

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

Milena Závětová

Absorpční hrana polovodičů

Pokroky matematiky, fyziky a astronomie, Vol. 8 (1963), No. 3, 131--144

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/139488>

Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1963

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

ABSORPČNÍ HRANA POLOVODIČŮ

MILENA ZÁVĚTOVÁ, Praha

1. ÚVOD

Optické konstanty polovodičů v infračervené oblasti spektra dávají informace o šíři pásu zakázaných energií, o poloze hladin příměsí, typu optických přechodů, velikosti efektivní hmoty aj. a tím přispívají k určení elektronové struktury studovaného polovodiče.

Pro polovodiče je charakteristická vysoká reflexe a právě tak jako u kovů silná absorpce ve viditelné části spektra. V infračervené oblasti spektra leží absorpční hrana, která odpovídá přechodu elektronu, excitovaného fotonem, z valenčního do vodivostního pásu. Hlavní náplní tohoto referátu je jemná struktura absorpční hrany; dále uvádíme ještě některé měřicí metody a experimentální výsledky.

K přesnému určení energie odpovídající přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu z průběhu absorpční hrany, který je v některých případech velmi pozvolný, je třeba teorie, např. takové, jaké používají MACFARLANE a spolupracovníci ve svých pracích. Takto teoreticky jsou zatím zpracovány jen výsledky optických měření na germaniu a křemíku. Výsledky na ostatních materiálech nutno chápat pouze jako informativní, a to také proto, že zatím neexistuje ani jednotná konvence v určování přibližné polohy absorpční hrany. Někteří autoři udávají jako absorpční hranu energii, kdy má koeficient absorpce určitou hodnotu (např. 100 cm^{-1} nebo poloviční hodnotu z maximální, popř. hodnotu, kdy absorpce vymizí) nebo kdy má křivka absorpční koeficient vs energie největší sklon. Pro ilustraci uvádíme hodnotu absorpční hrany některých polovodičů: Si 1,1 eV; Ge 0,81 eV; Se (hexagon.) 1,74 eV; Te 0,35 eV; PbS 0,39 eV; ZnO 3,5 eV; ZnS 3,58 eV; CdS 2,4 eV; GaSb 0,70 eV; InSb 0,18 eV.

2. ABSORPCE FOTONU V PEVNÝCH LÁTKÁCH

2.1. Optické konstanty

Svazek světla je elektromagnetická vlna šířící se daným prostředím. Uvažujeme nejjednodušší případ, a to rovinnou vlnu, kterou můžeme popsat výrazem

$$(1) \quad E(t, x) = E_0 \exp \left[i \omega \left(t - \frac{nx}{c} + i \frac{kx}{c} \right) \right] = E_0 \exp \left[i \omega \left\{ t - \frac{x}{c} (n - i k) \right\} \right],$$

kde

$$(2) \quad n - i k = N;$$

komplexní index lomu N definujeme ze vztahu $v = c/N$ (v je rychlost šíření vlny, c je rychlost světla ve vakuu); n je index lomu a k je koeficient absorpce.

Zajímá nás, jak tyto optické konstanty charakterizující šíření vlny v daném materiálu souvisí s materiálovými konstantami ϵ , μ , σ vystupujícími v Maxwellových rovnicích. ϵ je dielektrická konstanta, σ elektrická vodivost a μ je permeabilita, která se pro většinu látek rovná prakticky jedné. Dielektrická konstanta popisuje bezztrátové procesy, zatímco elektrická vodivost vystupuje při popisu procesů ztrátových.

Přepíšeme-li rovnici (2) na tvar

$$(3) \quad E(t, x) = E_0 \exp \left[i \omega \left(t - \frac{nx}{c} \right) \right] \exp \left[- \omega \frac{kx}{c} \right],$$

představuje první část výrazu vlnu pohybující se rychlostí c/n ve směru osy x , kdežto druhá exponenciela charakterizuje ubývání amplitudy této vlny.

Když dosadíme výraz pro rovinnou vlnu (1) do Maxwellových rovnic, dostaneme vztahy mezi optickými a materiálovými konstantami:

$$(4) \quad \begin{aligned} n^2 - k^2 &= \epsilon \\ 2nk &= \sigma/\omega\epsilon_0. \end{aligned}$$

2.2. Absorpce záření v pevných látkách

Dopadá-li kvantum záření na pevnou látku, může být při průchodu buď pohlceno, nebo projít látkou. Absorpce záření je kvantový jev a pravděpodobnost absorpce dopadajícího záření je dána pravděpodobností přechodu kvantového systému z původního stavu popsaného vlnovou funkcí ψ_i a energií E_i do excitovaného stavu charakterizovaného vlnovou funkcí ψ_f a energií E_f . Odpověď na otázku, dojde-li k absorpci nebo jinými slovy k přechodu ze stavu i do stavu f , nám dávají výběrová pravidla.

Základní podmínka, aby se přechod mohl uskutečnit, je platnost zákona o zachování energie

$$(5) \quad h\nu = E_f - E_i;$$

zde $h\nu$ je energie dopadajícího fotonu a podmínka (5) neznámá nic jiného než to, že energie fotonu musí být dostatečná, aby mohla excitovat elektron do stavu f . I když je podmínka (5) splněna, nemusí k přechodu dojít. Použijeme-li časového poruchového počtu (předpokládáme, že pevná látka je dokonalá a dopadající záření uvažujeme jako časově proměnnou poruchu) a dipólové aproximace (moment dopadajícího fotonu h/λ je velmi malý, takže jej můžeme zanedbat), je pravděpodobnost přechodu úměrná výrazu

$$(6) \quad \left| \int \psi_f^* \mathbf{p} \psi_i dv \right|^2,$$

kde \mathbf{p} je operátor hybnosti a v je objem.

