

Co można znaleźć w półprzewodniku?

Doc. dr Jan A. GAJ

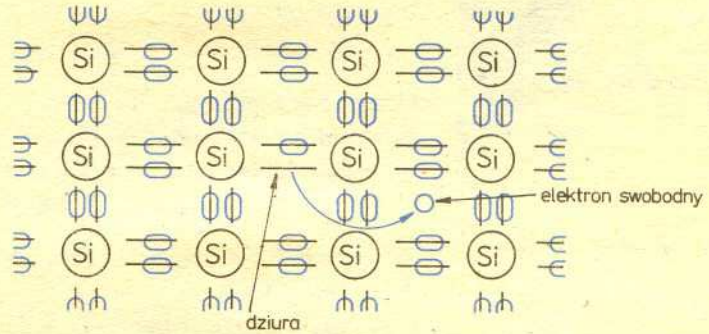
Każdy, kto zainteresował się kiedykolwiek technologią półprzewodników, słyszał z pewnością, jak wielkie znaczenie ma czystość materiałów używanych w tej dziedzinie techniki — i fizyki. Klasyfikacja chemikaliów, określająca substancje jako czyste, chemicznie czyste itd. jest w technologii półprzewodników nieprzydatna, ponieważ kryteria czystości materiałów są tu o wiele ostrzejsze.

Pomimo tak ostrych wymagań stawianych półprzewodnikowi zaludnia go całe bogactwo najrozmaitszych tworów mikroskopowych: domieszki, elektrony, dziury, fonony, polarony i wiele innych. Chciałbym dzisiaj skupić Twoją uwagę, Czytelniku, na pewnej części tego towarzystwa.

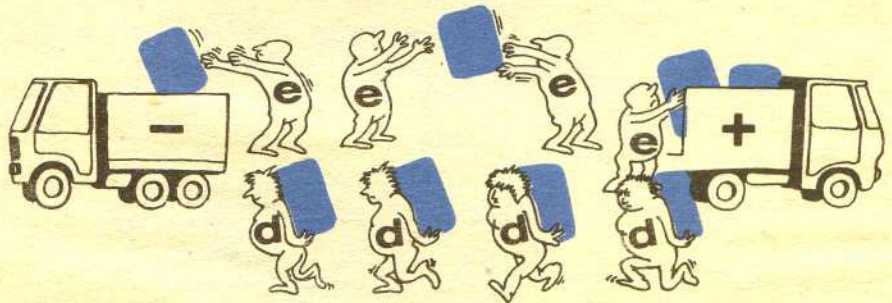
Zaczynamy od bagażowego

Jednym z podstawowych obiektów w fizyce półprzewodników jest **nośnik** prądu elektrycznego, znany w językach europejskich jako „carrier”, „porteur” czy „Träger”. Rzut oka na te terminy upewnia nas, że chodzi tu po prostu o tragarza zwanego też bagażowym. Rolę bagażu pełni oczywiście prąd elektryczny. Głównymi nośnikami prądu w półprzewodnikach są **elektrony** swobodne (wyrwane z wiązań łączących atomy) i **dziury** (luki po elektronach w wiązaniach).

Kiedy przejdę na emeryturę, rozwinę szeroką akcję w celu wprowadzenia terminu „prądowy” w analogii do „bagażowego” zamiast powodującego nadmierny wysiłek przy używaniu dwuwyrzowego „nośnika prądu”.



Proszę, aby Czytelnik zechciał zwrócić uwagę na poniższy rysunek, który wyjaśnia wreszcie raz na zawsze problem trapiący uczniów od wielu pokoleń: dlaczego kierunek przepływu prądu jest przeciwny do kierunku ruchu przenoszących go elektronów.



Elektrony i dziury przenoszą prąd.

Ekscyton: leniwa para elektron-dziura

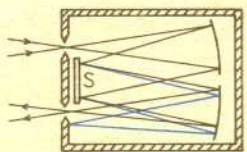
Kiedy dwa nośniki o przeciwnych znakach: elektron i dziura spotkają się, tracą wszelkie zainteresowanie przenoszeniem prądu i tworzą ściśle związaną parę: ekscyton. Jest to twór podobny do atomu wodoru, z tym że rolę protonu odgrywa dziura.

Mówimy tu o tzw. ekscytonie Wanniera-Motta, typowym w półprzewodnikach. Istnieją także (np. w kryształach jonowych) tzw. ekscytony Frenkela, którymi nie będziemy się tu zajmować.



