

Instytut Fizyki
Politechniki Wrocławskiej
Raport serii PRE 489/86

OPTYCZNE WŁAŚCIWOŚCI Zn_3As_2
i Zn_3P_2 PONIŻEJ KRAWĘDZI
ABSORPCJI PODSTAWOWEJ

Barbara Sujak - Cyrul

Praca doktorska wykonana
w Instytucie Fizyki
Politechniki Wrocławskiej

Promotor :

doc.dr hab. J.M. Pawlikowski

Słowa kluczowe:

półprzewodniki $A^{II} B^V$,
poziomy domieszkowe,
absorpcja w podczerwieni.

Serdecznie dziękuję promotorowi
doc.dr hab. J.M. Pawlikowskiemu za okazaną
mi życzliwość oraz opiekę w trakcie wykony-
wania pracy doktorskiej.

Dziękuję bardzo dr J.Szatkowskiemu za liczne
naukowe dyskusje w prawdziwie koleżeńskej
atmosferze oraz krytyczne przeczytanie ręko-
pisu niniejszej pracy.

Dr J.Misiewiczowi, mgr A.Bartczakowi oraz
pozostałym Koleżankom i Kolegom dziękuję
za pomoc i współpracę przy rozwiązywaniu
niektórych, związanych z pracą problemów.

SPIS TREŚCI

1. WSTĘP	str. 5
2. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE	
Zn_3As_2 i Zn_3P_2	7
2.1. Właściwości Zn_3As_2	7
2.2. Właściwości Zn_3P_2	11
3. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO Z PÓŁPRZEWODNIKIEM	15
3.1. Absorpcja międzypasmowa	15
3.1.1. Przejścia proste	18
3.1.2. Przejścia skośne	22
3.2. Absorpcja wewnątrzpasmowa	25
3.3. Absorpcja na swobodnych nośnikach	28
3.4. Absorpcja sieciowa	33
3.5. Absorpcja z udziałem poziomów domieszkowych	36
3.5.1. Model wodoropodobny	38
3.5.2. Metoda defektu kwantowego	40
3.5.3. Metoda potencjału zerowego promienia - model Lucovskiego	46
3.5.4. Uogólnienie metody potencjału zerowego promienia na przypadek złożonego pasma walencyjnego	47
4. OPIS EKSPERYMENTU	53
4.1. Przygotowanie próbek	53
4.2. Aparatura pomiarowa	54
4.3. Metodyka wyznaczania współczynnika absorpcji	61

5. WYNIKI POMIARÓW I ICH ANALIZA	63
5.1. Wyniki pomiarów współczynnika absorpcji Zn_3As_2	63
5.2. Wyniki pomiarów współczynnika absorpcji Zn_3P_2	77
5.2.1. Próbki nie poddane dodatkowym obróbkom termicznym	77
5.2.2. Próbki poddane dodatkowym obróbkom termicznym	104
6. WNIOSKI	121
7. PODSUMOWANIE	130
8. LITERATURA	133

1. W S T Ę P

Zainteresowanie materiałami półprzewodnikowymi w świecie koncentruje się aktualnie na poszukiwaniu nowych związków oraz badaniu właściwości związków słabo poznanych. Rozwój badań podstawowych w tym zakresie wynika z ciągle rosnącego zapotrzebowania elektroniki na materiały tanie i wydajne.

Niniejsza praca jest fragmentem badań, prowadzonych w Zespole Fizyki Półprzewodników Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej, nad związkami półprzewodnikowymi grupy $A^{II}B^V$ i dotyczy dwóch szerokoprzerwowych związków tej grupy - arsenku cynku Zn_3As_2 i fosforku cynku Zn_3P_2 . Związki te wykazują interesujące właściwości półprzewodnikowe, które między innymi sugerują możliwości ich praktycznego wykorzystania. Dotyczy to zwłaszcza fosforku cynku, który, jak stwierdzono, jest obiecującym materiałem na detektory fotowoltaiczne i baterie słoneczne [1-6] .

Mimo ciągłego zainteresowania związkami Zn_3As_2 i Zn_3P_2 ich podstawowe właściwości fizyczne są jeszcze stosunkowo mało poznane. W szczególności, dotyczy to ich właściwości optycznych poniżej krawędzi absorpcji podstawowej, tj. w podczerwonym zakresie widma. Z pomiarów współczynnika absorpcji poniżej krawędzi absorpcji podstawowej uzyskać można interesujące informacje na temat poziomów domieszkowych, swobodnych nośników ładunku, subtelnej struktury pasma walencyjnego oraz drgań sieci. Niestety, dotychczasowe dane literaturowe dotyczące absorpcji Zn_3As_2 i Zn_3P_2 są bardzo fragmentaryczne i odnoszą się tylko do temperatury pokojowej.

Celem niniejszej pracy było eksperymentalne wyznaczenie spektralnej zależności współczynników absorpcji Zn_3As_2 i Zn_3P_2

poniżej krawędzi absorpcji podstawowej i w jej pobliżu w kilku temperaturach oraz analiza możliwych mechanizmów absorpcji promieniowania podczerwonego, odpowiedzialnych za przebieg obserwowanych widm $\alpha(h\nu)$.

Szczególnie interesującym i ważnym wydawało się ustalenie wpływu istnienia poziomów akceptorowych na powstawanie obserwowanych spektralnych zależności współczynników absorpcji Zn_3As_2 i Zn_3P_2 .

W przedstawianej pracy wyznaczono eksperymentalnie spektralne zależności współczynników absorpcji Zn_3As_2 w obszarze energii 0,15 - 1,12 eV oraz spektralne zależności współczynników absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,06 - 1,6 eV. Pomiaru poniżej krawędzi absorpcji podstawowej i w jej pobliżu wykonano w temperaturach pokojowej i azotowej, oraz dla wybranych fragmentów widm absorpcji - w temperaturze helowej. W oparciu o wybrane modele poziomów domieszkowych, nie wymagające znajomości natury centrum domieszkowego /defektowego/, przeprowadzono próby dopasowania teoretycznego do danych eksperymentalnych. Pozwoliło to uściślić wartości energii jonizacji poziomów akceptorowych w badanych materiałach półprzewodnikowych. W przypadku Zn_3P_2 przeprowadzono także pomiary spektralnej zależności współczynników absorpcji dla próbek poddanych dodatkowym obróbkom termicznym /wygrzewanie w próżni statycznej, w próżni dynamicznej, w atmosferze argonu, przy obecności srebra na powierzchni próbki/. Wykazano istotny wpływ tych obróbek na obserwowane przebiegi zależności $\alpha(h\nu)$.

Fragmenty niniejszej pracy zostały opublikowane w [7-11] .

2. WYBRANE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE Zn_3As_2 i Zn_3P_2

2.1. Właściwości Zn_3As_2

Arsenek cynku występuje w jednej z trzech faz :

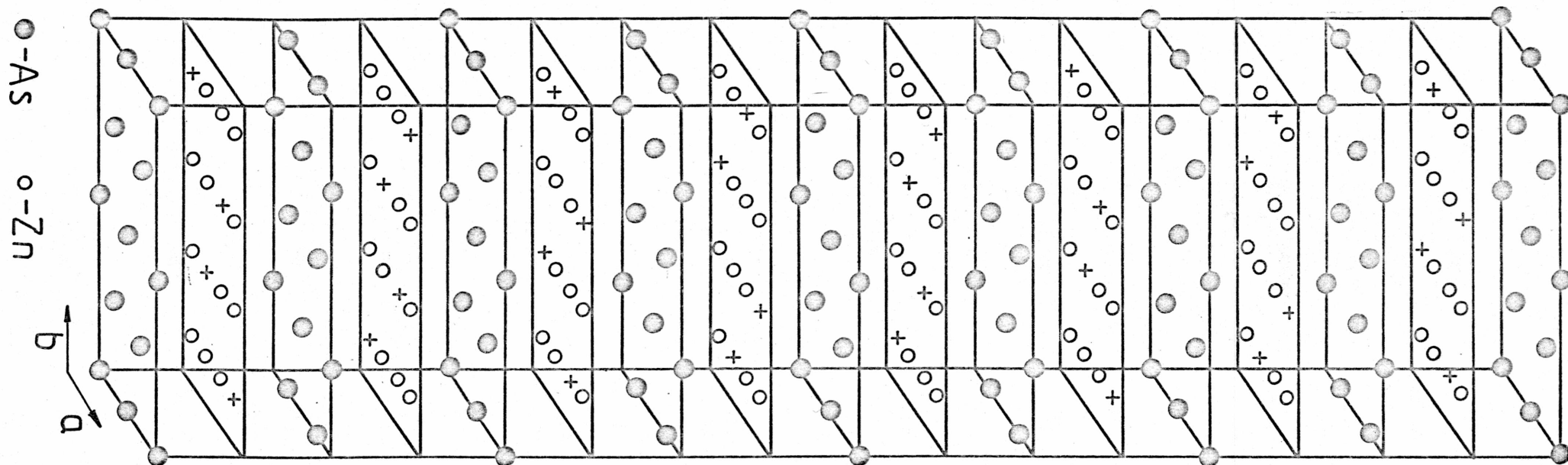
α - Zn_3As_2 , α' - Zn_3As_2 , β - Zn_3As_2 /patrz tabela 1/.

W niniejszej pracy badano właściwości arsenku cynku będącego w fazie α . Struktura krystalograficzna tej fazy odpowiada grupie przestrzennej $C_{4v}^{12}/I4_1cd/$.

Tabela 1. Parametry faz Zn_3As_2

faza	struktura krystalograficzna	stałe sieciowe [10^{-10} m]	temperatura występowania [K]	literatura
α	tetragonalna wewnątrzniecentrowana	a = 11.778 c = 23.643	do 463	[12, 13]
α'	tetragonalna prymitywna	a = 11.789 c = 23.635	463 - 945	[12, 13]
β	kubiczna powierzchniowo centrowana	a = 5.959	945 - 1288	[14]

Wewnątrznie centrowana komórka elementarna Zn_3As_2 /rys.1/ zawiera 160 atomów: 96 atomów Zn i 64 atomy As. Atomy arsenu tworzą 8 równoległych płaszczyzn, prostopadłych do osi c. Natomiast atomy cynku tworzą płaszczyzny położone w połowie odległości między dwiema sąsiednimi płaszczyznami, zajmowanymi przez atomy arsenu. Każdy atom Zn jest tetraedrycznie otoczony przez atomy As, natomiast każdy atom As jest otoczony przez atomy Zn zajmujące sześć z ośmiu naroży sześciangu. Wypełnienie tych pustych naroży sześciangu dodatkowymi atomami



Rys.1. Układ atomów w komórce elementarnej α - Zn_3As_2 wg [13]. Oś c wydłużono dwukrotnie.

Po wypełnieniu dodatkowymi atomami Zn miejsc oznaczonych krzyżykami, komórka elementarna staje się komórką o strukturze kubicznej.

Zn prowadziłoby do podwyższenia symetrii komórki elementarnej, a tak uzupełniona /32 atomami cynku/ komórka elementarna byłaby komórką o strukturze kubicznej.

Lin-Chung [15], upraszczając strukturę krystaliczną /komórkę tetragonalną zastąpić komórką kubiczną z 32 lukami cynkowymi/ i pomijając oddziaływanie spinowo-orbitalne, przedstawiła próbę teoretycznego określenia struktury pasmowej Zn_3As_2 .

Wprowadzając do modelu Lin-Chung oddziaływanie spinowo-orbitalne oraz słabą tetragonalną deformację jako zaburzenie, obliczono w pracy [16] rozszczepienie pasma walencyjnego:

$$E_{v1}(0) - E_{v2}(0) = \Delta_{CF} = 0.07 \text{ eV}$$

$$E_{v1}(0) - E_{v3}(0) = \Delta_{SO} = 0.33 \text{ eV}$$

W pracy [17], korzystając z modelu Kildala-Bodnara obliczono, że $\Delta_{CF} = 0.05 \text{ eV}$ oraz półempirycznie oceniono, że $\Delta_{SO} \approx \approx 0.30 \text{ eV}$. Oszacowane z pomiarów odbicia rozszczepienie Δ_{SO} jest w przybliżeniu równe 0.3 eV wg [18] oraz 0.35 eV wg [19]. W pracy [20] uzyskano najlepsze dopasowanie absorpcji w zakresie krawędzi podstawowej dla wartości $\Delta_{SO} = 0.3 \text{ eV}$ i $\Delta_{CF} = 0.05 \text{ eV}$, wiążąc absorpcję z przejściami z trzech podpasem pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Istnienie trzech podpasem pasma walencyjnego potwierdzono doświadczalnie także w pracy [21].

Wyznaczone z pomiarów elektrycznych efektywne masy dziur m_p^* wynoszą: $m_p^* = 0.65 m_0$ według [22], $m_p = 0.27 m_0$ wg [23]. W pracy [24], wiążąc widmo absorpcji z absorpcją na swobodnych nośnikach, otrzymano: $m_p^* \approx 0.1 m_0$.

Określone z pomiarów elektrycznych wartości przerwy wzbronionej E_g zawierają się w przedziale 0.86 - 1.1 eV [22,25]. Wartości przerwy wzbronionej w temperaturze pokojowej, wyznaczone z pomiarów optycznych na litym materiale, zawierają się w przedziale 0.93 - 1.1 eV [18,19, 26-31, 24], natomiast E_g wyznaczona z pomiarów optycznych na cienkich warstwach wynosi 0.95 eV [32-34]. Badając zależność przerwy wzbronionej od temperatury [31,24] otrzymano:

$$E_g(300 \text{ K}) = 0.99 \text{ eV}, \quad E_g(80 \text{ K}) = 1.09 \text{ eV}, \quad E_g(5 \text{ K}) = 1.11 \text{ eV}.$$

Przenikalność dielektryczna /statyczna/, wyznaczona eksperymentalnie, wynosi 11.8 według [35], 10 według [36] oraz 14.8 według [32] /pomiar dla cienkich warstw/, zaś na podstawie analizy Kramersa-Kroniga otrzymano wartość w przybliżeniu równą 9.3 [37].