Jde-li o pevné látky, je stav elektronu popsán Blochovou funkcí

$$(7) \quad \psi(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u(\mathbf{r});$$

zde \mathbf{k} je vlnový vektor ($|\mathbf{k}| = 2\pi/\lambda$) a $u(\mathbf{r})$ je periodická funkce s periodou mříže. Blochova funkce tedy představuje rovinnou vlnu modulovanou periodickou funkcí.

Dosadíme-li Blochovu funkci do výrazu pro pravděpodobnost přechodu, dostaneme

$$(8) \quad \int e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i)\mathbf{r}} u_f^* \mathbf{p} u_i d\mathbf{v}.$$

Jestliže se tento maticový element rovná nule, není přechod ze stavu i do stavu f pravděpodobný. V dipólové aproximaci je maticový element (8) nenulový jen tehdy, platí-li

$$(9) \quad \mathbf{k}_i = \mathbf{k}_f,$$

tedy jen v případě vertikálního přechodu, přičemž se zachovává vlnový vektor. Tyto přechody nazýváme přímé.

Platí-li tedy (9), dostáváme z výrazu (8)

$$(10) \quad \int u_f^* \mathbf{p} u_i d\mathbf{v}.$$

Ze známých symetrií funkcí u_f a u_i lze zjistit, kdy se tento maticový element rovná nule, a tím získat další výběrová pravidla.

Pravděpodobnost přechodu je kromě čtverce maticového elementu úměrná ještě hustotě stavů. Za tvar absorpční křivky odpovídá hlavně hustota stavů, která se mění rychle, kdežto maticový element se v rozsahu zóny mění pomalu. Změny hustoty stavů se určí z pásové struktury. Na absorpční hraně nás nejvíce zajímají zlomy a vrcholy, které lze přiřadit hustotě stavů podle van Hoveho teorému.

Dosud jsme uvažovali pouze interakci fotonů s elektrony; bereme-li v úvahu ještě kmity mříže, můžeme popsat další druh přechodů – nepřímé přechody. Nepřímých přechodů se kromě fotonů účastní ještě fonony, které přispějí ke splnění podmínky (9).

Zatím jsme použili jednoelektronové aproximace a neuvažovali jsme, že vedle excitovaného elektronu vzniká při optickém přechodu díra ve valenčním pásu. Může nastat případ, že takto vzniklá díra zůstává stále vázána se svým elektronem a spolu s ním se pohybuje krystalem. Tento útvar nazýváme exciton a jeho přítomnost v pevné látce se charakteristicky projeví na absorpční křivce. Na exciton se můžeme dívat jako na částici a jeho energii můžeme popsat výrazem

$$(11) \quad W_{ex} = \frac{\hbar^2}{2m_r} K^2 - W_{ex}^n,$$

kde m_r je redukovaná hmota, K je vlnový vektor spojený s těžištěm. První část výrazu (11) odpovídá pohybu těžiště, kdežto druhý výraz je vazebná energie excitonu v n -tém stavu. Pravděpodobnost vytvoření excitonu je tím větší, čím více se studovaná látka blíží dielektriku (u kovů není takový mechanismus absorpce pravděpodobný).

Exciton vytváří systém energetických hladin, které leží uvnitř pásu zakázaných energií. O změnách průběhu absorpční hrany v případě přítomnosti excitonu promluvíme v odstavci, který je věnován rozboru jemné struktury hrany.

2.3. Druhy absorpce v polovodičích

Absorpci v polovodičích lze rozdělit na čtyři typy:

1. absorpce vyvolaná přechodem elektronů mezi pásy,
2. absorpce volnými nositeli,
3. absorpce elektrony vázanými na hladinách nečistot,
4. absorpce mřížce.

1. Přechod elektronu z valenčního do vodivostního pásu nastane tehdy, je-li energie dopadajících fotonů vyšší než energie odpovídající šířce pásu zakázaných energií ΔE , tj. vzdálenosti mezi vrcholem valenčního a dnem vodivostního pásu. V oblasti menších energií (u polovodičů je to infračervená oblast spektra), kdy foton není schopen excitovat valenční elektron, je absorpce malá. Když se energie fotonu přiblíží co do velikosti energii ΔE , absorpce prudce stoupne. Tento typický průběh absorpce s energií nazýváme absorpční hranou.

2. V oblasti, kde je energie fotonu malá a nemůže vyvolat přechod valenčního elektronu do vodivostního pásu, uplatní se absorpce volnými nositeli jako výsledek přechodů mezi stavy uvnitř jednoho pásu nebo také mezi stavy překrytých různých pásů.

3. Další druh absorpce v oblasti za infračervenou hranou je absorpce na příměsích a poruchách mřížky. Struktura těchto spekter bývá podobná struktuře spekter volných atomů nebo molekul; lze z nich určovat energetické hladiny defektů a příměsí.

4. Absorpce mřížce je vyvolána interakcí mezi dopadajícím zářením a kmity mřížky. Je výrazná v tom případě, když vazba v mřížce má alespoň částečně iontový charakter. Tato absorpce je známa jako „Reststrahlenbanden“. Slabá absorpce může nastat též na mřížce nepolárních krystalů (jako např. Ge, Si) tím, že následkem deformace prostorového náboje okolo atomů způsobené kmity mřížky vznikají dipóly.

V dalším se budeme zabývat pouze absorpcí spojenou s přechody mezi pásy.

