycznych w większości przypadków przykładane są napięcia ściskające do próbek o znacznych rozmiarach. Można jednak wyobrazić sobie rozciąganie próbek dostatecznie cienkich. Urządzenie, które może być



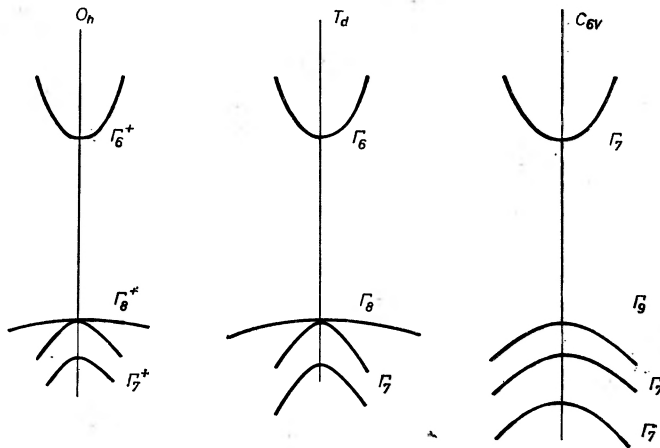
Rys. 2

w tym celu użyte, przedstawia rys. 2. Jest to urządzenie opisane w pracy [7] — jednej z pierwszych prac, w których wykorzystano naprężenia jednoosiowe w badaniach optycznych w temperaturze ciekłego azotu. Prosta adaptacja tego urządzenia może być zastosowana do pomiarów w ciekłym helu. Istotną korzyścią jest tu możliwość pracy z bardzo cienkimi próbkami.

3. Zmiany symetrii kryształu wywołane jednoosiowym ciśnieniem i wpływ na strukturę pasmową

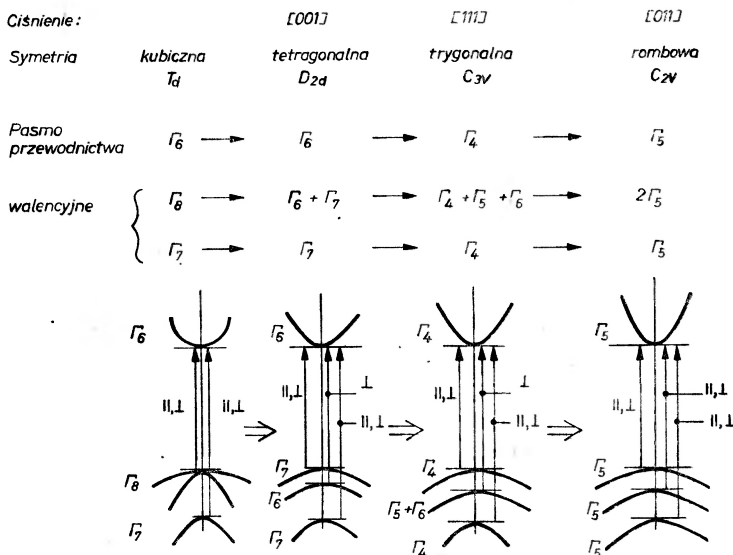
Jak wiadomo, dla struktury typu diamentu (grupa punktowa O_h) pasmo przewodnictwa w punkcie I jest pasmem typu s o symetrii I_6^+ dwukrotnie zdegenerowanym ze względu na spin, natomiast pasmo walencyjne jest typu p

i składa się z czterokrotnie zdegenerowanego (włączając spin) pasma Γ_6^+ oraz odszczepionego oddziaływaniem spin-orbita pasma Γ_7^+ . Pasma walencyjne jest pasmem typu „wrapped”. W strukturze blendy cynkowej (T_d) podobnie pasmo przewodnictwa ma symetrię Γ_6 , a pasmo walencyjne składa się z pasma Γ_8 oraz odszczepionego oddziaływaniem spin-orbita pasma Γ_7 . Wreszcie w strukturze wurtytu (C_{6v}) pasmo przewodnictwa ma symetrię Γ_7 , a pasmo

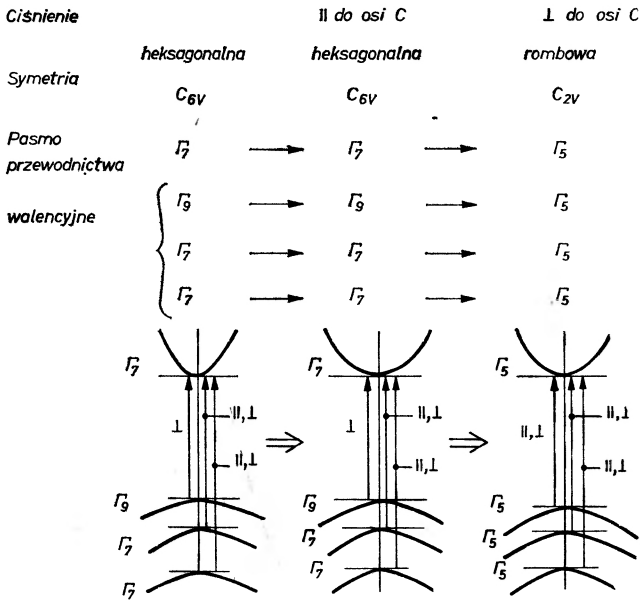


Rys. 3

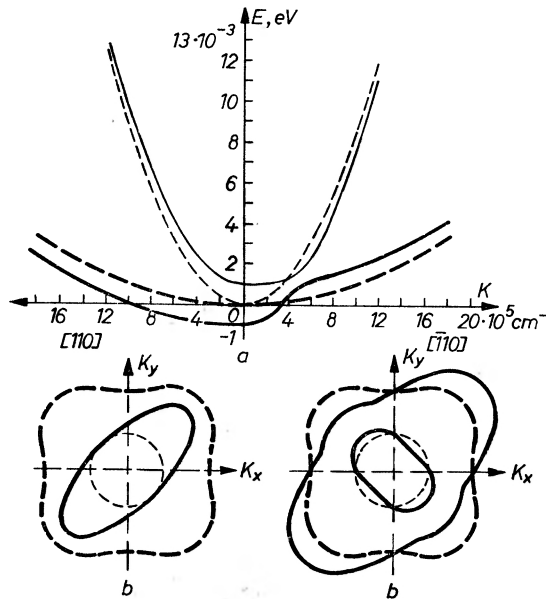
walencyjne rozpada się dzięki polu krystalicznemu oraz oddziaływaniu spin-orbitalnemu na pasma Γ_9 , Γ_7 i Γ_7 (rys. 3). Zajmować się będziemy głównie półprzewodnikami o strukturze T_d i C_{6v} . W tych strukturach krystalizują wszyst-



Rys. 4



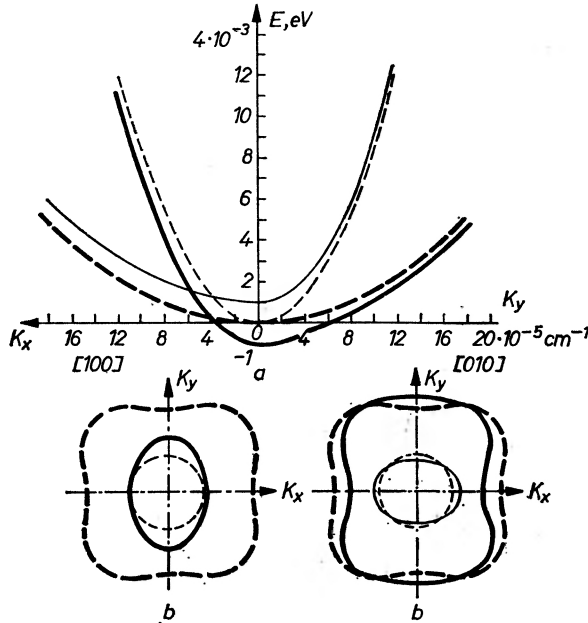
Rys. 5



Rys. 6

kie związki półprzewodnikowe z grupy AIII-BV oraz AII-BVI. Jednoosiowe ciśnienie działające w kierunku [100], kubiczny kryształ o symetrii T_d przeprowadza w kryształ o symetrii tetragonalnej (D_{2d}). Ciśnienie w kierunku [111] prowadzi do symetrii trygonalnej (C_{3v}), a w kierunku [110] do symetrii rombowej

(C_{2v} ; rys. 4). Dla struktury wurcytu ciśnienie przykładane w kierunku osi c nie zmienia symetrii i pozostawia kryształ heksagonalnym (C_{6v}) natomiast ściskanie w kierunku prostopadłym do osi c przeprowadza kryształ w kryształ o symetrii rombowej (C_{2v} ; rys. 5). Tak więc w przypadku kryształu kubicznego o symetrii T_d jednoosiowe ciśnienie zdejmuje degenerację pasma Γ_8 rozszczepiając je na dwa pasma. Jednocześnie zdegenerowane w T_d pasma walencyjne typu „wraped” przechodzą w pasma o kształcie elipsoidalnym. Wyrażenia na energię dla pasm w pobliżu $k = 0$ wyprowadzili Pikus i Bir [8, 9], a kształt pasm podają rys. 6 i 7.



Rys. 7

W strukturze T_d , jeśli pominiemy pasmo Γ_7 odszczepione oddziaływaniem spin-orbitalnym, to biorąc pod uwagę funkcje falowe dla pasma walencyjnego w reprezentacji $|J, m_j\rangle$ macierz hamiltonianu dla ściskania w kierunku $[001]$, to znaczy dla $p \parallel [001]$ będzie miała postać:

$$\begin{pmatrix} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\| \begin{matrix} a(S_{11} + 2S_{12})p, & b(S_{11} - S_{12})p \\ b(S_{11} - S_{12})p, & a(S_{11} + 2S_{12})p \end{matrix} \right\| \end{pmatrix}$$

i w rezultacie otrzymujemy następujące wyrażenia na energię pasm Γ_7 i Γ_6 przy $k = 0$ (rys. 4)

$$E_{1,2} = a(S_{11} + 2S_{12})p \pm b(S_{11} - S_{12})p.$$

Przy ściskaniu w kierunku [111]; $p \parallel [111]$

$$E_{1,2} = a(S_{11} + 2S_{12})p \pm \frac{d}{2\sqrt{3}} S_{44}p$$

i wreszcie przy ściskaniu w kierunku [011] $p \parallel [011]$

$$E_{1,2} = a(S_{11} + 2S_{12})p \pm \frac{1}{2}\sqrt{[b(S_{11} - S_{12})]^2 + \frac{1}{4}(dS_{44})^2}p$$

a , b oraz d są tzw. potencjałami deformacyjnymi, a S_{11} , S_{12} i S_{44} są składowymi tensora sprężystości, przy czym stała a opisuje przesunięcie pasm związane ze składową hydrostatyczną naprężenia, a stałe b i d opisują rozszczepienie pasm wywołane ciśnieniem odpowiednio w kierunku [001] i [111].

