

Dr Jerzy LANGER



Przerwa energetyczna,  $E_g$ , obszar energii elektronów w półprzewodniku pomiędzy energią wierzchołka pasma walencyjnego (podstawowego), a energią dna pasma przewodnictwa. W półprzewodniku nie domieszkowanym w obszarze tym nie ma dozwolonych stanów dla elektronów. Dlatego światło o energii  $h\nu < E_g$  nie jest absorbowane przez półprzewodnik. Jeśli  $E_g < 1,4$  eV, to półprzewodnik przepuszcza jedynie światło podczerwone, jeśli  $E_g > 3,5$  eV, to również widzialne.

Każdy z fizyków pracujących naukowo musi zadawać sobie od czasu do czasu pytanie — *co dalej?* Badania, które prowadzimy, przypominają rozwiązywanie szarady, którą, aby było trudniej, trzeba wymyślić samemu. To wymyślanie zagadki, a mówiąc bardziej pompacyjnie postawienie problemu do rozwiązania, jest chyba najtrudniejszą częścią pracy fizyka. W fizyce współczesnej, a zwłaszcza w fizyce eksperymentalnej, pracuje się najczęściej zespołowo. Źle postawiony problem może oznaczać zmarnowanie wysiłku wielu ludzi i niepotrzebne wydanie sporych pieniędzy, jako że uprawianie fizyki stało się obecnie dość kosztownym zajęciem. Bywa, że problem na początku wydaje się dość prosty i że widać drogę do jego rozwiązania, ale po paru miesiącach lub nawet później okazuje się, że znaleźliśmy się w ślepych zaułku. Na szczęście bywa i odwrotnie. Kryjące się w naszej pracy — niewiadoma wysiłku końcowego i perspektywa radości z sukcesu są chyba najważniejszym motorem każdej pracy naukowej. Dlatego też warto być fizykiem.

Historia, którą chciałbym opowiedzieć, nie ma jeszcze zakończenia, ale dobrze ilustruje to, o czym wspominałem na wstępie. W 1972 roku rozpoczęliśmy wraz z żoną doświadczenie z fluorkiem kadmu. Czyste kryształy tego związku są bardzo dobrymi izolatorami, przezroczystymi jak szkło. Jeżeli jednak w czasie wzrostu kryształu dodamy do niego obce atomy trójwartościowe, to kryształy fluorku stają się przewodzące.

Cóż w tym niezwykłego, powiecie. Przecież wiadomo, że dodając do kryształów półprzewodników takich jak krzem lub german obce atomy, możemy spowodować wzrost ich przewodnictwa elektrycznego. Dzięki temu było możliwe powstanie współczesnej elektroniki. No tak, ale zarówno krzem jak i german są przezroczyste jedynie w podczerwieni, gdyż ich przerwa energetyczna wynosi około 1 eV.

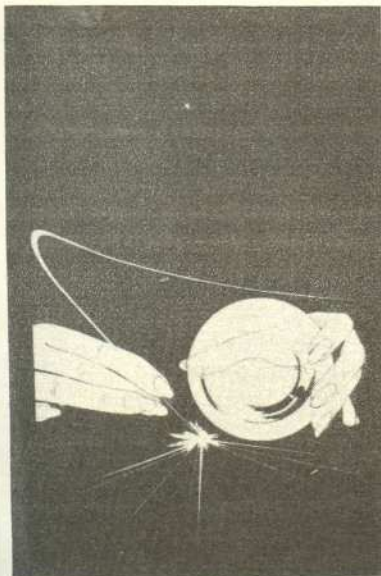
Przerwa energetyczna fluorku kadmu jest znacznie większa i wynosi prawie 8 eV (stąd jego przezroczystość dla światła widzialnego i bliskiego ultrafioletu). Na ogół kryształy o tak dużej przerwie energetycznej są izolatorami. Fluorek kadmu, który może przewodzić prąd wyraźnie nie pasuje do tej prostej reguły i stąd nasze zainteresowanie tym związkiem.