2.4. Struktura absorpční hrany

Můžeme rozlišit dva typy přechodů elektronu z valenčního do vodivostního pásu:

1. přímé, kterých se zúčastňuje pouze foton a valenční elektron; 2. nepřímé, které jsou navíc provázeny ještě absorpcí nebo emisí jednoho, dvou nebo více fononů. Mnohafononové procesy jsou však málo pravděpodobné.

V obou typech přechodů nutno odděleně uvažovat, leží-li maximum valenčního a minimum vodivostního pásu na témže vlnovém vektoru \mathbf{k} (obvykle $\mathbf{k} = 0$; takový pásový model vyhovuje většině materiálů $A^{III}B^V$) nebo neleží-li na témže \mathbf{k} (např. Ge, Si). Z tvaru absorpční křivky lze též poznat, jde-li o přechod dovolený nebo zakázaný.

Struktura absorpční hrany je tedy kombinací přímých a nepřímých, dovolených a zakázaných přechodů. Současně s přechody mezi pásy nutno též uvažovat přítomnost excitonů, které se ve struktuře hrany též pronikavě uplatní.

2.4.1. Přímé přechody -

Přímé přechody se vyskytují v oblasti vyšší absorpce, kde $K \sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$.

a) Nejprve diskutujeme případ, kdy maximum valenčního a minimum vodivostního pásu leží na stejném vlnovém vektoru.

Velikost absorpce vyvolané přímými přechody je dána pravděpodobností přechodu P_k a hustotou stavů ve valenčním a vodivostním pásu. Je tedy

$$(12) \quad \begin{aligned} K &\sim P_k(h\nu - E_0)^{1/2}, & h\nu > E_0, \\ K &= 0, & h\nu \leq E_0. \end{aligned}$$

Zde E_0 je energie odpovídající vzdálenosti mezi vrcholem valenčního a dnem vodivostního pásu pro totožná k (přímý gap.) V případě dovolených přechodů je pravděpodobnost přechodu prakticky nezávislá na k , platí tedy $P_k = \text{konst.}$ Pro zakázané přechody vychází lineární závislost pravděpodobnosti přechodu P_k na $(h\nu - E_0)$.

Máme tedy pro dovolené přímé přechody

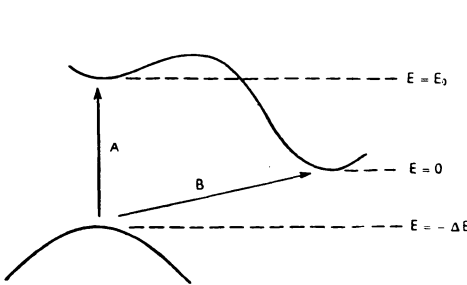
$$(13) \quad K \sim (h\nu - E_0)^{1/2}$$

a pro zakázané přímé přechody

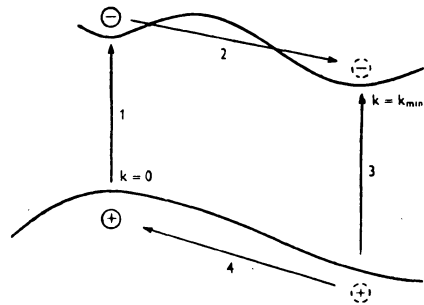
$$(14) \quad K \sim (h\nu - E_0)^{3/2}$$

Z grafu, kde nanášíme K^2 vs $h\nu$ (pro dovolené přímé přechody), resp. $K^{2/3}$ vs $h\nu$ (pro zakázané přímé přechody), extrapolací na $K = 0$ dostaneme hodnotu E_0 .

b) I v případě, kdy minimum vodivostního a maximum valenčního pásu neleží na témže vlnovém vektoru, může dojít k přímým přechodům (viz obr. 1, A), ovšem při vyšší energii fotonu než té, při níž jsou možné jiné přechody mezi valenčním a vodivostním pásem (např. nepřímý přechod B). Tyto možnosti jsou schematicky naznačeny na obr. 1.



Obr. 1. Přímé (A) a nepřímé (B) optické přechody. (Podle SMITHA.)



Obr. 2. Schematické znázornění nepřímých optických přechodů podle BARDEENOVA modelu. (Podle SMITHA.)

Na germaniu studovali tento typ přechodů DASH a NEWMAN a pak MACFARLANE et al., kteří kromě absorpce od přímých přechodů pozorovali ještě excitonovou linii. Přímý přechod v hloubi pásu má obvykle velmi vysokou hodnotu absorpční konstanty, takže je třeba buď použít velmi tenkých vzorků, nebo měřit reflexní spektra.

2.4.2. Nepřímé přechody

Dochází k nim v oblasti nízké absorpce $K \sim 10 - 10^3 \text{ cm}^{-1}$. BARDEEN et al. navrhli model, v němž k nepřímým přechodům dojde prostřednictvím virtuálních stavů. Tyto „dvojitě“ přechody se mohou uskutečnit dvěma způsoby (viz obr. 2). Za prvé může být elektron excitován z vrcholu valenčního pásu ($\mathbf{k} = 0$) do vodivostního pásu beze změny vlnového vektoru (1) a ve valenčním pásu zůstane díra s $\mathbf{k} = 0$. Ve vodivostním pásu je však elektron pro $\mathbf{k} = 0$ na vyšší energii než minimální, takže ihned přechází do stavu s minimální energií (2) se současnou emisí nebo absorpcí fononu.