Jeśli nie można pominąć pasma odszczepionego oddziaływaniem spin-orbita (Γ_7), wówczas macierz hamiltonianu dla funkcji falowych pasma walencyjnego w reprezentacji $|J, m_j\rangle$ dla ściskania w kierunku [001] będzie miała postać: [1]

$$\begin{array}{ccc} \left| \frac{3}{2}, \frac{3}{2} \right\rangle & \left| \frac{3}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle & \left| \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right\rangle \\ \left\| \begin{array}{ccc} A & 0 & 0 \\ 0 & B & D \\ 0 & D & C \end{array} \right\| \end{array}$$

gdzie:

$$A = -[a(S_{11} + 2S_{12})p + b(S_{11} - S_{12})p]$$

$$B = -[a(S_{11} + 2S_{12})p - b(S_{11} - S_{12})p]$$

$$C = -[A_0 + a'(S_{11} + 2S_{12})p]$$

$$D = \frac{1}{\sqrt{2}} 2b'(S_{11} - S_{12})p \quad \text{przy czym}$$

$$a = a_1 + a_2 \quad b = b_1 + 2b_2$$

$$a' = a_1 - 2a_2 \quad b' = b_1 - b_2$$

a_1 i a_2 opisują odpowiednio przesunięcie pasm i zmianę rozszczepienia spin-orbitalnego, wywołane składową hydrostatyczną naprężenia, natomiast b_1 i b_2 są odpowiedzialne za rozszczepienie pasm i zmianę rozszczepienia spin-orbitalnego, związane z działaniem naprężenia w kierunku [001].

Dla naprężeń w kierunku [111] macierz hamiltonianu ma identyczną postać, jeśli dokonać przekształcenia, przy którym kierunek [111] przechodzi w oś z . Wówczas:

$$A = - \left[[a(S_{11} + 2S_{12})p + \frac{1}{2\sqrt{3}} dS_{44}p] \right]$$

$$B = - \left[a(S_{11} + 2S_{12})p - \frac{1}{2\sqrt{3}} dS_{44}p \right]$$

$$C = -[A_0 + a'(S_{11} + 2S_{12})p]$$

$$D = \frac{1}{\sqrt{2}\sqrt{3}} dS_{44}p$$

przy czym:

$$d = d_1 + 2d_2, \quad d' = d_1 - d_2.$$

Gdy naprężenia przykładamy wzdłuż osi o niższej symetrii, np. wzdłuż kierunku [110], wówczas m_j przestaje być dobrą liczbą kwantową i w ogólności stany rozszczepione jednoosiowym ciśnieniem odpowiadają mieszaninie funkcji bazowych dla $m_j = \pm 3/2$ i $m_j = \pm 1/2$.

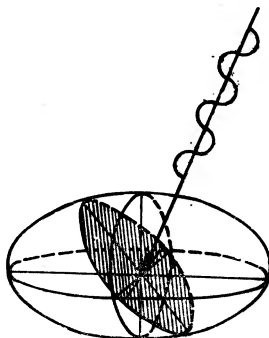
4. Dwójłomność wywołana ciśnieniem jednoosiowym w kryształach kubicznych

W kryształach o symetrii T_d ściskanie w kierunkach [001] i [111] przeprowadza kryształ od struktury kubicznej w strukturę tetragonalną i trygonalną. Kryształ staje się kryształem jednoosiowym. W kryształach zatem rozchodzą się promień zwyczajny, w którym wektor elektryczny drga prostopadle do osi optycznej (oś wyróżniona ciśnieniem) oraz promień nadzwyczajny, w którym wektor elektryczny drga równoległe do osi optycznej. Współczynniki załamania n_{\parallel} i n_{\perp} dla obu promieni są różne — pojawia się dwójłomność.

Fenomenologicznie wpływ ciśnienia jednoosiowego na współczynniki załamania opisuje macierz współczynników piezooptycznych [10]. Wprowadzając wielkość $\frac{1}{n^2} = B = \frac{1}{\epsilon}$ mamy:

$$B_{ij}x_i x_j = 1 \quad i, j = 1, 2, 3.$$

Równanie to przedstawia elipsoidę współczynników załamania dla anizotropowych kryształów (rys. 8).



Rys. 8

Jeśli promień pada na kryształ z dowolnego kierunku, to aby znaleźć dlań odpowiednie współczynniki n_1 i n_2 dla dwu różnych polaryzacji wektora elektrycznego — dokonujemy przekroju elipsoidy współczynników załamania płaszczyzną prostopadłą do kierunku promienia, przechodzącą przez środek elipsoidy. Półosie otrzymanej w przekroju elipsy określają szukane współczynniki n_1 i n_2 . Dla kryształów izotropowych zamiast elipsoidy współczynników załamania będziemy mieli kulę. Ciśnienie jednoosiowe powoduje, że kula deformuje się w elipsoidę. Zmiany współczynnika załamania wywołane przyłożonym jednoosiowym ciśnieniem określa równanie

$$\Delta B_{ij} = \pi_{ijkl} \sigma_{kl}$$

gdzie: π_{ijkl} — są współczynnikami piezooptycznymi, a σ_{kl} — tensorem naprężeń. Zazwyczaj posługujemy się zapisem macierzowym, w którym powyższa zależność ma postać:

$$\Delta B_m = \pi_{mn} \sigma_n .$$

Macierz współczynników piezooptycznych π_{mn} dla struktury T_d ma postać

$$\begin{vmatrix} \pi_{11} & \pi_{12} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{11} & \pi_{12} & 0 & 0 & 0 \\ \pi_{12} & \pi_{12} & \pi_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \pi_{44} \end{vmatrix}$$

Można pokazać, że różnica współczynników załamania $n_{||} - n_{\perp} = \delta_n$ w przypadku, gdy ciśnienie przykładane jest w kierunku [001]

$$\delta_n^{001} = -\frac{1}{2} n_0^3 (\pi_{11} - \pi_{12}) p$$

oraz gdy ciśnienie przykładane jest w kierunku [111]

$$\delta_n^{111} = -\frac{1}{2} n_0^3 \pi_{44} p$$

gdzie n_0 — współczynnik załamania kryształu nie zdeformowanego.

Biorąc pod uwagę części rzeczywiste stałych dielektrycznych $\epsilon_{||}$ i ϵ_{\perp} w obszarze, gdzie można pominąć współczynniki ekstynkcji, będziemy mieli:

$$n_{||} - n_{\perp}^2 = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} ,$$

przyjmując $n_{||} + n_{\perp} = 2n_0$, będziemy mieli

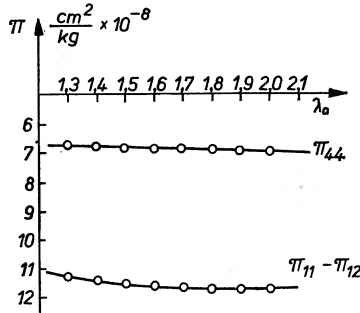
$$2n_0 \delta n = \epsilon_{||} - \epsilon_{\perp} ,$$

a więc tak różnica współczynników załamania jak i różnica stałych dielektrycznych wyrażają się poprzez współczynniki piezooptyczne π_{ij} .

Z pomiarów dwójłomności wymuszonej jednoosiowym ciśnieniem wyznaczyć można, przeprowadzając pomiary dla różnych kierunków ściskania, różnicę współczynników $\pi_{11} - \pi_{12}$ (kierunek ściskania [001]) oraz π_{44} (kierunek ściskania

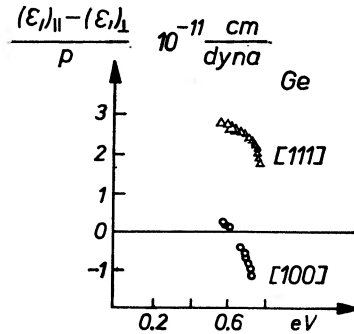
[111]). Współczynniki te mierzone są dla światła różnych długości fal — mierzymy zatem ich dyspersję. Często wyniki eksperymentalne podają zamiast współczynników $\pi_{11}-\pi_{12}$ i π_{44} wartości $\varepsilon_{||}-\varepsilon_{\perp}$ wyznaczone dla ściskania w kierunku [001] i [111].

Zwróćmy uwagę na to, że współczynniki piezooptyczne oraz wielkość $\frac{\varepsilon_{||}-\varepsilon_{\perp}}{p}$ różnią się znakiem, gdyż dla ściskania przyjmujemy p — ujemne.



Rys. 9. Zależność współczynników piezooptycznych od długości fali dla Si

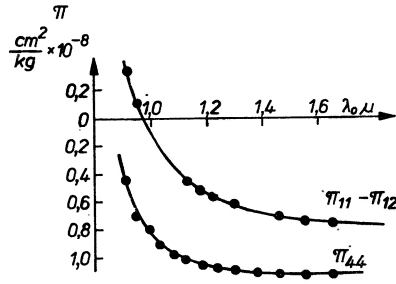
Rys. 9 przedstawia zależność dwójłomności od długości fali dla krzemu [11, 12, 13, 14]. Zarówno współczynniki π_{44} jak i $\pi_{11}-\pi_{12}$ są ujemne $|\pi_{44}| < |\pi_{11}-\pi_{12}|$ i w obszarze aż do krawędzi absorpcji prawie stałe, nie obserwujemy więc dyspersji [11].