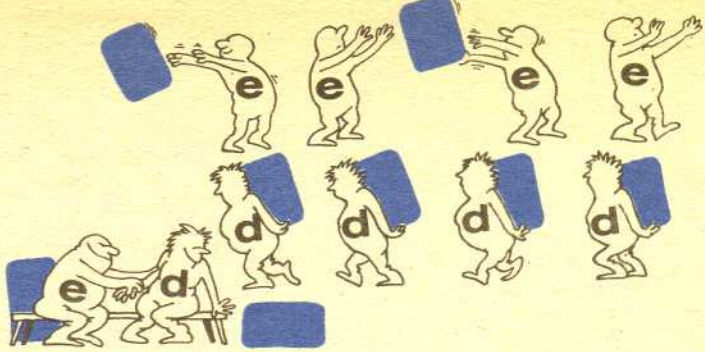
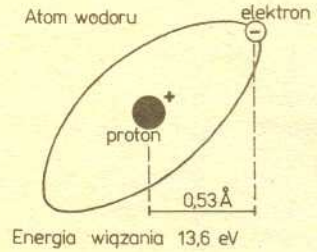
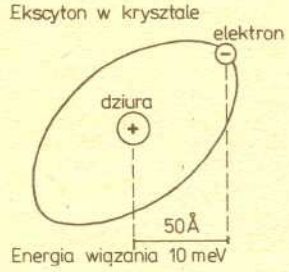
Kriostat: przyrząd do wykonywania doświadczeń w niskich temperaturach. Ten kriostat jest bardzo prosto zbudowany. Kriostaty do doświadczeń optycznych są zazwyczaj zaopatrzone w okienka przepuszczające światło w wymaganym obszarze widmowym.

Fotopowielacz: zamknięty w opróżnionej z powietrza szklanej obudowie układ elektrod przetwarzający padające światło na prąd elektryczny. Bardzo czuły.



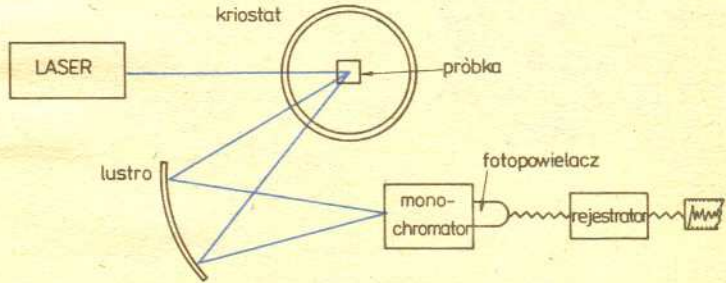
Monochromator: przyrząd, który z padającego promieniowania wydziela jedną tylko długość fali (ściślej: wąski obszar). W tym monochromatorze elementem rozszczepiającym światło jest siatka dyfrakcyjna S.

Rekombinacja: proces, w którym elektron przewodnictwa zapelnia lukę w wiązaniu — dziurę. Obie cząstki znikają więc, a wyzwalająca się energia może być wysyłana w postaci kwantu światła.



Oczywiście para, podobnie jak w atomie wodoru, jest związana elektrostatycznymi siłami przyciągania. Ekscyton jako całość jest elektrycznie obojętny i nie przewodzi prądu, może jednak poruszać się w kryształach przenosząc energię. Ekscytony odkryli ponad trzydzieści lat temu (w 1952 r.) E. F. Gross i N. A. Karryev oraz niezależnie M. Hayashi i K. Katsuki, którzy badali widma świecenia, czyli **luminescencji** kryształów tlenku miedziowego (Cu_2O) w niskich temperaturach. Zaobserwowali oni serie wąskich linii widmowych przypominające widma gazów atomowych. Widma liniowe obserwowano już poprzednio w ciałach stałych, ale przez analogię z widmami gazów próbowano je tłumaczyć jako pochodzące od izolowanych atomów domieszek, na które otaczający kryształ wywiera stosunkowo niewielki wpływ. Taka jest rzeczywistość sytuacji domieszek pierwiastków ziem rzadkich w niektórych kryształach. Zasługą odkrywców ekscytonu było zerwanie z takim najprostszym sposobem interpretacji i dostrzeżenie w promieniowaniu o widmie podobnym do widm gazów świadectwa powstania ekscytonu — związanej pary elektron-dziura.