Za druhé: elektron není excitován z vrcholu valenčního pásu, ale z polohy, která co do vlnového vektoru odpovídá minimu vodivostního pásu. Po tomto přechodu (3) setrvá elektron v minimu vodivostního pásu, ale díra, kterou zanechal ve valenčním pásu, přejde (4) do vrcholu valenčního pásu, kde má minimální energii. Tento přechod díry je opět provázen emisí nebo absorpcí fononu.

Zákon o zachování energie platí v obou těchto případech jen tehdy, uvažujeme-li přechod jako celek. Pro dílčí přechody do virtuálních stavů se energie nezachovává. Aby platil zákon o zachování impulsu i v případě těchto nevertikálních přechodů, nutno uvažovat, že nepřímého přechodu se zúčastní ještě fonon¹⁾.

Minimální frekvence ν_{min} , při níž dojde k nepřímému přechodu doprovázenému absorpcí fononu s energií $E_p = k\Theta$ (Θ je Debyeova teplota fononu, k Boltzmannova konstanta) je

$$(15) \quad h\nu_{min} = E_g - E_p$$

(zde E_g je velikost nepřímého gapu, viz obr. 1) a při přechodu, kdy dochází k emisí fononu, dostáváme

$$(16) \quad h\nu_{min} = E_g + E_p.$$

Vztah (15) definuje hranu vlastní absorpce.

Zákon o zachování impulsu platí ve tvaru

$$(17) \quad \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \mathbf{s} \pm \mathbf{q};$$

zde \mathbf{k}_i a \mathbf{k}_f jsou vlnové vektory valenčního elektronu v počátečním a konečném

¹⁾ DEXTER vypracoval obecnou teorii absorpční hrany v izolátorech a polovodičích, kde uvažuje i vliv poruch mříže.

stavu, \mathbf{s} je vlnový vektor dopadajícího záření a \mathbf{q} je vlnový vektor fononu. Protože vlnový vektor \mathbf{s} je velmi malý, lze psát

$$(18) \quad \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i = \pm \mathbf{q}.$$

Velikost absorpce v případě dovolených nepřímých přechodů je

$$(19) \quad K \sim (h\nu - E_g \pm k\Theta)^2.$$

a pro zakázané nepřímé přechody platí

$$(20) \quad K \sim (h\nu - E_g \pm k\Theta)^3.$$

Ve vztazích (19) a (20) nejsou odděleny příspěvky od nepřímého přechodu spojeného s emisí fononu a od přechodu spojeného s jeho absorpcí.

V práci MACFARLANE et al. jsou tyto příspěvky již odděleny. Z výrazů (15) a (16) je vidět, že oba příspěvky mají různou dlouhovlnnou mez. Píšeme-li

$$(21) \quad K = K_a + K_e,$$

kde K_a (K_e) je příspěvek od přechodu spojeného s absorpcí (emisí) fononu, platí

$$(22) \quad K_e = 0 \quad \text{pro} \quad h\nu < E_g + E_p,$$

$$(23) \quad K_a = 0 \quad \text{pro} \quad h\nu < E_g - E_p.$$

V případě absorpce fononu je koeficient absorpce úměrný počtu dvojic stavů $N(\nu) d\nu$ (v intervalu $\nu, \nu + d\nu$), mezi nimiž může dojít k přechodu

$$(24) \quad N(\nu) d\nu \sim (h\nu - E_g + k\Theta)^2,$$

a počtu fononů s energií E_p

$$(25) \quad N_p = 1/\exp\left(\frac{E_p}{kT} - 1\right) = 1/\exp\left(\frac{\Theta_p}{T} - 1\right).$$

Tedy

$$(26) \quad K_a \sim \frac{(h\nu - E_g + k\Theta_p)^2}{\exp(\Theta_p/T) - 1} \quad \text{pro} \quad h\nu > E_g - k\Theta_p,$$

$$K_a = 0 \quad \text{pro} \quad h\nu \leq E_g - k\Theta_p.$$

Pomocí vzorce udávajícího poměr emise a absorpce fononu

$$(27) \quad (N_p + 1)/N_p = \exp(\Theta_p/T)$$

dostaneme pro případ emise fononu

$$(28) \quad K_e \sim \frac{(h\nu - E_g - k\Theta_p)^2}{1 - \exp(\Theta_p/T)} \quad \text{pro} \quad h\nu > E_g + k\Theta_p,$$

$$K_e = 0 \quad \text{pro} \quad h\nu \leq E_g + k\Theta_p.$$

Dosadíme-li tedy (28) a (30) do (23), dostáváme

$$(29) \quad K \sim \frac{(hv - E_g - k\Theta_p)^2}{1 - \exp(\Theta_p/T)} + \frac{(hv - E_g + k\Theta_p)^2}{\exp(\Theta_p/T) - 1} \quad \text{pro } hv > E_g + k\Theta_p,$$

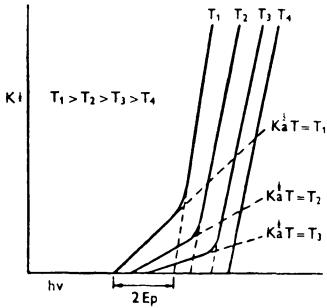
$$K \sim \frac{(hv - E_g + k\Theta_p)^2}{-1 + \exp(\Theta_p/T)} \quad \text{pro } E_g - k\Theta_p < hv \leq E_g + k\Theta_p,$$

$$K = 0 \quad \text{pro } hv \leq E_g - k\Theta_p.$$

Tyto výrazy platí pro případ, že se nepřímých přechodů účastní jen jeden druh fononů.

Je-li fononů více, platí

$$(30) \quad K = \sum_i (K_{ai} + K_{ei}).$$



Obr. 3. Teplotní závislost absorpční hrany. (Podle SMITHA.)