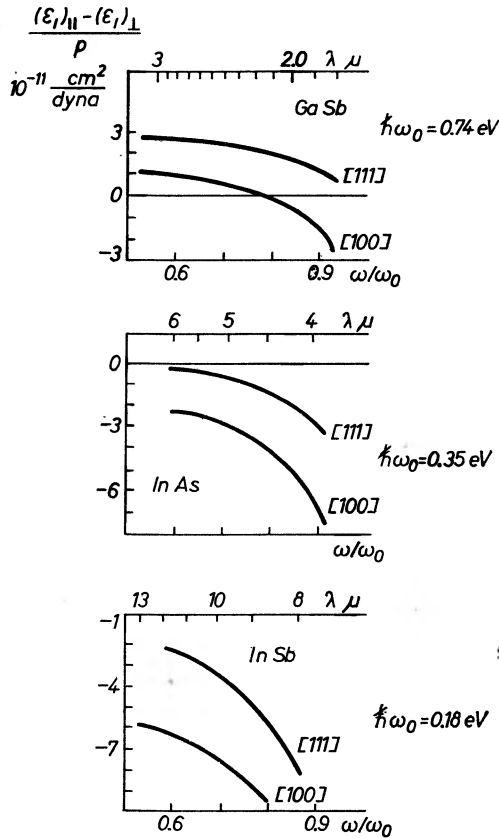
Rys. 10

Rys. 10 przedstawia zależność dwójłomności od długości fali dla germanu [12]. Współczynniki $\pi_{11}-\pi_{12}$ i π_{44} w długofalowym obszarze widma są ujemne, przy czym $|\pi_{11}-\pi_{12}| < |\pi_{44}|$. W miarę zbliżania się do krawędzi wartości bezwzględne współczynników tych maleją, wykazując dyspersję, przy czym współczynnik $\pi_{11}-\pi_{12}$ w pobliżu krawędzi pochłaniania zmienia znak.

Rys. 11 przedstawia podobną zależność dla GaAs. Zależności jakościowo podobne są do tych, jakie obserwujemy dla germanu [15].



Rys. 11. Zależność współczynników piezooptycznych π_{44} ($\pi_{11} - \pi_{12}$) od długości fali dla GaAs

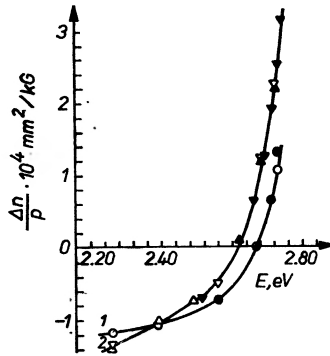


Rys. 12

Rys. 12 przedstawia zależność dwójłomności od długości fali dla GaSb, InAs i InSb [16].

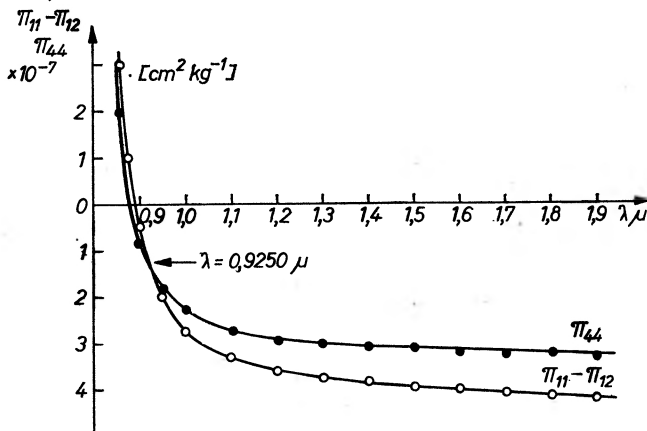
Dla GaSb zależności są podobne do tych, jakie obserwujemy dla germanu i arsenku galu, natomiast dla InAs i InSb oba współczynniki $\pi_{11} - \pi_{12}$ i π_{44} są dodatnie, rosnąc w miarę zbliżania się ku krawędzi pochłaniania.

Rys. 13 i 14 przedstawiają przebieg współczynników załamania w funkcji długości fali odpowiednio dla ZnSe [17, 18] i CdTe [3]. W długofalowym obszarze dwójłomność jest stała, przy czym $\pi_{11} - \pi_{12}$ i π_{44} są ujemne $|\pi_{44}| < |\pi_{11} - \pi_{12}|$.



Rys. 13

W miarę zbliżania się ku krawędzi absorpcji różnica pomiędzy π_{44} i $\pi_{11} - \pi_{12}$ maleje i dla pewnej długości fali współczynniki te stają się sobie równe, a następnie oba zmieniają znak. Podobne zmiany dwójłomności obserwuje się dla ZnTe i ZnS [18].

Rys. 14. Zależność współczynników piezooptycznych π_{44} i $\pi_{11} - \pi_{12}$ od długości fali dla CdTe

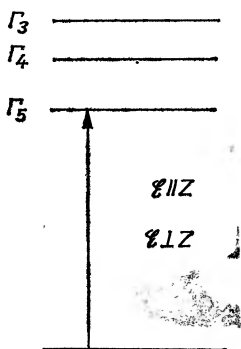
Jakościowo obserwowane przebiegi dwójłomności wyjaśnia się jak następuje: do dwójłomności obserwowanej przy określonej długości fali będą dawały wkład przejścia zachodzące w różnych punktach strefy Brillouina. Obserwowany przebieg zależy od tego, jak wielki wkład będą dawały procesy, zachodzące w różnych punktach strefy Brillouina. Uwzględnienie przejść w punkcie Γ' między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa prowadzi

do dodatnich wartości współczynników piezooptycznych, jednocześnie wyjaśniając nieźle ich dyspersję. Nie może wyjaśnić jednak obserwowanych dla wielu materiałów ujemnych wartości współczynników piezooptycznych i zmiany znaku tych współczynników w pobliżu krawędzi pochłaniania. Aby wyjaśnić te efekty, należy uwzględnić przejścia w innych punktach strefy Brillouina, poza punktem Γ , a także ewentualny wkład przejść ekscytonowych. Jak się wydaje, w materiałach o małej przerwie energetycznej, takich jak InAs i InSb, o przebiegu dwójłomności decydują przejścia w krawędzi absorpcji podstawowej. W związkach AIII–BV o szerokiej przerwie zabronionej, a także w związkach AII–BVI uwzględnić należy przejścia w innych punktach strefy Brillouina, przy czym ich wpływ jest tu istotny. Istnieją sugestie, iż w związkach AII–BVI na przebieg dwójłomności istotny wpływ mają także przejścia ekscytonowe.

5. Wpływ jednoosiowego ciśnienia na widma ekscytonowe

Ograniczymy się do przedstawienia wpływu ciśnienia jednoosiowego na ekscytony swobodne w kubicznej strukturze blendy cynkowej (grupa punktowa T_d) oraz na ekscytony związane w materiałach o tej strukturze. Ekscyton swobodny typu Wanniera-Motta, a o takich będziemy tu mówić, zawiera elektron z pasma przewodnictwa o symetrii Γ_6 (rys. 3) oraz dziurę z pasma walencyjnego o symetrii Γ_8 . Tak więc zgodnie z teorią grup, możliwe są trzy stany ekscytonowe $\Gamma_6 \times \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$.

Dla przejść elektrycznych dipolowych dozwolone są przejścia tylko do stanu Γ_5 , przy czym dozwolone są przejścia do tego stanu zarówno dla polaryzacji z wektorem elektrycznym światła równoległym, jak i prostopadłym do osi z (rys. 15). Zauważmy, iż teoria grup nie daje żadnych informacji co do



Rys. 15

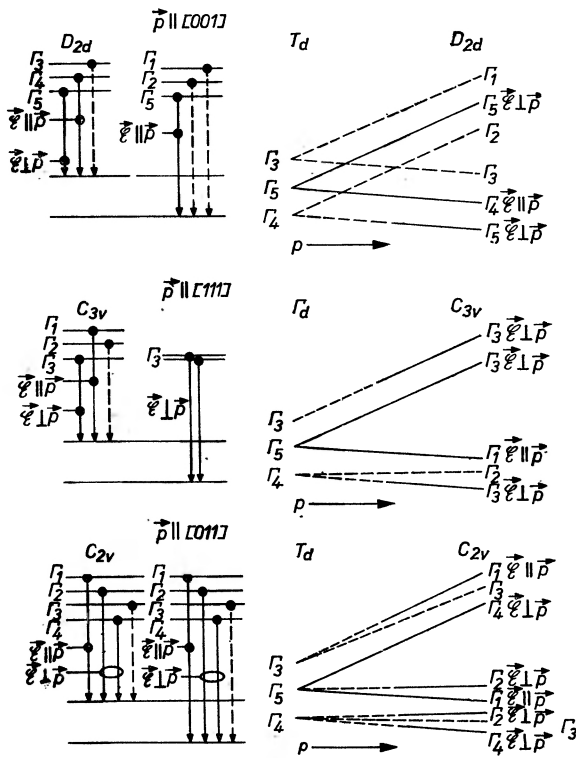
wielkości rozszczepień, tak że w szczególności poziomy te mogą być zdegenerowane. Przyłożenie ciśnienia w kierunku [001] (w kierunku osi z), jak widać z rys. 4, przeprowadza kryształ kubiczny o symetrii T_d w kryształ o symetrii tetragonalnej D_{2d} , przy czym pasmo walencyjne Γ_8 rozszczepione zostaje na

