

Prof. Pucinski

# POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK  
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU  
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

VI OGÓLNOKRAJOWE SEMINARIUM ZWIĄZKÓW  
PÓLPRZEWODNIKOWYCH A<sup>IV</sup>B<sup>VI</sup>

Jaszowiec, 20—28 kwietnia 1975

Część I

TOM 26

ZESZYT 5

---

1975

ZARZĄD

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 WITOLD GIRIAT

Prof. dr JERZY KOŁODZIEJCZAK

Prof. dr ADAM STRZAŁKOWSKI

Prof. dr PRZEMYSŁAW ZIELIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Prof. dr hab. EUDOKIA OSTASZEWICZ (*Białystok*)

Doc. dr BOGDAN CAŁUSIŃSKI (*Częstochowa*)

Doc. dr JERZY GRZYWACZ (*Gdańsk*)

Dr hab. ANDRZEJ ZASTAWNY (*Gliwice*)

Dr MAREK ZRALEK (*Katowice*)

Doc. dr hab. WITOLD PRECHT (*Koszalin*)

Prof. dr KAZIMIERZ GROTOWSKI (*Kraków*)

Doc. dr hab. BOGDAN ADAMCZYK (*Lublin*)

Doc. dr JERZY JATCZAK (*Łódź*)

Doc. dr JAN MOCHNIAK (*Opole*)

Doc. dr hab. JERZY PIETRZAK (*Poznań*)

Doc. dr hab. MAREK RYTEL (*Rzeszów*)

Doc. dr TADEUSZ REWAJ (*Szczecin*)

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

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

Doc. dr hab. CECYLIA WESOŁOWSKA (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU

80-681 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 26, ZESZYT 5

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE  
1975

RADA REDAKCYJNA

*Przewodniczący* — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN,  
*Członkowie* — Władysław Kapuściński, Ludwik Natanson,  
Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN, Przemysław Zieliński

KOMITET REDAKCYJNY

*Redaktor Naczelny* — Przemysław Zieliński  
*Członkowie Redakcji* — Barbara Wojtowicz, Zygmunt Ajduk

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

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

Nakład 2964 + 106 egz. Ark. wyd. 5,75 Ark. druk. 5<sup>1</sup>/<sub>16</sub>  
Papier ilustr. sat. kl. III. 70 × 100, 80 g.  
Oddano do składania w czerwcu 1975  
Podpisano do druku w październiku 1975  
Druk ukończono w listopadzie 1975  
Zam. 581/75. Z-14. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Manifestu Lipoowego 13

## Mieczysław Frąckowiak

(1923—1974)



W dniu 9 października 1974 r. zmarł w Poznaniu doc. dr hab. Mieczysław Frąckowiak, ceniony polski fizyk, dyrektor Instytutu Fizyki Politechniki Poznańskiej.

Mieczysław Frąckowiak urodził się w 1923 r. w Nowym Tomysłu, w województwie poznańskim. Maturę uzyskał w r. 1946 w Gdańsku. W tym samym roku wstąpił na Uniwersytet im. Mikołaja Kopernika w Toruniu, który ukończył w r. 1951 w zakresie fizyki. Rok później, po złożeniu egzaminów konkursowych, został przyjęty na aspiranturę w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Warszaw-

skiego. Po śmierci prof. dr. Stefana Pieńkowskiego, opiekuna naukowego, zostaje przeniesiony do Torunia i tutaj pod kierunkiem prof. dr. Aleksandra Jabłońskiego w r. 1955 uzyskuje stopień doktora.

Doc. dr hab. M. Frąckowiak był człowiekiem wyjątkowym, niepowtarzalnym, zawsze pełnym fantazji i niekończących się pomysłów naukowych. Jego pomysłowość, zapadł do pracy oraz rzadko spotykana energia umożliwiły Mu w tym pierwszym okresie pracy twórczej uzyskać wyniki badań, jakże trudnych doświadczalnie, które do dziś są ważne i aktualne.

Prace naukowe M. Frąckowiaka z pierwszego okresu działalności dotyczą głównie fotoluminescencji roztworów [1, 2]. Kontynuacja przedwojennych badań w dziedzinie fotoluminescencji w Ośrodku Toruńskim wynikała nie tylko z pewnej istniejącej już w Polsce tradycji, ale i z faktu, że można było uzyskać ciekawe wyniki doświadczalne, nie dysponując dużymi sumami pieniędzy i bez skomplikowanej aparatury. Problem, którym w szczególności zainteresował się M. Frąckowiak, to gaśnięcie fosforescencji, a zwłaszcza wpływ stężenia i przedwzbudzenia na to gaśnięcie. Znajomość krzywych gaśnięcia pozwala na zorientowanie się czy i jak dalece słuszne są założenia teorii gaśnięcia fosforescencji, jaką podał A. Jabłoński, czy poszczególne centra mają różne czasy gaśnięcia i jakie są prawdopodobieństwa przejść, jak anizotropia emisji zmienia się w czasie od momentu wzbudzenia (jest to ważna informacja rzucająca światło na mechanizm migracji energii). W tym celu M. Frąckowiak buduje niezwykle pomysłowy fosforoskop mechaniczny i bada krzywe gaśnięcia barwników rozpuszczonych w żelatynie. Główny wniosek wyciągnięty z tych doświadczeń da się sformułować następująco: całkowita emisja światła fosforescencji przy dostatecznie dużym stężeniu barwnika składa się z emisji światła poszczególnych centrów należących do określonych grup.

Druga grupa prac M. Frąckowiaka [3, 5, 6] została zainicjowana przez szereg publikacji takich autorów jak Fröhlich, Szalay, Levis i inni, którzy zauważyli wpływ silnego oświetlenia na własności spektroskopowe niektórych rodzajów barwników. Jednym z takich barwników jest żółcień akrydynowa, której roztwory w żelatynie badał M. Frąckowiak [4]. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdził On, że pod wpływem przedwzbudzenia rośnie absorpcja roztworu żółcieni akrydynowej, maleje natomiast natężenie fosforescencji  $\alpha$  i  $\beta$ , że podobny wpływ ma przedwzbudzenie na krzywe gaśnięcia oraz że polaryzacja emitowanego światła zależy od czasu przedwzbudzania. Okazało się, że wszystkie te efekty są zależne od temperatury, stężenia barwnika i wzajemnego położenia płaszczyzny polaryzacji światła przedwzbudzającego i wzbudzającego. Interpretując te zjawiska, M. Frąckowiak dochodzi do wniosku, że w wyniku oddziaływania ze światłem przedwzbudzającym dochodzi do odwracalnej reakcji fotochemicznej i tworzenia się izomerów, których schemat poziomów jest w stosunku do drobin trwałych przesunięty w stronę większych energii.

W latach 1959-61 M. Frąckowiak przebywał na stażu naukowym w Ottawie, gdzie był współpracownikiem prof. G. Herzberga, obecnie laureata Nagrody

Nobla, i dr A. E. Douglasa. Tam zajmował się badaniami w zakresie spektroskopii drobin. Początkowym przedmiotem badań były widma drobin dwuatomowych, krótkożyciowych, powstających w wyniku dysocjacji drobin czteroatomowych jak  $\text{PF}_2$  i  $\text{NF}_3$  [8]. Były to prace bardzo trudne eksperymentalnie i wymagały stosowania unikalnej aparatury. Efektem tej pracy było poznanie drobin  $\text{PF}$  i jej jonu  $\text{PF}^+$ . Uzyskany bardzo bogaty materiał doświadczalny pozwolił ułożyć diagram energetyczny stanów elektronowo-oscyłacyjnych, co w końcowym efekcie doprowadziło do wyznaczenia wszystkich stałych zarówno oscyłacyjnych jak i rotacyjnych, charakteryzujących poszczególne stany drobin. Wyniki pracy nad drobiną  $\text{PF}$  spowodowały, że prof. Herzberg zaproponował Frąckowiakowi wspólną pracę nad rozwiązaniem fundamentalnego zagadnienia spektroskopii molekularnej, a mianowicie określeniem energii dysocjacji stanu podstawowego  $X^1\Sigma_g$  w drobinie azotu [10, 11]. Cała bardzo trudna część doświadczalna tej pracy, wykonana przez M. Frąckowiaka dla „ciężkiego” izotopu  $^{15}\text{N}$ , potwierdziła sugestie prof. Herzberga o możliwości określenia energii dysocjacji stanu podstawowego poprzez badania „predysocjacji” w stanach wzbudzonych. Niestety, część tych wyników nie doczekała się publikacji. Pozostały, bardzo bogaty materiał doświadczalny jest przechowywany w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej.

Po powrocie do kraju, w 1965 r., M. Frąckowiak broni pracę habilitacyjną w zakresie spektroskopii wysokiej zdolności rozdzielczej drobin dwuatomowych, a już w następnym roku przenosi się do Poznania, gdzie obejmuje Katedrę Fizyki w Politechnice Poznańskiej. W Katedrze Fizyki Politechniki Poznańskiej prowadzone były w tym czasie pewne prace z dziedziny luminescencji, inspirowane przez Katedrę Fizyki Uniwersytetu im. M. Kopernika w Toruniu. Do pracy w Katedrze Fizyki M. Frąckowiak przystąpił z ogromnym entuzjazmem. Starał się uzyskać dla Katedry wszystko, czego potrzebowała. A potrzebowała wiele, zarówno ludzi, aparatury, jak i nowych lokali. Do pracowników, których zastał w Katedrze, stosunek Jego był serdeczny, ciepły, prostoliniowy. Dzięki usilnym staraniom i zabiegom M. Frąckowiaka, jak również dzięki bardzo dużej przychylności i pomocy władz uczelni, Katedra Fizyki uzyskuje nowe lokale, wzbogaca się w nową aparaturę. Powstają nowe laboratoria dydaktyczne dla studentów, wyposażone w nowoczesną aparaturę, unowocześniony zostaje proces dydaktyczny z zakresu nauczania fizyki. Potrzeby społeczne zarówno rozwijającej się dynamicznie uczelni technicznej, jak również całego regionu wymagały od Niego przestawienia się na nową problematykę naukową, na którą wzrastało zapotrzebowanie przemysłu. Jednak wszelkie trudności, jakie napotyka, M. Frąckowiak szybko pokonuje i w bardzo krótkim czasie na terenie najpierw Katedry Fizyki, a następnie Instytutu Fizyki, zostaje stworzona baza do podjęcia badań naukowych. Doc. dr M. Frąckowiak od pierwszej chwili objęcia kierownictwa Katedry Fizyki w Politechnice Poznańskiej żywo interesował się zagadnieniami luminescencji. Z okresu 1969-71 pochodzą dwie jego prace z tej dziedziny [13, 14], dotyczące struktury i konfiguracji elektronowej centrów luminescencji w kryształach nieorganicznych.

W pierwszej pracy [13] M. Frąckowiak podał prostą metodę wyznaczania struktury i konfiguracji elektronowej centrów luminescencji w kryształach nieorganicznych. Wspomniana metoda jest oparta na jednoelektronowej, jednopasmowej kwantowej teorii stanów domieszkowych oraz na teorii pola krystalicznego. Z przedstawionego modelu wynikają warunki transformacji centrów luminescencji w ich centra pochodne. Metodę tę zastosował do centrów luminescencji domieszek Cu, Ag, Au w ZnS i CdS o strukturze kubicznej i heksagonalnej. W drugiej pracy [14], na podstawie analizy widm luminescencji luminoforów  $\text{ZnS}_{\text{hex}}$  i  $\text{CdS}_{\text{hex}}$  M. Frąckowiak określił konfiguracje i struktury elektronowe odpowiednich centrów luminescencji. Wykazał, że w samoaktywowanych fosforach  $\text{ZnS}_{\text{hex}}$  i  $\text{CdS}_{\text{hex}}$  centra luminescencji tworzą jony Zn i odpowiednio Cd w położeniach międzywęzłowych. Przedstawił model pasmowy centrum luminescencji  $\text{Zn}^+$  oraz  $\text{Zn}^{++}$  w samoaktywowanym  $\text{ZnS}_{\text{hex}}(\text{S})$ , jak również model centrum luminescencji  $\text{Cu}^+$  i  $\text{Cu}^{++}$  w  $\text{ZnS}(\text{Cu})$ .

Doc. Dr M. Frąckowiaka charakteryzowała oryginalność inicjatywy i oryginalność rozwiązań. Charakteryzowała Go również wielka indywidualność i równocześnie zdolność do pracy zbiorowej, w której szanował wkład myśli i pracy innych. Przykładem niech tu będą prace powstałe w latach 1970-74 [15-20, 28], w szczególności te, w których M. Frąckowiak wspólnie z pozostałymi współautorami bada mechanizm luminescencji stymulowanej światłem laserowym fosforu  $\text{ZnS}_{\text{hex}}(\text{Pb})$ , wzbudzonego uprzednio ultrafioletem [20, 28]. W wyniku tych badań wykazano, że podczas oddziaływania odpowiednio wzbudzonego centrum luminescencji  $\text{Pb}^{++}$  w  $\text{ZnS}_{\text{hex}}$  ze światłem lasera rubinowego zachodzi polaryzacja centrum [20], która jest procesem relaksacyjnym o stosunkowo dużym czasie relaksacji  $\tau_0 > 1$  ms. Wykazano również, że najbardziej krótkofalowa emisja luminescencji stymulowanej światłem czerwonym pojawia się tylko bezpośrednio po stymulacji światłem laserowym [28]. Natężenie pasm krótkofalowych zależy od tego, czy światło czerwone jest spolaryzowane równoległe, czy prostopadle do kierunku polaryzacji wiązki światła laserowego. Wyniki doświadczeń wyjaśniono przy pomocy modelu centrum luminescencji, które tworzy jon  $\text{Pb}^{++}$  w węźle sieci  $\text{ZnS}_{\text{hex}}$ . Równoległe z badaniami dotyczącymi własności fizycznych domieszkowanych fosforów krystalicznych i proszkowych M. Frąckowiak podejmuje w roku 1970 badania zjawiska elektroluminescencji cienkich warstw. Kierowany przez Niego zespół w pierwszych latach swych badań skupiał główną uwagę na opracowaniu technologii świecącego elementu cienkowiekowego. Prace te prowadzone były i są do dzisiejszego dnia kontynuowane w ramach problematyki węzłowej koordynowanej w pierwszym etapie przez „DOLAM” we Wrocławiu, a następnie przez Instytut Fizyki PAN w Warszawie. W dalszym etapie tych badań podjęto próby wprowadzenia do warstw emisyjnych ZnS domieszek Cu, Mn, Sm [25, 30] odpowiedzialnych za poszczególne barwy emisji. Okazało się, że najkorzystniejsze parametry emisji diod cienkowiekowych uzyskuje się dla złącz ZnS aktywowanych Mn. Efektem tych prac była informacja sygnałowa [26], a następnie patent w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Elektroniki Próżniowej

we Wrocławiu [27], gdzie jest obecnie w stadium wdrożeniowym. Ostatnie prace M. Frąckowiaka w zakresie elektroluminescencji cienkich warstw koncentrowały się nad wyjaśnieniem mechanizmu wyświecania diody elektroluminescencyjnej na podstawie zaproponowanego przez Niego modelu złącza ZnS(Mn) [29]. Oddzielną tematyką prowadzonych od roku 1966 przez M. Frąckowiaka badań własności półprzewodników stanowiły zagadnienia oddziaływania podłoża z cienkimi warstwami półprzewodnikowymi. W pierwszej fazie dotyczyły one określenia wpływu polaryzacji spontanicznej ferroelektrycznego podłoża na przewodnictwo elektryczne i fotoprzewodnictwo cienkich warstw [21, 31, 36]. Celem tych badań było sprawdzenie możliwości wykorzystania układu, jakim jest ferroelektryk — cienka warstwa półprzewodnika do detekcji promieniowania elektromagnetycznego, głównie podczerwonego. Prace te, mierzące w swym końcowym efekcie do konstrukcji nowego typu detektorów podczerwieni na podłożach ferroelektrycznych prowadzone były również w ramach problematyki węzłowej koordynowanej przez Instytut Technologii Elektronowej w Warszawie.

W trakcie tych badań ujawniła się rola innych czynników determinujących zachowanie się cienkiej warstwy półprzewodnika nanoszonej na podłoże krystaliczne lub amorficzne. Mianowicie stwierdzono wpływ deformacji podłoża jak i samej warstwy, która może być źródłem indukowanego w tej warstwie ładunku piezoelektrycznego [22, 24, 32] oraz rolę struktury domenowej stosowanego jako podłoże ferroelektryka w zachowaniu się cienkiej warstwy półprzewodnika będącej w kontakcie z tym podłożem [36]. Prowadząc w Instytucie Fizyki Politechniki Poznańskiej tak rozległą problematykę badań naukowych mających wielkie znaczenie i dużą przydatność dla przemysłu, M. Frąckowiak nie zaprzestał rozpoczętych w Ottawie badań z dziedziny spektroskopii „czystej”. Gromadząc na terenie Instytutu Fizyki niezbędną do tych celów unikalną aparaturę spektroskopową podejmuje badania zarówno doświadczalne, jak teoretyczne struktury nadsubtelnej atomów o konfiguracji podstawowej  $np^3$  oraz ich konfiguracji wzbudzonych  $(np)^2 n's$ . Uzyskane wyniki dla atomu bizmutu [33, 34, 35] pozwoliły po raz pierwszy na kompleksowe opracowanie zarówno doświadczalne, jak i teoretyczne oddziaływań nadsubtelnych całej konfiguracji wzbudzonej w atomie wieloelektronowym. Podobna praca została wykonana w ramach pracy doktorskiej kierowanej przez M. Frąckowiaka dla atomu arsenu. Równoległą dziedziną działalności M. Frąckowiaka w spektroskopii była tzw. spektroskopia stosowana. Jego pasją życiową było przekazywanie zdobyczy fizyki technice oraz innym dziedzinom nauki. Przykładem niech tu będą prowadzone w Instytucie Fizyki PP pod kierunkiem M. Frąckowiaka pierwsze w kraju prace nad zastosowaniem mikroanalizy laserowej do badania anizotropii „zanieczyszczeń” na powierzchniach metali oraz półprzewodników [12]. Po rozpoznaniu możliwości stosowania mikroanalizy laserowej do badań metali, opracowana metoda zastosowana została w podobnych tego typu badaniach w Zakładach Metalowych „H. Cegielski” w Poznaniu jak również z powodzeniem wykorzystywana jest w medycynie. M. Frąckowiak

będąc eksperymentatorem, był twórcą wielu metod badawczych, był również świetnym teoretykiem sięgającym śmiało do współczesnych teorii. Działał stymulująco na swych kolegów i współpracowników. Miał mnóstwo interesujących pomysłów w dziedzinie fizyki ciała stałego, które znalazły realizację w postaci wielu publikowanych prac oraz zakończonych prac doktorskich. Był również człowiekiem niezwykle dynamicznym, jeżeli chodziło o sprawy rozwoju środowiska naukowego wykraczającego poza własną instytucję. Spośród licznych Jego pomysłów, trwałym osiągnięciem okazała się Filia Przemysłowego Instytutu Elektroniki w Toruniu, obecnie Instytutu Technologii Elektronowej, wchodzącego w skład Centrum Naukowo-Produkcyjnego Półprzewodników, w którego organizację M. Frąckowiak włożył dużo energii i serca. Filia ta obecnie rozwinęła się i stanowi instytucję naukową i produkcyjną, posiadającą poważne znaczenie gospodarcze. Doc. dr hab. M. Frąckowiak był członkiem Polskiego Towarzystwa Fizycznego, gdzie piastował funkcję wiceprzewodniczącego Oddziału Poznańskiego a w obecnej kadencji, aż do ostatniej chwili życia, był członkiem Zarządu Głównego PTF. Był również członkiem Komitetu Fizyki PAN oraz innych komitetów i towarzystw naukowych.

W pełni sił, w rozkwicie twórczości naukowej odszedł od nas nagle i niespodziewanie. Pozostał jednak jego trud, przykład, pozostały Jego prace.

*Koledzy i uczniowie \**

\* Materiał został opracowany na podstawie referatów wygłoszonych na seminarium naukowym poświęconym działalności Zmarłego, w dniu 17 kwietnia 1975 roku w Poznaniu.

#### SPIS PUBLIKACJI MIECZYŚŁAWA FRĄCKOWIAKA

1. *Decay of phosphorescence of rigid solutions*, Acta Phys. Polon. **16**, 63 (1957).
2. *Further investigations on the decay of phosphorescence of rigid solutions*, Bull. Acad. Polon. Sci. **5**, 809 (1957).
3. *Investigation of an organophosphor in the preexcited state*, Acta Phys. Polon. **18**, 93 (1959), z J. Heldt.
4. *Emission anisotropy of photoluminescence of acridine yellow in gelatine in the preexcited state*, Bull. Acad. Polon. Sci. **7**, 295 (1959), z J. Grzywacz, J. Heldt.
5. *Die Untersuchung eines Organophosphors in vorerregtem Zustand*, Optik aller Wellenlangen, Akademie-Verlag, Berlin 1959.
6. *Decay of phosphorescence of tryptaflavine in gelatine*, Acta Phys. Polon. **19**, 199 (1960), z H. Waleryś.
7. *Sur une méthode permettant de mesurer la repartition de la température sur la surface des cathodes thermioniques planes de très petites dimensions*, Bull. Acad. Polon. Sci. **8**, 255 (1960), z A. Taczanowski.
8. *The Electronic Spectra of PF and PF<sup>+++</sup>*, Can. J. Phys. **40**, 832 (1962), z A. E. Douglas.
9. *The Hg A Van der Waals Molecule*, Bull. Acad. Polon. Sci. **11**, 175 (1963), z J. Fiutak.
10. *Emisyjne widma systemu C<sup>2</sup>πμ → B<sup>2</sup>π<sub>g</sub> drobiny <sup>15</sup>N<sub>2</sub>*, rozprawa habilitacyjna, Toruń 1964.
11. *Predissociation in C<sup>2</sup>πμ state of <sup>15</sup>N<sub>2</sub>*, Bull. Acad. Polon. Sci. **12**, 361 (1964).
12. *Zmiany steżenia Cr na powierzchniach stopów metali*, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, **4**, 3 (1970), z B. Arcimowicz, J. Dembzyński, B. Susła.



13. *Struktura elektronowa centrów luminescencji w kryształach nieorganicznych*, Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, **4**, 15 (1970).
14. *Widma emisyjne centrów luminescencji domieszek Zn, Cd, Cu, Ag, Au w  $ZnS_{hex}$  i  $CdS_{hex}$* , Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, **4**, 39 (1970).
15. *Transformacja centrów luminescencji  $Cl(Cu^+) \rightleftharpoons Cl(Cu^{++})$  w  $ZnS_{hex}$* , Zeszyty Naukowe Politechniki Poznańskiej, **4**, 54 (1970), z J. Bąk, M. Członkowski, B. Kostańska.
16. *Termiczne transformacje pasm luminescencji (niebieskie  $\rightleftharpoons$  zielone)  $ZnS_{hex}$* , Materiały I Og. Konf. Lumin., Toruń 1972 r., z A. Jenczyk, H. Szuba.
17. *Termiczne transformacje centrów luminescencji w  $ZnS_{hex}(Cu)$* , Materiały I Og. Konf. Lumin., Toruń 1972, z L. Miądowicz, H. Szuba.
18. *Struktura elektronowa  $Cl(Mn^{++})$  w  $ZnS_{hex}$* , Materiały I Og. Konf. Lumin., Toruń 1972, z E. Chimczak, A. Członkowski, M. Neyman.
19. *Luminescencja samoaktywowanych  $ZnS(Zn)$  oraz  $ZnS(S)$ , przy wzbudzeniu światłem lasera rubinowego*, Materiały I Og. Konf. Lumin., Toruń 1972, z W. Herchold, B. Susła.
20. *Opóźniane stymulowane światłem lasera rubinowego widma luminescencji stymulowanej  $ZnS_{hex}(Pb)$* , Acta Phys. Chem. **19**, 393 (1973), z W. Herchold, B. Susła.
21. *Wpływ podłoży ferroelektrycznych na przewodnictwo cienkich warstw  $CdSe$* , Materiały I Og. Sympozjum Fizyki Cienkich Warstw, Szczyrk 1973, z M. Drozdowski, W. Onoprijenko.
22. *Wpływ naprężeń na przewodnictwo cienkich warstw  $CdSe$* , Materiały I Og. Sympozjum Fizyki Cienkich Warstw, Szczyrk 1973, z A. Jenczyk, S. Szuba.
23. *Wpływ ciśnienia osiowego na polaryzację spontaniczną TGS*, Materiały I Og. Sympozjum Fizyki Cienkich Warstw, Szczyrk 1973, z E. Śniadek.
24. *Procesy relaksacyjne w odkształconych cienkich warstwach  $CdSe$* , Materiały Sympozjum Związków Półprzewodnikowych AII-BVI, Jaszowiec 1974, z S. Szuba, M. Merklinger.
25. *Elektroluminescencja struktur  $ZnS(Mn)-Cu_xS-ZnS(Mn)$* , Materiały Seminarium Związków Półprzewodnikowych AII-BVI, Jaszowiec 1974, z E. Chimczak, M. Kozielski, J. Kruszyna.
26. *Półprzewodnikowe (II-VI), cienkowarstwowe diody oraz triody luminescencyjne prądu stałego i zmiennego*, informacja sygnałna, 1974, z E. Chimczak, M. Kozielski, J. Kruszyna, A. Kuleczka.
27. Patent w Ośrodku Badawczo-Rozwojowym Elektroniki Próźniowej we Wrocławiu, 1974, z M. Kozielski, E. Chimczak, J. Kruszyna, J. Sobański.
28. *Widma stymulacji centrów luminescencji  $Pb^{++}$  w  $ZnS_{hex}$  polaryzowane światłem lasera rubinowego*, Materiały II Og. Konf. Lumin., Toruń 1974, z W. Herchold, B. Susła.
29. *Cienkie warstwy luminescencyjne  $ZnS(Mn)$* , praca wysłana do druku do J. Lumin., z E. Chimczak, M. Kozielski, J. Kruszyna, A. Kuleczka.
30. *Widma luminescencji cienkich warstw  $ZnS$  aktywowanego  $Sm$* , praca przyjęta do druku w Bull. Acad. Polon. Sci., z J. Kruszyna, W. Śmigieliska.
31. *Nowa metoda badania wpływu podłoży ferroelektrycznych na przewodnictwo cienkich warstw półprzewodnikowych*, praca przyjęta do druku w Bull. Acad. Polon. Sci., z M. Drozdowski, E. Śniadek, J. Deresiewicz.
32. *Wpływ piezoelektryczności na przewodnictwo elektryczne cienkich warstw  $CdSe$* , praca przyjęta do druku w Biul. PAN, z M. Drozdowski, S. Szuba.
33. *Hyperfine Structure in Intermediate Coupling of the First Excited Electron Configuration  $(6p)^2 7s$  of  $^{209}Bi$* . Sixth EGAS Conference Berlin-West 1974, Summaries, z J. Dembczyński.
34.  *$g_J$ -Factors of FS States of the First Excited  $(6p)^2 7s$  Electron Configuration of Bi from FS and HFS Analysis*, Fourth International Conference on Atomic Physics, Heidelberg 1974, Abstracts of Contributed Papers, p. 227, z J. Dembczyński.
35. *Hyperfine Structure in Intermediate Coupling of the First Excited Electron Configuration  $(6p)^2 7s$  of  $^{209}Bi$  ( $J = 9/2$ )*, Acta Phys. Polon. **A48**, 1 (1975), z J. Dembczyński.
36. *Ferroelectric Substratum Effect on the Electric Conductivity and Photoconductivity of Thin Semiconductor  $CdSe$  Films*, Budapest 1975, praca będzie drukowana w Materiałach Konferencji, z M. Drozdowski.

W dniach 20—28 kwietnia 1975 r. w Jaszowcu, w domu wypoczynkowym „Gwarek”, odbyło się kolejne VI Ogólnokrajowe Seminarium Związków Półprzewodnikowych A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> zorganizowane przez Wojskową Akademię Techniczną. W seminarium wzięło udział 190 osób z 36 ośrodków krajowych, a także z zagranicy (ZSRR, USA i NRD), zajmujących się tą problematyką. Tradycyjnie już seminarium miało podwójny charakter: szkoły oraz konferencji naukowej.

Aspekt pierwszy reprezentowały referaty przeglądowe, drugi zaś komunikaty z prac własnych. Treść tych ostatnich będzie opublikowana w oddzielnym tomie wydanym przez Wojskową Akademię Techniczną, w niniejszym zeszycie przedstawione są referaty przeglądowe.

W imieniu Komitetu Organizacyjnego pragnę podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do zorganizowania Seminarium, a w szczególności Uli Blinowskiej i Ludwikowi Borgowi, za duży wkład w pracach organizacyjnych.

Następne VII Seminarium Związków Półprzewodnikowych A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup> odbędzie się w dniach 25. 04. — 1. 05 1976 r w Jaszowcu, a organizatorem jego będzie doc. dr hab. Jerzy Mycielski z Instytutu Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

*Józef Żmija*

## OD REDAKCJI

Wskutek decyzji o zmniejszeniu przyznanych „Postępom Fizyki” ilości arkuszy na rok bieżący, Redakcja została zmuszona do przesunięcia druku artykułów przeznaczonych do zeszytu szóstego na r. 1976 oraz do podziału artykułów z VI Ogólnopolskiego Seminarium Związków Półprzewodnikowych A<sup>II</sup>.B<sup>VI</sup> (Jaszowiec, 20-28 kwietnia 1975 r.) na dwie części (zamieszczone w zeszycie piątym i szóstym). Przepraszamy Czytelników i Autorów.

*Julian Auleytner, J. Bąk, Z. Furmanik,  
G. Jasiołek, M. Klimkiewicz, Z. Liliental,  
E. Mizera, T. Warmiński, W. Zahorowski*

Instytut Fizyki PAN  
Warszawa

## **Realna struktura półprzewodnikowych kryształów związków rtęci w świetle badań rentgenowskich i elektronomikroskopowych\***

### **The Mercury Semiconductor Compounds Characterization by X-Ray and Electronmicroscopical Technique**

*Abstract.* Using X-ray diffraction and spectroscopical methods sensitive for lattice defects it was shown how real semiconductors containing mercury as one of their structural components are inhomogeneous. Electron Transmission and Scanning Reflexion Microscopy made possible to specified defects in mercury compound crystals and correlate then to the technology of crystal growth.

Związki półprzewodnikowe  $A^{II}B^{VI}$  w postaci monokryształów stanowią od dawna przedmiot zainteresowania wielu fizyków i techników ze względu na ich ciekawe i ważne własności elektronowe, a zwłaszcza optyczne. Na szczególną uwagę zasługują tu związki zawierające rtęć. Fizycy ze szkoły prof. Sosnowskiego stali się współodkrywcami bardzo interesującej klasy materiałów wśród tych związków, a mianowicie półprzewodników z tzw. zerową przerwą energetyczną [1].

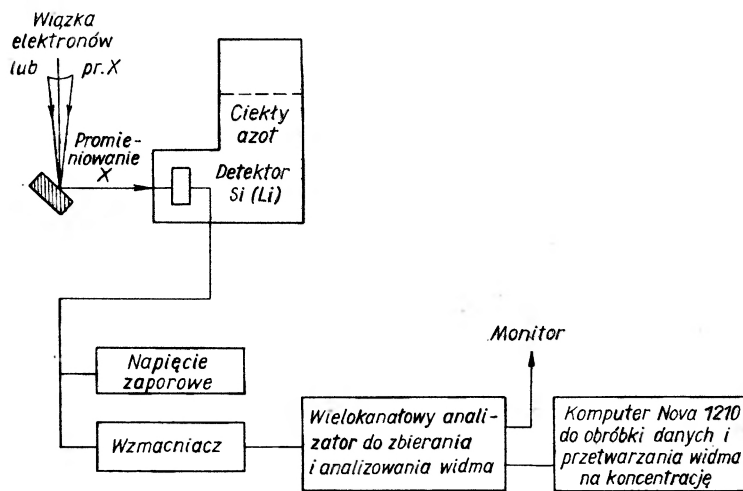
Związki  $A^{II}B^{VI}$  są jednak wciąż jeszcze mało poznane, jeśli chodzi o ich realną strukturę. Jak dotychczas, opublikowano również stosunkowo mało prac na temat korelacji między defektami sieci krystalicznej a własnościami fizycznymi tych związków.