Współczynnik załamania, obliczony z pomiarów optycznych wynosi $\eta \approx 3.53$ /dla $\hbar\omega \approx 1 \text{ eV}$ / [38] dla materiału litego, $\eta \approx 3.85$ /dla $\hbar\omega \rightarrow 0$ / [32] dla cienkich warstw, natomiast wyznaczony z pomiarów przenikalności dielektrycznej wynosi $\eta = 3.43$ [35].

Stopień jonowości wiązań Zn_3As_2 wynosi 0.16 [39]. Otrzymywane do tej pory półprzewodnikowe kryształy Zn_3As_2 są zawsze typu p [22,23,26,27,40-47], o koncentracji dziur w temperaturze pokojowej rzędu 10^{22} - 10^{23} m^{-3} oraz ruchliwości rzędu $10^{-3} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Powyżej 670 K obserwuje się przewodnictwo samoistne [22]. Domieszkowanie miedzią, ołowiem, glinem [22] i indem [22,46,47] oraz selenem [26] nie zmienia typu przewodnictwa arsenku cynku. Na drodze domieszkowania indem udało się obniżyć koncentrację dziur do $7 \cdot 10^{21} \text{ m}^{-3}$ [46,47]. Wysoką koncentrację akceptorów tłumaczy się defektami sieciowymi.

3.2. Właściwości Zn_3P_2

Fosforek cynku występuje w jednej z dwu faz: $\alpha - \text{Zn}_3\text{P}_2$,
 $\beta - \text{Zn}_3\text{P}_2$ /patrz tabela 2/

W niniejszej pracy badano własności fosforku cynku będącego w fazie α . Struktura krystalograficzna tej fazy odpowiada grupie przestrzennej $D_{4h}^{15} P_{\frac{4}{n}}^{42}$ mc .

Tabela 2. Parametry faz Zn_3P_2

faza	struktura krystalograficzna	staże sieciowe [10^{-10} m]	temperatura występowania [K]	literatura
α	tetragonalna	a = 8.097 c = 11.450	do 1153	[48, 49]
β	kubiczna	a = 5.82	powyżej 1153	[48, 49]

Komórka elementarna Zn_3P_2 /rys.2/ zawiera 24 atomy cynku i 16 atomów fosforu. Atomy fosforu leżą na czterech równo-odległych płaszczyznach prostopadłych do osi c, między którymi w połowie odległości znajdują się płaszczyzny zawierające atomy cynku. Najbliższe otoczenie każdego atomu fosforu tworzą atomy cynku, zajmujące sześć z ośmiu naroży sześciangu. Atomy fosforu rozmieszczone są wokół atomów cynku oraz niezapełnionych naroży sześciangu, tworząc czworościany foremne. Wypełnienie tych pustych naroży sześciangu dodatkowymi atomami Zn prowadziłoby do podwyższenia symetrii komórki elementarnej, a tak uzupełniona /8 atomami cynku/ komórka elementarna byłaby komórką o strukturze kubicznej.

Lin-Chung [50], upraszczając strukturę krystaliczną /komórkę tetragonalną zastąpiono komórką kubiczną z 8 lukami

cynkowymi/ i pomijając oddziaływanie spinowo-orbitalne, przedstawiła próbę teoretycznego określenia struktury pasmowej Zn_3P_2 .

Wprowadzając do modelu Lin-Chung oddziaływanie spinowo-orbitalne oraz słabą tetragonalną deformację jako zaburzenie, obliczono w pracy [16] rozszczepienie pasma walencyjnego:

$$E_{V1}(0) - E_{V2}(0) = \Delta_{CF} = 0.03 \text{ eV}$$

$$E_{V1}(0) - E_{V3}(0) = \Delta_{SO} = 0.11 \text{ eV}.$$

W pracy [17], korzystając z modelu Kildala-Bodnara, obliczono, że $\Delta_{CF} = 0.03 \text{ eV}$ oraz półempirycznie oceniono, że $\Delta_{SO} \approx 0.12 \text{ eV}$. Pomiar krawędzi absorpcji podstawowej [51] pozwalają oszacować Δ_{SO} na 0.24 eV oraz Δ_{CF} na 0.1 eV , natomiast z pomiarów fotoodpowiedzi diody Schottky'ego /metal- Zn_3P_2 / otrzymano, że $\Delta_{SO} \approx 0.13 \text{ eV}$ oraz $\Delta_{CF} \approx 0.03 \text{ eV}$ [52].

W pracy [53] uzyskano najlepsze dopasowanie absorpcji w zakresie krawędzi podstawowej dla wartości $\Delta_{SO} = 0.21 \text{ eV}$ i $\Delta_{CF} = 0.04 \text{ eV}$, wiążąc absorpcję z przejściami z trzech podpasem pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.

Istnienie trzech podpasem pasma walencyjnego potwierdzono doświadczalnie także w pracach [21, 54].

Określone z pomiarów elektrycznych wartości przerwy wzbronionej E_g zawierają się w przedziale $1.15 \text{ eV} - 1.20 \text{ eV}$ [55-57], natomiast wartości przerwy wzbronionej w temperaturze pokojowej, wyznaczone z pomiarów optycznych, zawierają się w przedziale $1.3 - 1.4 \text{ eV}$ [1,2,51]. Badając zależność przerwy wzbronionej od temperatury [38, 58] otrzymano:

$$E_g(300 \text{ K}) = 1.315 \text{ eV}, \quad E_g(80 \text{ K}) = 1.335 \text{ eV}, \quad E_g(5 \text{ K}) = 1.335 \text{ eV}.$$

Według prac [38,51,58,59] energia ok. 1.3 eV odpowiada skośnej przerwie energetycznej, natomiast przejścia proste rozpoczynają się przy energiach: 1.515 eV wg [38,58,53] oraz 1.42 eV wg [51] w temperaturze 300 K, 1.645 eV [38,58] w temperaturze 77 K oraz 1.68 eV [38,58] w temperaturze 5 K. W literaturze spotyka się prace [1,3,52], według których dla Zn_3P_2 obserwuje się tylko przejścia proste, rozpoczynające się przy energii fotonów: 1.30 eV [1], 1.4 eV [3].

Przenikalność dielektryczna /statyczna/, wyznaczona eksperymentalnie wynosi 10.9 wg [60] i 11 wg [36], zaś na podstawie analizy Kramersa-Kroniga otrzymano wartość w przybliżeniu równą 12 [37].

Współczynnik załamania, obliczony z pomiarów optycznych, dla litego materiału wynosi $\eta \approx 3.47$ /dla $\hbar\omega \approx 1.3$ eV/ [38] oraz $\eta = 3.6$ /dla $\hbar\omega \approx 2.5$ eV/ [3], a dla cienkich warstw $\eta = 3.3$ /dla $\hbar\omega \rightarrow 0$ / [60], natomiast na podstawie analizy Kramersa-Kroniga otrzymano wartość η w przybliżeniu równą 3.47 /dla $\hbar\omega \rightarrow 0$ / [37].

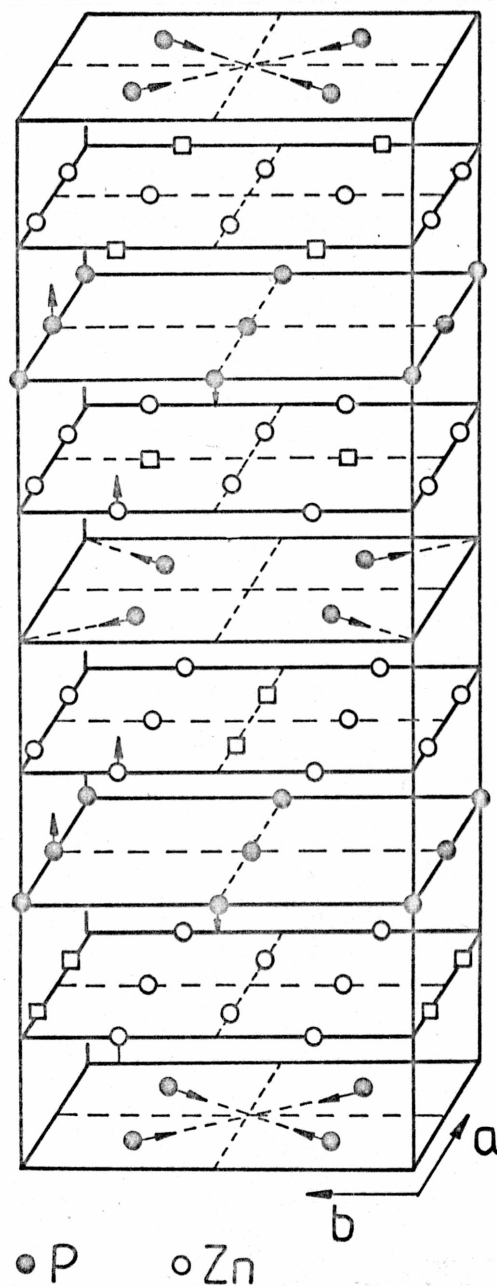
Stopień jonowości wiązań Zn_3P_2 wynosi 0.17 [39].

Otrzymywane do tej pory półprzewodnikowe kryształy Zn_3P_2 są zawsze typu p [55,3,61-66], o koncentracji dziur w temperaturze pokojowej rzędu $10^{18} - 10^{23} \text{ m}^{-3}$ oraz ruchliwości rzędu $10^{-3} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Powyżej 610 K obserwuje się przewodnictwo samoistne.

Domieszkowanie galem, glinem, siarką, krzemem [65], złotem, srebrem, żelazem [67,68] oraz miedzią [65,67,68] nie zmienia typu przewodnictwa fosforu cynku.

Wygrzewając próbkę Zn_3P_2 w parach fosforu [64] lub domieszkując ją srebrem [67,68] można koncentrację dziur zwiększyć, na-

tomiaśt domieszkując galem lub glinem [3] - zmniejszyć.
Według [3,64] istnienie poziomów akceptorowych wywołane jest lukami cynkowymi oraz atomami fosforu w położeniach międzywęzłowych.



Rys.2. Układ atomów w komórce elementarnej α - Zn_3P_2 wg [48]. Oś c wydłużono dwukrotnie.

Po wypełnieniu dodatkowymi atomami Zn miejsc oznaczonych kwadratami, komórka elementarna staje się komórką o strukturze kubicznej.

3. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO Z PÓŁPRZEWODNIKIEM

3.1. Absorpcja międzypasmowa

W przypadku absorpcji i emisji wymuszonej oddziaływanie fali elektromagnetycznej z cząstkami materialnymi można opisać traktując pole elektromagnetyczne klasycznie, a cząstki oddziałujące z polem - kwantowo [69].

Fala elektromagnetyczna może być opisana za pomocą potencjału wektorowego $\vec{A}(\vec{r}, t)$ i potencjału skalarnego $\phi(\vec{r}, t)$. Potencjały te można zawsze wybrać tak, aby $\phi(\vec{r}, t) = 0$ oraz $\text{div } \vec{A} = 0$ [70].

W przybliżeniu jednoelektronowym hamiltonian elektronu w ciele stałym w obecności pola elektromagnetycznego ma postać:

$$\mathcal{H} = \frac{1}{2m_0} [\vec{p} + e\vec{A}(\vec{r}, t)]^2 + V(\vec{r}) \quad (3.1)$$

gdzie: m_0 to masa elektronu swobodnego, e to ładunek elementarny, $\vec{p} = -i\hbar\vec{\nabla}$ oznacza operator pędu, a $V(\vec{r})$ to periodyczny potencjał w ciele stałym.

Zaniedbując, dla małych natężeń fali, składnik $\frac{e}{2m_0} A^2$ można zależność (3.1) zapisać w postaci:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}' \quad (3.2)$$

gdzie: $\mathcal{H}_0$ jest hamiltonianem elektronu w nieobecności pola elektromagnetycznego, a $\mathcal{H}'$ jest hamiltonianem oddziaływania elektronu z falą elektromagnetyczną, wyrażającym się wzorem:

$$\mathcal{H}' = -i \frac{e\hbar}{m_0} \vec{A} \cdot \vec{\nabla} \quad (3.3)$$

Rozpatrzmy przypadek oddziaływania elektronu z monochromatyczną falą płaską. Potencjał wektorowy $\vec{A}$ takiej fali

można zapisać w postaci:

$$\bar{A}(\vec{r}, t) = A_0 \bar{a} \left[\exp i(\vec{a} \cdot \vec{r} - \omega t) \right] + c.c. \quad (3.4)$$

gdzie A_0 to amplituda potencjału wektorowego, $\bar{a}$ to wektor polaryzacji w kierunku pola elektrycznego, $\vec{a}$ to wektor fali w kierunku propagacji fali, zaś c.c. to wyrażenie zespolone sprzężone.

W przypadku absorpcji fotonu hamiltonian oddziaływania elektronu z falą elektromagnetyczną można zapisać w postaci:

$$\mathcal{H}' = H_1 \exp(i\omega t) \quad (3.5)$$

gdzie

$$H_1 = \frac{-ie\hbar}{m_0} \bar{a} \cdot \vec{\nabla} \quad (3.6)$$

Dla małych natężeń fali elektromagnetycznej hamiltonian $\mathcal{H}'$ można traktować jako poprawkę hamiltonianu $\mathcal{H}_0$ układu niezaburzonego i do opisu przejść optycznych stosować rachunek zaburzeń zależny od czasu [59].