Z experimentálně zjištěných hodnot vypočteme K a nanese $K^{1/2}$ vs hv . V případě jednoho fononu se křivka rozpadne na dvě přímkové části, z nichž jedna protíná osu energií v bodě $hv = E_g - k\Theta_p$ a má sklon $\sim [\exp(\Theta_p/T) - 1]^{-1/2}$, druhá část (vyšší hodnoty K) má sklon $\sim [1 - \exp(-\Theta_p/T)]^{-1/2}$ a po extrapolaci protíná osu energií v bodě $hv = E_g + k\Theta_p$. V případě n fononů se křivka rozpadne na $2n$ přímkových částí. Pro nízké teploty, kdy $(\Theta_p/T) \gg 1$, klesá sklon první přímkové části k nule

(tedy pro $T \rightarrow 0$ jde K_a k nule; absorpce fononů při nízkých teplotách, kdy je jen málo fononů excitováno, je málo pravděpodobná). Směrnice druhé, strmější přímkové části $K_e^{1/2}$ mírně klesá s klesající teplotou k nenulové mezní hodnotě. Při velmi nízkých teplotách se tedy uplatní jen nepřímé přechody spojené s emisí fononu. Je-li křivka $K^{1/2}$ vs hv pro heliové teploty složena z n přímkových částí, znamená to emisi n fononů. Pro danou teplotu je tedy vzdálenost průsečíků obou přímkových částí absorpční křivky s osou energií rovna $2k\Theta_p$, a energie E_g pro tuto teplotu leží v polovině mezi průsečíky.

2.4.3. Excitony

Průběhy absorpčních křivek, o nichž se pojednávalo v předchozích dvou odstavcích, platí jen v tom případě, že se při absorpci záření v polovodiči nevytvoří excitony. Přítomnost excitonů vede ke změně struktury absorpční hrany.

Pozorované změny jsou dvojího druhu:

a) U přímých přechodů lze pozorovat excitonové linie. Tyto ostré hodnoty energie excitonu souvisí s tím, že kvaziimpuls excitonu je malý (rovný impulsu fotonu), tedy prakticky nulový. V případě přímých dovolených přechodů můžeme u dlouhovlnné části absorpční hrany pozorovat absorpční čáry

$$(31) \quad hv = E_0 - \frac{R}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots,$$

jejichž intenzita klesá s n^{-3} . U zakázaných přímých přechodů je též

$$(32) \quad h\nu = E_0 - \frac{R}{n^2}, \quad \text{ale } n = 2, 3, 4, \dots$$

a intenzita klesá jako $(n^2 - 1)/n^5$.

b) U vyšších energií nasazuje spojitě absorpční spektrum, jehož závislost na energii je jiná než v případě, kdy se nevytvoří exciton. Podle ELLIOTTOVY teorie zásadní rozdíl záleží v tom, že při vytvoření páru musí být elektron a díra na stejném místě v krystalu. Proto nutno součin hustoty stavů a pravděpodobnosti přechodu násobit ještě pravděpodobnostmi, že elektron a díra jsou na stejném místě krystalu. Vzorce pro spojitou absorpci, uvedené v odstavcích 2.4.1 a 2.42, mají v případě přítomnosti excitonů poněkud pozměněný tvar.

3. MĚŘICÍ METODY A NĚKTERÉ EXPERIMENTÁLNÍ VÝSLEDKY

3.1 Experimentální uspořádání

V oblasti nízké absorpce určujeme absorpční konstantu z měření propustnosti. Uvažujeme-li mnohonásobné odrazy ve vzorku, ale nebereme-li v úvahu interferenční jevy, dostáváme pro propustnost

$$(33) \quad T = \frac{J_r}{J_0} = \frac{(1 - R)^2 \exp(-Kd)}{1 - R^2 \exp(-2Kd)},$$

zde d je tloušťka vzorku, K je absorpční konstanta z absorpčního zákona ($J = J_0 e^{-Kd}$), pro niž platí $K = (4\pi k)/\lambda$ (malé k je zavedeno vztahem (2)); R je koeficient odrazu, pro nějž v případě kolmého dopadu a nenulové absorpce dostáváme z Fresnelových vzorců

$$(34) \quad R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2}.$$

Známe-li R , T , d , lze ze vztahu (33) určit K . Je výhodné měřit na vzorcích dvou nebo tří tlouštěk, pak k výpočtu absorpční konstanty nepotřebujeme experimentálně určovat odrazivost materiálu. Index lomu se v oblasti malé absorpce měří metodou minimální deviace. Základním předpokladem je, aby byl k dispozici dostatečně velký monokrystal zkoumané látky, z něhož se vybrousí hranolek. Lámaný úhel hranolku vychází malý, protože polovodiče mají velký index lomu.

V oblasti silné absorpce získáváme potřebné informace pouze z měření odrazivosti, kterou měříme: 1. buď při kolmém dopadu a v širokém oboru energií a pak počítáme reálnou i imaginární část dielektrické konstanty z Kramersových-Kronigových disperzních relací, 2. nebo měříme při dvou různých úhlech dopadu nebo při dvou polarizacích.

V další části se budeme zabývat experimentálním zařízením vhodným k měření propustnosti v okolí absorpční hrany. Takové zařízení se skládá ze zdroje, monochromátoru, držáku vzorku, případně kryostatů a detektoru, který měří intenzitu záření prošlého vzorkem a dopadajícího na vzorek.