Jednocześnie w badaniem przyczyn pojawienia się przewodnictwa w kryształach fluorku kadmu zajęliśmy się zupełnie innym zagadnieniem. Otóż wiadomo, że niektóre kryształy świecą pod wpływem silnego oświetlenia o dostatecznie dużej energii. Zjawisko to nazywamy fotoluminescencją. Z reguły odpowiedzialne za nie są obce atomy wbudowane do kryształu. Na skutek absorpcji światła o dużej energii, np. ultrafioletu, niektóre atomy domieszkowe przechodzą w stan wzbudzony. Jedną z form utraty energii wzbudzenia jest emisja światła przez te atomy. W odróżnieniu od emisji atomów w gazie, gdzie z reguły widma emisyjne są widmami liniowymi, emisja atomów wbudowanych do kryształu ma najczęściej charakter pasmowy. Zjawisko fotoluminescencji kryształów zostało na przykład wykorzystane w konstrukcji lasera rubinowego. Światło lampy błyskowej jest zaabsorbowane przez jony chromu będące domieszkami w kryształach  $Al_2O_3$  (to jest właśnie rubin).

Zgromadzona w kryształce energia jest następnie emitowana w postaci czerwonej wiązki światła laserowego. Podobne zjawisko fotoluminescencji zaobserwowaliśmy w kryształach fluorku kadmu domieszkowanych manganem. Tak domieszkowane kryształy po oświetleniu światłem niebieskim lub ultrafioletowym świecą w kolorze zielonym. Podobnie jak w rubinie jony chromu, tak tutaj jony manganu są powodem świecenia. I tu dochodzimy do punktu zwrotnego naszej opowieści.

Było to w kwietniu dwa lata temu. Zastanawiając się nad tym *co dalej* w naszych eksperymentach z fluorkiem kadmu, postanowiliśmy zobaczyć, czy można w tym materiale uzyskać silne świecenie, ale pod wpływem prądu. Oczywiście żarówka też świeci, bo płynie przez nią prąd, ale świecenie jest wynikiem wysokiej temperatury włókna żarówki. My szukaliśmy świecenia „zimnego”, podobnego do świecenia gazu w neonówce. Zapytacie, po co? Powód był dwojaki. Z jednej strony ciekawość, będąca podstawową motywacją fizyka, z drugiej kusiła nas możliwość ewentualnego wykorzystania tego zjawiska, gdyby okazało się, że świecenie jest dostatecznie silne i wydajne (moc zasilania nie powinna przekraczać kilkunastu miliwatów).

Takie miniaturowe źródła światła zwane diodami





diody elektroluminescencyjne — urządzenie półprzewodnikowe wykorzystujące najczęściej właściwości złącza p-n, emitujące światło w sposób nie termiczny pod wpływem przepływu prądu.



elektroluminescencyjnymi zrewolucjonizowały sygnalizację świetlną w elektronice w podobnym stopniu, jak zastąpienie lamp próżniowych elementami półprzewodnikowymi. Przecież wskaźniki cyfrowe minikalkulatorów są wykonane właśnie z półprzewodnikowych diod świecących. Tłumaczy to chyba nieco przewrotny tytuł artykułu. Cel został postawiony, ale jak go zrealizować.

Z pomocą przyszły nasze poprzednie doświadczenia. Mieliśmy przecież kryształy domieszkowane skandem, które przewodziły prąd, ale nie świeciły. Mieliśmy także kryształy domieszkowane manganem, które świeciły przy wzbudzeniu światłem, ale nie przewodziły prądu. Żona zaproponowała, aby połączyć obie te właściwości wykonując kryształ domieszkowany jednocześnie obiema substancjami. Jedna z nich dostarczy elektronów przewodnictwa, druga da centra świecenia. Jeśli przez taki kryształ przepuścimy prąd, to rozpędzone polem elektrycznym elektrony pochodzące ze skandu będą mogły przekazać w zderzeniach niesprężystych swą energię kinetyczną jonom manganu. O ile ta energia będzie większa od około 2,5 eV (zastanówcie się, dlaczego energia kinetyczna elektronów musi spełniać ten warunek), mangan powinien emitować zielone światło. Powiecie, jakie to proste. Tak, ale to dopiero początek.