pasmo Γ_7 i Γ_6 . Tak więc możliwe są teraz stany ekscytonowe utworzone z elektronu, z pasma przewodnictwa Γ_6 i z dziury, bądź z pasma walencyjnego Γ_7 , bądź z pasma Γ_6 . Możemy się zatem spodziewać rozszczepienia poziomu ekscytonowego analogicznie do rozszczepienia pasma walencyjnego na dwa poziomy. Rozszczepienie takie zostało w rzeczy samej zaobserwowane zgodnie z przedstawionym powyżej rozumowaniem w CdTe przez Thomasa jeszcze w r. 1961 [2]. Późniejsze bardziej dokładne pomiary [5, 19, 20, 21] przeprowadzone dla różnych związków AII–BVI, szczególnie przy użyciu techniki modulacji długości fali, pokazały, iż rzeczywiste rozszczepienie poziomu ekscytonowego przy przyłożeniu jednoosiowego ciśnienia jest bardziej złożone i linia rozszczepia się na trzy składowe a nie na dwie, jak należało oczekiwać na podstawie przytoczonych powyżej bardzo uproszczonych i raczej jakościowych argumentów. W rzeczy samej zgodnie z teorią grup przy przejściu od symetrii T_d do symetrii D_{2d} (ściskanie w kierunku [001]) reprezentacja Γ_3 przechodzi w $\Gamma_1 + \Gamma_3$, $\Gamma_5 \rightarrow \Gamma_5 + \Gamma_4$, $\Gamma_4 \rightarrow \Gamma_2 + \Gamma_5$. Mamy więc sześć stanów, ale przejścia dozwolone dla przejść elektrycznych dipolowych zachodzić mogą do stanów o reprezentacji Γ_5 i Γ_4 , przy czym przejścia do stanów o symetrii Γ_5 dozwolone są dla polaryzacji z $\varepsilon \perp p$, a przejścia do stanów o symetrii Γ_4 dozwolone są dla polaryzacji z $\varepsilon \parallel p$. Tak więc po ściśnięciu w kierunku [001] będziemy mieli trzy dozwolone stany ekscytonowe Γ_4 , Γ_5 , Γ_5 , przy czym poziom w niezdeformowanym kryształ Γ_5 rozszczepił się na poziom Γ_5 i Γ_4 , a poziom Γ_4 w niezdeformowanym kryształ nieobserwowany (przejście zabronione) przekształcił się po ściśnięciu kryształu w poziom Γ_5 , do którego przejścia są teraz dozwolone. Rozszczepienie poziomu Γ_5 (powstałego z poziomu Γ_4 w strukturze T_d) i poziomu Γ_4 (rozwijającego się z poziomu Γ_5 w strukturze T_d) jest jak się okazuje małe. Zwróćmy uwagę na to, że dla ekscytonu utworzonego z elektronu z pasma przewodnictwa Γ_6 i z dziury z pasma walencyjnego Γ_7 , w ściskanym w kierunku [001] kryształ otrzymujemy stany Γ_3 , Γ_4 , Γ_5 ; $\Gamma_6 \times \Gamma_7 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$, przy czym przejścia elektryczne dipolowe dozwolone są tylko do stanów Γ_4 i Γ_5 . Podobnie dla ekscytonu utworzonego z elektronu z pasma przewodnictwa Γ_6 i dziury z pasma walencyjnego Γ_6 mamy stany Γ_1 , Γ_2 i Γ_5 ; $\Gamma_6 \times \Gamma_6 = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_5$, przy czym przejścia dozwolone są tylko do stanu Γ_5 .

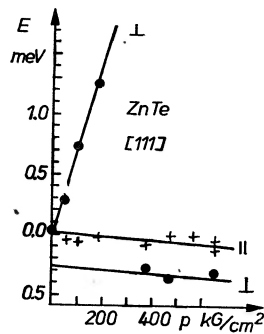
Przedstawione powyżej wyniki zebrane są na rys. 16. Przypadek ściskania w kierunku [001] przedstawia rys. 16a, w kierunku [111] — rys. 16b, i w kierunku [011] — rys. 16c. Rys. 17 i 18 przedstawiają dla przykładu obserwowane [21] rozszczepienie linii ekscytonowej pod wpływem jednoosiowego ciśnienia w ZnTe i CdTe. Szczególnie dla CdTe rozszczepienie Γ_4 – Γ_5 jest bardzo małe.

Dla ZnSe [5] i ZnS [19] rozszczepienie to jest zdecydowanie większe. Jak pokazali Bir i Pikus [8], rozszczepienie pasma walencyjnego w kryształach o symetrii T_d opisuje hamiltonian:

$$H_v(\varepsilon) = a \sum_i \varepsilon_{ii} + b \sum_i J_i^2 \varepsilon_{ii} + \frac{2}{\sqrt{3}} d \sum_{i>j} [J_i J_j] \varepsilon_{ij}.$$



Rys. 16



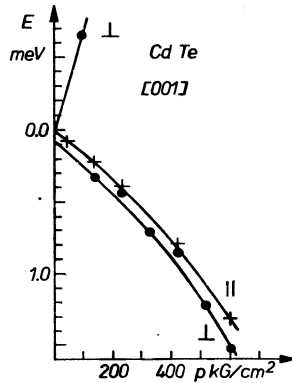
Rys. 17

gdzie:

$$[J_i J_j] = \frac{1}{2}(J_i J_k + J_k J_i) \quad i, k = x, y, z$$

oraz a , b i d są stałymi potencjału deformacyjnego pasma walencyjnego.

W przypadku ekscytonów związanych ze zdegenerowanym pasmem walencyjnym Γ_8 , rozszczepienie poziomów ekscytonowych jednoosiowym ciśnieniem określone jest przez podobny hamiltonian, z tym że stałe potencjału deformacyjnego a , b i d zastępujemy odpowiednio stałymi a_0 , b_0 i d_0 . Taka postać hamiltono-



Rys. 18

nianu odpowiada przybliżeniu uwzględniającemu tylko oddziaływanie kulombowskie. W tym przybliżeniu stan Γ_4 i Γ_5 jest zdegenerowany i linia ekscytonowa rozszczepia się na dwie pod działaniem jednoosiowego ciśnienia. Jednakże, ponieważ zarówno elektron, jak i dziura są cząstkami posiadającymi spiny, uwzględnić należy jeszcze oddziaływanie wymienne pomiędzy tymi cząstkami. Prowadzi to do usunięcia degeneracji stanu Γ_4 i Γ_5 i do rozszczepienia na trzy stany, zgodnie z eksperymentem. Hamiltonian w przypadku, gdy uwzględniamy oddziaływanie wymienne, ma postać:

$$H_{\text{ex}}(\varepsilon) = a_0 \sum_i \varepsilon_{ii} + b_0 \sum_i J_i^2 \varepsilon_{ii} + \frac{2}{\sqrt{3}} d_0 \sum_{i>j} [J_i J_j] \varepsilon_{ij} + \Delta_1 \sum_i J_i \sigma_i + \Delta_2 \sum_i J_i^2 \sigma_i,$$

gdzie a_0 , b_0 i d_0 są stałymi potencjału deformacyjnego dla ekscytonu, a Δ_1 i Δ_2 są stałymi oddziaływania wymiennego.

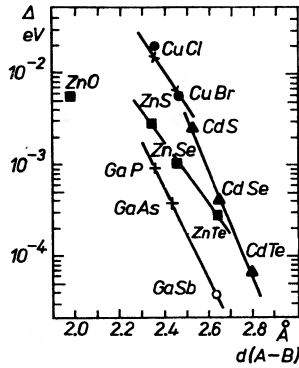
Eksperyment wskazuje, że rozszczepienie wymienne Δ , które wyznaczamy przez ekstrapolację rozszczepienia, mierzonego przy wyższych ciśnieniach do ciśnienia zerowego ma różną wartość dla różnych związków półprzewodnikowych. Zestawiając znane wartości tego rozszczepienia z odległościami d pomiędzy atomami A i B w związkach AII–BVI oraz AIII–BV znajdujemy związek [21]:

$$\Delta = X_{\text{exp}}(-Zd)$$

gdzie X i Z są stałymi charakterystycznymi dla związków zawierających ten sam jon metalu, np. kadm lub cynk. Zależność tę przedstawia rys. 19. Aby zrozumieć tę zależność należy przyjąć, że całki wymiany pomiędzy funkcjami Wanniera pasma przewodnictwa i walencyjnego mogą być dostatecznie dobrze przybliżone przez całki funkcji atomowych kationu i anionu dla danego związku.

Zwróćmy uwagę, że pomiary oddziaływania wymiennego w ZnTe, wykonane w temperaturze ciekłego azotu [20], zdają się wskazywać, iż oddziaływanie to zmienia się wraz z temperaturą.

Przechodząc do przypadku ekscytonów związanych z domieszkami i defektami w związkach AII–BVI zauważyć należy, iż o ile w badaniach ekscytonów



Rys. 19

swobodnych zasadniczą rolę odgrywały obserwacje ekscytonów w widmach odbicia, o tyle przy badaniach ekscytonów związanych zasadniczą rolę odgrywają pomiary luminescencji. Omówimy wpływ jednoosiowego ciśnienia na kompleksy ekscytonowe związane z donorami i akceptorami.

a. Kompleksy ekscytonowe z donorami w kryształach o strukturze blendy cynkowej

Zacznijmy od kompleksu ze zjonizowanym donorem $\oplus e^- \hbar^+$. Kompleks zawiera elektron z pasma przewodnictwa Γ_6 oraz dziurę ze zdegenerowanego pasma walencyjnego Γ_8 . Sytuacja zatem jest identyczna jak w przypadku ekscytonu swobodnego. Spodziewać się należy, iż rozszczepienie będzie identyczne jak dla swobodnego ekscytonu. Jedynie wartości potencjałów deformacyjnych mogą różnić się od tych, jakie obserwujemy w przypadku ekscytonów swobodnych. Kompleks z neutralnym donorem zawiera dwa elektrony z pasma Γ_6 oraz dziurę z pasma Γ_8 . Stan wzbudzony jest stanem, odpowiadającym dwu elektronom z pasma Γ_6 i dziurze z pasma Γ_8 . Ściskając kryształ, np. w kierunku [001], przechodzimy od symetrii T_d do symetrii D_{2d} . Kompleks tworzyć będą dwa elektrony z pasma Γ_6 i dziura z pasma Γ_6 bądź z pasma Γ_7 , a odpowiednie reprezentacje będą [24]

$$\Gamma_6 \times \Gamma_6 \times \Gamma_7 = [\Gamma_1 + (\Gamma_2 + \Gamma_3)] \times \Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$$

$$\Gamma_6 \times \Gamma_6 \times \Gamma_6 = [\Gamma_1 + (\Gamma_2 + \Gamma_3)] \times \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$$

Reprezentacje podane w zwykłym nawiasie są wykluczone ze względu na zakaz Pauliego. Tak więc i w tym przypadku rozszczepienie jednoosiowym ciśnieniem jest analogiczne jak dla swobodnego ekscytonu.