W pierwszym rzędzie rachunku zaburzeń prawdopodobieństwo /na jednostkę czasu/ przejścia elektronu ze stanu początkowego $|n_1 k_1\rangle$ o energii $E_{n_1}(k_1)$ do stanu końcowego $|n_2 k_2\rangle$ o energii $E_{n_2}(k_2)$ w wyniku oddziaływania elektronu z falą elektromagnetyczną wyraża się [71] zależnością:

$$W_{|n_1 k_1\rangle \rightarrow |n_2 k_2\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle n_2 k_2 | H_1 | n_1 k_1 \rangle \right|^2 \cdot \delta(E_{n_2}(k_2) - E_{n_1}(k_1) - \hbar\omega) \quad (3.7)$$

gdzie n oznacza numer pasma, a k to wektor faliowy elektronu. Delta Diraca we wzorze (3.7) wyraża zasadę zachowania energii. Element macierzowy $\langle n_2 k_2 | H_1 | n_1 k_1 \rangle$ operatora H_1 pomiędzy funkcjami falowymi elektronu w stanie $|n_2 k_2\rangle$ i $|n_1 k_1\rangle$ wyraża się wzorem:

$$\langle n_2 k_2 | H_1 | n_1 k_1 \rangle = -i \frac{e \hbar A_0}{m_0} \int_{\mathcal{V}} u_{n_2 k_2}^* \left[\bar{\mathbf{a}} \cdot \bar{\nabla} u_{n_1 k_1} + i \bar{\mathbf{a}} \cdot \bar{\mathbf{k}}_1 u_{n_1 k_1} \right] \cdot \exp i (\bar{\mathbf{k}}_1 - \bar{\mathbf{k}}_2 + \bar{\mathbf{\mathcal{K}}}) \cdot \bar{\mathbf{r}} \cdot d^3 r \quad (3.8)$$

gdzie u_{nk} jest funkcją o periodyczności sieci, zaś $\bar{\mathbf{\mathcal{K}}}$ to wektor falowy fotonu, a $\mathcal{V}$ to objętość kryształu.

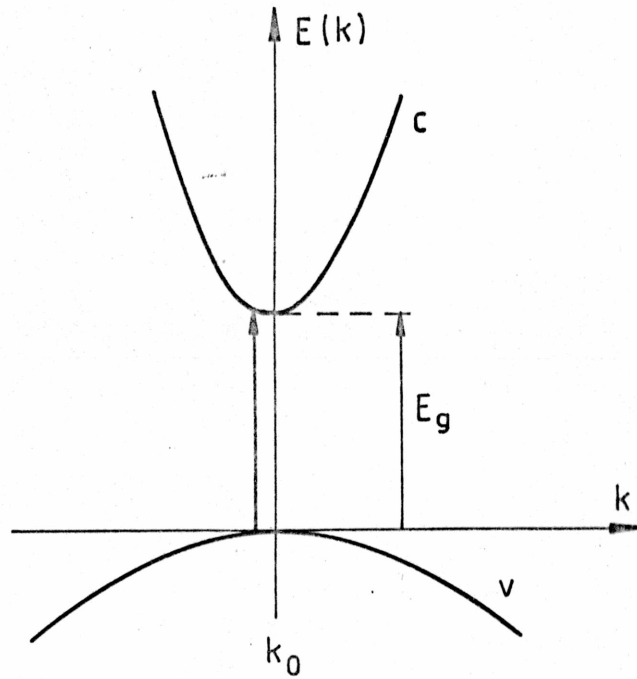
Można pokazać [7], że element macierzowy (3.8) jest różny od zera tylko wtedy, gdy:

$$\bar{\mathbf{k}}_1 - \bar{\mathbf{k}}_2 + \bar{\mathbf{\mathcal{K}}} = 0 \quad (3.9)$$

Równanie (3.9) wyraża zasadę zachowania wektora falowego w akcie absorpcji fotonu. Ponieważ w pomiarach optycznych, od podczerwieni do nadfioletu, mamy $|\bar{\mathbf{\mathcal{K}}}| = \frac{2\pi}{\lambda} \ll |\bar{\mathbf{k}}|$, więc wektor falowy fotonu $\bar{\mathbf{\mathcal{K}}}$ w (3.9) można pominąć i wtedy:

$$\bar{\mathbf{k}}_1 \approx \bar{\mathbf{k}}_2 \quad (3.10)$$

Tak więc dla kryształu idealnego w przypadku oddziaływania elektronu z falą elektromagnetyczną możliwe są wyłącznie przejścia z zachowaniem wektora falowego elektronu, przy zmianie jego energii, czyli tzw. przejścia proste.



Rys.3. Schemat pasm energetycznych z zaznaczonym przejściem prostym, wywołanym falą elektromagnetyczną.

3.1.1. Przejścia proste

Rozpatrzmy przejście proste pomiędzy pasmem walencyjnym v i pasmem przewodnictwa c /rys.3/. Wówczas w wyrażeniu (3.8) można zaniedbać drugi składnik funkcji podcałkowej, który daje znacznie mniejszy wkład od składnika pierwszego. Korzystając z zależności (3.8) i (3.9) można element macierzowy $\langle ck | H_1 | vk \rangle$ pomiędzy funkcjami falowymi elektronu w paśmie walencyjnym i przewodnictwa zapisać w postaci:

$$\langle ck | H_1 | vk \rangle = \frac{eA_0}{m_0} \bar{a} \cdot \bar{p}_{cv} \quad , \quad (3.11)$$

gdzie $\bar{p}_{cv}$ jest elementem macierzowym operatora pędu:

$$\bar{p}_{cv} = -i\hbar \int u_{ck} \bar{\nabla} u_{vk} d^3r \quad . \quad (3.12)$$

Zgodnie z (3.7) prawdopodobieństwo przejścia ze stanu $|vk\rangle$ do stanu $|ck\rangle$ wynosi:

$$w_{|vk\rangle \rightarrow |ck\rangle} = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0} \right)^2 \bar{a} \cdot \bar{p}_{cv} \cdot \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (3.13)$$

Aby otrzymać całkowite prawdopodobieństwo $W_{vc}(\omega)$ absorpcji fotonu /o energii $\hbar\omega$ / w jednostce czasu i w jednostce objętości, należy wysumować $W_{|vk\rangle \rightarrow |ck\rangle}$ po wszystkich możliwych stanach w danej objętości, tzn. po wektorach $\vec{k}$ oraz współrzędnej spinowej s , uwzględniając prawdopodobieństwo obsadzeń tych stanów $f(E_v)$ i $f(E_c)$, wyrażające się funkcją Fermiego-Diraca. Rozpatrując przejścia proste najczęściej mamy do czynienia z przypadkiem, gdy stany początkowe są całkowicie zajęte, a stany końcowe są całkowicie puste, tzn. funkcje rozkładu Fermiego-Diraca są odpowiednio równe $f(E_v) = 1$, $f(E_c) = 0$. Założenie to jest dobrze spełnione, gdy $k_B T \ll E_g$ /gdzie k_B to stała Boltzmann, T to temperatura, a E_g to szerokość przerwy wzbronionej/. Wówczas całkowite prawdopodobieństwo $W_{vc}(\omega)$ absorpcji fotonu wyraża się wzorem:

$$W_{vc}(\omega) = \frac{2\pi}{\hbar} \left(\frac{eA_0}{m_0} \right)^2 \int_{\Omega_{bz}} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \vec{a} \cdot \vec{p}_{cv} \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (3.14)$$

Średnia ilość energii przenoszona w jednostce czasu przez jednostkę powierzchni prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali elektromagnetycznej jest równa uśrednionemu po czasie modułowi wektora Poytinga:

$$\langle |\vec{S}| \rangle_t = \frac{2\omega^2 \eta A_0^2}{\mu_0 c} \quad (3.15)$$

gdzie μ_0 to przenikalność magnetyczna próżni, a η to współczynnik załamania ośrodka półprzewodnikowego.

Definiując współczynnik absorpcji $\alpha(\omega)$ jako stosunek energii pochłoniętej w jednostce objętości i w jednostce czasu, do gęstości powierzchniowej padającego strumienia energii:

$$\alpha(\omega) = \frac{\hbar\omega W_{vc}(\omega)}{\langle |\vec{S}| \rangle_t} \quad (3.16)$$

otrzymujemy [73] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\mu_0 c \pi e^2}{\eta m_0^2 \omega} \int_{\Omega_{bz}} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \bar{a} \cdot \bar{p}_{cv} \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) \quad (3.17)$$

Element macierzowy pędu $\bar{p}_{cv}$ można rozłożyć w szereg wokół punktu $\bar{k}_0$ i dla wartości $\bar{k}$ bliskiej $\bar{k}_0$ napisać:

$$\bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(k) = \bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(\bar{k}_0) + \bar{k} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \bar{k}} \bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(\bar{k}) \right]_{\bar{k}=\bar{k}_0} + \dots \quad (3.18)$$

Gdy $\bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(\bar{k}_0) \neq 0$ to przejścia nazywa się dozwolonymi, natomiast

gdy $\bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(\bar{k}_0) = 0$ to przejścia nazywa się wzbronionymi [71].

Rozpatrzmy przejścia proste dozwolone. Wówczas ze wzoru (3.17) na współczynnik absorpcji zamiast elementu macierzowego $\bar{p}_{cv}(\bar{k})$ można wstawić $\bar{p}_{cv} = \bar{p}_{cv}(\bar{k}_0)$, zanedbując dalsze człony rozwinięcia (3.18). Otrzymujemy wówczas:

$$\alpha(\omega) = \frac{\mu_0 c}{\eta} \frac{\pi e^2}{m_0^2 \omega} \bar{a} \cdot \bar{p}_{cv} J_{cv} \quad (3.19)$$

gdzie:

$$J_{cv}(\omega) = \int_{\Omega_{bz}} \frac{2d^3k}{(2\pi)^3} \cdot \delta(E_c(k) - E_v(k) - \hbar\omega) =$$

$$= \frac{2}{(2\pi)^3} \oint_{E_c - E_v = \hbar\omega} \frac{dS}{|\nabla_k [E_c(k) - E_v(k)]|}. \quad (3.20)$$

J_{cv} nosi nazwę optycznej gęstości stanów i określa ilość par stanów w jednostce objętości dostępnych dla przejść optycznych przy energii fotonów z przedziału $[\hbar\omega, \hbar\omega + d(\hbar\omega)]$.

Dla przejść prostych dozwolonych w półprzewodniku, w którym bezwzględne maksimum pasma walencyjnego i minimum

pasma przewodnictwa występują w tym samym punkcie strefy Brillouina $\bar{k} = \bar{k}_0$ oraz oba pasma w pobliżu ekstremów są paraboliczne i mają symetrię sferyczną, otrzymujemy [71] :

$$\alpha_{\text{proste}}^{\text{dozw.}}(\omega) = \begin{cases} \frac{\mu_0 c e^2 (2m_r)^{3/2}}{2\pi \eta m_0^2 \hbar^2} |\bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(\bar{k}_0)|^2 \cdot \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega} & \text{dla } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{dla } \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (3.21)$$

gdzie $m_r = \frac{m_c m_v}{m_c + m_v}$, zaś m_c to masa efektywna elektronu w paśmie przewodnictwa, a m_v to masa efektywna dziury w paśmie walencyjnym.

W przypadku przejść prostych wzbronionych / gdy $\bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(\bar{k}_0) = 0$ / do obliczeń współczynnika absorpcji $\alpha(\omega)$ bierze się drugi składnik sumy (3.18). Wówczas dla półprzewodnika, w którym bezwzględne maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa występuje w tym samym punkcie strefy Brillouina $\bar{k} = \bar{k}_0$ oraz oba pasma w pobliżu ekstremów są paraboliczne i mają symetrię sferyczną, otrzymujemy:

$$\alpha_{\text{proste}}^{\text{wzbr.}}(\omega) = \begin{cases} \frac{\mu_0 c e^2 (2m_r)^{5/2}}{6\pi \eta m_0^2 \hbar^4} \left| \frac{\partial}{\partial \bar{k}} [\bar{a} \cdot \bar{p}_{cv}(\bar{k}_0)] \right|^2 \cdot \frac{(\hbar\omega - E_g)^{3/2}}{\hbar\omega} & \text{dla } \hbar\omega > E_g \\ 0 & \text{dla } \hbar\omega < E_g \end{cases} \quad (3.22)$$

W przypadku pasma walencyjnego składającego się z kilku podpasm, całkowity współczynnik absorpcji międzypasmowej dla przejść prostych jest sumą współczynników absorpcji:

$$\alpha = \sum \alpha_i \quad (3.23)$$

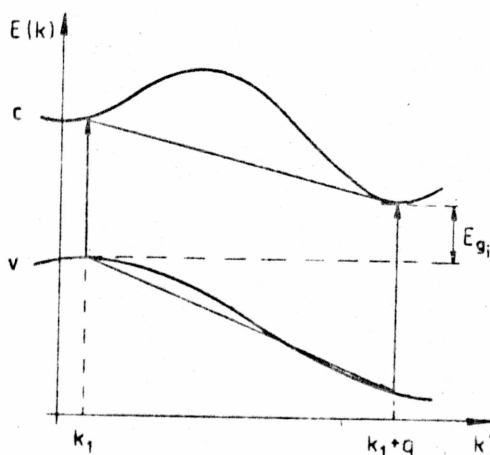
gdzie α_i jest współczynnikiem absorpcji związanym z przejściami z i -tego podpasma walencyjnego do pasma przewodnictwa.

3.1.2. Przejścia skośne

W idealnym kryształach możliwe są jedynie przejścia optyczne z zachowaniem wektora falowego elektronu tzn. przejścia proste. W przypadku, gdy w kryształach istnieją dodatkowe zaburzenia powodujące w wyniku oddziaływania zmianę wektora falowego elektronu, możliwe są przejścia optyczne pomiędzy różnymi punktami strefy Brillouina tzn. przejścia skośne. Przejścia takie zachodzą dwustopniowo /rys.4/. Elektron przechodzi ze stanu początkowego $|v, k\rangle$ do stanu końcowego $|c, k+q\rangle$ poprzez stan pośredni $|v, k+q\rangle$ lub $|c, k\rangle$.