Następnego dnia po naszej rozmowie żona wraz z docent Barbarą Fulde, która opracowała metodę otrzymywania kryształów fluorku kadmu, przystąpiły do realizacji pomysłu. W tym celu do sproszkowanego fluorku kadmu dodany został Mn oraz Sc. Potem dobrze wymieszany proszek został umieszczony w wydrążonym walcu grafitowym i wstawiony do pieca o temperaturze około 1100°C. W tej temperaturze fluorek kadmu topi się. W czasie powolnego studzenia pieca stopiony materiał zaczął krystalizować. Po paru godzinach tej współczesnej alchemii gotowy kryształ został wyjęty z tygla grafitowego. Pozostało tylko wycięcie z niego odpowiedniej płytki, zrobienie kontaktów, dołączenie baterii i... nic. Kryształ nie świecił. Zapytacie dlaczego? Po prostu elektrony miały zbyt małą energię. No to może zwiększyć napięcie. Niestety, nie tędy droga.

Elektrony poruszające się w półprzewodniku pod wpływem zewnętrznej różnicy potencjałów bądź ulegają ciągłym zderzeniom z obcymi atomami, bądź ich ruch jest hamowany przez drgania cieplne kryształu. Na skutek tych zderzeń średnia prędkość elektronów jest stała i proporcjonalna do pola elektrycznego. Stąd też pojawia się prawo Ohma, które nie jest spełnione na przykład w lampie elektronowej, gdyż prawie nie ma w niej zderzeń elektronów z cząsteczkami gazu. Średnia droga swobodna, tzn. odległość między zderzeniami, wynosi w kryształach do kilkudziesięciu Å (kilkanaście odległości między atomami sieci krystalicznej). Jeśli chcemy, aby elektrony uzyskały dostateczną energię, to spadek napięcia w kryształach na odcinku rzędu drogi swobodnej musi wynosić kilka voltów. Tak więc pole elektryczne musi być duże. Aby elektrony na skutek zderzeń mogły pobudzić jony manganu do świecenia, musi być ono rzędu 10<sup>6</sup> V/cm! Wynika stąd, że mając do dyspozycji baterię o napięciu 100 V musimy umieścić kryształ między elektrodami znajdującymi się w odległości tylko około 1 μm. Jest to rozwiązanie złe, bo i grubość niepraktycznie mała, a poza tym na skutek ciepła Joule'a kryształ natychmiast się stopi.

Czyżby więc sytuacja była beznadziejna? Nie, rozwiązanie też jest proste, ale nieco trudniejsze w realizacji.

Przypomnijcie sobie, jaka jest zasada działania złącza p-n (przeczytajcie na przykład artykuł J. Gaja w numerze 8 „Deltę” z zeszłego roku). Na skutek dyfuzji elektronów do części złącza typu p i dziur do typu n powstaje w złączu bariera potencjału. Ładunek przestrzenny powstały w obszarze złącza rozciąga się na kilkadziesiąt do kilkuset Å. Ponieważ nośniki prądu zostały zabrane z obszaru złącza, ma ono bardzo duży opór w porównaniu z resztą kryształu. Tak więc po przyłożeniu napięcia do diody w kierunku zaporowym praktycznie cały spadek napięcia będzie na bardzo wąskim obszarze złącza. Dzięki temu natężenie pola elektrycznego w nim dochodzi do 10<sup>6</sup> V/cm, czyli tyle, ile nam potrzeba. Niestety takich złącz p-n nie można wytworzyć w kryształach fluorku kadmu, ponieważ materiał ten może być jedynie typu n. Okazuje się jednak, że złącze o bardzo podobnych właściwościach można uzyskać, jeśli część p zastąpić elektrodą, której tzw. praca wyjścia będzie większa aniżeli we fluorku kadmu typu n. Podobną sytuację mamy w złączu p-n, gdyż do „wyrwania” elektronu z materiału typu p musimy dysponować energią większą o wartość w przybliżeniu równą wartości przerwy wzbronionej  $E_g$  w porównaniu z materiałem typu n. I to już prawie koniec naszej historii. Szukaną elektrodą okazał się zwykły roztwór soli kuchennej. Tym razem po zanurzeniu kryształu i dołączeniu zasilania elektrycznego kryształ pięknie rozświetlił się na zielono.