3.1.1. Zdroje záření

Nejvhodnější jsou ty zdroje, jež vyzařují spojité spektrum. Zdálo by se, že nejlépe je užití záření černého tělesa, protože při dané teplotě žádný zdroj nedává větší světelný tok v žádném spektrálním oboru. Protože však příliš nezáleží na teplotě zdroje, je možno užit v různých spektrálních oborech různých zdrojů záření. V infračervené oblasti jsou nejpoužívanější zdroje Nernstův hořák a globar. Nernstův hořák je tyčka z oxidu zirkonu s platinovými elektrodami napájená střídavým proudem (v případě stejnosměrného proudu dochází k elektrolýze). Hořáku se užívá bez baňky na vzduchu. Jeho rozměry bývají takové, aby ozářil celou vstupní štěrbinu monochromátoru. Protože má poměrně velký teplotní koeficient odporu, je nutno používat ho ve spojení s variátorem nebo transformátorem se stabilizovaným napětím. K zvýšení stability je vhodné použít vodou chlazeného pláště. Globar neboli silit je karbid křemíku, pracuje na vzduchu a bývá obklopen pláštěm chlazeným vodou.

3.1.2. Monochromátor

Monochromátor je optický přístroj, jehož hlavní součástí je disperzní zařízení a vstupní a výstupní štěrbinu plynule vybírající ze spektra zdroje téměř monochromatické svazky. V infračervené oblasti spektra se používá zrcadlových monochromátorů hranolových nebo mřížkových. Mřížkové monochromátory mají větší disperzi než hranolové a s výhodou se jich používá např. ke studiu jemné struktury absorpční hrany. Disperze hranolových monochromátorů se zvětšuje dvojnásobným průchodem svazku záření hranolem. Monochromátory jsou buď jednopaprskové nebo dvoupaprskové; výhodou dvoupaprskových je, že při jednom nastavení vlnové délky měří současně světlo dopadlé na vzorek a prošlé vzorkem. Automatické dvoupaprskové přístroje registrují přímo T vs $h\nu$ (např. monochromátory UR-10 Zeiss, IKS-14 a Unicam SP-100).

Materiál na hranoly nutno vybírat podle dvou hledisek: musí mít vhodnou disperzi i propustnost (záření musí projít tloušťkou několika centimetrů). V infračervené oblasti spektra jsou propustné izolátory, kde vlastní kmity mříže spojené s absorpcí vyvolává až záření dlouhých vlnových délek. Pro informaci uvádíme materiály na hranoly nejběžněji používané v infračervené oblasti spolu s nevhodnějšími oblastmi jejich použití: sklo (do 2,5 μ), křemen (do 3,5 μ), LiF (2–6 μ), CaF₂ (3–7 μ), NaCl (5–15 μ), KCl (10–20 μ), KBr (15–25 μ), CsBr (15–38 μ), CsJ (25–50 μ), KRS–5 (27–40 μ).

3.1.3. Příprava vzorku a jeho upevnění

Transmise se obvykle měří na vzorcích vyříznutých z monokrystalu. Pokud látku nelze připravit ve formě monokrystalu, měříme transmisí jejího prášku dispergovaného

ve vhodné kapalině (kapalina by v ideálním případě měla mít stejný index lomu jako měřená látka; běžně se k tomuto účelu užívá parafinového oleje). Taková spektra závisí nejen na vlnové délce, ale i na tvaru a velikosti částic, na relativním indexu lomu vzhledem ke kapalině, v níž je materiál rozptýlen, na rozptylu a úhlu dopadu, takže teorie nemůže obsáhnout všechny tyto vlivy a uchyluje se k zobecněním a modelovým představám. I po zjednodušení dospívají autoři k velmi složitým vztahům, které jsou nevhodné pro praktické výpočty.

Je-li možno studovaný materiál připravit ve formě monokrystalu, je výhodné vyříznout z krystalu několik orientovaných destiček různé tloušťky. V okolí absorpční hrany se mění K o několik řádů; při tom je vhodné dodržovat podmínku $K \cdot d \simeq 1$, kde d je tloušťka vzorku. Vzorky se pak vybrousí a opticky vyleští. Měříme-li jednopaprskovým monochromátorem, je nutno použít takového držáku vzorku, který umožní měřit při též nastavení vlnové délky záření dopadající na vzorek i prošlé vzorkem. U velmi tenkých vzorků (germaniové vzorky se podařilo připravit tenčí než 2μ) je nutno připevnit vzorek na držák bez pnutí, která by mohla zkreslit měření. Je-li třeba měřit teplotní závislost absorpční hrany, musí být vzorek umístěn v kryostatu nebo v termostatu.

3.1.4. Detektory záření

V infračervené oblasti spektra, kde je energie fotonu malá, nepoužívá se emisních fotočlánků, ale většinou takových detektorů, jejichž činnost je podmíněna tepelným efektem záření. Infračervené detektory lze rozdělit na selektivní a neselektivní. Selektivní, citlivé v omezené oblasti, jsou většinou založeny na fotovodivostním nebo fotovoltaiickém jevu v polovodičích. Jejich časové konstanty bývají krátké, pohybují se od milisekundy do setiny mikrosekundy. Neselektivní neboli „černé“ měří změny teploty vlivem osvětlení; v termočláncích se měří termoelektrický efekt, v bolometrech teplotní změny odporu a opticko-akustické detektory jsou vlastně plynové teploměry. Časová konstanta těchto neselektivních detektorů je dlouhá až několik vteřin. Chceme-li provádět kvantitativní měření výkonu záření, musíme použít černých detektorů. Citlivost většiny detektorů klesá s druhou odmocninou citlivé plochy, proto je snaha udělat takové optické uspořádání, při kterém se může pracovat s co nejmenším detektorem.

Pro různé typy detektorů je nutno použít různých zesilovačů elektrického signálu. Detektory se totiž neliší jen časovou konstantou, ale i impedancí (od několika Ω u kovových termočlánků do $M\Omega$ u polovodičových bolometrů). Původně se užívalo termočlánek a bolometru ve spojení s galvanometrem, později s fotoelektrickým zesilovačem (několik stupňů galvanometr-fotocela). Nevýhodou těchto zařízení je jejich teplotní nestabilita, projevující se především nestabilitou jejich nulové polohy. Výhodnějším se zdá být použití elektronického zesílení, které však předpokládá přerušování svazku dopadajícího záření (např. pomocí kotouče s otvory rotujícího konstantní rychlostí).

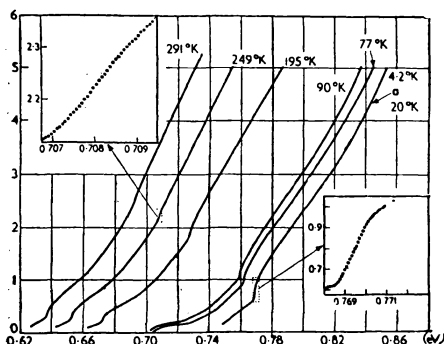
Před započítím měření je nutno monochromátor okalibrovat. Nejobvyklejší je

kalibrace pomocí normálu, s nímž však bývají v infračervené oblasti těžkosti, protože všechny látky v plynném stavu mají v této oblasti velmi složité absorpční pásy, kdežto v kapalinách jsou naopak široké absorpční pásy bez jakékoliv struktury. Lze nalézt jen velmi málo látek, které by dávaly oddělené, úzké a symetrické absorpční čáry (podobně jako absorpční čáry rtuti ve viditelné oblasti), pomocí kterých by bylo možno kalibrovat přístroje různé rozlišovací schopnosti.

3.2. Některé experimentální výsledky

Studiem absorpční hrany Ge a Si se detailně zabývali MACFARLANE a ROBERTS a jejich experimentální výsledky teoreticky zpracovali MCLEAN a QUARRINGTON.

CLARK studoval absorpční hranu diamantu, kde též našel nepřímé přechody, provázené ještě vznikem excitonů. V poslední době se projevuje snaha provést podrobnou analýzu absorpční hrany i u ostatních polovodičů podobně jako u germania a křemíku.



Obr. 4. Absorpční hrany germania v teplotním oboru 4,2–291°K. (Podle MACFARLANA et al.)

3.2.1. Germanium

Na obr. 4 je uvedena teplotní závislost absorpční hrany Ge v oblasti nízké absorpce. Z průběhu $K^{1/2}$ vs $h\nu$ je zřejmé, že zde dochází k nepřímým přechodům. Při heliových teplotách se absorpční křivka skládá ze dvou komponent, které nasazují u 0,75 eV

a 0,77 eV. Komponenty odpovídají nepřímému přechodu doprovázenému emisí fononu. Oba fonony patří k akustickým větvím; fonon (transverzální) TA má teplotu 90°K a z důvodů symetrie je spojen se zakázaným nepřímým přechodem, kdežto fonon LA (longitudinální) má teplotu 320°K a účastní se dovolených přechodů.

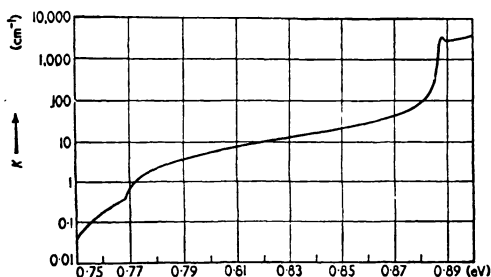
Absorpci spojenou s fononem TA lze popsat vztahem

$$(35) \quad K_{TA} \sim (h\nu - E_{TA})^{3/2},$$

kdežto absorpci spojenou s fononem LA vztahem

$$(36) \quad K_{LA} \sim a(h\nu - E_{LA})^{1/2} + b(h\nu - E_{LA} - 0,0010)^{1/2} + c(h\nu - E_{LA} - 0,0027)^{3/2},$$

kde E_{TA} a E_{LA} jsou prahové energie. Z tvaru K_{LA} uvedeného v (36) je patrné,

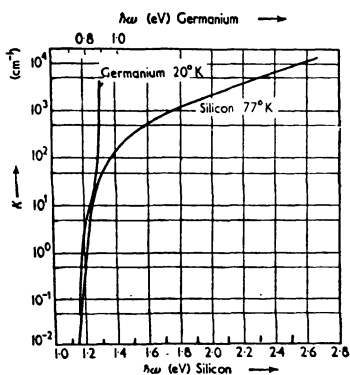


Obr. 5. Absorpční hrana germania při 20°K. (Podle MCLEANA.)

že se tohoto přechodu účastní dva typy excitonů; jeden s vazebnou energií 0,0027 eV a druhý 0,0010 eV.