b. Kompleksy ekscytonowe z akceptorami w kryształach o strukturze blendy cynkowej

Również w przypadku kompleksu ze zjonizowanym akceptorem $\ominus e^- \hbar^+$, gdzie w stanie wzbudzonym będziemy mieli elektron z pasma Γ_6 i dziurę z pasma Γ_8 — rozszczępienie jednoosiowym ciśnieniem powinno być podobne jak dla swobodnego ekscytonu. W przypadku kompleksu z neutralnym akceptorem $\ominus \hbar^+ e^- \hbar^+$ sytuacja jest znacznie bardziej złożona [22, 23, 24, 25]. W stanie wzbudzonym będziemy tu mieli elektron z pasma przewodnictwa Γ_6 oraz dwie dziury z pasma walencyjnego. Jego reprezentacja dla materiału o symetrii T_d będzie:

$$\Gamma_8 \times \Gamma_8 \times \Gamma_6 = [\Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5 + (\Gamma_2 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5)] \times \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6 + \Gamma_8 + \Gamma_7 + \Gamma_8.$$

Przy czym, jak poprzednio, reprezentacje w zwykłym nawiasie są wykluczone ze względu na zakaz Pauliego. Ściskając kryształ np. w kierunku [001] przecho-
dzimy, jak wskazywaliśmy, do symetrii D_{2d} . Teraz dziury mogą być obie bądź z pasma Γ_7 , bądź z pasma Γ_6 , bądź jedna dziura z pasma Γ_7 , a druga z pasma Γ_6 . Zatem reprezentacje dwu dziur będą odpowiednio:

$$\Gamma_7 \times \Gamma_7 = \Gamma_1 + (\Gamma_2 + \Gamma_5)$$

$$\Gamma_6 \times \Gamma_6 = \Gamma_1 + (\Gamma_2 + \Gamma_5)$$

$$\Gamma_6 \times \Gamma_7 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5$$

a reprezentacje kompleksu:

$$\Gamma_7 \times \Gamma_7 \times \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$$

$$\Gamma_6 \times \Gamma_6 \times \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_6$$

$$\Gamma_6 \times \Gamma_7 \times \Gamma_6 \rightarrow \Gamma_7 + \Gamma_7 + \Gamma_6 + \Gamma_7.$$

Stan wzbudzony takiego kompleksu, jak widać, już w nieobecności jednoosiowego ciśnienia (dla symetrii T_d) powinien składać się z poziomów Γ_6 , Γ_7 , Γ_8 , Γ_8 , z których przejścia dozwolone są tak dla polaryzacji $\mathcal{E} \parallel z$, jak i dla polaryzacji $\mathcal{E} \perp z$. W ogólności mógłby być zatem rozszczępiony dzięki oddziaływaniom typu oddziaływań wymiennych. Rozszczępienia takie nie zostały jednak dotychczas zaobserwowane, co świadczy o tym, że oddziaływania te są małe. Jednoosiowe ciśnienie przyłożone w kierunku [001] dodatkowo rozszczępiać będzie te poziomy, przy czym spodziewać się możemy w ogólności bardzo skomplikowanego obrazu. Jeśli pominiemy oddziaływania wymienne, wówczas funkcję bazową dla stanu wzbudzonego kompleksu utworzyć można podobnie jak dla ekscytonu swobodnego z funkcji falowych dla pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Korzystając z identycznego jak dla swobodnych ekscytonów hamiltonianu opisującego rozszczępienie poziomów pod działaniem jednoosiowego ciśnienia otrzymujemy macierz hamiltonianu 12×12 oraz wyrażenie na energię:

$$E_1 = a_A(S_{11} + 2S_{12})p + \frac{5}{4} b_A(S_{11} - S_{12})p$$

$$E_{2,3} = a_A(S_{11} + 2S_{12})p + \frac{5}{4} b_A(S_{11} - S_{12})p \pm |2b_A(S_{11} - S_{12})p|.$$

Tak więc przy pominięciu oddziaływania wymiennego jednoosiowe ciśnienie będzie rozszczępiało linię dla kompleksu ekscytonowego ekscyton + neutralny

akceptor na trzy składowe. Pomiary rozszczepienia jednoosiowym ciśnieniem linii, związanej z kompleksem ekscyton + neutralny akceptor w ZnTe, gdzie neutralnym akceptorem była luka po cynku, wykazały, że rzeczywiście obserwuje się takie rozszczepienie.

Na zakończenie należy zaznaczyć, iż badania rozszczepienia kompleksów ekscytonowych jednoosiowym ciśnieniem znajdują się w stadium początkowym. Podkreślić także należy, że przedstawione powyżej rozważania dotyczyły kompleksów ekscytonowych z takimi centrami, których otoczenie miało symetrię tetraedryczną w nieobecności jednoosiowego ciśnienia. Jednakże ekscytony mogą tworzyć kompleksy z bardziej skomplikowanymi centrami, wykazującymi już bez ciśnienia symetrię osiową. Próby teoretycznego ujęcia tego zagadnienia zawiera praca Morgana [26]. Brak jednak dotychczas wyników eksperymentalnych na ten temat.

Literatura

- [1] F. H. Pollak, *Internat. Conf. Semiconductors*, 1970, str. 407.
- [2] D. G. Thomas, *J. Appl. Phys. Supplement*, **32**, 2298 (1961).
- [3] W. Wardzyński, *J. Phys. C., Solid State Phys.*, **3**, 1251 (1970).
- [4] A. Feldman, *Phys. Rev.*, **150**, 748 (1966).
- [5] D. W. Langer, R. N. Enwema, R. Era, *Phys. Rev. B*, **2**, 4005 (1970).
- [6] M. Cardona, *Modulation Spectroscopy*, Academic Press 1969.
- [7] L. T. Chadderton, R. B. Parsons, W. Wardzyński, A. D. Yoffe, *J. Phys. Chem. Solid*, **23**, 416 (1962)
- [8] G. E. Pikus, G. L. Bir, *Fiz. Tverdogo Tela*, **1**, 1642 (1959).
- [9] G. L. Bir, G. E. Pikus, *Symmetria i deformacyjnyje efekty w poluprowodnikach*, Nauka 1972.
- [10] J. F. Nye, *Własności fizyczne kryształów w ujęciu tensorowym i macierzowym*, PWN, Warszawa 1962.
- [11] K. Pataj, I. Turska, W. Wardzyński, *Prace ITE*, nr 17, 1969.
- [12] C. W. Higginbotham, M. Cardona, F. H. Pollak, *Phys. Rev.*, **184**, 821 (1969).
- [13] W. I. Nikitienko, G. P. Martinienko, *Fiz. Tverdogo Tela*, **7**, 622 (1965).
- [14] S. R. Lederhandler, *J. Appl. Phys.*, **30**, 1631 (1959).
- [15] K. Pataj, I. Turska, W. Wardzyński, *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Tech.*, **18**, 724, 1969.
- [16] Y. Yu, M. Cardona, F. H. Pollak, *Phys. Rev.*, **B3**, 340 (1971).
- [17] K. K. Dubiński, A. A. Kaplanski, N. G. Łozowska, *Fiz. Tverdogo Tela*, **8**, 2068 (1966).
- [18] P. Y. Yu, M. Cardona, *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 29 (1973).
- [19] G. L. Bir, G. E. Pikus, L. G. Suslina, D. L. Fedorow, *Fiz. Tverdogo Tela*, **12**, 1187 (1970).
- [20] W. Wardzyński, W. Giriat, H. Szymczak, R. Kowalczyk, *Phys. Status Solidi (B)*, **49**, 71 (1972).
- [21] W. Wardzyński, M. Suffczyński, *Solid State Commun.*, **10**, 417 (1972).
- [22] W. Wardzyński, *Wszechzwiązkowa Konferencja Związków AII-BVI*, Wilno 1972.
- [23] W. Wardzyński, K. Pataj, *Ogólnokrajowe Seminarium Związków Półprzewodnikowych AII-BVI*, Jaszowice 1973.
- [24] W. Wardzyński, K. Pataj, W. Giriat, *Materiały Seminarium Związków Półprzewodnikowych AII-BVI*, Jaszowice 1971, Cz. II, *Prace ITE*, 1971, str. 5.
- [25] P. T. Bailey, *Phys. Rev.*, **B1**, 588 (1970).
- [26] J. W. Morgan, T. N. Morgan, *Phys. Rev.*, **B1**, 739 (1970).

Jerzy Ginter

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego

Długozasięgowe oddziaływania w dynamice sieci krystalicznej

Long-range Interactions in Crystal Lattice Dynamics

Abstract: The paper contains a simple introduction to the classical theory of the lattice dynamics. On this basis there are described some new results, connected with the multipole long range interactions in crystals of semiconductors and insulators.

Drgania jąder atomowych w kryształach są przypadkiem szczególnym bardziej ogólnego zagadnienia fizycznego — drgań układów złożonych z wielu jąder i wielu elektronów. Innym przypadkiem tego typu zjawisk są drgania molekuł, na przykład oscylacje cząsteczki wodoru. Jest zatem rzeczą oczywistą, że do opisu wszystkich tych podobnych efektów stosuje się analogiczne metody.

Przybliżenie adiabatyczne

Opisać ściśle problemu w przypadku ogólnym nie można nawet dla cząsteczki wodoru. Dlatego też posługujemy się metodami przybliżonymi. Podstawowe stosowane przybliżenie nazywa się „przybliżeniem adiabatycznym”. Jego sens najłatwiej zrozumieć w ramach półklasycznego modelu naszego układu. Model ten polega na tym, że elektrony traktować będziemy „kwantowo”, a jądra „klasycznie”. Nie jest to podejście bezsensowne, ponieważ masa jąder jest na ogół wiele tysięcy razy większa od masy elektronów, a zatem falowa natura jąder powinna być słabiej zaznaczona. Okazuje się, że w przypadku dynamiki sieci model ten dla wielu zagadnień jest zupełnie wystarczający. Możemy zatem w dalszym ciągu myśleć o cząsteczce czy kryształach w następujący sposób: jest to zbiór prawie-punktowych dodatnich jąder, otoczonych ujemną chmurą elektronową.

Przybliżenie adiabatyczne polega na tym, że uważamy, że chmura elektronowa bardzo szybko dostosowuje się do chwilowych położeń jąder. A zatem

Jerzy Ginter

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego

Długozasięgowe oddziaływania w dynamice sieci krystalicznej

Long-range Interactions in Crystal Lattice Dynamics

Abstract: The paper contains a simple introduction to the classical theory of the lattice dynamics. On this basis there are described some new results, connected with the multipole long range interactions in crystals of semiconductors and insulators.

Drgania jąder atomowych w kryształach są przypadkiem szczególnym bardziej ogólnego zagadnienia fizycznego — drgań układów złożonych z wielu jąder i wielu elektronów. Innym przypadkiem tego typu zjawisk są drgania molekuł, na przykład oscylacje cząsteczki wodoru. Jest zatem rzeczą oczywistą, że do opisu wszystkich tych podobnych efektów stosuje się analogiczne metody.

Przybliżenie adiabatyczne

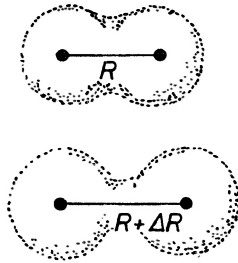
Opisać ściśle problemu w przypadku ogólnym nie można nawet dla cząsteczki wodoru. Dlatego też posługujemy się metodami przybliżonymi. Podstawowe stosowane przybliżenie nazywa się „przybliżeniem adiabatycznym”. Jego sens najłatwiej zrozumieć w ramach półklasycznego modelu naszego układu. Model ten polega na tym, że elektrony traktować będziemy „kwantowo”, a jądra „klasycznie”. Nie jest to podejście bezsensowne, ponieważ masa jąder jest na ogół wiele tysięcy razy większa od masy elektronów, a zatem falowa natura jąder powinna być słabiej zaznaczona. Okazuje się, że w przypadku dynamiki sieci model ten dla wielu zagadnień jest zupełnie wystarczający. Możemy zatem w dalszym ciągu myśleć o cząsteczce czy kryształach w następujący sposób: jest to zbiór prawie-punktowych dodatnich jąder, otoczonych ujemną chmurą elektronową.

Przybliżenie adiabatyczne polega na tym, że uważamy, że chmura elektronowa bardzo szybko dostosowuje się do chwilowych położeń jąder. A zatem

w czasie powolnych ruchów jąder układu chmura elektronowa w każdej chwili znajduje się praktycznie w stanie podstawowym, odpowiadającym chwilowej konfiguracji jąder. Drgający układ z punktu widzenia chmury elektronowej przechodzi przez szereg stanów „quasi-statycznych” (dlatego właściwie lepiej byłoby „przybliżenie adiabatyczne” nazywać przybliżeniem „quasi-statycznym”).

Przybliżenie adiabatyczne może być stosowane wtedy, kiedy częstotliwości drgań własnych chmury elektronowej są znacznie większe od częstotliwości drgań jąder. W przypadku sieci krystalicznej oznacza to, że energia przerwy energetycznej powinna być znacznie większa od energii $\hbar\omega$ fononów (która jest zwykle rzędu $3 \cdot 10^{-2}$ eV). Warunek ten jest spełniony bardzo dobrze dla większości znanych kryształów. Wyjątek stanowią jedynie półprzewodniki o zerowej lub skrajnie małej przerwie energetycznej, jak α -Sn czy HgTe.

W przybliżeniu adiabatycznym rolę „energii potencjalnej” układu odgrywa suma energii potencjalnej oddziaływania jądro-jądro i energii własnej układu elektronów przy zadanej konfiguracji jąder. Najłatwiej to zrozumieć na przy-



Rys. 1

kładzie cząsteczki wodoru (rys. 1). Przypuśćmy, że jądra początkowo były oddalone o odległość R , a potem rozsunęliśmy je na odległość $R + \Delta R$. Energia układu wynosiła na początku

$$E_1 = \frac{e^2}{R} + E_e(R). \quad (1)$$

Pierwszy człon oznacza energię kulombowskiego odpychania jąder, drugi energię układu elektronów przy odległości między jądrami równej R .

Energia układu po rozsunięciu jest równa

$$E_2 = \frac{e^2}{R + \Delta R} + E_e(R + \Delta R). \quad (1a)$$

Zmiana energii układu, czyli wykonana praca, może być zapisana w postaci:

$$W = -\Delta E \sim -\Delta R \frac{d}{dR} \left[\frac{e^2}{R} + E_e(R) \right] = F \Delta R, \quad (2)$$

gdzie siła dana jest wyrażeniem

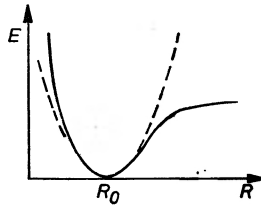
$$F = - \frac{d}{dR} \left[\frac{e^2}{R} + E_e(R) \right]. \quad (3)$$

Przybliżenie harmoniczne

Jeżeli układ znajduje się w położeniu, bliskim położenia równowagi R_0 (rys. 2), można napisać w przybliżeniu

$$E = E_0 + \left(\frac{dE}{dR} \right)_{R_0} (R - R_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2E}{dR^2} \right)_{R_0} (R - R_0)^2 + \dots \quad (4)$$

Pierwszy wyraz możemy uczynić równym zero, dobierając odpowiednio skalę energii układu. Drugi jest równy zero, bo siła $(-dE/dR)$ znika w punkcie R_0 .



Rys. 2

A zatem wprowadzając oznaczenia $R - R_0 \equiv \xi$ oraz $(d^2E/dR^2)_{R_0} \equiv \Phi$ mamy

$$E = \frac{1}{2} \Phi \xi^2. \quad (5)$$

Jest to oczywiście kształt energii potencjalnej dla oscylatora harmonicznego. Przybliżenie, polegające na ograniczeniu się do wyrazów rzędu drugiego w rozwinięciu energii na szereg w okolicy punktu równowagi, nazywamy przybliżeniem harmonicznym.

Formalne równania ruchu jąder w kryształach

Uogólniając wzór (5) na przypadek kryształu (nieskończonego) możemy napisać wyrażenie na energię potencjalną układu w przybliżeniu adiabatycznym i harmonicznym:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{n'n} \sum_{j'j} \sum_{\nu\nu'} \Phi_{\nu'\nu}^{j'j}(x_{n'n}^{j'j}) \xi_{n'\nu'}^{j'} \xi_{n\nu}^j. \quad (6)$$

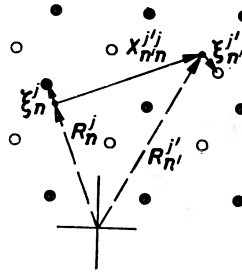
Energia jest funkcją wszystkich możliwych wychyleń wszystkich jąder kryształu. Oznaczenia są następujące (rys. 3): $\xi_{n\nu}^j$ oznacza ν -tą składową kartezyjską

wychylenia j -tego jądra w n -tej komórce elementarnej. Wektor $X_{n'n}^{j'j}$ oznacza różnicę położenia równowagi jądra $n'j'$ i n .

ν' -ta składowa siły działającej na jądro $n'j'$ przy wychylonych wszystkich jądrach układu dana jest wyrażeniem

$$F_{n'\nu'}^{j'} = - \frac{\partial E}{\partial \xi_{n'\nu'}^{j'}} = - \sum_{nj\nu} \Phi_{\nu'\nu}^{j'j}(X_{n'n}^{j'j}) \xi_{n\nu}^j. \quad (7)$$

Stąd bardzo prosta interpretacja fizyczna współczynników Φ : $-\Phi_{\nu'\nu}^{j'j}(X_{n'n}^{j'j})$ jest współczynnikiem proporcjonalności pomiędzy ν' -tą składową siły działającej na $n'j'$ -te jądro a ν -tą składową wychylenia jądra n . Najłatwiej to zauważyć, zakładając, że w idealnym kryształach wychylone jest tylko jądro n .



Rys. 3

Na ogół istnieje nieskończona liczba takich współczynników Φ . W konkretnych rachunkach staramy się oczywiście opisać nasz układ przy pomocy skończonej liczby stałych. W celu zmniejszenia liczby tych stałych wykorzystuje się relacje wynikające z

1. faktu, że zarówno jednorodne przesunięcie, jak i jednorodny (sztywny) obrót dowolnego kryształu, znajdującego się w stanie równowagi, nie może spowodować powstania sił działających na jądra;

2. własności symetrii określonego kryształu.

Fale fononowe

Równania Newtona dla ruchu jąder w kryształach mają następującą postać

$$m^{j'} \xi_{n'\nu'}^{j'} = F_{n'\nu'}^{j'} = - \sum_{nj\nu} \Phi_{\nu'\nu}^{j'j}(X_{n'n}^{j'j}) \xi_{n\nu}^j; \quad (8)$$

gdzie $m^{j'}$ — masa jądra j' .

Zwykle poszukuje się rozwiązań równania (8) w postaci fal biegnących

$$\xi_n^j = A_i(q) e_i^j(q) \exp\{i[qR_n^j - \omega_i(q)T]\} + \text{c. c.}; \quad (9)$$

gdzie \mathbf{q} oznacza wektor falowy fononu, $\omega_t(\mathbf{q})$ — częstość własną modu t dla danego \mathbf{q} (t oznacza na przykład fonon akustyczny podłużny lub optyczny poprzeczny), T oznacza czas, $\mathbf{e}_t^j(\mathbf{q})$ są to tzw. wektory polaryzacji, a $A_t(\mathbf{q})$ jest pewną liczbą zespoloną, określającą amplitudę i fazę fali, \mathbf{R}_n^j jest położeniem równowagi jądra n .

Podstawiając (9) do (8) dostajemy układ równań

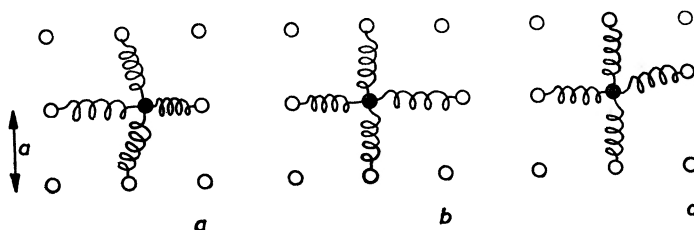
$$\sum_{j'} [C_{j',j}^{t,t}(\mathbf{q}) - \omega_t^2(\mathbf{q}) \delta_{j',j}] e_{t,j}^j(\mathbf{q}) = 0; \quad (10)$$

gdzie

$$C_{j',j}^{t,t}(\mathbf{q}) = (m^{j'} m^j)^{-1/2} \sum \Phi_{j',j}^{t,t}(X_{on}^{j'j}) \exp(-i\mathbf{q} X_{on}^{j'j}). \quad (11)$$

Częstości własne fononów można znaleźć, rozwiązując układ równań (10). Ponieważ jest to układ równań jednorodnych, więc warunkiem rozwiązalności jest znikanie wyznacznika jego współczynników. Uzyskuje się w ten sposób równanie na $\omega_t^2(\mathbf{q})$.

Prosty przykład. Aby lepiej zrozumieć powyższe rozważania, rozpatrzmy prosty przykład dwuwymiarowy: sieć płaską kwadratową i oddziaływanie tylko z najbliższymi sąsiadami (rys. 4). Wprowadzimy dwie stałe charakteryzu-



Rys. 4

jące wyrysowane sprężyny: k — określającą siły powstające przy rozciąganiu i kurczeniu sprężyn, oraz l — określającą siły przy ich wyginaniu. Istnieje tylko jeden rodzaj „atomów”, możemy więc opuścić wskaźniki j i j' . Czeroskładnikowe macierze $\Phi_{j',j}$, możemy zapisać w następujący sposób:

macierz $\Phi(0)$ określa siłę działającą na jądro „0”, kiedy wychylone jest jądro „0”. Pamiętamy przy tym, że siła proporcjonalna jest do $-\Phi$.

$$\Phi(0) = \begin{bmatrix} 2k + 2l, & 0 \\ 0, & 2k + 2l \end{bmatrix} \quad (12)$$

(Przy wychyleniu jądra w prawo siła działająca na nie pochodzi od dwóch sprężyn wygiętych, jednej rozciągniętej i jednej skurczonej, porównaj rys. 4a).

Macierz $\Phi(a\mathbf{e}_x)$ określa siłę działającą na jądro „0”, kiedy wychylone jest jądro „pierwsze z prawej”.

$$\Phi(a\mathbf{e}_x) = \begin{bmatrix} -k, & 0 \\ 0, & -l \end{bmatrix} \quad (13)$$

(Siła pochodzi od jednej sprężyny rozciągniętej, gdy prawe jądro odchyłimy w prawo (rys. 4b), od jednej sprężyny wygiętej, gdy prawe jądro odchyłimy do góry (rys. 4c)).

Podstawiając (12) i (13) oraz analogiczne do (13) macierze dla pozostałych trzech sąsiadów do (11) dostajemy

$$C(\mathbf{q}) = m^{-1} \begin{bmatrix} 2k - 2k \cos q_x a + 2l - 2l \cos q_y a, & 0 \\ 0, & 2k - 2k \cos q_y a + 2l - 2l \cos q_x a \end{bmatrix} \quad (14)$$

Po prostych przekształceniach trygonometrycznych podstawiamy (14) do (10) i otrzymujemy warunek rozwiązalności układu równań jednorodnych

$$\begin{vmatrix} 4 \frac{k}{m} \sin^2 \frac{aq_x}{2} + 4 \frac{l}{m} \sin^2 \frac{aq_y}{2} - \omega^2, & 0 \\ 0, & 4 \frac{k}{m} \sin^2 \frac{aq_y}{2} + 4 \frac{l}{m} \sin^2 \frac{aq_x}{2} - \omega^2 \end{vmatrix} = 0 \quad (15)$$

Z (15) łatwo już uzyskać rozwiązania dla dowolnego \mathbf{q} . Na przykład dla $\mathbf{q} = (q, 0)$ mamy dwa rozwiązania

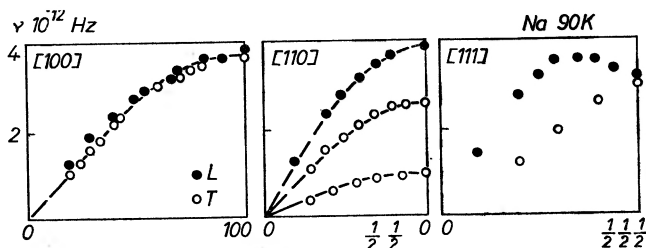
$$\omega_L = \sqrt{\frac{4k}{m}} \sin \frac{aq}{2} \quad (\text{fonony podłużne}), \quad (16)$$

$$\omega_T = \sqrt{\frac{4l}{m}} \sin \frac{aq}{2} \quad (\text{fonony poprzeczne}). \quad (17)$$

Dla kierunku (111) i $\mathbf{q} = \frac{1}{\sqrt{2}}(q, q)$ mamy jedno rozwiązanie podwójne

$$\omega_{L,T} = \sqrt{\frac{4(k+l)}{m}} \sin \frac{aq}{2\sqrt{2}}. \quad (18)$$

W przypadku metalu wychylenie jądra z położenia równowagi powoduje powstanie niezbyt długozasięgowych sił działających na inne jądra. Jest to związane z ekranowaniem oddziaływań przez swobodne nośniki metalu. Można zatem oczekiwać, że dobranie kilku fenomenologicznych stałych, wiążących kilku najbliższych sąsiadów, będzie mogło dobrze opisać krzywe dyspersji w metalach z siecią Bravais. Tak też jest w istocie. Rysunek 5 przedstawia



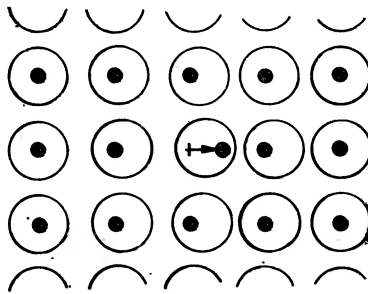
Rys. 5

doświadczalne wyniki dla sodu pochodzące z pracy Woodsa i wsp. [1]. Linie przerywane na dwóch lewych wykresach przedstawiają zależność ściśle sinusoidalną. Widać, że doskonale opisuje ona obserwowaną zależność doświadczalną częstości od wektora falowego fononu.

Powyższy sposób postępowania jest jednak podejściem fenomenologicznym. Staramy się dobrać stałe oddziaływania, nie konkretnego nie wiedząc o fizycznej naturze występujących w kryształach sił.

Model powłokowy

Pewnym pomysłem, mającym na celu uelastycznienie modelu i zbliżenie go do fizycznej rzeczywistości, jest tak zwany model powłokowy. W modelu tym zakładamy, że każdy atom w kryształach składa się z dwóch części: rdzenia (tzn. jądra i elektronów wewnętrznych powłok elektronowych) i powłoki, utworzonej przez elektrony walencyjne. W modelu powłokowym rozważamy ruch rdzeni i powłok osobno. Zakładamy przy tym oddziaływania rdzeń-rdzeń, rdzeń-powłoka danego atomu, rdzeń-powłoka innego atomu, oraz powłoka-powłoka. Jeżeli w modelu powłokowym uwzględnić tylko oddziaływania pomiędzy najbliższymi sąsiadami — rdzeniami i powłokami — nie oznacza to wcale, że macierze Φ są różne od zera tylko dla najbliższych sąsiadów —

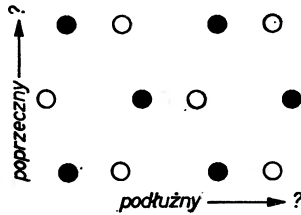


Rys. 6

w sensie naszego poprzedniego opisu. Wychylenie jednego jądra w kryształach może bowiem spowodować wychylenie wielu powłok (rys. 6), a zatem spowodować pojawienie się sił, działających na wiele jąder. Gdyby nasze przedstawienie kryształu, jako opisanego powyżej układu rdzeni i powłok, dobrze oddawało rzeczywistość, to model powłokowy powinien umożliwić prawidłowy opis krzywych dyspersji przy znacznie mniejszej liczbie stałych niż w przypadku bezpośredniego doboru Φ . Wbrew oczekiwaniom jednak tak chyba nie jest i nie wydaje się, aby opis drgań kryształu przy pomocy modelu powłokowego wniósł coś rzeczywiście istotnego do zrozumienia dynamiki sieci krystalicznej.

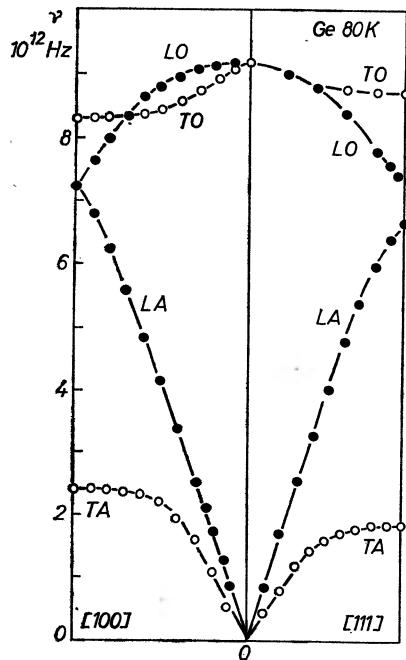
Kryształy z bazą wieloatomową

W przypadku, kiedy baza zawiera więcej niż jeden atom, obraz zależności dyspersyjnych znacznie się komplikuje, ponieważ pojawia się większa liczba gałęzi fononowych. W ogólnym przypadku liczba gałęzi wynosi $3J$, gdzie J oznacza liczbę atomów w bazie. Trzy z nich dają zależność $\omega \rightarrow 0$ dla $q \rightarrow 0$



Rys. 7

i te nazywamy gałęziami akustycznymi, pozostałe dają częstość różną od zera w całym zakresie zmienności q i te nazywamy gałęziami optycznymi. Dla szczególnych kierunków, np. (100) lub (111) w kryształach kubicznych mogą występować degeneracje, spowodowane symetrią kryształu. Można przy tym pokazać, że dla $J = 2$, kryształu kubicznego i oddziaływań krótkozasięgowych fonony optyczne dla $q = 0$ powinny być zdegenerowane. Jest to związane



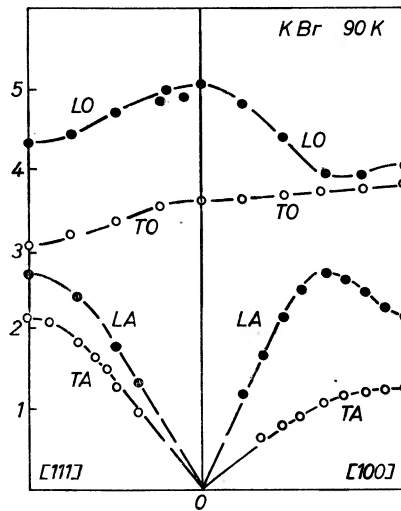
Rys. 8

z prostym faktem, że dla $q = 0$ optyczny fonon podłużny i poprzeczny wprowadza właściwie identyczną deformację kryształu (rys. 7).

Rysunek 8 przedstawia doświadczalne zależności dyspersyjne dla germanu, zmierzone przez Nilssona i Nelina [2]. Widać, że krzywe odpowiadające fononom optycznym dla $q = 0$ zbiegają się w jednym punkcie.

Oddziaływania długozasięgowe w kryształach jonowych

Doświadczalne badanie zależności dyspersyjnych w kryształach jonowych daje wynik wyraźnie różny od tego, co uzyskuje się w przypadku germanu. Mimo że krzywe mają charakter zbliżony w obu przypadkach, częstość podłużnych fononów optycznych dla $q = 0$ w kryształach jonowych jest wyraźnie większa od częstości fononów poprzecznych. Rysunek 9 przedstawia wyniki doświadczalne dla KBr uzyskane przez Woodsa i wsp. [3].



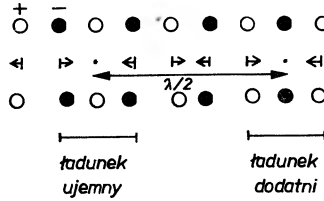
Rys. 9

Dzieje się tak dlatego, że wychylenie jądra z położenia równowagi powoduje powstanie pewnego długozasięgowego potencjału dipolowego (jon w kryształce ma pewien ładunek efektywny). Powoduje to — dla długich, ale nie „nieskończenie” długich, podłużnych fal fononowych — gromadzenie się ładunków w pewnych obszarach kryształu (rys. 10). Pojawia się więc dodatkowa siła zwrotna, powodująca zwiększenie częstości fononów tego rodzaju. Schematycznie przedstawia to rys. 10. Pierwszy rząd przedstawia położenie jąder w kryształce idealnym, drugi wychylenia poszczególnych jonów dla fali fononowej optycznej o zaznaczonej długości fali, trzeci — kryształ odkształcony.

Dla fononów poprzecznych przesunięcia ładunków są prostopadłe do wektora

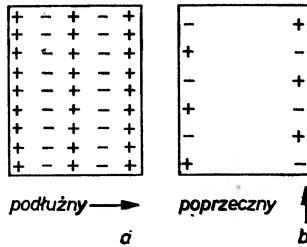
falowego fononu i efekt „gromadzenia się ładunków w objętości” nie występuje (rys. 11).

Bardziej formalnie podchodząc do zagadnienia możemy powiedzieć, że w kryształach jonowych wychylenie jednego jądra powoduje powstanie w kryształach pewnego momentu dipolowego. A zatem przy obliczaniu macierzy O^{ij} należy



Rys. 10

uwzględnić fakt oddziaływań dipol-dipol, dających przyczynę do macierzy Φ^{ij} rzędu X^{-3} . Okazuje się przy tym, że przy obliczaniu odpowiednich sum trzeba uwzględnić nieskończenie wiele wyrazów, bo istotne przyczynki pochodzą z obszarów dla $X \rightarrow \infty$ (w rzeczywistości zwykle zastępuje się sumowanie nieskończonej liczby wyrazów całkowaniem po nieskończonym obszarze). Uzyskany



Rys. 11

wynik już w granicy $q \rightarrow 0$ zależy od tego czy mamy do czynienia z fononem optycznym podłużnym, czy poprzecznym. Stąd pojawia się różnica wyliczonej wartości ω_{LO} i ω_{TO} . Jest przy tym rzeczą jasną, że różnica $\omega_{LO} - \omega_{TO}$ jest tym większa, im większy jest „ładunek efektywny” jonów.

Oddziaływania długozasięgowe w kryształach niejonowych

W kryształach niejonowych, jak na przykład kryształ germanu czy kryształ argonu, wychylenie jednego jądra z położenia równowagi w kryształach idealnym nie powoduje powstania momentu dipolowego. W sieci diamentu — w której są dwa atomy w bazie — może natomiast powstawać moment kwadrupolowy. Fakt ten — podobnie jak powstawanie momentów dipolowych — może powo-

dować powstawanie w kryształach makroskopowego potencjału elektrostatycznego wywołanego przez obecność fononu. Traktując rzecz bardziej formalnie, możemy powiedzieć, że w energii potencjalnej układu powinny pojawić się człony, odpowiadające oddziaływaniom kwadrupol–kwadrupol, proporcjonalne do X^{-5} . Fakt ten nie daje żadnych przyczynków do macierzy C^{ij} w granicy $q = 0$. Dlatego w germanie czy w krzemie fonony optyczne dążą do wspólnej wartości ω dla $q \rightarrow 0$. Okazuje się jednak, że w rzędzie q^2 dla fononów optycznych pojawiają się wyrazy o innej zależności funkcyjnej niż dla oddziaływań krótkozasięgowych. Oddziaływania te dają dość słaby efekt, wyraźnie jednak większy od błędu pomiarowego w germanie.

W kryształach izolatorów z siecią Bravais — na przykład w kryształach gazów szlachetnych — nie mogą występować ani oddziaływania dipolowe, ani kwadrupolowe. Są one zabronione przez symetrię kryształu. Mogą natomiast pojawić się oddziaływania oktopolowe, dające przyczynkę do macierzy C^{ij} w rzędzie X^{-7} . W krzywych dyspersji powoduje ono istnienie pewnych przyczynków w rzędzie q^4 , jakościowo różnych od oddziaływań krótkozasięgowych (Leibler [4]). Próby wyznaczenia stałej oddziaływania oktopolowego nie dały dotąd rezultatu, być może ze względu na bardzo małą dokładność pomiarów.

Uwagi końcowe

Większość referowanych w artykule zagadnień stanowią problemy podręcznikowe. Szersze ich omówienie i dokładny spis literatury może Czytelnik znaleźć w przeglądowym artykule Cochran i Cowleya [5]. Zagadnienie oddziaływań długozasięgowych w półprzewodnikach i izolatorach omówione jest szczegółowo w pracach autora [6], [7] i pracy Leiblera [4]. Dokładne omówienie przybliżenia adiabaticznego znajduje się w podręczniku Dawydowa [8].

Literatura

- [1] A. D. Woods, B. N. Brockhouse, R. H. March, R. Bowers, *Proc. Roy. Soc.*, **79**, 440 (1962).
- [2] G. Nilsson, G. Nelin, *Phys. Rev. B*, **3**, 364 (1971).
- [3] A. D. B. Woods, B. N. Brockhouse, R. A. Cowley, W. Cochran, *Phys. Rev.*, **131**, 1025 (1963).
- [4] L. Leibler, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 3033 (1973).
- [5] W. Cochran, R. A. Cowley, *Handbuch der Physik*, Springer 1967.
- [6] J. Ginter, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 808 (1973).
- [7] J. Ginter, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6**, 819 (1973).
- [8] A. S. Dawydow, *Mechanika kwantowa*, PWN, Warszawa 1967.

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 4-6-777 RSW „Prasa — Książka — Ruch” Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki, Al. Pokoju 5, 31-548 Kraków w terminie do 10 dnia 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

TREŚĆ

| | |
|--|-----|
| L. Sosnowski — Stany rezonansowe atomów domieszkowych w półprzewodnikach | 5 |
| J. Blinowski — Makroskopowy tensor zespolonej przenikalności dielektrycznej i przybliżenie pola samouzgodnionego | 19 |
| W. Szymańska — Anomalia statycznej funkcji dielektrycznej w półprzewodnikach z odwróconą strukturą i wpływ tej anomalii na ruchliwość elektronów | 31 |
| M. Grynberg — Dynamiczna funkcja dielektryczna w półprzewodnikach z zerową przerwą | 45 |
| A. Mycielski — O niektórych własnościach optycznych półprzewodników z małą i zerową przerwą energetyczną | 55 |
| J. K. Furdyna — O możliwości obserwacji rezonansu cyklotronowego w półprzewodnikach z wysoką koncentracją nośników | 67 |
| J. Loferski — Uszkodzenia radiacyjne w półprzewodnikach II-VI | 77 |
| W. Wardzyński — Wpływ jednoosiowego ciśnienia na właściwości optyczne półprzewodników | 101 |
| J. Ginter — Długozasięgowe oddziaływania w dynamice sieci krystalicznej | 121 |

CONTENTS

| | |
|--|-----|
| L. Sosnowski — Resonance States of Impurity Atoms in Semiconductors | 5 |
| J. Blinowski — The Macroscopic Dielectric Tensor and the Self-Consistent Field Approximation | 19 |
| W. Szymańska — Anomaly of Static Dielectric Function in Symmetry Induced Zero-Gap Semiconductors and Effect of this Anomaly on Electron Mobility | 31 |
| M. Grynberg — Dynamic Dielectric Function in Zero-Gap Semiconductors | 45 |
| A. Mycielski — On Some of the Optical Properties of Zero- and Small-Gap Semiconductors | 55 |
| J. K. Furdyna — Feasibility of Cyclotron Resonance Studies in Semiconductors with a High Carrier Concentration | 67 |
| J. Loferski — Radiation Damage in II-VI Semiconductors | 77 |
| W. Wardzyński — Effects of Uniaxial Stress on the Optical Properties of Semiconductors | 101 |
| J. Ginter — Long-Range Interactions in Crystal Lattice Dynamics | 121 |