Praca wyjścia — energia konieczna do „wyrwania” elektronu z kryształu do próżni, np. w zjawisku fotoelektrycznym zewnętrznym.





Rozwiązanie zadania M 102.  
 Liczby naturalne większe od 10 są jednej z postaci  $2k-1$ ,  $2k(k > 6)$ .  
 Mamy  $2k-1 = 2+3+2(k-3)$ ,  
 $2k = 3+5+2(k-4)$  i liczby  $2(k-3)$  i  $2(k-4)$  są parzyste i nie mniejsze odpowiednio od 6 i 4, a więc złożone.

Zgodnie z przewidywaniami, świeciła tylko część kryształu na granicy styku z elektrolitem, tzn. w obszarze złącza. Nerwowe chwile przed włączeniem napięcia i potem radość z wystąpienia oczekiwanego zjawiska były najwspanialszym momentem w całym eksperymencie. Potem rozpoczęła się równie ciekawa, choć nie mniej efektywna i bardziej żmudna praca nad dobraniem optymalnych koncentracji domieszek i co było najtrudniejsze, zastąpienie „mokrej” struktury „suchą”. Po kilku miesiącach i ta trudność została pokonana. W trakcie eksperymentów okazało się, że zmieniając domieszki można uzyskać i inne barwy świecenia aż do ultrafioletu. Wynik możecie zobaczyć na okładce Deltę. Chociaż najważniejsze zadanie zostało wykonane, to jednak nie koniec. Pracujemy obecnie nad opisem ilościowym zjawisk zachodzących w naszych elementach świecących. Jest jeszcze sporo do zrobienia na pograniczu fizyki i techniki, aby myśleć o zastosowaniu praktycznym zaobserwowanego zjawiska. Ale jeśli i to zostanie wykonane, to ...  
 No cóż, myślę, że to chyba najlepszy moment do zakończenia tej nieco przydługiej historii.

## Jak to zobaczyć?

Przewodnictwo cieplne drzewa zależy od kierunku. Współczynnik przewodnictwa cieplnego  $\lambda$  danego materiału określa zależność.

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = -\lambda \Delta S (\Delta T)_n$$

$Q$  ilość ciepła  
 $t$  czas  
 $T$  temperatura

$\frac{\Delta Q}{\Delta t}$  jest strumieniem ciepła, które przepływa przez powierzchnię  $\Delta S$  pod wpływem różnicy temperatur  $\Delta T$  w kierunku normalnej  $n$  do powierzchni  $\Delta S$ .

W praktyce wyrażamy  $\lambda$  w kilokaloriach na metr, godzinę, stopień. Drzewo jest materiałem anizotropowym.

W poprzek włókien  $\lambda_{\perp} = (0,1 \div 0,18) \frac{\text{kcal}}{\text{mh stop}}$

wzdłuż włókien  $\lambda_{\parallel} = (1,2 \div 1,3) \frac{\text{kcal}}{\text{mh stop}}$  ( $\lambda$  dla mosiądzu w tych samych jednostkach wynosi 68).

Na mosiężny lub miedziany pręt nasadzamy deseczkę drewnianą pokrytą cienką warstwą parafiny. Nad deseczką umieszczamy płytkę azbestową, chroniącą powierzchnię deski od promieniowania cieplnego palnika. Ogrzewamy pręt. Przewodzi on dobrze ciepło i ogrzewa deskę. Parafina wytapia się w kształcie elipsy z dłuższą osią skierowaną wzdłuż włókien. Spójrzcie sami:

