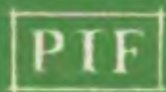


Prof. Kuciora

# POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK  
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU  
WIEDZY FIZYCZNEJ



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

Jaszowiec, 20—28 kwietnia 1975

Cz. II

TOM 26

ZESZYT 6

---

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 CALUSIŃSKI (*Częstochowa*)

Doc. dr JERZY GRZYWACZ (*Gdańsk*)

Dr hab. ANDRZEJ ZASTAWNY (*Gliwice*)

Dr MAREK ZRAŁEK (*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 6

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE  
1975

## RADA REDAKCYJNA

*Przewodniczący* — Szczepan Szczęniowski, 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 2963 + 107 egz. Ark. wyd. 5,5. Ark. druk. 5<sup>8</sup>/<sub>16</sub>.  
Papier ilustr. sat. kl. III. 70 × 100, 80 g.  
Oddano do składania w czerwcu 1975  
Podpisano do druku w listopadzie 1975  
Druk ukończono w listopadzie 1975  
Zam. 752/75. Z-13. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Manifestu Lipcowego 13

## Jerzy Gierula

(1917—1975)



Dnia 14 stycznia 1975 r. zmarł w Krakowie jeden z najwybitniejszych współczesnych fizyków polskich prof. dr Jerzy Gierula. Zmarły był członkiem korespondentem PAN, laureatem nagrody państwowej III stopnia, laureatem nagród zespołowych i indywidualnej Państwowej Rady d/s Wykorzystania Energii Jądrowej, laureatem nagrody II stopnia Ministra Oświaty i Szkolnictwa Wyższego, posiadaczem medalu im. M. Smoluchowskiego, X-lecia Polski Ludowej oraz Krzyża Kawalerskiego i Krzyża Komandorskiego Orderu Odrodzenia Polski. Jerzy Gierula był też przewodniczącym Rady Naukowej Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie, członkiem Centralnej Komisji Kwalifikacyjnej d/s Kadr Naukowych, członkiem Komisji Promieni Kosmicznych Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej oraz przedstawicielem, z ramienia Polski, przy Europejskim Ośrodku Badań Jądrowych CERN w Genewie.

Był to wybitny fizyk o wielkim doświadczeniu i intuicji badawczej i organizator badań umiejący trafnie oceniać realne możliwości.

Jerzy Gierula urodził się w roku 1917 w Krakowie. Studia fizyki odbywał w Uniwersytecie Jagiellońskim, częściowo tuż przed wojną, a częściowo konspiracyjnie w czasie okupacji. W początkowym okresie działalności naukowej Jerzy Gierula pracował w dziedzinie ultraakustyki, ale najwięcej czasu, w trudnych latach powojennych zajmowała mu praca organizacyjna związana z odbudową laboratoriów Zakładu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego.

Po rocznym pobycie w Szwajcarii w r. 1949 J. Gierula związał się z grupą prof. M. Mięłowicza, działającą wówczas na terenie Akademii Górniczej w Krakowie. Pierwszą pracą J. Gieruli w grupie Mięłowicza było wyjaśnienie mechanizmu wyzwalania wyładowania w dwulicznikowym teleskopie geigerowskim przez promieniowanie gamma. Na podstawie prac z tej problematyki J. Gierula uzyskał doktorat w 1951 r.

Bezpośrednio po doktoracie J. Gierula zostaje powołany na szefa Katedry Fizyki Wojskowej Akademii Technicznej. Mimo nawału pracy organizacyjnej i dydaktycznej nawiązuje kontakt ze środowiskiem fizyków Uniwersytetu Warszawskiego, a w szczególności z grupą fizyków wysokich energii skoncentrowaną wokół osoby prof. M. Danysza. Jest to okres bezpośrednio po odkryciu w Polsce przez Danysza i Pniewskiego pierwszego hiperjądra. Gierula uczestniczy w pierwszych badaniach własności hiperjąder i wykrywa ważną prawidłowość: wzrost energii wiązania ze wzrostem masy hiperjądra.

Prace z fizyki wysokich energii i fizyki promieniowania kosmicznego wykonane w owych latach pięćdziesiątych w Polsce uzyskują w tych właśnie latach nowe, bardzo współczesne formy organizacyjne. Zaczyna się wówczas konsolidować nie tylko kooperacja naukowa między Krakowem i Warszawą, ale również szeroko kooperacja międzynarodowa, opierająca się na blokach emulsji jądrowych naświetlonych promieniowaniem kosmicznym, w których szukano aktów zderzeń protonów o najwyższych energiach i dokonywano statystycznej analizy całkowicie nowych zjawisk zachodzących przy produkcji nowych cząstek.

W tym czasie (konkretnie w roku 1958) J. Gierula wraca do Krakowa i dalsze badania kontynuuje w bezpośrednim kontakcie z M. Mięłowiczem w Krakowskim Oddziale Instytutu Badań Jądrowych, czyli późniejszym Zakładzie V Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie. W tym czasie Uniwersytet Chicagowski organizuje największe dotychczas naświetlenie stratosferyczne emulsji jądrowej. Praca nad blokiem emulsji zostaje podzielona pomiędzy 33 laboratoria z 15 krajów świata. Gierula reprezentuje Polskę w tej międzynarodowej akcji naukowej. Badania naukowe J. Gieruli w tym okresie wkraczają w fazę zajęcia się statystyczną analizą zderzeń przy bardzo wielkich statystykach. Gierula stara się w sposób wolny od teoretycznych założeń podejść do całej światowej kolekcji przypadków zderzeń. Prace te doprowadzają do tzw. dwukomponentowego modelu zderzeń.

W ostatnich latach działalności naukowej, gdy zbudowane największe akceleratory zaczęły uzyskiwać energie cząstek, dostępne dotychczas tylko w promieniowaniu kosmicznym, Gierula natychmiast zadbał, ażeby jego grupa

miała dostęp do tych badań. Na tych właśnie badaniach koncentrował swą działalność ten wybitny fizyk ostatnio i te właśnie badania przerwała jego śmierć.

Fizyka polska straciła uczonego, którego cechowała ciekawość świata i dążenie do jego poznania bez kierowania się chwilowymi modami naukowymi, a środowisko polskich fizyków straciło obdarzonego olbrzymim autorytetem kolegę o niezwykłej skromności, uczciwości i rzetelności.

*Jerzy A. Janik*

*Józef Piotrowski, Tadeusz Persak  
Wiesław Galus*

Wojskowa Akademia Techniczna  
Warszawa

## Zastosowanie materiałów $A^{II}B^{VI}$ do konstrukcji detektorów promieniowania laserowego

### Application of $A^{II}B^{IV}$ Compounds for Laser Radiation Detectors

*Abstract:* Application of  $A^{II}B^{VI}$  compounds for fabricating of sensitive and short time response detectors is reviewed. State of art in (Cd, Hg) Te detectors of 0.8-30  $\mu\text{m}$  range is discussed.

These detectors are used both for measurements of laser parameters and for wideband laser telecommunication. The room-temperature photoconductive (Cd, Hg) Te detectors have been used for detection of TEA/ $\text{CO}_2$  laser pulses. The amplitude of output pulses was achieved about 50 V across 50 ohms load, and the detector time constant was shorter than 1 ns.

### 1. Wstęp

Problem detekcji promieniowania laserowego mocy ciągłej i promieniowania wolnozmiennego (do 1 kHz) jest zadowalająco rozwiązywany przy użyciu nie-selektywnych detektorów termicznych — termopar bolometrów, detektorów piroelektrycznych i detektorów wykorzystujących zjawisko Nernsta. Detektory termiczne nie nadają się natomiast do detekcji szybkozmiennego promieniowania laserowego. Wprawdzie w pewnych przypadkach (specjalne typy termopar, bolometrów i detektorów piroelektrycznych) można otrzymać stałą czasową detektora termicznego rzędu 1 ns, odbywa się to jednak kosztem zmniejszenia czułości i wykrywalności do bardzo małych wartości.

Efektywną detekcję szybkozmiennego promieniowania laserowego zapewniają detektory fotoelektryczne.

W zakresie rentgenowskim, widzialnym i bliskiej podczerwieni szeroko stosuje się przyrządy, których działanie jest oparte na zjawisku emisji fotoelektrycznej. Zaletą tych przyrządów jest możliwość uzyskania wysokiego wzmocnienia fotoelektrycznego bezpośrednio w przyrządzie (fotopowielaczu),



jak również szerokiego pasma częstości do 2 GHzT). Wadą jest natomiast konieczność stosowania wysokonapięciowego zasilania i ograniczony zakres widmowy pracy (do 1,3  $\mu\text{m}$ ). Wad tych unika się, stosując fotoelektryczne przyrządy półprzewodnikowe. Zakres widmowy pracy detektorów półprzewodnikowych jest bardzo szeroki i rozciąga się od promieniowania gamma do dalekiej podczerwieni. Możliwe jest także uzyskiwanie wewnętrznego wzmocnienia fotoelektrycznego przy zastosowaniu fotodiod z powieleniem lawinowym.

W fotodiodach lawinowych wzmocnienie osiąga wartość 100 przy częstości 1 GHz. Pozwalają one na odbiór impulsu promieniowania składającego się z kilkuset fotonów.

Materiały  $A^{II}B^{VI}$  znajdują szerokie zastosowania w detektorach promieniowania. W ciągu kilku dziesięcioleci szeroko stosowano fotooporniki z materiałów o szerokiej przerwie energetycznej ZnS, CdS, CdSe, CdTe. Materiały te mogą być używane do detekcji promieniowania o długości fali krótszej od długofalowej krawędzi zakresu widzialnego. Ze względu na wysoką fotoczułość fotooporniki te stosowane są szeroko w różnych urządzeniach technicznych. Duża wartość stałej czasowej tych fotooporników ( $10^{-4}$  s) sprawia, że są one nieprzydatne do detekcji promieniowania szybkozmiennego i znajdują bardzo ograniczone zastosowania w technice laserowej.

W zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni używa się krzemowych detektorów fotoelektrycznych. Doskonale opanowana technologia, wysokie parametry, łatwość integrowania detektorów ze wzmacniaczami powoduje, że krzem wypiera inne materiały w konstrukcji detektorów. Natomiast w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego ( $E > 10$  KeV), ze względu na silniejszą absorpcję, niektóre materiały  $A^{II}B^{VI}$ , a zwłaszcza CdTe, znajdują ważne zastosowanie.

W technice laserowej półprzewodnikowe detektory promieniowania rentgenowskiego znajdują zastosowanie w związku z pojawieniem się laserów rentgenowskich i badaniami rentgenowskiego promieniowania plazmy generowanej przez wiązki laserowe.

Ważną zaletą materiałów  $A^{II}B^{VI}$  jest tworzenie roztworów stałych. W przypadku materiałów o tym samym typie sieci krystalicznych otrzymuje się roztwory stałe w całym zakresie składów o własnościach pośrednich. Istnienie roztworów stałych CdTe-HgTe, ZnTe-HgTe i innych pozwoliło na otrzymanie materiałów o dowolnej wartości przerwy energetycznej leżącej w zakresie od 0 do kilku eV. Przy użyciu roztworów stałych  $A^{II}B^{VI}$  można skonstruować detektory, których widmowe maksimum fotoczułości rozciąga się w obszarze od światła widzialnego do dalekiej podczerwieni.

Szczególnie ważnym okazało się zastosowanie roztworów stałych  $A^{II}B^{VI}$  do detekcji promieniowań w zakresie widmowym, dla którego brak było materiału pierwiastkowego lub związku binarnego o właściwej szerokości przerwy energetycznej. Stopy (Cd, Hg)Te zastosowano w detektorach promieniowania zakresu okna atmosferycznego 8-14  $\mu\text{m}$ . Przy użyciu tych detektorów osiągnięto

jak również szerokiego pasma częstości do 2 GHzT). Wadą jest natomiast konieczność stosowania wysokonapięciowego zasilania i ograniczony zakres widmowy pracy (do  $1,3 \mu\text{m}$ ). Wad tych unika się, stosując fotoelektryczne przyrządy półprzewodnikowe. Zakres widmowy pracy detektorów półprzewodnikowych jest bardzo szeroki i rozciąga się od promieniowania gamma do dalekiej podczerwieni. Możliwe jest także uzyskiwanie wewnętrznego wzmocnienia fotoelektrycznego przy zastosowaniu fotodiod z powieleniem lawinowym.

W fotodiodach lawinowych wzmocnienie osiąga wartość 100 przy częstości 1 GHz. Pozwalają one na odbiór impulsu promieniowania składającego się z kilkuset fotonów.

Materiały  $A^{II}B^{VI}$  znajdują szerokie zastosowania w detektorach promieniowania. W ciągu kilku dziesięcioleci szeroko stosowano fotooporniki z materiałów o szerokiej przerwie energetycznej ZnS, CdS, CdSe, CdTe. Materiały te mogą być używane do detekcji promieniowania o długości fali krótszej od długo-falowej krawędzi zakresu widzialnego. Ze względu na wysoką fotoczułość fotooporniki te stosowane są szeroko w różnych urządzeniach technicznych. Duża wartość stałej czasowej tych fotooporników ( $10^{-4}$  s) sprawia, że są one nieprzydatne do detekcji promieniowania szybkozmiennego i znajdują bardzo ograniczone zastosowania w technice laserowej.

W zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni używa się krzemowych detektorów fotoelektrycznych. Doskonale opanowana technologia, wysokie parametry, łatwość integrowania detektorów ze wzmacniaczami powoduje, że krzem wypiera inne materiały w konstrukcji detektorów. Natomiast w zakresie twardego promieniowania rentgenowskiego ( $E > 10$  KeV), ze względu na silniejszą absorpcję, niektóre materiały  $A^{II}B^{VI}$ , a zwłaszcza CdTe, znajdują ważne zastosowanie.

W technice laserowej półprzewodnikowe detektory promieniowania rentgenowskiego znajdują zastosowanie w związku z pojawieniem się laserów rentgenowskich i badaniami rentgenowskiego promieniowania plazmy generowanej przez wiązki laserowe.

Ważną zaletą materiałów  $A^{II}B^{VI}$  jest tworzenie roztworów stałych. W przypadku materiałów o tym samym typie sieci krystalicznych otrzymuje się roztwory stałe w całym zakresie składów o własnościach pośrednich. Istnienie roztworów stałych CdTe–HgTe, ZnTe–HgTe i innych pozwoliło na otrzymanie materiałów o dowolnej wartości przerwy energetycznej leżącej w zakresie od 0 do kilku eV. Przy użyciu roztworów stałych  $A^{II}B^{VI}$  można skonstruować detektory, których widmowe maksimum fotoczułości rozciąga się w obszarze od światła widzialnego do dalekiej podczerwieni.

Szczególnie ważnym okazało się zastosowanie roztworów stałych  $A^{II}B^{VI}$  do detekcji promieniowań w zakresie widmowym, dla którego brak było materiału pierwiastkowego lub związku binarnego o właściwej szerokości przerwy energetycznej. Stopy (Cd, Hg)Te zastosowano w detektorach promieniowania zakresu okna atmosferycznego  $8-14 \mu\text{m}$ . Przy użyciu tych detektorów osiągnięto

detekcyjność ograniczoną szumem tła o temperaturze 300°K. W odróżnieniu od stosowanych uprzednio detektorów, których działanie oparte było na foto-przewodnictwie domieszkowym, element fotoczuły detektora (Cd,Hg)Te wymagał chłodzenia jedynie do temperatury ciekłego azotu (77°K).

Detektory takie znalazły zastosowanie do detekcji promieniowania laserowego w zakresie 1-30  $\mu\text{m}$ .

Szczególnie ważnym zadaniem okazała się detekcja promieniowania laserów  $\text{CO}_2$ . Są to lasery o najwyższych sprawnościach (do 30%), najwyższych mocach ciągłych ( $\approx 1$  MW w gazodynamicznych laserach o pracy quasi- ciągłej). Przy użyciu wysokociśnieniowych laserów  $\text{CO}_2$  uzyskuje się również bardzo wysokie moce i energie w impulsie (moc powyżej 1 GW i energia — powyżej 1 kJ). Lasery te emitują promieniowanie o długości fali 10,6  $\mu\text{m}$ .

Ze względu na duże zastosowanie detektorów (Cd,Hg)Te omówimy bardziej szczegółowo ich technologię i własności.

## 2. Technologia (Cd,Hg)Te

### 2.1. Materiały jednorodne

Badania nad roztworami stałymi (Cd,Hg)Te rozpoczęto w 1959 roku [1] i są one intensywnie prowadzone w USA, Anglii, Francji i ZSRR. Znaczny wkład wnieśli także badacze polscy, w szczególności prace nad (Cd,Hg)Te prowadzone były w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Prace związane z zastosowaniem, w szerokim zakresie są prowadzone w Wojskowej Akademii Technicznej.

Już w początkowym okresie badań wykazano, że CdTe i HgTe tworzą roztwory stałe w całym zakresie składów; pomiary optyczne, fotoelektryczne i galwanomagnetyczne wykazały, że przerwa energetyczna rośnie monotonicznie, chociaż nieliniowo ze wzrostem zawartości CdTe. Stwierdzono także, że temperaturowy współczynnik przerwy energetycznej jest dodatni dla zawartości HgTe powyżej 0,5 (atomowo) i ujemny dla zawartości mniejszych.

Roztwory stałe (Cd,Hg)Te otrzymuje się przez stapianie składników i krystalizację z fazy ciekłej. Znaczne trudności sprawia wysokie ciśnienie par rtęci nad fazą ciekłą, zwłaszcza w przypadku roztworów o dużej zawartości HgTe. Układ CdTe–HgTe charakteryzuje się współczynnikiem segregacji znacznie różniącym się od jedności i zależnym od składu i ciśnienia par rtęci, co powoduje, że krystalizacja z fazy ciekłej daje materiał o dużych gradientach składu wzdłuż i w poprzek wyciągniętego kryształu. Częściowym rozwiązaniem problemu jest zastosowanie specjalnych metod ujednorodniania — długotrwałego wygrzewania [2], szybkiej krystalizacji i rekrytalizacji w fazie stałej w gradiencie temperatury [3], podwójnego przetapiania strefowego [4] i krystalizacji z roztworu w tellurze [5].

## 2.2. Technologia warstw epitaksjalnych i struktur z gradientem składu

CdTe i HgTe charakteryzują się dobrym dopasowaniem sieci krystalicznych, stałe sieciowe różnią się zaledwie o 0,3%. Współczynniki rozszerzalności termicznej dla obydwu materiałów mają bardzo zbliżone wartości. Obydwa czynniki sprawiają, że można stosunkowo łatwo otrzymywać epitaksjalne warstwy HgTe i (Cd, Hg)Te na CdTe i struktury ze zmiennym składem. Bardzo różne lotności składników sprawiają, że zwykle termiczne naparowanie próżniowe (Cd, Hg)Te sprawia duże trudności, daje warstwy polikrystaliczne o złych własnościach fotoelektrycznych [6]. Lepsze wyniki daje osadzanie warstw w strumieniu gazu — nośnika oraz metoda izotermicznego osadzania HgTe na CdTe [6-9].

Ostatnią metodą otrzymuje się warstwy o składzie jednorodnym na powierzchni i zmiennym w głąb warstwy. Są to struktury z gradientem składu — SGS.

## 3. Technologia elementów fotoczułych

### 3.1. Technologia fotooporników (PC)

Jak wskazuje teoria fotoprzewodnictwa, wysoką fotoczułość otrzymuje się w materiale o dużej wartości czasu życia nośników. W celu uzyskania dużej wartości czasu życia nośników należy otrzymać materiały doskonale krystalicznie i o koncentracji nośników zbliżonej do samoistnej. Wykres fazowy temperatura — koncentracja nośników — ciśnienie rtęci, dla (Cd,Hg)Te, wskazuje, że materiały otrzymane przez krystalizację z fazy gazowej lub ciekłej w temperaturze powyżej 400°C (a takie temperatury są stosowane) wykazuje przewodnictwo *p*-typu wywołane przez defekty akceptorowe, którymi są prawdopodobnie luki po rtęci. Materiał o koncentracji nośników zbliżonej do samoistnej otrzymuje się przez obróbki termiczne w temperaturze (200-400°C) przy pewnych wartościach ciśnienia par rtęci zależnych od składu materiału [10].

Otrzymany materiał tnie się na płytki o grubości ok. 100 μm, szlifuje i poleruje mechanicznie, a następnie chemicznie, przykleja za pomocą żywic epoksydowych do podłoża (Ge, CdTe). Płytki już po przyklejeniu ścienia się do grubości ok. 10 μm i formuje kontakty przez próżniowe lub chemiczne naniesienie warstw złota lub indu.

W przypadku SGS, warstw epitaksjalnych na CdTe nie jest konieczne stosowanie kłopotliwych operacji ścieniania płytek i przyklejania ich do izolujących podłoży.

### 3.2. Technologia detektorów fotomagnetoelektrycznych (PEM)

W przypadku wykorzystania efektu fotomagnetoelektrycznego do detekcji promieniowania, elementem fotoczułym jest warstwa materiału o grubości

rzędu długości drogi dyfuzji nośników. Powierzchnia elementu, na którą pada promieniowanie, powinna wykazywać małą prędkość rekombinacji powierzchniowej, tylna powierzchnia odwrotnie — dużą. Ponieważ ruchliwość elektronów w (Cd,Hg)Te jest dużo większa od ruchliwości dziur ( $10 \div 100$  razy), powinno się stosować materiał typu *p*.

W detektorach typu PEM szczególnie korzystne jest stosowanie struktur z gradientem składu (SGS) oświetlanych od strony szerokiej przerwy energetycznej. Element fotoczuły umieszcza się w szczelinie magnezu lub elektromagnezu o indukcji (0,4-1) T.

### 3.3. Technologia detektorów fotowoltaicznych (PV)

W pierwszym etapie prac nad detektorami PV wykorzystywano efekty fotowoltaiczne związane z istnieniem gradientów składu i złącz *p-n*, które przypadkowo powstały w materiale [11]. W okresie późniejszym opracowano technikę wytwarzania złącz dyfuzyjnych [12]. Najczęściej stosuje się dyfuzję rtęci w materiale typu *p*. Dyfuzję prowadzi się w temperaturze 250-350°C w ciągu (10-100) minut. Otrzymuje się w ten sposób powierzchniową warstwę typu *n* o grubości 5-50  $\mu\text{m}$  w zależności od warunków dyfuzji. Następnie metodą trawienia wytwarza się struktury typu mesa i nanosi kontakty elektryczne. Złącze jest oświetlane zwykle od strony typu *p*, płytka typu *p* powinna być cienka, aby zapewnić szybki ruch dyfuzyjny generowanych przez promieniowanie nośników do obszaru złącza.

Zastosowano także złącza oświetlane od strony typu *n*. W tym przypadku można osiągnąć generację nośników blisko obszaru złącza przy wykorzystaniu efektu Burnsteina. Efekt ten powoduje przesunięcie krawędzi absorpcji w stronę fal krótkich przy silnym domieszkowaniu warstwy typu *n* ( $\approx 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ). Zaproponowano także technikę wytwarzania złącz *p-n* przez dyfuzję Au w (Cd,Hg)Te typu *n* [13]. Złoto szybko dyfunduje w (Cd,Hg)Te. W wyniku dyfuzji złota w czasie 30 minut w temperaturze 300°C wytwarza się warstwa typu *p* o grubości około 50  $\mu\text{m}$ . Warstwę typu *p* można wytworzyć także przez wygrzewanie (Cd,Hg)Te w próżni lub powietrzu.

Pojawiły się także prace, których autorzy otrzymywali złącza *p-n* metodą implantacji jonów Hg, Al oraz poprzez bombardowanie protonami [14,15]. Techniki te pozwalają otrzymywać ostre złącza z cienką powierzchniową warstwą typu *n* o doskonałych parametrach.

W celu otrzymania krótkiej stałej czasowej *RC* w złączach przeznaczonych do pracy w zakresie wysokich częstotliwości konieczne jest stosowanie małych powierzchni fotoczułych — ( $10^{-2}$ - $10^{-1}$ )  $\text{mm}^2$ . Przy tak małej powierzchni złącza, trudnym zadaniem jest otrzymanie kontaktu fotoelektrycznego, tak aby nie zakrywał powierzchni fotoczułej.

Istotnym ułatwieniem w technologii złącz jest zastosowanie SGS [16]. Przy oświetleniu od strony szerokiej przerwy energetycznej promieniowanie jest pochłaniane blisko obszaru złącza, a cała powierzchnia fotoczuła może być pokryta materiałem kontaktowym.

## 4. Własności detektorów

Obecnie po 15 latach od rozpoczęcia badań nad (Cd,Hg)Te produkowane są przemysłowo detektory z tego materiału na cały zakres podczerwieni 0,8-30  $\mu\text{m}$  i w każdym obszarze widmowym osiągane są wartości parametrów bliskie do teoretycznie możliwych. Można stwierdzić, że jest to najlepszy materiał do budowy detektorów podczerwieni.

W detektorach tych wykorzystuje się najczęściej fotoprzewodnictwo, efekt fotowoltaiczny i fotomagnetoelektryczny. Tabela 1 pokazuje parametry detektorów (Cd,Hg)Te.

Tabela 1

Długość fali $\mu\text{m}$	Temperatura pracy K	Oporność dynamiczna ohm	Czułość V/W	Powierzchnia fotoczuła $\text{mm}^2$	Detekcyjność $\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \text{W}^{-1}$	Stała czasowa $10^{-9}\text{s}$	Typ detektora
2	300			0,05	$5 \cdot 10^{11}$	< 20	PV
3	300			0,05	$5 \cdot 10^9$	< 5	PV
8	77		12 000	0,05	$2,5 \cdot 10^{11}$	0,2	PV
10,6	77		500	0,05	$7,3 \cdot 10^{10}$	0,2	PV
10,6	300	50	0,05	1		< 1	PC
4,5	300	200	1 600	0,05	$4,5 \cdot 10^9$	< 400	PC
5	300	120	750	0,05	$2,5 \cdot 10^9$	< 230	PC
5,2	240	450	14 000	0,05	$2,2 \cdot 10^{10}$		PC
10	77	38	8 400	0,05	$9,0 \cdot 10^{10}$	1200	PC
12	77	110	25 000	0,05	$5,1 \cdot 10^{10}$	1800	PC
10,6	300	50	0,02	1		< 1	PEM

We wszystkich zakresach widmowych przy tej samej temperaturze pracy najwyższą fotoczułość i detekcyjność wykazują detektory PC. Stałe czasowe tych detektorów przybierają stosunkowo duże wartości — rzędu 1  $\mu\text{s}$ .

Jedynie detektory PC przeznaczone do pracy w temperaturze pokojowej, służące do detekcji promieniowania długofalowego  $\lambda \geq 8 \mu\text{m}$ , charakteryzują się stałą czasową krótszą od  $10^{-9}$  s. Niestety ich czułość w danych warunkach jest niewielka.

Detektory PEM znajdują zastosowanie w detekcji promieniowania długofalowego w temperaturze pokojowej. Ich czułość jest zbliżona w tych warunkach do czułości detektorów PC. Ze względu na takie zalety jak brak zasilania, mniejsze szумы, detektory te są konkurencyjne w stosunku do detektorów PC stosowanych do detekcji promieniowania zakresu 8-14  $\mu\text{m}$ .

Detektory PV charakteryzują się dużą szybkością działania przy zachowaniu wysokiej fotoczułości. Obecnie wytwarza się detektory fotowoltaiczne na cały zakres podczerwieni 0,8-30  $\mu\text{m}$  o szybkości reakcji lepszej od  $10^{-9}$  s. Dla uzyskania dobrych parametrów detektorów PV zakresu 3-30  $\mu\text{m}$  konieczne jest chłodzenie do temperatury ciekłego azotu.

Pojawiły się wzmianki o zastosowaniu detektorów PV do detekcji promieniowania  $10,6 \mu\text{m}$  modulowanego z częstotliwością 20 GHz, a w przypadku fotowaraktora ze złączem *p-n* w (Cd, Hg)Te, nawet 60 GHz.

Obecnie otrzymywane są detektory (Cd, Hg)Te nie tylko w postaci pojedynczych elementów fotoczułych, ale także w postaci matryc liniowych i prostokątnych. Użycie techniki fotolitografii pozwala na otrzymywanie elementów matryc o wymiarach  $50 \times 50 \mu\text{m}^2$  i mniejszych. Zastosowanie (Cd, Hg)Te pozwala nie tylko na otrzymywanie matryc jednakowych detektorów, ale także o zmiennej charakterystyce widmowej fotoczułości [17]. Matryce takie służą jako wielokanałowe analizatory widma.

Nowe możliwości stworzyło otrzymanie tzw. detektorów wielokolorowych. Detektor taki składa się z kilku elementów fotoczułych umieszczonych jeden nad drugim, tak że padające promieniowanie jest w zależności od zakresu widmowego pochłaniane w różnych elementach [17]. Detektory tego typu służą do analizy widma np. laserów  $\text{CO}_2$ , wielokolorowej termowizji i innych celów.

## 5. Zastosowanie detektorów w badaniach laserowych

Detektory promieniowania oddają duże usługi w badaniach laserowych. Przy użyciu detektorów i odpowiedniej optyki realizuje się pomiary mocy chwilowej laserów, energii impulsów, długości fali promieniowania, monochromatyczności rozbieżności wiązki, polaryzacji, koherentności i inne.

Przy detekcji krótkich impulsów laserów dużej mocy (lasery  $\text{CO}_2$ ), wymagania na detektory są inne niż w przypadku detekcji słabych sygnałów. Na ogół nie ma wówczas większego znaczenia czułość i wykrywalność detektorów.

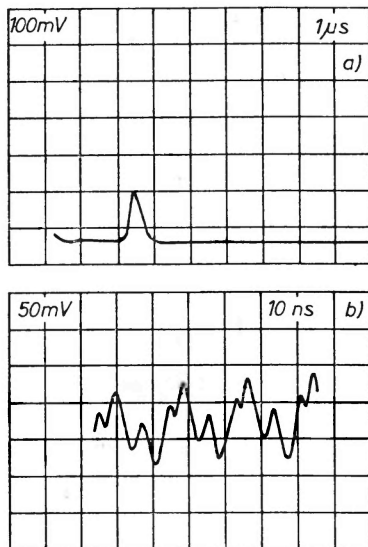
Istotne znaczenie mają takie parametry detektora jak: wysoka odporność na duże moce i impulsy o dużych energiach, duży zakres pracy liniowej, możliwość otrzymywania dużych sygnałów elektrycznych, odporność na zakłócenia elektromagnetyczne, duża szybkość reakcji, dobre dopasowanie impedancyjne.

Detektory (Cd, Hg)Te znalazły szerokie zastosowanie w badaniach laserowych. W zakresie  $0,8\text{--}3 \mu\text{m}$  stosuje się niechłodzone fotodiody (Cd, Hg)Te, specjalnie zaprojektowane dla badań laserowych. Fotodiody te charakteryzują się szybkością reakcji lepszą od 5 ns i są dostosowane do współpracy z obciążeniem  $50 \Omega$ . Przy ich użyciu badano lasery półprzewodnikowe GaAs, lasery ze szkłem neodymowym, lasery gazowe He-Ne emitujące długość fali  $3,39 \mu\text{m}$  i inne.

Niechłodzone detektory PV nie nadają się do detekcji promieniowania o długości fali  $4 \mu\text{m}$  i dłuższych ze względu na małą czułość i mały sygnał maksymalny.

W pracy [6] wykazano możliwość zastosowania niechłodzonych detektorów PC do detekcji promieniowania  $10,6 \mu\text{m}$ . Szczegółowe badania [18] wykazały możliwość otrzymania szybkości reakcji lepszej od  $10^{-9}$  s. Dzięki specjalnej

technologii udało się zwiększyć maksymalny sygnał elektryczny do kilku wolt na obciążeniu  $50 \Omega$ . W przypadku zastosowania impulsowego zasilania ( $5-10 \mu\text{s}$ ) detektorów, służących do detekcji impulsów laserowych o czasie trwania  $10^{-6}-10^{-9}$  s, jest możliwe otrzymanie sygnałów kilkadziesiąt wolt. Otrzymanie tak dużych sygnałów staje się istotne w warunkach detekcji impulsów promieniowania laserów atmosferycznych  $\text{CO}_2$  i badań plazmowych, którym towarzyszą bardzo silne zakłócenia elektromagnetyczne. Rysunek 1 pokazuje efekt synchronizacji modów w helikalnym laserze atmosferycznym  $\text{CO}_2$ .



Rys. 1. Synchronizacja modów w helikalnym laserze  $\text{CO}_2$  typu TEA: a) przebieg całego impulsu b) stukrotnie rozciągnięty w czasie przebieg narastającej części impulsu

Jak wykazały obliczenia i badania eksperymentalne [18], maksymalny sygnał fotoelektryczny otrzymuje się przy mocach wiązki ponad 1000-krotnie mniejszych od dopuszczalnych ze względu na próg niszczenia detektora  $(\text{Cd,Hg})\text{Te}$ .