Możliwe są więc dwa przypadki:

- elektron najpierw absorbuje foton, w wyniku czego przechodzi do stanu pośredniego $|c, k\rangle$, a następnie, w wyniku rozpraszania, przechodzi do stanu końcowego $|c, k+q\rangle$,
- elektron najpierw /w wyniku rozpraszania/ przechodzi do stanu pośredniego $|v, k+q\rangle$, a następnie w wyniku absorpcji fotonu przechodzi do stanu końcowego $|c, k+q\rangle$.



Rys.4. Schemat pasm energetycznych z zaznaczonymi przejściami skośnymi, wywołanymi falą elektromagnetyczną [74].

Zaburzeniami powodującymi zmianę wektora falowego elektronu o wektor $\bar{q}$ mogą być domieszki, fonony, dziury oraz inne elektrony. W słabo domieszkowanym półprzewodniku najbardziej efektywnym mechanizmem jest rozpraszanie na fononach, natomiast w silnie domieszkowanym półprzewodniku istotną rolę może odgrywać rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach oraz oddziaływanie elektron-elektron.

Dla przejść skośnych z udziałem fononów akustycznych możliwe są dwa procesy: a/ przejścia z absorpcją fononu, b/ przejścia z emisją fononu. Przy bardzo niskich temperaturach najbardziej prawdopodobne są przejścia z emisją fononu przez elektron. Ze wzrostem temperatury zwiększa się udział przejść z równoczesną absorpcją fononu przez elektron.

Zakładając, że pasmo przewodnictwa i walencyjne są, w pobliżu swych bezwzględnych ekstremów $/\bar{k}_{oc}, \bar{k}_{ov}/$, pasmami parabolicznymi o symetrii sferycznej, można wykazać [75], że w przypadku przejść dozwolonych współczynnik absorpcji dla przejść skośnych z równoczesnym pochłonięciem fononu jest równy:

$$\alpha_{\text{pochł.fon.}}(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{dla } \hbar\omega < E_{gi} - k_B\theta \\ \frac{C_1}{\hbar\omega} \cdot \frac{(\hbar\omega - E_{gi} + k_B\theta)^2}{\exp(\theta/T) - 1} & \text{dla } \hbar\omega > E_{gi} - k_B\theta \end{cases} \quad (3.24)$$

gdzie:

$$C_1 = C \cdot \frac{\hbar \mu_0 c \pi e^2}{m_0^2 \eta} \cdot \frac{1}{8(2\pi)^3} \cdot \left(\frac{2m_v}{\hbar^2} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{2m_c}{\hbar^2} \right)^{3/2}; \quad (3.25)$$

$$C = \left| \frac{\langle c, k_{oc} | V_p(\bar{q}, \bar{r}) | c, k_{ov} \rangle \langle c, k_{ov} | \bar{a} \cdot \bar{p} | v, k_{ov} \rangle}{E_c(k_{ov}) - E_v(k_{ov}) - \hbar\omega} \right|^2; \quad (3.26)$$

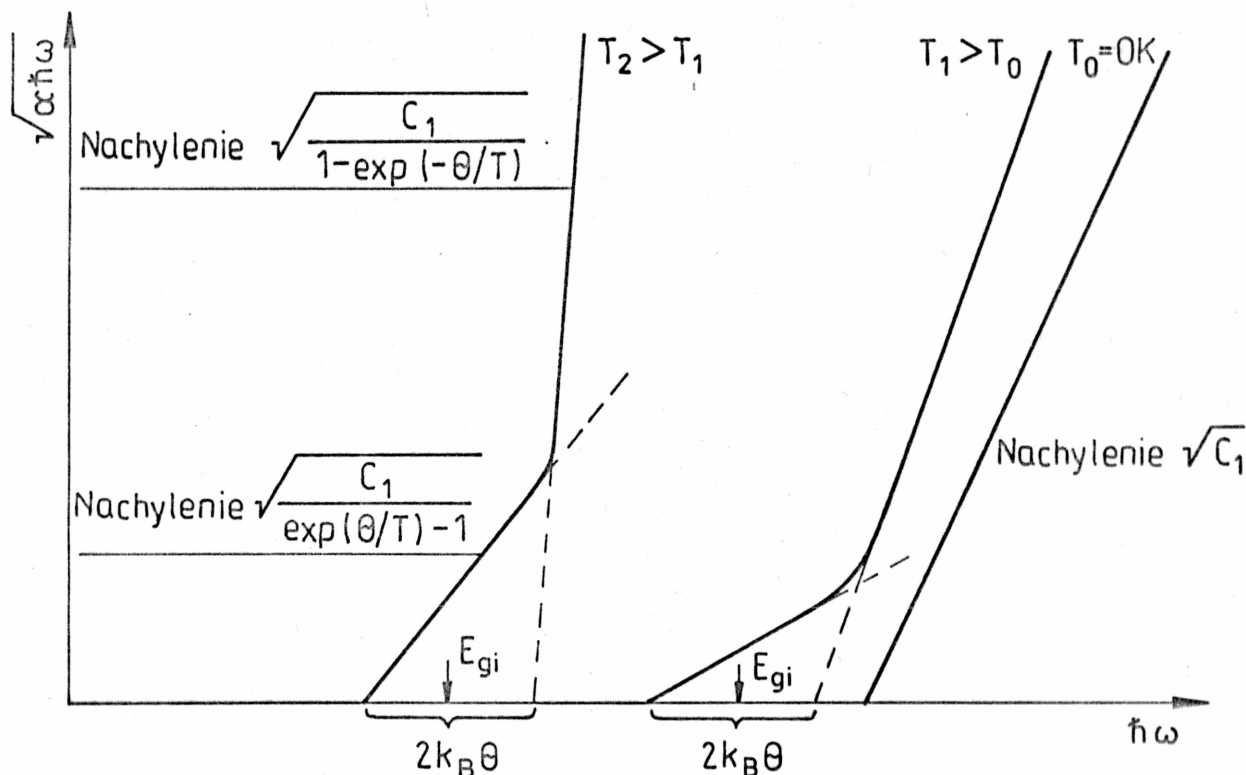
zaś E_{gi} oznacza skośną przerwę wzbronioną, a θ oznacza charakterystyczną temperaturę fononu /temperaturę Debaya/.

Natomiast współczynnik absorpcji dla przejść skośnych z równoczesną emisją fononu /o wektorze falowym $\bar{q}$ / wyraża się wzorem:

$$\alpha_{\text{emisja fon.}}(\omega) = \begin{cases} 0 & \text{dla } \hbar\omega < E_{gi} + k_B\theta \\ \frac{C_1}{\hbar\omega} \cdot \frac{(\hbar\omega - E_{gi} - k_B\theta)^2}{1 - \exp(-\theta/T)} & \text{dla } \hbar\omega > E_{gi} + k_B\theta \end{cases} \quad (3.27)$$

Na wykresie zależności $\sqrt{\alpha \cdot \hbar\omega} = f(\hbar\omega)$ /patrz rys.5/ pojawiają się dwie linie proste o różnych nachyleniach $\sqrt{\frac{C_1}{\exp(\theta/T)-1}}$ i $\sqrt{\frac{C_1}{1-\exp(-\theta/T)}}$, przecinające oś energii w punktach $\hbar\omega_1 = E_{gi} - k_B\theta$ oraz $\hbar\omega_2 = E_{gi} + k_B\theta$.

Odległość energetyczna pomiędzy tymi punktami jest równa $2k_B\theta$. Stąd mierząc współczynnik absorpcji dla przejść skośnych można wyznaczyć wartość skośnej przerwy wzbronionej E_{gi} oraz temperaturę Debaya θ .



Rys.5. Schematyczna struktura krawędzi absorpcji podstawowej dla przejść skośnych /przy różnych temperaturach półprzewodnika / wg [76] .

W rzeczywistym kryształcie izotropowym z dwoma atomami w komórce elementarnej widmo normalnych drgań sieci składa się z dwu akustycznych /poprzeczna TA i podłużna LA/ i dwu optycznych /TO i LO/ gałęzi fononowych. W przypadku tym proces optycznych przejść skośnych może zachodzić z absorpcją lub emisją 4 typów fononów. Prowadzi to do pojawienia się na wykresie $(\alpha \hbar \omega)^{1/2} = f(\hbar \omega)$ 8 obszarów o różnych nachyleniach. Procesy wielofononowe mogą zwiększyć liczbę obszarów o różnych nachyleniach.

Całkowity współczynnik absorpcji dla przejść skośnych /dozwolonych/ ze stanu o wektorze falowym $\vec{k}$ do stanu o wektorze falowym $\vec{k} + \vec{q}$ jest sumą współczynników absorpcji dla każdej gałęzi fononowej z osobna [77]:

$$\alpha_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}^{\text{skośne}} = \sum_b \alpha_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}}^b \quad (3.28)$$

gdzie b oznacza sumowanie po gałęziach fononowych, dla których przejścia skośne są dozwolone. Dla każdej gałęzi:

$$\alpha_{\vec{k}, \vec{k} + \vec{q}} \sim \frac{1}{\hbar \omega} \left(\frac{(\hbar \omega - E_{gi} - k_B \theta)^2}{1 - \exp(-\theta/T)} + \frac{(\hbar \omega - E_{gi} + k_B \theta)^2}{\exp(\theta/T) - 1} \right) \quad (3.29)$$

przy czym występująca w nim wielkość θ oraz współczynnik proporcjonalności zależą od rodzaju gałęzi fononowej.

3.2. Absorpcja wewnątrzpasmowa

W większości półprzewodników pasmo walencyjne jest złożone, tzn. składa się z kilku gałęzi, a rozszczepienie energetyczne między ekstremami tych podpasm jest porównywalne z szerokością przerwy energetycznej lub od niej mniejsze, zaś ekstrema podpasm mogą być położone w tym samym lub różnych punktach stre-

fy Brillounina.

Dla półprzewodników o strukturze blendy cynkowej /np.InSb/ w paśmie walencyjnym występują trzy podpasma: dziur ciężkich, dziur lekkich oraz pasmo odszczepione spin-orbitalnie [78]. Pasma dziur ciężkich i lekkich są zdegenerowane w $\bar{k} = 0$. W przypadku półprzewodników o tetragonalnej strukturze krystalicznej pasma dziur ciężkich i lekkich są rozszczepione anizotropowym potencjałem krystalicznym V_{cr} . Zakładając, że potencjał tetragonalnego kryształu V może być zapisany w postaci sumy potencjału V_0 o symetrii kubicznej i anizotropowego potencjału krystalicznego V_{cr} oraz traktując V_{cr} jako zaburzenie otrzymano [78, 79] dla małych k następujące zależności dyspersyjne dla pasma walencyjnego:

$$E_{V_1} = E_1 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{(k_z P)^2 (E_1 + \frac{2}{3}\Delta)}{E_g (E_1 - E_2)} + \frac{(k_x^2 + k_y^2) P^2 (E_1 + \delta')\Delta}{3E_1 E_g (E_1 - E_2)} \quad (3.30a)$$

$$E_{V_2} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \frac{(k_x^2 + k_y^2) P^2}{2(E_g + E_1)} \quad (3.30b)$$

$$E_{V_3} = E_2 + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} + \frac{(k_z P)^2 (E_2 + \frac{2}{3}\Delta)}{(E_1 - E_2) (E_g + E_1 - E_2)} - \frac{(k_x^2 + k_y^2) P^2 (E_2 + \delta')\Delta}{3E_2 (E_g + E_1 - E_2) (E_1 - E_2)} \quad (3.30c)$$

gdzie wielkości P , Δ i δ' oznaczają odpowiednio element macierzowy, rozszczepienie spinowo-orbitalne oraz parametr rozszczepienia polem krystalicznym, i są zdefiniowane przez:

$$P = -i(\hbar/m) \langle S | p_z | Z \rangle \quad (3.31)$$

$$\Delta = \frac{3\hbar i}{4m^2 c^2} \left\langle X \left| \frac{\partial V_0}{\partial x} p_y - \frac{\partial V_0}{\partial y} p_x \right| Y \right\rangle \quad (3.32)$$

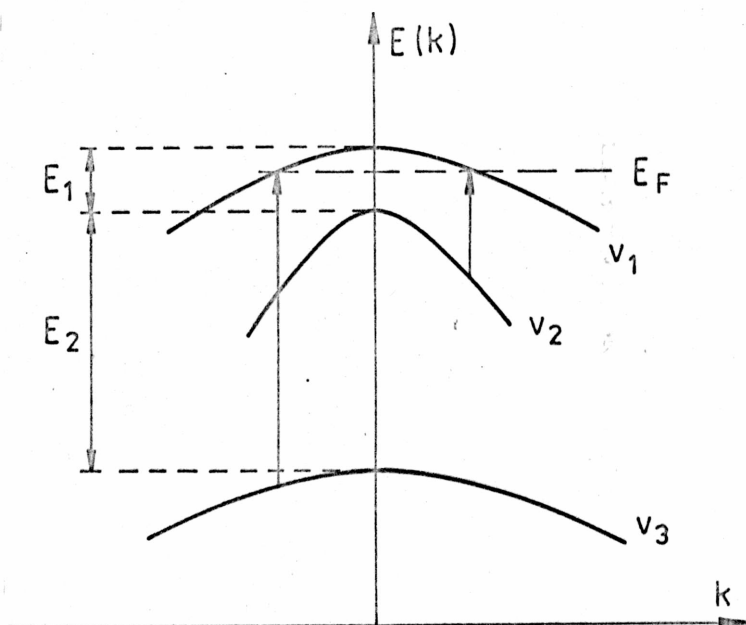
$$\delta' = \frac{3}{2} \left[\langle S | V_{cr} | S \rangle - \langle Z | V_{cr} | Z \rangle \right] \quad (3.33)$$

We wzorach (3.31) ÷ (3.33) S , X , Y , Z oznaczają tzw. amplitudy Luttingera-Kohna [81] zaś p_x , p_y , p_z to składowe operatora pędu.

W równaniach (3.30) zerowy poziom energii przyjęto dla maksimum podpasma v_2 , zaś maksimum podpasma v_1 odpowiada energia E_1 , a maksimum podpasma v_3 - energia E_2 . Energie E_1 i E_2 określone są zależnością:

$$E_{1,2} = -\frac{1}{2}(\Delta + \delta') \pm \frac{1}{2}[(\delta' + \Delta)^2 - \frac{8}{3}\Delta \cdot \delta']^{1/2} \quad (3.34)$$

Gdy poziom Fermiego znajduje się poniżej wierzchołka podpasma v_1 , to możliwe są proste przejścia $v_2 \rightarrow v_1$, $v_3 \rightarrow v_1$ wewnątrz pasma walencyjnego /rys. 6/.



Rys.6. Schemat podpasm energetycznych pasma walencyjnego dla struktury tetragonalnej z zaznaczonymi wewnątrz-pasmowymi przejściami optycznymi.

Uwzględniając statystykę Boltzmana dla nośników ładunku można współczynnik absorpcji $\alpha_{m,1}$ dla przejść $v_2 \rightarrow v_1$ oraz $v_3 \rightarrow v_1$ wyrazić w postaci [82, 79] :

$$\alpha_{m1} = \frac{-e^2}{4\pi \epsilon_0 m_0^2 c} \frac{1}{\eta \omega \pi} \frac{p_d}{N_{v_m}} \left[1 - \exp(\hbar\omega/k_B T) \right] \cdot \int |M|^2 \exp(E_{v_1}/k_B T) \cdot \delta(E_{v_1} - E_{v_m} - \hbar\omega) d^3 k \quad (3.35)$$

gdzie $N_{v_m} = 2 \left(k_B T m_{v_1}^* / 2\pi \hbar^2 \right)^{3/2}$; $m_{v_1}^*$ - masa efektywna dziur w podpaśmie v_1 ; E_{v_m} - energia maksimum podpasma v_m mierzona względem ekstremum podpasma v_1 , p_d - koncentracja dziur, zaś element macierzowy M wyraża się przez:

$$|M|^2 = \left| \langle u_{v_1}^A | \vec{a} \cdot \vec{p} | u_{v_m}^A \rangle \right|^2 + \left| \langle u_{v_1}^A | \vec{a} \cdot \vec{p} | u_{v_m}^B \rangle \right|^2 \quad (3.36)$$

gdzie $|u_{v_m}^A\rangle$ i $|u_{v_m}^B\rangle$ to funkcje Blocha m -tego podpasma walencyjnego, podwójnie zdegenerowanego ze względu na spin.

Gdy odległości energetyczne pomiędzy v_1 i gałęziami v_2 i v_3 są większe niż szerokość przerwy wzbronionej, to absorpcja wewnątrzpasmowa, związana z tymi przejściami optycznymi, występuje w obszarze absorpcji podstawowej i nie ujawnia się w widmie ponieważ wielkość absorpcji wewnątrzpasmowej jest znacznie mniejsza od absorpcji podstawowej.

3.3. Absorpcja na swobodnych nośnikach

Absorpcja fotonów na swobodnych nośnikach ładunku / elektronach w paśmie przewodnictwa lub dziurach w paśmie walencyjnym/ jest możliwa jedynie w kryształach z zaburzeniami periodyczności sieci /np. domieszki, fonony/. Proces pochłaniania fotonu przez swobodne nośniki jest procesem dwustopniowym; możliwe są przy tym dwa przypadki:

a/ najpierw nośnik oddziałuje z fotonem i przechodzi do stanu

pośredniego, a następnie oddziałuje z zaburzeniami periodyczności sieci i przechodzi do stanu końcowego,

b/ najpierw nośnik oddziałuje z zaburzeniem periodyczności sieci i przechodzi do stanu pośredniego, a następnie oddziałuje z fotonem i przechodzi do stanu końcowego.

Stan początkowy i końcowy nośnika należą do tego samego pasma, a zmiana wektora falowego elektronu dokonuje się w wyniku rozpraszania na niedoskonałościach sieci /fonony, domieszki, itp/.

W przypadku równoczesnego występowania kilku mechanizmów rozpraszania współczynnik absorpcji jest sumą współczynników absorpcji pochodzących od każdego mechanizmu z osobna.

Eksperymentalnie stwierdza się, że widmo absorpcji na swobodnych nośnikach jest monotoniczne, często pozbawione wszelkiej struktury, i jest proporcjonalne do λ^p . W zależności od rodzaju materiału, temperatury oraz koncentracji domieszek wykładnik p przyjmuje wartości z przedziału $1 \div 4$.

Rozpatrzmy absorpcję na swobodnych nośnikach /o masie efektywnej m^* dla niezdegenerowanego gazu nośników o kwadratowym równaniu dyspersji.

W przypadku, gdy potencjałem rozpraszającym jest kolombowski potencjał zjonizowanej domieszki, współczynnik absorpcji proporcjonalny jest do iloczynu koncentracji domieszek i koncentracji swobodnych nośników. W warunkach równowagi termodynamicznej, gdy temperatura elektronów i temperatura sieci są sobie równe, wyraża się on następującą zależnością [73] :

$$\alpha = \frac{\mu_0 c}{\eta} \cdot \frac{n_e \cdot N \cdot Z^2 \cdot e^6}{\sqrt{2} \cdot 3 \pi^{3/2} \hbar^2 \epsilon_1 \epsilon_0 m^{*3/2} \omega^3} (k_B T)^{-1/2} \operatorname{sh} \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \cdot K_0 \left(\frac{\hbar \omega}{2 k_B T} \right) \quad (3.37)$$

gdzie n_e to koncentracja elektronów, N to koncentracja domieszek, m^* to masa efektywna elektronu, Z to liczba atomowa jądra domieszki, T to temperatura, zaś K_0 to zmodyfikowana funkcja Bessla. Ponieważ wartość wyrażenia $\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \cdot K_0\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)$ wolno zmienia się w porównaniu do $\frac{1}{\omega^3}$ to charakter przebiegu $\alpha(\hbar\omega)$ (2.39) jest zbliżony do λ^3 .

Współczynnik absorpcji na swobodnych nośnikach, związany z rozpraszaniem na akustycznym potencjale deformacyjnym /fonony akustyczne/ w warunkach równowagi termodynamicznej wyraża się przez [73] :

$$\alpha = \frac{\mu_0 c}{\eta} \cdot \frac{2^{3/2} n_e \cdot e^2 \epsilon_{ak} (m^* k_B T)^{1/2}}{3 \pi^{3/2} \hbar^3 c_l \omega} \text{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) K_2\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right) \quad (3.38)$$

gdzie ϵ_{ak} - stała akustycznego potencjału deformacyjnego,
 c_l - podłużny współczynnik sprężystości,
 K_2 - zmodyfikowana funkcja Bessla.

Dla $\hbar\omega \gg k_B T$ współczynnik absorpcji związanej z rozpraszaniem na akustycznym potencjale deformacyjnym wykazuje proporcjonalność: $\alpha \sim \lambda^{3/2}$, natomiast dla $\hbar\omega \ll k_B T$ otrzymuje się $\alpha \sim \lambda^2$.

Współczynnik absorpcji na swobodnych nośnikach, związanej z rozpraszaniem na optycznym potencjale deformacyjnym, w warunkach równowagi termodynamicznej wyraża się zależnością [73]:

$$\alpha = \frac{\mu_0 c}{\eta} \cdot \frac{2^{3/2} n_e e^2 D^2 m^{*1/2}}{3 \pi^{3/2} \hbar^4 \omega_0 \omega^3} (k_B T)^{3/2} \cdot \frac{\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} \cdot \left[\left(\frac{\hbar\omega + \hbar\omega_0}{2k_B T} \right)^2 K_2\left(\frac{\hbar\omega + \hbar\omega_0}{2k_B T}\right) + \left(\frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0}{2k_B T} \right) K_2\left(\left| \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0}{2k_B T} \right| \right) \right] \quad (3.39)$$

gdzie D to stała optycznego potencjału deformacyjnego /w ekstremum pasma/, g to gęstość materiału półprzewodnika, a ω_0 to częstość fononu optycznego.

Dla $\hbar\omega \gg k_B T$ oraz $\hbar\omega \gg \hbar\omega_0$, współczynnik absorpcji związanej z rozpraszaniem na optycznym potencjale deformacyjnym wykazuje proporcjonalność $\alpha \sim \lambda^{1,5}$, natomiast dla $\hbar\omega \ll k_B T$ otrzymuje się $\alpha \sim \lambda^2$.

Współczynnik absorpcji na swobodnych nośnikach, związanej z oddziaływaniem polarnym z fononami optycznymi, w warunkach równowagi termodynamicznej wyraża się zależnością [73] :

$$\alpha = \frac{\mu_0 c}{\eta} \frac{2A_{pol} n_e e^2 (\hbar\omega_0)^{3/2}}{3 \pi^{1/2} \hbar^2 \omega^3 m^*} (k_B T)^{1/2} \cdot \frac{\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)}{\text{sh}\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_B T}\right)} \cdot \left[\left(\frac{\hbar\omega + \hbar\omega_0}{2k_B T} \right) \cdot K_1 \left(\frac{\hbar\omega + \hbar\omega_0}{2k_B T} \right) + \left| \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0}{2k_B T} \right| K_1 \left(\left| \frac{\hbar\omega - \hbar\omega_0}{2k_B T} \right| \right) \right] \quad (3.40)$$

gdzie A_{pol} to stała oddziaływania polarnego, a K_1 jest zmodyfikowaną funkcją Bessla. Dla $\hbar\omega \gg k_B T$ współczynnik absorpcji związanej z oddziaływaniem polarnym z fononami optycznymi wykazuje proporcjonalność $\alpha \sim \lambda^{2,5}$, a dla $\hbar\omega \ll k_B T$ otrzymuje się $\alpha \sim \lambda^2$.

Ponieważ elementy macierzowe oddziaływania elektronu z fotonem oraz z potencjałem rozpraszającym zależą od struktury pasmowej, a funkcje gęstości stanów również w różny sposób zależą od energii, to konkretna zależność współczynnika absorpcji α od częstości może być różna dla różnych półprzewodników.

W pracach [83, 84] badano współczynnik absorpcji na swobod-

nych nośnikach dla różnych mechanizmów rozpraszania w przypadku związków III-V. Stwierdzono, że istotny wkład do współczynnika absorpcji na swobodnych nośnikach dają składniki związane z rozpraszaniem na fononach akustycznych ($\alpha_{ak}(\omega)$), fononach optycznych ($\alpha_{opt}(\omega)$) oraz na zjonizowanych domieszkach ($\alpha_{jon}(\omega)$). Uwzględniając wkład emisji wymuszonej do α_{ak} , α_{opt} i α_{jon} otrzymano z obliczeń numerycznych, że:

$$\alpha_{ak} \sim \lambda^{2.0-2.1}, \quad \alpha_{opt} \sim \lambda^{2.3-2.4}, \quad \alpha_{jon} \sim \lambda^{3.3-3.4}.$$

W obszarze długich fal lub dla wysokich temperatur ($\hbar\omega \ll k_B T$) współczynniki absorpcji, związane z rozpraszaniem na skustycznym potencjale deformacyjnym, optycznym potencjale deformacyjnym oraz z oddziaływaniem polarnym z fononami optycznymi, są proporcjonalne do λ^2 . W przypadku, gdy rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach jest do zaniechania, długofalowy współczynnik absorpcji może być opisany empiryczną formułą [85]:

$$\alpha = A \lambda^2 + B \quad (3.41a)$$

gdzie B to stała, będąca parametrem dopasowania; zaś współczynnik A wg [86] wynosi:

$$A = \frac{e^3 N}{4 \pi^2 c^3 \eta \epsilon_0} \cdot \left\langle \frac{1}{m^{*2} u} \right\rangle \quad (3.41b)$$

gdzie m^* to masa efektywna nośnika, u to jego ruchliwość, a N to koncentracja domieszek. Zakładając [85, 87], że:

$$\left\langle \frac{1}{m^{*2} u} \right\rangle = 1 / \left(\overline{\langle m^* \rangle^2} \cdot \overline{\langle u \rangle} \right) \quad (3.41c)$$

można z dopasowania się do eksperymentalnej krzywej absorpcji zależnością (3.41) wyznaczyć wartość uśrednionej masy efektywnej nośnika.

3.4. Absorpcja sieciowa

Dotychczas, przy omawianiu przejść skośnych oraz absorpcji na swobodnych nośnikach ładunku, fonony występowały jako trzecia quasi-cząsteczka uczestnicząca w procesie oddziaływania fotonu z elektronem. Foton może oddziaływać także bezpośrednio z drganiami sieci. W przypadku absorpcji będącej wynikiem oddziaływania promieniowania z siecią krystaliczną muszą być spełnione [88] prawa: zachowania energii

$$\hbar\omega = \sum_j^m \pm \hbar\omega(\bar{q}_j) \quad (3.42 \text{ a})$$

oraz zachowania pędu wektora falowego

$$\bar{\omega} = \sum_j^m \bar{q}_j + g\bar{G} \quad (3.42 \text{ b})$$

gdzie: $\bar{\omega}$ to wektor falowy fotonu, $\bar{q}_j$ to wektor falowy fononu o energii $\hbar\omega(\bar{q}_j)$, $\bar{G}$ to wektor sieci odwrotnej, zaś g to liczba całkowita ($g = 0$ dla $m = 1, 2$; $g = \pm 1, 0$ dla $m = 3$). Znak (+) odpowiada emisji fononu, znak (-) odpowiada pochłonięciu fononu w procesie oddziaływania fotonu z siecią krystaliczną.

Przy oddziaływaniu fotonu z siecią krystaliczną możliwa jest absorpcja jednofononowa oraz absorpcja wielofononowa. W przypadku absorpcji jednofononowej (rezonans jednofononowy) pochłonięcie fotonu jest możliwe wyłącznie przy równoczesnej emisji fononu. W obszarze podczerwieni wektor falowy fotonu jest dużo mniejszy od rozmiarów strefy Brillouina i można go traktować jako bliski zera. W takim razie powstający fonon też ma wektor falowy bliski zera tzn. jest jednym z optycznych poprzecznych lub podłużnych fononów (gdyż energia fononu akustycznego przy $q = 0$ jest równa zero) i odpowiada punktowi Γ strefy Brillouina.

Rezonans jednofononowy występuje w elementarnych kryształach półprzewodnikowych, których komórka elementarna zawiera nie mniej niż 3 atomy [76]. Rezonans ten jest obserwowany w postaci silnego piku absorpcyjnego /pomiar taki wymaga bardzo cienkich próbek, często o grubościach mniejszych od setnych części mikrometra/ lub gwałtownej zmiany współczynnika odbicia.

W przypadku absorpcji wielofonowej /przy oddziaływaniu fotonu z kilkoma fononami, zarówno optycznymi jak i akustycznymi/ absorpcja fotonu prowadzi do równoczesnej emisji kilku fononów, lub do emisji jednego czy więcej fononów z równoczesnym pochłonięciem innych fononów. Suma wektorów falowych wszystkich fononów biorących udział w każdym z tych procesów jest bliska zera, a suma ich energii jest równa energii fotonu.

Dla absorpcji dwufononowej możliwe są dwa niezależne procesy pochłaniania:

- a/ z emisją dwóch fononów o sumarycznej energii równej energii fotonu, oraz o przeciwnych wektorach falowych $\vec{q}_1 = -\vec{q}_2$,
- b/ z emisją jednego fononu i pochłonięciem drugiego fononu, przy czym różnica energii tych fononów jest równa energii fotonu, natomiast ich wektory falowe są sobie równe.

Dla absorpcji trójfononowej możliwe są 3 niezależne procesy pochłaniania:

- a/ z równoczesną emisją tych fononów,
- b/ z emisją dwu fononów i pochłonięciem trzeciego fononu,
- c/ z emisją jednego fononu i pochłonięciem dwu fononów.

W procesie absorpcji wielofononowej mogą uczestniczyć różne kombinacje fononów pochodzących z różnych gałęzi. Ilość możliwych kombinacji fononów, uczestniczących w absorpcji promieniowania,

ograniczają reguły wyboru uwzględniające symetrię konkretnej struktury krystalicznej. Poza tym nie wszystkie drgania sieci dają porównywalny wkład w proces oddziaływania z fotonem. Dominującą rolę grają te części gałęzi fononowych, dla których gęstość stanów na jednostkowy przedział wektora falowego jest maksymalna. Te obszary lub punkty nazywają się punktami krytycznymi krzywej dyspersji. Równanie $\nabla_{\mathbf{k}} E = 0$, określające te punkty, jest spełnione zwykle dla jednego lub kilku kierunków krystalograficznych.

W odróżnieniu od rezonansu jednofononowego, wielkość absorpcji wielofononowej, związanej z pochłonięciem choć jednego fononu, silnie zależy od temperatury kryształu. Związane jest to ze zmniejszeniem się ilości fononów $n(\bar{q}_j)$ wraz z obniżeniem temperatury:

$$n(\bar{q}_j) = \left\{ 1 - \exp \left[\hbar \omega(\bar{q}_j) / k_B T \right] \right\}^{-1} \quad (3.43)$$

W przypadku gdy $k_B T < \hbar \omega(\bar{q}_j)$, obniżenie temperatury prowadzi do zaniku absorpcji wielofononowej, związanej z pochłonięciem co najmniej jednego fononu.

Absorpcja wielofononowa niesie ze sobą dużo informacji, ponieważ widmo absorpcji zawiera dostatecznie wyraziste osobliwości /maksima, minima i punkty przegięcia/, które pozwalają ze znaczną dokładnością określić energię fononów w różnych punktach strefy Brillouina, tzn. wyznaczyć dyspersję widma fononowego [76].

Na widmo absorpcji sieciowej mają wpływ domieszki, które mogą zmienić widmo fononowe i reguły wyboru [89]. Możliwe jest też nakładanie się widma absorpcji związanego z fotojonizacją domieszki na widmo absorpcji sieciowej.

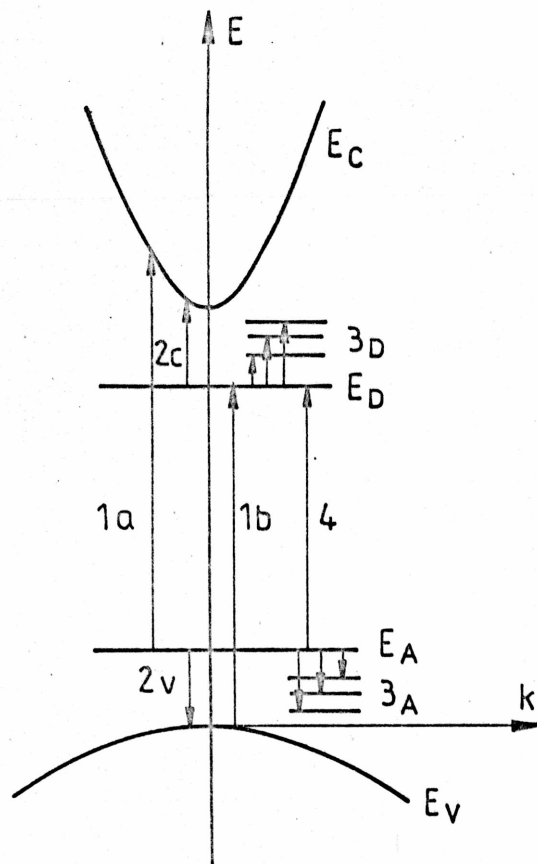
3.5. Absorpcja z udziałem poziomów domieszkowych

W przypadku istnienia w kryształach półprzewodnikowym akceptorowych lub donorowych poziomów domieszkowych /wywołanych np. przez luki, atomy międzywęzłowe, atomy domieszkowe itp./ możliwe są cztery grupy przejść optycznych z udziałem tych stanów /rys.7/ :

- a/ przejścia elektronów ze zjonizowanego poziomu akceptora do pasma przewodnictwa lub przejścia elektronów z pasma walencyjnego na poziom zjonizowanego donora /przejścia 1a, 1b, na rys.7/
- b/ przejścia elektronów z poziomu neutralnego donora do pasma przewodnictwa /2c/ lub przejścia dziur z poziomu neutralnego akceptora do pasma walencyjnego /2v/,
- c/ przejścia elektronów lub dziur między podstawowymi i wzbudzonymi poziomami neutralnego atomu donora /3_D/ lub akceptora /3_A/,
- d/ przejścia elektronów pomiędzy zjonizowanymi poziomami akceptorowym i donorowym /4/.

Dotąd nie istnieje jedna, w pełni spójna teoria, opisująca wszystkie spotykane stany domieszkowe. Konkretnie obliczenia dla stanów domieszkowych ^{Se} dokonywane przy wielu uproszczeniach, związanych z trudnościami w uwzględnieniu zagadnienia wielu ciał oraz względnie niskiej symetrii układu zaburzonego. Podstawowym problemem, pojawiającym się przy obliczaniu struktury elektronowej centrum domieszkowego, a zwłaszcza głębokiego centrum domieszkowego, jest określenie funkcji falowej tego centrum /z uwzględnieniem hybrydyzacji atomowych funkcji centrum domieszkowego z pasmowymi stanami kryształu/ oraz jego potencjału [90, 91, 92] .

W przypadku, gdy potencjał domieszki $U(r)$ jest wolnozmienną funkcją położenia można, korzystając z przybliżenia masy efektywnej [93] , przedstawić funkcję falową elektronu $\psi(r)$ w postaci:



Rys.7. Schemat możliwych przejść optycznych z udziałem poziomów domieszkowych /akceptorowych lub donorowych/ [76] . Objaśnienia w tekście.

$$\psi(r) = F(r)u(r) \quad (3.44)$$

gdzie $F(r)$ jest funkcją obwiedni /także wolnozmienną/, a $u(r)$ jest funkcją falową Blocha.

Wolnozmienna funkcja $F(r)$ spełnia równanie:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(r) \right] F(r) = EF(r) \quad (3.45)$$

gdzie m^* jest masą efektywną elektronu, a $V(r)$ jest energią potencjalną elektronu w polu domieszki.

Wychodząc z przybliżenia masy efektywnej opisano klasę płytkich centrów domieszkowych przy założeniu, że potencjał centrum domieszkowego jest wolnozmiennym potencjałem kulombowskim /model wodoropodobny/. Przybliżenie masy efektywnej jest używane również do opisu głębokich domieszek, dla których istotną rolę odgrywa krótkozasięgowa część potencjału. Jednakże opis ten jest stosowany przy naruszeniu warunku wolnozmienności potencjału $U(r)$. Także i w tych przypadkach przeważnie otrzymuje się dobrą zgodność wyników teoretycznych z eksperymentalnymi [93]. Często stosowanymi metodami opisu głębokich domieszek są: metoda potencjału zerowego promienia /np. model Lucovskiego/ i metoda defektu kwantowego. W tych półempirycznych metodach do równania (3.45) wprowadza się obserwowaną eksperymentalnie energię wiązania domieszki.

Stosowanie do opisu domieszek modelu wodoropodobnego, modelu Lucovskiego i metody defektu kwantowego nie wymaga znajomości natury tych domieszek tzn. nie ma tu znaczenia rodzaj defektu struktury.

3.5.1. Model wodoropodobny

W modelu wodoropodobnym [92] przyjmuje się, że oderwanie jednego elektronu od neutralnej domieszki wytwarza dodatni jon, który polaryzuje kryształ w dużej odległości od siebie przez wytworzenie potencjału:

$$U(r) = \frac{e}{\epsilon r} \quad (3.46)$$

gdzie ϵ jest statyczną stałą dielektryczną ośrodka.

Po wprowadzeniu takiego potencjału do równania (3.43) otrzymuje

się równanie analogiczne do równania dla atomu wodoru. Dla stanu podstawowego równanie to jest spełnione przez unormowaną funkcję radialną $P(r)$ postaci:

$$P(r) = \left(\frac{1}{\pi(a^*)^3} \right)^{1/2} \cdot e^{-r/a^*} \quad (3.47)$$

gdzie a^* jest efektywnym promieniem Bohra:

$$a^* = \frac{\hbar^2 \epsilon}{m^* e^2} . \quad (3.48)$$

W przypadku potencjału kulombowskiego energie własne równania (3.43) wyrażają się zależnością:

$$E \equiv E_n = \frac{1}{n^2} \left(\frac{e^2}{\epsilon} \right)^2 \frac{m^*}{2\hbar^2} \quad (3.49)$$

gdzie $n = 1, 2, 3, \dots$

Współczynnik absorpcji dla przejścia fotojonizacyjnego z udziałem domieszki wodoropodobnej, wyprowadzony dla przypadku pasm parabolicznych, wyraża się zależnością [76] :

$$\alpha = \frac{N_i A}{1 + \exp[(E_i - E_F)/kT]} \cdot \frac{(\hbar\omega - E_g - E_i)^{1/2}}{\hbar\omega} \quad (3.50)$$

gdzie E_i jest energią jonizacji domieszki; A jest współczynnikiem proporcjonalności zawierającym w sobie element macierzowy międzypasmowego przejścia, stałe materiałowe i masy efektywne w pasmach; N_i jest efektywną koncentracją domieszek.

Model wodoropodobny dobrze opisuje efekty związane z płytami donorami i akceptorami, dla których dominującym potencjałem domieszkowym jest wolnozmienny potencjał dalekozasięgowy.

3.5.2. Metoda defektu kwantowego [94, 95]

Metoda defektu kwantowego /QDM/ opiera się na fakcie, że dalekozasięgowe własności potencjału $U(r)$ są często znane dobrze nawet wtedy, gdy postać krótkozasięgowego potencjału jest złożona i trudna do określenia,

W QDM zakłada się, że dla dużych odległości r od domieszki o ładunku $|e|$ potencjał $U(r)$ dąży asymptotycznie do potencjału kulombowskiego postaci (3.46). Nieznana postać potencjału krótkozasięgowego, istotnego głównie w rejonie rdzenia jonu, zastępuje się natomiast informacją o energii wiązania domieszki, wziętą z eksperymentu $/E(\text{obs})/$. Przy tych założeniach równanie (3.45) przyjmuje postać:

$$\left[\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right) - E(\text{obs}) \right] F_\gamma(r) = 0 \quad (3.51)$$

Funkcje $F_\gamma(r)$ są wybierane w takiej postaci, aby rozwiązaniem równania (3.51) były obserwowane eksperymentalnie wartości energii $E(\text{obs})$, chociaż ogólnie mówiąc te wartości energii nie są wartościami własnymi operatora $\left(-\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m^*} - \frac{e^2}{\epsilon r} \right)$.

Dlatego, chociaż dla dużych odległości r właściwy przebieg funkcji $F_\gamma(r)$ może być określony bardzo dokładnie, to dla $r = 0$ funkcja ta może nie być skończona. Przebieg funkcji $F_\gamma(r)$ przy r bliskich zera jest jednak nieistotny dla obliczania optycznych elementów macierzowych.

Ogólnym rozwiązaniem równania (3.51) jest funkcja Whittakera [96]. Dla stanu podstawowego funkcja $F_\gamma(r)$ przyjmuje postać:

$$F(r) = \sqrt{\frac{1}{4\pi}} P_{\nu}(r) \quad (3.52)$$

Funkcję radialną $P_{\nu}(r)$ można przybliżyć przez:

$$P_{\nu}(r) = N_{\nu} r^{\nu-1} \exp\left(-\frac{r}{\nu a^*}\right) \quad (3.53)$$

gdzie:

$$N_{\nu} = \left(\frac{2}{\nu a^*}\right)^{\nu} \cdot \frac{1}{(\nu a^*)^{1/2} \Gamma(\nu+1)}, \quad (3.54)$$

$$\Gamma_{\nu} = \int_0^{\infty} \exp(-t) t^{\nu-1} dt \quad (3.55)$$

Efektywna liczba kwantowa ν jest określona przez doświadczalnie obserwowaną wartość energii wiązania:

$$E(\text{obs}) = \frac{e^2}{2\epsilon a^*} \frac{1}{\nu^2} \quad (3.56)$$

a efektywny promień Bohra a^* wyraża się zależnością (3.48).
Odchylenie efektywnej liczby kwantowej ν od głównej liczby kwantowej n określone jest wielkością defektu kwantowego μ , tzn. $\nu = n - \mu$, i w tym sensie parametr μ jest poprawką kwantową, analogiczną do poprawek używanych w spektroskopii atomowej. W wielkości efektywnej liczby kwantowej ν uwidacznia się różnica pomiędzy rzeczywistym potencjałem domieszki $U(r)$ a potencjałem kulombowskim /różnica ta występuje głównie w obszarze rdzenia jonu/. Liczba ν może przyjmować wartości z przedziału $[0,1]$.
Metoda defektu kwantowego prowadzi dla $\nu = 1$ do wyników porównywalnych z wynikami modelu wodoropodobnego, a dla ν bliskich zera do wyników porównywalnych z modelem Lucovskiego /patrz rozdział 3.5.3/.

Rozważając przejścia pomiędzy poziomem akceptorowym /funkcja falowa określona wzorem (3.52)/ i pasmem przewodnictwa /funkcje falowe Blocha/ w półprzewodniku posiadającym paraboliczne pasma zdegenerowane jedynie spinowo oraz wykorzystując do obliczeń wartości elementu macierzowego przejścia $|p_{cv}|^2$ z modelu Kane'a 78 dla $E_g \gg 0$, otrzymano wyrażenie na współczynnik absorpcji [95] postaci:

$$\alpha(\hbar\omega) = N_i \cdot \frac{8(\epsilon/m_v)^2}{\eta(\hbar\omega)} \frac{4\pi\alpha_0 a_H^2}{3} \frac{E_g(m_0 - m_c)}{\hbar\omega m_0} S(\nu, x_c) \quad (3.57)$$

gdzie:

$$S(\nu, x_c) = \frac{\nu^2 2^2 \cdot \sin^2[(\nu + 1) \arctg(x_c^{1/2})]}{16 x_c^{1/2} (1 + x_c)^{\nu+1}}, \quad (3.58)$$

$$x_c = \frac{m_c (\hbar\omega - (E_g - E_A))}{m_v E_A}, \quad (3.59)$$

$$\alpha_0 = \frac{e^2}{\hbar c} \quad \text{jest stałą struktury subtelnej}, \quad (3.60)$$

$$a_H = \frac{2}{e^2 m_0} \quad \text{jest promieniem Bohra dla wodoru}, \quad (3.61)$$

oraz m_v jest masą efektywną pasma walencyjnego,

m_c jest masą efektywną pasma przewodnictwa,

N_i jest efektywną koncentracją domieszki.

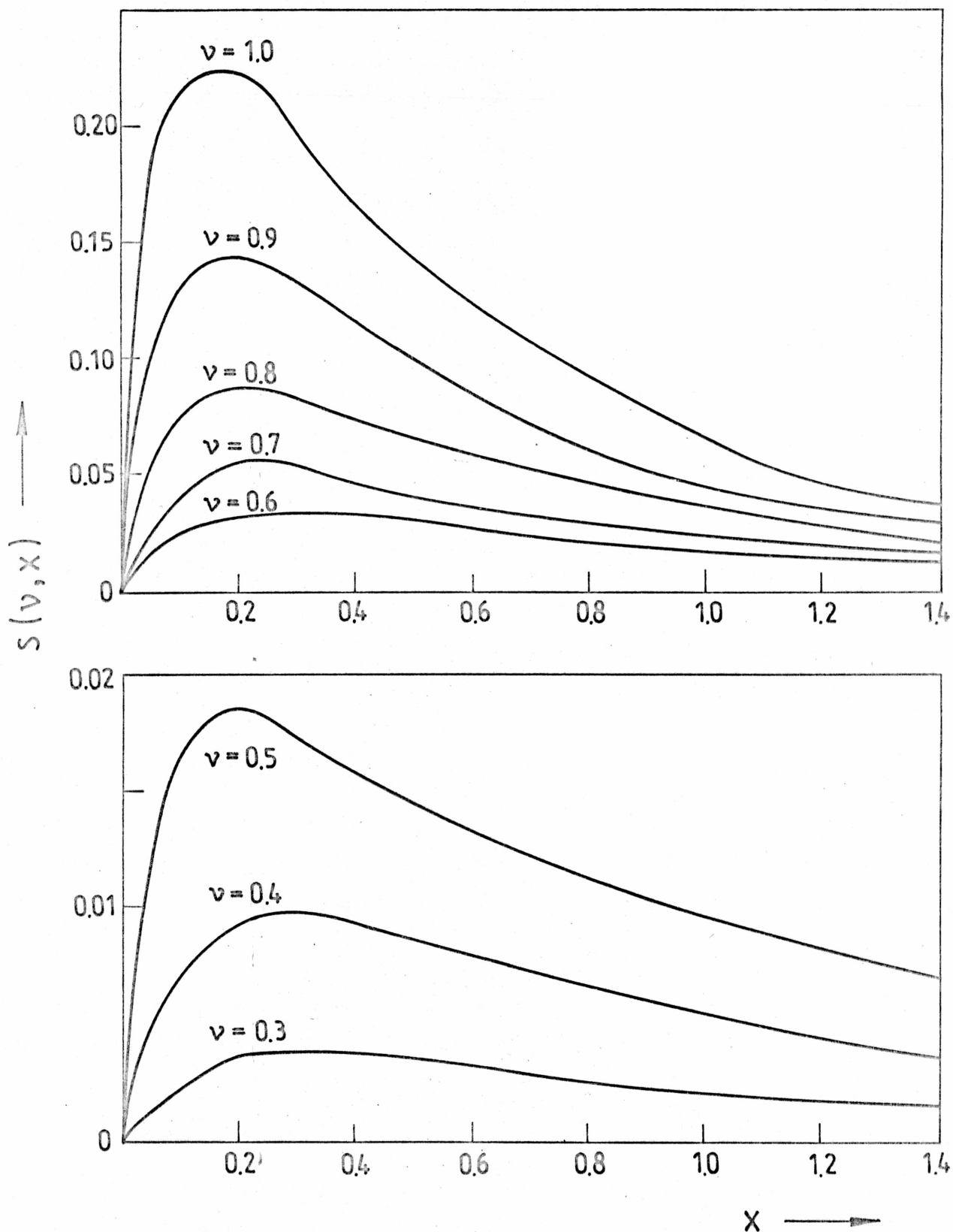
W skrajnych przypadkach QDM funkcja $S(\nu, x_c)$ przyjmuje postać:

$$S(1, x_c) = \frac{x_c^{1/2}}{1 + x_c^4} \quad \text{dla } \nu = 1 \quad (3.62a)$$

oraz

$$S(\nu, x_c) \rightarrow \frac{\nu^2}{8} \cdot \frac{x_c^{1/2}}{(1 + x_c)^2} \quad \text{dla } \nu \rightarrow 0 \quad (3.62b)$$

Rys.8 przedstawia przykładowe wykresy funkcji $S(\nu, x_c)$ dla kilku wartości ν .



Rys.8. Przykładowe przebiegi funkcji $S(\nu, x)$.
Opis w tekście.

Wyrażenie na współczynnik absorpcji dla przejść optycznych z poziomu donorowego do pasma walencyjnego otrzymuje się w analogicznej postaci jak (3.57), przy zmianie dotychczasowych indeksów: $c \rightarrow v$ oraz $v \rightarrow c$.

Wyrażenie na współczynnik absorpcji dla przejść fotojonizacyjnych/ poziom akceptorowy - pasmo walencyjne lub poziom donorowy-pasmo przewodnictwa/ z uwzględnieniem degeneracji spinowej stanów początkowych i końcowych otrzymano [95] w postaci:

$$\alpha(\hbar\omega) = N_i \cdot \frac{4\pi\alpha_0 a_*^2 \cdot \gamma^3 \cdot 2^{2\gamma}}{3\eta(\hbar\omega) \cdot \gamma^{1/2} \cdot (1+\gamma)^\gamma} \cdot f(\gamma) \quad (3.63)$$

gdzie:

$$f(\gamma) = \left[\frac{\sin(\gamma+1) \arctg(\gamma^{1/2})}{\gamma^{1/2}} - \frac{(\gamma+1) \cos(\gamma+1) \arctg(\gamma^{1/2})}{(1+\gamma)^{1/2}} \right]^2, \quad (3.64)$$

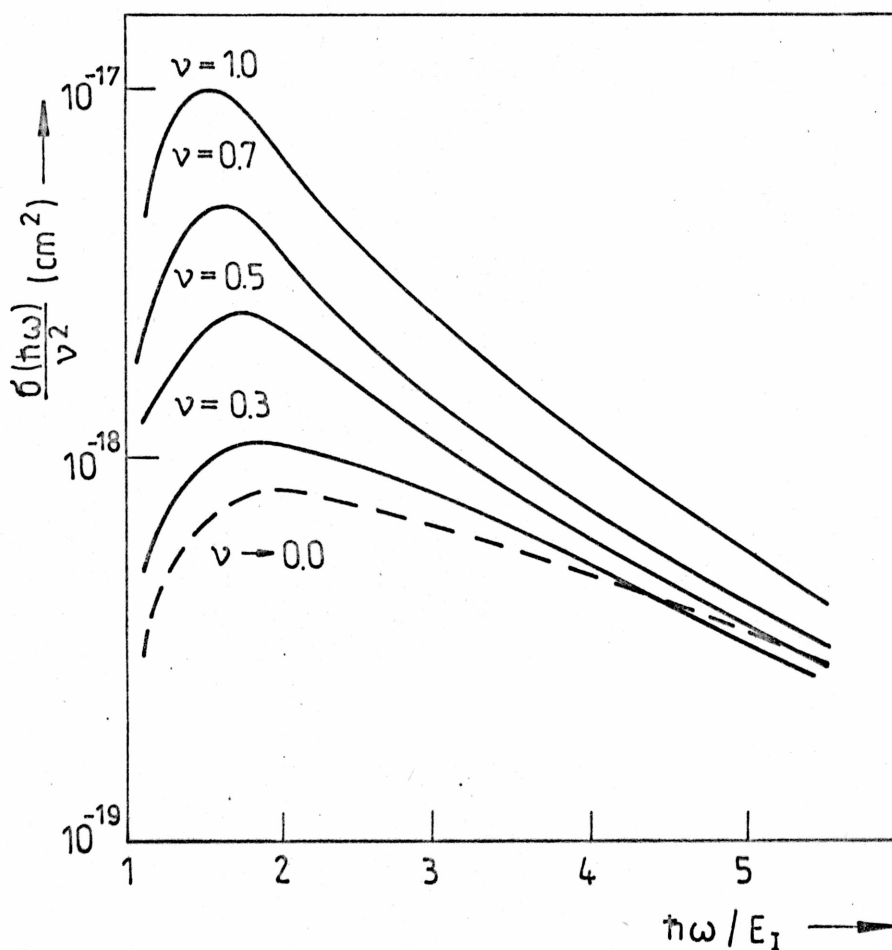
$$\gamma = \frac{\hbar\omega - E_g}{E_i}, \quad (3.65)$$

$$a_* = \frac{\hbar \epsilon}{m_i^* e^2}, \quad (3.66)$$

oraz N_i jest efektywną koncentracją domieszek, E_i jest energią jonizacji domieszki, a m_i^* jest masą efektywną pasma walencyjnego /w przypadku przejścia: poziom akceptorowy-pasmo walencyjne/ lub pasma przewodnictwa /w przypadku przejścia: poziom donorowy-pasmo przewodnictwa/. Dla $\gamma = 1$ wyrażenie (3.63) ma przebieg analogiczny do przebiegu $\alpha(\hbar\omega)$ w modelu wodoropodobnym, a dla γ bliskiego zera dąży do postaci uzyskanej przez Lucovskiego.

Rys.9 przedstawia zależność znormalizowanego fotojonizacyjnego przekroju czynnego $\frac{\sigma(\hbar\omega)}{\gamma^2} = \left(\frac{\alpha(\hbar\omega)}{N_i} \right) \cdot \frac{1}{\gamma^2}$ od znormalizowanej energii

fotonu. Maksimum funkcji $\delta(\hbar\omega)/\nu^2$ przesuwają się w stronę wyższych energii gdy ν maleje.



Rys.9. Przebiegi znormalizowanego przekroju czynnego na fotojonizację w funkcji znormalizowanej energii fotonu/QDM/. Przebieg funkcji dla $\nu = 1$ jest zgodny z modelem wodopodobnym. Przebieg funkcji oznaczonej linią przerywaną wyznaczony został w oparciu o model Lucovskiego.

3.5.3. Metoda potencjału zerowego promienia - model Lucovskiego [97] .

Lucovsky założył, że dla centrum domieszkowego energia wiązania stanu podstawowego zależy tylko od potencjału rdzenia domieszki. W związku z tym aproksymował on potencjał jonu $U(r)$ jamą potencjalną, opisaną δ -funkcją w ten sposób, aby wyliczona energia wiązania była równa wartości energii otrzymanej eksperymentalnie. Wtedy przebieg funkcji radialnej $P_\beta(r)$ dla r większych od promienia jamy potencjału $/R_0/$ zależy tylko od energii wiązania $E(\text{obs})$:

$$P_\beta(r) = \sqrt{\frac{\beta}{2\pi}} \cdot \frac{1}{r} \cdot e^{-\beta r}, \quad \beta = \frac{\sqrt{2m^* E(\text{obs})}}{\hbar} \quad (3.67)$$

gdzie m^* jest masą efektywną najbliższego pasma.