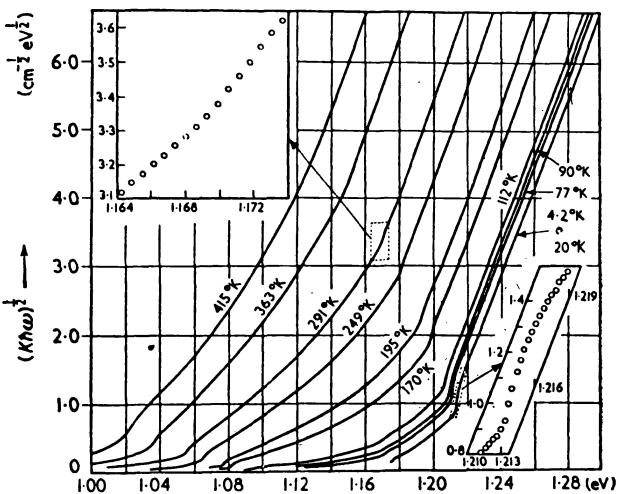
Při vyšších teplotách se na křivce $K^{1/2}$ vs $h\nu$ objevují ještě další dvě komponenty (při 77°K se křivka skládá již ze čtyř přímkových částí, které nasazují při 0,705; 0,725; 0,745 a 0,760 eV), které odpovídají přechodům spojeným s absorpcí fononů (90°K, 320°K). Při vyšších teplotách lze, i když obtížně, analyzovat v oblasti nízké absorpce další dvě komponenty odpovídající absorpci optických fononů o teplotách 350°K a 420°K. Zdálo by se, že cesta k zlepšení analýzy těchto dalších komponent vede přes zvyšování teploty, kdy se absorpční křivka posune k vyšší hladině absorpce. Při zvýšení teploty však zároveň vzroste absorpce volnými nositeli a ta analýzu opět zkomplikuje.

Na obr. 5 nastává v oblasti 0,885 eV prudký vzrůst absorpce (ze 100 cm^{-1} na 3000 cm^{-1}), který odpovídá oblasti přímých přechodů. Vrchol na křivce K vs $h\nu$ odpovídá nejnižšímu excitonovému stavu.



Obr. 7. Srovnání průběhu absorpční hrany germania a křemíku. (Podle McLEANA.)

dávající přechodům spojeným se vznikem nebo anihilací dvou fononů nebo vznikem jednoho a zánikem jiného fononu apod. Podobné dvoufononové procesy nalezl



Obr. 6. Absorpční hrany křemíku v teplotním oboru 4,2-415°K. (Podle MACFARLANA et al.)

3.2.2. Křemík

Na obr. 6 jsou uvedeny absorpční hrany křemíku měřené při různých teplotách (od 4,2 do 415°K). Průběh křivek je velmi podobný těm, které byly získány při měření na germaniu. Také zde dochází v oblasti nízké absorpce k nepřímým přechodům. Křivka, měřená při héliových teplotách, se skládá ze dvou komponent nasazujících při 1,175 a 1,210 eV (pro 4,2°K), které odpovídají přechodu doprovázenému emisí fononů (pro TA je $\Theta = 212^\circ\text{K}$ a pro TO 670°K). Při vyšších teplotách se objeví nejen komponenty odpovídající absorpci těchto fononů, ale ještě další, odpovídající

CLARK na diamantu. V nesouhlase s výběrovými pravidly je zjištění, že se na absorpční hraně křemíku neprojevují příspěvky od fononů LA a LO. Třebaže křivky byly velmi podrobně studovány, nebylo nalezeno nic, co by bylo možno přiřadit rozštěpení degenerovaného valenčního pásu následkem spin-orbitální interakce.

Vzrůst absorpce v oblasti vysokých hodnot je pro křemík jiný než u germania (viz obr. 7). Proti prudkému vzrůstu K u germania stoupá koeficient absorpce křemíku pomaleji a povlnně, od 1,193 do 2,00 eV přechází závislost v kvadratickou. S tímto průběhem jsou spojeny potíže v určování přímého gapu. Zvláště v této oblasti by bylo třeba dalších detailních měření.

Literatura

Bylo použito především těchto prací:

- CONN G. K. T., AVERY D. G.: *Infrared methods*. Acad. Press N. Y. 1960.
FAN H. Y. et al.: *Reports on Progress in Physics* 19 (1956), 107.
MACFARLANE G. G. et al.: *Phys. Rev.* 97 (1955), 1714.
MC LEAN P. T.: *Progress in Semiconductors* 5, 53. London 1960.
MOSS T. S.: *Optical properties of semiconductors*. London 1959.
SMITH R. A.: *Semiconductors*. Cambridge 1959.

Fotonky v automobilech

mohou sloužit jednak k samočinnému přepínání dálkových a setkavacích světel, jednak k samočinnému zapínání a vypínání světel u vozidel parkujících přes noc venku. Obě tato zařízení se vyrábějí průmyslově.

Ivan Soudek

Telefon s televizí

je v provozu v SSSR mezi Kyjevem, Moskvou a Leningradem. Ke snímání a reprodukci obrazu hovořících osob slouží běžné zařízení průmyslové televize. K přenosu obrazu a zvuku se používá kabelů instalovaných původně pro přenos televize, a to v době, kdy se televize nepřenáší; proto je možno tohoto pozoruhodného telefonu používat pouze od 8 do 11 a od 13 do 16 hodin.

Ivan Soudek

Automatické řízení kolejových vozidel

v nichž elektronický počítač nahrazuje řidiče, se zkouší v SSSR jednak na moskevské podzemní dráze, jednak na trati Moskva—Leningrad. Počítač bere v úvahu všechny důležité okolnosti (signály, stoupání, odpor vzduchu atd.) a podle nich řídí rychlost vlaku tak, aby byla dodržena plánovaná jízdní doba.

Ivan Soudek

Obrazovka s miniaturní stopou

byla vyvinuta v USA. Zvláštní konstrukcí zaostřovacího systému se dosáhlo, že na stínítku o průměru 12,5 cm je možno znázornit 92 milióny bodů. To odpovídá průměru stopy 0,013 mm.

Ivan Soudek