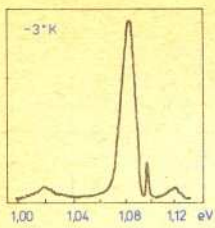
Jeżeli interesuje Cię, w jaki sposób bada się ekscytony, spójrz na rysunek.



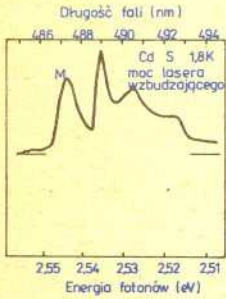
Aparatura do badania fotoluminescencji (świecenia pod wpływem pobudzenia światłem) półprzewodników stosowana do badania ekscytonów.

Próbka półprzewodnika, umieszczona w kriostatcie zapewniającym ochłodzenie jej do temperatury ciekłego helu (4,2 K albo, jeśli wolisz, $-269^{\circ}C$), jest oświetlona światłem lasera. Promieniowanie wysyłane na skutek rekombinacji ekscytonów, przez próbkę pobudzoną światłem jest skupione (tu: za pomocą zwierciadła wklęsłego) na szczelinie wejściowej monochromatora, który w połączeniu z fotopowielaczem i układem elektronicznym przeprowadza analizę widma świecenia, czyli luminescencji próbki. Wynik otrzymuje się z rejestratora w postaci wykresu natężenia jako funkcji długości fali. Ekscytony obserwuje się też w widmach absorpcji (pochłaniania) i odbicia światła przez półprzewodniki.

Jeżeli nie zraziłeś się tym nagromadzeniem fachowych terminów, możesz jeszcze zapytać: I co z tych badań wynikło? Oczywiście ekscytonu, podobnie jak atomu wodoru nie ogląda się np. pod mikroskopem. Określa się natomiast ich podstawowe parametry: promień orbity, po której elektron okrąży dodatnio naładowaną cząstkę, energię wiązania, masę itd. Jeżeli spojrzysz na margines, zobaczysz, że ekscyton w typowym półprzewodniku (parametry mogą się nieco różnić w różnych kryształach) jest w przybliżeniu sto razy większy i tysiąc razy słabiej związany niż atom wodoru. Teraz można już wyjaśnić, dlaczego trzeba badać ekscytony w niskich temperaturach: w temperaturze pokojowej drgania



Widmo fotoluminescencji krzemu opublikowane przez Haynesa w 1966 r. Najsilniejsza linia była błędnie przypisywana bieksytonom.



Widmo fotoluminescencji CdS. Pierwsze maksimum od lewej pochodzi od rekombinacji bieksytonów.

cieplne spowodowałyby natychmiastowe oderwanie elektronu od dziury. Jeżeli ekscytony — powiesz z pewnością, Czytelniku — są tak podobne do atomów wodoru, to powinny łączyć się w pary podobne do dwuatomowych cząsteczek H_2 . Masz całkowitą słusność. Taka para — to

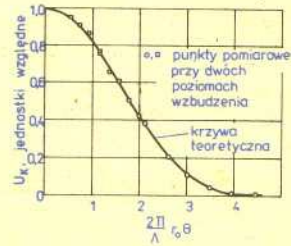
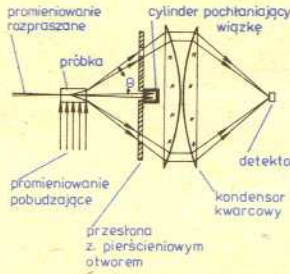
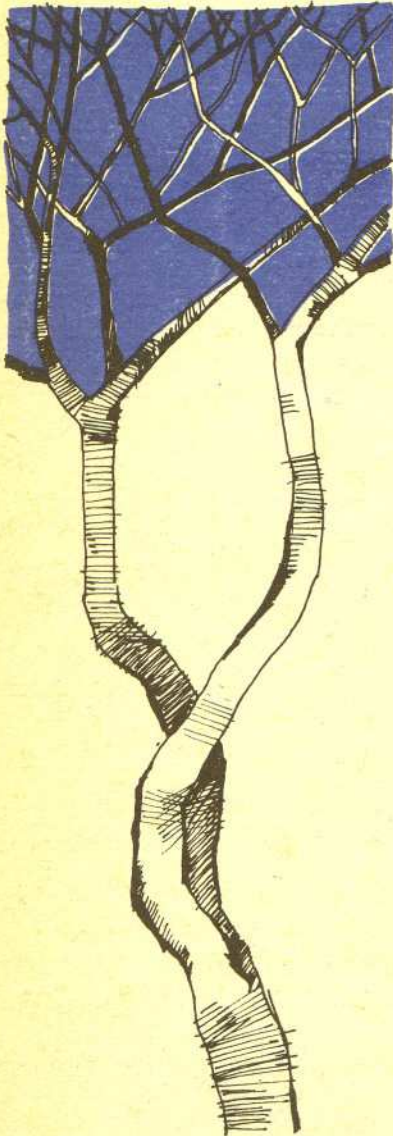
Bieksyton: cząsteczka dwukrotnie odkryta

Rysunek przedstawia historyczne widmo fotoluminescencji w germanie, na którym J. R. Haynes rozpoznał w 1966 roku jedną z linii jako wywołaną przez rekombinację bieksytonów. Niestety, dalsze badania wykazały niezbiecie, że Haynes był w błędzie i bieksyton musiał poczekać jeszcze trochę na swoje odkrycie. Na rysunku obok przedstawiono widmo luminescencji kryształu siarczku kadmu CdS. Oznaczone na nim maksimum *M* pochodzi rzeczywiście od rekombinacji bieksytonów. Autorzy (M. Shionoya i inni) wyznaczyli energię wiązania dwóch ekscytonów w molekułę — bieksyton — równą 5,4 meV.

Bieksytony nie są jednak najciekawszym tworem, jaki można otrzymać wytwarzając duże ilości nośników obu znaków w kryształach. Skoro tak trafnie przewidziałeś, Czytelniku, istnienie bieksytonów, spróbuj posunąć się o krok dalej i powiedzieć: ekscytony czy bieksytony poruszają się po kryształach, zapewne zderzając się od czasu do czasu — zupełnie jak cząsteczki w gazie. Rzeczywiście, możemy mówić o gazie ekscytonowym. No, dobrze — powiesz — ale w takim razie przy dostatecznie dużej koncentracji ekscytonów w odpowiednio niskiej temperaturze nasz gaz powinien się skroplić tworząc ciecz ekscytonową. Przypuszczenie Twoje idzie w dobrym kierunku, ale jest niezupełnie dokładne: ciecz powstanie, ale jej składnikami będą nie ekscytony, lecz indywidualne elektrony i dziury. Będzie to

Plazma elektronowo-dziurowa

Wróćmy teraz do doświadczenia Haynesa. To, co uznał on za bieksyton, okazało się być właśnie cieczą — plazmą elektronowo-dziurową. A skąd to wiadomo? — zapytasz. Dowodów na kondensację gazu ekscytonowego w plazmę elektronowo-dziurową jest wiele. Najbardziej bezpośrednie prowadzą do obserwacji kropli tej cieczy. Krople takie można obserwować przez badanie rozpraszania na nich fali elektromagnetycznej w obszarze podczerwieni.



Układ pomiarowy do badania rozpraszania podczerwieni na kroplach elektronowo-dziurowych i otrzymany za jego pomocą rozkład kątowy natężenia promieniowania.

Jeżeli krople są bardzo małe w porównaniu z długością fali — rozpraszanie jest izotropowe — jednakowe we wszystkich kierunkach. Większe krople na skutek interferencji rozpraszają światło anizotropowo, a zależność kątowna może być bardzo urozmaicona. Na rysunku możesz zobaczyć rozkład kątowny natężenia promieniowania podczerwonego zmierzony przez J. E. Pokrowskiego i K. I. Swistunową w 1971 roku. Wyznaczyli oni promienie kropli plazmy elektronowo-dziurowej w germanie, które wyniosły 4 μm i 8 μm (dla dwóch różnych natężeń światła pobudzającego).

Czy to wszystko, co można znaleźć w półprzewodniku?

Na pewno nie. Można tam znaleźć na przykład cząstki zachowujące się w sposób, jaki teoria względności przewiduje dla ruchu z prędkością zbliżoną do prędkości światła. W odróżnieniu od zjawisk obserwowanych w próżni w półprzewodniku efekty te występują przy znacznie mniejszych prędkościach. Czy oznacza to, że teoria względności została obalona? Jeszcze nie. Żeby to jednak opisać szczegółowo, potrzebny byłby następny artykuł.