Celem tego referatu jest przedstawienie rentgenowskiej i elektronomikroskopowej charakterystyki struktury defektowej wybranych związków półprzewodnikowych ze szczególnym uwzględnieniem kryształów, których jednym ze składników jest rtęć.

\* Referat wygłosił J. Auleytner.

Metody rentgenowskie mogą dostarczyć cennych informacji dotyczących stanu perfekcji kryształów. Na podstawie dyfraktogramów możemy przekonać się czy mamy do czynienia z układem jedno- czy wielofazowym, oraz czy w kryształach występuje dobre uporządkowanie w sensie krystalograficznym. Pomiary stałej sieci przeprowadzone z odpowiednią precyzją pozwalają na porównanie gęstości rentgenowskiej z gęstością wyznaczoną metodą piknometryczną. Na tej podstawie można wnioskować o odstępstwach od stechiometrii pod warunkiem, że ciężary atomowe pierwiastków wchodzących w skład związku różnią się dostatecznie, oraz że badany układ jest jednofazowy.

Inną klasą metod, które pozwalają mierzyć odstępstwa od stechiometrii, koncentrację i rozkład atomów domieszek stanowi rentgenowska analiza spektralna wykorzystująca widma emisyjne i absorpcyjne. W pierwszym przypadku do badań składu służy wzbudzenie charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego przy pomocy elektronów bądź przy pomocy ciągłego lub charakterystycznego promieniowania rentgenowskiego. W drugim przypadku korzystamy ze zróżnicowanej absorpcji pierwiastków wchodzących w skład próbki oraz z addytywności współczynników pochłaniania promieni Roentgena. Rys. 1 ilustruje układ doświadczalny z detektorem półprzewodnikowym służący do rentgenowskiej analizy emisyjnej [2, 3].

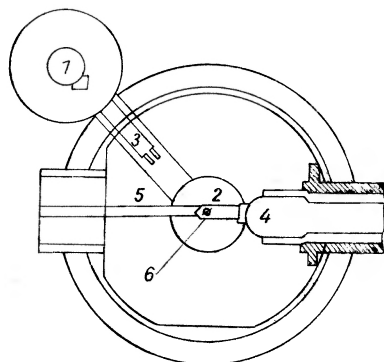


Rys. 1. Schemat spektrometru rentgenowskiego z detektorem półprzewodnikowym EDAX

Do badań mozaikowej struktury można zastosować odbiciową metodę oscylującej szczeliny oraz metodę oscylującego filmu [4, 5, 6]. Ta ostatnia metoda służy również do określania średniej gęstości dyslokacji [7, 8]. Obrazy defektów uzyskane metodą topografii rentgenowskiej udaje się powiększyć do  $500\times$ , jeżeli są dostatecznie ostre i kontrastowe. Zazwyczaj stosuje się jednak powiększenie rzędu  $20\times$ . Uzupełnienie rentgenowskiego topograficznego odwzorowania powierzchni monokryształów stanowią obserwacje mikroskopowe specjalnie wykonanych szlifów metalograficznych jak i figur trawienia [9].

Zastosowanie prześwietleniowej mikroskopii elektronowej pozwala na uzyskanie odwzorowania defektów sieci ze zdolnością rozdzielczą praktycznie rzędu  $10 \text{ \AA}$ , podczas gdy w przypadku rentgenowskich metod topograficznych zdolność rozdzielcza wynosi około  $1 \text{ \mu m}$ . Badania przy pomocy prześwietleniowego mikroskopu elektronowego dostarczają nam informacji dotyczących poszczególnych typów mikrodefektów występujących w sieci krystalicznej, ich rozkładu oraz gęstości [10]. Można więc obserwować pojedyncze dyslokacje, ich układy, pętle dyslokacyjne, strukturę granic niskokątowych, błędy ułożenia, mikrobliźniaki, wydzielania, precypitacje oraz inkluzje (voids). Można również śledzić wzajemne oddziaływanie powyższych defektów jak i ich dynamikę.

Nowoczesne mikroskopy elektronowe zaopatrzone są w analizatory promieniowania rentgenowskiego, co pozwala np. na określenie składu pierwiastkowego wydzieleń przy rzeczywistym powiększeniu rzędu  $50\,000 \times$  (rys. 2).



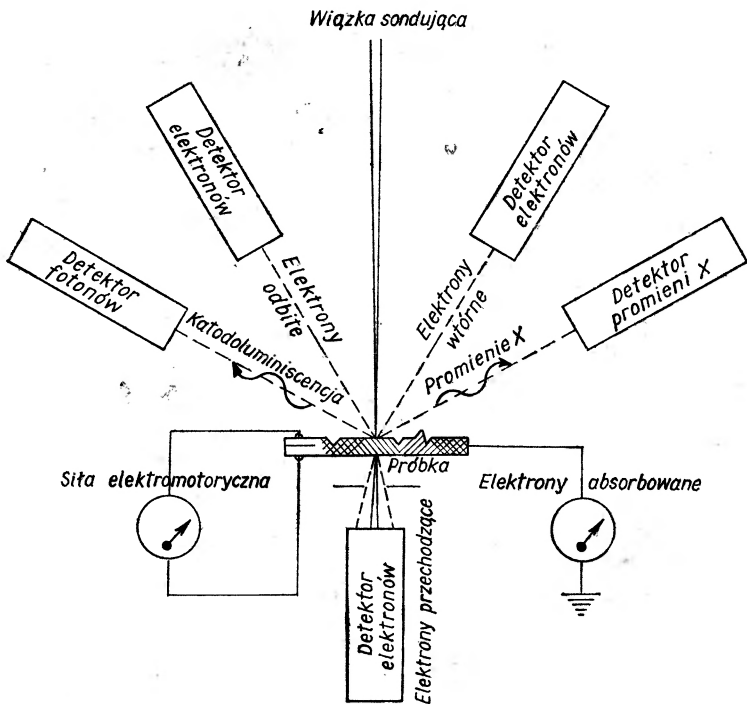
Rys. 2. Schemat przekroju prześwietleniowego mikroskopu elektronowego na poziomie uchwytu preparatu: 1 — detektor półprzewodnikowy, 2 — uchwyt preparatu, 3 — kolimator, 4 — fragment goniometru, 5 — urządzenie centrujące, 6 — preparat

Najmniejsze powiększenie stosowane w przypadku prześwietleniowego mikroskopu elektronowego wynosi praktycznie  $2000 \times$ . Dotyczy to również techniki badań powierzchni metodą replik.

Łukę między wielkością odwzorowania przy pomocy mikroskopu elektronowego i rentgenowskich metod topograficznych wypełnia częściowo mikroskopia skaningowa (inaczej wybioreza). Technika ta pozwala na uzyskanie powiększenia od kilkudziesięciu do  $200\,000 \times$ . Mikroskop skaningowy dostarcza następujących możliwości odwzorowania struktury powierzchni obserwowanych obiektów (rys. 3) dając obrazy otrzymane przy pomocy:

- 1) elektronów wtórnych,
- 2) elektronów absorbowanych,
- 3) elektronów wstecznie rozproszonych, topograficzne i kompozycyjne,
- 4) obrazy katodoluminescencyjne,
- 5) obrazy transmisyjne,
- 6) rentgenowskie obrazy selektywne.

Obrazy elektronów wtórnych dostarczają informacji o topografii, stanach ładunkowych powierzchni i orientacji krystalograficznej. Obrazy tworzone przez zmiany przewodnictwa próbki dostarczają informacji o zmianach przewodnictwa w mikroobszarach. Obrazy uzyskiwane przy pomocy elektronów wstecznie rozproszonych pozwalają uzyskiwać odwzorowanie topograficzne, które może być również czułe na liczbę atomową pierwiastków wchodzących w skład badanego materiału (dotyczy to tylko mikroskopów skaningowych firmy JEOL). Odwzorowania absorpcyjne dostarczają informacji o topografii powierzchniowej budowy krystalicznej. Obraz jest zróżnicowany ze względu na liczbę atomową pierwiastków wchodzących w skład materiału.



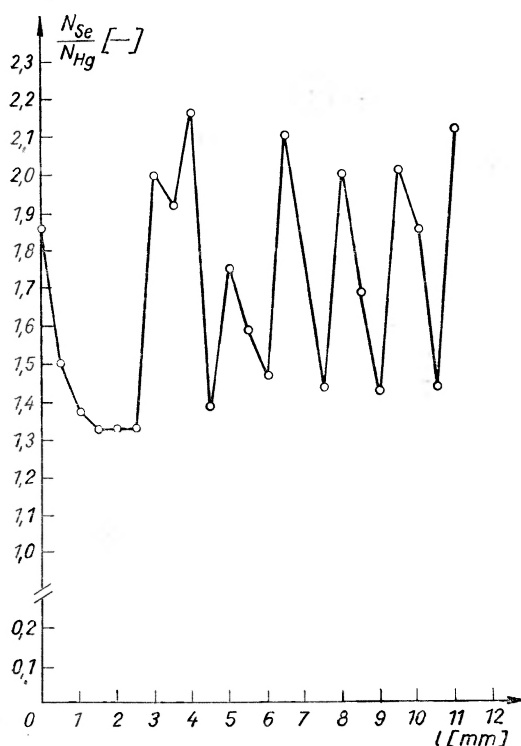
Rys. 3. Schemat obrazujący możliwości mikroskopu skaningowego sprzężonego z mikrosondą firmy JEOL

Rozdzielczość punktowa tego typu mikroskopu wynosi praktycznie do 70 Å, głębokość ostrości 0,1 mm, minimalna głębokość penetracji ok. 100 Å. Głębokość ta jest funkcją energii padających elektronów i liczby atomowej pierwiastków wchodzących w skład próbki. Krystaliczne monochromatory sprzężone z mikroskopem pozwalają na analizę rentgenowską charakterystycznego promieniowania wzbudzonego w próbce przez padające elektrony. W ten sposób możemy otrzymać informację o rozkładzie i koncentracji pierwiastków wchodzących w skład badanej próbki do głębokości ok. 10 μm.

Zobaczymy teraz jak wygląda realna struktura charakterystyczna dla mono-

kryształów wybranych związków półprzewodnikowych grupy  $A^{II}B^{VI}$  w świetle badań wykonywanych przy pomocy wspomnianych wyżej metod. Jako przykład posłużą tu związki  $HgTe$ ,  $HgSe$ ,  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , dla  $x = 0,1$ ,  $Cd^xHg_{1-x}Te$  oraz dla porównania kryształy  $CdTe$  i  $ZnTe$ .

W większości zamieszczone tu obserwacje i dane pochodzą z własnych badań przeprowadzonych w Instytucie Fizyki PAN przez pracowników Środowiskowego Laboratorium Badań Rentgenowskich i Elektronomikroskopowych na kryształach otrzymywanych w zespołach kierowanych przez doc. dr hab. W. Giriata i doc. dr hab. R. R. Gałązkę w Oddziale Półprzewodników tegoż Instytutu. Próbki związków  $HgSe$  i  $Cd_xHg_{1-x}Se$  były przygotowane przez mgr Dietla i mgr Iwanowskiego.

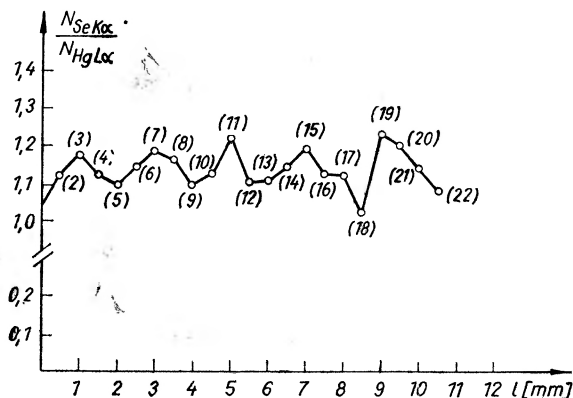


Rys. 4. Fluktuacje stosunków fluorescencyjnych sygnałów rentgenowskich rejestrowanych wzdłuż kryształu  $HgSe$ , pochodzących od atomów  $Hg$  i  $Se$ . Pomiar wykonano przy pomocy spektrometru EDAX

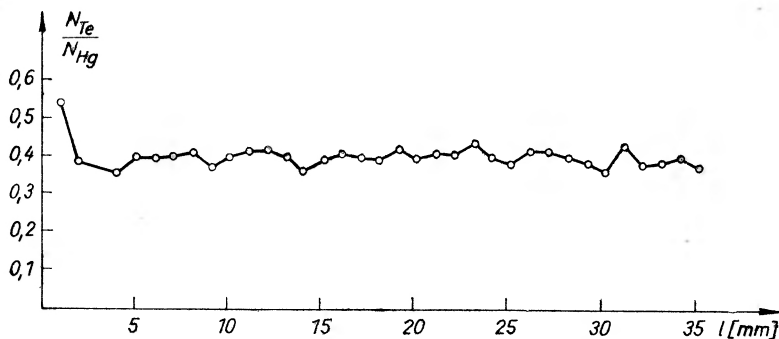
Związki zawierające rtęć wykazują, jak wiadomo, odstępstwa od stechiometrii. Wielkość tych odstępstw zależy od sposobu przygotowania kryształów. Istotne znaczenie mają tu warunki i temperatura wygrzewania próbek [11, 12, 17]. Badania odstępstw od stechiometrii na drodze porównania gęstości wyznaczonej metodą piknometryczną i na podstawie precyzyjnych pomiarów



stałych sieci mają wówczas większy sens, jeżeli próbka jest dostatecznie jednorodna i jednofazowa. Pomiar napięcia fluorescencyjnego promieniowania rentgenowskiego charakterystycznego dla pierwiastków wchodzących w skład badanych związków przeprowadzone od punktu do punktu wzdłuż kryształów wykazały jednak duże różnice we wzajemnym stosunku sygnałów pochodzących od poszczególnych pierwiastków (rys. 4, 5, 6, 7). Fluktuacje te są różne dla różnych kryształów.



Rys. 5. Fluktuacje stosunków fluorescencyjnych sygnałów rentgenowskich mierzonych wzdłuż kryształu HgSe o wyższym stopniu perfekcji. Pomiar wykonano przy pomocy spektrometru EDAX



Rys. 6. Fluktuacje stosunków fluorescencyjnych sygnałów rentgenowskich mierzonych wzdłuż kryształu HgTe

Badania przy pomocy mikrosondy rentgenowskiej sprzężonej z mikroskopem skaningowym potwierdzają występowanie tych niejednorodności i pozwalają wyznaczyć zmiany koncentracji składników z dokładnością do 0,5% (patrz tab. 1).

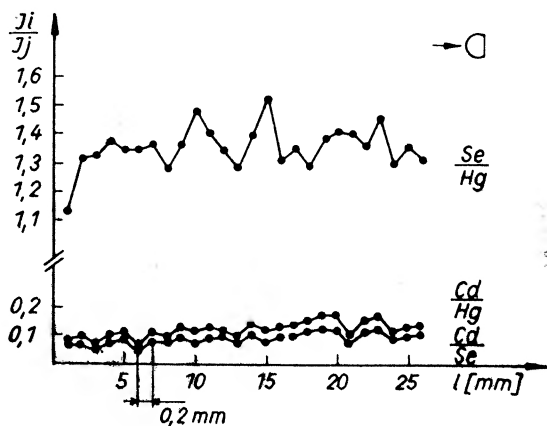
Tablica 1

Fluktuacje składu procentowego HgSe

Hg % at.	Se % at.
50,2	49,8
53,5	46,5
54,7	45,3
53,3	46,7
52,2	47,8
53,4	46,6
52,7	47,3
56,0	44,0

Fluktuacje składu procentowego HgTe

Hg % at.	Te % at.
50,9	49,1
55,8	44,2
61,7	38,3
59,3	40,7
58,5	41,5
56,5	43,5

Rys. 7. Fluktuacje stosunków fluorescencyjnych sygnałów rentgenowskich mierzonych wzdłuż kryształu  $Cd_xHg_{1-x}Se$ 

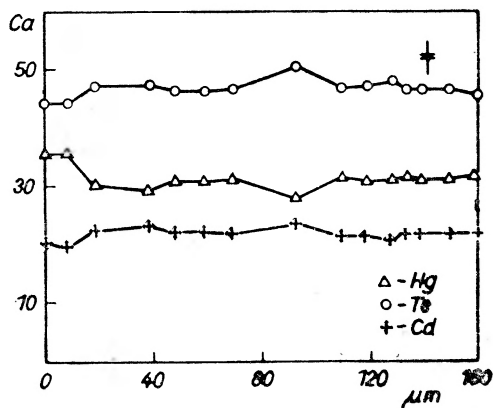
Pomiary stałych sieci przeprowadzone na czystych kryształach HgSe dotyczą ich średniej wielkości, ponieważ obszar oświetlany jest stosunkowo duży (rzędu kilku  $mm^2$ ). W granicach dokładności, która wynosiła w tym przypadku  $\pm 1 \times 10^{-3}$  nie stwierdzono zmian stałych sieci dla płytek pochodzących z różnych wytopów. Wyznaczona stała sieci dla badanych kryształów HgSe wynosi  $6,087 \text{ \AA}$  (patrz tab. 2).

Tablica 2

Stałe sieci

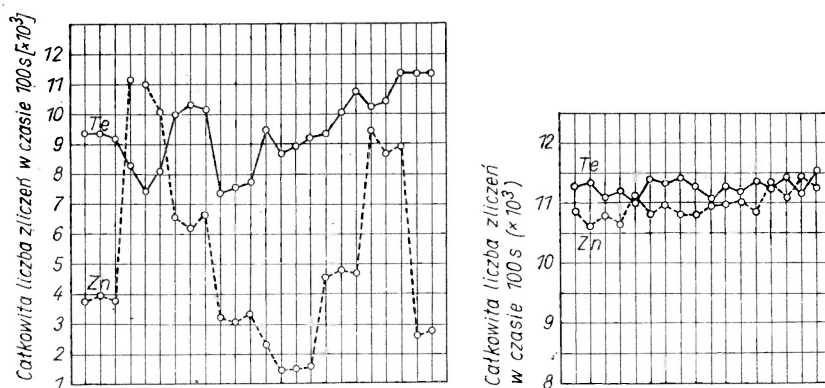
Próbki	Oznaczenie	a [ $\text{\AA}$ ]
HgSe	(1)	$6,087 \pm 0,001$
HgSe	g	$6,087 \pm 0,001$
HgSe	GT I po Br	$6,089 \pm 0,001$
HgSe	(2)	$6,087 \pm 0,001$
HgSe	po Br	$6,087 \pm 0,001$
$Cd_xHg_{1-x}Se$	$x = 0,1$ , (1)	$6,091 \pm 0,0015$
$Cd_xHg_{1-x}Se$	$x = 0,1$ , (2)	$6,091 \pm 0,0015$
$Cd_xHg_{1-x}Se$	$x = 0,17$ , (3)	$6,092 \pm 0,001$

Podobne fluktuacje składu zależnie od miejsca w kryształach wykazują również związki  $Cd_xHg_{1-x}Se$ , przy czym ubytek rtęci na ogół uzupełnia Cd. Można stwierdzić to na rys. 7 obrazującym przykładowo rozkład Cd, Hg i Se mierzony metodą fluorescencji rentgenowskiej co 0,2 mm wzdłuż jednej z badanych próbek. Podobny charakter fluktuacji składu wykazują badane przez nas kryształy  $Cd_xHg_{1-x}Te$  (rys. 8). Rozkład w poprzek próbki przedstawiony na



Rys. 8. Fluktuacje koncentracji atomów mierzone przy pomocy mikrosondy rentgenowskiej wzdłuż przelomu kryształu  $Cd_xHg_{1-x}Te$

tym rysunku był tym razem wyznaczony przy pomocy mikrosondy rentgenowskiej dla przypadku kryształu z  $x = 0,1$ . Rys. 6 pokazuje przypadek wybranego monokryształu HgTe o znikomych fluktuacjach składu. Dla porównania rys. 9a i b oraz tablica 3 obrazują wyniki pomiarów składu dla mono-



Rys. 9a. Względny rozkład zawartości Zn i Te w kryształach ZnTe otrzymanym z fazy gazowej,  
b. względny rozkład zawartości Zn i Te w kryształach ZnTe otrzymanym z fazy ciekłej

kryształów ZnTe otrzymanych z fazy gazowej i z roztworu z nadmiarem telluru. W tym ostatnim przypadku można stwierdzić, że fluktuacje składu są trzy rzędy wielkości mniejsze niż w przypadku badanych kryształów HgSe. Wielkość fluktuacji składu zależy od warunków otrzymywania kryształów.

Tablica 3

ZnTe, % atomowe

Metoda	Zn	Te	Powierzchnia badana
Wzbudzenie elektronowe	52	48	100 $\mu\text{m}^2$
Absorpcja atomowa	51,5	48,5	1 $\text{mm}^2$
mikrosonda	50,8	49,1	1 $\mu\text{m}^2$
rentgenowska	50,1	49,8	1 $\mu\text{m}^2$
	51,6	48,3	1 $\mu\text{m}^2$

Szlify metalograficzne niektórych z badanych przez nas próbek HgTe i HgSe wykazały istnienie obszarów znacznieubożonych w rtęć. Problem ten omówiony będzie nieco później bardziej dokładnie.



Rys. 10. Rentgenowskie dyfrakcyjne odwzorowanie powierzchni kryształu HgSe o rozwiniętej strukturze blokowej

Stosując metodę oscylującej szczeliny uzyskano informacje o strukturze mozaikowej badanych kryształów HgSe,  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$  i HgTe. Struktura ta zależy silnie nie tylko od warunków otrzymywania kryształów, ale również

od przygotowania ich powierzchni do badań. Rys. 10, 11, 12, 13 pokazują dla przykładu topografie uzyskane w przypadku badanych monokryształów HgSe i HgTe,  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$  oraz GaAs dla porównania. Widać, że w omawianym przypadku badany kryształ HgTe charakteryzuje się znacznie wyższym stopniem perfekcji niż kryształ HgSe. Rozrzut kątowy bloków makromozajki w przypadku tej próbki kryształu HgSe przedstawia rys. 14 (rozzrut wynosi  $2^\circ$ ). Fotografię tę wykonano przy pomocy spektrometru z oscylującym filmem. Na rys. 12 widzimy, że kryształ  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$  ( $x = 0,1$ ) wykazuje bardzo niedoskonałą budowę. Duże obszary tej próbki nie spełniły warunku Bragga w zakresie oscylacji kątowej stolika spektrometru, która w tym przypadku zawierała się w granicach  $2^\circ$ .



Rys. 11. Rentgenowskie dyfrakcyjne odwzorowanie powierzchni kryształu HgTe o wyższym stopniu perfekcji w porównaniu do kryształu HgSe przedstawionego na rys. 10

Podsumowując, należy podkreślić, że spośród zbadanych kryształów związków rtęci najwyższy stan perfekcji stwierdzono w przypadku HgTe. W przedstawionym wyżej przykładzie bloki makromozajki są stosunkowo duże, a między nimi występują granice niskokątowe. Średni rozrzut kątowy bloków makromozajki wynosi tu około  $45''$ .

Stosując metodę oscylującego filmu wyznaczono gęstości dyslokacji dla kilku wybranych pojedynczych makrobloków z których zbudowane były monokryształy. Tablica 4 przedstawia dla przykładu gęstości dyslokacji charakte-

**Rys. 12.** Rentgenowskie dyfrakcyjne odwzorowanie powierzchni kryształu  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Se}$ . Białe pole odpowiada obszarowi o innej orientacji

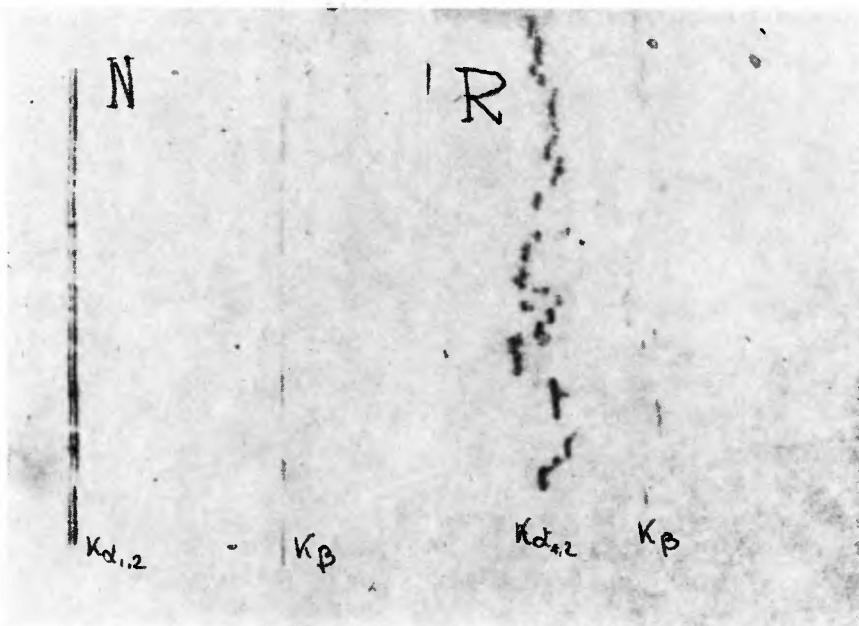


**Rys. 13.** Rentgenowskie dyfrakcyjne odwzorowanie powierzchni kryształu GaAs o stosunkowo wysokim stopniu perfekcji. Widoczne są tylko rysy powstałe w wyniku polerowania powierzchni

rystyczne dla badanych przez nas obiektów. W przypadku HgSe gęstości te były bardzo różne dla różnych kryształów i zawierały się w granicach  $10^6$  do  $10^{10} \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Tablica 4

Kryształ	Refleks	Rozrzut kątowy bloków	Gęstość dyslokacji [ $\text{cm}^{-2}$ ]
HgSe 1	220	15'—30'	$10^9 \div 10^{10}$
HgSe GT1	220	30''—1'	$3 \cdot 10^6 \div 8 \cdot 10^6$
HgTe 2	220	1'30''—2'00''	$1 \cdot 10^7 \div 4 \cdot 10^7$
HgTe 60,6	220	30''—1'00''	$2 \cdot 10^6 \div 9 \cdot 10^6$

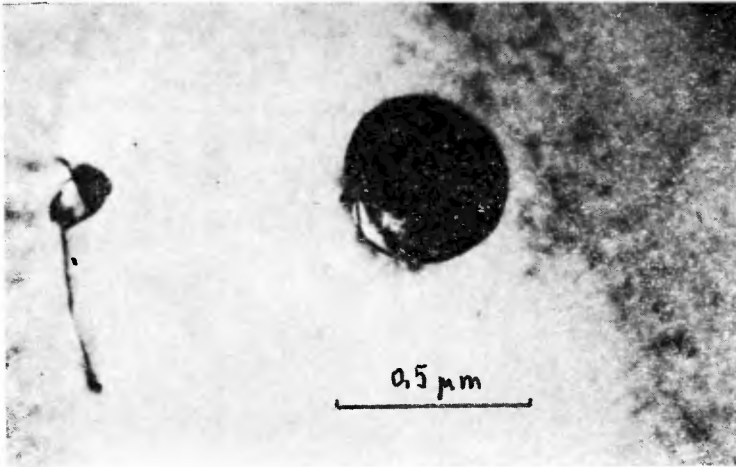


Rys. 14. Fotografie linii  $K_{a1}$  i  $K_{a2}$  otrzymane metodą oscylującego filmu: *N* — fotografia na filmie stacjonarnym, *R* — fotografia porównawcza na filmie oscylującym. Maksymalny rozrzut kątowy bloków makromozajki  $2^\circ$

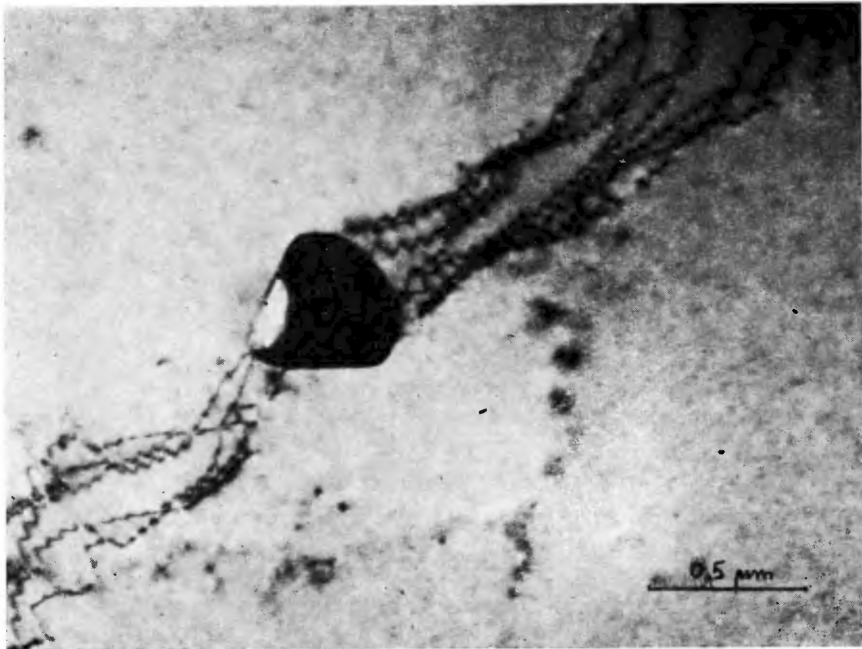
Przejdźmy teraz do scharakteryzowania defektów występujących w sieci krystalicznej na podstawie obserwacji elektronomikroskopowych. Dzięki opracowaniu przez E. Mizere odpowiedniej techniki ścieniania kryształów na drodze chemicznej udało się jej po raz pierwszy zaobserwować w sposób bezpośredni defekty występujące w kryształach HgTe [13].

Prócz granic niskokątowych różnego typu dyslokacji stwierdzono obecność „mikrowrostów” o charakterze bliźniaków, jak również błędów ułożenia oraz wydzieleń telluru w postaci inkluzji ograniczonych często trójkątnymi lub prostokątnymi ściankami. Wielkość i geometria wydzieleń zależy od rodzaju granicy. Wydzielena na granicach wysokokątowych są większe i nie mają

na ogół foremnych kształtów. Gęstość tych defektów jest bardzo różna. Obserwuje się obszary o dużej gęstości i obszary, w których występują tylko nieliczne defekty tego typu. Rozrzut wielkości wydzieleni jest bardzo duży. Na rys. 15 widoczne są różne wydzielenia, jedno o średnicy  $0,5 \mu\text{m}$ , a inne np. o wymiarach  $0,1 \times 0,2 \mu\text{m}$ .



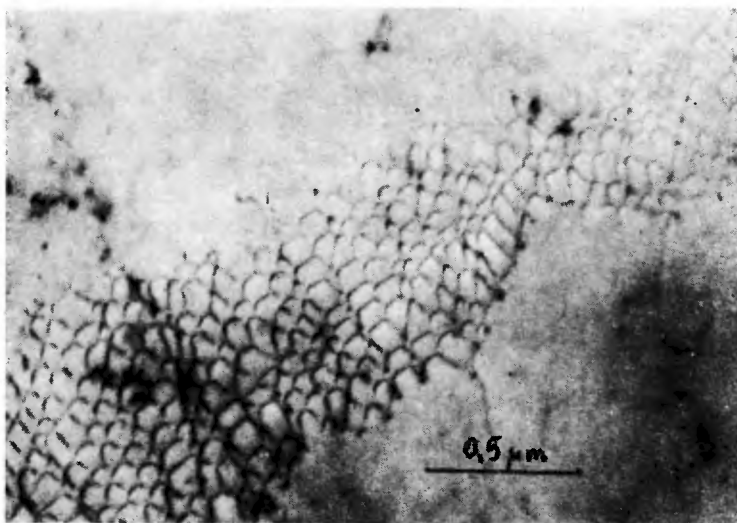
Rys. 15. Wydzielenia Te w kryształach HgTe, otrzymanych metodą Bridgmana. Fot. E. Mizera



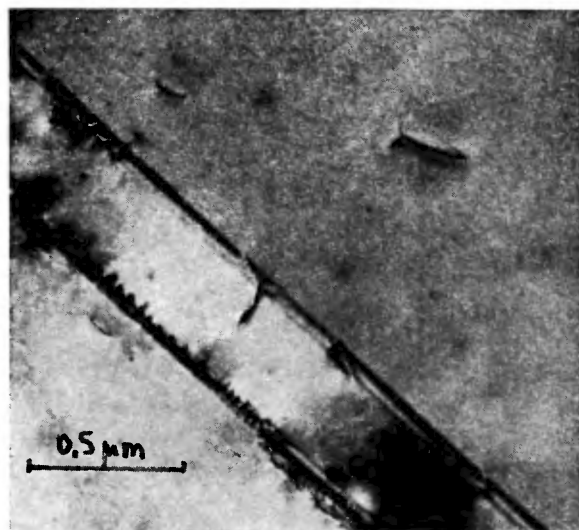
Rys. 16. Niskokątowa granica obszarów z wydzieleniem Te w kryształach HgTe otrzymanym metodą Bridgmana. Fot. E. Mizera



Rys. 16 pokazuje wydzielenia o kształcie piramidalnym w obszarze granicy bloków o rozwiniętej strukturze dyslokacyjnej, a rys. 17 granicę dwóch bloków, wzdłuż której rozciąga się gęsta sieć dyslokacji. Na rys. 18 pokazano wrost



Rys. 17. Niskokątowa granica w kryształach HgTe otrzymanym metodą Bridgmana. Widoczna jest rozwinięta sieć dyslokacji. Fot. E. Mizera

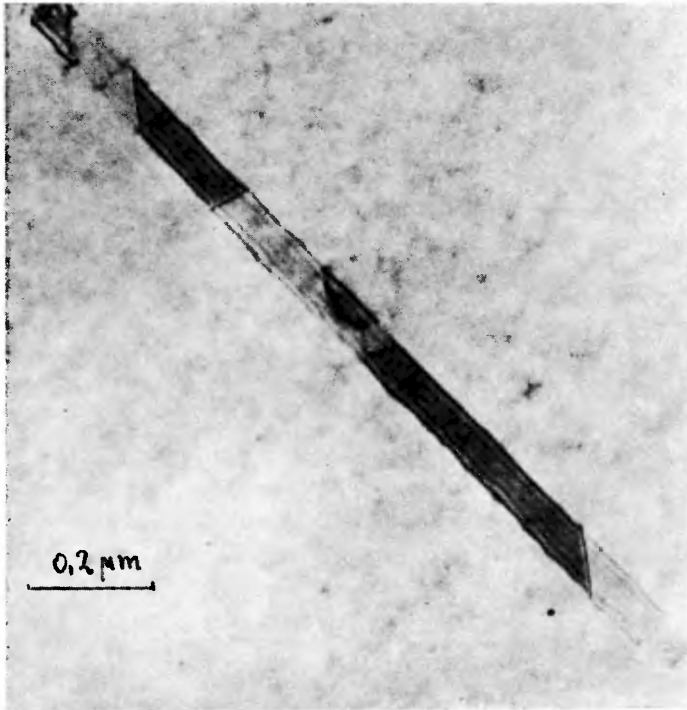


Rys. 18. Wrost mikrobliźniaczy w kryształach HgTe otrzymanym z roztworu 0,15% Te w Hg o charakterze bliźniaczym, a na rys. 19 odwzorowanie błędu ułożenia, którego poszczególne części są ograniczone dyslokacjami częściowymi.

Występowanie poszczególnych typów defektów wiąże się z technologią otrzymywania kryształów HgTe, jak to wykazały badania przeprowadzone przez E. Mizere i A. Pajączkowską.

1. Przy krystalizacji HgTe z roztworu telluru w Hg powstają płytki o grubości rzędu  $30\ \mu\text{m}$  i o największej powierzchni zgodnej z płaszczyznami sieciowymi  $\{111\}$ . W tym przypadku obserwuje się dyslokacje, mikrowrośty bliźniacze i błędy ułożenia.

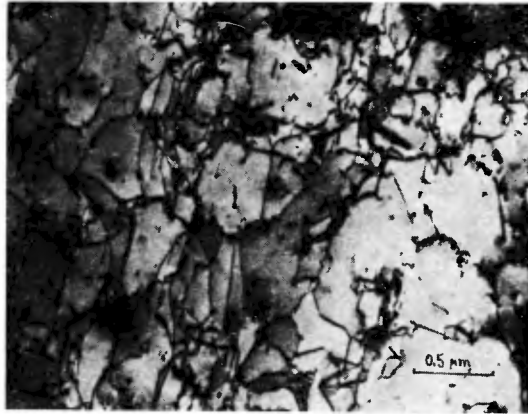
2. Kryształy otrzymane metodą Bridgmana posiadają strukturę blokową. Obserwuje się wydzielenia Te na granicach wysoko- i niskokątowych oraz wewnątrz bloków. Ośią wzrostu kryształu jest kierunek  $\langle 110 \rangle$ .



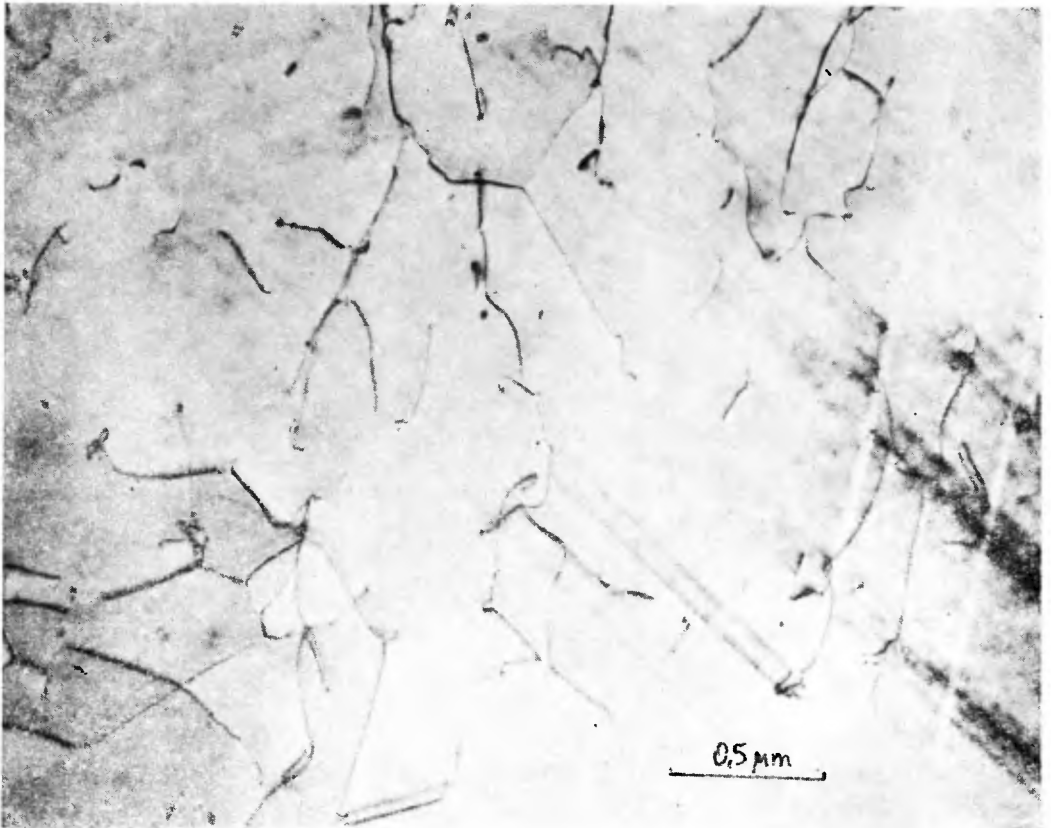
Rys. 19. Błąd ułożenia rozpięty na częściowych dyslokacjach w kryształach HgTe, otrzymanym z 0,15% Te w Hg

Jeżeli po krystalizacji metodą Bridgmana zastosować tzw. metodę wędrującej strefy pionowej, otrzyma się w stosunku do poprzedniej technologii większe bloki krystaliczne o mniejszej wzajemnej dezorientacji. Zmniejsza się też gęstość wydzielen. Stopień krystalizacji jest wyższy, a struktura jest mniej zaburzona w górnej części laski.

Struktura dyslokacyjna HgTe znacznie zmienia się na skutek nawet niewielkiej deformacji kryształu lub wygrzania próbki wiązką elektronów w mikroskopie. Rys. 20 przedstawia gęstą sieć dyslokacji powstałą na skutek lekkiego wygięcia próbki. Na rys. 21 pokazano ślady przesuwania się dyslokacji pod wpływem nagrzania kryształu wiązką elektronów.

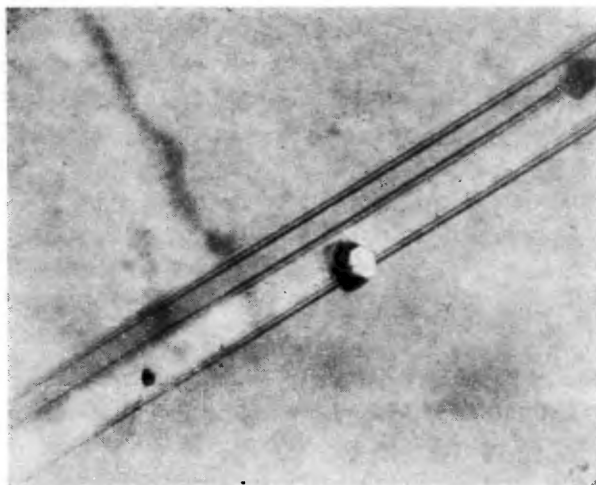


Rys. 20. Dyslokacyjna struktura kryształu HgTe lekko zdeformowanego przez wygięcie.  
Fot. E. Mizera

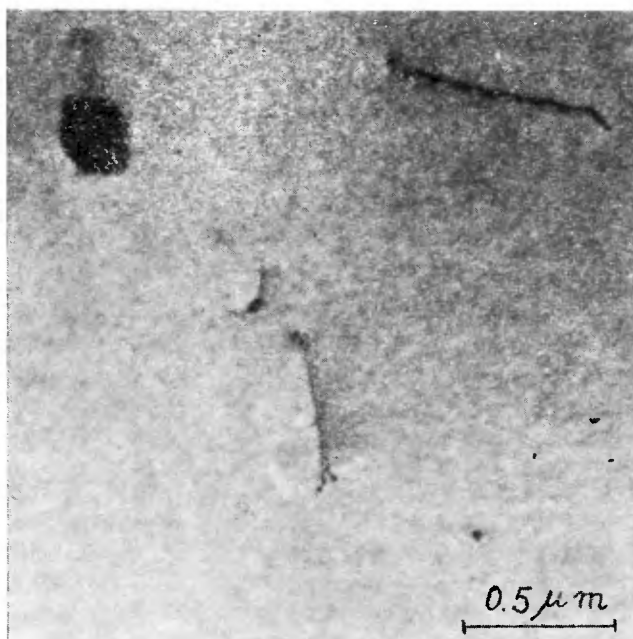


Rys. 21. Ślady przemieszczeń dyslokacji w HgTe pod wpływem ogrzania wiązką elektronów, kryształ był lekko zdeformowany. Płaszczyzna preparatu {111} (technologia: kryształ otrzymany z roztworu 0,15% Te w Hg). Fot. E. Mizera

Porównując wyniki elektronomikroskopowych badań kryształów HgTe z jednej strony a z drugiej strony ZnTe i CdTe można zauważyć, że struktura defektowa charakterystyczna dla tych trzech związków jest bardzo zbliżona. Jak wykazały badania przeprowadzone przez Z. Liliental i autora w kryształach ZnTe również można znaleźć wydzielenia telluru, mikrowrosty o charak-

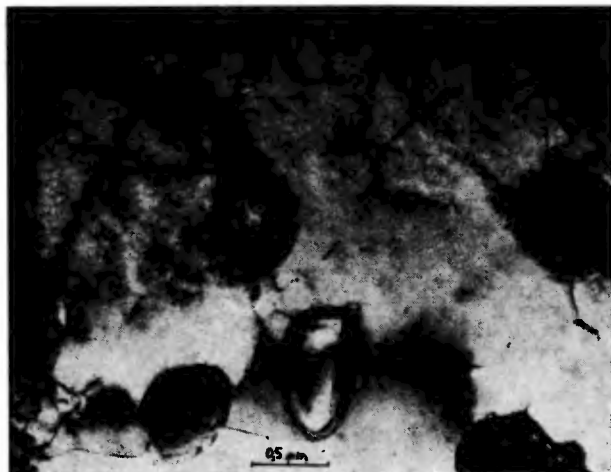


Rys. 22. Mikrowrost bliźniaczy ZnTe z pojedynczymi wydzieleniami telluru



Rys. 23. Pojedyncze dyslokacje i wydzielania Te w kryształach CdTe, otrzymanym metodą Bridgmana (E. Mizera — IF PAN)

terze bliźniaków oraz błędy ułożenia. W kryształach tych występują jednak stosunkowo większe obszary jednorodne pod względem strukturalnym i nie zawierające granic zrostów bloków [14].



Rys. 24. Wydzielenia i struktura dyslokacyjna w polikrystalicznych naparowanych warstwach  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (E. Mizera — IF PAN)

Rys. 22 pokazuje przykładowo mikrowrost o charakterze bliźniaka. W obszarze tym widoczna jest figura o symetrii trójkątnej i o średnicy  $0,5 \mu\text{m}$ . Stosując detektor półprzewodnikowy sprzężony z mikroskopem elektronowym JEM-200 (patrz rys. 2) udało się określić skład tego defektu. Okazało się, że jest to wydzielenie telluru. Badania przeprowadzone przy pomocy mikrodyfrakcji elektronów potwierdziły w pełni ten wynik. Podobnego typu defekty występują w  $\text{CdTe}$  (rys. 23) i  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  (rys. 24).



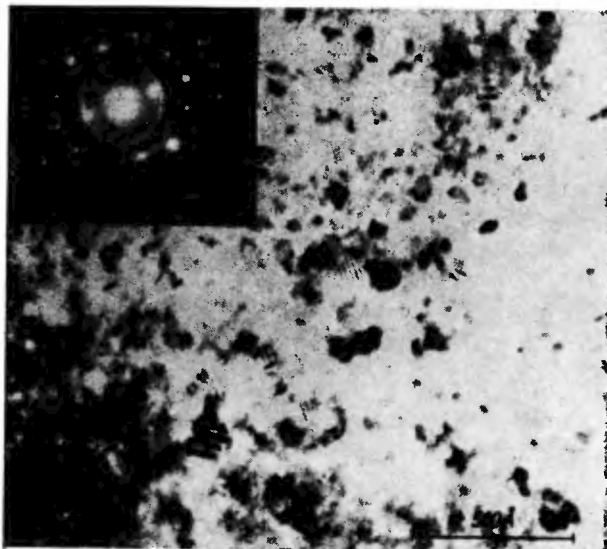
Rys. 25. Błędy ułożenia w kryształach  $\text{CdTe}$  domieszkowanych chlorem [15]

Ostatnio Magee, Pong i Beam ze Standard Research Institute w Kalifornii stosując metody elektronomikroskopowe pokazali, że w kryształach CdTe w wyniku domieszkowania ich In i Cl (koncentr.  $10^{17}$ ) powstają bogate widma defektów. Ilustruje to tab. 5 i rys. 25, 26 [15]. Defekty te mają bardzo istotny wpływ na przezroczystość kryształów CdTe w obszarze długości fali  $10,6 \mu\text{m}$ .

Tablica 5

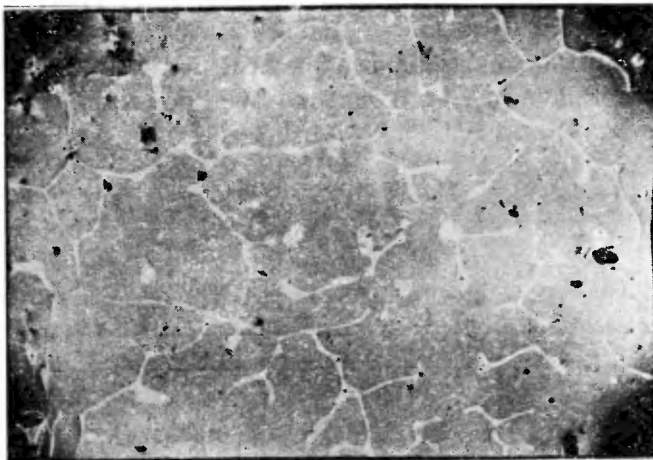
## Koncentracja defektów w CdTe [15]

	Gęstość	Wymiary	Uwagi
In <sub>2</sub> Te <sub>3</sub> — „płytkowe” wydzielenia	$10^{14}$ do $10^{16}/\text{cm}^3$	100 do 125 Å	rozpad w $T = 500^\circ\text{C}$
CdCl <sub>2</sub> — „płytkowe” wydzielenia	$10^{16}/\text{cm}^3$	150 Å	rozpad w $T = 500^\circ\text{C}$
Te — wydzielenia	$10^{14}$ do $10^{16}/\text{cm}^3$	60 Å	
Błędy ułożenia	$10^7/\text{cm}^2$	$> 1 \mu\text{m}$ dł.	
Dyslokacje	$10^5$ do $10^8/\text{cm}^2$	0,1 do 5 $\mu\text{m}$	
Pętle dyslokacyjne		1000 do 1500 Å	po wygrzewaniu



Rys. 26. Wydzielenia płytowe w kryształach CdTe domieszkowanych indem [15]

Jak wynika z naszych badań, w kryształach HgTe powstają jednak i innego typu zaburzenia, a mianowicie często tworzą się dwie fazy HgTe i mieszanina eutektyczna (rys. 27), (HgTe-Te) o stosunku atomowym telluru do rtęci równym ok. 88 : 12. Możliwość powstawania takiego układu jest cechą charakterystyczną dla krystalizacji HgTe. Na podstawie danych metalograficznych uzyskanych



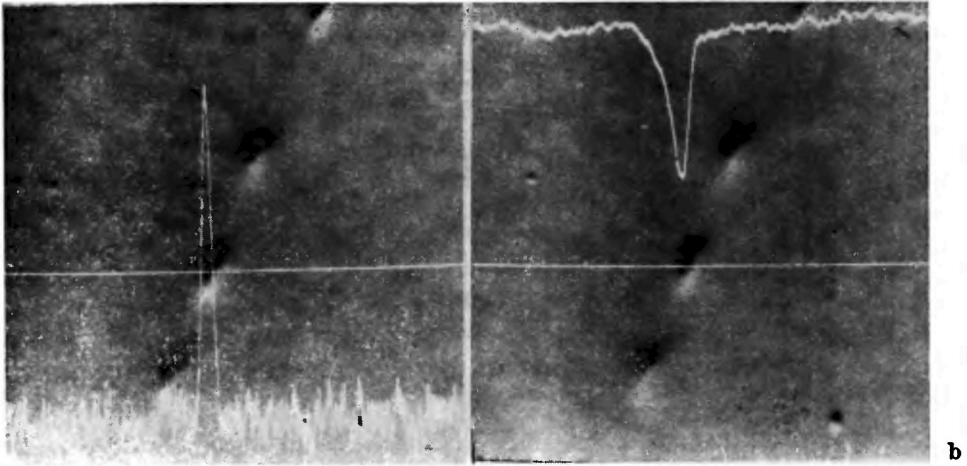
Rys. 27. Obszary eutektyki (jasne pola) w kryształach HgTe otrzymywanych metodą Bridgmana (pow.  $40\times$ ). Opracowanie: Z. Liliental, E. Mizera, IF PAN



Rys. 28. Obszary eutektyki ( $\sim 100\%$  Se) w kryształach HgSe otrzymanych metodą Bridgmana z roztworu z nadmiarem selenu



przez Z. Liliental i E. Mizere można było oszacować procentowy udział fazy eutektycznej w badanych kryształach HgTe. Okazało się, że mogą występować zmiany składu do 7% at. w odniesieniu do całkowitej masy badanych próbek. Przy krystalizacji metodą ciśnieniową może również powstać układ dwufazowy zawierający jako jeden ze składników mieszaninę eutektyczną. W HgTe domieszkowanym miedzią  $10^{18}$  także zaobserwowano występowanie obszarów eutektyki.



Rys. 29. Odwzorowanie topograficzne powierzchni kryształu HgTe uzyskane przy pomocy mikroskopu skaningowego. Widoczne są wydzielania Te. Na odwzorowanie naniesiono sygnały rentgenowskie pochodzące od Te (linia  $K_{\alpha}$ , rys. a) i od Hg (linia  $L_{\alpha}$ , rys. b), JXA-50A, SEMA, 25 KV (pow. 650 $\times$ ). Klimkiewicz, Mizera — IF PAN

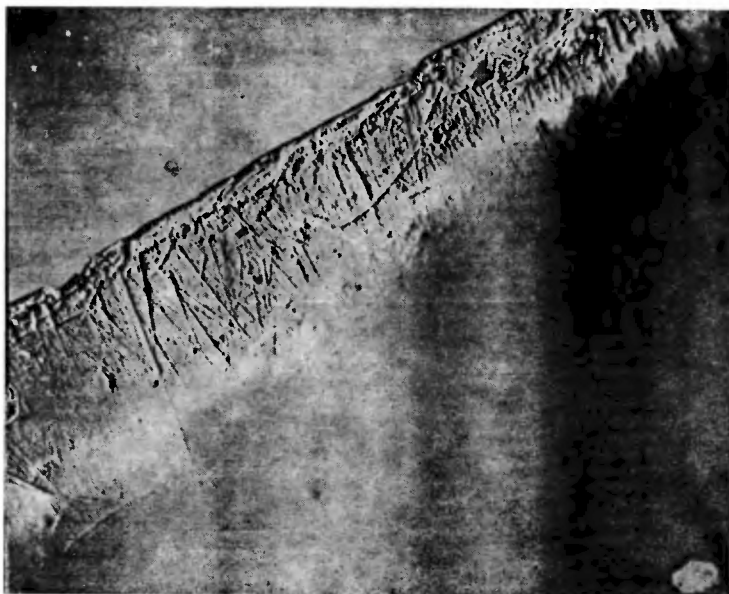
W przypadku kryształów HgSe Z. Liliental pokazała stosując technikę szlifu metalograficznego, że badane próbki zawierają makrowydzielania Se (rys. 28). Wynik ten potwierdziły w pełni badania przy pomocy mikrosondy.

Interesujących informacji o strukturze defektowej związku HgTe i  $Cd_xHg_{1-x}Te$  dostarczyły badania powierzchniowych warstw kryształów przy pomocy mikrosondy rentgenowskiej sprzężonej z mikroskopem skaningowym. Na rys. 29a, b przedstawiona jest fotografia powierzchni kryształu HgTe otrzymana przy pomocy mikroskopu skaningowego techniką odbiciową. Widoczne są niejednorodności. E. Mizera i M. Klimkiewicz pokazały, stosując tzw. analizę „on line”, że sygnał rentgenowski pochodzący od telluru jest bardzo silny w miejscu obserwowanej niejednorodności, a od rtęci znacznie maleje. Mamy więc tu do czynienia z dużymi wydzieleniami telluru o średnicy rzędu kilku mikrometrów.

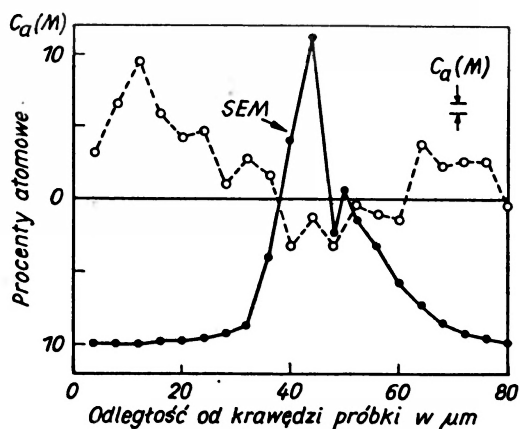
Stosując tę samą metodę T. Warmiński, W. Zahorowski i A. Jędrzejczak badali warstwę powierzchniową elementu krystalicznego związku  $Cd_xHg_{1-x}Te$ , który pracuje jako detektor podczerwieni na długości fali 2  $\mu m$ . Rys. 30 pokazuje, że warstwa powierzchniowa jest silnie zaburzona. W poprzek tej warstwy przeprowadzono w dwóch miejscach kryształu analizę składu pier-



wiastkowego. Rys. 31 pokazuje przebieg zmian nadwyżki koncentracji atomowej pierwiastków metalicznych. Okazuje się, że na określonym miejscu warstwy występuje spadek koncentracji metalu do poziomu ok. 46%. Rozkład



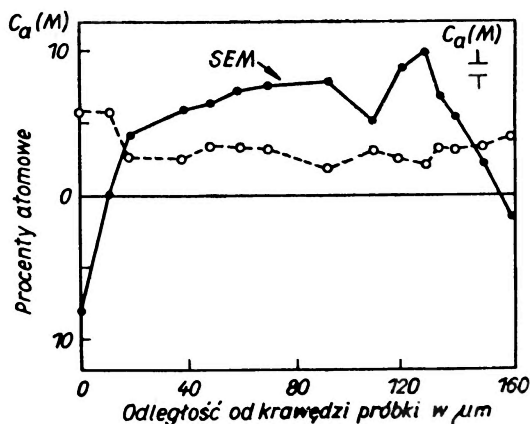
Rys. 30. Obraz struktury warstwy powierzchniowej detektora podczerwieni, otrzymany przy pomocy mikroskopu skaningowego (sygnał siły elektromotorycznej). Widoczna gęsta sieć defektów (Zahorowski, Warmiński)



Rys. 31. Rozkład koncentracji Hg, Te i Cd w poprzek warstwy odwzorowanej na rys. 30 (Zahorowski, Warmiński)

koncentracji mierzony w innym miejscu jest podobny, ale na wyższym poziomie niż poprzednio (rys. 32). W pierwszym przypadku sygnał od siły elektromotorycznej (ciągła linia), wzbudzonej elektronami padającej wiązki, jest bardzo silny i wskazuje na to, że właśnie odpowiednia obecność nadwyżki telluru stwarza

możliwość uzyskania wysokiego sygnału. W drugim przypadku tak silny efekt nie występuje, ale również widoczna jest zbieżność między wzrostem siły elektromotorycznej a wzrostem koncentracji telluru. Tak więc mikroskop skaningowy w połączeniu z mikrosondą pozwala w zasadzie na badania określonych korelacji między własnościami elektronowymi odpowiednio formowanych warstw a ich realną strukturą.



Rys. 32. Fluktuacje zmian koncentracji atomowych składników metalicznych mierzone w poprzek warstwy, odwzorowanej na rys. 30 (Zahorowski, Warmiński)

Pozwolę sobie na koniec przytoczyć jeszcze jeden przykład z pracy A. Mi-kułko [18]. Stosując mikroskop skaningowy obserwował on przełomy warstw powierzchniowych próbek HgTe w różnych temperaturach wygrzewania. Okazało się, że np. przy temperaturze ok.  $400^\circ\text{C}$  na powierzchni tworzy się tzw. struktura „kanalikowa”. Struktura ta jest bardzo uboga w rtęć, co wskazuje, że na skutek wygrzewania część tego pierwiastka opuszcza kryształ pozostawiając na jego powierzchni określonej grubości warstwę o strukturze zaburzonej, bogatą w tellur.

Zagadnienie powstawania wydzieleni jednego ze składników w procesie krystalizacji i wygrzewania tych związków nie jest jeszcze w pełni wyjaśnione. Pewnych sugestii, zresztą nie sprawdzonych w pełni, dostarcza tu praca Rodota i in. na temat warunków tworzenia się i przemian wakansów po atomach rtęci w HgTe i w układzie HgTe–CdTe [11], prace Chabarowa i Chabarowej [17] dotyczące tworzenia się kompleksów, oraz rozważania Bailly na temat energii tworzenia się wakansów po atomach metali. Cennych informacji o układach fazowych tych materiałów dostarcza też książka M. Avena i J. S. Premera pt. *Fizyka i chemia związków  $A^{II}B^{VI}$*  [12].

Przedstawione w tym referacie wyniki badań pokazują jak niejednorodna może być budowa kryształów związków rtęci. Poznanie ich realnej struktury oraz warunków, w jakich powstają poszczególne typy defektów, może być z jednej strony bardzo pomocne w opracowaniu odpowiedniej technologii otrzy-

mywania kryształów o wyższym stopniu perfekcji, a z drugiej umożliwia poszukiwanie korelacji między własnościami fizycznymi badanych materiałów i zaburzeniami występującymi w sieci krystalicznej.

#### Literatura

- [1] R. Piotrowski, S. Porowski, Z. Dziuba, J. Ginter, W. Giriat, L. Sosnowski, *Phys. Stat. Sol.* **8**, 135 (1965).
- [2] J. C. Russ, *Elemental X-ray Analysis of Materials*, EXAM (1972).
- [3] J. Auleytner, *IV International Summer School on Defects*, Zakopane, 18-30, June 1973, Proceedings IF PAN, s. 157.
- [4] J. Auleytner, *Act Phys. Pol.* **17**, 111 (1958).
- [5] J. Auleytner, *Acta Phys. Pol.* **A39**, 379 (1971).
- [6] J. Auleytner, *Acta Phys. Pol.* **20**, 371 (1961).
- [7] J. Auleytner, *X-ray Methods in the Study of Defects in Single Crystals*, Pergamon Press, PWN — Polish Scientific Publishers 1966/1967.
- [8] T. Bedyńska, *Acta Phys. Pol.* **19**, 443 (1960).
- [9] E. P. Warekois, M. C. Larine, A. N. Mariano, H. C. Gatos, *J. Appl. Phys.* **33**, 690 (1962).
- [10] C. Becker, A. Luft, D. Schulze, *Microscopie electronique*, Grenoble 1970, Materiały ze Światowego Kongresu Mikroskopii Elektronowej II, s. 317.
- [11] H. Rodot, R. Triboulet, A. Hrubby, *Lattice Defects in Semiconductors*, Ryukiti, R. Hasiguti, University of Tokyo Press, Tokyo 1968, s. 238.
- [12] M. Aven, I. S. Prener, *Physics and Chemistry of II-VI Compounds*, North Holland Publishing Company, Amsterdam 1967.
- [13] E. Mizera, M. Klimkiewicz, *Phys. Stat. Sol.* (w druku).
- [14] J. Auleytner, Z. Liliental, *JEOL News* (w druku).
- [15] T. J. Magee, J. Peng, J. Beam, *Phys. Stat. Sol.* (a) **27**, 557 (1975).
- [16] F. Bailly, *Lattice Defects in Semiconductors*, Ryukiti, R. Hasiguti, University of Tokyo Press, Tokyo 1968, s. 231.
- [17] E. N. Chabarow, W. A. Chabarowa, *Defekty struktury w półprzewodnikach*, Materiały z konferencji na temat defektów w półprzewodnikach, 2-4 październik, Nowosybirsk 1973, s. 178.
- [18] A. Mikulko, *Prace ITE*, **7**, 9 (1974).

*Karolina Leibler*Instytut Fizyki PAN  
Warszawa

## Magnetyczny rezonans jądrowy w związkach półprzewodnikowych

### Nuclear Magnetic Resonance in Semiconducting Compounds

*Abstract:* The paper reviews investigations of nuclear magnetic resonance (NMR) in semiconducting compounds. Possibilities of applying NMR in order to get additional information about properties of semiconducting materials are discussed.

Zjawisko rezonansów magnetycznych zarówno elektronowego rezonansu paramagnetycznego, jak i jądrowego, znalazło szerokie zastosowanie w badaniach różnego rodzaju materiałów. Spektroskopia rezonansowa stała się już podstawową metodą porównywalną ze spektroskopią optyczną, której jest zresztą naturalnym rozszerzeniem.

Rezonans elektronowy okazał się szczególnie przydatny w badaniach stanów domieszkowych w półprzewodnikach, defektów struktury, stanów powierzchniowych itp. Znajdujemy już w literaturze opracowania ogólnego typu monograficznego poświęcone tej tematyce.

Mało było dotąd prób analizy danych jądrowego rezonansu paramagnetycznego w materiałach półprzewodnikowych. Niezbyt liczne są również prace z tej dziedziny, choć metoda magnetycznego rezonansu jądrowego (MRJ) jest ostatnio bardzo szeroko stosowana w badaniach ciał stałych zarówno izolatorów, jak i metali. Ze względu na duże możliwości metody warto, jak się wydaje, spojrzeć na wyniki uzyskane dotąd dla materiałów półprzewodnikowych i zastanowić się nad zakresem stosowalności i dalszymi perspektywami tych badań.

W swoim przeglądzie podam (z konieczności w sposób bardzo zwarty):

1. Podstawy metody MRJ i uzyskiwane przy jej stosowaniu informacje.
2. Wyniki otrzymane dotąd dla:
  - a) krzemu jako podstawowego materiału półprzewodnikowego
  - b) związków grup III-V, IV-VI, II-VI
  - c) pewne dane dla półprzewodników amorficznych.
3. Wnioski związane z perspektywą dalszych badań.

Nie będę rozpatrywać drugiego aspektu zagadnienia, wiążącego się z przydatnością materiałów półprzewodnikowych do analizy pewnych efektów MRJ, co mogło by być interesujące dla fizyków zajmujących się samym zjawiskiem rezonansów magnetycznych.

## 1. Podstawy metody magnetycznego rezonansu jądrowego

### 1. Warunki występowania zjawiska MRJ. Rezonans elementarny

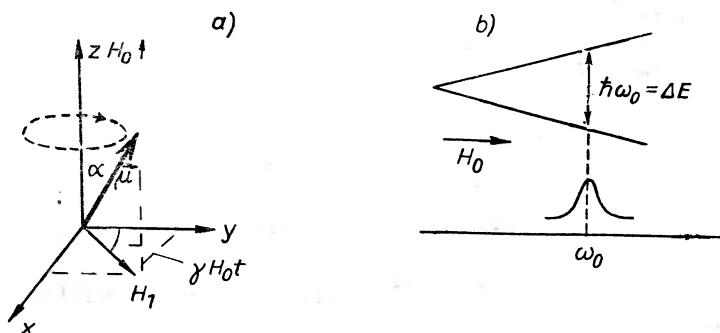
Rezonans magnetyczny jest zjawiskiem obserwowanym w układach zawierających cząstki o stałych momentach magnetycznych. Polega na rezonansowym pochłanianiu fal elektromagnetycznych określonej częstości przez taki układ, umieszczony w zewnętrznym stałym polu magnetycznym  $\vec{H}_0$ . Ponieważ momenty magnetyczne mogą się wiązać zarówno z układem elektronów, jak i jąder atomowych, możemy obserwować zjawiska rezonansu elektronowego i rezonansu jądrowego.

Istotę efektu można objaśnić na podstawie opisu klasycznego. Rozważmy efekt „elementarnego” rezonansu, któremu podlegają dowolne cząstki posiadające różny od zera moment magnetyczny  $\vec{\mu}$  w polu  $\vec{H}_0$ . Zgodnie z klasycznymi regułami obserwuje się w takim układzie precesję momentów magnetycznych z częstością larmorowską  $\omega_0$

$$\omega_0 = \gamma H_0,$$

$\gamma$  — współczynnik giromagnetyczny momentu elektronu lub jądra.

Przyłożmy teraz prostopadle do stałego pola  $\vec{H}_0$  słabe pole  $\vec{H}_1$  obracające się dookoła kierunku  $\vec{H}_0$  z częstością  $\omega$ . Jeśli  $\omega = \omega_0$ , na moment magnetyczny działa dodatkowy moment obrotowy, skierowany tak, że moment magnetyczny dąży do ustawienia się w płaszczyźnie równikowej. Stąd przy  $\omega = \omega_0$  zachodzi szybka zmiana kierunku  $\vec{\mu}$ , a więc zmiana stanu energetycznego układu. Można stosować jako pole  $\vec{H}_1$  składową pola oscylującego fali elektromagnetycznej (rys. 1a).



Rys. 1. Modelowy schemat elementarnego rezonansu magnetycznego: a) ujęcie klasyczne, b) kwantowe

W ujęciu kwantowym następuje rozszczepienie poziomu energetycznego cząstki w polu magnetycznym (rys. 1b). Energia cząstki o momencie  $\vec{\mu} = g\beta M_I$  (gdzie:  $g$  — czynnik Landego cząstki,  $\beta$  — magneton Bohra,  $M_I$  — magnetyczna liczba kwantowa) w polu  $H_0$  wynosi:  $E = -g\beta H_0 M_I$ .

Z reguł wyboru wynika, że absorpcja promieniowania elektromagnetycznego zachodzi gdy:

$$\hbar\omega_0 = \Delta E = E_M - E_{M-1} = g\beta H_0,$$

a więc dla

$$\omega_0 = \frac{g\beta H_0}{\hbar} = \gamma H_0,$$

przy czym  $\gamma$  — współczynnik giromagnetyczny równy jest  $\gamma = \frac{g\beta}{\hbar}$ . Ze względu na duże różnice wielkości magnetonu Bohra elektronowego i jądrowego ( $\beta_e = e\hbar/2mc = 9,3 \cdot 10^{-21}$  erg/G;  $\beta_N = 5 \cdot 10^{-24}$  erg/G), obszar częstości rezonansowych w elektronowym rezonansie magnetycznym jest znacznie wyższy aniżeli w jądrowym, dla tych samych wartości pola stałego. (Przy 3000 G częstości rezonansu elektronowego leżą w zakresie mikrofalowym  $\sim 10$  GHz, rezonansu jądrowego  $\sim 10$  MHz.) Wykresy linii rezonansowych otrzymuje się modulując częstości przykładanego pola zmiennego, lub, jak się to zazwyczaj czyni, modulując stałe pole magnetyczne  $H_0$ . Różne typy układów doświadczalnych omówione są w podstawowych pracach monograficznych (bibliografia).

## 2. Rezonans w układzie cząstek

Obserwacje efektu rezonansu jądrowego prowadzi się naturalnie nie w układach izolowanych jąder, lecz w atomach, molekułach i układach molekularnych — cieczach czy kryształach. Układ poziomów energetycznych, a więc i informujące o nim częstości rezonansowe i odpowiadające im położenia linii widma, zależne są od „sąsiedztwa” jąder, rodzaju cząstek najbliższego i dalszego otoczenia oraz oddziaływania między nimi.

W układach realnych mogą istnieć lub powstawać w wyniku przyłożenia pola magnetycznego tzw. „pola lokalne”, dołączające się do pola zewnętrznego działającego na jądra. Pola te mogą oczywiście wpłynąć na przesunięcia linii rezonansowych lub ich rozszczepienie.

Aby proces absorpcji rezonansowej mógł zachodzić w sposób ciągły, musi następować przekazywanie energii ze wzbudzonego „podukładu” cząstek o momentach magnetycznych do otoczenia. Może też zachodzić wymiana energii między cząstkami o momentach magnetycznych. Wzajemne oddziaływania cząstek układu wpływają na dynamikę procesu, przejawiają się w efektach relaksacyjnych związanych z przekazywaniem energii. Wpływają one na czasy relaksacji i kształt linii rezonansowych.

Dane o układzie uzyskiwane metodą MRJ można więc rozważać w dwu zasadniczych grupach zjawisk:

- a) informacje uzyskiwane z położenia linii i ich struktury
- b) informacje uzyskiwane ze zmiany kształtu i natężenia linii, z pomiarów czasu relaksacji spinowo-sieciowej i spinowo-spinowej.

### 3. Pola efektywne. Położenia linii rezonansowych

W układach rzeczywistych częstość rezonansowa, a więc położenie linii widma, zależy od efektywnego pola działającego w punkcie położenia jądra. Istotny wpływ mają więc pola lokalne, nakładające się na pole zewnętrzne. Mogą to być pola związane:

- z momentami chmur elektronowych otaczających jądro
- momentami elektronów swobodnych (np. w przewodnikach)
- polami sąsiednich jąder.

W najogólniejszej postaci można przedstawić Hamiltonian oddziaływań jako:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{NZ}(H_0) + \mathcal{H}_e(0) + \mathcal{H}_{eZ}(H_0) + \mathcal{H}_{eN} + \mathcal{H}_{NN}$$

$\mathcal{H}_{NZ}(H_0)$  — energia sprzężenia zeemanowskiego jąder w polu  $\vec{H}_0$ ,  $\mathcal{H}_e(0)$  — hamiltonian orbitalnych i spinowych momentów elektronowych w polu zerowym,  $\mathcal{H}_{eZ}(H_0)$  — energia sprzężenia zeemanowskiego elektronów w  $\vec{H}_0$ ,  $\mathcal{H}_{eN}$  — energia oddziaływań spinów jądrowych z orbitalnymi i spinowymi momentami elektronów,  $\mathcal{H}_{NN}$  — energia oddziaływań między spinami jądrowymi.

W substancji dia- i paramagnetycznej średnie pole elektronów w zerowym polu zewnętrznym jest równe zero. Różną od zera wartość posiada jedynie w układach ferro- i ferrimagnetycznych. Pole zewnętrzne  $\vec{H}_0$  polaryzuje układ elektronowy przez  $\mathcal{H}_{eZ}(H_0)$  powoduje powstawanie składnika  $\mathcal{H}_{eN} \neq 0$ , a więc oddziaływań między elektronami i spinami jąder. Są to oddziaływania typu nadsubtelnych i wyróżnić w nich można następujące składniki:

a. Oddziaływania typu kontaktowego:

$$\mathcal{H}_c = \frac{8\pi}{3} \gamma_e \gamma_N \hbar^2 \vec{I} \cdot \vec{s} \cdot \delta(\vec{r}),$$

gdzie  $\gamma_e$ ,  $\gamma_N$  — wsp. giromagnetyczne elektronu i jądra,  $\vec{I}$  — spin jądra,  $\vec{s}$  — spin elektronu odległego o  $\vec{r}$  od jądra,  $\delta(\vec{r})$  — funkcja Diraca.

b. Oddziaływania dipolowe:

$$\mathcal{H}_D = - \frac{\gamma_e \gamma_N \hbar^2}{r^3} \left\{ \vec{I} \cdot \vec{s} - \frac{3(\vec{I} \cdot \vec{r})(\vec{s} \cdot \vec{r})}{r^2} \right\}.$$

c. Oddziaływania z elektronowym momentem orbitalnym  $\vec{l}$ :

$$\mathcal{H}_{orb} = -\gamma_e \gamma_N \hbar^2 \frac{\vec{I} \cdot \vec{l}}{r^3}.$$

Pole efektywne powstające w wyniku oddziaływań nadsubtelnych w para- i diamagnetykach powoduje przesunięcie linii. Sprzężenia spinu jądrowego ze składową orbitalną momentu elektronów powoduje przesunięcie znane jako przesunięcie chemiczne (chemical shift)  $C_s$ . Oddziaływania z elektronowymi momentami spinowymi prowadzą do przesunięć typu Knighta (Knight shift)  $K_s$ .

#### a. Oddziaływania nadsubtelne w izolatorach. Przesunięcie chemiczne

W układach molekularnych i kryształach jonowych izolatorów napotykamy zazwyczaj przesunięcia linii rezonansowych typu przesunięć chemicznych  $C_s$ . W wyniku działania pola magnetycznego indukowane jest tu pole dodatkowe, proporcjonalne do pola przyłożonego. Pole efektywne działające na jądro

$$H_{\text{ef}} = H_0 + \Delta H = H_0 - \sigma H_0$$

częstość rezonansowa:  $\omega = \gamma_N H_{\text{ef}}$ ,  $\sigma$  — tensor oddziaływań bezwymiarowy, znany jako współczynnik przesunięcia chemicznego. Znak minus wiąże się z ekranującym działaniem pola chmury elektronowej, często stosuje się umownie współczynnik  $\delta = 1 - \sigma$  dodatni. Współczynnik przesunięcia chemicznego wyznaczany jest w stosunku do określonych wzorców, nie znamy bowiem częstości rezonansowej układu izolowanych jąder (np. dla protonów przyjmuje się jako układ wzorcowy tetrametylosilan TMS —  $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$  o dużej stałej ekranowania, tak że linie innych związków leżą w polach wyższych).

Wartość współczynnika przesunięcia chemicznego podaje się często jako stosunek  $\Delta H/H_0$  lub  $\Delta\gamma_N/\gamma_N$ , jednostką spotykaną jest ppm (parts per milion)

$$\delta = 10^6 \frac{\Delta H}{H_0} = 10^6 \frac{\sigma_\omega - \sigma_x}{1 - \sigma_\omega} \text{ ppm.}$$

Rząd wielkości  $\delta$  dla protonów jest rzędu  $10^{-5}$ , fluoru  $6 \cdot 10^{-4}$  (tj. 10 i 600 ppm).

Dla układu atomów o sferycznej symetrii można zastosować wyrażenie na wartość współczynnika przesunięcia  $\delta$  podane przez Lamba [1]:

$$\delta_a = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int_0^\infty r \rho(r) dr,$$

gdzie  $\rho(r)$  — gęstość elektronów w odległości  $r$  od jądra.  $\delta_a$  — określana zazwyczaj jako diamagnetyczna składowa przesunięcia chemicznego, wyznaczona została dla różnych atomów przez Dickinsona [2].

W molekułach rozkład elektronowy nie jest sferycznie symetryczny — moment diamagnetyczny jest zazwyczaj mniejszy niż w atomie w wyniku paramagnetycznego ekranowania. Przesunięcie chemiczne silnie zależy od konfiguracji elektronowej, wpływają nań wiązania chemiczne.

Analizę teoretyczną przesunięć chemicznych w układach molekularnych podał Ramsey [3], rozwinęli ją Soika, Slichter [4], Jameson, Gutowsky [5], O'Reilly [6] i in.



W ogólnej teorii ekranowania chemicznego rozważa się 3 składowe:  $\delta = \delta_a + \delta_p + \delta_n$ , gdzie  $\delta_a$  — czynnik typu diamagnetycznego, wytwarzany przez elektrony obserwowanego atomu, analogiczny do czynnika Lamba, słabo zależny od wiązań,  $\delta_p$  — składowa paramagnetyczna wytwarzana przez układ elektronów obserwowanego atomu modyfikowany przez oddziaływania z sąsiadami,  $\delta_n$  — korekcja wynikająca z oddziaływań elektronów atomów sąsiednich, przeważnie zanedbywalna w porównaniu z  $\delta_p$ .

Najbardziej istotna w układach półprzewodnikowych jest składowa paramagnetyczna przesunięcia chemicznego. Wyznaczenie teoretyczne tej składowej dla różnych układów jest utrudnione, ponieważ wymaga znajomości energii i funkcji falowych, nie tylko stanu podstawowego, lecz i wszystkich elektronowych stanów wzbudzonych. Pewne uproszczenie otrzymuje się zastępując energie elektronów wzbudzonych przez średnią wartość  $\Delta$ .

Ogólny wzór Ramseya można przedstawić w postaci:

$$\delta = \frac{e^2}{2mc^2} \left\{ \left\langle \psi_0 \left| \sum_k \frac{r_k^2 \mathbf{1} - \vec{r}_k \vec{r}_k}{r_k^3} \right| \psi_0 \right\rangle - \left[ \sum_m \frac{1}{E_0 - E_M} (\langle \psi_0 | \sum_k \vec{l}_k | \psi_m \rangle \langle \psi_M | \sum_k \vec{l}_k | \psi_0 \rangle) \right] + cc \right\},$$

gdzie  $\vec{r}_k$  — położenie  $k$ -tego elektronu o momencie orbitalnym  $\vec{l}_k$ ,  $\psi_0$ ,  $\psi_m$  — funkcje falowe opisujące stan podstawowy i wzbudzony elektronów,  $E_0$ ,  $E_m$  — odpowiednie energie,  $\mathbf{1}$  — macierz jednostkowa.

Przyjmując średnią wartość energii  $\Delta$ , mamy

$$\delta_p = \frac{e^2}{\Delta mc^2} \left\langle \psi_0 \left| \sum_{kk'} \frac{\vec{l}_k \vec{l}_{k'}}{r^3} \right| \psi_0 \right\rangle.$$

Ogólnie stosowany wzór Ramseya daje w wielu przypadkach prawidłową ocenę efektu (np. dla związków fluorowych).

Przesunięcia chemiczne w kryształach były trudne do obserwacji ze względu na poszerzenia linii, dopiero rozwój techniki pomiarowej w ostatnich latach przyniósł tu istotny postęp.

#### b. Oddziaływania nadsubtelne spinów elektronowych. Przesunięcie Knighta ( $K_s$ )

Oddziaływania nadsubtelne jąder z momentami spinowymi układu elektronów mogą powodować efekt powstawania pól lokalnych w położeniu jądra i przesunięcie znane jako Knighta [7].

Zasadniczy wpływ mają tu oddziaływania typu kontaktowego elektronów typu  $s$ . Polaryzacja tych elektronów w przewodnikach, w polu  $\vec{H}_0$ , powoduje powstawanie efektu zaobserwowanego w 1949 r. [7].

Przesunięcie  $K_s^{(s)}$  dane jest przez

$$K_s^{(s)} = \frac{8\pi}{3} \langle |\psi_k(0)|^2 \rangle_F \chi_e^{(s)},$$

gdzie  $\chi_e^{(s)}$  — przenikalność na atom elektronów  $s$ , zaś  $\langle |\psi_k(0)|^2 \rangle_F$  — gęstość prawdopodobieństwa elektronów wektora falowego  $\vec{k}$ , uśredniona po stanach na poziomie Fermiego. Można wyrazić  $K_s$  jako  $K_s^{(s)} = \beta_N^{-1} H_{hf}^{(s)} \chi_e^{(s)}$ , gdzie  $H_{hf}^{(s)}$  określa pole nadsubtelne elektronów  $s$ ,  $\beta_N$  — magneton Bohra.

Przenikalność  $\chi_e^{(s)}$  jest trudna do bezpośredniego wyznaczenia, ze względu na małą wartość paramagnetyzmu gazu elektronowego. Ciekawą metodę wskazali tu Schumacher i wsp. [8], którzy posłużyli się pomiarami elektronowego i jądrowego rezonansu magnetycznego przy tej samej częstotliwości i wyznaczyli stosunek przenikalności elektronowej do jądrowej ze stosunku powierzchni podcałkowych krzywych absorpcji rezonansowej  $\frac{\chi_e^{(s)}}{\chi_N^{(s)}} = \frac{\gamma_e \cdot A_e}{\gamma_N \cdot A_N}$ .

Kontaktowe oddziaływania prowadzą również do efektów relaksacyjnych spinowo-sieciowych w wyniku sprzężenia momentów jądrowych z fluktuującą składową pola  $H_{ef}$ . Analiza zjawisk relaksacyjnych daje bardzo przydatny związek między współczynnikiem przesunięcia, czasem relaksacji spin-sieć  $T_1$  i temperaturą  $T$ , znany jako związek Korringa [9]

$$[K_s^{(s)}]^2 (T_1 \cdot T) = \frac{\hbar}{4\pi k_B} \left( \frac{\gamma_e}{\gamma_N} \right)^2 = S$$

$S$  — stała Korringa.

Efekt przesunięcia typu Knighta można obserwować również w przypadku elektronów różnych od  $s$ , w wyniku efektu polaryzacji powłok elektronowych. Dla elektronów typu  $d$  (np. w pierwiastkach przejściowych) może zachodzić sprzężenie ze spinami jądra przez wymienne oddziaływania za pośrednictwem wewnętrznych powłok  $s$  atomu. Prowadzi to do dodatkowego składnika we współczynniku  $K_s$ .

$$K_s^{(d)} = \beta_N^{-1} H_{hf}^{(d)} \chi_d,$$

gdzie  $H_{hf}^{(d)}$  — odpowiednie pole nadsubtelnych oddziaływań  $d$ -elektronów. Analogicznie poprawka zachodzi i w relacji Korringa:

$$K_d^2 (T_1 \cdot T)_d = \varrho \cdot S,$$

gdzie  $\varrho$  — współczynnik uwzględniający degenerację orbitalną  $d$  elektronów.

Wyrażenie podane na przesunięcie Knighta jest ścisłe dla przypadku izotropowego. Ogólnie na efekt wpływać mogą dipolowe sprzężenia nadsubtelne (zanikają one dla elektronów  $s$  i dla spinów węzłowych przy kubicznej symetrii pola). Sprzężenia dipolowe prowadzą do anizotropii współczynnika przesunięcia Knighta dla niekubicznych kryształów [10].

### c. Wtórne efekty spinowe. Sprzężenia między spinami jądrowymi

W substancjach diamagnetycznych, mimo zerowania się całkowitego spinu elektronowego, mogą zachodzić efekty drugiego rzędu wiążące się z istnieniem oddziaływań spinów jądrowych tzw. pośrednich. Nazwa wiąże się z mechanizmem

efektu, polegającym na indukowaniu przez spin jądrowy momentu chmury elektronowej, który z kolei indukuje moment dodatkowy na drugim jądrze.

Ogólnie sprzężenie to nie jest izotropowe. Prowadzi ono do powstawania nadsubtelnej struktury linii.

#### d. Oddziaływania kwadrupolowe

Rozważając oddziaływania typu magnetycznego w rezonansie jądrowym pomijamy efekty wywołane polami elektrycznymi. Wchodzą one w grę w przypadku, gdy spin jądrowy  $I > 1/2$  i jądro posiada moment kwadrupolowy.

Efekty te powodują rozszczepienie linii i zmiany jej kształtu. W kryształach kubicznych o wysokiej symetrii wpływ oddziaływań kwadrupolowych nie jest znaczny. W otoczeniu niekubicznym należy je uwzględniać w interpretacji widm. Stanowią zresztą dodatkowe źródło informacji o dynamice sieci.

Oddziaływania kwadrupolowe spotykamy w badaniach JRM składników związków półprzewodnikowych grupy III-V.

#### 4. Efekty relaksacyjne. Kształt krzywej rezonansowej

Rozważając dotąd zjawisko rezonansu magnetycznego nie braliśmy pod uwagę efektów dynamicznych. Proces pochłaniania kwantów promieniowania elektromagnetycznego wywołuje oczywiście przejścia cząstek do stanów wzbudzonych i aby proces taki mógł zachodzić w sposób ciągły, konieczny jest powrót układu do stanu równowagi. Oddziaływania dynamiczne przy zjawisku MRJ wiążą się więc z wymianą energii od układu spinów do sieci, lub między podukładami spinowymi. Oczywiście w obu typach oddziaływań wchodzi w grę czynnik czasowy i charakterystykę przebiegu procesów dynamicznych oddają czasy relaksacji spin-sieć  $T_1$  oraz spin-spin  $T_2$ . Oddziaływania relaksacyjne wpływają na kształt krzywych rezonansu. Zarówno więc pomiary bezpośrednie czasów relaksacji, jak i analiza kształtu krzywych rezonansowych stanowi dalsze źródło informacji o układzie i oddziaływaniach w tym układzie.

a. Natężenie linii rezonansowej. Absorpcję fal elektromagnetycznych opisuje się stosując zespoloną przenikalność magnetyczną  $\chi = \chi' - i\chi''$ . Natężenie linii rezonansowej:

$$A = \int_0^{\infty} \chi''(\omega) d\omega.$$

Wielkość powierzchni pod krzywą absorpcji jest miarą liczby absorbowanych kwantów energii. Na ogół jednak trudno na podstawie natężenia linii czy ich porównania wnioskować ściśle o parametrach układu, zbyt duży może być tu wpływ stałych aparaturowych. Jednak zmiany natężenia w czasie mogą dostarczyć informacji o czasie relaksacji (np. przy stosowaniu metody impulsowej nasycania linii i obserwacji jej zaniku).

b. Relaksacja podłużna i poprzeczna. Teoria Blocha. Fenomenologiczna teoria Blocha opisuje dynamiczne własności magnetycznego układu spinowego na podstawie analizy zmian momentu magnetycznego i przejścia układu do stanu równowagi.

Można opisać zmiany w czasie wektora magnetyzacji  $\vec{M}$  równaniem:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_1[\vec{M} \times \vec{H}] + i\frac{\vec{M}_x}{T_2} + j\frac{\vec{M}_y}{T_2} + k\frac{\vec{M}_z - M_0}{T_1}$$

$H_x = H_1 \cos \omega t$ ,  $H_y = -H_1 \sin \omega t$ ,  $H_z = H_0$ ,  $T_1$  — czas relaksacji podłużnej,  $T_2$  — czas relaksacji poprzecznej.

Rozwiązując równanie Blocha otrzymuje się składowe  $M$  i  $M_x$ ,  $M_y$ ,  $M_z$  i składowe zespolonej przenikalności magnetycznej:

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma_1^2 H_1^2 T_1 T_2},$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma_1^2 H_1^2 T_1 T_2}.$$

Krzywa  $\chi''$  w funkcji  $\omega$  daje absorpcję rezonansową,  $\chi'$  — dyspersję. Czasy relaksacji podłużnej i poprzecznej odpowiadają relaksacji spin-sieć i spin-spin. Można je wyznaczyć na podstawie analizy kształtu linii absorpcji.

Nie omawiając bardziej szczegółowo zagadnień związanych z badaniem kształtu linii, zwróćmy jeszcze uwagę na problem mechanizmów procesów relaksacyjnych. Ogólnie przyjmuje się na podstawie prac Bloembergena, Purcella i Pounda [11] wymianę energii między układem spinów i siecią, przez oddziaływania z fluktuującymi polami lokalnymi, zmieniającymi się w wyniku ruchów brownowskich, drgań sprężystych itp. Same jednak drgania sieci nie wystarczają zawsze do wyjaśnienia obserwowanych efektów i wprowadza się jeszcze mechanizmy relaksacyjne związane z pośrednictwem centrów domieszkowych paramagnetycznych, oddziaływających ze spinami jądrowymi.

Sprzężenia spinowo-spinowe przejawiają się w oddziaływaniach typu wymiennego.

## 2. MRJ w półprzewodnikach

Półprzewodniki stanowią dla badań rezonansowych dość skomplikowany materiał. Istotne jest tu chyba równoczesne występowanie różnych efektów: przesunięć linii zarówno typu chemicznego, charakterystycznego dla kryształów jonowych, jak i Knighta — właściwego metalom oraz wpływ różnych mechanizmów efektów relaksacyjnych.

Dodatkowe komplikacje wynikają z wpływu typu i koncentracji nośników, defektów kryształu, zmian lokalnej symetrii itp. Wyróżnienie jednak i analiza poszczególnych efektów może stanowić cenne źródło informacji komplemen-

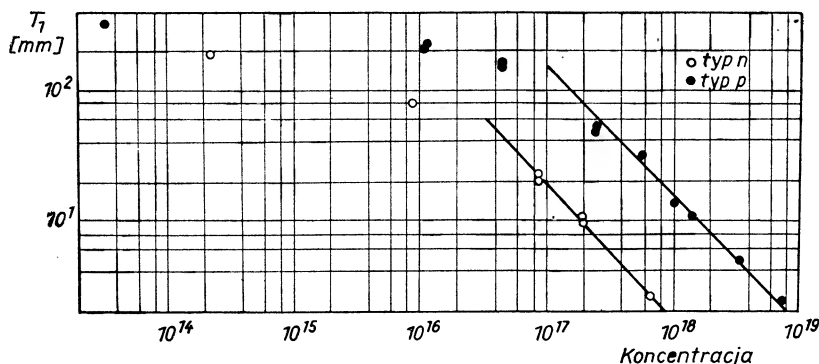
tarnych do badań transportowych czy optycznych, w niektórych przypadkach, jak się wydaje, bardziej bezpośrednich.

Warto zaznaczyć, że wszystkie pierwiastki wchodzące w skład związków półprzewodnikowych mają jakiś izotop charakteryzujący się różnym od zera momentem jądrowym.

## 1. Wyniki badań MRJ w krzemie

Mimo że zasadniczym rozważanym tu tematem jest rezonans jądrowy w związkach półprzewodnikowych, jednak, jak zwykle w fizyce półprzewodników bywa, warto zacząć i tym razem od krzemu, dla którego dane bywają najpełniejsze i najbardziej „reprezentatywne”.

Początki pomiarów JMR w krzemie sięgają lat pięćdziesiątych, lecz wiążą się w tym okresie raczej z pomiarami momentów jądrowych pierwiastków i analizą widma MRJ w zależności od liczby atomowej. Badania rozwinięte w latach sześćdziesiątych kryształów Si, prowadzone już z punktu widzenia własności półprzewodnikowych, objęły szczególnie wpływ rodzaju i koncentracji nośników na widmo rezonansu jądrowego, analizę procesów relaksacyjnych i obserwowanych w niektórych przypadkach przesunięć Knighta.

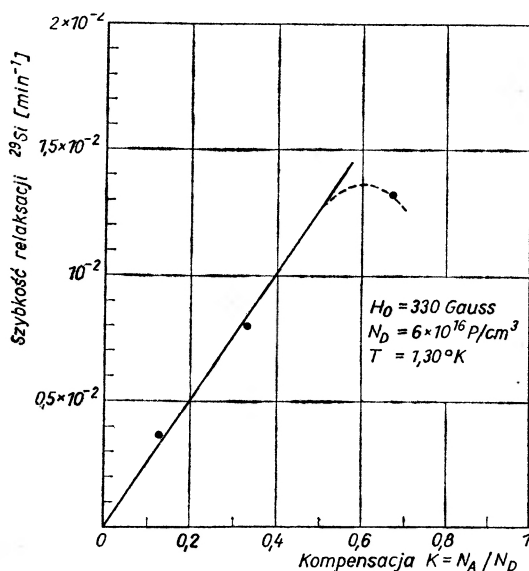


Rys. 2. Czas relaksacji spin-sieć  $T_1$  w funkcji koncentracji nośników w Si wg [12]

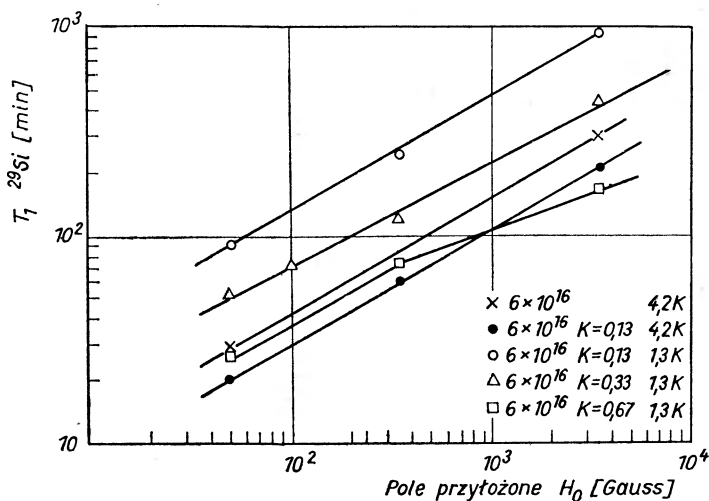
Za podstawową można tu uznać pracę Shulmana i wsp. [12] analizującą zmiany czasów relaksacji  $T_1$  spinowo-sieciowej w zależności od koncentracji i typu nośników (rys. 2). Widać silne zmniejszenie się czasu relaksacji ze wzrostem koncentracji nośników w obszarze dużych koncentracji ( $T_1$  jest proporcjonalny do  $1/n$ ), dla mniejszych krzywa zbliża się asymptotycznie do pewnej wartości dla materiałów czystych. Stwierdzono, że oddziaływania nośników typu  $p$  są mniejsze aniżeli typu  $n$ .

Dalsze prace pochodzą z grupy francuskiej Jerome'a i wsp. [13, 14]. Analizują oni bardziej szczegółowo mechanizmy oddziaływań spinowych. Szczególnie interesująca jest wskazana tu możliwość uzyskania danych o kompensacji nośników. Nie wchodząc w szczegóły rozważań teoretycznych, podanych przez

Millera i Abrugamsa [15], stosowanych przez autorów do interpretacji wyników, podamy przykładowe dane doświadczalne. Badany był krzem domieszkowany fosforem, kompensowany częściowo borem. Zmiany czasu relaksacji w funkcji kompensacji podane są na rys. 3 i w zależności od pola przykładanego (rys. 4).



Rys. 3. Zależność szybkości relaksacji od kompensacji dla Si [13]

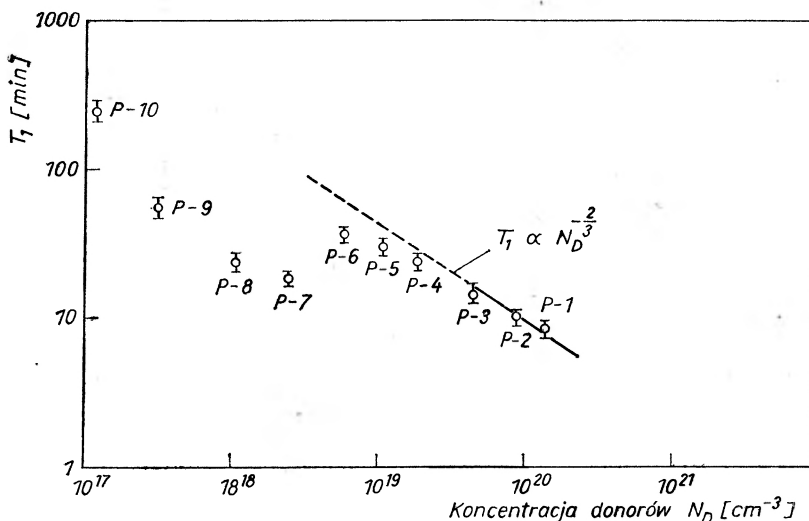


Rys. 4. Zmiany czasu relaksacji w funkcji pola  $H_0$  w krzemie domieszkowanym fosforem dla różnej kompensacji borem [13]

Aby wyjaśnić mechanizm zjawisk, autorzy zakładają istnienie centrów relaksujących tworzonych przez pary dwu atomów fosforu, z których jeden jest zjonizowany przez sąsiedztwo akceptora. Przy wzbudzeniach termicznych mogą zachodzić przeskokki elektronowe z jednego położenia pary do drugiego

przez mechanizmy typu hoppingowego, następujące przez tunelowanie elektronu z neutralnego donoru do zjonizowanego sąsiada. Powodują one modulację pola w położeniu jądra. Teoria Millera, Abragamsa pozwala na wyznaczenie prawdopodobieństwa przejść spinowych jąder przy tego typu rozchodzących się fluktuacjach pola.

Zmiany eksponencjalne czasów hoppingu ze średnią odległością donorów, wyjaśniają silną zależność czasów relaksacji  $T_1$  od koncentracji donorów, obserwowaną w całym obszarze, w którym mechanizm przewodnictwa niskotemperaturowego wskazuje na istnienie hoppingu. Można również wyjaśnić dyfuzję pól lokalnych efekt zależności  $T_1$  od natężenia pola.



Rys. 5. Czas relaksacji dla próbek krzemu o różnej koncentracji donorów [16]

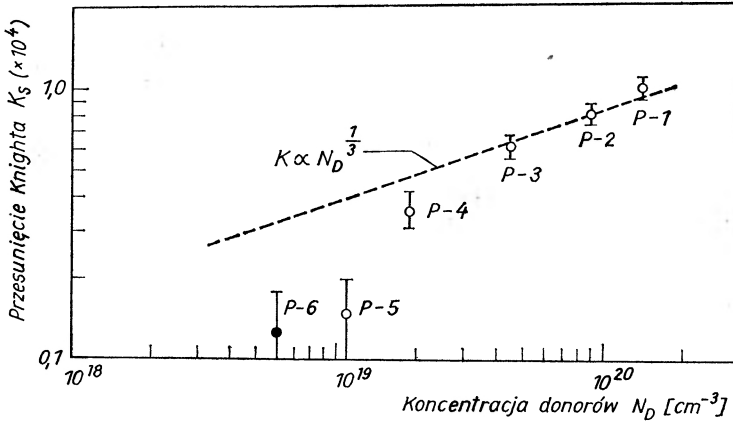
Zależności efektów relaksacyjnych od koncentracji donorów wykazały interesujące efekty związane z przejściami od stanu typu niemetalicznego do metalicznego [16]. Odpowiada to przejściom do stanów, w których nie można zaniedbywać „overlapu” funkcji falowych domieszek donorowych i ich przekrywania z pasmem przewodnictwa. Przejście między tymi dwoma typami materiału przyjmuje się wg kryterium Motta:  $N^{1/3}a_H \approx 0,2$  ( $N$  — koncentracja donorów,  $a_H$  — promień Bohra atomu domieszki).

Dla krzemu domieszkowanego fosforem zmiana charakteru przewodnictwa odbija się w zależności czasu relaksacji od koncentracji donorów (rys. 5). Zgodna jest ona dla dużych koncentracji z przewidywaną teoretycznie  $T_1 \propto N^{-2/3}$ .

Charakterystyczne jest, że przy dużych koncentracjach, a więc zdelokalizowanych elektronach obserwować można w krzemie typowo „metaliczne” przesunięcie typu Knighta  $K_s$ . Wartość przesunięcia (rys. 6)  $K_s \propto N^{1/3}$  odpowiada przewidywanej dla najwyższych tylko koncentracji donorów. Zgodnie z relacją

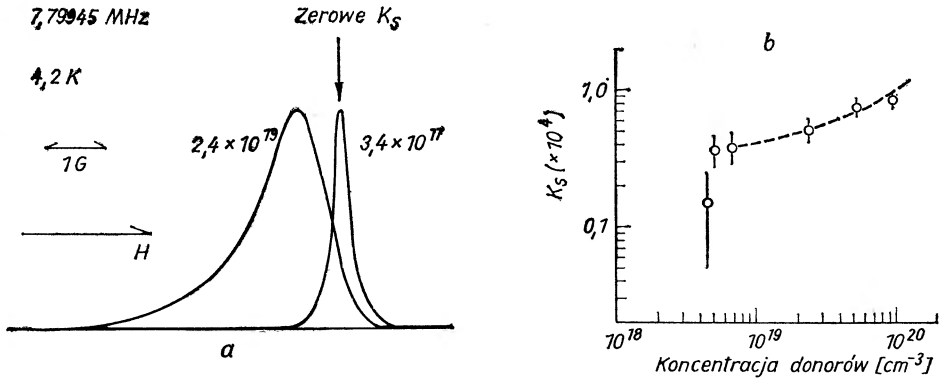
Korringa obserwuje się też w tym zakresie proporcjonalną zależność czasu relaksacji od odwrotności temperatury:  $T_1 \propto 1/T$ .

Stwierdzono efekty poszerzenia linii, spowodowane lokalnymi różnicami koncentracji jąder fosforu.



Rys. 6. Przesunięcie Knighta w funkcji koncentracji donorów P w Si [16]

Ciekawe, że przez szereg lat nie znajduje się w literaturze dalszego istotnego rozszerzenia tych prac. Notatka S. W. Sasaki i wsp. [17] z 1973 r. również raczej weryfikuje i uzupełnia wyniki badań wpływu silnego domieszkowania



Rys. 7. a) Kształt linii MRJ  $^{29}\text{Si}$  w czystym i silnie domieszkowanym krzemie [17], b) przesunięcie Knighta w zależności od koncentracji donorów (linia przerywana jest wyznaczona teoretycznie)

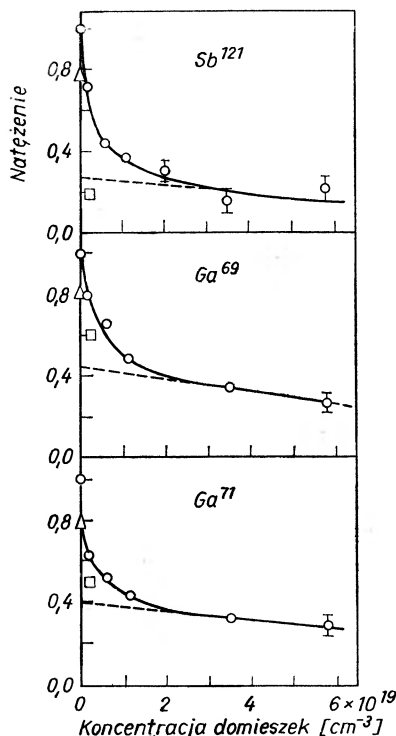
krzemu na MRJ. Uzyskane dane ilustruje rys. 7. Sprawdzone została zależność przesunięcia Knighta od koncentracji donorów i stąd obliczono stałe atomowej przenikalności magnetycznej (zgodność z wynikami Kamimury i Kamelisa) i amplitudę gęstości prawdopodobieństwa elektronów przewodnictwa w poło-



zeniu jądra. Gwałtowny spadek  $K_s$ , odpowiadający przejściu do fazy nie-metalicznej, odpowiada koncentracjom  $N = 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a więc niższym niż sygnalizowane uprzednio.

## 2. Badania MRJ w związkach półprzewodnikowych grupy III-V

Stosunkowo dużo znajdujemy w literaturze prac poświęconych efektom MRJ w materiałach grupy III-V. Pozostaje to oczywiście w związku z rozwojem zarówno teorii, jak i zastosowań praktycznych tych materiałów i poszukiwaniem nowych metod ich badań w celu uzyskania pełniejszych informacji.



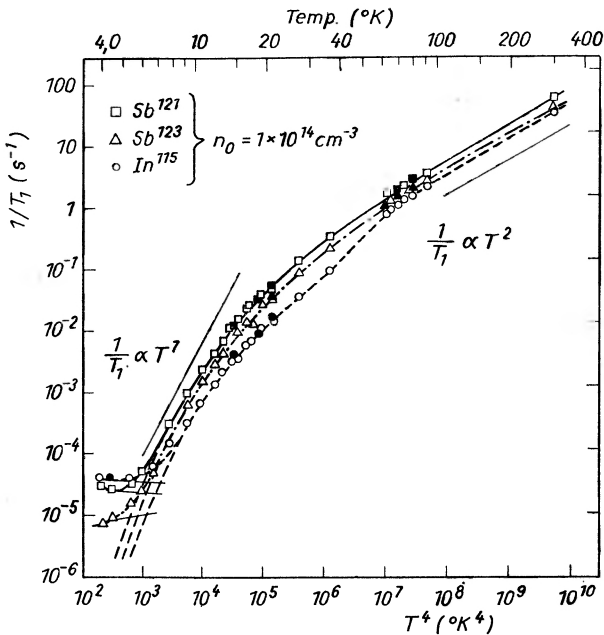
Rys. 8. Zależność natężenia linii od koncentracji domieszek w GaSb [22]

Pierwiastki wchodzące w skład związków III-V mają izotopy o różnym od zera momencie jądrowym, nadają się więc do badań MRJ, przy czym prawie wszystkie mają  $I > 1/2$ , tj. moment kwadrupolowy jądra i mogą zachodzić w układach dodatkowe oddziaływania typu elektrycznego. Ze względu jednak na wysoką symetrię kryształów gradienty pola krystalicznego w punktach węzłowych winny być zerowe i w czystych kryształach wpływ oddziaływań kwadrupolowych na kształt linii jest znikomy.

Analiza oddziaływań relaksacyjnych i kształtu linii wydawała się interesująca i badania były tu prowadzone już od 1955 r. (Shulman i wsp. [18, 19]). Obserwowano poszerzenie linii w związkach antymonu i arsenu, nie dające się wyjaśnić czystymi oddziaływaniami typu dipol-dipol Van Vlecka. Przypisano

je pośredniemu sprzężeniu wymiennemu między spinami jądrowymi (I.3.c). Współczynnik sprzężenia wymiennego zależy od gęstości prawdopodobieństwa w położeniach jąder funkcji falowych elektronów i dziur i ich mas efektywnych. Porównanie wyników doświadczalnych z rozważaniami teoretycznymi Ramseya i wsp. [20] dały dobrą zgodność.

Wpływ domieszek przejawia się w kryształach III-V bardzo silnie nie tylko na skutek zmiany oddziaływań relaksacyjnych, lecz również w wyniku powstających oddziaływań kwadrupolowych związanych z zakłóceniami symetrii pola

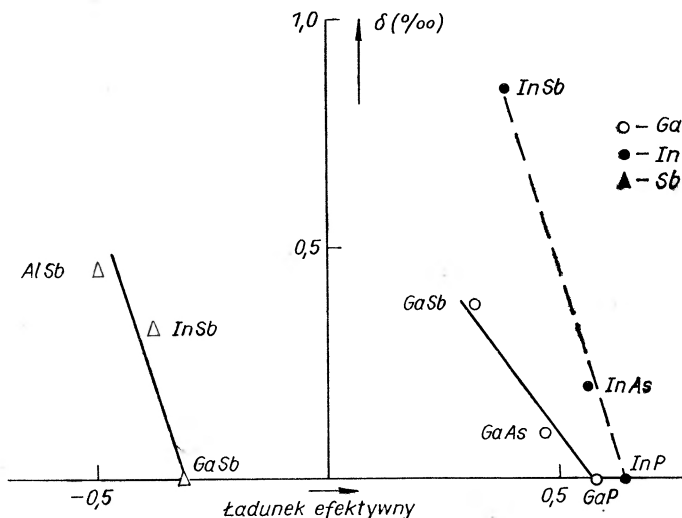


Rys. 9. Zależność czasu relaksacji od temperatury w InSb [24]

kryształicznego. Zmienia się przy tym zarówno czas relaksacji jak i natężenia i szerokość linii rezonansowej. [21, 22]. Na rys. 8 podane są zmiany natężenia linii GaSb w funkcji koncentracji domieszki. Zmiany spowodowane powstawaniem gradientów wywołanych przez zjonizowane domieszki, powodują gwałtowny spadek natężenia linii (1 odcinek krzywych). Dalszy wzrost gradientów pola spowodowany jest pewnymi efektami polaryzacyjnymi. Szerokości i natężenia linii zależą w tym przypadku od stałej dielektrycznej i momentu kwadrupolowego (2 część krzywych). Badania wskazują, że domieszki naładowane działają silniej niż neutralne. Uzyskiwany efekt jest miernikiem średniej wartości występujących w kryształach gradientów pola, udało się jednak przez stosowanie badań ciśnieniowych MRJ [23] wyróżnić ich poszczególne składowe.

Wpływ oddziaływań kwadrupolowych w kryształach domieszkowanych uwidacznia się szczególnie silnie w zmianach temperaturowych czasów relaksacji. Przebiegi doświadczalne zależności  $T_1$  od  $T$  dla InSb uzyskane przez Bridgesa i wsp. [24] podane są na rys. 9. Zgodnie z teoretycznymi rozważa-

niami Miehera [25] przewiduje się różnicę zależności przebiegu  $T_1$  w funkcji  $T$  w dwu obszarach: w temperaturach wyższych dla  $T > 0,5 \theta$  ( $\theta$  — temperatura Debye'a) winno być  $1/T_1 \propto T^2$ , w temperaturach niższych  $1/T_1 \propto T^7$ . Jak widać, doświadczenia dają dobrą zgodność w zakresie wyższych temperatur, w niższych obserwuje się  $1/T_1 \propto T^{9,5}$ . Uzasadnia się to, przyjmując zamiast przybliżenia Debye'a doświadczalne widmo fononowe dla poprzecznych fononów akustycznych. Odchylenia obserwowane dla różnych jąder mogą wynikać z wpływu fononów optycznych. Tak więc można w przypadku istnienia oddziaływań kwadrupolowych wykorzystać efekty badań MRJ do analizy efektów związanych z widmami fononowymi.



Rys. 10. Przesunięcia chemiczne dla związków grupy III-V [26]

Bardzo charakterystyczne są dla widm JRM w związkach III-V efekty przesunięcia linii rezonansowych zarówno typu chemicznego, jak i Knighta.

Przesunięcia chemiczne w związkach III-V, rzędu wielkości  $\delta = \Delta H/H = 10^{-8}$  do  $10^{-4}$ , spowodowane są przez pola lokalne elektronów wiązań, ekranujących pole zewnętrzne. Pierwsze doświadczalne wyniki podane zostały przez Lütgemeiera [26] w 1964 r. i Bogdanowa i wsp. w 1968 [23]. Obliczenia teoretyczne podał Huebner w 1971 [27]. Zebrane wyniki doświadczalne podane są na rys. 10. Obserwujemy tu tworzące się grupy „trójkowe” o liniowej zależności współczynnika  $C_s$  od własności charakteryzującej oddziaływania anionu i kationu, w tym przypadku od efektywnego ładunku określonego wg Picusa, Bursteina i in. [28, 29] z pomiarów optycznych. Podobnego typu grupowanie się materiałów obserwowano dla innych efektów w związkach półprzewodnikowych np. w EPR [30]. W MRJ ekranowanie jądra jest tym większe, im mniejszy jest efektywny ładunek określonego atomu i tym większe, im większa jest koncentracja elektronów walencyjnych.

Wyniki doświadczalne interpretowane są na podstawie ogólnej teorii ekranowania jądrowego Ramseya [3] (I.3.a). Huebner wyznaczył na tej podstawie część diamagnetyczną i paramagnetyczną stałej przesunięcia  $C_s$  dla Ga i In, uwzględniając ekranowanie elektronów walencyjnych przy aproksymacji średniej energii wzbudzenia  $\Delta$ . Istotnym efektem wymagającym jednak wyjaśnienia był fakt, że w związkach Ga np.  $\sigma$  wzrasta ze wzrostem kowalencyjności, podczas gdy np. dla Rb<sup>87</sup> maleje (tabela 1).

Przesunięcia chemiczne  $C_s$ 

Tabela 1

Jądra badane	Grupa materiałów	$\sigma \times 10^4$	$\sigma \times 10^4$	$\sigma \times 10^4$ (Teoria Huebnera)
Ga <sup>71</sup>	GaP	-3,0 wg [26]	-3,8 wg [27]	-5,2
	GaAs	-2,0	-2,7	-1,8
	GaSb	+0,8	0	-4,1
In <sup>115</sup>	InP	-8,0	-7,1	-5,2
	InAs	-6,0	-5,9	-4,4
	InSb	+0,5	0	0
Rb <sup>87</sup>	RbF	-0,6	$\sigma$ maleje	
	RbCl	-0,89		
	RbBr	-1,29		
	RbI	-1,49		
Cd	CdS	-7,5	$\sigma$ wzrasta	
	CdSe	-6,2		
	CdTe	-3,7		

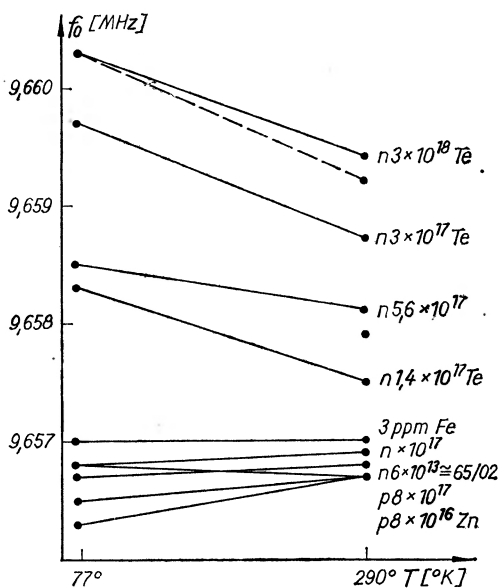
Konieczne okazało się dla wyjaśnienia tych efektów uwzględnienie wpływu oddziaływań typu  $d$  kationu. Jak wykazuje Huebner, przesunięcie to dane jest przez:

$$\sigma_p^{(d)} = -\frac{16 \beta_N}{3} \frac{1}{a_H^2} \frac{1}{\Delta E} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle_d n_d w_{\text{rel}},$$

gdzie:  $a_H$  — promień Bohra,  $\Delta E$  — rozszczepienie między powłoką  $d$  kationu i dnem pasma przewodnictwa,  $\langle 1/r^3 \rangle_d$  — średnia wartość  $r^{-3}$  dla  $d$  elektronów,  $n_d$  — empirycznie określona efektywna liczba elektronów (wpływających na widma optyczne),  $w_{\text{rel}}$  — miara względnej jonowości wiązań. We wzorze Huebnera wiele jest parametrów, których nie da się w sposób jednoznaczny bezpośrednio wyznaczyć. Przyjmując stosowane zazwyczaj przybliżenia, uzyskuje on stosunkowo dobre zgodności wartości dla współczynników przesunięć kationów i dobrą kolejność przesunięć dla związków indu, lecz błędną dla galu (tabela 1). Teoria Huebnera wprowadzając znaczny postęp w interpretacji efektów doświadczalnych, nie wyjaśnia ich jednak w pełni.

Obok przesunięcia chemicznego daje się zaobserwować w związkach grupy III-V również przesunięcie Knighta. Doświadczalne obserwacje w różnych

materiałach wykonywane były w grupie A. Loesche w Lipsku [31]. Efekt  $K_s$  wykryto w InAs i InSb, jest on raczej mały i zmniejsza się ze zmniejszającą się koncentracją elektronów. Dla małych koncentracji pozostaje decydujący efekt przesunięcia chemicznego (rys. 11).



Rys. 11. Przesunięcie Knighta dla InSb o różnych koncentracjach nośników [31]

W końcu 1974 r. ukazała się praca Hestera i wsp. [33] o badaniach defektów w GaAs metodą JMR. Osiągnięto czułość  $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  i określono typ defektów.

### 3. Związki IV-VI, PbS, PbTe, PbSe

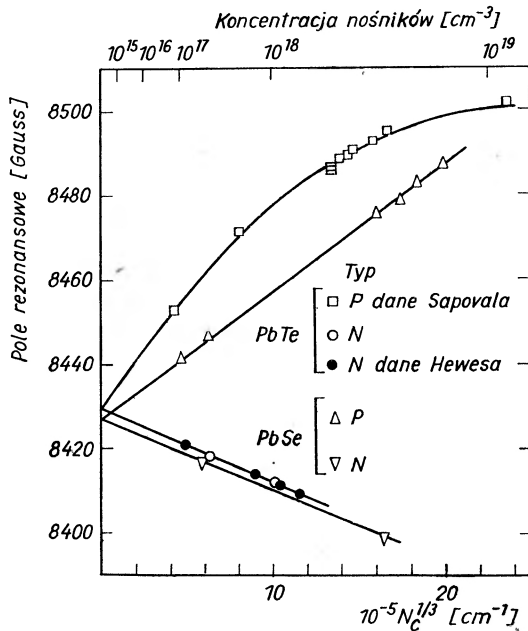
Związki półprzewodnikowe ołowiu badane były metodą JRM dość szeroko. Pierwsze prace grupy Weinberga datują się z lat sześćdziesiątych [34, 35, 36], dalsze bardzo interesujące wyniki doświadczalne i teoretyczne uzyskała grupa francuska B. Sapoval'a i wsp. [37-39] i grupa MIT, Senturia i wsp. [41, 42, 43].

Szerokie zainteresowanie badaniami JRM wynika tu ze stosunkowo dużych przesunięć Knighta obserwowanych w tych związkach i możliwości uzyskiwania wyników doświadczalnych i teoretycznych bardzo przydatnych w analizie struktury pasm, czynników  $g$ , efektów związanych z domieszkami i in. Interesujące wyniki uzyskano w badaniach związków mieszanych  $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ , w szczególności obserwowano niektóre nowe efekty w obszarze przecięcia pasm.

Przykładowo przebieg zmian częstości rezonansowej Pb (a więc odpowiadającego im współczynnika  $K_s$ ) w zależności od koncentracji nośników podany jest na rys. 12. W przypadku pasm parabolicznych oczekuje się liniowej zależności  $K_s$  od  $N^{1/3}$ . Ekstrapolacja krzywych do koncentracji zerowych daje punkt odniesienia pomiarów  $K_s$ . Przesunięcia podobne są dla obu związków,

szczególnie dla materiałów typu *n*. Dla PbTe typu *p* zależność odbiega od prostoliniowej. Powodowane to jest większą nieparabolicznością pasma walencyjnego w PbTe.

Wymagał wyjaśnienia jednakowy rząd wielkości  $K_s$  dla związków typu *p* i *n*. Można było oczekiwać różnic powodowanych znaczącym udziałem elektronów *s* w efekcie Knighta (jak wiadomo, w związkach IV-VI pasmo walencyjne ma symetrię *s* i w typie *p* efekt winien być większy aniżeli w typie *n*).



Rys. 12. Zmiana pola rezonansowego  $H$  (odpowiadająca przesunięciu Knighta  $K_s$ ) w funkcji koncentracji nośników (w PbTe i PbSe) [38 i 41]

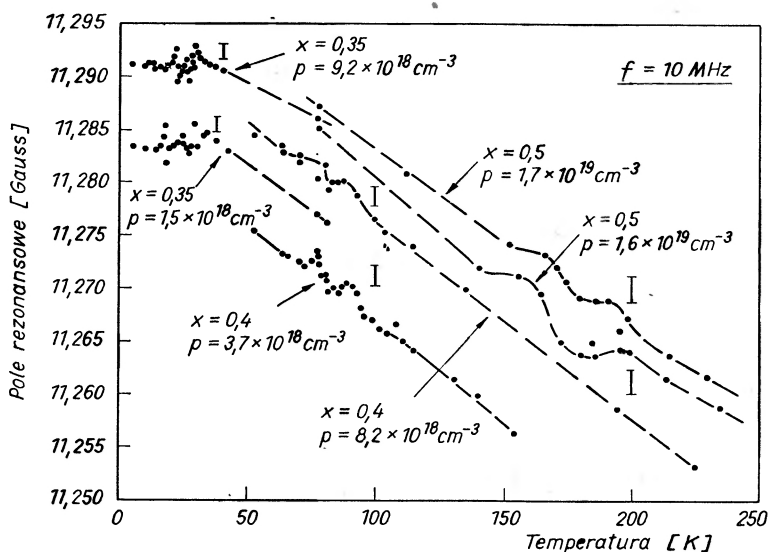
Interpretację efektu podali Sapoval i wsp. [39] rozszerzając teorię efektu Knighta dla półprzewodników. Rozważają oni wkład przymieszek  $d$  do funkcji falowej elektronów, uwidaczniający się w wyniku wspomnianych już efektów polaryzacyjnych. Analizują wartość pola efektywnego w położeniu jądra w zależności od dwu grup czynników: a) związanych z parametrami kryształu (gęstością stanów, czynnikami  $g$  itp.), b) zależnych od sprzężeń nadsubtelnych. Okazuje się, że istotne znaczenie ma dla tych związków w badanym efekcie wielodolinowość, nieparaboliczność i niesferyczność pasm. Uwzględniając oddziaływania spin-orbitalne i inne poprawki relatywistyczne, których nie można traktować jako małe zaburzenia, uzyskano dobrą zgodność teorii z obserwowanymi efektami.

Ogólnie z badań związków ołowiu wysnuto wniosek, że mimo mniejszej niż w metalach liczby nośników, można oczekiwać znacznego przesunięcia  $K_s$  dla związków półprzewodnikowych zawierających ciężkie pierwiastki, w wy-

niku silnych oddziaływań nadsztylnych zwiększonych efektami relatywistycznymi oraz dużymi efektywnymi wartościami czynnika  $g$  dla związków z małą przerwą.

Tym niemniej nie udało się dotąd stwierdzić efektu Knighta dla HgTe [40].

A. Adler i S. D. Senturia [42] badali przesunięcie Knighta w związkach mieszanych  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  i stwierdzili istnienie pewnych anomalii w zależności



Rys. 13. Wartość pola rezonansowego (odpowiadająca  $K_s$ ) w funkcji temperatury dla  $Pb_{1-x}Sn_xTe$  dla różnych składów  $x$  [41]

temperaturowej  $K_s$  w pobliżu obszaru inwersji pasm. Wyniki ich ilustruje rys. 13. W układach  $PbSnTe$  przerwa energetyczna zmienia się znacznie w funkcji temperatury i stąd można na podstawie analizy tych zmian wysnuć wnioski o wpływie przerwy na efekty przesunięcia  $K_s$ .

#### 4. Związki II-VI

Stosunkowo najmniej prac znajdujemy dotąd z rezonansu jądrowego w związkach II-VI, aczkolwiek wszystkie wchodzące w ich skład jądra mają izotopy ze spinem różnym od zera. Momenty jądrowe są równe  $1/2$ , nie ma więc efektów kwadrupolowych.

Ciekawe wyniki uzyskali dla grupy związków z szeroką przerwą energetyczną CdS, CdSe i CdTe D. C. Look i wsp. [44, 45]. Obserwowali oni dla tych materiałów przesunięcia chemiczne i próbowali zastosować do ich interpretacji teorię Huebnera. Wyniki uzyskane podane są w tabeli 2. Interpretacja teoretyczna uwzględniająca wpływ  $d$ -elektronów pozwala na uzasadnienie mniejszej wartości przesunięcia w CdTe, jednak nie uzyskuje się ilościowych zgodności wartości dla poszczególnych wyznaczanych parametrów. Wskazuje to na,

sygnalizowaną już uprzednio przez Lutgemeiera dla związków III-V, konieczność wprowadzenia dodatkowo analizy efektów pasm przewodnictwa typu  $p$ .

Bardzo interesująca jest podana w pracy [45] analiza możliwości pomiaru współczynnika  $g_{ef}^*$  elektronów przewodnictwa przez pomiar MRJ. Obserwowano w CdTe przesunięcie Knighta i na podstawie pomiarów zależności czasu relaksacji  $T_1$  od temperatury  $T$  wyznaczono ze związku Korringa stałą  $S$ . Stała ta zależy od  $g^*$   $(T_1 T) K^2 = S(g^*)$ . Obliczono również  $|\psi_F(0)|^2 = 6,5 \cdot 10^{25} \text{ cm}^{-3}$ .

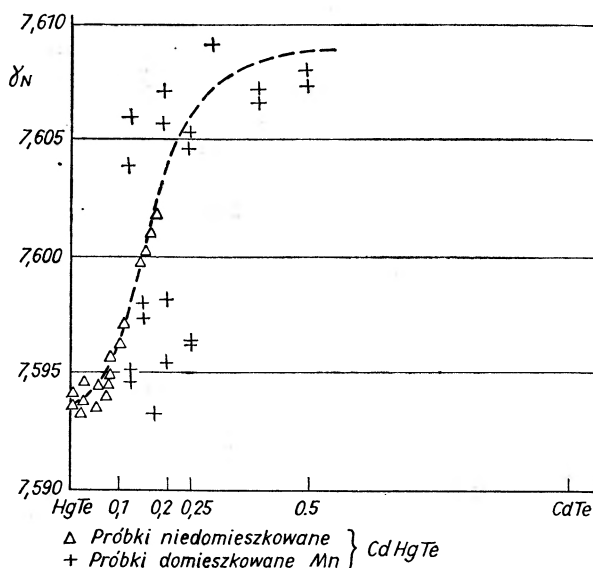
W tabeli 2 podano porównawcze wartości  $g$  wyznaczonej MRJ i innymi metodami (wg [45]).

Tabela 2

Porównanie wartości czynnika  $g$  otrzymanego różnymi metodami wg [46]

Związek	$g$ (NMR)	$g$ (inne metody)	$g$ (teor)
Si	$1,95 \pm 0,10$	1,9985 (ENDOR)	1,95
CdO	$1,93 \pm 0,08$	1,81 (EPR)	—
CdS	$1,56 \pm 0,12$	1,78 (EPR)	1,88
CdSe	$0,53 \pm 0,04$	1,74 (Mag. Opt.)	0,83
		0,54 " "	
		0,7 " "	
		0,52 " "	
CdTe	$-1,09 \pm 0,10$	0,68 (EPR)	-0,47
		—	

Jak się wydaje, interesujące wyniki uzyskuje się w badaniach związków rtęci i związków mieszanych  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ . Jak już wspomniano, dla Hg mimo przewidywań nie obserwowano dotąd przesunięcia typu Knighta [40]. Nato-



Rys. 14. Zmiany  $\gamma_N$  odpowiadające przesunięciom chemicznym w związkach  $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$  w funkcji składu  $x$  [46]



miast stwierdzono dla HgTe bardzo duże przesunięcie typu chemicznego dla Hg, większe aniżeli wynika to z analizy na podstawie teorii Ramseya. W związkach mieszanych obserwuje się [46] dla Hg zmianę współczynnika przesunięcia chemicznego  $C_s$  o wartość 1850 ppm (rys. 14) od czystego HgTe do  $Hg_{0.4}Cd_{0.6}Te$ , przy czym gwałtowne przejście następuje w obszarze zerowej przerwy energetycznej. Zmian wartości przesunięć  $C_s$  dla Cd i Te nie obserwowano. Analiza tego efektu i dalsze badania czasów relaksacji w tych materiałach są w toku.

### 5. MRJ w półprzewodnikach ciekłych i amorficznych

W ostatnich latach metoda MRJ znalazła interesujące zastosowanie w badaniach półprzewodników ciekłych i amorficznych. Wiąże się to z ogólnymi zainteresowaniami teoretycznymi i technicznymi tymi fazami materiałów półprzewodnikowych i możliwościami, jakie daje tu metoda rezonansów magnetycznych, niesłuchanie „wrażliwych” na strukturę otoczenia jąder badanych i oddziaływania z tym otoczeniem.

W ciekłych związkach półprzewodnikowych przydatność metody MRJ pozostaje w związku z jej czułością na dynamikę mikroukładów elektronów i jonów i selektywnością oddziaływań z nimi. Informacji dostarcza i tu badanie przesunięć typu Knighta i chemicznych, oraz analiza procesów relaksacyjnych spin-sieć.

### 3. Wnioski

Podany przegląd badań magnetycznego rezonansu jądrowego obejmuje zestawienie najważniejszych wyników dla poszczególnych grup materiałów półprzewodnikowych. Jak wspomniano, prace nie są tak liczne, jakby to wynikało z wagi zagadnienia. Oczywiście łączy się to częściowo z trudnościami eksperymentalnymi, ze względu bowiem na poszerzenia linii i dużą wymaganą czułość aparatury badania prowadzone były tylko w nielicznych ośrodkach. Dopiero rozwój techniki doświadczalnej i specjalnych metod, takich jak metoda obracającego się kryształu, echa spinowego i badań impulsowych umożliwiły obserwację niektórych efektów w sposób bardziej bezpośredni. Wpłynęło to na wzrost tempa prac w tej dziedzinie w ostatnich kilku latach. Jednocześnie trzeba przyznać, że rozwój teorii nie jest dość zaawansowany, by można było na podstawie efektów obserwowanych wyznaczyć bezpośrednio wielkości interesujące fizykę półprzewodników. Jesteśmy już jednak w stanie określić na podstawie badań eksperymentalnych wpływ szeregu czynników technologicznie ważnych na widma MRJ, np. typu i koncentracji nośników, koncentracji i rozkładu domieszek, kompensacji domieszek, defektów struktury itp. z dużą dokładnością. Wobec tego możliwe jest skorelowanie informacji uzyskiwanych z danych badań rezonansowych z własnościami badanego materiału i zastosowanie ich do badań testujących i sprawdzających, w uzupełnieniu innych metod. Czułość tu osiągnąć można dużą, badania są nieniszczące i nie wymagające wprowadzania kontaktów.

Dalszy rozwój badań MRJ w półprzewodnikach przy ścisłej współpracy teorii, eksperymentu i technologii może, jak się wydaje, dać duże efekty zarówno poznawcze, jak i praktyczne.

#### Literatura

- [1] W. Lamb, *Phys. Rev.* **60**, 817 (1941).
- [2] W. C. Dickinson, *Phys. Rev.* **78**, 339 (1950).
- [3] N. F. Ramsey, *Phys. Rev.* **77**, 567 (1950); **78**, 699 (1950); **83**, 540 (1951); **86**, 243 (1952)
- [4] A. Saika, C. P. Slichter, *J. Chem. Phys.* **22**, 26 (1954).
- [5] C. J. Jameson, H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **40**, 1714 (1964).
- [6] D. E. O'Reilly, *Progr. NMR Spectr.* **V2**, 1 (1967).
- [7] W. D. Knight, *Phys. Rev.* **76**, 1259 (1949).
- [8] R. T. Schumacher, T. R. Carves, C. P. Slichter, *Phys. Rev.* **95**, 1084 (1954).
- [9] J. Korrynga, *Physica* **16**, 601 (1950).
- [10] N. Bloembergen, T. J. Rowland, *Acta Metall.* **1**, 731 (1953).
- [11] N. Bloembergen, E. M. Purcell, R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 (1948).
- [12] R. G. Shulman, B. J. Wyluda, *Phys. Rev.* **103**, 1123 (1956).
- [13] D. Jerome, J. M. Winter, *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 129 (1965).
- [14] D. Jerome, *Rev. Mod. Phys.* **40**, 830 (1968).
- [15] A. Miller, E. Abragams, *Phys. Rev.* **120**, 745 (1960).
- [16] R. K. Sundfors, D. F. Helcomb, *Phys. Rev.* **136**, 810 (1964).
- [17] W. Sasaki, S. Ikehata, S. Kobayaski, *Phys. Lett.* **42A**, 429 (1973).
- [18] R. G. Shulman, J. M. Mays, D. W. McCall, *Phys. Rev.* **100**, 692 (1955).
- [19] R. G. Shulman, B. J. Wyluda, H. J. Hrostowski, *Phys. Rev.* **109**, 808 (1958).
- [20] N. F. Ramsey, E. M. Purcell, *Phys. Rev.* **85**, 143 (1952).
- [21] E. H. Rhoderik, *Phil. Mag.* **3**, 30 (1958).
- [22] D. H. Oliver, *J. Phys. Chem. Sol.* **11**, 257 (1959).
- [23] B. L. Bogdanov, G. Lemanov, *Fiz. Tver. Tela* **10** (1968).
- [24] F. Bridges, W. G. Clark, *Phys. Rev.* **164**, 288 (1967).
- [25] R. L. Mieher, *Phys. Rev.* **125**, 1537 (1962).
- [26] H. Lütgemcier, *Z. Naturforsch.* **19a**, 1297 (1964).
- [27] K. Hübner, *Phys. Stat. Sol.* **b 45**, 619 (1971).
- [28] G. Picus, E. Burstein, B. W. Henwie, M. Haas, *Phys. Chem. Sol.* **8**, 282 (1959).
- [29] M. Haas, *J. Phys. Chem. Sol.* **23**, 1099 (1962).
- [30] K. Leibler, Z. Wilamowski, *Phys. Stat. Sol.* **55**, 811 (1973).
- [31] P. Brawn, A. Lösche, S. Grande, *XVI Coll. Ampère*, 1970, s. 883.
- [32] K. Unger, *Z. Naturforsch.* **23a**, 178 (1968).
- [33] H. Hester, *Sner, Goest Phys. Rev.* **10**, 4262 (1974).
- [34] I. Weinberg, *J. Chem. Phys.* **36**, 11121 (1962).
- [35] I. Weinberg, J. Callaway, *Nuovo Cimento* **24**, 190 (1962).
- [36] I. Weinberg, J. Callaway, *J. Chem. Phys.* **39**, 492 (1963).
- [37] B. Sapoval, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 241 (1966).
- [38] B. Sapoval, *thèse*, Paris 1968.
- [39] J. Leloup, B. Sapoval, G. Martinez, *Phys. Rev.* **B7**, 272 (1973).
- [40] A. Willig, *informacja prywatna*.
- [41] S. D. Senturia, A. C. Smith, C. R. Heves, J. A. Hoffman, P. L. Sygalin, *Bull. Am. Phys. Soc.* **14**, 329 (1969) i **12**, 574 (1967).
- [42] A. Adler, S. D. Senturia, *Conf. of Semiconductors*, Nice 1973.
- [43] S. Adler, *Thesis* (1971), MIT.

- [44] D. C. Look, *Phys. Stat. Sol.* **50**, 97 (1972).  
[45] D. C. Look, D. L. Moore, *Phys. Rev.* **B5**, 3406 (1972).  
[46] K. Leibler, B. Sapoval, A. Willig, w opracowaniu.

Prace podstawowe monograficzne z MRJ

1. A. Abragam, *Principles of Nuclear Magnetism*, Oxford 1961.
2. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, Harper and Row, New York 1963.
3. G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin N. Y. 1962; *Nuclear Magnetic Resonance (Solid State Phys. V2, 1 (1956))*.
4. W. D. Knight, *Electron Paramagnetism and Nuclear Magnetic Resonance in Metals (Solid State Phys. V2, 93 (1956))*.
5. E. R. Andrew, *Nuclear Magnetic Resonance*, Cambridge UPs 1955, *Progr. NMR Spectrosc.* **V8**, 1.
6. A. Lösche, *Kerninduktion*, VEB Berlin 1962.
7. J. W. Hennel, *Wstęp do teorii magnetycznego rezonansu jądrowego*, PWN, 1966.

*Joseph J. Loferski*

Brown University  
Providence, Rhode Island USA

## Zjawisko fotowoltaiczne i szerokie wykorzystanie energii słonecznej

### The Photovoltaic Effect and Large Scale Utilization of Solar Energy

*Abstract:* The principles underlying large scale solar energy utilization via the photovoltaic effect are examined. The theory of the photovoltaic effect indicates that efficiencies as high as 25% should be achievable in solar cells made from single semiconductors. Their energy gap should lie between 1.0 and 2.5 eV; they should preferably be direct gap semiconductors; the solar cells can be based on  $p/n$  homojunctions or heterojunctions or on metal semiconductor barriers. The current status and future prospects of solar cells made from silicon, cadmium sulfide thin films, gallium arsenide and other materials are reviewed. The possibility of achieving even higher efficiencies by combining cells made from semiconductors having different values of forbidden energy gaps is discussed.

#### Wstęp

Istnieją dwa źródła energii dostatecznie bogate, by zaspokoić wszelkie możliwe potrzeby człowieka w tej dziedzinie. Są to: energia pochodząca z rozszczepienia i syntezy jądra atomowego oraz energia promieniowania słonecznego wysyłanego na Ziemię, będąca również efektem końcowym reakcji syntezy jądrowej. Poczynając od 1945 roku prace nad poszukiwaniem nowych źródeł energii zostały prawie wyłącznie skoncentrowane na technologii energii rozszczepienia jądra atomowego. W ostatnich latach, problemy związane z wszelkiego rodzaju reaktorami rozszczepienia jądrowego, powszechnie dostępnymi (zabezpieczenie reaktora, usuwanie odpadów promieniotwórczych, kontrola dużej ilości niebezpiecznych materiałów rozszczepialnych o dużym potencjale bojowym), stały się coraz poważniejsze, co spowodowało powtórny wzrost zainteresowania innymi rodzajami źródeł energii, takimi jak wiatr, energia geotermiczna i energia słoneczna.

Artykuł ten jest właśnie poświęcony zagadnieniu wykorzystania energii słonecznej. A ściślej — zajmiemy się jedną z technicznie dostępnych metod

wykorzystania energii słonecznej, a mianowicie — przetworzeniem promieniowania słonecznego bezpośrednio na elektryczność z wykorzystaniem zjawiska fotowoltaicznego w półprzewodnikowych ogniwach słonecznych.

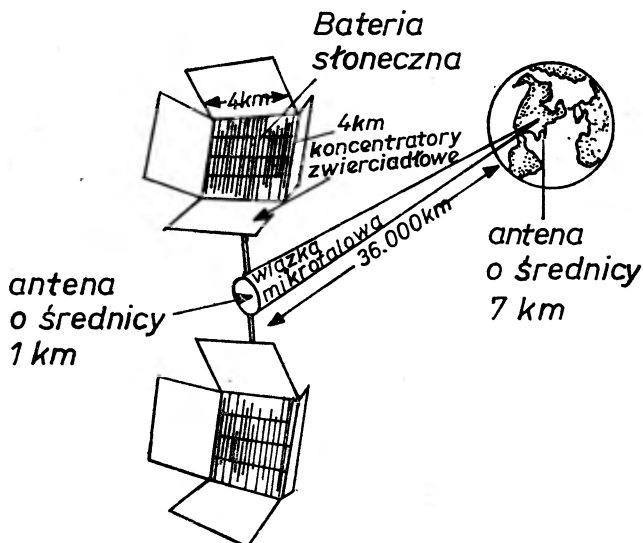
Zjawisko fotowoltaiczne polega na generacji siły elektromotorycznej w wyniku absorpcji promieniowania jonizującego. Przyrząd, w którym to zjawisko zachodzi, nazywa się ogniwem fotoelektrycznym. Najwyższe osiągnięte sprawności przetwarzania promieniowania słonecznego na energię elektryczną za pomocą takich ogniw wynoszą około 14,5% dla promieniowania zerowej masy powietrza AM0 i 18% dla oświetlenia jednostkowej masy powietrza AM1. Oświetlenie AM0 oznacza naświetlanie za pomocą źródła, którego skład widmowy i natężenie promieniowania 1,39 kW/m<sup>2</sup> są równe składowi widmowemu i natężeniu światła słonecznego powyżej atmosfery ziemskiej.

Oświetlenie AM1 oznacza naświetlanie za pomocą źródła, którego skład widmowy i natężenie 1 kW/m<sup>2</sup> są równe składowi widmowemu i natężeniu światła słonecznego padającego prostopadle na daną powierzchnię na poziomie morza, przy zenitalnej pozycji słońca. Widmo AM1 Słońca jest różne od widma AM0 z powodu absorpcji w atmosferze; w szczególności absorpcja zatrzymuje fotony z „niebieskiego” zakresu widma. Sygnał na wyjściu fotoogniwa jest funkcją długości fali, dlatego też sprawność przetwarzania widm AM1 i AM0 może być różna.

Powszechnie dostępne ogniwa słoneczne mają powierzchnię w zakresie 2-50 cm<sup>2</sup>, pod wpływem oświetlenia wytwarzają moc elektryczną rzędu ułamków wata. Dlatego też, aby uzyskać dużą moc na wyjściu, konieczną do szerszych zastosowań, trzeba stosować kombinację połączeń szeregowo-równoległych. Szerokie wykorzystanie energii słonecznej wymaga pokrycia dużej, aczkolwiek do przyjęcia, powierzchni takim zespołem baterii słonecznych. Aby zdać sobie sprawę z wielkości tej powierzchni, należy obliczyć powierzchnię, którą powinno się pokryć bateriami słonecznymi o wydajności 10%, tak by średnia na głowę elektryczności wytwarzanej dla całej ludności na kuli ziemskiej była równa średniej na głowę w Stanach Zjednoczonych, produkujących obecnie największą ilość energii elektrycznej na jednego mieszkańca. Powierzchnia ta powinna wynosić około  $4 \times 10^5$  km<sup>2</sup>, czyli około 0,4% obszaru lądów kuli ziemskiej. Dla Stanów Zjednoczonych wymagana powierzchnia wynosi  $1,25 \times 10^4$  km<sup>2</sup>, co stanowi około 0,14% obszaru kraju i jest tego samego rzędu wielkości co powierzchnia zajmowana przez autostrady.

W Polsce powierzchnia taka winna wynosić około 4000 km<sup>2</sup>, czyli 1% obszaru Polski. Powierzchnia niezbędna dla systemu przetwarzania energii słonecznej może być znacznie zmniejszona, jeżeli zastosuje się satelitarny system energii słonecznej zaproponowany przez Glasera [1] (przedstawiony schematycznie na rys. 1). W systemie tym baterie słoneczne mogą być rozmieszczone na szerokich „skrzydłach” satelitów poruszających się po synchronicznej orbicie wokół Ziemi. Antena odbiorcza na Ziemi dostarcza moc do systemu rozdzielczego. Zgodnie z propozycją Glasera, każdy satelita jest zaprojektowany tak, by dostarczać na Ziemię 10 000 MW. Powierzchnia, którą

winno się pokryć przez mikrofalowe anteny odbiorcze, będzie znacznie mniejsza od powierzchni, jaką zajmowałyby baterie słoneczne niezbędne do wytworzenia równoważnej mocy, ponieważ baterie słoneczne znajdujące się na satelicie z synchroniczną orbitą są naświetlane przez 24 godziny na dobę; natężenie promieniowania słonecznego ponad atmosferą jest 1,4 razy większe od natężenia na powierzchni Ziemi, a energia mikrofalowa może być przetwarzana na elektryczność ze sprawnością około 90%. Po uwzględnieniu tych wszystkich



Rys. 1. Schemat satelitarnego systemu energetycznego w przestrzeni kosmicznej

czynników okazuje się, że powierzchnia zajmowana przez anteny mikrofalowe na stacji naziemnej o danej pojemności, winna stanowić 1,5% powierzchni zajmowanej przez baterie słoneczne o wydajności 10%. Z rozważań tych wynika, że powierzchnia potrzebna do szerokiego wykorzystania systemu przetwarzania energii słonecznej nie jest wielkością nierealną.

Innym problemem związanym z systemem wykorzystania energii słonecznej jest gromadzenie energii na okresy niskiej lub zerowej energii promieniowania na wejściu. Technologia magazynowania energii w tym systemie nie jest jeszcze zbyt rozwinięta, ponieważ obecnie używane źródła energii nie wymagają takiego magazynowania; energia gromadzi się w kopalinach lub w paliwie jądrowym i te źródła energii są wykorzystywane w miarę potrzeb. Do stosowanych obecnie metod gromadzenia energii zalicza się użycie baterii elektro-chemicznych, magazynowanie w wirujących masach oraz gromadzenie w formie wodoru. System szerokiego wykorzystania energii słonecznej na Ziemi wymaga także równoczesnego rozwoju systemu gromadzenia energii.

Głównym powodem tego, że system przetwarzania energii słonecznej nie został dotychczas wprowadzony, jest fakt, że system ten nie jest ekonomicznie konkurencyjny dla dotychczas eksploatowanych źródeł energii. Wolf [2] ocenił,

że baterie słoneczne staną się konkurencyjne ekonomicznie wówczas, gdy ich cena spadnie do 20-50 \$ za m<sup>2</sup>, podczas gdy najniższa dostępna cena baterii o wydajności 10% w roku 1975 waha się w granicach 1000-2000 \$ za m<sup>2</sup>. Dlatego badania nad ogniwami fotoelektrycznymi stały się głównym celem w rozwiązaniu tego problemu. Doprowadziło to do badań nad nowymi, mniej kosztownymi metodami wytwarzania monokrystalicznych wstęg krzemu, arsenku galu itd. Dzięki temu nastąpiło odnowienie zainteresowania fotoogniwami cienkowarstwowymi takimi jak np.: *p*-CuS/*n*-CdS. Stąd też poszukiwanie innych półprzewodników o lepszych charakterystykach elektrycznych, mogących zapewnić większą sprawność przetwarzania.

### Przegląd mechanizmów warunkujących powstanie zjawiska fotowoltaicznego

Aby powstało zjawisko fotowoltaiczne, konieczne jest spełnienie trzech zasadniczych warunków. Po pierwsze — pod wpływem promieniowania muszą być generowane w półprzewodniku nadmiarowe nośniki ładunku dodatniego i ujemnego, przy czym jedne z nich muszą być ruchliwe. Po drugie — nośniki nadmiarowe o różnych znakach ładunku muszą być rozdzielane przez pewną elektrostatyczną niejednorodność, jaką stanowi np.: złącze *p-n*, bariera metal-półprzewodnik itp. Po trzecie — generowany swobodny nośnik musi zachować swoją ruchliwość w czasie dostatecznie długim w porównaniu z czasem potrzebnym mu do osiągnięcia niejednorodności powodującej rozdzielanie ładunku. Rozważmy kolejno każde z tych zjawisk bardziej szczegółowo.

#### 1. Absorpcja promieniowania w półprzewodnikach

Gdy wiązka światła monochromatycznego, o energii fotonów większej od szerokości przerwy energetycznej półprzewodnika, przechodzi przez półprzewodnik, to strumień fotonów  $N_f(x)$  na głębokości  $x$  jest dany wyrażeniem:

$$N_f(x) = N_f(0) \exp[-\alpha(\lambda)x],$$

gdzie  $N_f(0)$  — strumień fotonów dla  $x = 0$ ,  $\alpha(\lambda)$  — współczynnik absorpcji dla fotonów o długości fali  $\lambda$ .

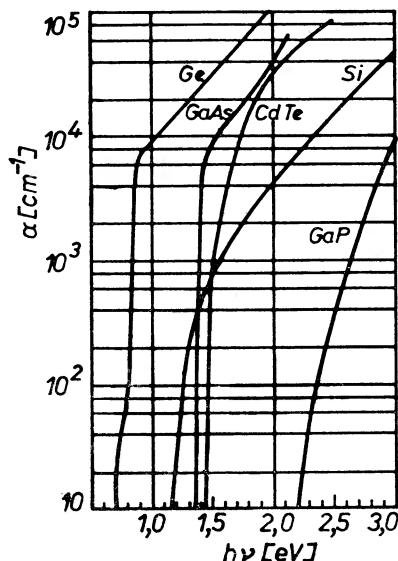
Na rys. 2 przedstawiono wykres  $\ln \alpha$  w funkcji energii fotonów  $h\nu$  dla półprzewodnika, z którego można wykonać ogniwo słoneczne. Energia progu absorpcji odpowiada szerokości przerwy energetycznej  $E_G$ . Z obserwacji krzywych  $\ln \alpha = f(h\nu)$  dla różnych półprzewodników wynika, że istnieją dwa rodzaje przebiegów:

a) przebieg, dla którego  $\alpha$  wzrasta bardzo szybko od bardzo małych wartości, dla  $h\nu = E_G$ , do wartości większych od  $10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  (krzywe dla GaAs, CdTe, CdS) oraz

b) przebieg w którym  $\alpha$  wzrasta wolniej (krzywe dla Si, Ge, GaP). Szybko wzrastające krzywe absorpcji są charakterystyczne dla półprzewodni-

ków o przejściach prostych, zaś powolny wzrost krzywej absorpcji jest charakterystyczny dla półprzewodników o przejściach skośnych.

Z powodu szybkiego wzrostu krzywej absorpcji półprzewodniki o przejściach prostych wykazują lepsze właściwości z punktu widzenia konstrukcji ogniw słonecznych, ponieważ odległość, na której zachodzi absorpcja wszystkich



Rys. 2. Współczynnik absorpcji  $\alpha$  w funkcji energii fotonów dla wybranych półprzewodników, stosowanych do konstrukcji ogniw fotoelektrycznych

fotonów o energii większej od  $E_G$ , jest mniejsza niż dla półprzewodników o przejściach skośnych; daje to w efekcie lepsze wykorzystanie materiału. Tak np.: podczas gdy warstwa GaAs o grubości 1  $\mu\text{m}$  wystarczy by zaabsorbować około 80% maksymalnej liczby fotonów AM0 o energii większej od  $E_{G \text{ GaAs}}$ , to w przypadku Si do uzyskania takiego samego zjawiska potrzebna by była warstwa krzemu o grubości 10  $\mu\text{m}$ .

## 2. Rozdzielanie ładunku w ogniwie fotoelektrycznym

Aby mogło nastąpić rozdzielanie ładunku trzeba wytworzyć w ogniwie fotoelektrycznym elektrostatyczną różnicę potencjałów. W obszarze bariery potencjału, istniejącej w złączu metal-półprzewodnik (Schottky) lub w złączu  $p$ - $n$ , nośniki o różnych znakach poruszają się w przeciwnych kierunkach. Rozróżnia się dwa rodzaje złączy nadających się do zastosowania w bateriach słonecznych; są to:

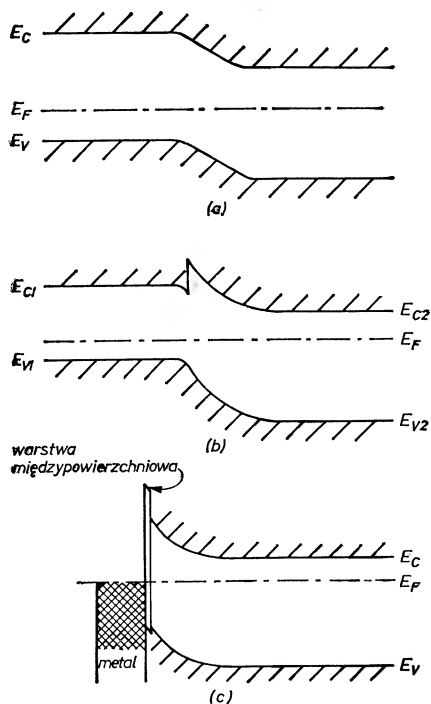
a) homozłącza  $p$ - $n$ , czyli złącza wytworzone w obszarze jednego półprzewodnika

b) heterozłącza  $p$ - $n$ , w których obszary typu  $p$  i typu  $n$  są utworzone z dwóch różnych półprzewodników.



Na rys. 3 przedstawiono energetyczny model pasmowy obu rodzajów złącz.

Ogniwo fotoelektryczne ze złączem metal-półprzewodnik może być wykonane zasadniczo z dowolnego półprzewodnika. Ważne jest tylko, by obszar bariery był obszarem zubożonym. Wysokość bariery, a tym samym wielkość natężenia pola w obszarze zubożonym, zależy od różnicy prac wyjścia metalu i półprzewodnika i w zasadzie możliwe jest uzyskanie potencjału dyfuzyjnego o wielkości zbliżonej do potencjału dyfuzyjnego złącza  $p-n$ . Złącza metal-półprzewodnik są łatwe do wykonania, a tym samym są mało kosztowne.

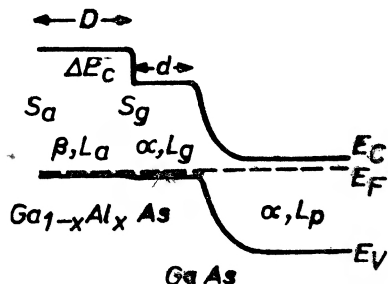


Rys. 3. Energetyczny model pasmowy trzech rodzajów barier w ogniwach fotoelektrycznych: a) bariera metal-półprzewodnik, b) homołączce  $p-n$ , c) heterozłącze  $p-n$

Fotoogniwa metal-półprzewodnik, wykonane w oparciu o Cu i  $Cu_2O$ , były pierwszymi ogniwami, które ukazały się na rynku. Pomimo korzystnych właściwości i długiej historii fotoogniwa metal-półprzewodnik przestały być intensywnie rozwijane od czasu odkrycia fotoogniwa krzemowego ze złączem  $p-n$ . Brak zainteresowania ogniwami z barierą Schottky'ego wynika z tego, że struktury ze złączem  $p-n$  pozwalają na osiągnięcie większej sprawności i zapewniają większą stabilność działania. Ostatnie osiągnięcia w badaniach nad złączami metal-półprzewodnik, związanych z rozwojem układów MOS, wykazały, że możliwe jest uzyskanie stabilnych, o wysokiej jakości złącz metal-półprzewodnik, w związku z czym wznowiono prace nad zastosowaniem ich do produkcji ogniw fotoelektrycznych.

W odróżnieniu od złącz metal-półprzewodnik, ilość półprzewodników, w których można wytworzyć homozłącze  $p-n$ , jest ograniczona. Są to: półprzewodniki IV kolumny — Ge i Si, większość związków  $A^{III}B^V$  — GaAs, InP, AlSb itp., dwa związki  $A^{II}B^{VI}$  — CdTe i ZnTe, oraz pewne związki potrójne, takie jak  $CuInS_2$  i parę innych. Największą sprawność przetwarzania energii słonecznej osiągnięto w ogniwie fotoelektrycznym z homozłączem  $p-n$ ; wartości większe od 15% dla promieniowania AM0 oraz około 18% dla promieniowania AM1 uzyskano w homozłączach Si i GaAs (w tym ostatnim przypadku wprowadzono dodatkowo cienką warstwę epitaksjalną  $Al_xGa_{1-x}As$  w celu zmniejszenia rekombinacji powierzchniowej nośników generowanych promieniowaniem).

Z drugiej strony, liczba możliwych fotoogniw ze złączem  $p-n$  jest ograniczona jedynie przez wyobraźnię, gdyż w zasadzie każdy półprzewodnik typu  $p$  może utworzyć heterozłącze z dowolnym półprzewodnikiem typu  $n$ . Zagadnienie to nie jest jednak tak proste; problemy niezgodności stałych sieci, istnienia stanów powierzchniowych itp. są dosyć istotne i ograniczają liczbę możliwych kombinacji. Jednak możliwe są nieprzewidziane jeszcze kombinacje; ogromna rola jaką odegrały ogniwa  $p-CuS/n-CdS$  w rozwoju szerokiego wykorzystania energii słonecznej na Ziemi potwierdza powyższe przypuszczenie.



Rys. 4. Energetyczny model pasmowy ogniw słonecznych  $p-Al_xGa_{1-x}As$ ,  $p-GaAs/n-GaAs$

Prowadzono także badania nad fotoogniwami z homozłączem  $p-n$  wytworzonym w danym półprzewodniku z równoczesnym wprowadzeniem drugiego półprzewodnika w innym celu niż utworzenie złącza  $p-n$ ; ogniwa tego nie należy mylić z fotoogniwem z heterozłączem. Przykład takiej struktury był już wyżej cytowany, a mianowicie:  $p-Al_xGa_{1-x}As$ ,  $p-GaAs/n-GaAs$ . Jak widać z rys. 4, w ogniwie tym powstaje bariera potencjału między  $p-Al_xGa_{1-x}As$  i  $p-GaAs$ ; służy ona do odpychania elektronów mniejszościowych generowanych w  $p-GaAs$  z dala od powierzchni, w kierunku złącza z  $p-GaAs$ .

### 3. Ruch nośników ładunku w kierunku bariery

Nośniki nadmiarowe, generowane w wyniku absorpcji promieniowania jonizującego, muszą pozostać nośnikami swobodnymi aż do momentu osiągnięcia obszaru, w którym ulegają rozdzielaniu; oznacza to, że ich rekombinacja przed rozdzielaniem powinna być jak najmniejsza. Może to być rekombinacja samostanna lub domieszkowa, może zachodzić na powierzchni lub w objętości.

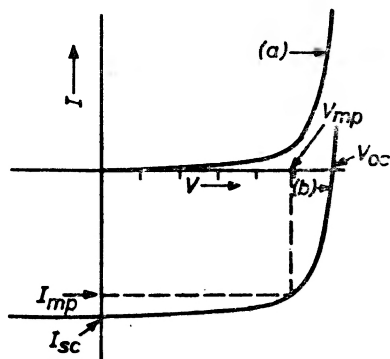
Wielkość samoistnej rekombinacji objętościowej jest określona głównie przez zależność energii elektronu  $E$  od liczby falowej  $k$  w paśmie przewodnictwa i w paśmie podstawowym półprzewodnika. Przy niskiej lub średniej koncentracji nośników nadmiarowych, prędkość rekombinacji jest duża w półprzewodnikach o przejściach prostych, takich jak GaAs, gdzie wartość jej zbliża się do czasu życia nośników mniejszościowych rzędu  $10^{-8}$  s; natomiast jest ona mała w półprzewodnikach o przejściach skośnych, gdzie samoistny czas życia, jak np. w Si, wynosi około  $10^{-2}$  s.

W materiałach rzeczywistych, samoistna rekombinacja objętościowa nie określa prędkości rekombinacji objętościowej z powodu istnienia defektów działających jako centra rekombinacji. Wielkość niesamoistnej rekombinacji objętościowej zależy od koncentracji  $N_r$  i właściwości defektów ich przekroju czynnego na rekombinację, oraz prawdopodobieństwa obsadzenia stanów. Prędkość rekombinacji jest odwrotnie proporcjonalna do iloczynu  $N_r \sigma_c$ , gdzie  $\sigma_c$  jest przekrojem czynnym na rekombinację nośników mniejszościowych. Półprzewodnik może zawierać szereg różnego rodzaju centrów rekombinacji; te centra, które mają największy iloczyn  $N_r \sigma_c$  rządzą prędkością rekombinacji. W półprzewodnikach o przejściach skośnych, takich jak w Ge i Si, czas życia rekombinacji bezpośrednio jest długi i dlatego czas życia odgrywający rolę w materiale i przyrządach z niego wykonanych jest określony przez centra rekombinacji o bardzo małej koncentracji; tak np.: w Si, koncentracja centrów  $N_r$  rzędu  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$  decyduje o wartości czasu życia. W półprzewodnikach o przejściach prostych, czas życia rekombinacji pasmo-pasmo jest bardzo mały i w związku z tym wielkość  $N_r$  powinna być znacznie większa, by móc wpływać na czas życia nośników mniejszościowych.

Nośniki nadmiarowe, generowane za pośrednictwem promieniowania, mogą także rekombinować na swobodnej powierzchni fotoogniwa. Proces rekombinacji powierzchniowej jest charakteryzowany przez prędkość rekombinacji powierzchniowej  $s$ . Wartości  $s$  mogą się zmieniać od zera — w takim przypadku powierzchnia jest jakby zwierciadłem odbijającym nośniki mniejszościowe — do nieskończoności — wówczas powierzchnia absorbuje wszystkie padające na nią nośniki mniejszościowe. Istnieje możliwość takiej obróbki powierzchni półprzewodnika (przez odpowiednio dobierane roztwory trawiące), aby osiągnąć dopuszczalne niskie wartości  $s$ . Proces wytwarzania może czasem być tak prowadzony, że wartość  $s$  ukończonego przyrządu znajduje się w zadowalająco niskim zakresie. W każdym jednak razie, prędkość rekombinacji powierzchniowej powierzchni fotoogniwa, na którą pada promieniowanie, powinna być jak najmniejsza, ponieważ mocno absorbowane fotony, o mniejszych długościach fali, generują nośniki bardzo blisko powierzchni i liczba nośników, które osiągną złącze i dają swój wkład do prądu silnie zależy od prędkości rekombinacji powierzchniowej. Problem ten może być rozwiązany na wiele sposobów. Na przykład zastosowanie materiału o większej przerwie energetycznej, jako zwierciadła dla nośników mniejszościowych, było z powodzeniem wykorzystane do konstrukcji wspomnianej wyżej baterii słonecznej  $p\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ,  $p\text{-GaAs}/n\text{-GaAs}$ .

## Optymalne właściwości monokrystalicznych półprzewodnikowych przetworników energii słonecznej

Jak już wspominaliśmy, ogniwo fotoelektryczne ma barierę potencjału pochodzącą od złącza *p-n* lub od bariery Schottky'ego. Charakterystyka prądowo-napięciowa takiej struktury ma postać krzywej *a* z rys. 5. Gdy promieniowanie jest absorbowane w obszarze ładunku przestrzennego złącza i/lub w materiale przylegającym do tego obszaru po obu stronach złącza, nośniki mniejszościowe



Rys. 5. Charakterystyka prądowo-napięciowa złącza *p-n*: a) bez oświetlenia, b) z oświetleniem

poruszają się w kierunku złącza i powodują wzrost prądu wstecznego. Charakterystyka prądowo-napięciowa fotoogniwa oświetlonego ma kształt krzywej *b* z rys. 5. Część tej krzywej znajduje się teraz w czwartej ćwiartce układu współrzędnych, gdzie natężenie prądu jest ujemne a napięcie dodatnie; iloczyn  $i \cdot V$  (moc elektrostatyczna) jest ujemny, czyli przyrząd generuje moc, która może być dostarczona za pośrednictwem przewodów doprowadzających.

### 1. Prąd zwarcia

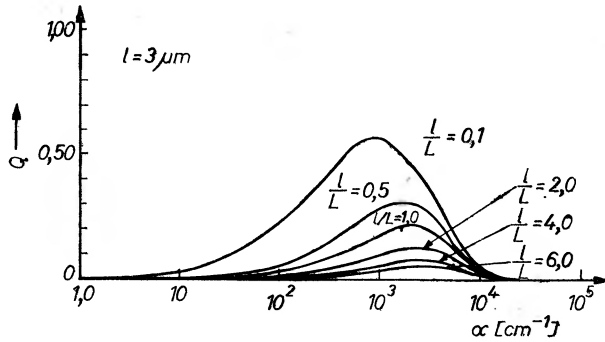
Wielkość prądu zwarcia  $I_{sc}$  generowanego promieniowaniem może być określona za pomocą całki:

$$I_{sc} = q \int_{E_G = h\nu_G}^{\infty} Q(h\nu) N_f(h\nu) d(h\nu), \quad (1)$$

gdzie  $q$  — ładunek elektronu,  $Q(h\nu)$  — sprawność zbierania nośników mniejszościowych, lub bezwzględna odpowiedź widmowa fotokomórki; jest ona definiowana jako część nośników generowanych w wyniku absorpcji fotonów o energii  $h\nu$ , która dodaje się do prądu zwarcia  $I_{sc}$ ;  $N_f(h\nu)$  jest liczbą fotonów/cm<sup>2</sup>·s, o energii  $h\nu$ , padających na fotoogniwo. Sprawność zbierania  $Q(h\nu)$  jest funkcją współczynnika absorpcji, objętościowego czasu życia  $\tau_i$ , prędkości rekombinacji powierzchniowej  $s_i$ , wielkości powierzchni oświetlanej oraz wy-

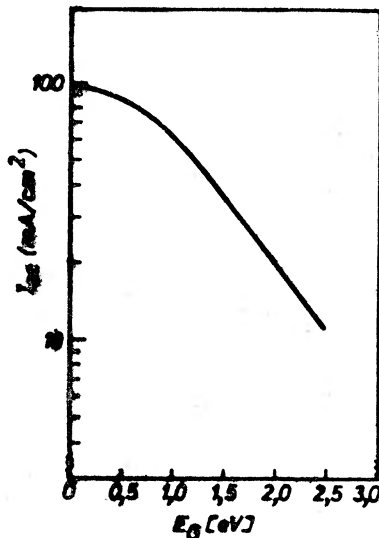
miarów fotoogniwa. Wartości  $Q(h\nu)$  zostały obliczone dla różnego rodzaju ogniów [3, 4]. Na rys. 6 przedstawiono krzywą  $Q(\alpha)$ , obliczoną dla krzemowego złącza  $p$ - $n$  w funkcji parametrów fotoogniwa.

Celem technologii wytwarzania baterii słonecznych jest uzyskanie takich ogniów, w których bezwzględna odpowiedź widmowa będzie bliska jedności dla wszystkich fotonów o energii większej od szerokości przerwy energetycznej.



Rys. 6. Wartości obliczone sprawności zbierania  $Q(h\nu) = f(h\nu)$  dla Si. Głębokości złącza oznaczono przez  $l$

W tych granicach sygnał na wyjściu fotoogniwa winien mieć postać funkcji skokowej, czyli  $Q(h\nu) = 0$  dla  $h\nu < E_G$  i  $Q(h\nu) = 1$  dla  $h\nu \geq E_G$ . Na rys. 7 przedstawiono wykres  $I_{sc} = f(E_G)$ , dla widma słonecznego AM0, obliczony na podstawie równania (1) przy założeniu, że  $Q(h\nu)$  ma kształt takiej właśnie funkcji skokowej. Zgodnie z oczekiwaniem  $I_{sc}$  maleje ze wzrostem  $E_G$ .



Rys. 7. Maksymalne możliwe wartości prądu zwarcia w funkcji  $E_G$  dla widma słonecznego AM0

## 2. Charakterystyka prądowo-napięciowa i maksymalna sprawność

Prąd płynący przez „idealne” nieoświetlone złącze  $p$ - $n$  można opisać zależnością

$$I_j = I_0 \left[ \exp \left( \frac{qV_j}{AkT} \right) - 1 \right], \quad (2)$$

jeżeli zaniedbamy wewnętrzną oporność szeregową oraz oporności upływu. W wyrażeniu tym  $I_0$  jest prądem nasycenia (wstecznym) złącza,  $q$  — ładunkiem elektronu,  $V_j$  — całkowitym napięciem na złączu,  $k$  — stałą Boltzmana,  $T$  — temperaturą bezwzględną,  $A$  — stałą, której minimalna wartość dla idealnego złącza jest równa jedności, a dla złącza rzeczywistego jest większa od jedności i zależy od gęstości defektów w obszarze ładunku przestrzennego. Dla wygody, w dalszych rozważaniach zastosujemy oznaczenie  $A \equiv \frac{q}{AkT}$ .

Charakterystyka prądowo-napięciowa w obwodzie zewnętrznym oświetlonego ogniwa fotowoltaicznego (rys. 5b) ma postać:

$$I_L = I_j - I_{sc} = I_0 [\exp(AV) - 1] - I_{sc}. \quad (3)$$

Napięcie na rozwartych zaciskach obwodu ogniwa  $V_{oc}$  znajdziemy kładąc  $I_L = 0$  i wówczas otrzymamy:

$$V_{oc} = \frac{1}{A} \ln \left( \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right). \quad (4)$$

Wartości prądu i napięcia w punkcie maksimum mocy znajdziemy przyjmując impedancję w obwodzie zewnętrznym równą impedancji dynamicznej w punkcie maksimum mocy:

$$R_{imp} = \left. \frac{\partial V}{\partial I} \right|_{V_{mp}} = \frac{\exp(-AV_{mp})}{AI_0} = \frac{V_{mp}}{I_{mp}}. \quad (5)$$

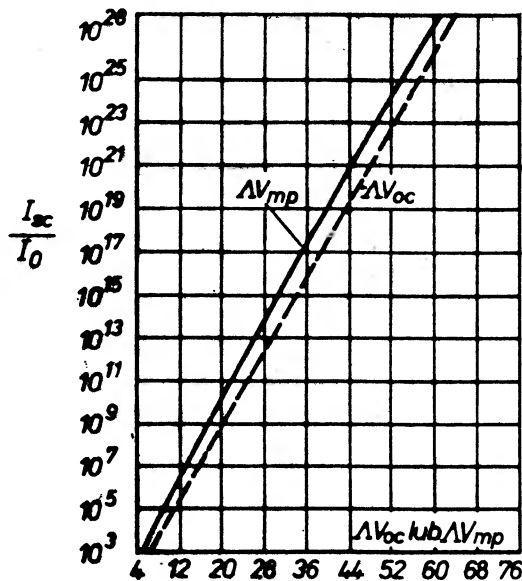
Po podstawieniu i przekształceniu względem  $V_{mp}$  [5], otrzymamy

$$\exp(AV_{mp})(1 + AV_{mp}) = \left( \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) = \exp(AV_{oc}) \quad (6)$$

a względem  $I_{mp}$  będzie:

$$I_{mp} = \left( \frac{AV_{mp}}{1 + AV_{mp}} \right) \left( \frac{I_{sc}}{I_0} + 1 \right) I_0. \quad (7)$$

Dla krzemowego ogniwa dostępnego na rynku, przy oświetleniu słonecznym mamy:  $I_{sc} \sim 35 \text{ m A/cm}^2$  i  $I_0 \sim 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ ; czyli  $I_{sc}/I_0 > 10^6$ . To upraszcza równania (5), (6), (7) ponieważ  $I_{sc}/I_0 \gg 1$ . Na rys. 8 przedstawiono  $AV_{oc}$  i  $AV_{mp}$  w funkcji  $\ln(I_{sc}/I_0)$ . Z rysunku widać, że dla  $(I_{sc}/I_0) \geq 10^4$   $AV_{mp} \geq 10$ . Z równań (6) i (7)  $I_{mp} \gtrsim 0,9 I_{sc}$ , a  $V_{mp} \gtrsim 0,8 V_{oc}$ .



Rys. 8. Napięcie rozwarcia  $V_{oc}$  oraz napięcie przy maksimum mocy  $V_{mp}$  w funkcji  $I_{sc}/I_0$

W tym przypadku maksymalna sprawność, czyli sprawność w warunkach dopasowania, jest dana wyrażeniem:

$$\eta_{\max} = \frac{\text{Moc wyjściowa}}{\text{Moc wejściowa}} = \frac{I_{mp} V_{mp}}{P_{in}} \geq 0,72 \frac{I_{sc} V_{oc}}{P_{in}}. \quad (8)$$

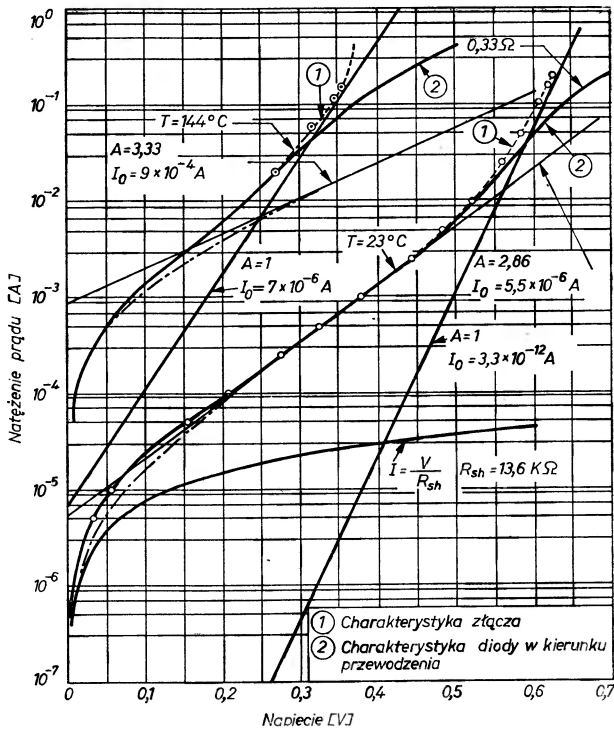
### 3. Napięcie rozwarcia i jego zależność od $I_0$

Zajmijmy się teraz parametrem  $V_{oc}$  i określmy jego zależność od właściwości półprzewodnika. Zgodnie z równaniem (4),  $V_{oc}$  jest określone przez  $I_{sc}$ ,  $I_0$ ,  $\lambda$ . Rozważaliśmy już prąd  $I_{sc}$  i jego zależność od  $\alpha$ ,  $L$ ,  $s$  itd. Pozostałe dwa parametry wchodzą do zależności opisującej charakterystykę  $I-V$  diody, czyli

$$I_f = I_0[\exp(\lambda V) - 1]. \quad (9)$$

Równanie to zakłada, że charakterystyka  $I-V$  ma prosty przebieg wykładniczy. W rzeczywistości tak nie jest; tak na przykład krzywa  $I-V$  krzemowego złącza  $p-n$ , przedstawiona na rys. 9, ma dwa różne nachylenia — jedno w zakresie niskich napięć i drugie w zakresie średnich napięć. Ponadto, przy dużych napięciach wewnętrzna oporność szeregową zaczyna wpływać na kształt charakterystyki, która odbiega od zależności wykładniczej. Taka krzywa  $I-V$  może być opisana równaniem o następującej postaci:

$$I_f = I_{01}[\exp(\lambda_1 V) - 1] + I_{02}[\exp(\lambda_2 V) - 1] + \frac{V}{R_s}, \quad (10)$$



Rys. 9. Charakterystyka  $I$ - $V$  przeciętnego ogniwa fotoelektrycznego dostępnego na rynku

gdzie wartości  $I_{01}$ ,  $I_{02}$ ,  $A_1$ ,  $A_2$ , oraz  $R_s$  są określone przez dopasowanie krzywej doświadczalnej;  $R_s$  jest wewnętrzną opornością szeregową diody, której wartość może być funkcją poziomu oświetlenia, czyli dioda może się zachowywać jak fotoopornik. Na ogół jednak, dla dostatecznie niskich wartości prądów i napięć, takich że oporność szeregową może być zaniedbana, charakterystyka  $I$ - $V$  może być wyrażona równaniem:

$$I_j = \sum_i I_{0i} [\exp(A_i V) - 1]. \quad (11)$$

Liczba podstawowych mechanizmów, które wpływają na przebieg charakterystyk  $I$ - $V$  homozłącza  $p$ - $n$  została zidentyfikowana i przeanalizowana teoretycznie. Dla jednego z nich zakłada się, że nośniki mniejszościowe poruszają się tylko pod wpływem gradientu koncentracji i że nie ma strat na rekombinację w obszarze ładunku przestrzennego. Jest to „klasyczne” złącze diodowe  $p$ - $n$  i zależność  $I$ - $V$  ma postać

$$I_j = I_{01} \left[ \exp\left(\frac{qV}{kT}\right) - 1 \right] \quad (12)$$

oraz

$$I_{01} \sim n_i^2 \left[ \frac{1}{\sigma_n L_n} + \frac{1}{\sigma_p L_p} \right], \quad (13)$$



gdzie  $n_i^2$  — koncentracja nośników w materiale samoistnym,  $\sigma_n$ ,  $\sigma_p$  — przewodności cienne odpowiednich obszarów neutralnych po obu stronach złącza,  $L_n$ ,  $L_p$  — długości dyfuzji nośników mniejszościowych w tych obszarach. Wiadomo że:

$$L^2 = D\tau, \quad (14)$$

gdzie  $D$  i  $\tau$  — stała dyfuzji nośników mniejszościowych i czas życia, odpowiednio. Ponieważ

$$n_i^2 = N_e N_v \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right) \quad (15)$$

więc

$$I_{01} \propto \exp\left(-\frac{E_G}{kT}\right). \quad (16)$$

Drugi mechanizm jest oparty na założeniu, że zachodzi generacja i rekombinacja nośników w obszarze ładunku przestrzennego. Przy pewnych założeniach dotyczących natury tego procesu, zależność  $I$ - $V$  przyjmuje postać:

$$I_f \propto \frac{n_i}{\tau} \left[ \exp\left(\frac{qV}{2kT}\right) - 1 \right], \quad (17)$$

czyli

$$I_{02} \propto \exp\left(-\frac{E_G}{2kT}\right). \quad (18)$$

Rekombinacja i generacja w obszarze ładunku przestrzennego może wreszcie być kontrolowana przez zmianę koncentracji lokalnych centrów rekombinacji. Jeżeli ta koncentracja jest dostatecznie niska, to charakterystyka  $I$ - $V$  będzie miała przebieg zgodny z równaniem diody idealnej. Ponieważ  $V_{oc}$ , a tym samym  $\eta_{max}$ , jest większe dla ogniw w których nie zachodzi rekombinacja i generacja w obszarze ładunku przestrzennego, dlatego celem technologii wytwarzania baterii słonecznych jest wykonywanie ogniw w taki sposób, by ich charakterystyka była zgodna z charakterystyką diody idealnej, czyli żeby  $A = B = 1$ .

W przypadku heterozłącza  $p$ - $n$  może istnieć jeszcze dodatkowy mechanizm, związany z tunelowaniem przez barierę międzypowierzchni.

Dla barier metal-półprzewodnik charakterystyka  $I$ - $V$  ma postać zgodną z zależnością (9), gdzie  $I_0$  dane jest wyrażeniem:

$$I_0 = A^* T^2 \exp\left(-\frac{q\Phi_B}{kT}\right); \quad (19)$$

zakłada się tu, że prąd wsteczny jest prądem termoemisji przez barierę potencjału o wysokości  $\Phi_B$ . Parametr  $A^*$  jest stałą Richardsona.

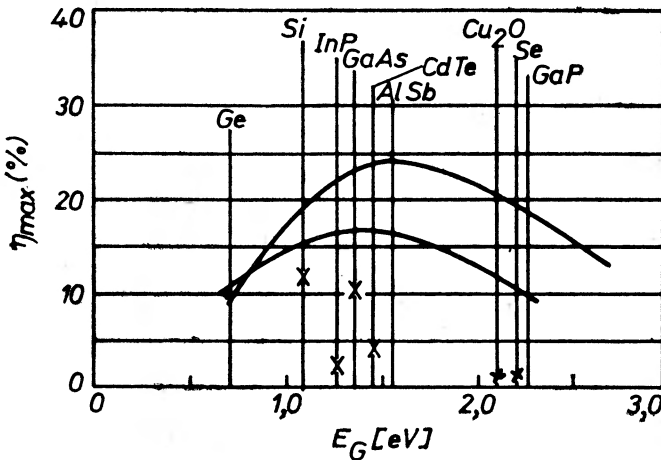
Dwa parametry ogniwa słonecznego — prąd zwarcia  $I_{sc}$  i oporność szeregową  $R_s$  — narzucają sprzeczne warunki na grubość warstwy metalu tworzącej

barierę Schottky'ego. Gdy warstwa jest cienka, to uzyskuje się małe straty na absorpcję i tym samym duży prąd  $I_{sc}$ , gdy zaś warstwa jest gruba, otrzymuje się mniejszą oporność  $R_s$  i mniejsze straty związane z wewnętrzną opornością szeregową. Dlatego trzeba wybrać rozwiązanie kompromisowe; warstwy o grubości nie większej od 100 Å z kontaktem siatkowym dają zadowalającą oporność szeregową i niezbyt dużą absorpcję fotonów.

Maksymalna sprawność ogniwa metal-półprzewodnik jest określona taką samą zależnością jak dla złącza  $p-n$ .

#### 4. Zależność maksymalnej sprawności $\eta_{max}$ od szerokości przerwy energetycznej $E_G$

Zależność  $\eta_{max}$  od  $E_G$  może być obliczona na podstawie równania (8). Zależność  $V_{oc}$  od  $E_G$  może być wyznaczona przez podstawienie wyrażeni na prądy  $I_{sc}$  (1) i  $I_0$  (16), (18) w funkcji szerokości przerwy energetycznej, do równania (4). W rezultacie otrzymujemy dwie krzywe  $\eta_{max} = f(E_G)$ , które są przedstawione na rys. 10 [7].



Rys. 10. Maksymalna sprawność  $\eta_{max}$  w funkcji  $E_G$  dla: a) idealnego złącza, b) złącza z generacją i rekombinacją w obszarze ładunku przestrzennego

Są to krzywe przybliżone, które ilustrują ogólną zależność  $\eta_{max}$  od  $E_G$ . Ścisłe obliczenia sprawności maksymalnej mogą być wykonane dla danego półprzewodnika z wykorzystaniem zmierzonych, lub uprzednio przyjętych parametrów określających  $I_{sc}$ ,  $I_0$ ,  $R_s$ ,  $R_{sh}$  itd.

#### 5. Zależność sprawności maksymalnej $\eta_{max}$ od temperatury

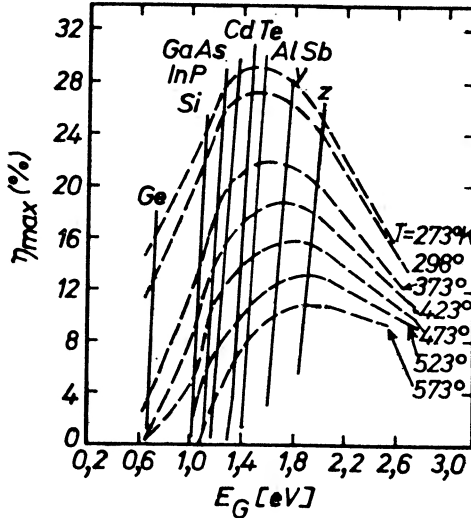
Związek między sprawnością  $\eta_{max}$  i szerokością przerwy energetycznej zależy silnie od temperatury, ponieważ prąd  $I_0$  jest także funkcją temperatury. W wyniku tego, napięcie  $V_{oc}$  jest funkcją liniową temperatury. Dla „klasycznego”

złącza  $p-n$  można wykazać, że

$$V_{oc} = \frac{E_G}{q} - \beta T, \quad (20)$$

gdzie  $\beta$  — wielkość niezależna od temperatury.

Ponieważ prąd  $I_{sc}$  nie jest w zasadzie funkcją temperatury, więc temperaturowa zależność sprawności  $\eta_{max}$  ma ten sam charakter co zależność  $V_{oc} = f(T)$ , czyli  $\eta_{max}$  jest liniową funkcją temperatury. Na rys. 11 przedstawiono wykres



Rys. 11. Zależność maksymalnej sprawności  $\eta_{max}$  od  $E_G$  w funkcji temperatury

$\eta_{max} = f(E_G)$  dla różnych  $T$  [7]. Stąd wniosek, że ogniwo słoneczne może pracować w niskich temperaturach, a przy pracy w wyższych temperaturach, jak w przypadku złożonego systemu ciepłno-fotowoltaicznego, trzeba stosować półprzewodnik o przerwie energetycznej  $E_G \geq 1,5$  eV.

Przedstawione wyżej krzywe  $\eta_{max} = f(E_G)$  były obliczone dla widma słonecznego AM0. Widmo słoneczne na powierzchni Ziemi jest różne od widma AM0, ponieważ fotony „niebieskie” są silniej absorbowane przez atmosferę niż fotony „czerwone”. Dlatego sprawność ogniw dla tych dwóch widm jest różna. Oprócz tej zasadniczej zmiany w zależności  $\eta_{max} = f(E_G)$  możliwa jest także zmiana widma, ponieważ sprawność zbierania  $Q(h\nu)$  jest funkcją długości fali fotonów.

### Przegląd materiałów i ogniw fotowoltaicznych stosowanych na naziemne przetworniki energii słonecznej

Omówiona wyżej zależność  $\eta_{max} = f(E_G)$  wskazuje, że najlepszym do konstrukcji baterii słonecznych jest półprzewodnik o szerokości przerwy energetycznej  $1,0 \leq E_G \leq 2,5$  eV, że maksymalna możliwa sprawność może być za-

warta w granicach 20—25%, oraz że dla ogniw przeznaczonych do pracy w podwyższonych temperaturach winny być dobierane większe szerokości przerwy energetycznej. Wykazaliśmy także, że korzystniejszym jest stosowanie półprzewodników o przejściach prostych, ponieważ dla uzyskania określonej sprawności zużywa się mniejszą ilość materiału. W tej części pracy omówimy obecny stan teorii i eksperymentów dla ogniw słonecznych wykonanych z różnych półprzewodników.

## 1. Krzem

Krzemowe baterie słoneczne odgrywają dominującą rolę w dyskusji na temat szerokiego wykorzystania naziemnego fotowoltaicznego systemu energetycznego. Tego typu ogniwa zostały użyte do budowy energetycznych zespołów zasilających na pokładach satelitów ziemskich wraz z rozpoczęciem programu badań przestrzeni kosmicznej pod koniec lat pięćdziesiątych. Ogniwa krzemowe okazały się przyrządami niezawodnymi o dużej trwałości. Standardowe ogniwa dostępne na rynku, o powierzchni  $2 \times 2 \text{ cm}^2$ , wytwarzane w ilości przeszło milion sztuk rocznie, mają sprawność AM0 rzędu 11%; ogniwa o nowej konstrukcji, o sprawności AM0 do 14% wyprodukowane laboratoryjnie [9], są obecnie przedmiotami badań, których wyniki wskazują, że sprawności AM0 18-20% są możliwe do osiągnięcia [10]. Jak wynika z prac nad sprawnością ogniw krzemowych, zwiększenie sprawności  $\eta_{\max}$  będzie możliwe, jeżeli oporność właściwa wyjściowej płytki krzemu zostanie zmniejszona z  $10 \Omega\text{cm}$  do około  $0,01 \Omega\text{cm}$ , przy zachowaniu czasu życia około  $1 \mu\text{s}$ , oraz pod warunkiem takiego zredukowania strat powierzchniowych, by fotony „niebieskie” mogły być także wykorzystane.

Wolf [10] badał ogniwa krzemowe dostępne na rynku, o sprawności AM0 11%, i wskazał przyczyny strat. Przede wszystkim 24% energii padającego promieniowania jest tracone skutkiem obecności fotonów o energii zbyt małej do wywołania jonizacji w krzemie. Ponadto, 57% padającego promieniowania jest tracone ze względu na to, że każdy foton o energii większej od przerwy energetycznej generuje tylko jedną parę elektron-dziura; nadmiar energii jest tracony w postaci energii cieplnej. Są to podstawowe procesy fizyczne i straty z nimi związane mogą być zmniejszone jedynie przez odpowiedni dobór półprzewodnika i jego szerokości przerwy energetycznej; stosunek tych wielkości zmienia się z szerokością przerwy energetycznej, tak że dla półprzewodników z przerwą energetyczną  $1,0 \leq E_G \leq 2,5 \text{ eV}$  przeszło 40% energii padającego promieniowania zostaje wykorzystane po uwzględnieniu strat. W przypadku krzemu wykorzystuje się 44% energii. Jaka ilość tej energii jest wyprowadzana na wyjściu, zależy to od materiału, z którego jest wykonane ogniwo i od właściwości ogniwa, czyli od takich wielkości jak: sprawność zbierania  $Q(h\nu)$ , która z kolei jest funkcją  $\alpha$ ,  $L$ ,  $s$  i wymiarów geometrycznych ogniwa, poziomu koncentracji domieszek po obu stronach złącza; straty na odbicie, które zależą od jakości powłok antyodbiciowych; charakterystyka  $I-V$  złącza; prąd  $I_0$  i  $A$ .

Gdyby sprawność zbierania  $Q$  dla  $h\nu \geq 1$  eV była równa jedności i nie byłoby strat na odbicie, wówczas prąd  $I_{sc}$  byłby rzędu  $56 \text{ mA/cm}^2$ . W ogniwach obecnie dostępnych, straty na odbicie ( $1-R = 0,97$ ) i straty w sprawności zbierania zmniejszają prąd  $I_{sc}$  do około  $39 \text{ mA/cm}^2$  ( $Q \sim 0,72$ ), co stanowi  $30,7\%$  wykorzystania promieniowania padającego.

Ocena jakości ogniwa staje się łatwiejsza dzięki wprowadzeniu pewnych parametrów, które pozwalają na określenie innych strat w ogniwie.

Jednym z nich jest współczynnik napięciowy ( $VF$ ) zdefiniowany w następujący sposób:

$$VF \equiv q \frac{V_{oc}}{E_G}. \quad (21)$$

W zasadzie, można sobie wyobrazić złącze  $p-n$ , w którym koncentracja domieszek po obu stronach złącza jest tak duża, że poziomy Fermiego pokrywają się z odpowiednimi krawędziami pasm. W takim hipotetycznym ogniwie napięcie rozwarcia jest równe  $\frac{E_G}{q}$ , jeżeli natężenie oświetlenia  $I_{sc}$  jest dostatecznie duże. Dla oporności właściwej płytki wyjściowej  $10 \Omega\text{cm}$  i  $I_{sc} = 38 \text{ mA/cm}^2$ , wartość współczynnika  $VF$  w ogniwie oświetlonym promieniowaniem AM0 wynosi  $0,49$ . Po uwzględnieniu tych strat pozostaje jeszcze  $15\%$  energii padającego promieniowania. Z tego wynika, że jeżeli chcemy zwiększyć  $\eta_{max}$ , należy znacznie powiększyć współczynnik  $VF$ .

Inny współczynnik strat wynika z faktu, że w punkcie maksimum mocy prąd  $I_{mp}$  oraz napięcie  $V_{mp}$  są mniejsze od  $I_{sc}$  i  $V_{oc}$  odpowiednio. Opisuje się to wprowadzając współczynnik wypełnienia  $FF$  zdefiniowany w następujący sposób:

$$FF = \frac{I_{mp} V_{mp}}{I_{sc} V_{oc}}. \quad (22)$$

Po wstawieniu odpowiednich zmierzonych wartości otrzymujemy  $FF \sim 0,73$  i pozostała moc stanowi około  $11\%$ . Ogniwo o zwiększonej sprawności (tak zwane ogniwo fioletowe), opisane przez Lindmayera i Allisona [9], charakteryzuje się zwiększeniem współczynnika  $Q(1-R)$  dla oświetlenia AM0 od  $0,70$  do  $0,78\%$  dla ogniwa o sprawności  $11\%$ , współczynnika wypełnienia od  $0,72$  do  $0,83$  i współczynnika napięciowego od  $0,49$  do  $0,53$ , co daje sprawność AM0 rzędu  $14\%$ .

Aby osiągnąć większe sprawności, należy dalej zmniejszać straty. Wolf [10] uważa, iż możliwe jest: zwiększenie współczynnika napięciowego do wartości  $0,71$ , dzięki użyciu mocniej domieszkowanego materiału wyjściowego; zwiększenie iloczynu  $Q(1-R)$  do wartości  $0,85$  zmniejszając straty na rekombinację powierzchniową i objętościową oraz zwiększenie współczynnika wypełnienia do wartości  $0,86$ . Przy osiągnięciu takich wartości sprawność AM0 powinna wynosić  $22\%$ . Wyniki powyższych rozważań są zestawione w tabeli 1.

Tabela 1

Mechanizmy strat w ogniwach słonecznych wykonanych z Si i GaAs

Straty powodowane przez:	Krzem			Arsenek galu		
	Ogniwa (rynkowe typowe) [10]	Ogniwa fioletowe [9]	Wartości możliwe do osiągnięcia [10]	<i>p-n</i> GaAs typowe [12]	<i>p-Al<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>As</i> , <i>p-GaAs/n-GaAs</i> [11]	<i>p-AlAs</i> , <i>p-GaAs/n-GaAs</i> [12]
Fotony o energii $h\nu > E_G$	0,76	0,76	0,76	0,62	0,62	0,82
Przetwarzanie na ciepło nadmiaru energii fotonów	0,57	0,57	0,57	0,66	0,66	0,66
Sprawność zbierania $Q$	0,72	0,80	0,88	0,46	0,59	0,80
Współczynnik napięciowy ( $VF$ )	0,49	0,53	0,71	0,71	0,71	0,71
Współczynnik wypełnienia ( $FF$ )	0,73	0,83	0,86	0,78	0,78	0,78
Straty na odbicie	0,97	0,97	0,97	0,95	0,95	0,95
Absorpcja przez okienko z $Al_xGa_{1-x}As$	—	—	—	—	—	0,82
Część mocy padającego promieniowania na wyjściu	0,11	0,15	0,22	0,10	0,13	0,14

## 2. Arsenek galu

Dokładna ocena właściwości i możliwości ogniw z GaAs została przeprowadzona przez Hovella i Woodlla [11], oraz przez Hübena i Bogusa [12]. Wyniki tych badań zostały przedstawione w tabeli 1 i porównane z danymi Wolfa dla krzemu. Tabela zawiera również wyniki publikowane przez Hovella i Woodalla [11] dla ogniwa z  $p-Al_xGa_{1-x}As$ ,  $p-GaAs/n-GaAs$  o sprawności 12%; ogniwo z  $p-AlAs$ ,  $p-GaAs/n-GaAs$  zostało zaproponowane przez Hübena i Bogusa, a przewidywane wartości jego parametrów obliczono w oparciu o analizę Hovella i Woodlla. Jak widać z tabeli, podstawowym problemem w GaAs jest niski współczynnik sprawności zbierania; współczynnik napięciowy, oraz współczynnik wypełnienia są bliskie ich wartościom maksymalnym. Współczynnik sprawności zbierania został znacznie zwiększony przez zastosowanie dodatkowej warstwy półprzewodnika o większej przerwie energetycznej. Warstwa ta zmniejsza straty na rekombinację powierzchniową, dosyć duże w ogniwach z GaAs; straty te mocno wpływają na sprawność zbierania, ponieważ w półprzewodniku o przejściach prostych duża część padających fotonów jest absorbowana tuż przy powierzchni. Jak pokazano na rys. 4, obecność warstwy półprzewodnika o większej przerwie energetycznej stanowi zwierciadło dla

nośników mniejszościowych, które odpycha nośniki poruszające się ku powierzchni i tym samym przemieszcza je w kierunku złącza  $p-n$ , przez które są one następnie absorbowane. Idea ta, a więc wprowadzenie warstwy materiału o większej przerwie energetycznej jako pokrycia ogniwa ze złączem  $p-n$ , dającego zmniejszenie strat powierzchniowych, może być zastosowana w dowolnym ogniwie. Jest to szczególnie korzystne dla półprzewodników o przejściach prostych, ponieważ w tych materiałach promieniowanie jest absorbowane tuż przy powierzchni. Podstawowym problemem jest tu dobranie półprzewodnika o przejściach skośnych, o szerokości przerwy energetycznej znacznie większej niż  $E_G$  materiału, z którego jest wykonane ogniwo i połączenie go z półprzewodnikiem wyjściowym. Zagadnienie to, w przypadku  $Ga_xAl_{1-x}As$  nie jest technologicznie trudne, ponieważ materiał ten ma z  $GaAs$  dwa składniki wspólne. Hovell i Woodall wykazali, że warstwa ta musi być bardzo cienka, rzędu kilku tysięcy angströmów, by straty na absorpcję w  $Ga_xAl_{1-x}As$  nie były duże [11].

### 3. Cienkowarstwowe ogniwa z $p-Cu_xS/n-CdS$

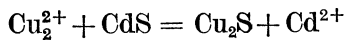
Poza ogniwami krzemowymi, wiele prac poświęcono cienkowarstwowym ogniwom z heterozłączem  $p-Cu_xS/n-CdS$ . Aktywną część ogniwa słonecznego stanowi tu cienka (10-20  $\mu m$ ) polikrystaliczna warstwa  $CdS$ , na której jest osadzona zazwyczaj cieńsza (0,1-0,2  $\mu m$ ) warstwa siarczku miedzi. W ostatnim dziesięcioleciu wyprodukowano w wielu laboratoriach tysiące ogniw tego typu, o powierzchni  $7,5 \times 7,5 \text{ cm}^2$ . Niektóre z nich osiągały sprawność przetwarzania energii słonecznej rzędu 8% w temperaturze  $25^\circ C$ , a przeciętnie uzyskiwano wartości rzędu 5-6%. Wadą ogniw  $p-Cu_xS/n-CdS$  jest brak stabilności na wyjściu; napięcie wyjściowe może maleć w czasie. Jednak przyspieszone testy sprawności ogniw ostatnio produkowanych wskazują, że możliwe jest osiągnięcie trwałości większej niż 15 lat [13]; ponadto, niektóre ogniwa, wytworzone przeszło 9 lat temu, nie wykazały w tym okresie wyraźnej degradacji parametrów. Z tego wynika, że stabilizacja wyjścia jest sprawą realną, co potwierdzają ukazujące się ostatnio publikacje, stwierdzające poprawę stabilności związaną z ulepszeniami procesu wytwarzania [14].

Głównym powodem, dla którego prace nad tymi ogniwami prowadzi się dalej, są znacznie niższe koszty produkcji w porównaniu z kosztami dla ogniw monokrystalicznych. Konieczne są nadal wnikliwe studia nad złożonymi procesami elektrycznymi i chemicznymi, ponieważ luka w pełnym zrozumieniu ogniw heterozłączowych uniemożliwia właściwą kontrolę procesu wytwarzania, a tym samym, ogranicza rozwój produkcji tych ogniw na skalę przemysłową.

Zjawisko fotowoltaiczne w układzie  $Cu-CdS$  odkrył i jako pierwszy opublikował Reynolds i inni w 1954 r. [11]. Osadzali oni warstwy  $Cu$  na  $CdS$  i zaobserwowali istnienie wyraźnego zjawiska fotowoltaicznego; osiągnęli sprawność przetwarzania energii słonecznej rzędu kilku procent. Także w 1954 r. Nadjakow i inni [16] zaobserwowali istnienie słabego zjawiska fotowoltaicznego

w ogniwach wykonanych z cienkich warstw CdS, na których naparowywano miedź. Następnie Middleton i współpracownicy [17] opracowali ogniwa cienkowarstwowe o sprawności 3-5%, porównywalnej ze sprawnością ogniw monokrystalicznych. Te wczesne ogniwa cienkowarstwowe były wykonywane na podłożu molibdenowym. Kolejna generacja ogniw miała jako podłoże inne metale (np. miedź) lub plastik (kapton). W przypadku użycia kaptonu, najpierw osadzono na podłożu warstwy metaliczne np.: chrom i złoto, a następnie naparowywano CdS. Większość ogniw przeznaczonych do zastosowań naziemnych była wytwarzana na folii miedzianej, służącej jako podłoże, na którym osadzano cienkie warstwy cynku. Cynk dawał dobry kontakt omowy z warstwą CdS.

W typowym ogniwie, warstwa  $\text{Cu}_x\text{S}$  powstaje w wyniku chemicznej reakcji podstawienia:



przez zanurzenie CdS do gorącego ( $\sim 90^\circ\text{C}$ ) roztworu kwasowego  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ . Analiza termodynamiczna wskazuje, że kierunek zachodzenia reakcji jest z lewa na prawo. W ten sposób, w przypadku idealnym, dwa jony  $\text{Cu}^+$  rugują jon  $\text{Cd}^{2+}$ , aby wytworzyć  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Jednak system  $\text{Cu-S}$  jest układem bardzo złożonym; związki stałe w temperaturze pokojowej to: chalkocyt ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), djurelit ( $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$ ), diginit ( $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ ) i kowelit ( $\text{CuS}$ ). Każdy z nich ma swoją modyfikację w pewnym zakresie składu, jak przedstawiono na wykresie fazowym, opracowanym przez Cooka [18].

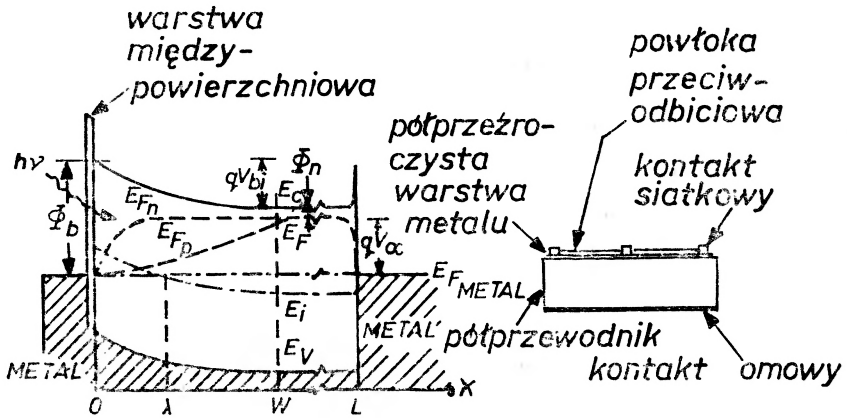
Grupa z Uniwersytetu w Delaware (USA) wykazała, że w opracowanych przez nich ogniwach, skład warstwy  $\text{Cu}_x\text{S}$  zmienia się w funkcji odległości od powierzchni, czyli że stosunek  $\frac{\text{Cu}}{\text{S}}$  ulega zmianie [13]. Zgodnie z danymi Palza i współpracowników [14], największy prąd zwarcia, największą sprawność, oraz największą stabilność uzyskano w ogniwach, w których warstwa czynna jest wykonana z czystego  $\text{Cu}_2\text{S}$ . W najlepszych ogniwach, grubość warstwy  $\text{Cu}_x\text{S}$  zawiera się w granicach 1000-2000 Å.

Na przestrzeni ostatnich lat powstało wiele modeli wyjaśniających zjawisko fotowoltaiczne w układzie  $\text{Cu-CdS}$ . Model pasmowy na rys. 12 przedstawia główne cechy, wspólne dla wielu modeli. Sprawą najlepiej potwierdzoną jest teza, że promieniowanie słoneczne jest absorbowane głównie w wysoko przewodzącej warstwie  $\text{Cu}_x\text{S}$ . Proces zanurzenia w odpowiednim odczynniku chemicznym daje warstwę, którą w najlepszych ogniwach jest głównie  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Nie ma w tym nic dziwnego, ponieważ spośród wielu związków systemu  $\text{Cu-S}$  tylko  $\text{Cu}_2\text{S}$  jest uważany za półprzewodnik. Jest to prawdopodobnie półprzewodnik o przejściach prostych, a szerokość przerwy energetycznej wynosi 1,2 eV [19].

Przy wzbudzaniu elektronowym, warstwa  $\text{Cu}_2\text{S}$  i  $\text{Cu}_x\text{S}$  emituje promieniowanie luminescencyjne, zgodne z szerokością pasma wzbronionego 1,2 eV [20].



Taka warstwa  $\text{Cu}_x\text{S}$  charakteryzuje się dużą przewodnością; jak wynika z pomiarów, koncentracja nośników leży w zakresie  $10^{17}$ - $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Przewodność krzemu może także się zmieniać w płaszczyźnie równoległej do powierzchni płytki [13].



Rys. 12. Energetyczny model pasmowy ogniwa słonecznego z heterozłączeniem  $p\text{-Cu}_x\text{S}/n\text{-CdS}$

Dotychczas nie wiadomo jaka jest przewodność optymalna. Powszechnie stosowane procesy wytwarzania warstwy  $\text{Cu}_x\text{S}$  nie dają dobrych możliwości kontroli tego parametru.

Charakterystyka  $I$ - $V$  takiego ogniwa może być przedstawiona w następującej formie

$$I_j = I_{01}(e^{A_1 V} - 1) + I_{02}(e^{A_2 V} - 1). \quad (24)$$

Stwierdzono, że  $I_{01}$  jest funkcją wykładniczą odwrotności temperatury, o postaci  $I_{01} \sim \exp\left(-\frac{0,45}{kT}\right)$ , a  $A_1 = \frac{1}{A_1 kT}$ , gdzie  $A_1 = 2$ ;  $I_{02}$  jest także funkcją

wykładniczą odwrotności temperatury, a mianowicie:  $I_{02} \sim \exp\left(-\frac{1,1}{kT}\right)$ ,

$A_2 = \frac{1}{A_2 kT}$ , gdzie  $A_2 = 1$ . Pierwsza para tych parametrów ( $I_{01}$  i  $A_1$ ) jest związana z istnieniem stanów energetycznych międzypowierzchni  $\text{Cu}_x\text{S}$  i  $\text{CdS}$ . Zgodnie z proponowanym modelem [21], przejścia tunelowe z pasma przewodnictwa  $\text{CdS}$  do tych stanów określają wielkości  $I_0$  i  $A_1$ , zaś według innego modelu [13] głównym mechanizmem jest rekombinacja na tych stanach.

W podsumowaniu należy stwierdzić, że cienkie warstwy  $\text{Cu-CdS}$  są nadal bardzo obiecujące dla szerokiego rozwoju naziemnych zastosowań. Wymaga to jednak dalszych intensywnych badań, celem maksymalnego wykorzystania ich potencjalnych możliwości.

#### 4. Ogniwa z tellurku kadmu

Tellurek kadmu jest kolejnym półprzewodnikiem z grupy  $A^{II}B^{VI}$ , który znalazł i nadal znajduje zastosowanie w konstrukcji ogniw fotoelektrycznych. Tellurek kadmu jest półprzewodnikiem o przejściach prostych, o przewodności typu  $p$  lub typu  $n$ , zależnie od rodzaju zastosowanej domieszki; jego przerwa energetyczna równa 1,5 eV wskazuje, że homołącze z CdTe powinno mieć sprawności bliskie maksimum funkcji  $\eta_{\max} = f(E_g)$ . Może on być wytwarzany zarówno w formie monokryształów, jak i cienkich warstw, jednak więcej uwagi poświęcono ogniwom cienkowarstwowym. Cusano [22] jako pierwszy opisał takie ogniwo w 1963 r., a bardziej szczegółowe wyniki przedstawił w 1966 r.

Ogniwa Cusano były wytwarzane przez osadzanie (przez reakcję par Cd, CdI<sub>2</sub>, Te) warstwy CdTe typu  $n$  o grubości około 10  $\mu\text{m}$  na folii molibdenowej o grubości 0,003-0,005 cm; na powierzchni CdTe tworzą warstwę Cu<sub>2</sub>Te metodą chemicznego zanurzenia, stosowaną przy produkcji ogniw  $p\text{-Cu}_2\text{Te}/n\text{-CdS}$ . W ten sposób powstawało heterołącze  $p\text{-Cu}_2\text{Te}-n\text{-CdTe}$ . Szerokość przerwy energetycznej Cu<sub>2</sub>Te w temperaturze 300°K wynosi 1,04 eV; jest to półprzewodnik o przejściach skośnych. Według Cusano, grubość warstwy Cu<sub>2</sub>Te wynosi 80-200 Å. Sprawność ogniwa dochodzi do 6% dla  $V_{oc} \sim 0,55$  V. Ogniwa te były jednak niestabilne; moc na wyjściu malała z czasem. Cusano opublikował także prace nad ogniwami monokrystalicznymi z CdTe typu  $n$ , uzyskanego metodą oczyszczania strefowego. Bariere tworzą przez zanurzenie w gorącym roztworze CuCl. W oparciu o pomierzone wartości, oraz zakładając zastosowanie powłoki przeciwo odbiciowej oceniono, że takie ogniwa mogą mieć sprawność 9-10%.

Ostatnio Lebrun [23] opisał ogniwa z CdTe, w których koncentracja nośników w CdTe typu  $n$  jest kontrolowana przez odpowiedni dobór temperatury; warstwa Cu<sub>2</sub>Te jest tworzona metodą naporowania błyskowego (flash evaporation). Ogniwo standardowe, o powierzchni  $8 \times 8$  cm<sup>2</sup>, ma sprawność około 4,8% dla  $V_{oc} \sim 0,59$  V i  $I_{sc} = 13$  mA/cm<sup>2</sup>. Według Lebruna, ogniwa te są bardziej stabilne od ogniw wcześniej produkowanych.

Powyższe rozważania wykazały, że z CdTe można wytwarzać dobre ogniwa fotowoltaiczne. Z ostatnich prac wynika, że wytworzenie monokryształów o większej perfekcji pozwoli na wykonanie z tak udoskonalonego materiału ogniw o lepszych właściwościach.

#### 5. Inne półprzewodniki

Istnieje wiele innych półprzewodników spełniających podstawowe wymagania stawiane materiałom stosowanym do produkcji ogniw fotoelektrycznych. W tabeli 2 zestawiono dla przykładu (z prac Tella i współpracowników [24]) elektryczne właściwości półprzewodników z grupy  $A^{I}B^{II}C_2^{VI}$ , mających odpowiednią szerokość przerwy energetycznej. Wartości przewodności, koncentracji nośników oraz ruchliwości nie są wartościami ani maksymalnymi ani minimalnymi, ponieważ parametry te mogą być regulowane w szerokim zakresie przez

Elektryczne właściwości niektórych związków  $A^{III}B^{IV}C^{VI}$  [24]

Związek	Szerokość przerwy energetycznej [eV]	Typ <i>p</i> , wygrzewanie pod zwiększonym ciśnieniem S lub Se			Typ <i>n</i> , wygrzewanie w próżni		
		$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$p$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]	$\rho$ [ $\Omega\text{cm}$ ]	$n$ [ $\text{cm}^{-3}$ ]	$\mu$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
CuGaS <sub>2</sub>	2,5	1	$4 \times 10^{17}$	15	$10^5$		
CuGaSe <sub>2</sub>	1,7	0,05	$5 \times 10^{18}$	20	$10^5$		
CuInS <sub>2</sub>	1,5	5	$1 \times 10^{17}$	15	1	$3 \times 10^{16}$	200
CuInSe <sub>2</sub>	0,8	0,5	$1 \times 10^{18}$	10	0,05	$4 \times 10^{17}$	320
AgInS <sub>2</sub>	2,0	$10^5$			10	$4 \times 10^{15}$	150
AgInSe <sub>2</sub>	1,2	$10^1$	$8 \times 10^{11}$	750	0,02	$5 \times 10^{17}$	6

wygrzewanie w próżni lub pod ciśnieniem składnika chalcogenkowego. Wartości szerokości przerwy energetycznej i krawędzi absorpcji są wartościami przybliżonymi, ponieważ jakość monokryształów z tych materiałów nie może być porównywana z jakością monokryształów  $A^{III}B^V$  lub  $A^{II}B^{VI}$ ; ilość prac poświęcona tym materiałom jest znacznie mniejsza od ilości prac nad krzemem czy arsenkiem galu. Warto zaznaczyć, że dwa z tych półprzewodników CuInS<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> mogą być wytworzone zarówno typu *n* jak i typu *p*, a więc możliwe jest wykonanie homozłącza.

Wagner i inni [25] opublikowali pracę o heterozłączu *p*-CuInS-*n*-CdS, mającym sprawność przetwarzania energii około 5%. Ogniwa takie były wytwarzane przez wzrost warstwy CdS na monokrystalicznym CuInSe<sub>2</sub>; promieniowanie kierowano na warstwę CdS o grubości 5-10  $\mu\text{m}$ . Odpowiedź spektralna ogniwa miała stały przebieg w zakresie 0,55-1,25  $\mu\text{m}$ , a współczynnik sprawności gromadzenia w tym zakresie wynosił około 70%. Inne z tych związków potrójnych mogą być także interesujące dla celów przetwarzania promieniowania słonecznego, ale ogniwa do szerokiego wykorzystania energii słonecznej winny być budowane raczej jako cienkowarstwowe, a nie monokrystaliczne.

Inną grupą półprzewodników potencjalnie nadających się do przetwarzania energii słonecznej są związki  $A^{III}B^V$ : Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> ( $E_G = 1,2$  eV), Zn<sub>3</sub>As<sub>2</sub> ( $E_G = 1,0$  eV), ZnP<sub>2</sub> ( $E_G = 1,4$  eV), ZnAs<sub>2</sub> ( $E_G = 0,92-1,2$  eV), CdP<sub>2</sub> ( $E_G = 1,93$  eV), CdAs ( $E_G = 1,94-1,0$  eV) [26]. W tej grupie związki cynku mają zawsze przewodnictwo typu *p*, zaś związki kadmu — przewodnictwo typu *n*. W związku z tym materiały powyższe mogą być stosowane jedynie do budowy ogniwa z heterozłączeniem lub barierą Schottky'ego.

Związki miedzi Cu<sub>2</sub>S i Cu<sub>2</sub>O były także użyte do konstrukcji ogniwa fotoelektrycznych; Cu<sub>2</sub>S ( $E_G = 1,2$  eV) w ogniwie ze złączeniem *p*-Cu<sub>2</sub>S/*n*-CdS, zaś Cu<sub>2</sub>O ( $E_G = 2,4$  eV) w ogniwie z barierą Schottky'ego Cu<sub>2</sub>O/Cu. Te materiały są interesujące w połączeniu z innymi półprzewodnikami, lub jako elementy ogniwa z barierą Schottky'ego.

Inne związki  $A^{III}B^V$  takie jak InP i AlP były używane na ogniwa fotoelektryczne w ograniczonym zakresie. W literaturze podaje się sprawności 8% dla InP i 5% dla AlP. Prace nad fosforem indu nie zostały szeroko rozwinięte, ponieważ GaAs ( $E_G = 1,35$  eV) o większej przerwie energetycznej był łatwiejszy do uzyskania w postaci monokryształu i nadaje się lepiej niż InP ( $E_G = 1,25$  eV) do innych zastosowań. Fosforek aluminium ( $E_G = 1,5$  eV) nie przyciągnął zbyt wielkiej uwagi, gdyż ulega on powolnemu rozkładowi w atmosferze otoczenia. Ponieważ ogniwa słoneczne mogą być zamykane w hermetycznej obudowie, wada ta nie jest dyskwalifikująca.

Ostatnio opublikowano pracę o ogniwie z heterozłączeniem, utworzonym przez epitaksjalny wzrost warstwy CdS typu *n* na monokryształicznym podłożu InP. Zmierzona sprawność wynosiła 12%.

### Wnioski i podsumowanie

Generacja mocy elektrycznej na szeroką skalę za pomocą baterii słonecznych, staje się nową obiecującą możliwością użycia innych źródeł energii niż paliwo kopalne i energia jądrowa. Teoria zjawiska fotowoltaicznego podaje proste kryteria wyboru półprzewodników nadających się do tych zastosowań: a) szerokość przerwy energetycznej winna być w granicach 1–2,5 eV, b) preferowany jest półprzewodnik o przejściach prostych, c) materiały, w których może być wykonane homozłączenie są w zasadzie lepsze, ale to nie jest najważniejsze, ponieważ z każdego materiału można wykonać heterozłączenie lub barierę Schottky'ego, d) materiały na ogniwa powinny być stosunkowo łatwo dostępne, aby możliwa była przemysłowa produkcja ogniw na szeroką skalę. Nie są to bardzo ostre kryteria i dlatego wiele półprzewodników może być użytych do konstrukcji baterii słonecznych.

Z wielu materiałów można łatwo wytworzyć ogniwa o zadowalającej sprawności ( $\geq 5\%$ ). Jednak podstawowym problemem w ich szerokim wykorzystaniu jest następująca trudność: produkcja ogniw o dużej sprawności (do 15%), takich jak ogniwa krzemowe czy z GaAs, jest zbyt kosztowna, natomiast ogniwa o cenach przystępnych, jak np.: ogniwa cienkowarstwowe *p*-CuS/*n*-CdS, są niestabilne i byłyby może bardziej atrakcyjne, gdyby udało się zwiększyć ich przeciętną sprawność ( $\sim 5\%$ ). Wyżej wymienione wady większości intensywnie opracowywanych ogniw powodują, że badania nad innymi możliwymi ogniwami półprzewodnikowymi są stale rozwijane.

Tłumaczyła z angielskiego *Elżbieta Janik*

### Literatura

- [1] P. E. Glaser, *Power*, August 1974.
- [2] M. Wolf, *Energy Conversion*, **14**, 50 (1975).
- [3] J. J. Loferski, J. J. Wysocki, *RCA Rev.* **22**, 38 (1961).

- [4] M. Wolf, *Proc. IEEE* **51**, 674 (1963).
- [5] J. J. Loferski, *J. Appl. Phys.* **27**, 777 (1956).
- [2] C. T. Sah, R. N. Noyce, W. Shockley, *Proc. IRE* **45**, 1228 (1975).
- [7] J. J. Loferski, *Proc. IEEE* **51**, 667 (1963).
- [8] J. J. Wysocki, P. Rappaport, *J. Appl. Phys.* **32**, 371 (1960).
- [9] J. Lindmayer, J. Allison, *COMSAT Tech. Rev.* **3**, 1 (1973).
- [10] M. Wolf, *Energy Conversion* **11**, 63 (1971).
- [11] H. J. Hovell, J. M. Woodall, *Conference Record of the Tenth IEEE Photovoltaic Specialists* Palo Alto, California, November 1973, p. 25, IEEE Cat. No 73 CH 0801-ED.
- [12] D. Huber, K. Bogus, *ibid.*, p. 100.
- [13] K. W. Böer, C. E. Birehenall, I. Greenfield, H. C. Hadley, T. L. Lu, L. Dartain, J. E. Phillips, J. Schulz, N. F. Teng, *Conference Record Tenth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Palo Alto, Calif., November 1973, p. 77, IEEE Cat. No 73 CH 0801-ED.
- [14] W. Palz, J. Besson, T. N. D'uy, J. Vedel, *ibid.*, p. 69.
- [15] D. C. Reynolds, C. Leies, L. I. Antes, *Phys. Rev.* **96**, 533 (1954).
- [16] G. Nadjakov, R. Antreitchine, M. Borrison, *Izv. Bulg. Akad. Nauk* **4**, 10 (1954).
- [17] A. E. Middleton, D. A. Gorski, F. A. Shirland, in *Progress in Astronautics and Rocketry*, Academic Press, New York 1961, Vol. 9, p. 275.
- [18] W. R. Cook, *Ph. D. Thesis*, Case Western Reserve University Cleveland, Ohio, USA (1971).
- [19] S. Covre, L. Gouskov, L. Szepessy, J. Vedel, E. Castel, *Thin Solid Films* **15**, 223 (1971).
- [20] S. Mittleman, *Ph. D. Thesis*, Brown University, Providence, RI, USA (1974).
- [21] A. Fahrenbruch, *Ph. D. Thesis*, Stanford University, Palo Alto, Calif. USA (1973).
- [22] D. A. Cusano, *Solid Electronics* **6** (1963); *Rev. Phys. Appl.* **1**, 195 (1966).
- [23] J. Lebrun, *Conference Record of the Eighth IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Seattle, Washington, August 1970, p. 33.
- [24] B. Tell, J. L. Shay, H. M. Kasper, *J. Appl. Phys.* **43**, 2469 (1972).
- [25] S. Wagner, J. L. Shay, P. Miglionato, *Appl. Phys. Lett.* **25**, 434 (1974).
- [26] Przegląd właściwości związków  $A^{II}B^V$  można znaleźć w artykule W. Żdanowicz i L. Żdanowicz, *Annual Review of Materials Sciences*, Vol. 4, 1975; R. A. Huggins (Editor), Annual Reviews Incorporated Palo Alto, California.

## POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

### *Warunki prenumeraty czasopisma*

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—  
rocznie zł 90.—

Prenumeratę przyjmują Oddziały RSW „Prasa, Książka, Ruch” oraz urzędy pocztowe i doręczyciele w terminach: do dnia 25 listopada br. na styczeń, I kwartał, I półrocze i cały rok 1976 do dnia 10 każdego miesiąca (z wyjątkiem grudnia) poprzedzającego okres prenumeraty.

Zakłady pracy w miejscowościach, w których nie ma Oddziałów RSW oraz prenumeratorzy indywidualni zamawiają prenumeratę w urzędach pocztowych lub u doręczycieli.

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 50% 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.

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).

### INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

A subscription order stating the period of time, subscriber's name and address can be sent to any subscription agent or directly to Foreign Trade Enterprise ARS POLONA—RUCH, 00-068 Warszawa, Krakowskie Przedmieście 7, P.O. Box 1001, Poland.

Please send payments (annual subscription US \$ 12,0) to the account of ARS POLONA—RUCH through Bank Handlowy S.A., Traugutta 7, 00-067 Warszawa, Poland.

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma

## TREŚĆ

Mieczysław Frąckowiak (1923—1974) . . . . .	477
J. Auleytner, J. Bąk, Z. Furmanik, G. Jasiołek, M. Klimkiewicz, Z. Lilliental, E. Mizera, T. Warmiński, W. Zahorowski — Realna struktura półprzewodnikowych kryształów związków rtęci w świetle badań rentgenowskich i elektronomikroskopowych. . . . .	487
K. Leibler — Magnetyczny rezonans jądrowy w związkach półprzewodnikowych	511
J. J. Loferski — Zjawisko fotowoltaiczne i szerokie wykorzystanie energii słonecznej (tłum. <i>B. Janik</i> ) . . . . .	535

## CONTENTS

Mieczysław Frąckowiak (1923—1974) . . . . .	477
J. Auleytner, J. Bąk, Z. Furmanik, G. Jasiołek, M. Klimkiewicz, Z. Lilliental, E. Mizera, T. Warmiński, W. Zahorowski — The Mercury Semiconductor Compounds Characterization by X-ray and Electronmicroscopical Technique . . . . .	487
K. Leibler — Nuclear Magnetic Resonance in Semiconducting Compounds	511
J. J. Loferski — The Photovoltaic Effect and Large Scale Utilization of Solar Energy . . . . .	53