W badaniach intensywnych wiązek laserowych przy użyciu fotoelektrycznego detektora  $(\text{Cd,Hg})\text{Te}$  wykorzystuje się jedynie nieznaczną część wiązki laserowej. Konieczne jest stosowanie odpowiedniego układu osłabiającego wiązkę. Dla osłabienia wiązki lasera  $\text{CO}_2$  stosuje się pochłaniacze polietylenowe.

Zwiększenie zawartości  $\text{HgTe}$  w  $(\text{Cd,Hg})\text{Te}$  powoduje zmniejszenie czasu życia nośników ograniczającego szybkość reakcji detektorów PC. Pozwala to otrzymać niechłodzone detektory PC o czasie reakcji rzędu pikosekund i czułości dostatecznie wysokiej do detekcji ultrakrótkich impulsów laserów  $\text{CO}_2$ .



## 6. Zastosowanie detektorów (Cd,Hg)Te w układach łączności laserowej

Rozważania teoretyczne i badania eksperymentalne wykazują wielkie możliwości laserowych układów łączności. Istotną zaletą łączności laserowej w porównaniu z łącznością radiową i mikrofalową jest możliwość przekazywania informacji za pomocą wiązek o bardzo małej rozbieżności i pracy w szerokim paśmie częstotliwości. Uzyskanie eksperymentalnie pasmo 30 GHz jest szersze od szerokości pasma radiowego i mikrofalowego. W urządzeniu łączności laserowej konieczne jest otrzymanie odpowiednio modulowanej wiązki laserowej w nadajniku, a następnie jej detekcja w urządzeniu odbiorczym. Stosowane są 2 zasadnicze typy detekcji koherentnego promieniowania laserowego:

- 1) detekcja heterodynowa — detektor odbiera sygnał zmieszany z sygnałem generatora lokalnego (lasera),
- 2) detekcja bezpośrednia — detektor reaguje na intensywność padającego promieniowania.

System detekcji heterodynowej jest bardziej skomplikowany i mniej odporny na zakłócenia w środowisku, przez które przechodzi wiązka laserowa, ponieważ jednak na uzyskanie znacznie lepszego stosunku sygnału do szumu. Obecnie prowadzone są badania eksperymentalne obydwu typów detekcji w zakresie widzialnym i podzerywnym. Wydaje się, że tylko system detekcji bezpośredniej może być stosowany w zakresie widzialnym. W zakresie podzerywnym np. 10,6  $\mu\text{m}$  stosowanie detekcji heterodynowej jest łatwiejsze ze względu na większą odporność na zakłócenia koherencji oraz możliwość stosowania większych apertur elementów optycznych i detektorów.

W WAT są prowadzone badania łączności laserowej przy użyciu lasera  $\text{CO}_2$  i detektorów (Cd,Hg)Te. Wiązkę laserową modulowano przy użyciu modulatora elektrooptycznego z GaAs o pasmie do 4 MHz. Przy użyciu niechłodzonych detektorów fotoprzewodzących (Cd,Hg)Te udało się realizować wielokanałową łączność telefoniczną w warunkach laboratoryjnych [19].

W pracy [20] opisano przenośne, przewoźne urządzenie łączności laserowej przy zastosowaniu lasera  $\text{CO}_2$  i detekcji heterodynowej. Zastosowany układ detekcyjny pozwala na detekcję sygnałów o mocy zaledwie  $7 \times 10^{-20}$  W w pasmie 1 Hz.

Rozwój łączności laserowej przy użyciu laserów  $\text{CO}_2$  jest związany z opracowaniem wygodnych układów chłodzenia detektorów lub zwiększenia dopuszczalnych temperatur pracy detektorów.

A priori brak jest prawa fizycznego, które wykluczałoby idealny odbiór heterodynowy, tzn. ograniczony szumem promieniowania przy wyższych temperaturach pracy detektorów wiążącej 300°K. Przewiduje się możliwość zastosowania niechłodzonych detektorów PC z (Cd,Hg)Te pracujących w zakresie pasma częstotliwości kilka GHz [21].

## 7. Podsumowanie

Materiały  $A^{II}B^{VI}$  znalazły ważne zastosowanie w technice detekcji promieniowania laserowego. Istnienie związków o różnych wartościach przerwy energetycznej oraz tworzenie roztworów stałych umożliwia stosowanie tych materiałów w szerokim zakresie widma promieniowania elektromagnetycznego.

Wydaje się, że największe zastosowania praktyczne znajdzie CdTe do budowy detektorów promieniowania rentgenowskiego oraz (Cd,Hg)Te do detektorów pracujących w całym zakresie podczerwieni. Możliwe jest także użycie innych materiałów  $A^{II}B^{VI}$  takich jak: (Cd,Hg)<sub>2</sub>Se, CdTe-HgSe, HgS-HgSe.

Pełniejsza ocena możliwości zastosowań tych związków stanie się możliwa po przeprowadzeniu dalszych badań nad ich technologią i własnościami.

## Literatura

- [1] W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley, A. S. Young, *J. Phys. Chem. Solids* **9**, 325 (1959).
- [2] L. N. Swink, M. J. Bran, *Met. Trans.* **1**, 629 (1970).
- [3] E. L. Stelzer, J. L. Schmit, O. N. Tufle, *IEEE Trans. Electron Dev.* **16**, 880 (1969).
- [4] E. Z. Dziuba, *J. Electrochem. Soc.* **116**, 104 (1969).
- [5] Ryuiti Ueda, Osamu Ohtsuki, Konji Shinohara, *J. Crystal Growth* **13/14**, 668 (1972).
- [6] J. Piotrowski, *Elektryczne i fotoelektryczne własności cienkich warstw (Cd,Hg)Te*. Praca doktorska, WAT, Warszawa 1972.
- [7] G. A. Anteliffe, H. Kraus, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 243 (1969).
- [8] G. Cohen-Solal, Y. Marfaing, F. Bailly, *Rev. Phys. Appl.* **1**, 11 (1966).
- [9] O. N. Tufte, E. L. Stelzer, *J. Appl. Phys.* **40**, 4559 (1969).
- [10] J. L. Schmit, C. J. Speersneider, *Infrared Phys.* **8**, 247 (1968).
- [11] P. W. Kruse, *Appl. Optics* **4**, 687 (1965).
- [12] C. Verie, J. Ayas, *Appl. Phys. Lett.* **10**, 241 (1967).
- [13] M. W. Scott, D. A. Soderman, praca nieopublikowana. Informacja w pracy: A. N. Kohn, J. J. Schlickman, *IEEE Trans. E. D.* **16**, 885 (1969).
- [14] G. Fiorito, G. Gasparvini, F. Svelto, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 448 (1973).
- [15] J. Marine, C. Motte, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 450 (1973).
- [16] J. Piotrowski, S. Wojciechowski, *Seminarium Związków Półprzewodnikowych A<sup>II</sup>B<sup>VI</sup>*, Jaszowiec 1974, Materiały.
- [17] H. Halpert, B. L. Musicant, *Appl. Optics* **11**, 2157 (1972).
- [18] W. Galus, J. Piotrowski, T. Persak, *Biul. WAT* (1975), w druku.
- [19] R. Jeżykowski, Informacja prywatna.
- [20] H. W. Mocker, *Appl. Optics* **8**, 677 (1969).
- [21] R. L. Keyes, T. M. Quist, *Semiconductors and Semimetals, Low-Level Coherent and Incoherent Detection in the Infrared*, str. 321, Academic Press Inc., New York-London 1970.

Maciej Suffczyński

Institut Fizyki PAN  
Warszawa

## Rozszczepienie wymienne w ekscytonach

### Exchange Splitting in Excitons

*Abstract:* Exchange splitting of exciton lines in semiconductors observed in magneto-optical and uniaxial stress experiments is due to the electron-hole exchange interaction. From the measured exchange splitting one can deduce the value of the exchange integral between the conduction and the valence band wave functions, if the modulus of the exciton envelope at the origin of relative motion is known.

#### 1. Ekscytony w przybliżeniu masy efektywnej

W półprzewodniku foton o dostatecznej energii może wzbudzić elektron z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa poprzez przerwę wzbronioną  $E_G$ . Stan wzbudzenia elektronowego, przy którym uwzględniamy współdziałanie elektronu z dziurą powstałą przy wzbudzeniu, nazywamy ekscytonem. Płytkie stany ekscytonowe opisuje się w przybliżeniu masy efektywnej, przypisując elektronowi masę  $m_e$  z dna pasma przewodnictwa i dziurze masę  $m_h$  z wierzchołka pasma walencyjnego. Oddziaływanie elektronu z dziurą opisuje się przez potencjał kulombowski, ekranowany w dużych odległościach w porównaniu z rozmiarami komórki elementarnej statyczną stałą dielektryczną  $\epsilon$ , która wraz z masą zredukowaną  $\mu_0 = (m_e^{-1} + m_h^{-1})^{-1}$  wyznacza energię stanów wodoropodobnego ekscytonu

$$E_{\text{ex},n} = - \frac{e^4 \mu_0}{2 \hbar^2 \epsilon^2 n^2}. \quad (1)$$

Promienie orbit ekscytonu są  $a_n = n \cdot a_0$ , gdzie  $a_0 = \epsilon \hbar^2 / e^2 \mu_0 = a_B \epsilon m / \mu_0$ . Odległość elektronu od dziury oznaczamy  $r$ . Funkcja obwiednia stanu 1s jest  $f(r) = \exp(-r/a_0) (\pi a_0^3)^{-1/2}$  [1, 2, 3, 4].

## 2. Struktura subtelna

Interpretacja obserwowanych widm optycznych ekscytonów wymaga uwzględnienia ich struktury subtelnej. Pasmo walencyjne w półprzewodnikach kubicznych jest w środku strefy Brillouina zdegenerowane i wykazuje symetrię kubiczną, w półprzewodnikach o strukturze wurcytu jest rozszczepione przez pole krystaliczne i wykazuje symetrię osiową [4]. Oddziaływanie spin-orbitalne odszczepia w paśmie walencyjnym poziomy o momencie pędu  $l = 0$  od poziomów o  $l = 1$  [4]. W widmach ekscytonowych istotną rolę gra wreszcie oddziaływanie momentów magnetycznych elektronu i dziury, zwane oddziaływaniem  $j$ - $j$ , czyli oddziaływanie wymienne [1, 2, 4-24].

## 3. Równanie dwóch elektronów oddziałujących

Równanie falowe dla ekscytonu można otrzymać [4, 18] z równania dla dwóch oddziałujących elektronów. Współrzędne ich  $x_1$  i  $x_2$  rozumiemy jako współrzędne przestrzenne  $r$  i spinowe  $s$ . Hamiltonian elektronu  $H(x)$  ma w punkcie  $k_0$  strefy Brillouina funkcje własne  $\Psi_{nk_0}(x) = \exp[ik_0 \cdot r] u_{nk_0}(r)$ . Będziemy mówić przede wszystkim o przejściu międzypasmowym prostym, w którym elektron przechodzi z wierzchołka pasma walencyjnego  $v$  do dna pasma przewodnictwa  $c$  w tym samym punkcie  $k_0$  strefy Brillouina.  $k_0$  jest w tym przypadku wektorem falowym ekstremum obu pasm.

Funkcja falowa dwóch elektronów oddziałujących z energią potencjalną oddziaływania  $V(r_1 - r_2)$  spełnia równanie

$$(H_0(x_1) + H_0(x_2) + V(r_1 - r_2) - E)\Psi(x_1, x_2) = 0 \quad (2)$$

i może być przedstawiona w postaci sumy iloczynów

$$\Psi(x_1, x_2) = \sum_{cv} F_{cv}(r_1, r_2) \Psi_{ck_0}(x_1) \Psi_{vk_0}(x_2). \quad (3)$$

Funkcja obwiednia  $F_{cv}$  może być przedstawiona przez szereg Fouriera

$$F_{cv}(r_1, r_2) = \sum_{k_1 k_2} \Phi_{ck_1 vk_2} \exp[i(k_1 \cdot r_1 + k_2 \cdot r_2)]. \quad (4)$$

Zakaz Pauliego wyraża się antysymetrią funkcji  $\Psi$ :

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1), \quad \text{czyli} \quad F_{cv}(r_1, r_2) = -F_{vc}(r_2, r_1), \quad \Phi_{ck_1 vk_2} = -\Phi_{vk_2 ck_1}.$$

Wobec tego warunku antysymetrii równanie na współczynniki  $\Phi_{ck_1 vk_2}$  sprowadza się do postaci

$$\sum_{ck_1 vk_2} (\langle c'k'_1 v'k'_2 | H | ck_1 vk_2 \rangle - \langle c'k'_1 v'k'_2 | H | vk_2 ck_1 \rangle) \Phi_{ck_1 vk_2} = E \Phi_{c'k'_1 v'k'_2}. \quad (5)$$

$H$  oznacza tu hamiltonian przekształcony macierzą unitarną rachunku zaburzeń. Hamiltonian zerowego przybliżenia jest sumą hamiltonianów dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego. Zaburzeniem są człony  $\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\pi}$  i oddziaływanie  $V$ . W zerowym, pierwszym i drugim przybliżeniu  $H$  ma elementy macierzowe

$$\begin{aligned} \langle c'k'_1 v'k'_2 | H_0 | ck_1 vk_2 \rangle &= E_c(k_0) + E_v(k_0) + \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2) \cdot \delta_{cc'} \delta_{vv'} \delta_{k'_1 k_1} \delta_{k'_2 k_2}, \\ \langle c'k'_1 v'k'_2 | H_1 | ck_1 vk_2 \rangle &= \Omega^2 \sum_{LM} B_L^{cc'} B_M^{v'v} V_{b_L + k'_1 - k_1} \delta_{b_L + k'_1 - k_1, k_2 - k'_2 - b_M}, \\ \langle c'k'_1 v'k'_2 | H_2 | ck_1 vk_2 \rangle &= \frac{\hbar}{m} (\mathbf{k}_1 \cdot \boldsymbol{\pi}_{cc'} \delta_{v'v} + \mathbf{k}_2 \cdot \boldsymbol{\pi}_{v'v} \delta_{c'c}) \delta_{k'_1 k_1} \delta_{k'_2 k_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie:

$$\begin{aligned} \pi_{b'a} &= \frac{1}{\Omega_0} \int_{\Omega_0} u_{b'k'}^* \pi u_{ak} d^3r = p_{b'k', ak} + \frac{\hbar}{4mc^2} (\boldsymbol{\sigma} \times \nabla V)_{b'k', ak}, \\ V_k &= \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} V(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}} d^3r, \\ \sum_s \Psi_{c'k'_0}^*(\mathbf{r}, s) \Psi_{ck_0}(\mathbf{r}, s) &= \sum_L B_L^{c'} \exp(-i\mathbf{b}_L \cdot \mathbf{r}). \end{aligned} \quad (7)$$

$\Omega_0$  jest objętością komórki elementarnej,  $\Omega$  — objętością kryształu,  $\mathbf{b}_L$ ,  $\mathbf{b}_M$  są wektorami sieci odwrotnej.

#### 4. Stany elektronu i dziury

Napisaliśmy równanie (5) i hamiltonian (6) przybliżenia masy efektywnej dla dwóch elektronów oddziałujących. Aby otrzymać hamiltonian opisujący oddziaływanie elektronu w paśmie  $c$  i dziury w paśmie  $v$ , trzeba zmienić znak składowej  $H_{vv'}(\mathbf{k}_2)$  opisującej energię elektronu w paśmie walencyjnym, ponieważ energia dziury równa jest z odwrotnym znakiem energii brakującego elektronu.  $H_{vv}^h(\mathbf{k}_2) = H_{vv}(\mathbf{k}_2)$  jest zwykłym hamiltonianem dziury w przybliżeniu masy efektywnej. Trzeba tak samo zmienić znak w operatorach opisujących współdziałanie elektronów w różnych pasmach, bo energia oddziaływania elektronu i dziury równa jest z odwrotnym znakiem energii oddziaływania z brakującym elektronem.

Dalej, jeśli funkcja falowa kryształu opisująca elektron w stanie  $n$  odpowiada reprezentacji  $D$ , to funkcja falowa kryształu opisująca dziurę w stanie  $n$ , tzn. stan, w którym wszystkie poziomy pasma walencyjnego z wyjątkiem  $n$  są zajęte, odpowiada reprezentacji  $D^*$ , czyli transformuje się jak  $K\Psi_n = \Psi_{K^n} = \sigma_v \Psi_n^*$ . Gwiazdka oznacza sprzężenie zespolone  $C$ , a  $K = \sigma_v C$  jest operatorem odwrócenia czasu dla funkcji spinorowych. Stan, w którym pasmo

jest całkowicie zapełnione, odpowiada reprezentacji tożsamościowej, która zawiera się tylko w iloczynie  $D \times D$ . Brak elektronu o wektorze falowym  $k$  i spinie  $+1/2$  jest stanem, w którym istnieje dziura o wektorze falowym  $-k$  i spinie  $-1/2$ . Obsadzenie stanu elektronu oznacza zniszczenie dziury i na odwrót. Wobec tego przy przejściu od opisu elektronu do dziury trzeba zmienić na odwrotny porządek wskaźników pasma walencyjnego

$$\begin{aligned} H_{v'v}^h(k_2) &= -H_{KvKv'}^c(-k_2) = -H_{v'v}^c(k_2) \\ H_{v'v}^h(r_2, r_2') &= -H_{KvKv'}^c(r_2', r_2) \\ H_{c'v'cv}^{eh}(r_1' r_2', r_1 r_2) &= -H_{c'KvKv'}^{ee}(r_1' r_2, r_1 r_2') \\ P_{mn} &= -P_{KvKv} \\ Kk &= -k. \end{aligned} \quad (8)$$

### 5. Oddziaływanie wymienne elektron-dziura

Elementy macierzowe oddziaływania wymiennego pochodzące z antysymetrycznej części równania (5)

$$\begin{aligned} \langle c' k_1' v' k_2' | V | v k_2 c k_1 \rangle &= \int \Psi_{c' k_1'}^*(x_1) \Psi_{v' k_2'}^*(x_2) V(r_1 - r_2) \times \\ &\times \Psi_{c k_1}(x_2) \Psi_{v k_2}(x_1) \exp[i(k_1 \cdot x_2 + k_2 \cdot x_1 - k_1' \cdot x_1 - k_2' \cdot x_2)] d^3 x_1 d^3 x_2 = \\ &= \Omega^2 \sum_{LM} B_L^{v'c} B_M^{c'v} V_{k_2' - k_1 + b_L} \delta_{b_L + k_1' - k_1, k_2 - k_1' - b_M} \end{aligned} \quad (9)$$

opisują oddziaływanie wymienne krótkiego zasięgu, ponieważ składowe

$$B_0^{v'c} = \Omega^{-1} \int \Psi_{v'}^*(x) \Psi_c(x) d^3 x \quad (10)$$

są zerami z uwagi na ortogonalność funkcji pasma walencyjnego i przewodnictwa. W składowych z  $b_L \neq 0$  można zaniedbać zależność elementów macierzowych od  $k$  i  $k'$ . Wreszcie można przejść od oddziaływania elektronów do oddziaływania elektronu z dziurą. Oddziaływanie wymienne elektronu z dziurą opisuje więc hamiltonian

$$H_{\text{exohc}v'cv}(r_1, r_2) = -\Omega V_{c'KvKv'} \delta(r_1 - r_2) \quad (11)$$

określony przez całkę wymiany

$$V_{c'KvKv'} = \Omega^{-2} \int \Psi_{c'k_c}^*(x_1) (K \Psi_{vk_v}(x_2))^* V(r_1 - r_2) \Psi_{ck_c}(x_2) K \Psi_{v'k_v}(x_1) d^3 x_1 d^3 x_2. \quad (12)$$

Dla ekscytonów prostych  $k_c = k_v = k_0$ .

## 6. Oddziaływanie annihilacyjne

Dla ekscytonów prostych rachunek zaburzeń trzeciego rzędu: pierwszego w  $V$  i drugiego w  $k \cdot \pi$  daje przyczynek postaci [4, 7, 8, 18]

$$H_{bc'vv'c}(r_1'r_2, r_1r_2) = - \sum_{ab} Q_{c'KvKv'c}^{ab} (\partial^2 V(r_1-r_2)/\partial r_{1a}\partial r_{1b}) \delta(r_1-r_2) \delta(r_1'-r_2'), \quad (13)$$

gdzie

$$Q_{c'KvKv'c}^{ab} = (\hbar/m)^2 \pi_{c'Kv}^a \pi_{Kv'c}^b / (E_c^0 - E_v^0)^2. \quad (14)$$

Funkcję falową ekscytonu swobodnego można wyrazić jako iloczyn funkcji współrzędnych względnych  $r = r_e - r_h$  i współrzędnych  $R$  środka masy ekscytonu, którym odpowiadają wektory falowe  $k$  ruchu względnego i  $K$  ruchu środka masy:

$$k_1 \cdot r_e + k_2 \cdot r_h = k \cdot r + K \cdot R. \quad (15)$$

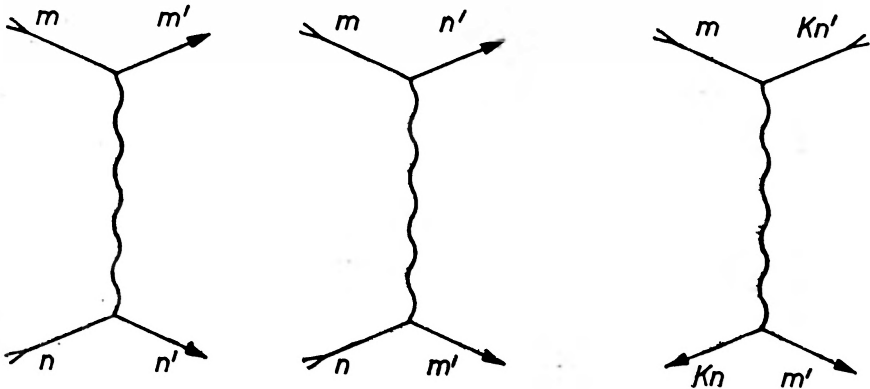
W przypadku zdegenerowanych pasm funkcję ekscytonu można zapisać w postaci

$$F_K^j(r, R) = \Omega^{-1/2} \exp(iK \cdot R) \begin{bmatrix} f_{K m_1 n_1}^j \\ f_{K m_1 n_2}^j \\ \vdots \\ f_{K m_2 n_1}^j \\ \vdots \end{bmatrix}. \quad (16)$$

Element macierzowy operatora (13) na takiej funkcji jest

$$\langle j'K' | H_{l,r} | jK \rangle = 4\pi e^2 \sum_{abmnm'n} \frac{K_a K_b}{K^2} Q_{m'Kn,Kn'm}^{ab} f_{Km'n}^{j*}(0) f_{Kmn}^j(0) \delta_{KK'}. \quad (17)$$

Człon  $H_{l,r}$  opisuje oddziaływanie wymienne elektronu z dziurą dalekiego zasięgu. Można je też opisywać jako rezultat wirtualnej rekombinacji i tworzenia ekscytonu przez wymianę podłużnego pola kulombowskiego [4, 18], zob. rys. 1.



Rys. 1. Grafy oddziaływania dwóch cząstek potencjałem kulombowskim: a) oddziaływanie proste elektron–elektron, b) oddziaływanie wymienne elektron–elektron, c) oddziaływanie wymienne elektron–dziura, które jest równoważne wirtualnej anihilacji czyli rekombinacji i tworzeniu (generacji) ekscytonu

Część osobliwą potencjału kulombowskiego:  $\nabla^2 V(\mathbf{R}) = -4\pi e^2 \delta(\mathbf{R})$  proporcjonalną do śladu  $\text{Tr } Q = \sum_a Q^{aa}$  można wydzielić i otrzymać postać oddziaływania typu dipol-dipol

$$\begin{aligned}
 H_{sm'n'mn}(\mathbf{r}'\mathbf{R}', \mathbf{r}\mathbf{R}) = & \sum_{ab} \left[ (Q_{m'KnKn'm}^{ab} - \frac{1}{3} \text{Tr } Q_{m'KnKn'm} \delta_{ab}) \times \right. \\
 & \times \frac{e^2}{|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^3} (\delta_{ab} - 3(R_a - R'_a)(R_b - R'_b) |\mathbf{R}-\mathbf{R}'|^{-2}) + \\
 & \left. + \frac{4}{3} \pi e^2 \text{Tr } Q_{m'KnKn'm} \delta(\mathbf{R}-\mathbf{R}') \right] \delta(\mathbf{r}) \delta(\mathbf{r}') \quad (18)
 \end{aligned}$$

użyteczną dla opisu oddziaływania wymiennego w ekscytonach związanych [19]

### 7. Oddziaływanie wymienne w ekscytonach związanych

W ekscytonach związanych na zjonizowanych donorach albo na domieszkach izoelektronowych, w uproszczonym przypadku pasm zdegenerowanych tylko ze względu na spin, tzn. jednej funkcji obwiedni  $F(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ , oddziaływanie wymienne [19, 24, 25]

$$H_{\text{exch } m'n'mn} = \Omega V_{m'KnKn'm} \int |F(0, \mathbf{R})|^2 d^3 R \quad (19)$$

jest postaci podobnej do przypadku ekscytonu swobodnego. Stosunek współczynników stojących przed całką wymiany

$$\int |F(0, \mathbf{R})|^2 d^3 R / |f(0)|^2 \quad (20)$$

jest dla ekscytonów związanych na zjonizowanych donorach funkcją stosunku mas efektywnych elektronu i dziury [25].

### 8. Równanie obwiedni ekscytonu dla pasm zdegenerowanych

W przypadku zdegenerowanych pasm walencyjnego i przewodnictwa równanie na amplitudę  $F_{mn}$  obwiedni ekscytonu ma postać układu

$$\begin{aligned}
 \sum_{m'} \sum_{n'} \left[ \delta_{nn'} H_{mm'}^c \left( \mathbf{p}_e + \frac{e}{c} \mathbf{A}_e \right) - \delta_{mm'} H_{n'n}^v \left( \mathbf{p}_h - \frac{e}{c} \mathbf{A}_h \right) - \delta_{mm'} \delta_{nn'} V(\mathbf{r}_e - \mathbf{r}_h) \right] \times \\
 \times F_{m'n'}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h) = E F_{mn}(\mathbf{r}_e, \mathbf{r}_h). \quad (21)
 \end{aligned}$$

Tu  $\mathbf{r}$  są współrzędnymi,  $\mathbf{p}$  — pędami elektronu  $e$  i dziury  $h$ ,  $e$  jest ładunkiem elektronu,  $\mathbf{A}$  — potencjałem wektorowym pola elektromagnetycznego.



## 9. Ekscyton prosty w półprzewodniku kubicznym o strukturze blendy cynkowej

W półprzewodniku kubicznym o strukturze blendy cynkowej ZnS ekscyton prosty pochodzi z elektronu na dnie pasma przewodnictwa o symetrii  $\Gamma_6$  i dziury z wierzchołka pasma walencyjnego o symetrii  $\Gamma_8$  [11, 12, 14, 15]. Ponieważ energia stanu podstawowego takiego ekscytonu jest kilkakrotnie mniejsza od rozszczepienia spinowo-orbitalnego pasma walencyjnego, wpływ pasma walencyjnego  $\Gamma_7$  odszczepianego przez oddziaływanie spinowo-orbitalne zanedbujemy w opisie ekscytonu [16, 17, 22, 26-34]. Mamy więc do czynienia z równaniem (21), w którym wskaźnik  $m$  przebiega 2, wskaźnik  $n$  4 wartości, czyli z układem 8 równań. Stosując formalizm Luttingera [35] i Kane'a [36] opisuujemy degenerację pasm przy pomocy efektywnego hamiltonianu spinowego z wektorem spinu  $\sigma$  ( $\sigma = 1/2$ ) dla pasma przewodnictwa i  $J$  ( $J = 3/2$ ) dla pasma walencyjnego. Hamiltonian ekscytonu w polu jednorodnym magnetycznym  $H$  jest

$$H = H^c(k) - H^v(k) + V + H_{\text{diam}} + H_{\text{exch}}. \quad (22)$$

Tu

$$H^c(k) = \hbar^2 k^2 / 2m_e + \mu_B g_e \sigma \cdot H, \quad (23)$$

$m_e$  jest masą efektywną,  $g_e$  czynnikiem giromagnetycznym elektronu na dnie pasma przewodnictwa,  $\mu_B$  magnetonem Bohra. Hamiltonian dziury  $H^v$  opisuje stany dziury, a nie brakującego w pasmie elektronu, różni się więc od hamiltonianu Luttingera zmianą znaku członów nieparzystych potęg  $J$ .

$$\begin{aligned} H^v(k) = & \frac{1}{m} [(\gamma_1 + \frac{5}{2} \gamma_2) k^2 / 2 - \gamma_2 (k_x^2 J_x^2 + \text{c.p.}) - \\ & 2\gamma_3 \{k_x k_y\} \{J_x J_y\} + \text{c.p.}] - \mu_B g_h \mathbf{J} \cdot \mathbf{H} - \\ & 2\mu_B q (H_x J_x^3 + \text{c.p.}) + c_1 [k_x \{J_x (J_y^2 - J_z^2)\} + \text{c.p.}] \end{aligned} \quad (24)$$

wyraża się przez parametry Luttingera,  $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3, g_h = 2\kappa, q$ , przy czym  $\kappa$  i  $q$ , oraz  $c_1$ , współczynnik członu liniowego w wektorze falowym  $k$ , mają zmienione znaki,  $m$  jest masą elektronu swobodnego,  $1/\mu_0 = 1/m_e + \gamma_1/m$ , skrót c.p. oznacza przedstawienie cykliczne,

$$\{AB\} \equiv \frac{1}{2}(AB + BA), \quad V = -e^2/\epsilon |r_e - r_h|. \quad (25)$$

Wydzieliliśmy hamiltonian diamagnetyczny

$$H_{\text{diam}} = \frac{1}{\mu_0} (ea_0/2c)^2 [c_1 H^2 + c_2 (\mathbf{H} \cdot \mathbf{J})^2 + c_3 (H_x H_y \{J_x J_y\} + \text{c.p.})] \quad (26)$$

zbudowany z niezmienników sferycznych ze współczynnikami  $c_1$  i  $c_2$  oraz kubicznego ze współczynnikiem  $c_3$ ,  $c$  jest prędkością światła.

Hamiltonian oddziaływania wymiennego elektronu z dziurą składa się z części krótkiego i długiego zasięgu [1, 2, 4, 5, 18-20, 37-42]

$$H_{\text{exch}} = H_{\text{exch s. r.}} + H_{\text{exch l. r.}} \quad (27)$$

$$H_{\text{exch s. r.}} = \Delta_0 + \Delta_1 \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \Delta_2 (\sigma_x J_x^3 + \text{c.p.}) \quad (28)$$

$$H_{\text{exch l. r.}} = [1 - (\mathbf{J}_1 \cdot \hat{\mathbf{K}})^2] E_0. \quad (29)$$

$H_{\text{exch s. r.}}$  ma stałe

$$\Delta_0 = -\frac{3}{2} \Delta_1 = \Delta = \frac{1}{2} \Omega_0 |f(0)|^2 J_0 \quad (30)$$

proporcjonalne do całki wymiany

$$J_0 = \int S^*(\mathbf{r}_1) X^*(\mathbf{r}_2) V(\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2) X(\mathbf{r}_1) S(\mathbf{r}_2) d^3 r_1 d^3 r_2 \quad (31)$$

między funkcjami  $S$  ( $l=0$ ) pasma przewodnictwa centrowanymi na kationie związku półprzewodnikowego i funkcjami  $X$  ( $l=1$ ) pasma walencyjnego pochodzącymi głównie z anionu. Współczynnik  $\Delta_2$  niezmiennika kubicznego jest mały w porównaniu z  $\Delta_1$ .  $H_{\text{exch l. r.}}$  zależy od kierunku wektora falowego środka masy ekscytonu  $\mathbf{K}$  równego, z prawa zachowania pędu, wektorowi propagacji fotonu wzbudzającego ekscyton,  $\hat{\mathbf{K}}$  jest wersorem  $\mathbf{K}$ ,  $\mathbf{J}_1$  jest wektorem momentu pędu  $J=1$ ,

$$E_0 = (16\pi/3)(eP/E_G)^2 |f(0)|^2, \quad (32)$$

gdzie

$$P = -i(\hbar/m) \langle S | p_x | X \rangle \quad (33)$$

jest elementem macierzowym Kane'a [36] między funkcjami pasma walencyjnego i przewodnictwa, tymi samymi, które występują w całce wymiany  $J_0$ .

## 10. Stany ekscytonu w półprzewodniku kubicznym

W przybliżeniu symetrii sferycznej stany ekscytonu można opisywać funkcjami własnymi całkowitego momentu pędu [12-14, 22, 33, 34, 41, 42]

$$\mathbf{F} = \mathbf{J} + \boldsymbol{\sigma}. \quad (34)$$

Oznaczając literą  $M$  rzut  $F$  na wybraną oś mamy osiem stanów

$$|F, M\rangle : |2, \pm 2\rangle, |2, \pm 1\rangle, |2, 0\rangle, |1, \pm 1\rangle, |1, 0\rangle.$$

W kryształach o symetrii blendy cynkowej Td funkcja falowa ekscytonu zbudowanego z funkcji Blocha pasma przewodnictwa  $\Gamma_6$ , pasma walencyjnego  $\Gamma_8$  i obwiedni o symetrii  $\Gamma_1$ , należy do reprezentacji grupy Td:

$$\Gamma_6 \times \Gamma_8 = \Gamma_3 + \Gamma_4 + \Gamma_5. \quad (35)$$

Stany klasyfikowane według reprezentacji pełnej grupy obrotów odpowiadają stanom klasyfikowanym według reprezentacji grupy punktowej Td:

$$\begin{aligned} |1, \pm 1\rangle, |1, 0\rangle &\rightarrow \Gamma_5 \\ |2, \pm 2\rangle, |2, \pm 1\rangle, |2, 0\rangle &\rightarrow \Gamma_3 + \Gamma_4. \end{aligned} \quad (36)$$

Tabela 1

Charaktery i funkcje bazy grupy punktowej Td

Td	E	8C <sub>3</sub>	3C <sub>2</sub>	6S <sub>4</sub>	6σ <sub>d</sub>	Funkcje
Γ <sub>1</sub>	1	1	1	1	1	$x^2 + y^2 + z^2$
Γ <sub>2</sub>	1	1	1	-1	-1	$x^4(y^2 - z^2) + y^4(z^2 - x^2) + z^4(x^2 - y^2)$
Γ <sub>3</sub>	2	-1	2	0	0	$2z^2 - x^2 - y^2, \sqrt{3}(x^2 - y^2)$
Γ <sub>4</sub>	3	0	-1	1	-1	$x(y^2 - z^2), y(z^2 - x^2), z(x^2 - y^2)$
Γ <sub>5</sub>	3	0	-1	-1	1	$x, y, z$

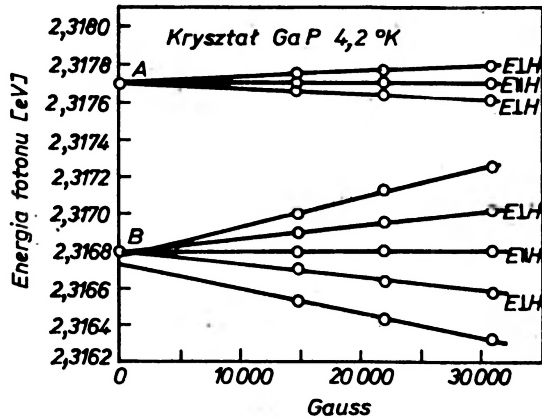
Z tabeli 1 widać, iż wektor polaryzacji światła transformuje się według reprezentacji Γ<sub>5</sub>, a więc stany F = 1 są dozwolone, stany F = 2 zabronione w przejściach elektrycznych dipolowych. Ośmiokrotna degeneracja stanu 1s ekscytonu jest usunięta przez oddziaływanie wymienne Δ<sub>1</sub> rozszczepiające go na trójrotnie zdegenerowany poziom F = 1 (Γ<sub>5</sub>) oraz pięciokrotnie zdegenerowany F = 2 (Γ<sub>3</sub> + Γ<sub>4</sub>), który jeszcze może być rozszczepiony przez człon Δ<sub>2</sub> [11, 12, 34], zob. rys. 4:

$$\begin{aligned} E(\Gamma_5) &= -\frac{5}{4} \Delta_1 - \frac{41}{16} \Delta_2, \\ E(\Gamma_4) &= \frac{3}{4} \Delta_1 + \frac{15}{16} \Delta_2, \\ E(\Gamma_3) &= \frac{3}{4} \Delta_1 + \frac{9}{16} \Delta_2. \end{aligned} \quad (37)$$

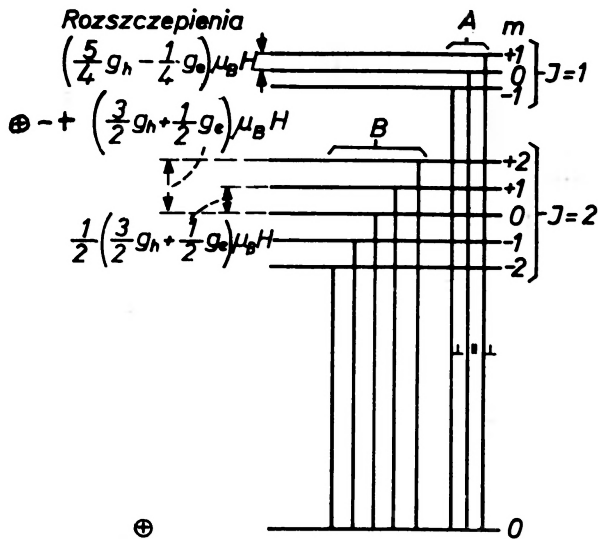
## 11. Rozszczepienie linii ekscytonu w polu magnetycznym

Obserwacja efektu Zeemana linii ekscytonowych dostarcza szczególnie wartościowych wiadomości, bo tylko pole magnetyczne znosi całkowicie degenerację, także dubletów Kramersa [10, 11, 21, 32-34, 41-46], zob. tabelę 2 i rys. 2-4. W jednorodnym polu magnetycznym grupą symetrii jest C<sub>∞h</sub> o osi symetrii wzdłuż pola [47]. W polu magnetycznym grupa symetrii ekscytonu jest wspólną podgrupą T<sub>d</sub> i C<sub>∞h</sub>:

$$\begin{aligned} H||[001] & S_4, \\ H||[111] & C_3, \\ H||[110] & C_{1h}. \end{aligned}$$



Rys. 2. Obserwowane rozszczepienie Zeemana linii A i B ekscytonu prostego, związanego na zjonizowanym donorze w fosforu galu GaP [11]. Próbka nie była wolna od przypadkowych naprężeń powstających przy obniżaniu temperatury



Rys. 3. Schemat rozszczepienia Zeemana linii A i B ekscytonu prostego związanego na zjonizowanym donorze w półprzewodniku kubicznym [11]

Odpowiednie rozszczepienia linii ekscytonu schematycznie podane są na rys. 5 [41].

Czynniki giromagnetyczne rozszczepień i natężenie linii składowych mogą być obliczone w terminach parametrów Luttingera przy pomocy rachunku zaburzeń drugiego rzędu [34, 48-50]. W nieobecności pola stan  $F = 1$  leży

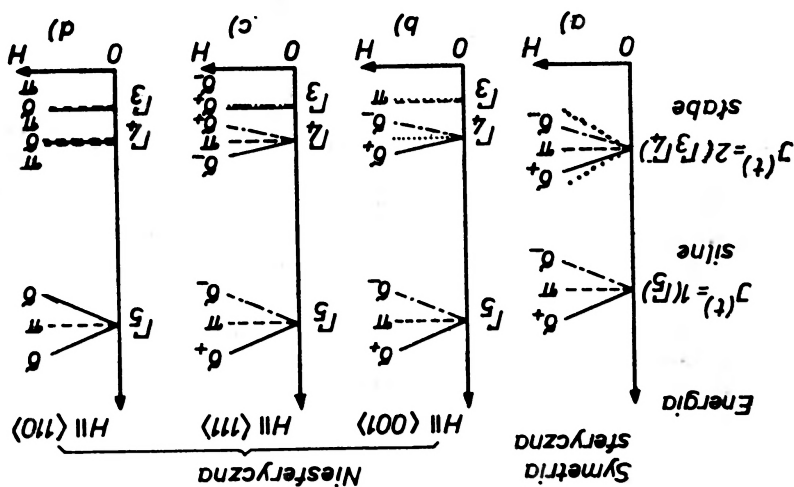
Stany  $|2, M\rangle$  są dozwolone tylko w polu magnetycznym. Stany  $|2, \pm 2\rangle$  stają się dozwolone tylko wskutek anizotropii kubicznej. W polu  $H \parallel \langle 110 \rangle$  widma  $\sigma_+$  i  $\sigma_-$  mieszają się [41].

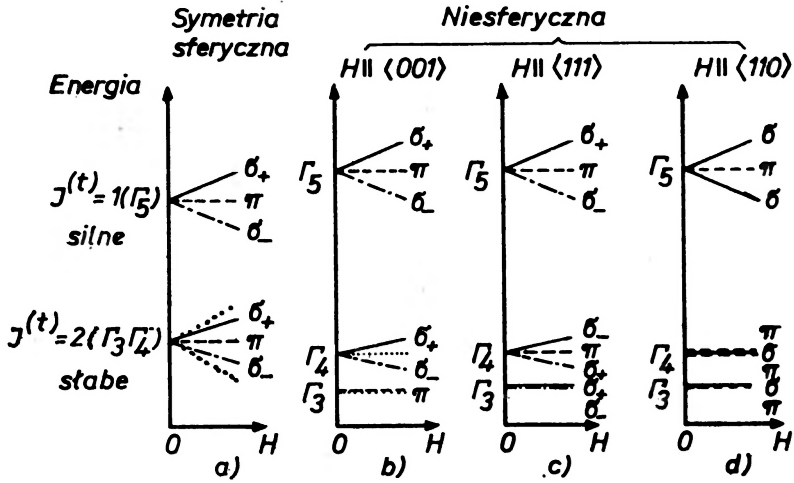
Polarizacja	sferycznej		kubicznej	
	$H \parallel \langle 001 \rangle$	$H \parallel \langle 111 \rangle$	$H \parallel \langle 110 \rangle$	
$\sigma_+$	$ 1, 1\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$
$\sigma_-$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$
$\pi$	$ 1, 0\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$
wzbronione	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -2\rangle$

Stany ekscytacji prostego, do których możliwe są dipolowe elektryczne przejścia optyczne w przybliżeniu asymetrii

Tabela 2

Rys. 4. Schemat rozszczepienia poziomów ekscytacji prostego w półprzewodniku kubicznym w słabym polu magnetycznym. Linie przerywane oznaczają poziomy nieobserwowalne. Przy-  
jęto ujemne wartości  $\Delta_1$  i  $\Delta_2$ . Rozszczepienia widm  $\sigma$  podano przykładowo [34]





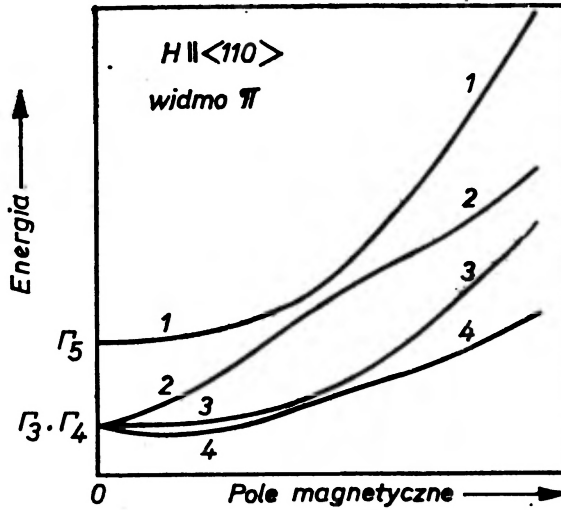
Rys. 4. Schemat rozszerepienia poziomów ekscytonu prostego w półprzewodniku kubicznym w słabym polu magnetycznym. Linie przerywane oznaczają poziomy nieobserwowalne. Przyjęto ujemne wartości  $\Delta_1$  i  $\Delta_2$ . Rozszerepienia widm  $\sigma$  podano przykładowo [34]

Tabela 2

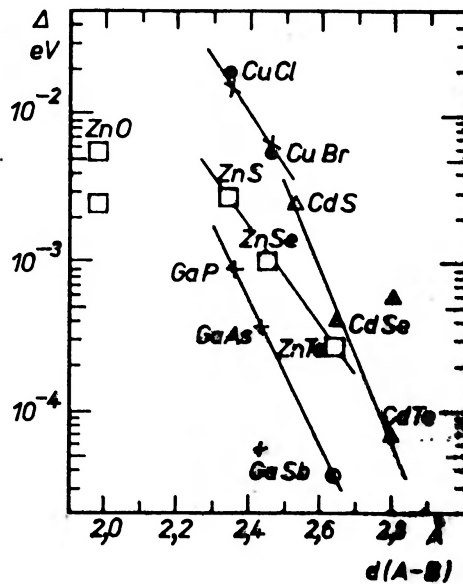
Stany ekscytonu prostego, do których możliwe są dipolowe elektryczne przejścia optyczne w przybliżeniu symetrii				
Polaryzacja	sferycznej	kubicznej		
		$\vec{H}  \langle 001 \rangle$	$H  \langle 111 \rangle$	$H  \langle 110 \rangle$
$\sigma_+$	$ 1, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$	$ 1, 1\rangle$
	$ 2, 1\rangle$	$ 2, 1\rangle$	$ 2, 1\rangle$ $ 2, -2\rangle$	$ 1, -1\rangle$
$\sigma_-$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 1, -1\rangle$	$ 2, 1\rangle$
	$ 2, -1\rangle$	$ 2, -1\rangle$	$ 2, -1\rangle$ $ 2, 2\rangle$	$ 2, -1\rangle$
$\pi$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$	$ 1, 0\rangle$
	$ 2, 0\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, 0\rangle$	$ 2, 0\rangle$ $ 2, 2\rangle$ $ 2, -2\rangle$
	wzbronione			
	$ 2, 2\rangle$	$ 2, 2\rangle$		
	$ 2, -2\rangle$	$ 2, -2\rangle$		

Stany  $|2, M\rangle$  są dozwolone tylko w polu magnetycznym. Stany  $|2, \pm 2\rangle$  stają się dozwolone tylko wskutek anizotropii kubicznej. W polu  $H||\langle 110 \rangle$  widma  $\sigma_+$  i  $\sigma_-$  mieszają się [41].

wyżej niż stan  $F = 2$ . Stany  $|2, \pm 2\rangle$  mają jednak największe przesunięcie diamagnetyczne i dlatego w dostatecznie silnym polu  $H \parallel [111]$  albo  $[110]$  odpychają stany pochodzące z  $|1, \pm 1\rangle$  [34], zob. rys. 6.



Rys. 5. Obliczone rozszerezenia linii ekscytynu prostego w półprzewodniku kubicznym [34]. Widoczny jest wpływ członów diamagnetycznych oraz odpychanie poziomów pochodzących z  $F = 1 (\Gamma_3)$  i poziomów pochodzących z  $F = 2 (\Gamma_5 + \Gamma_4)$ . Tu przyjęto  $\Delta_1 = 0$



Rys. 6. Logarytm obserwowanego rozszerezenia wymiennego ekscytynów w zależności od odległości między anionem i kationem związku półprzewodnikowego [29]. Dla ZnO, GaAs i CdTe podano także wartości obserwowane po 1972 roku, zob. tabelę 3

## 12. Rozszczepienie linii ekscytonu pod ciśnieniem jednoosiowym

Pod wpływem ciśnienia jednoosiowego kryształ doznaje deformacji. Zmiany poziomów ekscytonowych przy deformacji opisanej tensorem  $\varepsilon_{ij}$  otrzymuje się dodając do hamiltonianu (22)

$$H_s = E_{10} \text{Tr} \varepsilon + b' \left( (J_x^2 - \frac{5}{4}) \varepsilon_{xx} + \text{c.p.} \right) + \frac{2}{\sqrt{3}} d' \left( \{J_x J_y\} \varepsilon_{xy} + \text{c.p.} \right). \quad (38)$$

Tu  $\text{Tr} \varepsilon = \varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}$ , stałe  $E_{10} = a_e + a_h$ ,  $b'$  i  $d'$  są stałymi potencjału deformacyjnego [4, 14-17, 26-28, 30].

Przy ciśnieniu jednoosiowym  $P$  wzdłuż osi głównych kryształu o symetrii Td grupa symetrii obniża się

$$P || [001] \quad D_{2d},$$

$$P || [111] \quad C_{3v},$$

$$P || [011] \quad C_{2v}.$$

Obserwuje się silną linię w polu elektrycznym spolaryzowaną prostopadle i poniżej linię spolaryzowaną równoległą do ciśnienia, obie pochodzące z poziomu  $\Gamma_6$ . Dla pewnej wartości ciśnienia pojawia się stopniowo słaba linia spolaryzowana prostopadle pochodząca z  $\Gamma_3 + \Gamma_4$  [4, 16, 17, 27].

## 13. Napięcie linii

Napięcie i kształt linii absorpcji otrzymuje się z tensora dielektrycznego  $\varepsilon_{ab}(\mathbf{q}, \omega)$  lub tensora przewodnictwa  $\sigma_{ab}(\mathbf{q}, \omega)$ . Część rzeczywista tensora przewodnictwa odpowiadająca przejściom międzypasmowym, ekscytonowym i z poziomów domieszkowych jest [4]:

$$\sigma_{ab}(\mathbf{q}, \omega) = -\frac{\pi}{\hbar\omega\Omega} \sum_{mn} f_m [j_{mn}^a(-\mathbf{q}) j_{nm}^b(\mathbf{q}) \delta(\omega - \omega_{mn}) - j_{nm}^a(-\mathbf{q}) j_{mn}^b(\mathbf{q}) \delta(\omega + \omega_{mn})], \quad (39)$$

gdzie  $f_m = \{\exp[(E_m - \mu)/k_B T] + 1\}^{-1}$  jest funkcją rozkładu Fermiego-Diraca, a elementy macierzowe gęstości prądu

$$\mathbf{j}(\mathbf{q}) = \frac{e}{2m} (\pi e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} + e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \pi) - \frac{e^2}{mc} \mathbf{A}(\mathbf{q}) \quad (40)$$

dla małych  $\mathbf{q}$ , z dokładnością do członów liniowych w  $\mathbf{k}$ , są postaci

$$j_{n'kn}^a = \frac{e}{m} \left[ \pi_{n'n}^a + \frac{\hbar}{m} \sum_b k_b M_{n'n}^{ab} \right], \quad (41)$$

$$M_{n'n}^{ab} = \sum_s \left( \frac{\pi_{n'n}^a \pi_{sn}^b}{E_n - E_s} + \frac{\pi_{n'n}^b \pi_{sn}^a}{E_n - E_s} \right). \quad (42)$$



W szczególności elementy macierzowe przybliżenia dipolowego są

$$\mathbf{j}_{n'k'nk}(0) = e\mathbf{v}_{n'k'nk} = \frac{e}{m} \mathbf{p}_{n'k'nk} = \frac{e}{\hbar} \nabla_k H_{n'n}(k) \delta_{kk'}. \quad (43)$$

Dla płytkiego ekscytonu prostego, odpowiadającego przejściu międzypasmowemu dozwolonemu, kształt linii absorpcji w niskiej temperaturze określony jest przez tensor przewodnictwa [4]:

$$\sigma_{ab}(\omega) = \frac{\pi}{\omega} |f(0)|^2 \sum_{mn} j_{mn}^a(0) j_{nm}^b(0) \delta(\hbar\omega - E_G - E_{\text{ex}}). \quad (44)$$

Dla przejścia ekscytonowego między wierzchołkiem pasma walencyjnego o symetrii typu  $p$  i dnem pasma przewodnictwa o symetrii typu  $s$

$$\sigma_{ab}(\omega) = \frac{4\pi e^2 P^2}{3\hbar^2 \omega} |f(0)|^2 \delta_{ab} \delta(\hbar\omega - E_G - E_{\text{ex}}). \quad (45)$$

W przypadku absorpcji ze wzbudzeniem wodoropodobnego ekscytonu w stanie  $ns$  obwiedni ruchu względnego

$$\sigma_{ab}(\omega) = \frac{4e^2 P^2}{3\hbar^2 \omega (a_0 n)^3} \delta_{ab} \delta(\hbar\omega - E_G - E_{\text{exn}}). \quad (46)$$

W typowych półprzewodnikach ekstrema pasm są zdegenerowane, pasmo przewodnictwa ze względu na spin  $\alpha$ ,  $\beta$ , pasmo walencyjne w strukturze typu wurcytu i w strukturze blendy cynkowej także ze względu na orbitalny moment poziomów walencyjnych typu  $p$ . Elementy macierzowe pędu  $\mathbf{p}$  między funkcjami dziur zdegenerowanego pasma walencyjnego,  $K\Psi^{3/2}$ , [51],

$$\begin{aligned} \Psi_{3/2}^{3/2} &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X + iY)\alpha, & \Psi_{1/2}^{3/2} &= \frac{i}{\sqrt{6}} [(X + iY)\beta - 2Z\alpha], \\ \Psi_{-1/2}^{3/2} &= \frac{1}{\sqrt{6}} [(X - iY)\alpha + 2Z\beta], & \Psi_{-3/2}^{3/2} &= \frac{i}{\sqrt{2}} (X - iY)\beta, \end{aligned}$$

$$K\Psi_{3/2}^{3/2} = \Psi_{-3/2}^{3/2}, \quad K\Psi_{1/2}^{3/2} = -\Psi_{-1/2}^{3/2}, \quad K\Psi_{-1/2}^{3/2} = \Psi_{1/2}^{3/2}, \quad K\Psi_{-3/2}^{3/2} = -\Psi_{3/2}^{3/2} \quad (47)$$

a funkcjami elektronów pasma przewodnictwa

$$\begin{aligned} \Psi_{1/2}^{1/2} &= \frac{1}{\sqrt{3}} [(X + iY)\beta + Z\alpha], \\ \Psi_{-1/2}^{1/2} &= \frac{i}{\sqrt{3}} [-(X - iY)\alpha + Z\beta], \end{aligned} \quad (48)$$

mają postać, w jednostkach  $\langle S|p_x|X\rangle/\sqrt{6}$ ,

$$\begin{aligned}
 \langle m|p_x|Kn\rangle &= \frac{\begin{array}{cccc|c} 3/2 & 1/2 & -1/2 & -3/2 & n \\ \hline 0 & -1 & 0 & -\sqrt{3} & 1/2 \\ i\sqrt{3} & 0 & i & 0 & -1/2 \end{array}}{m} \\
 \langle m|p_y|Kn\rangle &= \frac{\begin{array}{cccc|c} 0 & i & 0 & -i\sqrt{3} & 1/2 \\ \hline \sqrt{3} & 0 & -1 & 0 & -1/2 \end{array}}{m} \\
 \langle m|p_z|Kn\rangle &= \frac{\begin{array}{cccc|c} 0 & 0 & -2i & 0 & 1/2 \\ \hline 0 & -2 & 0 & 0 & -1/2 \end{array}}{m}
 \end{aligned} \tag{49}$$

Z tej tablicy otrzymuje się stosunki natężeń linii ekscytonowych przy zadanych polaryzacjach fotonów [4, 41, 52].

#### 14. Wartości całki wymiany

Rozszczenie wymienne  $\Delta$  w ekscytonach, obserwowane w doświadczeniach optycznych w stałym polu magnetycznym albo pod ciśnieniem jednoosiowym w najprostszycich warunkach, spowodowane jest oddziaływaniem wymiennym krótkozasięgowym. W półprzewodnikach kubicznych obserwowane rozszczenie jest  $\Delta = -4\Delta_1$ , w półprzewodnikach o strukturze wurcytu  $\Delta = -3\Delta_1$ , przy czym w jednoosiowej strukturze wurcytu gra jeszcze poza tym rolę rozszczenie przez oddziaływanie długozasięgowe [20, 25, 37-45].

Z pomiarów obserwowanego rozszczenia wymiennego, przy znanej objętości komórki elementarnej i wartości modułu funkcji obwiedni ekscytonu, wywnioskować można wartości całki wymiany  $J_0$ . Dla obwiedni przyjmuje się zwykle model wodoropodobny: kwadrat jej modułu jest w takim razie wyznaczony przez trzecią potęgę stosunku masy zredukowanej ekscytonu do

Tabela 3

Obserwowane rozszczenia wymienne  $\Delta$  linii ekscytonowych i wyliczone z nich wartości całki wymiany  $J_0$

Związek	$\Omega_0, \text{Å}^3$	$\mu_0/m_0$	$\epsilon_0$	$\Delta, \text{meV}$	Ref.	$J_0, \text{eV}$
ZnS	39,8	0,164	8,0	2,8	[16, 17]	2,9
ZnSe	45,1	0,104	8,7	1,0	[15]	4,5
ZnTe	65,9	0,1	9,6	0,28	[29]	1,5
GaP	40,2	0,086	10,8	0,9	[12]	15
GaAs	44,7	0,044	12,7	0,37	[26]	70
				0,05	[31]	9,4
CdTe	65,8	0,064	9,8	0,6	[33]	11
				0,07	[29]	1,3
ZnO	23,7	0,2	8,5	5,6	[15]	8,4
				2,48	[53]	3,7
CdS	49,4	0,15	9,8	2,5	[15]	7,3
CdSe	64,9	0,1	10,2	0,4	[15]	2,4

stałej dielektrycznej półprzewodnika. Wartości otrzymanych w ten sposób całek wymiany zebrane są w tabeli 3. Dla półprzewodników ZnO, GaAs i CdTe podano także wartości rozszczepień zaobserwowane ostatnio, po roku 1972, chociaż ich interpretacja w przypadku ZnO [53] i CdTe [33] wydaje się wątpliwa. Nowa wartość rozszczepienia wymiennego obserwowana w GaAs [31] prowadzi do wartości całki wymiany bardziej rozsądnego rzędu wielkości niż dawna [26]. Można się spodziewać, że ważne całki wymiany między funkcjami pasma walencyjnego i przewodnictwa będą wyznaczone coraz dokładniej w miarę postępu pomiarów, z coraz lepszą zdolnością rozdzielczą, rozszczepienia wymiennego ekscytonów.

### 15. Oddziaływanie wymienne długiego zasięgu

Hamiltonian oddziaływania wymiennego długiego zasięgu (29) może być zdiagonalizowany [42] i ma wartości własne postaci  $E = E_0(1 - M^2)$ , gdzie  $M = 0, \pm 1$ . Tak jak wektor falowy środka masy ekscytonu równy jest wektorowi propagacji fotonu, tak moment pędu ekscytonu pochodzi z momentu pędu fotonu, który ma rzut  $M = \pm 1$  na kierunek propagacji  $K$ . Do wartości własnych nie przesuniętych przez  $H_{\text{exch.l.r.}}$ , tzn. z  $M = \pm 1$ , należą stany optycznie aktywne. Stan przesunięty, o wartości własnej  $E_0$ , jest nieaktywny, jego elementy macierzowe pędu spolaryzowanego prostopadle do  $K$  znikają. Tak więc stan przesunięty przez długozasięgową część oddziaływania wymiennego nie jest widoczny w przejściach elektrycznych dipolowych i nie zmienia tego nawet pole magnetyczne albo ciśnienie jednoosiowe przyłożone wzdłuż osi głównej kryształu, jeśli światło rozchodzi się wzdłuż tej samej osi. Jeżeli jednoosiowe ciśnienie przyłożone jest wzdłuż osi  $\langle 001 \rangle$  albo  $\langle 111 \rangle$  i światło rozchodzi się w kierunku prostopadłym do ciśnienia, albo jeżeli ciśnienie jest wzdłuż osi  $[011]$  i światło rozchodzi się wzdłuż  $[100]$  lub  $[01\bar{1}]$ , stan przesunięty przez  $H_{\text{exch.l.r.}}$  jest niewidoczny. Jeżeli pole magnetyczne przyłożone wzdłuż osi  $[001]$  i skierować światło pod kątem różnym od  $0^\circ$  do pola, energie i stany podpoziomów  $M = \pm 1, 0$  stanu  $F = 1$  określone są przez hamiltonian, w przybliżeniu sferycznym,

$$H = A_0 + A_1 \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{\sigma} + \mu_B (g_e \boldsymbol{\sigma} + g_h \mathbf{J}) \cdot \mathbf{H} + E_0 [1 - (\mathbf{J}_1 \cdot \hat{\mathbf{K}})^2]. \quad (50)$$

Zatem przy nierównoległym względem pola magnetycznego padaniu światła można by zobaczyć rozszczepienie pomiędzy stanami  $M = 0$  i  $M = \pm 1$  spowodowane długozasięgowym oddziaływaniem wymiennym. Ponieważ  $E_0$  jest, tak samo jak  $A_1$ , proporcjonalne do  $|f(0)|^2$ , z pomiaru  $E_0$  można by wyznaczyć  $|f(0)|^2$ , w półprzewodniku, w którym szerokość przerwy  $E_G$  i element macierzowy pędu  $P$  są znane. Wobec tego można by wyznaczyć  $J_0$ , korzystając bezpośrednio z  $|f(0)|^2$  bez uciekania się do przybliżenia wodoropodobnego.

Wyznaczanie z rozszczepienia wymiennego w ekscytonie wartości całki wymiany dostarcza wiarogodnej informacji o tym ważnym parametrze elektrowej struktury półprzewodnika.

- [1] R. J. Elliott, *Polarons and Excitons*, ed. C. G. Kuper and G. D. Whitfield, Oliver and Boyd, Edinburgh—London 1963, p. 269.
- [2] R. S. Knox, *Theory of Excitons*, Academic Press, New York—London 1963.
- [3] D. L. Dexter, R. S. Knox, *Ekscytiony*, PWN, Warszawa 1968.
- [4] G. E. Pikus, G. L. Bir, *Symetria i efekty deformacyjne w półprzewodnikach* (ros.), Nauka, Moskwa 1972.
- [5] R. J. Elliott, *Phys. Rev.* **124**, 1340 (1961).
- [6] E. I. Rashba, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **36**, 1703 (1959).
- [7] C. Horie, *Prog. Theor. Phys.* **21**, 113 (1959).
- [8] Y. Abe, Y. Osaka, A. Morita, *J. Phys. Soc. Japan* **17**, 1576 (1962).
- [9] Y. Abe, *J. Phys. Soc. Japan* **19**, 818 (1964).
- [10] G. D. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **128**, 2135 (1962).
- [11] D. G. Thomas, M. Gershenson, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **131**, 2397 (1963).
- [12] Y. Yafet, D. G. Thomas, *Phys. Rev.* **131**, 2405 (1963).
- [13] Y. Onodera, Y. Toyozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **22**, 833 (1967).
- [14] J. W. Morgan, T. N. Morgan, *Phys. Rev. B* **1**, 739 (1970).
- [15] D. W. Langer, R. N. Euwema, K. Era, T. Koda, *Phys. Rev. B* **2**, 4005 (1970).
- [16] G. L. Bir, G. E. Pikus, L. G. Suslina, D. L. Fedorow, *Fiz. Tver. Tela* **12**, 1187 (1970).
- [17] G. L. Bir, G. E. Pikus, L. G. Suslina, D. L. Fedorov, F. B. Shadrin, *Fiz. Tver. Tela* **13**, 3551 (1971).
- [18] G. E. Pikus, G. L. Bir, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **60**, 195 (1971).
- [19] G. E. Pikus, G. L. Bir, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **62**, 324 (1972).
- [20] G. E. Pikus, G. L. Bir, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **7**, 119 (1973).
- [21] G. L. Bir, B. S. Razbirin, I. N. Uralcev, *Fiz. Tver. Tela* **14**, 433 (1972).
- [22] R. G. Glinski, *J. Phys. C Solid State Phys.* **6**, 3689 (1973).
- [23] V. A. Kiselev, A. G. Zhilich, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **8**, 641 (1974).
- [24] C. H. Henry, R. A. Faulkner, K. Nassau, *Phys. Rev.* **183**, 798 (1969).
- [25] T. Skettrup, M. Suffczyński, W. Gorzkowski, *Phys. Rev.* **34**, 512 (1971).
- [26] M. A. Gilleo, P. T. Bailey, D. E. Hill, *J. Luminescence* **1/2**, 562 (1970).
- [27] J. Szymański, M. Suffczyński, *Phys. Lett.* **34 A**, 402 (1971).
- [28] W. Wardzyński, W. Giriat, H. Szymczak, R. Kowalczyk, *Phys. Stat. Solidi* **49**, 71 (1972).
- [29] W. Wardzyński, M. Suffczyński, *Solid State Commun.* **10**, 417 (1972).
- [30] F. H. Pollak, *Surface Sci.* **37**, 863 (1973).
- [31] D. D. Sell, *Surface Sci.* **35**, 863 (1973), dyskusja na s. 894.
- [32] K. Cho, W. Dreybrodt, P. Hiesinger, S. Suga, F. Willmann, *Proc. 12th Internat. Conference on Physics of Semiconductors*, Stuttgart 1974.
- [33] W. Dreybrodt, K. Cho, S. Suga, F. Willmann, preprint (1974).
- [34] K. Cho, S. Suga, W. Dreybrodt, F. Willmann, *Phys. Rev. B* **11**, 1512 (1975).
- [35] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956).
- [36] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids* **1**, 83 (1956).
- [37] D. G. Thomas, *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 86 (1960).
- [38] J. J. Hopfield, *J. Phys. Chem. Solids* **15**, 97 (1960).
- [39] J. J. Hopfield, D. G. Thomas, *Phys. Rev.* **122**, 35 (1961).
- [40] T. Skettrup, I. Balslev, *Phys. Stat. Sol.* **40**, 93 (1970).
- [41] K. Cho, *The Application of High Magnetic Field in Semiconductor Physics*, International Conference, Würzburg 1974.
- [42] M. Suffczyński, L. Swierkowski, W. Wardzyński, *J. Phys. C Solid State Phys.* **8**, L 52 (1975).
- [43] D. G. Thomas, J. J. Hopfield, *Phys. Rev.* **128**, 2135 (1962).
- [44] R. G. Wheeler, J. O. Dimmock, *Phys. Rev.* **125**, 1805 (1962).

- [45] J. C. Miklosz, R. G. Wheeler, *Phys. Rev.* **153**, 913 (1967).
- [46] M. Suffczyński, *Solid State Communs.* **13**, 1143 (1973).
- [47] A. K. Battacharjee, S. Rodriguez, *Phys. Rev. B* **6**, 3836 (1972).
- [48] A. Baldereschi, N. O. Lipari, *Phys. Rev. B* **3**, 439 (1971).
- [49] A. Altarelli, N. O. Lipari, *Phys. Rev. B* **7**, 3798 (1973).
- [50] L. Swierkowski, *Phys. Rev. B* **10**, 3311 (1974).
- [51] J. M. Luttinger, W. Kohn, *Phys. Rev.* **97**, 869 (1955).
- [52] A. M. White, *J. Phys. C Solid State Phys.* **6**, 1971 (1973).
- [53] E. Tomzig, R. Helbig, *Solid State Communs.* **15**, 1513 (1974).

*Andrzej Zareba*

Instytut Fizyki PAN  
Warszawa

## Półprzewodniki niekryształiczne

### Non-Crystalline Semiconductors

*Abstract:* The paper shortly reviews main groups of amorphous semiconductors and methods of their preparation. The role of short range order in producing semiconductor properties is discussed. The band structure models and the main features of electrical conduction and optical absorption are presented.

### Wstęp

Podstawowe własności elektronowe półprzewodników wynikają, jak wiadomo, z ich struktury pasmowej. W ogólnym sformułowaniu struktura ta charakteryzuje się istnieniem pasm stanów elektronowych (pasmo walencyjne i pasmo przewodnictwa), rozdzielonych przerwą energetyczną. Ogromne sukcesy w zrozumieniu procesów elektronowych w półprzewodnikach krystalicznych oraz w ich technicznym wykorzystaniu opierają się na tej koncepcji. Zarówno w ujęciu podręcznikowym, jak i w obliczeniach dotyczących konkretnych materiałów strukturę pasmową otrzymujemy, wykorzystując warunek symetrii translacyjnej sieci krystalicznej. Można by stąd wysnuć wniosek, że struktura pasmowa, a tym samym i charakter półprzewodnikowy materiału, jest wynikiem periodyczności jego sieci krystalicznej. W takim przypadku zaś nasuwa się pytanie czy w ogóle mogą istnieć półprzewodniki niekryształiczne.

Struktura krystaliczna charakteryzuje się symetrią translacyjną (tzw. dalekie uporządkowanie), a także i lokalnym uporządkowaniem tj. identycznym najbliższym otoczeniem równoważnych atomów (tzw. bliskie uporządkowanie). Postawione powyżej pytanie można sformułować w inny sposób: czy mogą posiadać własności półprzewodnikowe ciała stałe (ograniczamy rozważania do fazy stałej) nie wykazujące struktury periodycznej, ale charakteryzujące się bliskim (lokalnym) uporządkowaniem.

## Podział półprzewodników niekrystalicznych

Odpowiedzi na tak postawiony problem można szukać zarówno na drodze teoretycznej, jak i doświadczalnej. W tym drugim przypadku wachlarz materiałów, będących przedmiotem badań, jest bardzo szeroki (obszerny przegląd np. [1]). Można wyróżnić wśród nich materiały o wiązaniach czysto jonowych (np. szkła tlenkowe), o wiązaniach czysto kowalencyjnych (np. Ge, Si) oraz o wiązaniach typu mieszanego z dominującym udziałem wiązań kowalencyjnych i niewielkim wkładem wiązań jonowych lub wiązań van der Waalsa (np. związki i stopy chalkogenkowe, Se, Te). Przedmiotem dalszej dyskusji będą te dwie ostatnie grupy materiałów. Często w literaturze są one określane różnymi terminami. Mówi się mianowicie o szklach lub materiałach szklopodobnych w odniesieniu do związków i stopów chalkogenowych oraz o warstwach amorficznych, głównie w odniesieniu do Ge i Si. Terminologia ta wywodzi się z różnych metod otrzymywania badanych substancji. Różnice te znajdują pewne odbicie we własnościach materiałów, jednakże wydaje się to nie mieć charakteru zasadniczego. Dlatego też termin amorficzny, struktura amorficzna będzie stosowany w znaczeniu szerszym, dotyczącym ciał stałych nie posiadających struktury periodycznej, ale charakteryzujących się zachowaniem prawie doskonałego bliskiego uporządkowania.

Pierwszą grupę materiałów w postaci niekrystalicznej otrzymuje się w formie litej przez odpowiednio szybkie chłodzenie z fazy ciekłej. Substancje te bowiem w postaci stopionej zachowują bliskie uporządkowanie, charakterystyczne dla struktury krystalicznej. Proces chłodzenia „zamraża” ten układ w metastabilnej strukturze, charakteryzującej się lokalnym uporządkowaniem i brakiem dalekiego uporządkowania. Inne materiały, jak np. Ge i Si, nie zachowują się w powyższy sposób w fazie ciekłej i dlatego nie można ich uzyskać w postaci niekrystalicznej przez chłodzenie stopionej substancji. Otrzymać je można jedynie w formie cienkich warstw, stosując metody naporowywania, rozpylania katodowego, osadzania elektrolitycznego oraz osadzania z fazy gazowej przez rozkład  $\text{GeH}_4$  i  $\text{SiH}_4$  przy pomocy wyładowania jarzeniowego. Prowadzone obecnie prace koncentrują się przeważnie na tych grupach materiałów. Badania szkieł chalkogenowych prowadzone były już w latach pięćdziesiątych. Zostały one bardzo wyraźnie zintensyfikowane pod koniec lat sześćdziesiątych przez uzyskane przez Ovshinskiego wyniki w dziedzinie technicznego wykorzystania zjawiska progowego przełączania, występującego w tych związkach. Motywacja badań nad  $\alpha$ -Ge i  $\alpha$ -Si ma inny charakter. Zostały one podjęte z nadzieją, że ich wyniki mogą stanowić „klucz” do zrozumienia procesów elektronowych w półprzewodnikach amorficznych. Mamy tu bowiem do czynienia z możliwie najprostszą sytuacją: jednakowe atomy, wiązania czysto kowalencyjne. Ponadto materiały te w formie krystalicznej należą do najlepiej zbadanych półprzewodników, co stwarza możliwość porównań własności w obu formach.

Nadzieje te, jak dotychczas, spełniły się tylko częściowo. Wyniki pochodzące

z różnych źródeł były często niespójne. Stwierdzono z czasem, że ogromną rolę grają warunki procesu technologicznego, jak szybkość osadzania, temperatura podłoża, proces wygrzewania itp. Pierwotnie przypuszczano, że wygrzewanie likwiduje defekty struktury („puste dziury”, nie wysyczone wiązania). Okazało się jednak, że istotną rolę odgrywało wprowadzanie do warstw podczas procesów technologicznych w próżni rzędu  $10^{-6}$  Tr dużych koncentracji zanieczyszczeń, głównie tlenu. Dopiero ostatnio uzyskano wyniki, pozbawione tych mankamentów. Naparowywanie warstw prowadzi się bowiem w wysokiej próżni rzędu  $10^{-11}$  Tr oraz pomiary wykonuje się w takich samych warunkach *in situ*. Stwarza to możliwości uzyskania bardziej poprawnych rezultatów.

Poza wymienionymi wyżej grupami półprzewodników amorficznych należy wspomnieć jeszcze o odrębnym przypadku, jaki stanowi  $\beta$ -romboedryczny B. Jest to materiał o strukturze krystalicznej, ale bardzo złożonej. Rozmiary komórki elementarnej, zawierającej 105 atomów, są kilkakrotnie większe niż odległości międzyatomowe. Lokalne uporządkowanie gra w wielu procesach większą rolę niż symetria translacyjna o tak dużym okresie. W związku z tym obserwuje się w tym półprzewodniku szereg zjawisk, analogicznych do występujących w półprzewodnikach amorficznych. Pozwala to traktować tę krystaliczną modyfikację B jako półprzewodnik amorfopodobny [2].

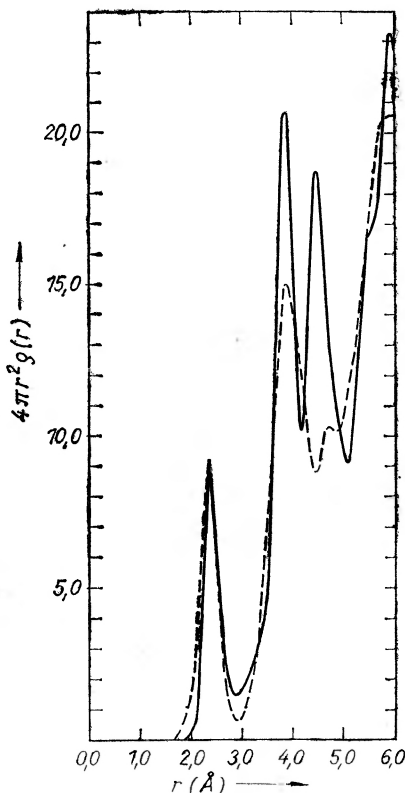
### Struktura półprzewodników amorficznych

Badania strukturalne omawianych materiałów prowadzone są metodami dyfrakcji rentgenowskiej i elektronowej. Otrzymane obrazy dyfrakcyjne składają się z szerokich pierścieni i nie wykazują żadnej struktury, która by mogła być związana z występowaniem dalekiego uporządkowania w obszarach większych niż kilkadziesiąt Å. Mierząc rozkład kątowy rozproszonego promieniowania i stosując transformację Fouriera, można uzyskać funkcję rozkładu radialnego  $f(r) = 4\pi r^2 \rho(r)$ . Wyznacza ona średnią liczbę par atomów, znajdujących się w odległości  $r$  od siebie. Wynik takich badań, przeprowadzonych metodą dyfrakcji elektronowej dla warstwy amorficznego i krystalicznego Si (a-Si, c-Si), pokazuje rys. 1. Jak widać, pierwsze maksimum, odpowiadające odległości międzyatomowej  $2,35 \text{ \AA}$  i liczbie koordynacyjnej  $4,0 \pm 0,1$  jest jednakowe dla obu struktur. Drugie maksimum, odpowiadające odległości  $3,86 \text{ \AA}$  i liczbie koordynacyjnej  $11,6 \pm 0,5$  zgadza się także co do wielkości dla obu warstw, jednakże jego szerokość — związana ze średnim odchyleniem od stałej odległości — jest większa dla warstwy amorficznej. Nie występuje w tej warstwie trzecie maksimum, wyraźnie widoczne dla warstwy krystalicznej. Dane te świadczą o zachowaniu w a-Si bliskiego uporządkowania — tetraedrycznej konfiguracji najbliższych sąsiadów — charakterystycznej dla struktur krystalicznych typu diamentu. Analogiczne rezultaty otrzymano dla a-Ge. Dla bardziej złożonych struktur, np. związków chalcogenkowych, sytuacja jest bardziej skomplikowana, chociaż jakościowo taka sama: w formie amorficznej zacho-



wuje się bliskie uporządkowanie, charakterystyczne dla formy krystalicznej danej substancji.

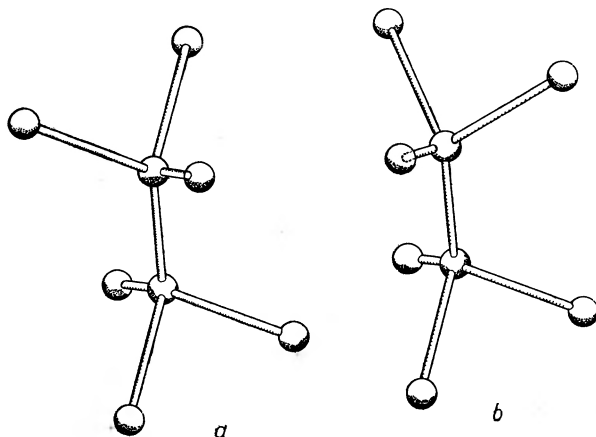
Biorąc pod uwagę określenie struktury amorficznej, potwierdzone danymi doświadczalnymi, podjęto prace nad modelowaniem takiej struktury w najprostszym przypadku a-Si, a-Ge. Przedstawimy dwa najczęściej dyskutowane



Rys. 1. Funkcja rozkładu radialnego dla amorficznej (---) i krystalicznej (—) warstwy Si (wg [3])

modele. Pierwszy pochodzi od Grigorovici i Manaila [4]. Tetraedryczne konfiguracje atomów można rozbudowywać w sieć trójwymiarową, bazując na stabilnym „zwichrowanym” układzie wiązań lub „prostym” ich układzie dla sąsiednich atomów (rys. 2). Pierwszy wariant prowadzi do znanej struktury typu diamentu. W drugim — przy niewielkiej deformacji kątów między wiązaniami o  $1^{\circ}28'$  — otrzymujemy 5-atomowe pierścienie i następnie dwunastościan foremny składający się z 20 atomów, zwany amorfonem. W omawianym modelu przyjmuje się, że realna struktura jest mieszaniną tych dwóch układów. Drugi model, zaproponowany przez Polka [5], jest modelem sieci chaotycznej. W odróżnieniu od poprzedniego przyjmuje on dowolny kąt „zwichrowania” wiązań par atomów wokół przechodzącej przez nie osi oraz dopuszcza niewielki

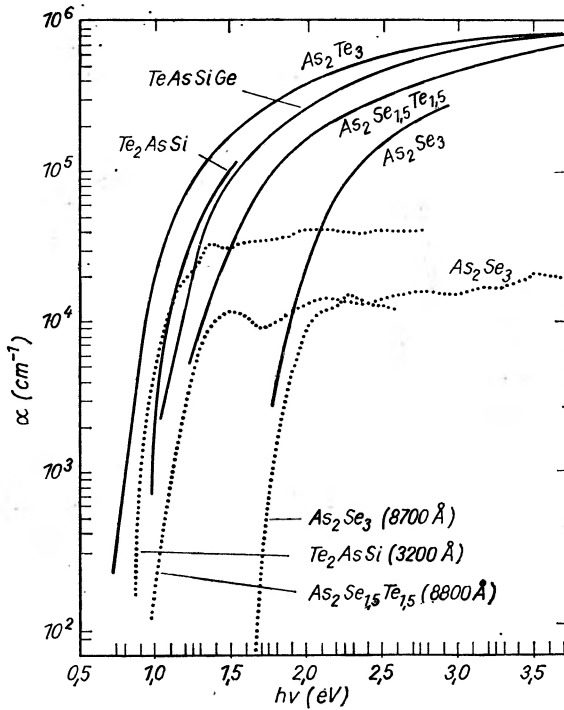
średni rozrzut odległości międzyatomowych do 10%. Istniejące dane doświadczalne nie pozwalają rozstrzygnąć, który z tych modeli lepiej opisuje badane materiały. Należy przy tym brać pod uwagę fakt, że oba modele zawierają pewną idealizację, pomijając istniejące w realnym materiale swobodne wiązania.



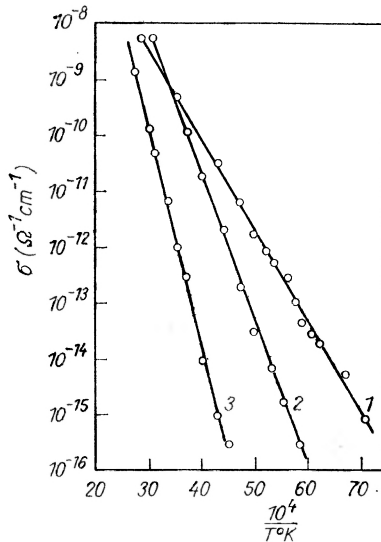
Rys. 2. Układy 8 atomów o tetraedycznym bliskim uporządkowaniu w konfiguracji: a) „zwichrowanej”, b) „prostej”

### Lokalne uporządkowanie a przerwa wzbroniona

Występowanie przerwy wzbronionej, będące charakterystyczną cechą struktury pasmowej półprzewodników, pociąga za sobą występowanie międzypasmowych przejść elektronów, wywołanych oddziaływaniem z fononami i fotonami. Te zaś uwidaczniają się w charakterystyczny sposób w zjawiskach optycznych i transportowych w półprzewodnikach krystalicznych. Istnieje wielka ilość analogicznych danych doświadczalnych, dotyczących materiałów amorficznych. W rozkładach spektralnych absorpcji i fotoprzewodnictwa obserwuje się mniej lub bardziej wyraźnie zaznaczone energie progowe, jak to dla kilku przykładów ilustruje rys. 3. Zależność temperaturowa przewodnictwa w szerokim zakresie temperatur ma na ogół typowy charakter, wskazujący na termiczną aktywację nośników poprzez przerwę, jak to jest pokazane na rys. 4. Należy jednak podkreślić występujący często bardziej skomplikowany charakter omawianych zjawisk, utrudniający ich analizę. Tym niemniej można stwierdzić, że wyniki doświadczalne wykazują istnienie w materiałach amorficznych przerwy energetycznej, charakterystycznej cechy półprzewodników. W przypadku materiałów badanych zarówno w postaci krystalicznej, jak i amorficznej wielkości przerwy energetycznej w obu wypadkach nie różnią się od siebie w istotny sposób. Można stąd wyciągnąć wniosek, że podstawowe cechy struktury pasmowej materiału są rezultatem bliskiego uporządkowania, lokalnej konfiguracji atomów, nie zaś periodyczności struktury. Sugestie takie były już wysuwane



Rys. 3. Przebieg fotoprzewodnictwa (· · · · ·) i współczynnika absorpcji  $\alpha$  (—) w funkcji energii fotonów dla kilku związków chalcogenkowych w temperaturze pokojowej (wg [6])



Rys. 4. Zależność temperaturowa przewodnictwa elektrycznego dla trzech szkieł chalcogenkowych: 1)  $5\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{PbS}$ ; 2)  $8\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 2\text{As}_2\text{Te}_3$ ; 3)  $9\text{As}_2\text{Se}_3 \cdot 1\text{As}_2\text{Te}_3$  (wg [7])

na przełomie lat 1950-60 [8, 9]. Dopiero jednak w ostatnich latach rozpoczęto bardziej rygorystyczne badania teoretyczne tego istotnego dla fizyki ciała stałego problemu.

Rozważania dotyczą struktur o wiązaniach kowalencyjnych między jednakowymi atomami przy zachowaniu lokalnego tetraedrycznego uporządkowania. Ciało stałe możemy traktować jako gigantyczną molekułę o gęstości atomów rzędu  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ . Stosując model wiązań chemicznych można oczekiwać, że energia pobudzenia elektronu ze stanu wiążącego do stanu antywiążącego winna odpowiadać przerwie wzbronionej. W przypadku struktur periodycznych przybliżenie ciasnego wiązania pozwala wyznaczyć rozkład gęstości stanów, dzięki radykalnemu matematycznemu uproszczeniu problemu, wynikającemu z symetrii translacyjnej. Bez wykorzystania warunku symetrii translacyjnej problem wyznaczenia rozkładu gęstości stanów dla „gigantycznej molekuły” jest w postaci ogólnej niemożliwy do rozwiązania, nawet przy wykorzystaniu najszybszych istniejących komputerów. Podjęto więc próby przybliżonego rozwiązania tego zagadnienia.

Jedną z nich jest metoda zespołów atomów „cluster method” [10, 11]. Polega ona na podzieleniu rozpatrywanej struktury na zespoły atomów. Atomom tym przyporządkowuje się pewien kształt potencjału (stosowany jest potencjał formy „muffin tin”) i z formalizmu wielokrotnego rozpraszania wylicza się rozkład gęstości stanów, odpowiadający wybranemu zespołowi. Następnie sumuje się przyczynki od wszystkich zespołów, zaniehbując stany wynikające z oddziaływań między nimi. Można oczekiwać tym lepszych rezultatów, im liczniejsze zespoły będą brane pod uwagę. Trudności obliczeniowe rosną bardzo szybko wraz z liczebnością zespołów i nakładają na ten parametr górną granicę, określoną możliwościami komputerów. W pracy Kellera [12] wynosiła ona 30. Wykazał on, że wraz ze wzrastającą liczebnością używanych w rachunkach zespołów atomów rozkład gęstości stanów wykazuje wyraźną tendencję do tworzenia dwu pasm i obszaru o zmniejszonej gęstości stanów.

Inne podejście, rozwijane w szeregu prac [13, 14] zostało zaproponowane przez Weaire. Brany jest pod uwagę „molekuloid” złożony z centralnego atomu i 4 najbliższych sąsiadów w konfiguracji tetraedrycznej. Zlokalizowane funkcje falowe  $\Phi_{ij}$  są związane z każdym atomem (indeks  $i$ ) i z każdym wiązaniem (indeks  $j$ ). Są one ortogonalne i znormalizowane. Można je traktować jako zhybrydyzowane orbitale  $sp^3$  w teorii ciasnego wiązania. Przyjmuje się Hamiltonian w postaci

$$\mathcal{H} = V_1 \sum_{\substack{i \\ i \neq j'}} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{ij}| + V_2 \sum_{\substack{i \neq i' \\ j}} |\Phi_{ij}\rangle \langle \Phi_{i'j}|. \quad (1)$$

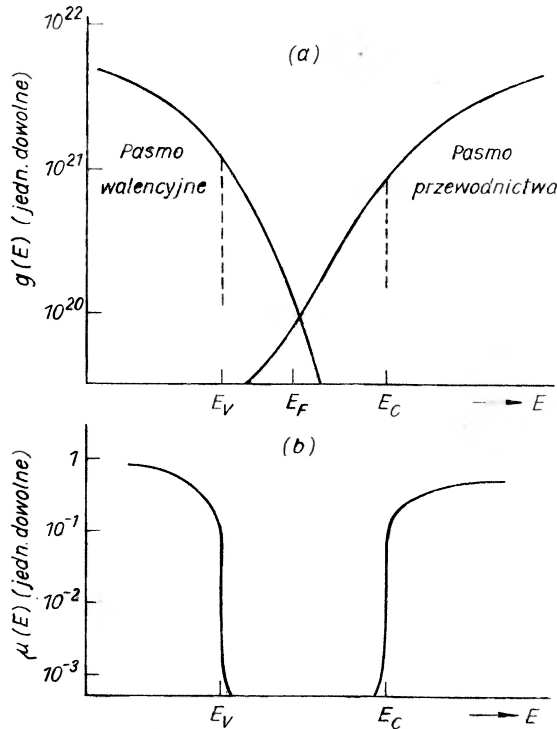
Pierwszy człon można nazwać „pasmowym”, gdyż powoduje on rozszerzanie się pasm, drugi — „wiązańowym”, ponieważ wynikają z niego stany wiążące i antywiązące. Uwzględnia się tu tylko oddziaływanie najbliższych sąsiadów. Zakłada się doskonale zachowanie bliskiego porządku, to jest identyczne war-

tości elementów macierzowych oddziaływań  $V_1$  i  $V_2$  dla każdego atomu struktury. Rozkład gęstości stanów, wynikający z tego przybliżenia, charakteryzuje się istnieniem przerwy energetycznej.

Obie przedstawione metody prowadzą autorów prac do wniosku, że podstawowe cechy struktury pasmowej, istnienie przerwy energetycznej, jest wynikiem istnienia lokalnego uporządkowania w materiałach półprzewodnikowych.

### Modele struktury pasmowej i zjawiska transportu

Należy podkreślić, że przedstawione powyżej wyniki mają charakter jakościowy. Nie należy się chyba nawet spodziewać w bliskiej przyszłości ilościowych obliczeń struktury pasmowej półprzewodników amorficznych, które mogłyby stanowić podstawę do interpretacji danych doświadczalnych w po-



Rys. 5. Rozkład gęstości stanów w modelu M-CFO (wg [16])

dobny sposób, jak to ma miejsce dla półprzewodników krystalicznych. W tej sytuacji opracowywane są modele fenomenologiczne struktury pasmowej. Zasadnicza postać modelu, będąca podstawą późniejszych modyfikacji, pochodzi od Motta [15] oraz Cohena, Fritzschego i Ovshinsky'ego [16]. Przedstawiona ona jest na rys. 5. Przyjmuje się istnienie pasma walencyjnego i przewodnictwa o dużych gęstościach stanów. Jednakże w wyniku działania potencjałów

zaburzających granice pasm tracą swą „ostrość”, charakterystyczną dla półprzewodników krystalicznych, powstają — jak to się mówi — „ogony pasm”. Stany elektronowe w częściach pasm o mniejszej gęstości stanów stają się zlokalizowane. Ruchliwość nośników prądu w tych stanach jest drastycznie mniejsza, niż w stanach rozciągniętych w głębi pasm. Pojawia się skokowa zmiana ruchliwości dla energii  $E_v^m$  i  $E_c^m$ . Wynika stąd koncepcja przerwy ruchliwościowej  $E^m = E_c^m - E_v^m$ . Ta wielkość, a nie przerwa wynikająca z rozkładu gęstości stanów (często zwana pseudoprzerwą), przejawia się w wykładniczej zależności przewodnictwa od temperatury.

W przypadku materiału silnie zdefektowanego sugeruje się możliwość tak znacznego rozciągania się ogonów pasm w głąb przerwy, że następuje ich przekrywanie się. W tej sytuacji część stanów z ogona pasma walencyjnego (normalnie zapełnionych) znajduje się powyżej (normalnie pustych) stanów z pasma przewodnictwa. Prowadzi to do redystrybucji elektronów między tymi stanami: pojawiają się ujemnie i dodatnio naładowane centra w okolicy poziomu Fermiego.

Różne modyfikacje tego modelu przyjmują dodatkowe rozkłady gęstości stanów zlokalizowanych w przerwie energetycznej, pochodzące od określonego typu defektów struktury. Opierają się one na wynikach badań fotoprzewodnictwa, prądów termostymulowanych, promieniowania rekombinacyjnego, efektu polowego.

Charakterystyczną cechą półprzewodników amorficznych jest występowanie dwóch typów transportu elektronowego, wynikających z istnienia stanów rozciągniętych i zlokalizowanych. W przewodnictwie elektrycznym można wyróżnić odpowiadające im dwie składowe:  $\sigma = \sigma_{\text{ex}} + \sigma_{\text{loc}}$ . W stanach rozciągniętych średnia droga swobodna jest nie mniejsza niż odległości międzycząsteczkowe. Dolna granica ruchliwości jest rzędu  $1 \frac{\text{cm}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$ . Zjawiska transportowe mają charakter zbliżony do obserwowanych w półprzewodnikach krystalicznych. Inaczej przedstawia się sprawa z przewodnictwem po stanach zlokalizowanych. Wykazuje ono szereg osobliwości w porównaniu z konwencjonalnym. Odnosi się to do zależności temperaturowej przewodnictwa, wpływu pola magnetycznego na przewodnictwo, przewodnictwa zmiennoprądowego i in. W zakresie wyższych temperatur dominującą rolę w przewodnictwie odgrywa pierwsza składowa. Zależność temperaturowa przewodnictwa wynika głównie z termicznie aktywowanej koncentracji nośników w stanach rozciągniętych. Przy założeniu przeważającej roli nośników jednego rodzaju np. dziur, prowadzi to do wyrażenia na zależność temperaturową przewodnictwa

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E - E_v^m}{kT}\right). \quad (2)$$

Wyrażenie to opisuje wyniki doświadczalne przedstawione uprzednio na rys. 4. Należy dodać, że dla związków chalcogenkowych na ogół otrzymuje się wartości

$E - E_v^m$  bliskie połowie przerwy energetycznej  $E_g^{\text{opt}}$ , wyznaczonej ze zjawisk optycznych. Świadczy to o tym, że w szerokim zakresie temperatur poziom Fermiego znajduje się mniej więcej w połowie przerwy wzbronionej.

W niższych temperaturach przeważa  $\sigma_{\text{loc}}$ . Transport elektronowy polega na przejściach tunelowych, zachodzących z udziałem fononów, między zlokalizowanymi przestrzennie stanami. Transport tego typu jest zwany hoppingiem z udziałem fononów. Prawdopodobieństwo przeskoku między dwoma centrami można wyrazić wzorem

$$P_{ij} = \gamma_0 \exp\left(-2aR_{ij} - \frac{W_{ij}}{kT}\right), \quad (3)$$

gdzie  $R_{ij}$  oznacza odległość między centrami,  $W_{ij}$  — różnicę energii między stanami,  $a$  — stałą zaniku wykładniczego zlokalizowanej funkcji falowej,  $\gamma_0$  — parametr zależny od siły sprzężenia elektron-fonon.

Prawdopodobieństwo przeskoku ma charakter aktywacyjny. To samo odnosi się do ruchliwości, którą można otrzymać, traktując przyłożone pole elektryczne jako niewielkie zaburzenie, wywołujące pewną asymetrię w rozkładzie prawdopodobieństw przeskoków.

Jeśli rozpatrujemy przewodnictwo hoppingowe po stanach o odstępach energetycznym  $E'$  od poziomu Fermiego, może to być np. wyraźnie zaznaczone maksimum gęstości stanów, wtedy zależność temperaturowa przewodnictwa ma postać

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{(E' - E_F) + W_{ij}}{kT}\right). \quad (4)$$

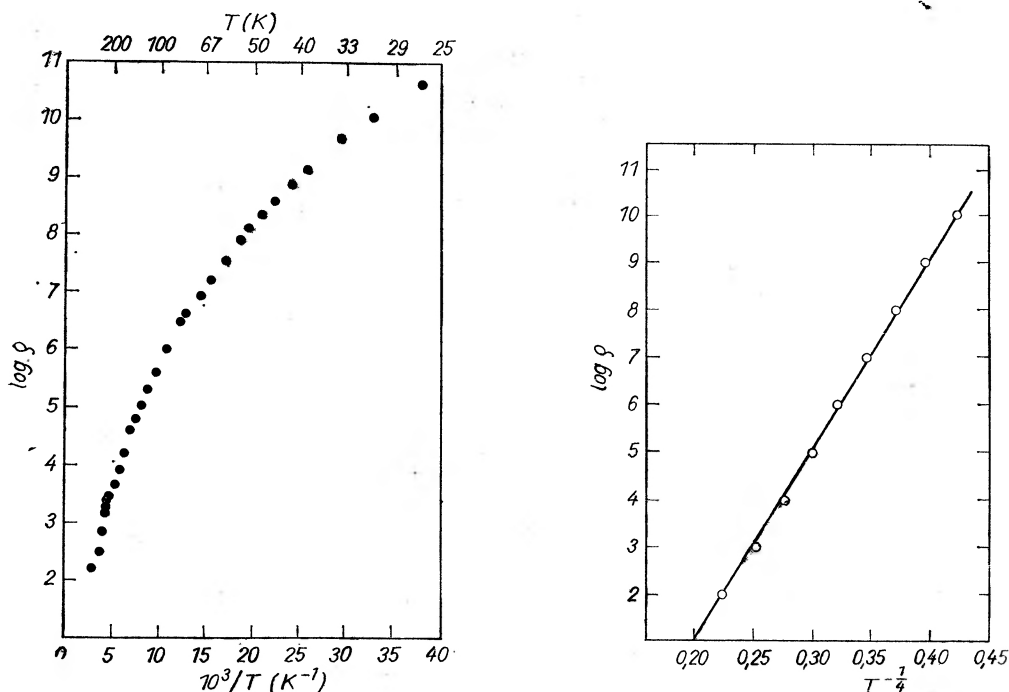
Aktywowana termicznie jest w tym przypadku zarówno koncentracja nośników, jak i ich ruchliwość.

Osobnego rozważenia wymaga transport hoppingowy po stanach w okolicy poziomu Fermiego. Powinien on odgrywać istotną rolę w zakresie niskich temperatur. Mott [17] sugeruje, że w takiej sytuacji należy brać pod uwagę nie tylko przeskoki między najbliższymi sąsiadami (hopping bliskozasięgowy). Przeskoki między dalszymi centrami, ale o mniejszej różnicy energii, mogą stanowić konkurencyjny — wobec przeskoków bliskozasięgowych — wkład do przewodnictwa. Prowadzi to do słabszej zależności temperaturowej przewodnictwa, niż wynikającej z liniowej zależności  $\log \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ . W przypadku tym, zwanym hoppingiem różnozasięgowym, Mott [17] stosując uproszczone założenia, otrzymał następujące wyrażenie na temperaturową zależność przewodnictwa

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{B}{T^{1/4}}\right). \quad (5)$$

Rys. 6 przedstawia rezultaty pomiarów  $\rho(T)$  dla a-Si: (a) — w formie zależności  $\log \rho = f(1/T)$ , (b) — w formie zależności  $\log \rho = f(1/T^{1/4})$ . Widać wyraźnie,

że formuła Motta umożliwia lepsze dopasowanie danych doświadczalnych do zależności teoretycznej. Zależność tego typu została potwierdzona bardziej ogólnymi rachunkami, przeprowadzonymi przez Pollaka i wsp. Podnoszone są jednak wątpliwości, co do zasadności interpretowania otrzymanych wyników jako wynikających z hoppingu różnozasięgowego. Mechanizm ten powinien odgrywać rolę jedynie w niskich temperaturach, podczas gdy dane doświadczalne, wykazujące zależność  $\log \rho = f(T^{-1/4})$  odnoszą się także do wyższych temperatur. Problem ten jest nadal przedmiotem dyskusji.



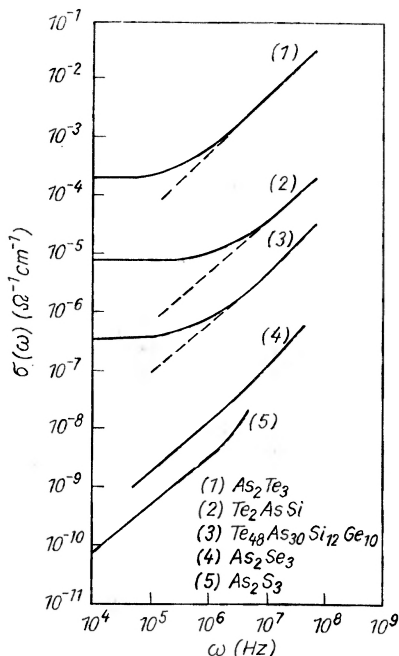
Rys. 6. Zależność temperaturowa oporności a-Si przedstawiona w formie: a)  $\log \rho = f(T^{-1})$ , b)  $\log \rho = f(T^{-1/4})$  (wg [18, 19])

Istotną trudność w rozumieniu zjawisk transportu hoppingowego w półprzewodnikach amorficznych przedstawia wyjaśnienie wpływu pola magnetycznego na przewodnictwo tj. zjawisko magnetooporu. Rezultaty badań doświadczalnych wskazują na bardzo złożony charakter efektu, wynikający prawdopodobnie z nakładania się kilku składowych, związanych z różnymi mechanizmami oddziaływania pola magnetycznego na prawdopodobieństwo przeskoku.

Mimo pewnych trudności w jednoznacznym interpretowaniu wyników doświadczalnych przyjmuje się, że cechą wyróżniającą transport po stanach zlokalizowanych jest występowanie zależności od częstości w przewodnictwie zmiennoprądowym. Przewodnictwo po stanach rozciągłych nie wykazuje za-



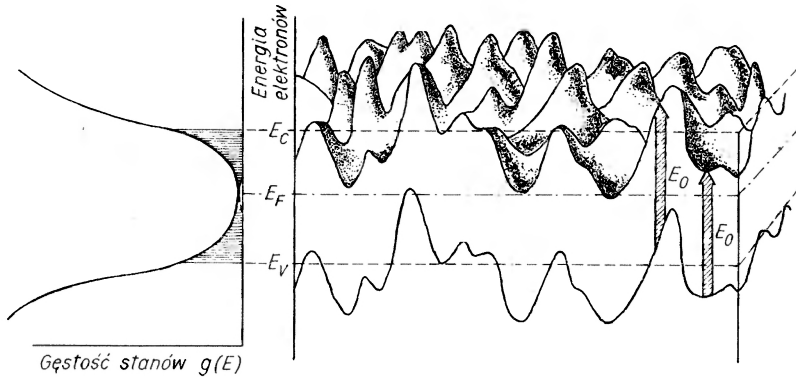
leżności od częstości w szerokim ich zakresie. Dla transportu hoppingowego oczekujemy wzrostu  $\sigma(\omega)$  wraz ze wzrostem częstości. Pollak i Geballe [20] znaleźli tę zależność w postaci  $\sigma(\omega) \sim \omega^{0,8}$ . Dla wielu materiałów, jak to widać na rys. 7, wyrażenie to zgodne jest z danymi doświadczalnymi.



Rys. 7. Zależność przewodnictwa zmiennoprądowego od częstości w różnych szklach chalkogenkowych (wg [21])

Model struktury pasmowej M-CFO pozwolił na wyjaśnienie — przynajmniej jakościowo — wielu zjawisk zachodzących w półprzewodnikach amorficznych. Napotkał on jednak pewne trudności w odniesieniu do związków chalkogenkowych przy ilościowym szacowaniu gęstości stanów zlokalizowanych, wynikających z jednej strony z interpretacji zjawisk transportu, a z drugiej — zjawisk optycznych. Trudności te mogą być przewyżczone — jak to wynika z rozważań Fritsche [22] — przy zastosowaniu modelu, zaproponowanego przez Heywanga i Haberlanda [23] dla wyjaśnienia efektu przełączania progowego. Model ten, w odróżnieniu od poprzedniego zakładającego w zasadzie jednorodność rozkładu potencjału w materiale, przyjmuje istnienie znacznych fluktuacji potencjału, jak to jest uwidocznione na rys. 8. Fluktuacje potencjału są związane z występowaniem naładowanych centrów lub ich zespołów i w jednakowy sposób przesuwają lokalnie oba pasma w skali energii. Fluktuacje te mogą mieć różne pochodzenie i ich występowanie i wpływ mogą być różne w warstwach amorficznych i w szklach chalkogenkowych. W tych ostatnich szczególnie prosto można je wyjaśnić istnieniem w realnych materiałach lokalnych zaburzeń składu.

W modelu tym zwanym żartobliwie „alpejskim” transport nośników poprzez próbkę można rozpatrywać jako klasyczny problem perkolacyjny: poniżej pewnego poziomu energii ruch nośnika jest ograniczony do pewnego rejonu, dopiero powyżej pewnej granicznej wartości energii nośnik może znaleźć „ścieżkę” przez całą próbkę. Występują tu więc pewne charakterystyczne energie progowe, oddzielające nośniki mogące poruszać się swobodnie po całej próbce, od nośników zlokalizowanych w pewnych rejonach. Można mówić o „perkolacyjnych” granicach ruchliwości nośników. Widać tu pewną analogię do „skoków ruchliwości” w modelu M-CFO. Zależność temperaturowa prze-



Rys. 8. Model struktury pasmowej z fluktuacjami potencjału. Pokazane są przejścia optyczne, odpowiadające przerwie optycznej  $E_0$ . Lewa część rysunku ilustruje rozkład gęstości stanów. Stany zlokalizowane zawarte są między wartościami energii  $E_c$  i  $E_v$  (wg [22])

wodnictwa wyraża się analogicznie wzorem (2), z tym że granice ruchliwości mają sens perkolacyjny. Należy także dodać, że na podstawie tego modelu Adler i wsp. [24] wykazał możliwość otrzymania zależności przewodnictwa od temperatury  $\sigma \sim \exp(T^{-1/4})$  w szerokim zakresie temperatur 100-300 K. Wydaje się możliwe, że pewne przypadki mogą być opisywane lepiej modelem M-CFO, inne zaś — modelem niejednorodnego potencjału. Możliwe jest także połączenie obu modeli tj. uzupełnienie modelu „alpejskiego” ogonami pasm, złożonymi ze stanów zlokalizowanych.

### Postać krawędzi absorpcji

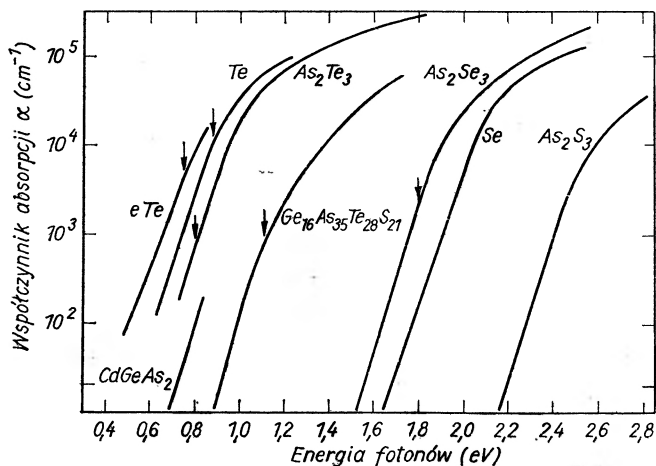
Prawie regułą jest występowanie w przypadku półprzewodników amorficznych wykładniczej krawędzi absorpcji, opisanej wzorem

$$\alpha(h\nu) = a_0 \exp \frac{h\nu}{E_e} . \quad (6)$$

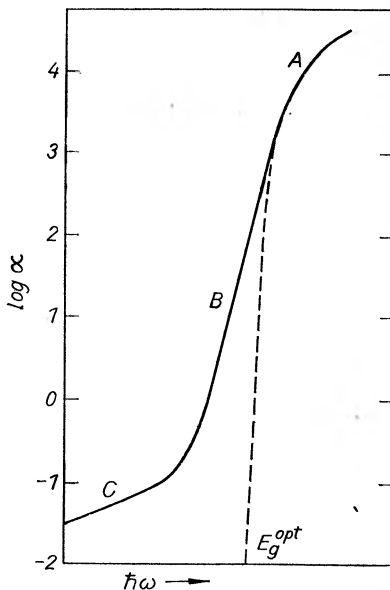
Postać taką obserwuje się dla współczynników absorpcji  $\alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$ , jak to

widać na rys. 9. Należy przy tym zaznaczyć, że wielkość parametru  $E_e$  mało różni się dla różnych materiałów i wynosi ok. 50 meV.

Dokładniejsza analiza kształtu krawędzi absorpcji została przeprowadzona przez Tauca i Mentha [26]. Wyodrębnili oni 3 części w spektralnej zależności



Rys. 9. Wykładniczy charakter krawędzi absorpcji w niektórych szklach chalcogenkowych w temperaturze pokojowej. Strzałki wskazują wartość  $2E$  w przypadku, gdy przewodnictwo elektryczne spełnia zależność  $\sigma = C \exp(-E/kT)$  (wg [25])



Rys. 10. Postać krawędzi absorpcji w szklach chalcogenkowych (wg [26])

współczynnika absorpcji, jak to ilustruje rys. 10. Część A, obejmująca zakres  $\alpha > 10^4 \text{ cm}^{-1}$  wyraża się wzorem

$$ah\nu \sim (h\nu - E_g^{\text{opt}})^r, \quad (7)$$

przy czym zazwyczaj  $r = 2$ . Absorpcja jest tu przypisywana przejściom międzypasmowym i zależność ta jest wykorzystywana do wyznaczania optycznej przerwy wzbronionej  $E_g^{\text{opt}}$ . W modelu niejednorodnego potencjału absorpcja ta znajduje proste wytłumaczenie, jak to jest zilustrowane na rys. 8 wzbudzeniami optycznymi o energii  $E_0$ . W modelu M-CFO Tauc i Menth [26] wyjaśniają tę postać krawędzi absorpcji przejściami między fragmentami pasm o znacznej gęstości stanów, zakładając gęstości stanów odpowiednio

$$g_v(E) \sim (E_v - E)^{1/2}$$

oraz

$$g_c(E) \sim (E - E_c)^{1/2}$$

dla pasma walencyjnego i przewodnictwa. Przyjmując stałość elementu macierzowego przejść w rozpatrywanym zakresie energii oraz zasadę zachowania energii, otrzymuje się

$$ahv \sim \int g_v(hv - E)g_c(E)dE \sim (hv - E_g^{\text{opt}})^2$$

gdzie  $E_g^{\text{opt}} = E_c - E_v$ .

Wzór ten formalnie jest identyczny z wzorem dla absorpcji związanej z przejściami skośnymi w półprzewodniku krystalicznym. Jednakże w omawianym przypadku zasada zachowania pędu nie obowiązuje ( $k$  nie jest dobrą liczbą kwantową) i przejścia takie nazywa się dla odróżnienia nie-prostymi. Należy zaznaczyć, że w przypadku modelu M-CFO opisana powyżej procedura empiryczna określania  $E_g^{\text{opt}}$  nie daje „prawdziwej” przerwy, a tylko pewną wartość ekstrapolowaną.

Część B krzywej absorpcji dla  $1 \text{ cm}^{-1} < \alpha < 10^4 \text{ cm}^{-1}$  daje się przedstawić, jak to już było wspomniane, zależnością (6). Absorpcję tę wiązano z przejściami ze stanów w jednym z ogonów pasm do stanów rozciągniętych w drugim paśmie. Forma wykładnicza krawędzi absorpcji wynikała z przyjęcia wykładniczego rozkładu gęstości stanów w ogonie pasma, przy założeniu stałej wartości elementu macierzowego przejść. Wyjaśnienie takie spotyka się jednak z zastrzeżeniem, m. in. trudno jest przyjąć taki sam lub prawie taki sam parametr rozkładu gęstości stanów dla wielu różnych materiałów.

Obecnie szerzej przyjęta jest interpretacja tego zjawiska, oparta na koncepcji Dow i Redfielda [27]. Wyjaśnia ona omawiany kształt krzywej absorpcji wpływem lokalnych wewnętrznych pól elektrycznych na poszerzenie linii ekscytonowej. Istnienie wewnętrznych pól elektrycznych w materiale amorficznym, jak to wynika z dyskutowanych uprzednio modeli, może być bez trudności wytłumaczone. Ilościowe badania problemu są jednak bardzo utrudnione przez brak znajomości konkretnych parametrów określających fluktuacje potencjału. Dyskutowana jest także kwestia istnienia ekscytonów w strukturach amorficznych. Jakkolwiek więc przedstawiona interpretacja stanowi interesującą możliwość wyjaśnienia efektu, to jednak zagadnienia nie można uznać za rozwiązane.

## Uwagi końcowe

Został przedstawiony, daleko zresztą niekompletny, przegląd zagadnień dotyczących półprzewodników amorficznych. Zarówno badania teoretyczne, jak i doświadczalne tych materiałów wskazują na wiele istotnych różnic w odniesieniu do półprzewodników krystalicznych oraz na daleko idącą złożoność przedmiotu badań. Należy jednak podkreślić dość szeroki zasięg prowadzonych prac badawczych. Zrozumienie procesów elektronowych zachodzących w strukturach amorficznych jest bowiem ważnym zadaniem z punktu widzenia ich praktycznego zastosowania. Badanie tej grupy materiałów ma także istotne znaczenie dla wyjaśnienia tak fundamentalnego problemu dla fizyki ciała stałego, jakim jest rola bliskiego uporządkowania. Te przyczyny stanowią podstawę zainteresowania badawczego tą problematyką wielu ośrodków fizyki półprzewodników.

### Literatura

- [1] D. Adler, *Amorphous Semiconductors*, CRC Press 1972.
- [2] A. Zaręba, *Prace IF PAN*, Nr 27, Warszawa 1972.
- [3] S. C. Moss, J. F. Graczyk, *Proc. 10. Int. Conf. Phys. Semicond.*, Cambridge, Massachusetts 1970, s. 658.
- [4] R. Grigorovici, R. Manaila, *Thin Solid Films* **1**, 343 (1968).
- [5] D. E. Polk, *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 365 (1971).
- [6] H. K. Rockstad, *J. Non-Cryst. Solids* **2**, 192 (1970).
- [7] A. E. Owen, J. M. Robertson, *J. Non-Cryst. Solids* **2**, 40 (1970).
- [8] A. F. Joffe, *Proc. Int. Conf. Semicond. Phys.*, Prague 1960, s. 9.
- [9] A. F. Joffe, A. R. Regel, *Progr. Semiconductors* **4**, 237 (1960).
- [10] T. C. McGill, J. Klima, *Phys. Rev. B* **5**, 1517 (1972).
- [11] J. Keller, J. M. Ziman, *J. Non-Cryst. Solids* **8-10**, 111 (1972).
- [12] J. Keller, *J. Phys. C (Solid St. Phys.)* **4**, 3123 (1971).
- [13] D. Weaire, M. F. Thorpe, *Phys. Rev. B* **4**, 2508 (1971).
- [14] M. F. Thorpe, D. Weaire, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1581 (1971).
- [15] N. F. Mott, *Festkörperprobleme* **9**, 22 (1969).
- [16] M. H. Cohen, H. Fritzsche, S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **22**, 1065 (1969).
- [17] N. F. Mott, *Phil. Mag.* **19**, 835 (1969).
- [18] A. H. Clark, *Phys. Rev.* **154**, 750 (1967).
- [19] E. A. Davis, R. F. Shaw, *J. Non-Cryst. Solids* **2**, 406 (1970).
- [20] M. Pollak, T. H. Geballe, *Phys. Rev.* **122**, 1742 (1961).
- [21] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press 1971, s. 215.
- [22] H. Fritzsche, *J. Non-Cryst. Solids* **6**, 49 (1971).
- [23] W. Heywang, D. R. Haberland, *Solid State Electronics* **13**, 1077 (1970).
- [24] D. Adler, L. P. Flora, D. Senturia, *Solid State Commun.* **12**, 9 (1973).
- [25] N. F. Mott, E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon Press 1971, s. 244.
- [26] J. Tauc, A. Menth, *J. Non-Cryst. Solids* **8-10**, 569 (1972).
- [27] J. D. Dow, D. Redfield, *Phys. Rev. Lett.* **26**, 762 (1971).

Witold Żdanowicz

Zakład Fizyki Ciała Stałego PAN  
Zabrze

## Związki półprzewodnikowe $A^{II}B^V$ — własności i zastosowania

### Semiconducting Compounds $A^{II}B^V$ Group — Properties and Applications

*Abstract:* In this paper some results concerning the crystal structure, semiconducting properties and possible applications in electronics of some semiconducting compounds of  $A^{II}B^V$  — group are presented. The discussed materials are compounds of zinc and cadmium with phosphorus and arsenic of the type  $A_3^{II}B_2^V$ :  $A^{II}B_2^V$ ,  $A^{II}B_4^V$ , and some pseudobinary three- and four-component solid solutions which may be formed by these materials.

Special attention is given to compounds whose investigation has resulted in substantial contributions to the physics of semiconductors and to compounds whose properties offer the promise of technical applications. The review emphasizes the most recently published data and also includes some unpublished data.

#### 1. Wstęp

Systematyczny wzrost zainteresowania półprzewodnikami związany z dużym postępowaniem w rozwoju elektroniki półprzewodnikowej spowodował, że zaczęto zwracać większą uwagę na cały szereg związków chemicznych, których własności elektryczne do niedawna wcale lub prawie wcale nie były znane. Zaczęto także poszukiwać nowych bardziej złożonych materiałów półprzewodnikowych.

Do półprzewodników o najlepiej dotychczas poznanych własnościach należą oprócz pierwiastków takich jak krzem czy german również związki grupy  $A^{III}B^V$  i  $A^{II}B^{VI}$ . Pierwiastkom tym i związkom poświęcono bardzo wiele prac. Natomiast stosunkowo mało dotychczas zbadano własności półprzewodnikowe połączeń pierwiastków podgrupy cynku z pierwiastkami piątej grupy głównej układu okresowego (grupa  $A^{II}B^V$ ). Wśród związków tego typu szczególnie interesujące własności półprzewodnikowe posiadają połączenia cynku i kadmu z fosforem i arsenem (tabela 1). W ostatnich latach wzrasta stale zainteresowanie tą grupą połączeń i ukazało się szereg prac poświęconych otrzymywaniu i własnościom półprzewodnikowym tych związków [1-4].

Półprzewodnikowe związki i roztwory stałe cynku i kadmu z fosforem i arsenem

	Zn	Cd	
P	$Zn_3P_2$ $ZnP_2$	$Zn_3P_2-Cd_3P_2$ $ZnP_2-CdP_2$	$Cd_3P_2$ $CdP_2$ , $CdP^4$ $Cd_6P_7$ , $Cd_7P_{10}$
	$Zn_3P_2-Zn_3As_2$	$Zn_3P_2-Cd_3As_2$ $Cd_3P_2-Zn_3As_2$	$Cd_3P_2-Cd_3As_2$
As	$ZnP_2-ZnAs_2$	$ZnP_2-CdAs_2$ $CdP_2-ZnAs_2$	$CdP_2-CdAs_2$
	$Zn_3As_2$ $ZnAs_2$	$Zn_3As_2-Cd_3As_2$ $ZnAs_2-CdAs_2$	$Cd_3As_2$ $CdAs_2$

Autor nie omawia związków rtęci z fosforem, arsenem i antymonem, ponieważ związki te albo nie są znane dotychczas, albo dane o ich otrzymywaniu nie zostały potwierdzone. Również związki antymonu z cynkiem i kadmem nie są reprezentowane w tym przeglądzie. Tworzą one bowiem grupę połączeń o tak odmiennej strukturze krystalograficznej od połączeń cynku i kadmu, że są najczęściej przedmiotem oddzielnych artykułów przeglądowych.

## 2. Struktura krystaliczna związków $A^{II}B^V$

### 2.1. Związki fosforu z cynkiem i kadmem

Układ fazowy Zn-P zbadany był stosunkowo niedawno w przedziale od 0 do 66,6% mol fosforu analizą termiczną, mikroskopową i rentgenowską [5]. W układzie tym znane są tylko dwa związki —  $Zn_3P_2$  i  $ZnP_2$ . Pierwszy z nich  $\alpha$ - $Zn_3P_2$  posiada tetragonalną komórkę elementarną. Powyżej  $T = 1053\text{ K}$   $\alpha$ - $Zn_3P_2 \rightarrow \beta$ - $Zn_3P_2$  o regularnej komórce elementarnej.

Rozmieszczenie atomów w komórce  $Zn_3P_2$  jest typowe dla wszystkich 4 związków grupy  $A^{II}B^V$  [6]. Atomy cynku i fosforu w komórce elementarnej  $\alpha$ - $Zn_3P_2$  obsadzają na przemian po cztery płaszczyzny oddalone od siebie o  $1/8$  c. Atomy niemetalu tworzą strukturę o najgęstszym ułożeniu, a atomy metalu zajmują część luk tetraedrycznych. Cztery atomy fosforu tworzą tetraedr lekko zdeformowany; sześć atomów cynku zajmuje sześć z ośmiu wierzchołków sześciangu. Drugi związek,  $ZnP_2$ , występuje w dwóch dobrze znanych modyfikacjach;  $\beta$ - $ZnP_2$  — czarnej, jednoskośnej [7] oraz  $\alpha$ - $ZnP_2$  — jasnoczerwonej, tetragonalnej [8]. Struktura  $\beta$ - $ZnP_2$  była bardzo wnikliwie przebadana w pracy [9], wg której  $\beta$ - $ZnP_2$  przedstawia strukturę typu order-disorder. Obie odmiany

charakteryzują się koordynacją tetraedryczną. Układ fazowy Cd-P był przebadany w pracy [10]. Poza trzema dobrze znanymi w tym układzie związkami  $Cd_3P_2$ ,  $CdP_2$  i  $CdP_4$  autorzy tych prac donoszą o istnieniu dwóch dalszych związków —  $Cd_6P_7$  i  $Cd_7P_{10}$ .

$Cd_3P_2$  posiada tetragonalną komórkę elementarną typu  $Zn_3P_2$ .  $CdP_2$  występuje w dwóch modyfikacjach polimorficznych, niskotemperaturowej, ortorombowej  $\alpha$ - $CdP_2$  [11] i wysokotemperaturowej  $\beta$ - $CdP_2$  [12].  $CdP_4$  posiada jednoskośną komórkę elementarną [13],  $Cd_6P_7$  — sześcienną, a  $Cd_7P_{10}$  — ortorombową [5]. Dane strukturalne związków cynku i kadmu z fosforem są zebrane w tabeli 2.

## 2.2. Związki arsenu z cynkiem i kadmem

W układzie Zn-As znane są dwa związki  $Zn_3As_2$  i  $ZnAs_2$ . Pierwszy z nich posiada uwielokrotnioną komórkę elementarną typu  $Zn_3P_2$  [14] oraz dwa polimorficzne przejścia fazowe [15]. Pierwsze z tych przejść  $\alpha$ - $Zn_3As_2 \rightarrow \alpha'$ - $Zn_3As_2$  zachodzi przy 457 K, drugie  $\alpha'$ - $Zn_3As_2 \rightarrow \beta$ - $Zn_3As_2$  przy 945 K [16]. Danych o strukturze  $ZnAs_2$  jest niewiele i są one kontrowersyjne. Według [6]  $ZnAs_2$  posiada ortorombową komórkę elementarną, według [17] — jednoskośną.

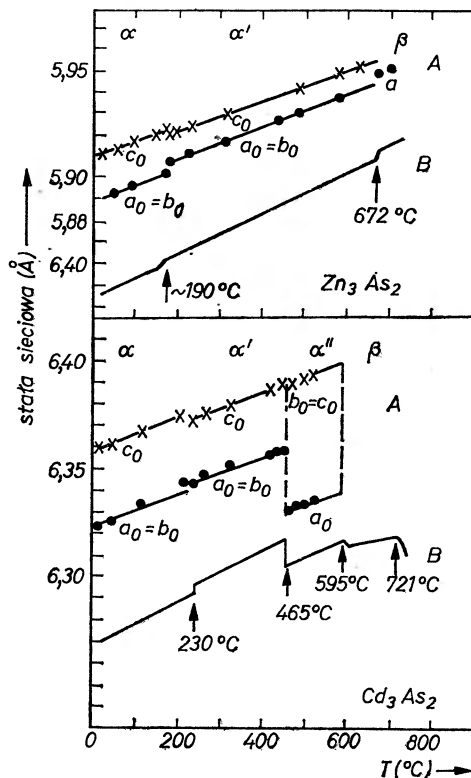
Kadm także tworzy dwa związki z arsenem  $Cd_3As_2$  i  $CdAs_2$ . Rentgenograficzne [15, 18] i dylatometryczne pomiary wykazują istnienie w  $Cd_3As_2$  trzech polimorficznych przejść fazowych. Pierwsze  $\alpha$ - $Cd_3As_2 \rightarrow \alpha'$ - $Cd_3As_2$  zachodzi w 503 K, drugie  $\alpha'$ - $Cd_3As_2 \rightarrow \alpha''$ - $Cd_3As_2$  w 748 K, a trzecie  $\alpha''$ - $Cd_3As_2 \rightarrow \beta$ - $Cd_3As_2$  w 868 K. Parametry tetragonalnej uwielokrotnionej komórki elementarnej  $\alpha$ - $Cd_3As_2$  były po raz pierwszy zbadane w [18], a struktura w pracy [19]. Przejścia fazowe  $\alpha \rightarrow \alpha' \rightarrow \alpha''$   $Cd_3As_2$  są typowymi przejściami fazowymi pierwszego rodzaju i były szczegółowo badane. Faza  $\alpha''$ - $Cd_3As_2$  posiada strukturę typu  $Zn_3P_2$  [6]. Odmiana ta stabilizowana zanieczyszczeniami i defektami sieci może występować również w temperaturze pokojowej. Stałe sieciowe  $Cd_3As_2$  i  $Zn_3As_2$  w korelacji z pomiarami dylatometrycznymi w funkcji temperatury są przedstawione na rys. 1. Struktura krystaliczna  $CdAs_2$  została przebadana w pracach [9] i [20]. Dane strukturalne związków cynku i kadmu z arsenem są zebrane w tabeli 3.

## 2.3. Pseudobinarne trzy i czteroskładnikowe roztwory stałe

Cztery izomorficzne związki typu  $A_3^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$  tworzą sześć pseudobinarnych roztworów stałych. Cztery z nich są trójskładnikowe, dwa czteroskładnikowe (tabela 1). Najwcześniej i najlepiej poznanym układem jest układ  $Cd_3As_2$ - $Zn_3As_2$ . Badania były oparte na metodzie termograficznej, dylatometrycznej [16] oraz rentgenograficznej [20-23]. Znane są i stosunkowo dobrze przebadane układy  $Zn_3P_2$ - $Zn_3As_2$  [10, 24],  $Zn_3P_2$ - $Cd_3P_2$  [25, 26] oraz  $Cd_3P_2$ - $Cd_3As_2$  [10, 27-29]. Czteroskładnikowe pseudobinarne układy badano w pracy [10] oraz [30]. Związki typu  $A^{\text{II}}B_2^{\text{V}}$  także mogą tworzyć roztwory stałe. Dotychczas przebadano stosunkowo dobrze tylko cztery układy trójskładnikowe wykazując,



że tylko w przypadku  $\text{CdAs}_2\text{-ZnAs}_2$  nie powstają roztwory stałe, co wynika z bardzo dużej różnicy struktur tych związków — jednoskośnej i tetragonalnej.



Rys. 1. Stałe sieciowe  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  i  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  (A) w korelacji z pomiarami dylatometrycznymi (B) w funkcji temperatury [15] i [16]

#### 2.4. Elektryczne i optyczne własności fosforków cynku i kadmu

$\text{Zn}_3\text{P}_2$  jest to półprzewodnik typu  $p$  o stosunkowo mało poznanych właściwościach. Otrzymuje się przez bezpośrednią syntezę cynku i fosforu. Przewodnictwo litego  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  waha się w granicach  $\sigma \simeq (10^{-1}\text{-}10^{-8}) \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ . Szerokość przerwy wzbronionej z pomiarów elektrycznych  $\Delta E_0 = (1,15\text{-}1,2) \text{eV}$  [31, 32]. Monokryształy otrzymano z fazy gazowej w pracy [33]. Cienkie warstwy  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  otrzymywane metodą termicznego naporowania w próżni na podłoże z miki (o temperaturze  $100\text{-}200^\circ\text{C}$ ) w pracy [34] osiągają oporność  $(10^{-3}\text{-}10^{-6}) \Omega \cdot \text{m}$ . Dla tych warstw udało się też po raz pierwszy w temperaturze ok.  $400\text{K}$  zmierzyć ruchliwości elektronów  $\mu_H \simeq 20 \text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ . Maksimum fotoczułości występuje przy  $\lambda \simeq 0,71 \mu\text{m}$ .

Badania własności optycznych  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  w zakresie energii od 1 do  $12,5 \text{eV}$  zostały przeprowadzone w pracy [35]. Uzyskane wyniki zinterpretowano w opar-

## Struktura związków cynku i kadmu z fosforem

Faza	Struktura	Grupa przestrzenna	Stałe sieciowe Å	Atomów w kom. elem.	Gęstość $g \cdot cm^{-3}$ Temp. topn. K	Literatura
$\alpha$ -Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> w 300 K	tetragonalna	$D_{4h}^{15} - P_{\frac{4}{n}}^{42} mc$	a = 8,097 b = 11,45	40	4,54 rtg	[6]
$\beta$ -Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub> w 1053 K	regularna		a = 5,82	10	1453	[6]
$\alpha$ -ZnP <sub>2</sub>	tetragonalna	$D_4^4 - P_{4_1} 2_1 2$ $D_8^8 - P_{4_3} 2_1 2$	a = 5,08 b = 18,59	24	3,536 rtg 3,47 p	[8] [8]
$\beta$ -ZnP <sub>2</sub>	jednoskośna	$C_{2h}^8 - P2_1/c$	a = 8,85 b = 7,29 c = 7,56 $\beta = 102,3^\circ$	24	3,55 rtg 3,47 p 1313	[7]
$\alpha$ -Cd <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	tetragonalna	$D_{4h}^{15} - P_{\frac{4}{n}}^{42} mc$	a = 8,746 c = 12,28	40	5,60 rtg 5,956 p 1013	[6]
$\alpha$ -CdP <sub>2</sub>	ortorombowa	$P na 2_1$	a = 9,90 b = 5,408 c = 5,171	12	4,19 rtg 4,19 p	[12]
$\beta$ -CdP <sub>2</sub>	tetragonalna	$D_4^4 - P_{4_1} 2_1 2$ $D_8^8 - P_{4_3} 2_1 2$	a = 5,283 c = 19,808	24	4,19 rtg 4,18 p 1055	[11]
CdP <sub>4</sub>	jednoskośna	$C_{2h}^8 - P2_1/c$	a = 5,26 b = 5,18 c = 7,64 $\beta = 80^\circ 32'$	18	3,90 rtg	[13]
Cd <sub>8</sub> P <sub>7</sub>	regularna		a = 10,58		5,02 p	[5]
Cd <sub>7</sub> P <sub>10</sub>	ortorombowa		a = 27,526 b = 23,004 c = 4,61		4,97	[5]

Struktura związków cynku i kadmu z arsenem

Faza	Struktura	Grupa przestrzenna	Stałe sieciowe Å	Atomów w kom. elemen.	Gęstość $g \cdot cm^{-3}$ Temp. topn. K	Literatura
$\alpha$ -Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> w 300 K	tetragonalna przestrz. centr.	$D_{4h}^{20} - I \frac{4_1}{a} cd$	a = 11,7786 b = 23,6432	160	5,66 rtg	[14, 15]
$\alpha'$ -Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> w 457 K	tetragonalna prymitywna	$D_{4h}^{20} - P \frac{4_2}{n} mc$	a = 11,8126 b = 23,6812	160		[15]
$\beta$ -Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub> w 945 K	regularna ściennie centr.		a = 5,9481	2	1288	[15]
Zn <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	jednoskośna prymitywna	$C_{2h}^6 - P2_1/c$	a = 9,28 b = 7,68 c = 8,03 $\beta = 102^\circ 19'$	24	5,0 rtg 1044	[17]
$\alpha''$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	tetragonalna prymitywna	$D_{4h}^{15} - P \frac{4_2}{n} mc$	a = 8,945 c = 12,65	40	6,35 rtg 6,25 p	[6]
$\alpha$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> w 300 K	tetragonalna przestrz. centr.	$D_{4h}^{20} - I \frac{4_1}{a} cd$	a = 12,6461 c = 25,4378	160	6,21	[18, 15]
$\alpha$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub>	tetragonalna	$I4_1 cd$	a = 12,67 c = 25,48	160	6,31 rtg	[19]
$\alpha'$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> w 503 K	tetragonalna prymitywna	$P4_2 - nbc$	a = 12,6848 c = 25,4887	160		[15]
$\alpha''$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> w 748 K	tetragonalna prymitywna	$D_{4h}^{15} - P \frac{4_2}{n} mc$	a = 9,0364 b = 12,6606	40	6,35 rtg	[15]
$\beta$ -Cd <sub>3</sub> As <sub>2</sub> w 868 K	regularna ściennie centr.		a = 6,4033	2	994	[15]
CdAs <sub>2</sub>	tetragonalna	$D_4^{10} - I4_1 22$	a = 7,953 b = 4,678	4	5,88 rtg 894	[20]

ciu o obliczenia struktury pasmowej Lin-Chung [36] przewidujące dla  $Zn_3P_2$  prostą przerwę energetyczną w centrum strefy Brillouina. Wyznaczona z pomiarów współczynnika absorpcji przerwa energetyczna wynosi 1,30 eV w 293°K i 1,32 eV w 77°K. Również pomiary widm odbicia i fotoprzewodnictwa w zakresie wyższych energii są jakościowo zgodne z pracą Lin-Chung. Oszacowano również wielkość rozszczepienia pasma podstawowego przez pole tetragonalne  $\Delta_{cr} = 0,17$  eV w 300°K oraz parametr oddziaływania spin-orbita  $\Delta_{s-o} = 0,31$  eV.

### ZnP<sub>2</sub>

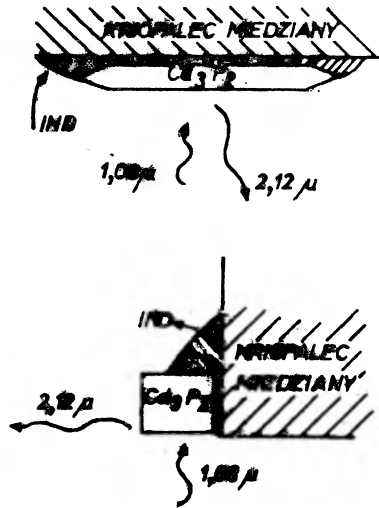
Jednoskośna modyfikacja  $\beta$ -ZnP<sub>2</sub> jest stosunkowo mało znanym półprzewodnikiem typu *p*. Wielkości charakteryzujące ten związek to  $\sigma = 5 \times 10^{-1} \Omega^{-1} m^{-1}$ ,  $p \simeq (0,8-6) \times 10^{21} m^{-3}$ ,  $\mu_H \simeq (1-3) \times 10^{-4} m^2/V \cdot s$  i  $\Delta E_{e1} = 1,42$  eV [37, 38]. Tetragonalna modyfikacja  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> jest także półprzewodnikiem typu *p* o przewodnictwie  $\sigma \simeq 10^{-8} \Omega^{-1} m^{-1}$ . Bardzo interesujące własności optyczne spowodowały, że struktura energetyczna tego związku była badana przez licznych autorów. Wartość skośnej przerwy energetycznej (przy 300°K) oszacowana na podstawie pomiarów optycznej krawędzi absorpcji wynosi 2,05 eV [7], 1,65 eV [39], 2,14 [40]. Modele struktury pasmowej  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> oparte na pomiarach absorpcji, odbicia, fotoprzewodnictwa i luminescencji są przedstawione w pracach [39-41]. Bardzo interesujące, kompleksowe podejście do zagadnienia struktury pasmowej  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> przedstawiono w pracy [42]. Autor na podstawie pomiarów podstawowej krawędzi absorpcji i dwójłomności, w szczególności dla kołowo spolaryzowanego światła w 4, 2, 77, 300°K, jak również skręcenia płaszczyzny polaryzacji (w 300°K) zaproponował nowy model dla przejść optycznych. Duża aktywność optyczna w  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> jest odniesiona do przejść prostych w punkcie o niezerowym nachyleniu pasm energetycznych. Przedstawione dane wskazują na dużą możliwość zastosowania  $\alpha$ -ZnP<sub>2</sub> w optoelektronice, oczywiście po przezwycięzeniu bardzo dużych trudności technologicznych związanych z otrzymywaniem monokryształów.

### Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub>

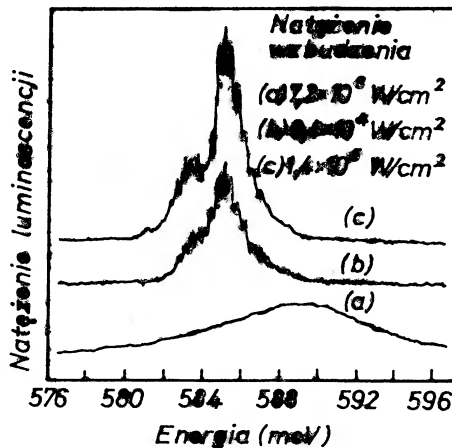
Związek ten jest półprzewodnikiem typu *p*. Przy koncentracji elektronów  $n \simeq 2 \times 10^{23} m^{-3}$  i  $\sigma \simeq 10^4 \Omega^{-1} m^{-1}$  jego ruchliwość osiąga wartość 0,2 m<sup>2</sup>/V·s. Otrzymana z pomiarów elektrycznych wartość  $\Delta E = 0,52$  eV, a  $m^* = 0,1 m_0$  [43, 44].

Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> jest pierwszym półprzewodnikiem grupy A<sub>3</sub><sup>II</sup>B<sub>2</sub><sup>V</sup>, w którym zaobserwowano akcję laserową [45]. Koherentne promieniowanie o długości ok. 2,12  $\mu m$  otrzymano z monokryształów Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> przy 4,2°K stosując pulsujące optyczne wzbudzenie laserem neodymowym o długości fali 1,06  $\mu m$ , szerokości impulsu 0,2  $\mu s$  i częstotliwości powtarzania 4500 Hz. Stosowane monokryształy Cd<sub>3</sub>P<sub>2</sub> otrzymane w procesie sublimacji były typu *n*, koncentracji  $n \simeq 1 \times 10^{17} cm^{-3}$  i  $\mu_H \simeq 8 \times 10^3 cm^2/V \cdot s$  przy 77°K. Do otrzymania akcji laserowej stosowano kryształy o kształtach quasi-hexagonalnych piramid lub prostokątnych równoległościaków. Geometria doświadczenia pokazana jest na rys. 2. Widmo emi-

syjne spontaniczne (a) i laserowe (b i c) quasi-hexagonalnego kryształu  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  przedstawione jest na rys. 3. Próg dla rozpoczęcia akcji laserowej w  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  ( $10^4 \text{ Wcm}^{-2} \equiv 4000 \text{ A/cm}^2$ ) jest tego samego rzędu wielkości jak dla optycznie pompowanej akcji laserowej związków III-V lub II-VI.



Rys. 2. Geometria układu doświadczalnego stosowanego przy pompowaniu kryształów  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  światłem lasera neodymowego: a — kryształ o przekroju quasi-heksagonalnym, b — kryształ o przekroju kwadratowym [45]



Rys. 3. Spontaniczne (a) i laserowe (b, c) widma emisyjne quasi-heksagonalnych kryształów  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  o wymiarach  $38 \mu\text{m} \times 376 \mu\text{m} \times \sim 4 \text{ mm}$  [45]

Silnie domieszkowane monokryształy  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  są w temperaturach niskich czułymi detektorami foto-przewodzącymi z krawędzią przy  $2 \mu\text{m}$  [46]. Pasma przewodnictwa  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  jest silnie nieparaboliczne [47, 48]. Wynik ten uzyskano m. in. na podstawie analizy oscylacji SdH [49], w której korzystając z modelu

$k \cdot \bar{p}$  Kane'a określono wartości  $E_g = 0,47$  eV,  $m_H^* = 0,048 m_0$  i  $P = (6,1-7,4) \times 10^{-10}$  eV·m. Należy podkreślić, że wartość elementu macierowego  $P$  jest bardzo bliska wartości  $P$  otrzymanej dla  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  ( $P = 7 \times 10^{-10}$  eV·m [50] i  $P = (8,1-8,3) \times 10^{-10}$  eV·m [51, 52] oraz dla związków grupy III-V, gdzie  $P = 8,7 \times 10^{-10}$  eV·m). Możliwe, że wartość  $P$ , jak podkreśla się to np. w pracy [51], jest stałą uniwersalną nie tylko dla związków III-V i II-VI, lecz i dla materiałów o strukturze odmiennej od struktury blendy cynkowej.

Teoretyczne obliczenia struktury pasmowej  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  w oparciu o metodę pseudopotencjału dla hipotetycznego kryształu o strukturze fluorytu, który odpowiada w pewnym stopniu strukturze  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  (a także  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  i  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ) były wykonane w pracy [36]. Ekstrema pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego są zlokalizowane w punkcie  $\Gamma$ . Obliczone wartości  $\Delta E = 0,96$  eV, a  $m_e^* = 0,126 m_0$ . Badania własności optycznych przeprowadzone w pracach [35] i [53] są jakościowo zgodne z modelem Lin-Chung [36]. Optyczne pasmo energetyczne w 300°K wynosi 0,51-0,55 eV.

### $\text{CdP}_2$

Optyczne własności tetragonalnego  $\beta$ - $\text{CdP}_2$  są bardzo podobne do własności tetragonalnego  $\alpha$ - $\text{ZnP}_2$ . Dlatego też dwa te związki są badane zazwyczaj razem. Dane na temat absorpcji, odbicia i bardzo dużej aktywności optycznej monokryształów  $\beta$ - $\text{CdP}_2$ , w których  $\Delta E_{\text{opt}} = 2,02$  eV przy 300°K były podane po raz pierwszy w [54]. Model pasmowy oparty na pomiarach anizotropii absorpcji optycznej, fotoprzewodnictwa widm emisyjnych i odbicia monokryształów  $\beta$ - $\text{CdP}$  otrzymanych z fazy gazowej i badanych w świetle spolaryzowanym w przedziale 1-12,5 eV został zaproponowany w pracach [41]. Pomimo dość licznych prac na temat  $\text{CdP}$ , materiał ten wydaje się niezwykle interesującym obiektem do dalszych badań i ewentualnych zastosowań.

### 2.5. Elektryczne i optyczne własności arsenków cynku i kadmu $\text{Zn}_3\text{As}_2$

Arsenek cynku jest względnie dobrze znanym półprzewodnikiem typu  $p$ . W 300 K oporność właściwa  $\rho \simeq 0,01 \Omega \cdot \text{m}$ ,  $m_p^* \simeq 0,66 m_0$ , a ruchliwość dziur przy koncentracji  $p \simeq 7,3 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  wynosi  $\mu_H \simeq 17 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  [55]. Szerokość przerwy wzbronionej w  $\text{Zn}_3\text{As}_2$ ,  $\Delta E_0 = 0,86$  eV [70] i  $\Delta E_0 = 1,1$  eV [56] z pomiarów elektrycznych. Według danych optycznych  $\Delta E_g \simeq 1,0$  eV [56] i  $\Delta E_g = 0,93$  eV [57]. Teoretyczne obliczenia struktury pasmowej  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  są przedstawione w pracy [58]. Cienkie warstwy  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  otrzymane metodą termicznego odparowania w próżni były badane w pracach [59].

### $\text{ZnAs}_2$

Jest półprzewodnikiem typu  $p$  o koncentracji dziur  $p \simeq 10^{22} \text{ m}^{-3}$ . Wartość przerwy wzbronionej otrzymanej z pomiarów oporności wynosi 1,2 eV, z danych optycznych 0,92 eV [57]. Pomiarы współczynnika Halla i oporności w przedziale temperatur 77-600°K wskazują na istnienie bardzo dużej anizotropii. Tak np. w temperaturze 77°K oporność w kierunku osi  $a$  jest prawie 1000 razy większa niż oporność w kierunku osi  $c$ .

CdAs<sub>2</sub>

Jest półprzewodnikiem typu *n*. Materiał ten podobnie jak ZnAs<sub>2</sub> również charakteryzuje się bardzo dużą anizotropią własności fizycznych. Najniższa otrzymana w tym materiale koncentracja elektronów wynosi  $n \simeq 5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$  [57], a ruchliwość  $\mu_H = 0,04 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  w kierunku osi *c*.

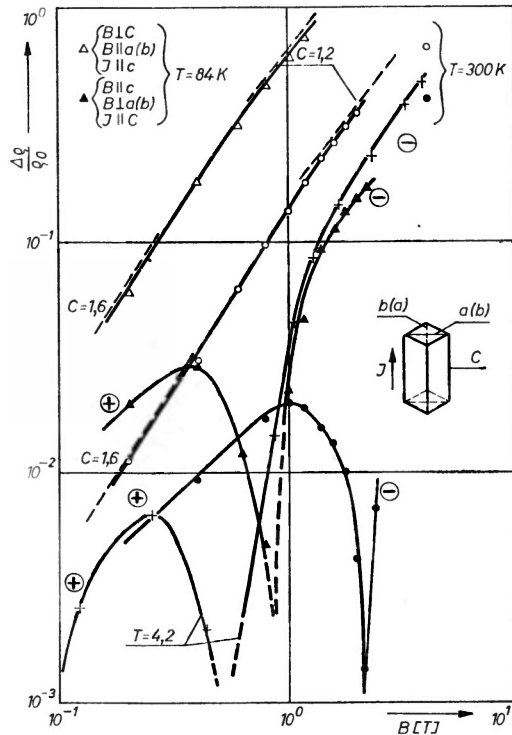
W ostatnich latach szczególnie wiele uwagi poświęca się amorficznej postaci CdAs<sub>2</sub>. Materiał taki otrzymuje się przez gwałtowne oziębienie CdAs<sub>2</sub> znajdującego się w temperaturze 850 K do temperatury pokojowej [60]. Typ przewodnictwa a-CdAs<sub>2</sub> jest funkcją zawartości arsenu; jest typu *p*, jeśli nadmiar arsenu przekracza 3,5%, typu *n* przy zawartości mniejszej od 3,5%. Ruchliwości dziur i elektronów w a-CdAs<sub>2</sub> wynoszą odpowiednio  $\mu_h = 2 \times 10^{-3} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  oraz  $\mu_e \simeq 1 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Energia aktywacji  $\Delta E_{\text{opt}} = 1 \text{ eV}$ , a-CdAs<sub>2</sub> wygrzany w  $T > 400^\circ\text{C}$  krystalizuje. W pracach [61-63] donosi się o bardzo licznej nowej grupie amorficznych materiałów półprzewodnikowych korzystających z CdAs<sub>2</sub>. Materiały te otrzymuje się, gdy różne ilości Ge, Si, Mg, Al, Ga, In, Tl lub Sb są dodane do stopionego CdAs<sub>2</sub>. Szczególną uwagę poświęcono stopom Cd-Ge-As i Cd-Si-As.

Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub>

Spośród wszystkich związków grupy A<sup>II</sup>B<sup>V</sup>, związek ten jest najbardziej interesujący zarówno z naukowego, jak i praktycznego punktu widzenia. Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> jest zdegenerowanym zawsze typu *n* półprzewodnikiem. Pomimo licznych prób nie udało się dotychczas otrzymać dużych monokryształów Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> o koncentracji elektronów poniżej  $10^{24} \text{ m}^{-3}$ . Ruchliwość elektronów mierzona w 300 K osiąga nawet wartość  $\mu_H \simeq 1,9 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  i aż 6 do  $10 \text{ m}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  w temperaturze helowej [51, 52, 57, 64, 70]. Elektryczne, galwanomagnetyczne i termoelektryczne własności były badane w przedziale od 1,6 do 700 K [66, 69-74]. Szerokość przerwy wzbronionej i masy efektywnej są oszacowane na  $\Delta E_0 = 0,14 \text{ eV}$  i  $m_n^* = 0,046 m_0$ . Badania nad zmianą oporu w Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> w polu magnetycznym w przedziale od 1 do 60 kGs od temperatur helowych aż do temperatury pokojowej wykonane w pracy [73] i [75] wskazują obecność dużego ujemnego magnetooporu oraz liniową zależność magnetooporu poprzecznego od pola magnetycznego. Rys. 4 przedstawia wyniki pomiarów  $(\Delta\rho/\rho_0)_\parallel$  i  $(\Delta\rho/\rho_0)_\perp$  dla monokryształu Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> w  $T = 4,2 \text{ K}$  wykonane przez Rosenmana [75] oraz w  $T = 84$  i  $300 \text{ K}$  przez Żdanowicza i Beclę [73]. Koncentracja elektronów w próbce wynosiła  $n \simeq 2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , a ruchliwość  $\mu_H \simeq \simeq 16000 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ . Wysoki stopień degeneracji gazu elektronowego przy jednocześnie dużej ruchliwości elektronów sugerował [73] możliwość otrzymania efektów kwantowych magnetooporności (efekt SdH,  $\mu H \gg 1$  i  $\omega\tau \gg 1$ ). Efekt ten otrzymano i przebadano w pracy [75]. Powierzchnia Fermiego w Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> jest wg Rosenmana pojedynczą elipsoidą obrotową, której duża oś pokrywa się z osią krystalograficzną *c*. Stosunek osi elipsoidy wynosi 1,18. Według Rosenmana pasmo przewodnictwa jest pasmem pojedynczym, nieparabolicznym.

nym, typu Kane'a. Parametr  $P_{CV}^2 = E_g \left( \frac{m^*}{m_0} \right)$  opisujący oddziaływanie wewnątrz pasma przewodnictwa wynosi 15 eV (dla półprzewodników grupy III-V  $P_{CV}^2 \approx 20$  eV, dla CdTe  $P_{CV}^2 = 17$  eV).

Składowe tensora masy efektywnej  $m_1^* = m_2^* = 0,042 m_0$  i  $m_3^* = 1,405 m_1^* = 0,059 m_0$  przy koncentracji  $n \approx 2,6 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Obliczone przez Rosenmana wartości  $E_F = 0,13$  eV i masy efektywnej są w doskonałej zgodności z wartościami otrzymanymi z pomiarów siły termoelektrycznej w pracy [70].



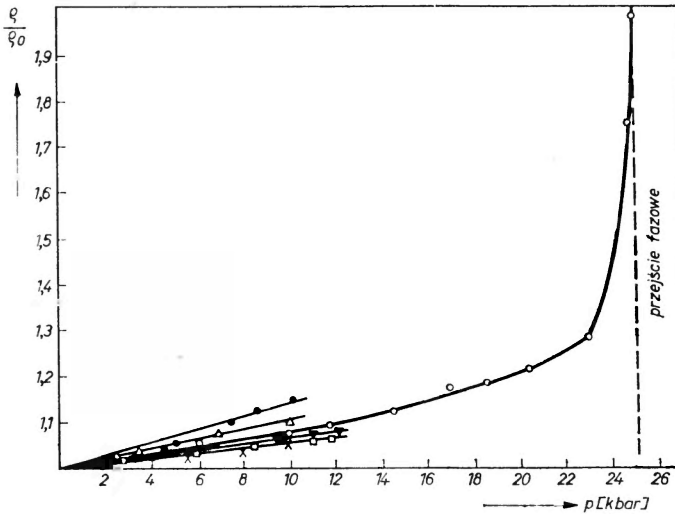
Rys. 4. Magnetoopór ( $\Delta\rho/\rho_0$ ) monokryształu  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  w  $T = 300, 77$  i  $4,2^\circ\text{K}$  [73]

Nieparaboliczność pasma przewodnictwa  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  była przedmiotem badań d'Armitage i Goldsmida [52], którzy opierając się na wynikach badań efektów termomagnetycznych i Halla, przy założeniu nieparaboliczności pasma przewodnictwa typu Kane'a  $E = \hbar^2 k^2 (2m_0 - \frac{1}{2} E_g) + \frac{1}{2} (E_g^2 + \frac{8}{3} P^2 k^2)^{1/2}$ . Szacując szerokość pasma wzbronionego na  $E_g < 0,1$  eV, a masy efektywnej  $m^* < 0,01 m_0$ , parametr macierzowy otrzymany przez nich ma wartość  $P = 8,3 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{cm}$  ( $8,5 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{cm}$  dla związków III-V i II-VI). Blom i Schrama [51] opierając się także na modelu Kane'a przy założeniu, że przerwa energetyczna jest znacznie mniejsza niż energia rozszczepienia spin-orbitalnego ( $E_g \ll \Delta$ ) i pomiarach termomagnetycznych z równania

$$\left( \frac{m^*/m_0}{1 - m^*/m_0} \right)^2 = \frac{9\hbar^4 E_g}{16m_0^2 P^4} + \frac{3\hbar^4 (3\pi^2 N)^{2/3}}{2m_0^2 P^2}$$



otrzymali wartość parametru  $P_{CV}^2 = 12 \text{ eV}$ , a więc nieznacznie mniejszą od liczby Rosenmana [75] (15 eV), a parametr  $P = 8,1 \times 10^{-8} \text{ eV} \cdot \text{cm}$  przy  $E_g = 0,15 \text{ eV}$  oraz  $m^* = (0,35 - 0,076)m_0$  ( $P$  jest parametrem związanym z przewodnictwem, lekką masą i rozszczępieniem pasma walencyjnego). Wyniki pomiarów efektu Halla i oporności jako funkcji ciśnienia hydrostatycznego od 1 do 25 kbar, wykonane przez Cisowskiego [76] (rys. 5) są także interpretowane w oparciu o model pasmowy typu Kane'a dla pierwszego pasma przewod-

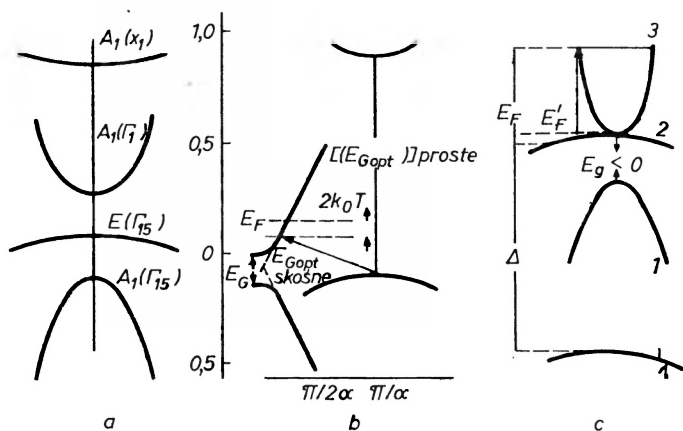


Rys. 5. Zależność oporu  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  od ciśnienia hydrostatycznego [76]

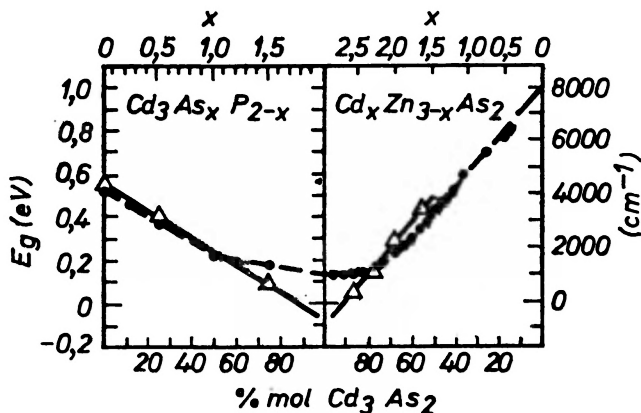
nictwa. Wyniki tych pomiarów nie potwierdzają jednak obecności drugiego, nisko położonego pasma przewodnictwa sugerowanego przez innych autorów. Teoretyczny model struktury pasm energetycznych  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , przedstawiony przez Lin-Chung w pracy [58], opiera się na hipotetycznej strukturze fluorytu i metodzie pseudopotencjału (rys. 6a). W oparciu o pomiary zjawisk transportu i optycznych Rogers i wsp. [77] (rys. 6b) sugerują, że główne pasmo walencyjne w  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  jest zlokalizowane przy  $\pi/a$ , przy czym  $\hbar^2 k dk/dE = 0,5 m_0$ . Drugie pasmo walencyjne jest przedstawione jako zwierciadlane odbicie pasma przewodnictwa, silnie nieparabolicznego i zlokalizowanego w środku strefy Brillouina. Szerokość przerwy między podstawowym pasmem przewodnictwa i walencyjnym wynosi zero. Na podstawie pomiarów transmisji optycznej i międzypasmowej niskotemperaturowej magnetoabsorpcji [78-80] zaproponowano dla  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  ujemny typu  $\alpha\text{-Sn}$  model pasmowy, w którym  $E_g \simeq -0,22 \text{ eV}$  (rys. 6c).

Do określenia struktury pasm energetycznych oraz podstawowej przerwy energetycznej zastosowano również metody pośrednie poprzez badanie transmisji optycznej i magnetoabsorpcji roztworów stałych  $\text{Cd}_{3-x}\text{Zn}_x\text{As}_2$  oraz  $\text{Cd}_3\text{As}_2\text{P}_{2-x}$ .

Rys. 7 przedstawia zmianę  $\Delta E_g$  jako funkcji składu wyżej wymienionych roztworów stałych. Kółka oznaczają wyniki pomiarów optycznej krawędzi wykonane w temperaturze pokojowej, trójkąty są danymi otrzymanymi z niskotemperaturowej magnetoabsorpcji międzypasmowej. Zmiana  $\Delta E_g$  od  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  i  $\text{Cd}_3\text{P}_2$  w kierunku  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  jest dokładnie liniowa aż do momentu, gdy gęstość



Rys. 6. Struktura pasm energetycznych  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ : a — [58], b — [77], c — [79]



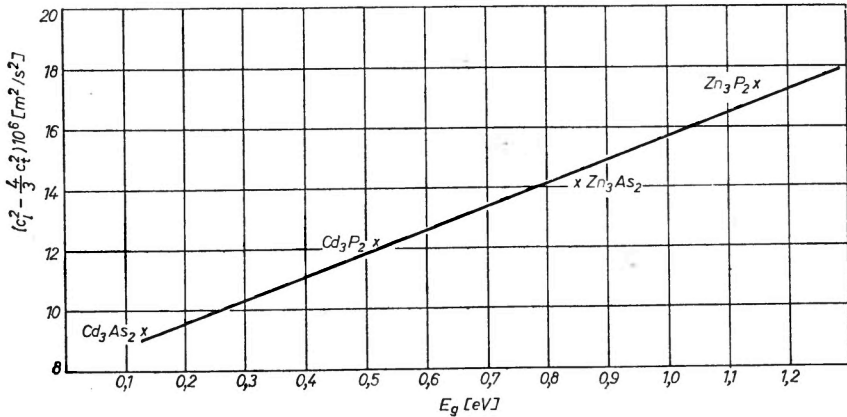
Rys. 7. Zależność przerwy energetycznej od składu molowego dla roztworów stałych  $\text{Cd}_3\text{As}_x\text{-Zn}_3\text{As}_2$  oraz  $\text{Cd}_3\text{As}_x\text{-Cd}_3\text{P}_2$  [70]

nośników staje się tak duża, że powoduje występowanie efektu Bursteina-Mossa, który daje przesunięcie dla  $E_{\text{opt}}$  w  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  do 0,14 eV. Jeśli  $E_g$  liniowo ekstrapolujemy do  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  od strony  $\text{Zn}_3\text{As}_2$  i  $\text{Cd}_3\text{P}_2$ , otrzymamy ujemną przerwę energetyczną  $\sim 0,1$  eV i  $\Delta E_g = 0$  przy  $x = 0,4$ , a więc podobnie jak w układzie  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$ . Przez analogię możemy więc przyjąć, że  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  ma strukturę  $\text{HgTe}$  lub  $\alpha\text{-Sn}$ .

W chwili obecnej bardzo trudno jest zdecydować jaki model struktury pasmowej jest najbardziej odpowiedni dla  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Wydaje się, że dalsze dodatkowe doświadczalne i teoretyczne badania są bezwzględnie potrzebne.

Dla czterech związków typu  $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$  oraz niektórych ich roztworów stałych, w oparciu o rozważania termodynamiczne, podano w pracy [91] zależność pomiędzy szerokością przerwy energetycznej, a prędkością fali ultradźwiękowej:

$$E_g = A \left( C_l^2 - \frac{4}{3} C_t^2 \right) + B,$$



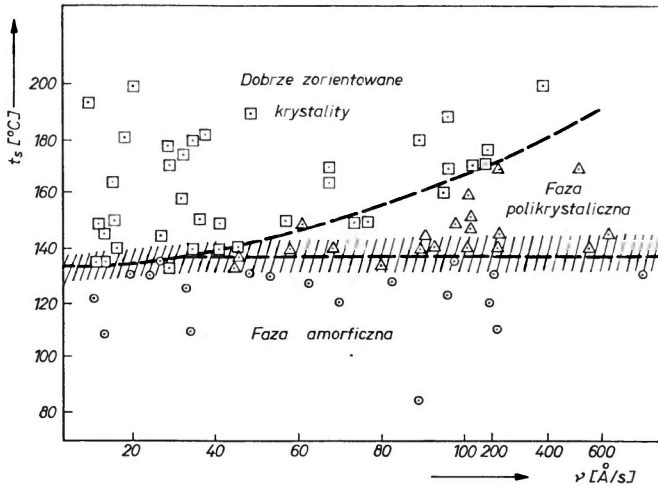
Rys. 8. Zależność propagacji fali ultradźwiękowej od szerokości pasma wzbronionego dla związków typu  $\text{A}_3^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{V}}$  [91]

gdzie  $A$  i  $B$  są to stałe charakterystyczne dla danej grupy półprzewodników, zaś  $C_l$  i  $C_t$  prędkości propagacji fali podłużnej i poprzecznej (rys. 8). Zależność ta, jak również zależność wiążąca  $E_g$  ze składem molowym (w przypadku roztworu stałego) i prędkością propagacji fali została potwierdzona doświadczalnie. Praca [91] jest pierwszą pracą, w której określono nie tylko prędkości propagacji fali w związkach II-V, lecz również i niektóre stałe mechaniczne — współczynniki sprężystości Lamé, modułu Younga i stałej Poissona.

## 2.6. Cienkie warstwy $\text{Cd}_3\text{As}_2$

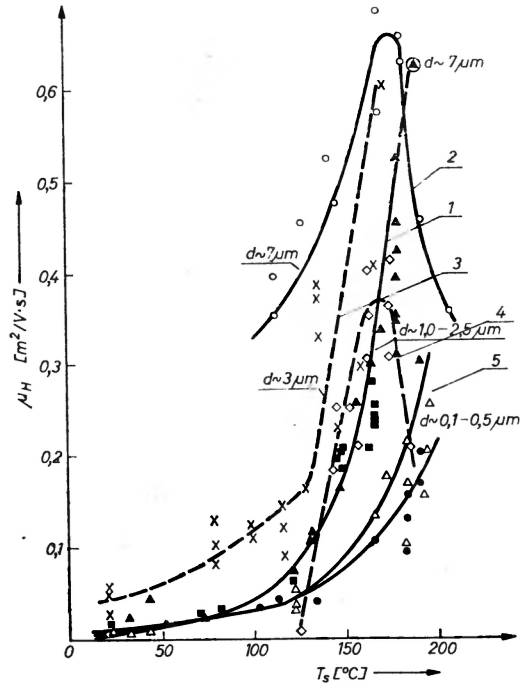
Szczególną uwagę w licznych pracach poświęcono badaniom własności cienkich warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  otrzymywanych metodą naparowania termicznego w próżni, gdyż, jak się okazało, znajdują one szereg interesujących zastosowań praktycznych. Warstwy otrzymywano przez bezpośrednie odparowanie termiczne  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  w próżni rzędu  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  Tora na szereg podłoży takich jak szkło, mika,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ , a także  $\text{BaTiO}_3$  i  $\text{SbSJ}$ , a ostatnio także na krzem i ferryt. Stwierdzono, że struktura i własności elektryczne otrzymanych warstw zależą głównie od temperatury podłoża, chociaż warunki próżni mają także pewien wpływ na te własności.

Na rys. 9 podano „diagram strukturalny”, z którego widać, że w zależności od temperatury podłoża i szybkości osadzania  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  otrzymuje się warstwy amorficzne, polikrystaliczne lub dobrze zorientowane — krystaliczne [81]. Taki sam typ diagramu strukturalnego znany jest również dla warstw germanu [82]. W pobliżu przejścia faza amorficzna — faza krystaliczna obserwuje się skokową zmianę oporności i ruchliwości nośników prądu. Na rys. 10 zestawiono dane kilku autorów [83-87] obrazujące zależność ruchliwości hallowskiej od tem-

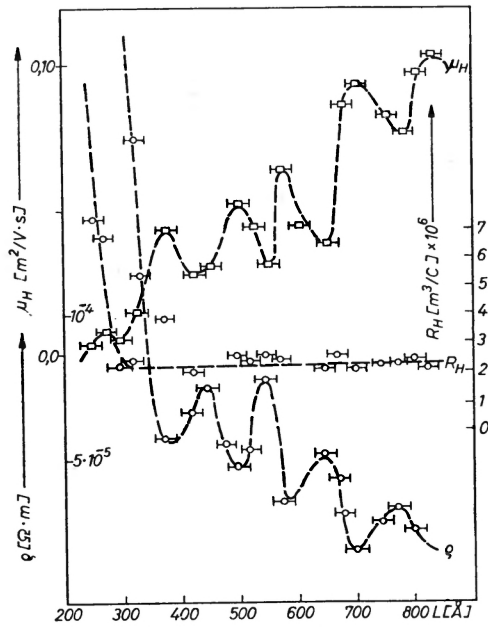


Rys. 9. Wpływ temperatury podłoża i szybkości parowania na strukturę warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  osadzanych na podłożu z miki [81]

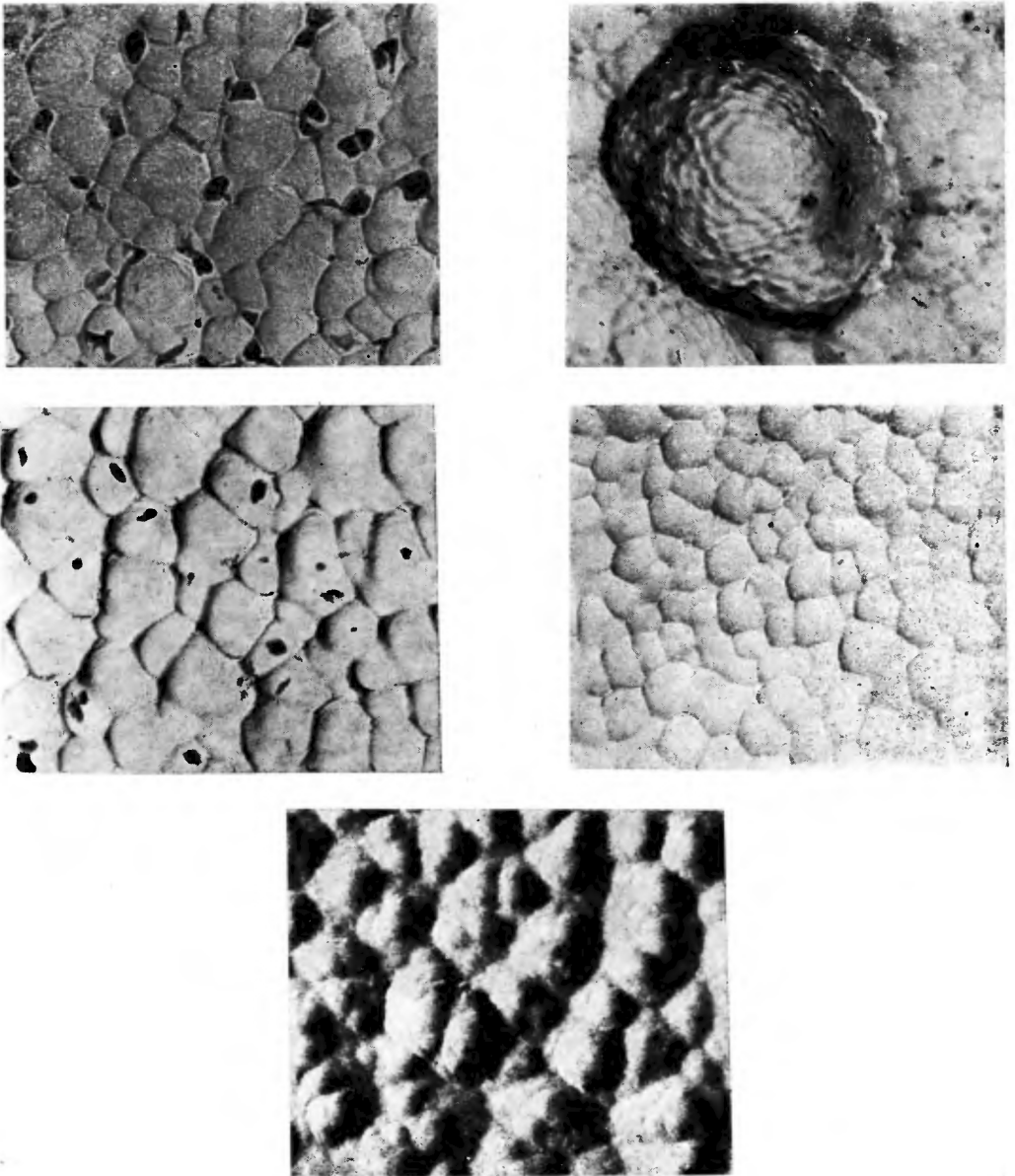
peratury podłoża podczas osadzania warstwy. Jak widać, przy zmianie struktury warstwy z amorficznej do krystalicznej ( $\sim 120\text{-}130^\circ\text{C}$ ) obserwuje się skok ruchliwości o około 3 rzędy: od  $1\text{-}100\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , dla fazy amorficznej do  $\sim 1000\text{-}7000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  dla fazy krystalicznej ( $T_{\text{pom}} = 300^\circ\text{K}$ ). Należy tu podkreślić, na podstawie wyników różnych autorów, że parametry elektryczne otrzymanych warstw tylko nieznacznie zależą od grubości warstwy (dla  $d < 2000\text{-}3000\text{ \AA}$ ) i prawie nie zależą od rodzaju podłoża — amorficzne czy krystaliczne. Wszystkie otrzymane warstwy są zawsze typu *n*. Dla warstw krystalicznych ( $t_s > 130^\circ\text{C}$ ) oporność właściwa jest rzędu  $10^{-3}\text{-}10^{-4}\ \Omega\cdot\text{cm}$  i jest porównywalna z opornością materiału litego. Ruchliwość dla grubszych warstw ( $d > 2\ \mu\text{m}$ ) otrzymanych z zachowaniem szczególnej staranności osiąga wartości  $5000\text{-}7000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  w temperaturze pokojowej i do  $\sim 13000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  w temperaturze ciekłego azotu. Poprawienie parametrów elektrycznych warstw można uzyskać przez ich rekrytalizację w wysokich temperaturach ( $t \sim 500^\circ\text{C}$ ) po ich przykryciu warstwą  $\text{SiO}_x$  lub w atmosferze ochronnej [87]. Dla bardzo cienkich warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  ( $d \sim 200\text{-}2000\text{ \AA}$ ) otrzymanych przy  $t_s \simeq 160\text{-}170^\circ\text{C}$  podczas jednego cyklu parowania i o ruchliwościach do  $2000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  udało się zaobserwować kwantowe efekty rozmiarowe (rys. 11, [89]). Obserwuje się oscy-



Rys. 10. Zależność ruchliwości Halla w warstwach  $Cd_3As_2$  od temperatury podłoża: 1 — [83], 2 — [85], 3 — [87], 4 — [86], 5 — [84]



Rys. 11. Zależność oporności i współczynnika Halla i ruchliwości Halla warstw  $Cd_3As_2$  od grubości. Temperatura podłoża  $t_s = 170^{\circ}C$  [89]



Rys. 12. Przykłady struktur amorficznych warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  pow.  $40000 \times$  [90]

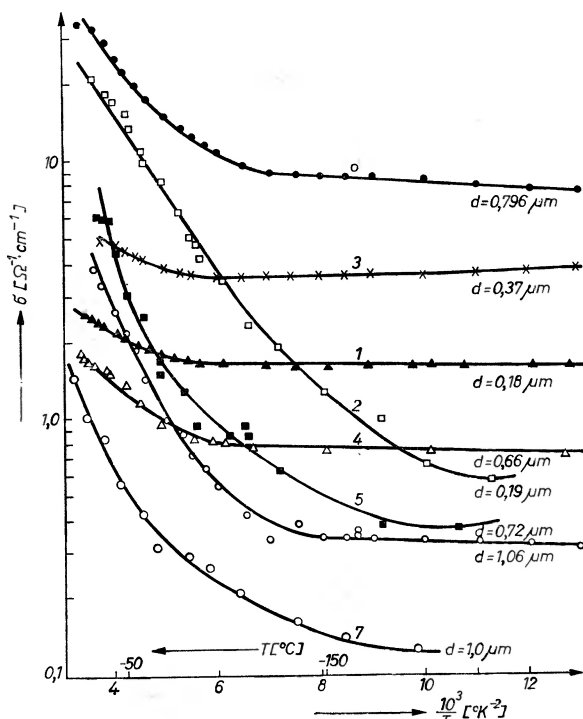
lacje z okresem  $\Delta L_{\text{exp}} = 100 \text{ \AA}$ , co dobrze zgadza się z teoretyczną wartością

$$\Delta L_{\text{teor}} = \pi \hbar (2m^* E_F)^{-1/2} \simeq 80 \text{ \AA}$$

gdzie przyjęto  $E_F = 0,12 \text{ eV}$ ,  $m^* = 0,05 m_0$ .

$\text{Cd}_3\text{As}_2$  jest drugim materiałem półprzewodnikowym po InSb, w którym oscylacje takie obserwowano. Bardzo duże zainteresowanie jakie budzą w ostat-

nich latach substancje amorficzne (materiały lite i cienkie warstwy) spowodowało, że szczególną uwagę zwrócono na amorficzne warstwy  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ . Jak wynika z diagramu strukturalnego, otrzymanie cienkich warstw amorficznych  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  jest stosunkowo proste, chociaż uzyskanie litego  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  w postaci amorficznej nie jest możliwe. Przykłady typowych struktur dla amorficznych warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  otrzymanych w [90] pokazano na rys. 12. Obraz dyfrakcji elektronów dla tych warstw zawiera kilka rozmytych szerokich pierścieni i jest typowy dla substancji amorficznych. Zgodnie z podanymi w literaturze modelami



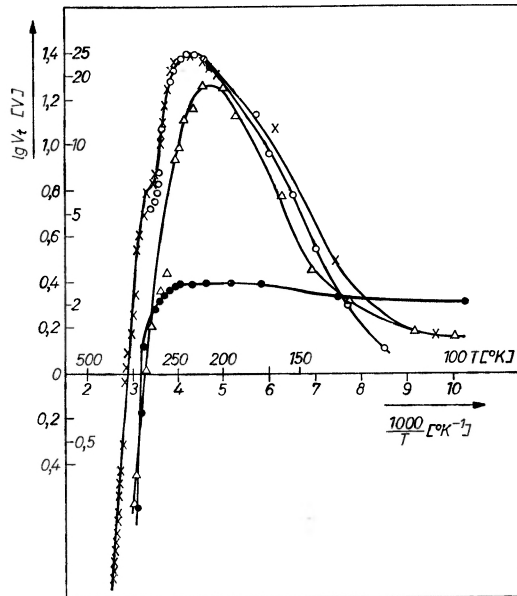
Rys. 13. Zależność temperaturowa przewodnictw amorficznych warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  [84]

wzajemnego ułożenia atomów w strukturach amorficznych sugeruje się dla takich struktur a-warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  przyjęcie modelu amorficznych klastrów, których wymiary są rzędu  $100 \text{ \AA}$  [90]. Przykłady zależności temperaturowych przewodnictwa elektrycznego dla tych warstw są podane na rys. 13 [90]. Można tu wyodrębnić 2 typy warstw — w jednych przewodnictwo w niskich temperaturach jest stałe ( $\sigma = \text{const}$  dla  $T \leq 200^\circ \text{K}$ ), w drugich zmienia się w całym badanym obszarze temperatur.

Zgodnie z teorią przewodnictwa w materiałach amorficznych należy przyjąć pojawienie się stanów zlokalizowanych w pobliżu krawędzi pasm, związanych z nieporządkiem w strukturze amorficznej. W niskich temperaturach można w takich strukturach oczekiwać przewodnictwa „hoppingowego” poprzez te

stany, dla którego  $\lg \sigma \sim T^{-1/4}$  (prawo Motta). Zależność taką dla temperatur poniżej pokojowych w przypadku a-Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> otrzymano dla warstw naporowanych na mikę w bardzo dobrej próżni i mierzonych bez ich wyjmowania z aparatury próżniowej — a więc nie narażonych na wpływ atmosfery.

Również w amorficznych warstwach Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> osadzonych na podłożu z miki o temp.  $t_s \sim 110^\circ\text{C}$  pod kątem ok.  $45^\circ$  do podłoża zaobserwowano tzw. anomalny efekt fotowoltaiczny (APV-efekt) [92]. Efekt taki, jak dotychczas, obserwowano na ogół w warstwach krystalicznych materiałów o dużej przerwie energetycznej  $E_g > 0,7\text{ eV}$  i ekstremalnie wysokich wartościach oporu ( $R \geq 10^{10}$ – $10^{12}\ \Omega$ ). Arsenek kadmu jest natomiast niskooporowym materiałem o bardzo



Rys. 14. Zależność temp. anomального fotonapięcia (efekt-APV) warstwy Cd<sub>3</sub>As<sub>2</sub> naporowanej na podłożu z miki,  $t_s = 105^\circ\text{C}$ ,  $R_{\text{ciem}} = 5.4 \times 10^7\ \Omega$  [92]

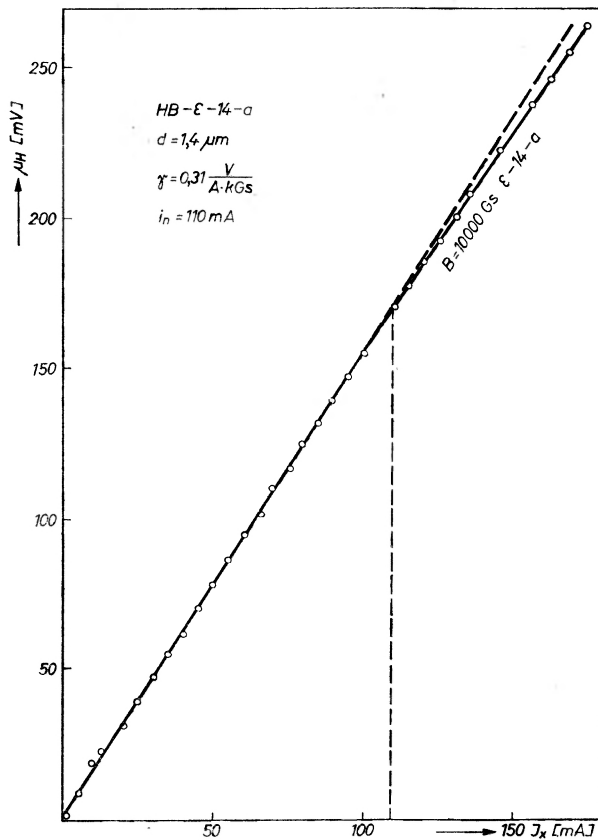
wąskiej przerwie energetycznej. Na rys. 14 przedstawiono typową zależność fotonapięcia  $V_p$  od temperatury dla warstw o grubościach  $0,1$ – $0,4\ \mu\text{m}$  i oporze  $R \approx 10^7$ – $10^9\ \Omega$ . W przedziale temperatur  $180$ – $250\text{ K}$  obserwuje się ostre maksimum, gdzie  $V_p$  osiąga wartości  $200$ – $400\text{ V}$ , podczas gdy w temperaturze pokojowej  $V_p \approx 3$ – $20\text{ V}$ . Na podstawie badań w mikroskopie elektronowym stwierdzono, że dla warstw wykazujących efekt APV mikrostruktura składa się z dużej ilości amorficznych aglomeratów ( $\sim 10^9\text{ cm}^{-2}$ ) uporządkowanych w kierunku padania wiązki molekularnej i wyraźnie oddzielonych od siebie warstwami pośrednimi, podczas gdy dla warstw bez efektu APV takiego wyraźnego oddzielenia aglomeratów nie obserwuje się, co prawdopodobnie może tłumaczyć powstawanie wysokiego napięcia w tych warstwach. Przeprowadzone pomiary  $V$  w funkcji kąta padania światła na warstwę „fotoczułą” nie wykazały zmiany



znaku  $V_p$  dla kątów oświetlenia z przedziału  $0-180^\circ$ , co zgodnie z warunkami sformułowanymi w [93] wskazuje na fotowoltaiczną naturę efektu — rozdzielnie nośników na mikrozłączach typu  $n-n^-$ . Przejście tego modelu dla  $Cd_3As_2$  utrudnia jednak fakt ewentualnej obecności niższego pasma przewodnictwa.

### 3. Zastosowania

Polikrystaliczne warstwy  $Cd_3As_2$  znalazły już w chwili obecnej liczne zastosowania. Cienkowarstwowe hallotrony z  $Cd_3As_2$  zostały po raz pierwszy opracowane i przedstawione w pracach [88, 94, 95]. Hallotrony te (naparowane na mikę lub ferryt) o czułości  $\gamma \simeq (0,2-0,4) \text{ V/A} \cdot \text{kGs}$  cechuje doskonała wprost



Rys. 15. Charakterystyka prądowo-napięciowa cienkowarstwowego hallotronu z  $Cd_3As_2$  [101]

liniowość charakterystyk  $\mu_H = f(I)$  oraz  $\mu_H = f(B)$  od kilkunastu do ok. 100 000 gausów (rys. 15). Wykonywane z tanich, łatwo dostępnych materiałów, przy stosunkowo prostej technologii otrzymywania, stają się bardzo popularnym i tanim elementem elektronicznym.

Cienkowarstwowe magnetorezystory z  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , oparte głównie na efekcie geometrycznym, opisano w pracy [96]. Parametr  $R/R_0$  takiego elementu jest funkcją liniową pola  $B^2$  aż do  $1 \text{ Wb/m}^2$ , zaś czułość  $s = 0,7 \text{ m}^4\Omega/\text{Wb}^2$ . Termiczne detektory wykonane zarówno z litego, jak i cienkich warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$ , oparte na termomagnetycznym efekcie Nernsta, pracujące w temperaturze pokojowej przedstawiono w pracy [97]. Sprawność tych detektorów  $F = 2,6 \times 10^6 \text{ mW}^{-1/2}\text{S}^{-1/4}$  przy  $B = 0,4 \text{ Wb/m}^2$ , a detekcyjność  $D^* \simeq 10^6 \text{ cm Hz}^{1/2}\text{W}^{-1}$  przy częstotliwości  $\sim 10^6 \text{ Hz}$ . Powyższe wartości  $F$  i  $D^*$  są jednymi z największych, jakie otrzymano dotychczas dla detektorów termicznych pracujących w temperaturze pokojowej.

Optyczne własności cienkich warstw  $\text{Cd}_3\text{As}_2$  sugerują zastosowanie ich jako fotodetektorów.

W pracy [98] przedstawiono dane na temat bardzo liniowego detektora ciśnień dynamicznych (do 500 atm.). Detektor taki posiada charakterystyki niezłym nie odbiegające od charakterystyk piezodetektorów kwarcowych.

#### Literatura

- [1] W. Żdanowicz, *Struktura i własności półprzewodników typu  $A^{II}B^V$  w Fizykochemia ciała stałego*, PWN, Warszawa 1967, s. 75.
- [2] W. Żdanowicz, L. Żdanowicz, *Ann. Rev. Material Sci.* **5**, 301 (1975); *Ann. Rev. Inc.* ed. R. A. Huggins, Palo Alto, California 1975.
- [3] D. N. Nasledov, V. Ya. Shevchenko, *Phys. Stat. Sol.* (a) **15**, 9 (1973).
- [4] L. Żdanowicz, W. Żdanowicz, *Exper. Tech. Phys.* **18**, 185 (1970).
- [5] J. Berak, Z. Pruchnik, *Roczniki Chemii* **43**, 1141 (1969).
- [6] M. V. Stackelberg, R. Paulus, *Z. Phys. Chem.* B **28**, 427 (1935).
- [7] I. J. Hegyi, E. E. Loebner, E. W. Poor, J. G. White, *J. Phys. Chem.* **24**, 333 (1963).
- [8] J. G. White, *Acta Cryst.* **18**, 217 (1965).
- [9] J. Horn, Praca doktorska, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław 1971.
- [10] J. Berak, Z. Pruchnik, *Roczniki Chemii*, **42**, 1403 (1968).
- [11] J. Horn, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **17**, 69 (1969).
- [12] J. Goodyear, G. A. Steigmann, *Acta Cryst.* B **25**, 2371 (1969).
- [13] H. Krebs, K. Müller, R. Zürn, *Z. Anorg. Chem.* **258**, 15 (1956).
- [14] H. Cole, F. W. Chambers, H. M. Dunn, *Acta Cryst.* **9**, 685 (1956).
- [15] A. Pietraszko, K. Łukaszewicz, *Phys. Stat. Sol.* (a) **18**, 723 (1973).
- [16] W. Trzebiatowski, F. Królicki, W. Żdanowicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **16**, 343 (1968).
- [17] M. F. Senko, H. M. Dunn, J. Weidenborner, H. Cole, *Acta Cryst.* **12**, 76 (1959).
- [18] W. Żdanowicz, K. Łukaszewicz, W. Trzebiatowski, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **12**, 169 (1964).
- [19] G. A. Steigmann, J. Goodyear, *Acta Cryst.* B **24**, 1062 (1968).
- [20] J. Horn, K. Łukaszewicz, *Roczniki Chemii* **42**, 993 (1968).
- [21] H. J. Naake, C. S. Belcher, *J. Appl. Phys.* **35**, 3069 (1964).
- [22] G. A. Castellion, L. C. Beegle, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 767 (1965).
- [23] K. Masumoto, S. Isomura, W. Goto, *Trans Nat. Res. Inst. Metals* **10**, 1 (1968).
- [24] W. Żdanowicz, F. Królicki, P. Plenkiewicz, *Acta Phys. Pol.* A44, 447 (1973).
- [25] J. Berak, Z. Pruchnik, *Roczniki Chemii* **45**, 1425 (1971).

- [26] K. Masumoto, S. Isomura, K. Sasaki, *Trans Nat. Res. Inst. Metals* **34**, 470 (1970).
- [27] K. Masumoto, S. Isomura, *Trans Nat. Res. Inst. Metals* **9**, 39 (1967).
- [28] S. G. Bishop, P. L. Radoff, *Solid State Comm.* **9**, 133 (1971), *Phys. Rev.* **B5**, 442 (1972).
- [29] R. J. Wagner, E. D. Palik, E. M. Swiggard, *Proc. Conf. Phys. of Semimetals and Narrow Gap Semiconductors*, Dallas, Texas 1970, p. 471; *J. Phys. Chem. Solids*, Suppl. **1**, 471 (1970).
- [30] W. Żdanowicz, F. Królicki, P. Plenkiewicz, *Acta Phys. Pol.* **A41**, 27 (1972).
- [31] W. Żdanowicz, Z. Henkie, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **12**, 729 (1964).
- [32] J. Lagrenaudie, *J. Chim. Phys.* **150**, 545 (1953); *J. Phys. Rad.* **16**, 234 (1955).
- [33] W. Żdanowicz, K. Kloc, A. Kalińska, E. Cisowska, A. Burian, *Proc. 3rd Intern. Conf. on Cryst. Growth*, Amsterdam 1975, w druku.
- [34] L. Żdanowicz, M. Kwaśniewski, *Mater. 2 Ogólnopolskie Sympozyum «Fizyka cienkich warstw»*, Szczyrk 1975, w druku.
- [35] V. V. Sobolev, N. N. Syrbu, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **64**, 423 (1974).
- [36] J. Lin-Chung, *Phys. Stat. Sol. (b)* **47**, 33 (1971).
- [37] W. Żdanowicz, B. Wilczak, L. Żdanowicz, B. J. Sysojev, L. A. Bitiuckaja, V. F. Synorov, *Acta Phys. Pol.* **A48**, 27 (1975).
- [38] W. Żdanowicz, A. Wojakowski, *Chemical Bonds in Semiconductors and Semimetals*, Ed. Nauka i Technika, Mińsk, USSR 1972.
- [39] V. V. Sobolev, N. N. Syrbu, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **K87** (1971).
- [40] M. Rubenstein, F. J. Dean, *J. Appl. Phys.* **41**, 1777 (1970).
- [41] V. V. Sobolev, N. N. Syrbu, T. N. Sashkevich, *Phys. Stat. Sol. (b)* **43**, 73 (1971).
- [42] J. Gaj, praca doktorska, Uniwersytet Warszawski (1973).
- [43] W. Żdanowicz, A. Wojakowski, *Phys. Stat. Sol.* **8**, 569 (1965).
- [44] G. Haackie, G. A. Castellion, *J. Appl. Phys.* **35**, 2484 (1964).
- [45] S. G. Bishop, W. J. Moore, E. M. Swiggard, *Appl. Phys. Lett.* **15**, 12 (1969); **16**, 459 (1970).
- [46] S. G. Bishop, W. J. Moore, E. M. Swiggard, *Proc. 3rd Photocond. Conf., Stanford 1969*, Pergamon Press 1971, p. 205.
- [47] S. J. Radaucan, E. K. Arushanov, A. N. Nateprov, *Phys. Stat. Sol. (a)* **19**, K71 (1973); **23**, K59 (1974).
- [48] S. J. Radaucan, E. K. Arushanov, A. N. Neteprov, L. S. Marushyak, *Phys. Stat. Sol. (a)* **19**, K71 (1973).
- [49] M. W. Meller, J. Babiskin, P. L. Radoff, *Phys. Lett.* **36A**, 363 (1971).
- [50] S. J. Radaucan, E. K. Arushanov, G. P. Chuiko, *Phys. Stat. Sol. (a)* **20**, 221 (1973).
- [51] F. A. P. Blom, I. Th. Schramm, *Phys. Lett.* **30A**, 245 (1969).
- [52] D. Armitage, H. J. Goldsmid, *Phys. Lett.* **28A**, 149 (1968).
- [53] M. Zivitz, I. R. Stevenson, *Phys. Rev.* **B10**, 2457 (1974).
- [54] W. Żdanowicz, A. Wojakowski, *Phys. Stat. Sol.* **10**, K93 (1965).
- [55] K. Pigoń, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **11**, 751 (1961).
- [56] G. A. Silvey, *J. Appl. Phys.* **29**, 226 (1958).
- [57] W. J. Turner, A. S. Fischler, W. E. Reese, *Phys. Rev.* **121**, 759 (1961).
- [58] J. Lin-Chung, *Phys. Rev.* **188**, 1272 (1969).
- [59] W. Żdanowicz, J. M. Pawlikowski, *Acta Phys. Pol.* **A38**, 11 (1970).
- [60] Ja. A. Ugaj, T. A. Ziubina, K. B. Alejnikowa, *Nieorg. Mater.* **4**, 17 (1968).
- [61] L. Červinka i wsp. *J. Noncryst. Solids* **4**, 258 (1970).
- [62] R. Callaerts, M. Donayer, F. H. Hashmi, P. Nagels, *Disc. Faraday Soc.* **50**, 27 (1970).
- [63] A. Hruby, J. Hauserova, *Czech. J. Phys.* **B22**, 89 (1972); **B22**, 861 (1972).
- [64] G. A. Silvey, V. J. Lyons, V. J. Silvestri, *J. Electrochem. Soc.* **108**, 653 (1961).
- [65] J. A. Ugaj, T. A. Ziubina, *Nieorgan. Mater.* **2**, 9 (1965); **1**, 860 (1965).
- [66] W. Trzebiatowski, W. Żdanowicz, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.* **8**, 511 (1960).

- [67] S. E. R. Hiscocks, C. T. Elliott, *J. Mater. Sci.* **4**, 784 (1969).
- [68] B. Koltrine, M. Chaumereuil, *Phys. Stat. Sol.* **13**, K1 (1966).
- [69] D. R. Lovett, *J. Mater. Sci.* **7**, 388 (1972).
- [70] W. Żdanowicz, *Acta Phys. Pol.* **20**, 647 (1961).
- [71] W. Żdanowicz, *Proc. IX Intern. Conf. Sem. Phys.*, Prague 1960, p. 1095.
- [72] W. Żdanowicz, *Acta Phys. Pol.* **25**, 663 (1964).
- [73] W. Żdanowicz, P. Becla, *Acta Phys. Pol.* **A45**, 303 (1974).
- [74] M. Iwami, N. Fujita, K. Kawabo, *Technol. Rep. Osaka Univ.* **21**, 45 (1971).
- [75] I. Rosenman, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 1385 (1969).
- [76] J. Cisowski, W. Żdanowicz, *Acta Phys. Pol.* **A13**, 205 (1973).
- [77] L. M. Rogers, R. M. Jenkins, A. J. Crooker, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **4**, 793 (1971).
- [78] E. D. Heidemenakis, M. Balkanski, E. D. Palik, J. Tavernier, *J. Phys. Soc. Jap. Suppl.* **21**, 189 (1966).
- [79] R. J. Wagner, E. D. Palik, E. M. Swiggard, *Phys. Lett.* **30A**, 175 (1969).
- [80] P. L. Radoff, S. G. Bishop, *Phys. Rev.* **B5**, 442 (1972).
- [81] L. Żdanowicz, St. Miotkowska, *Proc. 3-rd Reg. Conf. on Semicond. Crystals and Thin Film Growth*, 1972 USSR, Nowosybirsk.
- [82] J. H. Khan, *J. Appl. Phys.* **44**, 14 (1973).
- [83] L. Żdanowicz, *Phys. Stat. Sol.* **6**, K153 (1964); *Acta Phys. Pol.* **31**, 1021 (1967).
- [84] L. Żdanowicz, Cz. Węciewicz, *I Ogólnopolskie Sympozjum „Fizyka Cienkich Warstw”*, Szczyrk 1973, PWN, Warszawa 1975, s. 214.
- [85] H. Matsunami, M. Iwami, K. Asano, T. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **7**, 444 (1968).
- [86] R. P. Hawson, V. Malina, *Proc. Intern. Conf. on Phys. and Chem. of Semicond. Heterojunction and Layer Structures*, Budapeszt 1971, Akademiai Kiado, III, 141 (1971).
- [87] N. A. Vlasenko, S. W. Koshevskaya, B. K. Krulikovski, N. S. Chernaya, *Poluprov. Tekhn. Mikroelectr.* **11**, 110 (1973).
- [88] L. Żdanowicz, P. Becla, M. Kwaśniewski, M. Łogwin, W. Żdanowicz, p. ref. [86], t. IV, s. 259.
- [89] W. Żdanowicz, L. Żdanowicz, G. Poczowski, *Thin Solid Films* **28**, 345 (1975), a także p. ref. [84] s. 374.
- [90] L. Żdanowicz, M. Niedźwiedź, Cz. Węciewicz, p. ref. [84], s. 175.
- [91] L. Opilska, Praca doktorska, ZFCS, Zabrze 1975.
- [92] L. Żdanowicz, A. Sas, p. ref. [84], s. 185.
- [93] E. J. Adiorowicz, *Photoelectric Phenomena in Semiconductors and Optoelectronics*, Izd. AN ZSRR, Taszkient 1972.
- [94] L. Żdanowicz, *Solid State Electronics*, **11**, 429 (1968).
- [95] L. Żdanowicz, W. Żdanowicz, R. Kordas, J. Korona, Praca 3 Krajowej Konferencji — Elektronika Półprzew., 1969, *Nowe Materiały i Urządzenia Półprzewodnikowe*, PWN, Warszawa 1972.
- [96] H. Matsunami, T. Tanaka, *Jap. J. Appl. Phys.* **10**, 600 (1971).
- [97] H. J. Goldsmid, M. E. Ertl, *Phys. Stat. Sol.* (a) **10**, K19 (1973).
- [98] Włodarczyk, *J. Appl. Phys. Lett.* **26**, 3, 133 (1974).

# ZAGADNIENIA DYDAKTYKI FIZYKI W SZKOŁACH WYŻSZYCH

*Aleksandra Kopystyńska*

Instytut Fizyki Doświadczalnej  
Uniwersytetu Warszawskiego  
Warszawa

## III Pracownia

### The III Laboratory

*Abstract:* The aim of the III laboratory as a new kind of laboratory for students of physics and some experience in its organization are presented.

#### 1. Wstęp

Inicjatywa zorganizowania III Pracowni dla studentów IV roku kierunku doświadczalnego fizyki zrodziła się w Uniwersytecie Warszawskim. Tutaj też została ona po raz pierwszy wcielona w życie w roku akademickim 1974/75. W chwili obecnej, po zakończeniu z założenia trwającej pół roku działalności, III Pracownia ma już pewne doświadczenie, którym pragniemy podzielić się z czytelnikami „Postępów Fizyki“.

Studenci naszego Wydziału dokonują wyboru specjalizacji pod koniec III roku studiów. Zgodnie ze swoimi zainteresowaniami i w zależności od możliwości poszczególnych Zakładów Instytutu, są oni już na początku IV roku łączeni w grupy, które aż do chwili opuszczenia Uniwersytetu są związane z danym kierunkiem badań. Powiązania studentów z Zakładami zacieśniają się etapami poprzez III Pracownię (semestr 7), Pracownię Specjalistyczną (semestr 8) oraz pracę magisterską (semestry 9 i 10).

#### 2. Forma organizacyjna III Pracowni

Celem III Pracowni jest wprowadzenie studentów do laboratoriów Instytutu, a w niektórych wypadkach także włączenie ich do pracy naukowej. Pracownia nie posiada wydzielonych pomieszczeń, normowanych godzin pracy ani też stałego zespołu asystentów. W każdym Zakładzie jest jedna osoba odpowiedzialna za działalność III Pracowni na swoim terenie, ale obowiązek opieki nad studentami rozłożony jest na wszystkich pracowników. Zadania są ściśle związane z badaniami prowadzonymi w poszczególnych Zakładach. Dzięki temu unika się ich powtarzania, nawet wówczas, gdy zarówno aparatura, jak i metoda badawcza jest ta sama, ponieważ różny jest przedmiot badań. Wykonanie zadania może polegać na przeprowadzeniu konkretnych pomiarów zakończonych oryginalnym wynikiem, na przetestowaniu aparatury, lub też na poznaniu często skomplikowanej metody badawczej (pomiaru oraz analiza numeryczna wyników). W żadnym z tych przypadków czas poświęcany przez studentów na wykonanie zadania nie jest ograniczony. Nie ma wyznaczonych godzin i dni na pracę przy zadaniu. W tym miejscu warto zaznaczyć, że taka właśnie organizacja ogromnie

podobała się studentom, czemu dali wyraz w anonimowej ankiecie rozpisanej po zakończeniu Pracowni.

Student obowiązany jest wykonać dwa zadania, a więc jedyne ograniczenie w czasie sprowadza się do terminów zakończenia pierwszego zadania na początku grudnia a drugiego w połowie lutego. Ale nawet w egzekwowaniu tych terminów byliśmy bardzo wyrozumiali.

Końcowym elementem każdego zadania jest opracowanie wyników w takiej formie jaka obowiązuje przy publikacji. Opracowanie zawiera więc ściśle sprecyzowany temat w postaci tytułu, streszczenie w języku angielskim, krótki wstęp, podzielone jest na rozdziały, zawiera rysunki, tabele i bibliografię. Zalecaliśmy, aby całość była napisana zwięzłym językiem (patrz przykład na końcu tego artykułu). Dwukrotne przygotowanie opisu zadania w takiej właśnie postaci a następnie przedyskutowanie go z pracownikiem naukowym, ułatwi studentowi pisanie pracy magisterskiej a w przyszłości również pisanie artykułów popularno-naukowych lub naukowych.

W bieżącym roku przez Pracownię przeszło 33 studentów, w tym 7 z kierunku pedagogicznego. Ci ostatni odrabiali Pracownię na innych zasadach, to znaczy asystowali przy wykładach kursowych z pokazami lub wykonywali zadania w Pracowni Dydaktyki Fizyki. W stosunku do pozostałych studentów, zastosowaliśmy dwa sposoby wyznaczania tematu pierwszego z dwóch zadań: a) w Zakładzie o kierunku badań pokrewnym do tego, w którym student będzie wykonywał pracę magisterską, b) w ramach tego samego Zakładu.

W przypadku a) wymiana pierwszych zadań zachodziła między Zakładami:

— Fizyki Wysokich Energii i Fizyki Cząstek Elementarnych oraz Fizyki Jądra Atomowego,

— Fizyki Ciała Stałego i Metod Jądrowych Fizyki Ciała Stałego,

— Fizyki Ciała Stałego i Rentgenowskich Badań Strukturalnych,

— Fizyki Jądra Atomowego i Metod Jądrowych Fizyki Ciała Stałego.

W stosunku do niektórych studentów z Zakładu Fizyki Ciała Stałego i wszystkich z Zakładu Optyki zastosowano sposób b). Wyjątek zrobiono dla dwóch studentów o indywidualnym programie studiów i jedno zadanie wykonali oni w Centralnym Laboratorium Optyki.

Drugie zadanie z reguły było wykonywane w Zakładzie, do którego student został przyjęty na specjalizację. Studenci wykonywali zadania pojedynczo lub w zespołach dwuosobowych.

### 3. Tematy wykonywanych zadań

Poniżej podano 29 tematów zadań, z których kilka powtarzano, zmieniając jednak materiał doświadczalny.

- [1] Badanie rezonansów mezonowych rozpadających się na układ  $\omega\pi\pi$  w oddziaływaniach sześcioramiennych  $\pi^{\pm}p$  przy energiach od 4 do 25 GeV.
- [2] Badanie przypadków produkcji koherentnej w oddziaływaniach  $\pi-d$  przy pędzie 21 GeV/c.
- [3] Konstrukcja i badanie licznika scyntylacyjnego.
- [4] Wyznaczanie przekroju czynnego na oddziaływanie 0-ramienne  $\bar{p}d$ .
- [5] Pomiar przekrojów czynnych dla zjawiska fotoelektrycznego, rozpraszania komptonowskiego i produkcji par.
- [6] Reakcje jądrowe wywołane przez neutrony w krzemie.
- [7] Analiza aktywacyjna i wyznaczanie składu procentowego próbki.
- [8] Wyznaczenie schematu rozpadu produktów reakcji  $In + n$ .
- [9] Analiza aktywacyjna i wyznaczanie zawartości pierwiastków śladowych.
- [10] Określenie orbitalnych momentów pędu neutronów chwytnych w reakcji  $^{12}C + d$ .
- [11] Elektryczne rozszczepienie kwadrupolowe i przesunięcie izometryczne w  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , badane metodą efektu Mössbauera.
- [12] Efekt Mössbauera w  $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ .
- [13] Spektroskopia mössbauerowska chlorku żelazawego  $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ .

- [14] Wyznaczanie wewnętrznego pola magnetycznego i momentu magnetycznego pierwszego stanu wzbudzonego  $^{57}\text{Fe}$  w  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  metodą efektu Mössbauera.
- [15] Absorpcja sieciowa w krzemie i w telurku cynku.
- [16] Badanie dwójłomności naturalnej CdSe w obszarze bliskiej półczerwieni.
- [17] Badanie długofalowej części krzewędi absorpcji kryształów GaAs.
- [18] Fotojonizacyjne widma absorpcyjne w ZnSe:Ni.
- [19] Badanie struktur metal-izolator-półprzewodnik wykonanych na przewodzących kryształach  $\text{CdF}_2$ .
- [20] Badania spektralne złączonego detektora InSb.
- [21] Badanie wewnątrzdomieszkowych przejść w  $\text{Ni}(d^8)$  w ZnSe.
- [22] Wyznaczanie typów dyslokacji w monokryształach krzemu przy pomocy metody Langa.
- [23] Badanie struktury warstw granicznych w układach heteroepitaksjalnych przy pomocy metod dyfraktometrii rentgenowskiej.
- [24] Fluorescencja cząsteczek  $K_2$  indukowana promieniowaniem z lasera He-Ne.
- [25] Pomiar czasu życia stanu  $5^2P_{3/2}$  atomów rubidu  $^{87}\text{Rb}$  oraz  $^{85}\text{Rb}$  przy wykorzystaniu efektu Hanlego.
- [26] Struktura pasma OH w fenolach w fazie krystalicznej.
- [27] Struktura nadsubtelna  $^{133}\text{Cs}$  i  $^{85}\text{Rb}$ .
- [28] Badanie struktury fazowej i reliefu holograficznej siatki dyfrakcyjnej za pomocą mikroskopu holograficznego.
- [29] Budowa i badanie parametrów lasera azotowego.

Wyniki uzyskane w zadaniach: 1, 2, 4, 13, 16, 18, 21, 22, 26 i 29 będą wykorzystane przy publikacjach. Jest to zasługą zarówno Zakładów, które umożliwiły studentom udział w interesujących badaniach naukowych prowadzonych za pomocą najnowszej aparatury, jak i studentów którzy w takich właśnie wypadkach przystępowali do wykonania swoich zadań z ogromnym zapałem.

#### 4. III Pracownia w opinii studentów

Po zakończeniu zajęć w Pracowni, rozprowadzono wśród studentów ankietę, w której między innymi były pytania stymulujące opinie na temat organizacji i charakteru III Pracowni. Na 24 studentów, do których była adresowana owa ankieta, odpowiedziało 18. Ogólnie studenci zadowoleni są z wprowadzenia tej pracowni do programu studiów. Prawie jednoznacznie jako element pozytywny podkreślają możliwość nawiązania bezpośredniego kontaktu z pracownikami naukowymi. W niektórych przypadkach pozytywna jest również świadomość, że „... otrzymane wyniki przydadzą się komuś...”. Uwagi krytyczne odnoszą się głównie do zbyt krótkiego czasu przeznaczonego na III Pracownię. Wprawdzie wszyscy studenci poświęcili na wykonanie swoich zadań średnio więcej czasu niż to wynikało z programu studiów, nie krytykują oni wysokich wymagań wynikających z tematu zadania, a jedynie ograniczenie do dwóch miesięcy czasu przeznaczonego na zadanie. Jak wynika z ankiety, na wykonanie pomiarów i opracowanie wyników poświęcili oni średnio 10 godzin w tygodniu. Program studiów przewiduje na III Pracownię 6 godzin w tygodniu.

Ponadto, studenci woleliby mieć większy wybór tematów, nie są też zadowoleni z nierównego niestety stopnia trudności zadań. Rozbieżności w ocenie typu „zła organizacja pracy“, „dobra organizacja pracy“, „zła aparatura“, „dobra aparatura“, pochodzą z terenu różnych Zakładów i wynikają zarówno z osobistego zaangażowania opiekuna III Pracowni, jak i ze specyfiki Zakładu. W ankiecie przeważają opinie pozytywne, aż do bardzo entuzjastycznych, jak: „organizacja jest bycza...”

#### 5. Wnioski

1. Korzystając z nowego regulaminu studiów, który mówi o rocznym rozliczaniu studentów z zaliczeń i egzaminów, pragniemy przedłużyć czas trwania III Pracowni do końca lutego.

2. Zgodnie z zainteresowaniami studenta, pierwsze z dwóch zadań może on wykonać w innym Zakładzie niż w tym, który go przyjął na specjalizację (w ankiecie opowiedziało się za różnymi Zakładami 9 osób, 6 za tym samym Zakładem, a 3 nie miały ugruntowanej opinii).

3. Podtrzymujemy dotychczasową formę opracowania zadania.

Ogólnym wnioskiem, jaki nasuwa się z naszych obserwacji i z analizy ankiety, jest możliwość wcześniejszego przystąpienia studentów do wykonywania pracy magisterskiej.

Celem Pracowni Specjalistycznej, która następuje po III Pracowni, jest zapoznanie studentów z Zakładem który ich przyjął na specjalizację. Cel ten został osiągnięty przez III Pracownię. Proponujemy więc, by już w ósmym semestrze dawano studentom tematy prac, które mogą być przyjęte jako prace magisterskie. Zwiększy się dzięki temu liczba studentów kończących studia w przewidzianym terminie, a poziom prac magisterskich nie obniży się.

Wprawdzie autorstwo tego artykułu jest jednoosobowe, to ostateczna forma III Pracowni, wcielenie jej w życie i wnioski na przyszłość są zasługą zespołu, w skład którego wchodził: prof. dr Andrzej Wróblewski, doc. dr hab. Jacek Baranowski, doc. dr hab. Tadeusz Pniewski, dr Michał Kopcewicz, dr Marek Siemiński, dr Andrzej Ziemiński, dr Marianna Krańska, dr Maria Lefeld-Sosnowska i inni, którzy dorzucili swój głos w dyskusji.



*Jakub Tatarkiewicz*

III Pracownia, Wydział Fizyki  
Uniwersytet Warszawski  
Warszawa

## Spektroskopia mössbauerowska chlorku żelazawego $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ \*

### The Mössbauer Spectroscopy of the Hydrated Ferrous Chloride

*Abstract:* The quadrupole splitting and isomer shift of the Mössbauer spectrum of the hydrated ferrous chloride  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  have been measured; the results are in good agreement with the data obtained by R. W. Grant et al. [1].

#### 1. Wstęp

Celem niniejszej pracy było zmierzenie rozszczepienia kwadrupolowego i przesunięcia izomerycznego czterouwodnionego chlorku żelazawego przy użyciu spektroskopii mössbauerowskiej. Uzyskane wyniki posłużą jako materiał wstępny przy dalszych eksperymentach na tym związku.

#### 2. Aparatura, próbki

Do pomiarów widm użyto standardowej aparatury: spektrometru o zmiennej prędkości analizatora wielokanałowego, NTA 512 B produkcji węgierskiej, źródła  $^{57}\text{Co}$  w Pd o aktywności 50 mCi produkcji radzieckiej.

Numeryczne dopasowanie kształtów linii widmowych (parametry: szerokość połówkowa, położenie i głębokość) wykonano na maszynie cyfrowej „GIER“ przy użyciu procedury najmniejszych kwadratów. Skalowanie spektrometru przeprowadzono przy pomocy folii metalicznego żelaza.

Próbki uzyskano przez wprasowanie krystalicznego, uwodnionego chlorku żelazawego cz. d. a.  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w pierścienie z folii ołowianej. Po sprasowaniu, próbki zaklejono w taśmę klejącą typu „scotch“ w celu zapobieżenia uwadnianiu się.

#### 3. Uzyskane wyniki

Pomiary przeprowadzono w temperaturze pokojowej dla dwu różnych gęstości żelaza w próbkach: 15 mg  $\text{Fe}/\text{cm}^2$  i 22,5 mg  $\text{Fe}/\text{cm}^2$ .

Dla obu tych gęstości, w granicach błędów doświadczalnych nie zaobserwowano różnic

---

\* Jest to przykład opracowania zadania wykonanego pod opieką dr Michała Kopcewicza w ramach III Pracowni w Zakładzie Metod Jądrowych Fizyki Ciała Stałego.

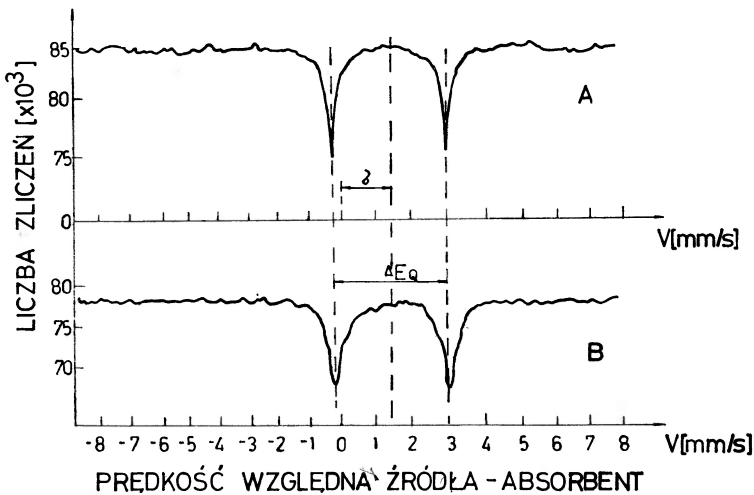
w widmach. Wyniki, to jest wartość przesunięcia izomerycznego i rozszczepienia kwadru-polowego, przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Gęstość żelaza w próbce	Przesunięcie izomeryczne *	Rozszczepienie kwadru-polowe
15 mg/cm <sup>2</sup>	1,22 ± 0,04 mm/s	3,02 ± 0,04 mm/s
22,5 mg/cm <sup>2</sup>	1,19 ± 0,04 mm/s	3,06 ± 0,04 mm/s

\* Wykresy widm przedstawiono na rys. 1.

Względem standardowego absorbenta (stainless steel).



Rys. 1. Widma mössbauerowskie czterowodnionego chlorku żelazawego  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . A—gęstość 15 mg Fe/cm<sup>2</sup>, B—gęstość 22,5 mg Fe/cm<sup>2</sup>

Uzyskane wyniki są zgodne z danymi literaturowymi, np. z pracą [1]. Podano tam dla czterowodnionego chlorku żelazawego wartości: przesunięcia izomerycznego: 1,221 mm/s (względem ss) i rozszczepienia kwadru-polowego: 2,984 mm/s.

#### 4. Interpretacja wyników

Czterowodniony chlorek żelazawy  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  krystalizuje w strukturze  $\text{CdCl}_2$ . Na rys. 2 podano wartości stałych oraz kąty dla tej sieci [2].

Podstawowa komórka zawiera jon  $\text{Fe}^{2+}$  w otoczeniu oktaedrycznym dwóch jonów  $\text{Cl}^-$  i cztery molekuly wody. A zatem w pojedynczej komórce prymitywnej istnieją dwa wyróżnione kierunki gradientu pola elektrycznego.

Rozpatrzmy najpierw powstawanie przesunięcia izomerycznego w widmie mössbauerowskim. Jest ono skutkiem różnych promieni jąderek atomowych w stanie podstawowym  $R_{\text{podst}}$  i wzbudzonym  $R_{\text{wzbudz}}$ . Różnica ta wywołana jest oddziaływaniem kulombowskim jądra

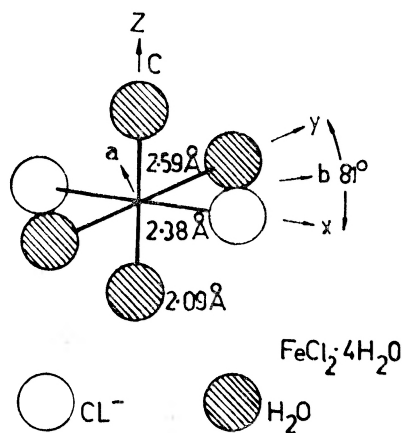
z otaczającą je chmurą elektronową. Ogólna teoria, np. z pracy [3], daje następujący wzór na to przesunięcie:

$$\sigma = \frac{4\pi}{5} ZeR^2 \left( \frac{\delta R}{R} \right) [|\psi_{\text{abs}}(0)|^2 - |\psi_{\text{emit}}(0)|^2] \quad (1)$$

gdzie:  $\delta R = R_{\text{wzbudz}} - R_{\text{podst}}$   
 $R$  — średni promień jądra,  
 $Z$  — liczba atomowa,  
 $e$  — ładunek elektronu

oraz  $e|\psi(0)|^2$  jest gęstością ładunku elektronowego w środku jądra.

Znając wartość przesunięcia izomerycznego i wiedząc, że stan podstawowy jonu żelaza dwuwartościowego jest:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$  można wyznaczyć gęstość ładunku elektronowego elektronów  $4s$  jonu żelaza w polu krystalicznym danej substancji w stosunku do substancji standardowej. Obliczenia metodą Hartree-Focka dają zależność gęstości ładunku



Rys. 2. Schemat struktury krystalicznej  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

elektronowego elektronów  $s$  w funkcji procentowej zawartości w jonie elektronu  $4s$  (np. praca [4]). Naniesienie na wykres tej zależności zmierzonej wartości przesunięcia izomerycznego pozwala ustalić, że w  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  w stanie podstawowym jonu żelaza w sieci krystalicznej znajduje się ok. 5 procent ładunku elektronowego elektronów  $4s$ . Świadczy to o silnie jonowym charakterze wiązania chemicznego tego związku.

Oddziaływanie kulombowskie chmury elektronowej, wytwarzającej gradient pola elektrycznego w obszarze jądra żelaza, z momentem kwadrupolowym jądra jest odpowiedzialne za rozszczepienie kwadrupolowe. Dla niezerowego gradientu pola elektrycznego i nieznikającego momentu kwadrupolowego jądra (spin jądra  $I$  większy niż  $1/2$ ) wartości własne hamiltonianu oddziaływania  $Q \cdot \text{grad}E$  są niezerowe. Opisuje je ogólny wzór (patrz praca [3]):

$$E_Q = \frac{eqQ}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] (1 + \eta^2/3)^{1/2} \quad (2)$$

gdzie:  $eq$  — maksymalna wartość gradientu pola elektrycznego,

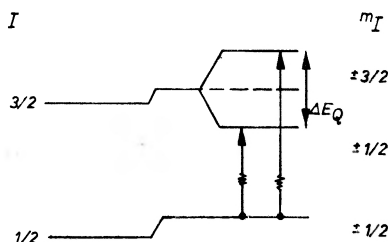
$Q$  — kwadrupolowy moment elektryczny jądra,

$I$  — liczba kwantowa spinu jądrowego,

$m_I$  — magnetyczna liczba kwantowa, która przyjmuje wartości:  $I, I-1, \dots, -I+1, -I$ ,

$\eta$  — parametr niesferyczności jądra.

Rys. 3 ilustruje powstawanie widma mössbauerowskiego w przypadku wystąpienia rozszczepienia kwadrupolowego i przesunięcia izomerycznego. Pomiar wartości rozszczepienia kwadrupolowego pozwala wyznaczyć iloczyn momentu kwadrupolowego jądra i gradientu pola elektrycznego ładunku elektronowego w okolicy tego jądra. Dla chlorku żelazawego czterouwodnionego obserwujemy dużą wartość rozszczepienia kwadrupolowego 3 mm/s



Rys. 3. Powstawanie widma mössbauerowskiego z rozszczepieniem kwadrupolowym

(czyli  $14,4 \times 10^{-8}$  eV). Jest to charakterystyczne dla wysokospinowych związków żelaza dwuwartościowego. Powłoka 3d jonu żelaza w takim związku ma 5 elektronów o spinach skierowanych w górę oraz, zgodnie z regułą Hunda i zakazem Pauliego, 1 elektron o spinie skierowanym w dół. Tak duża wartość rozszczepienia kwadrupolowego zmierzona dla badanego związku świadczy o tym, że główny wkład do gradientu pola elektrycznego w obszarze jądra żelaza pochodzi od szóstego, niesparowanego elektronu powłoki 3d.

#### Literatura

- [1] R. W. Grant, H. Wiedersich, A. H. Muir Jr, U. Gonser, W. N. Delgass, *J. Chem. Phys.* **45**, 1015 (1966),
- [2] T. C. Gibb, N. N. Greenwood, *Mössbauer Spectroscopy*, Chappman-Hill, London 1971, str. 123.
- [3] G. K. Wertheim, *Mössbauer Effect*, Acad. Press, New York 1965, str. 49.
- [4] L. R. Walker, G. K. Wertheim, V. Jaccarino, *Phys. Rev. Letters* **6**, 98 (1961)

## II Zimowa Szkoła Biofizyki w Górzyncu

W dniach od 5. 2. do 14. 2. 1975 odbyła się II Międzynarodowa Szkoła Biofizyki RWPg w Górzyncu k. Szklarskiej Poręby. Została ona zorganizowana przez Zakład Fizyki i Biofizyki Instytutu Biologii i Biofizyki Akademii Rolniczej we Wrocławiu i Instytut Biochemii i Biofizyki PAN w Warszawie. Dyrektorem tegorocznej Szkoły był dr Bogdan Tomicki. Przedstawione wykłady można podzielić na trzy rodzaje. Pierwszy — to wykłady ogólne o charakterze przeglądowym lub wprowadzające nowe idee i techniki. Drugi — to wykłady teoretyczne dotyczące fizyko-matematycznego opisu procesów transportu w ogóle, a w szczególności opisu opartego na formalizmie termodynamiki procesów nierównowagowych. Wykłady trzeciego rodzaju były poświęcone zarówno teoretycznym, jak i doświadczalnym problemom transportu substancji przez błony czerwonych ciałek krwi.

Należy podkreślić, że wykłady były znakomicie przygotowane zarówno pod względem naukowym, jak i dydaktycznym. Z tego względu, jak mam prawo sądzić, główny cel szkoły został osiągnięty. A celem tym było przedstawienie fizycznych metod doświadczalnych i teoretycznych w badaniach takiego procesu fizycznego zachodzącego w organizmach żywych, jakim jest proces przenikania substancji przez błony biologiczne. Jak sądzę, korzyści odnieśli nie tylko fizycy zajmujący się problematyką biofizyczną, lecz również przedstawiciele innych dyscyplin, a więc biologowie, chemicy, biochemicy, medycy i inżynierowie. Wszyscy uczestnicy mogli nie tylko zorientować się w możliwościach, jakie daje fizyka w badaniach rozważanych procesów biofizycznych, lecz ponadto mogli zapoznać się z aktualnym stanem wiedzy i badań w zakresie tego ogromnie ważnego problemu biofizycznego, jakim jest transport substancji przez błony żywe i sztuczne.

Pozytywne wyniki I i II Szkoły Biofizycznej zachęciły nas do zorganizowania III Zimowej Szkoły Biofizycznej RWPg w lutym 1976 r. Wykłady będą dotyczyły problemów ogólnych, fizyko-matematycznych metod opisu procesów transportu i (w odróżnieniu od ostatniej szkoły) problemów teoretycznych i doświadczalnych odnoszących się do transportu substancji przez błony modelowe. Wszystkich zainteresowanych przyszłą szkołą prosimy o skontaktowanie się z dyrektorem III Szkoły Zimowej, dr. Mieczysławem Kilianem, Inst. Biologii i Biofizyki AR we Wrocławiu, Norwida 25, 50-375 Wrocław.

*Stanisław Przestalski*

## Ogólnopolska konferencja „Fizyka Magnetyków” w Poznaniu

W Poznaniu, w dniach od 5 do 7 maja br. odbyła się ogólnopolska konferencja pod nazwą „Fizyka Magnetyków”. Uczestniczyło w niej ponad 200 osób z wszystkich polskich ośrodków zajmujących się badaniami w dziedzinie magnetyzmu. Obrady toczyły się na posiedzeniach plenarnych oraz w czterech równoczesnych sekcjach specjalistycznych.

Na posiedzeniach plenarnych 13 specjalistów wygłosiło referaty przeglądowe z wybranych, żywo rozwijających się dziedzin magnetyzmu. Obejmowały one następujące zagadnienia: Struktury magnetyczne (prof. dr A. Oleś), Nowe materiały magnetyczne (prof. dr R. Wadas), Własności magnetyczne związków lekkich ziem rzadkich o nieparzystej liczbie elektronów

(doc. dr L. Kowalewski), Bezpostaciowe magnetyki (dr A. R. Ferchmin), Zagadnienia teorii skalowania (doc. dr B. Fechner), Punkt trójkrytyczny (prof. dr H. Cofta), Metody teoretyczne w badaniach krytycznego rozpraszania (prof. dr J. Kociński), Nieliniowe zjawiska magneto-optyczne w ciałach stałych (prof. dr S. Kielich), Fale spinowe w metalach ferromagnetycznych (prof. dr J. Morkowski), Impulsowe badania rezonansu magnetycznego (prof. dr J. Stankowski), Rozwój teorii struktur domenowych w ostatnich latach (prof. dr W. Ziętek), Magnetyzm cienkich warstw (doc. dr L. Wojteczak), Piezomagnetyzm materiałów magnetostrykcyjnych (doc. dr Z. Kaczkowski). Pełne teksty tych referatów zostały wydane drukiem i dostarczone uczestnikom konferencji.

Wyniki własnych badań zaprezentowali uczestnicy w 129 komunikatach pogrupowanych w 20 sekcjach specjalistycznych. Ich tematyka koncentrowała się wokół zagadnień intensywnie badanych w literaturze światowej i obejmowała następujące kierunki: fizyczne własności ferrytów i granatów, magnetyczne własności uranowców i lantanowców, magnetyczne przemiany fazowe i zjawiska krytyczne, magnetyzm cienkich warstw, fale spinowe, rezonans magnetyczny, magnetoptyka, neutronografia i spektroskopia móssbauerowska, domeny magnetyczne, procesy magnesowania, zjawiska transportu.

Konferencję zorganizowali pracujący w dziedzinie magnetyzmu fizycy z Instytutu Fizyki Molekularnej (do niedawna Oddział Poznański Instytutu Fizyki) Polskiej Akademii Nauk oraz z Instytutu Fizyki Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.

Liczny udział polskich fizyków, a wśród nich wielu młodych pracowników naukowych po raz pierwszy publikujących wyniki własnych badań, dobry poziom przedstawionych prac, jak również stale wzrastający potencjał naukowy zaangażowany w badaniach nad magnetyzmem sugerują potrzebę regularnego organizowania tego typu konferencji w przyszłości.

*Janusz Morkowski*  
*Bogdan Fechner*

G. K. Woodgate: *Struktura atomu*, tłumaczyła z języka angielskiego Maria Kraińska-Miszczak, PWN, Warszawa 1974, str. 266, cena zł 42.—

Podręcznik *Struktura atomu* jest przeznaczony dla studentów wyższych lat studiów uniwersyteckich, przy czym zawarty w nim materiał wyraźnie przekracza wymagane na egzaminach minimum. Książka zawiera m. in. rozdziały omawiające promieniowanie, strukturę subtelną i nadsubtelną, sprzężenia momentów pędu, oddziaływanie z polami zewnętrznymi. Przy każdym rozdziale podanych jest ok. 5-10 zadań. Wobec tego szerokiego i szczegółowego ujęcia *Struktura atomu* wyróżnia się przede wszystkim zwięzłością (ok. 250 stron). Zostało to osiągnięte głównie kosztem podstaw teoretycznych, potraktowanych dość pobieżnie. Stosunek autora do bardziej zaawansowanych działów mechaniki kwantowej jest wybitnie instrumentalny: pominięte zostało całkowicie np. równanie Diraca, przedyskutowane zostały natomiast wnioski z niego wynikające (relatywistyczne poprawki do hamiltonianu), podobnie omówiono też własności operatorów tensorowych.

*Struktura atomu* jest podręcznikiem na poziomie „elementarnym” (w oryginale tytuł *Elementary Atomic Structure*), co — będąc istotną zaletą — pociąga jednak za sobą pewne kłopoty. Luźne wzmianki o problemach pominiętych w książce i odwołania do innych źródeł prowadzą gdzieś do niejasności i luk. Autor pisze np. (str. 53): „Możemy tak wycechować  $A$ , aby  $\Delta \cdot A = 0$ ” nie wyjaśniając ani słowem, na czym owo cechowanie polega. Tekst nie jest wolny od nieścisłości. Luźny styl książki miejscami staje się irytująco nieprecyzyjny (coś może znaczyć np. takie zdanie (str. 36): „Potrzebę modelu, jako obrazowego przedstawienia, zaspokajają w mechanice falowej wykresy wyników matematycznych”?). Wątpliwości może też budzić stałe posługiwanie się modelem wektorowym momentu pędu, i to nie tylko w rozdziałach początkowych, ale i przy analizie rozszczepienia subtelnego czy zjawiska Zeemana. Wady te (które ambitniejszy czytelnik może wyeliminować, konsultując się z dobrym podręcznikiem mechaniki kwantowej) nie przesłaniają kapitalnej zalety książki Woodgate’a — starannego powiązania teoretycznej dyskusji widm atomowych, rozszczepień i multipletów z konkretnymi danymi doświadczalnymi. Na każdym etapie — od prostej struktury atomu wodoru do przesunięcia Lamba — przeprowadzona jest analiza rzędów wielkości, co wprowadza porządek w chaosie linii widmowych i czyni łatwiejszym zrozumienie mechanizmu sprzężeń momentów pędu. Z tych względów „*Struktura atomu*” może stać się nieocenioną pomocą dla studentów fizyki, zwłaszcza tych o zainteresowaniach doświadczalnych.

Tłumaczenie Marii Kraińskiej-Miszczak jest poprawne, choć nie wolne od błędów terminologicznych („kadłub atomu” zamiast „rdzeń”, „unipol elektryczny”, „miuon”, a nawet „prawo Kulomba”).

Jerzy Bronisław Brojan





## 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

Jerzy Gierula (1917—1975) (J. A. Janik) . . . . .	565
J. Piotrowski, T. Persak, W. Galus — Zastosowanie materiałów $A^{II} B^{VI}$ do konstrukcji detektorów promieniowania laserowego . . . . .	569
M. Suffczyński — Rozszczepienie wymienne w ekscytonach . . . . .	579
A. Zaręba — Półprzewodniki niekryształiczne . . . . .	597
W. Żdanowicz — Związki półprzewodnikowe $A^{II} B^V$ — własności i zastosowania	613
<b>ZAGADNIENIA DYDAKTYKI W SZKOŁACH WYŻSZYCH]</b>	
A. Kopystyńska — III Pracownia . . . . .	637
J. Tatarkiewicz — Spektroskopia mössbauerowska chlorku żelazawego $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ . . . . .	641
<b>ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI</b>	
S. Przestalski — II Zimowa Szkoła Biofizyki w Górzyniu k. Szklarskiej Poręby	645
J. Morkowski, B. Fechner — Ogólnopolska konferencja „Fizyka Magnetyków” w Poznaniu . . . . .	645
<b>RECENZJE</b>	
G. K. Woodgate — Struktura atomu (J. B. Brojan) . . . . .	647

## CONTENTS

Jerzy Gierula (1917—1975) (J. A. Janik) . . . . .	565
J. Piotrowski, T. Persak, W. Galus — Application of $A^{II} B^{VI}$ Compounds for Laser Radiation Detectors . . . . .	569
M. Suffczyński — Exchange Splitting in Excitons . . . . .	579
A. Zaręba — Non-Crystalline Semiconductors . . . . .	597
W. Żdanowicz — Semiconducting Compounds $A^{II} B^V$ Group — Properties and Applications . . . . .	613
<b>PROBLEMS OF TEACHING PHYSICS IN ACADEMIC SCHOOLS</b>	
A. Kopystyńska — The III Laboratory . . . . .	637
J. Tatarkiewicz — The Mössbauer Spectroscopy of the Hydrated Ferrous Chloride . . . . .	641
<b>MEETINGS AND CONFERENCES</b>	
<b>REVIEWS</b>	