W tym modelu wyrażenie na współczynnik absorpcji dla przejścia fotojonizacyjnego uzyskuje się w postaci:

$$\alpha(\hbar\omega) = N_i \cdot \frac{E_{\text{eff}}}{E_0}^2 \frac{16\pi e^3 \hbar}{3m^* \eta c} \frac{(E_i)^{1/2} (\hbar\omega - E_i)^{3/2}}{(\hbar\omega)^3} \quad (3.68)$$

gdzie $\frac{E_{\text{eff}}}{E_0}$ jest stosunkiem efektywnego pola elektrycznego

wywołującego przejście do średniego pola elektrycznego w próbce, E_i jest energią jonizacji domieszki / obserwowaną eksperymentalnie/, a N_i jest efektywną koncentracją domieszek.

Model Lucovskiego dobrze opisuje klasę głębokich domieszek, dla których potencjał krótkozasięgowy jest dominujący.

Model ten stosuje się przy założeniu, że pasmo najbliższe głębokiemu centrum domieszkowemu jest pasmem prostym.

3.5.4. Uogólnienie metody potencjału zerowego promienia na przypadek złożonego pasma walencyjnego.

W pracy [98] uogólniono metodę potencjału zerowego promienia na przypadek złożonego pasma walencyjnego ograniczając się do dwupasmowego przybliżenia Kane'a [78]. Przyjęto, że masy elektronów m_c i dziur lekkich m_l są jednakowe $/m_c = m_l/$ i dużo mniejsze od masy dziur ciężkich m_h . Wykazano dla przypadku $m_c \ll m_h$, że można rozróżnić dwa typy stanów związanych z głębokimi centrami. Jednym typem stanów są tzw. stany l-c, charakteryzujące się masą m_c i opisane funkcjami falowymi zbudowanymi z funkcji falowych pasma przewodnictwa i pasma dziur lekkich, natomiast drugim typem stanów są tzw. stany h, charakteryzujące się masą m_h i opisane funkcjami falowymi zbudowanymi z funkcji falowych pasma dziur ciężkich / na istnienie dwu typów stanów związanych z głębokimi centrami wskazano już we wcześniejszej pracy [99]/.

Funkcja falowa elektronu na centrum domieszkowym Ψ ma postać kombinacji liniowej funkcji falowych Blocha ψ_{nk} :

$$\Psi^m = \sum_{nk} c_n^m(k) \psi_{nk}^m \quad (3.69)$$

gdzie n numeruje pasma, k jest wektorem falowym, a indeks m uwzględnia stopień degeneracji stanu domieszkowego.

Zaniedbując odszczepione spin-orbitalnie pasmo v_3 i zakładając, że pasma v_1 i v_2 są zdegenerowane w punkcie Γ $/\vec{k}=0/$ oraz ograniczając się do k spełniających $k \cdot R_0 \ll 1$ /potencjał domieszki charakteryzuje się promieniem działania $R_0/$ otrzymano

[98] dla stanów domieszkowych typu 1-c współczynnik $C_n^m(k)$ w postaci:

$$C_n^m(k) = \frac{A \chi_n^{cm}(k)}{V^{1/2} (E - E_{nk})}, \quad (3.70a)$$

$$A = \left[\frac{2\pi \hbar^2 E_g R_0}{2m_c} \left(1 + \frac{R_0}{4} \cdot \frac{E_-}{E_+} \cdot \left(\frac{E_+ - E_{2m_c}}{E_g \cdot \hbar^2} \right)^{-1} \right)^{1/2} \right] \quad (3.70b)$$

gdzie $m = \pm \frac{1}{2}$ numeruje dwa zdegenerowane stany centrum typu 1-c /stany o różnych spinach/; V jest objętością kryształu, E_- i E_+ oznaczają odpowiednio odległości energetyczne poziomu domieszkowego od minimum pasma przewodnictwa i od maksimum pasma walencyjnego, natomiast $\chi_n^{cm}(k)$ jest współczynnikiem stojącym przy amplitudzie blochowskiej u_{cm} dla minimum pasma przewodnictwa w rozwinięciu zależnej od wektora falowego k amplitudy blochowskiej $u_{nk}(r)$:

$$u_{nk}(r) = \sum_{bm} \chi_n^{bm}(k) u_{bm}(r) \quad (3.71)$$

gdzie $u_{bm}(r)$ są amplitudami blochowskimi dla ekstremów pasm, a indeks b numeruje pasma.

Ponieważ w modelu Kane'a pasmo dziur ciężkich nie zawiera domieszki amplitudy blochowskiej dna pasma przewodnictwa, to pasmo dziur ciężkich nie daje wkładu do stanów domieszkowych typu 1-c.

Dla stanów domieszkowych typu h współczynniki $C_n^m(k)$ otrzymano w postaci:

$$C_n^m(k) = \frac{A_h}{V} \cdot \frac{\chi_n^{vm}(k)}{E - E_{nk}}, \quad (3.72a)$$

$$A_h = 16 \pi E_-^{1/2} \cdot (\hbar^2 / 2m_h)^{3/2} \quad (3.72b)$$

gdzie $m = \pm \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2}$ numerują cztery zdegenerowane stany centrum typu h, a $\chi_n^{vm}(k)$ jest współczynnikiem stojącym we wzorze (3.71) przy amplitudzie blochowskiej u_{vm} dla maksimum pasma przewodnictwa.

Przy $m_h \gg m_c$ udział pasma przewodnictwa i pasma dziur lekkich w funkcji falowej centrum typu h można zaniedbać i uważać, że stany takich centrów domieszkowych są zbudowane tylko z funkcji falowych dziur ciężkich.

Współczynnik absorpcji dla przejść optycznych centrum domieszkowe - pasmo n /przejścia fotojonizacyjne/ wywołanych promieniowaniem niespolaryzowanym wyraża się [98] przez :

$$\alpha_n = C_0 \cdot \phi_n(\hbar\omega), \quad n = c, l, h \quad (3.73)$$

gdzie dla centrów typu l-c :

$$C_0 = \frac{N_i 2e^2 R_0}{(2 \epsilon m_c c^2 E_g)^{1/2}} \cdot \left[1 + \frac{R_0}{4} \frac{E_-}{E_+} \cdot \sqrt{\frac{E_+ E_- - 2m_c^2}{E_g}} \right]^{-1}, \quad (3.74a)$$

$$\phi_c(\hbar\omega) = \frac{4}{3} \pi \left(1 + \frac{(\hbar\omega)^2}{2(2E_- + \hbar\omega)^2} \right) \cdot \frac{(\hbar\omega - E_+)^{3/2} \cdot E_g \cdot (\hbar\omega + 2E_-)^2 (\hbar\omega + E_-)^{1/2}}{(\hbar\omega)^3 (\hbar\omega - E_+ + E_-)^2}, \quad (3.74b)$$

$$\phi_l(\hbar\omega) = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{1}{2} + \frac{(\hbar\omega - 2E_-)^2}{(\hbar\omega)^2} \right) \cdot \frac{(\hbar\omega - E_-)^{1/2} E_g (\hbar\omega + E_+)^{3/2}}{(\hbar\omega)^3 (\hbar\omega - E_- + E_+)^2}, \quad (3.74c)$$

$$\phi_h(\hbar\omega) = 2\pi \cdot \frac{\left(\frac{m_c}{m_h}\right)^{1/2} \cdot (\hbar\omega - E_-)^{1/2} \cdot E_g^{1/2} \cdot E_-^2}{\hbar\omega \cdot \left[\hbar\omega - E_- + \frac{m_c}{m_h} \cdot \frac{E_- \cdot E_+}{E_g} \right]^2} \quad (3.74d)$$

a dla centrów typu h :

$$C_o = \frac{N_i e^2 \hbar}{\epsilon_o^{1/2} m_h c E_-} \quad (3.75a)$$

$$\phi_c(\hbar\omega) = \frac{8}{3} \pi \cdot \frac{\left(\frac{m_c}{m_h}\right)^{1/2} (\hbar\omega - E_+)^{1/2} E_-^{3/2} (E_- + \hbar\omega)^{3/2}}{\hbar\omega E_g^{1/2} \left[E_- + \frac{m_c}{m_h} \cdot \frac{(\hbar\omega - E_+) \cdot (\hbar\omega + E_-)}{E_g} \right]^2} \quad (3.75b)$$

$$\phi(\hbar\omega) = \frac{8}{3} \pi \cdot \frac{\left(\frac{m_c}{m_h}\right)^{1/2} (\hbar\omega - E_-)^{3/2} (\hbar\omega + E_+)^{1/2} E_-^{3/2}}{\hbar\omega \left[E_- + \frac{m_c}{m_h} \cdot \frac{(\hbar\omega - E_-) (\hbar\omega + E_+)}{E_g} \right]^2 \cdot E_g^{1/2}} \quad (3.75c)$$

$$\phi_h(\hbar\omega) = \frac{16}{3} \pi \cdot \frac{(\hbar\omega - E_-)^{3/2} E_-^{3/2}}{(\hbar\omega)^3} \quad (3.75d)$$

gdzie N_i jest efektywną koncentracją domieszki, a ϵ_o jest statyczną przenikalnością dielektryczną.

Głębokie centra domieszkowe typu l-c oraz typu h mogą być zarówno donorami jak i akceptorami. W zależności od typu centrum domieszkowego /l-c lub h/ oraz pełnionej przez niego roli /akceptor albo donar/ otrzymuje się różne przebiegi przekroju czynnego na fotojonizację $\left(\beta_n(\hbar\omega) = \frac{\alpha_n(\hbar\omega)}{N_i} \right)$ w

funkcji energii fotonu. Rozróżnić można następujące przypadki:

a/ przejścia donor typu l-c $\longrightarrow$ pasmo przewodnictwa

- charakter zależności $\beta_c(\hbar\omega)$ jest podobny do charakteru zależności (3.68) otrzymanej przez Lucovskiego; maksimum tej zależności występuje bliżej progu absorpcji dla energii fotonu $\hbar\omega_{\max} < 2E_i$, podczas gdy w modelu Lucovskiego maksimum występuje dla $\hbar\omega_{\max} = 2E_i$;

b/ przejścia akceptor typu l-c $\longrightarrow$ pasmo walencyjne

- w pobliżu progu absorpcji $\beta_l(\hbar\omega)$ oraz $\beta_h(\hbar\omega)$ są proporcjonalne do $(\hbar\omega - E_-)^{1/2}$; dla przejść do pasma dziur ciężkich charakterystyczną cechą $\beta_h(\hbar\omega)$ jest wystąpienie ostrego pików, którego szerokość jest tym mniejsza, czym mniejszy jest stosunek mas efektywnych $\frac{m_c}{m_h}$;

c/ przejścia akceptor typu h $\longrightarrow$ pasmo walencyjne

- dla przejść do pasma dziur ciężkich $\beta_h(\hbar\omega)$ dokładnie odpowiada formule (3.68) uzyskanej przez Lucovskiego; dla przejść do pasma dziur lekkich przy $m_c \ll m_h$ wartości $\beta_l(\hbar\omega)$ rosną ze wzrostem energii fotonów praktycznie w całym obszarze pomiarowym ($\hbar\omega < E_g$) i całkowity przekrój czynny na fotojonizację może w ogóle nie osiągnąć wartości maksymalnej w tym przedziale energii;

d/ przejścia donor typu h $\longrightarrow$ pasmo przewodnictwa

- charakter zależności $\beta_c(\hbar\omega)$ jest bliski zależności (3.68) otrzymanej przez Lucovskiego.

Uogólnienie metody potencjału zerowego promienia na przypadek złożonego pasma walencyjnego z uwzględnieniem pasma od-

szczepionego spin-orbitalnie dla centrów domieszkowych typu h przeprowadzono w pracy [100]. Dla centrów domieszkowych typu l-c takie uogólnienie jak dotąd nie jest znane.

4. OPIS EKSPERYMENTU

4.1. Przygotowywanie próbek

Badania eksperymentalne przeprowadzono na kryształach Zn_3As_2 i Zn_3P_2 otrzymanych przez bezpośrednią syntezę z fazy gazowej stechiometrycznych ilości pierwiastków[✕]. Opis technologii otrzymywania tych związków można znaleźć w pracy [35] .

Płytki, wycięte z kryształu na pile drutowej, obustronnie szlifowano oraz polerowano mechanicznie. Stosowano aluminowy proszek polerski o średnicy ziaren kolejno $0,3\ \mu\text{m}$ i $0,05\ \mu\text{m}$. Po obróbce mechanicznej płytki trawiono w pięcioprocentowym roztworze bromu w metanolu /zgodnie z sugestiami pracy [101] /, a następnie intensywnie płukano w metanolu i suszono.

W przypadku Zn_3As_2 dążono do maksymalnego ścienienia próbek ze względu na dość wysoki poziom absorpcji. W efekcie , próbki Zn_3As_2 miały grubości z przedziału $40 - 80\ \mu\text{m}$. W przypadku Zn_3P_2 nie było konieczne maksymalne ścienianie próbek. Większość otrzymanych próbek miała więc grubości z przedziału $80 - 300\ \mu\text{m}$. Wykonano także kilka próbek o grubości rzędu $1,5 - 8\ \text{mm}$.

Część próbek Zn_3P_2 poddano dodatkowym obróbkom, takim jak:
a/ wygrzewanie w temperaturze $580\ \text{K}$ w strumieniu przepływającego argonu / $3\ \text{l/min}$ /, b/ wygrzewanie w temperaturze z przedziału $580 - 690\ \text{K}$ w próżni dynamicznej rzędu $10^{-6}\ \text{Tr}$, c/ wygrzewanie w temperaturze z przedziału $580-690\ \text{K}$ w próżni sta-

[✕]Badano kryształy Zn_3As_2 i Zn_3P_2 otrzymane przez dr K.Królickiego z Instytutu Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej oraz kryształy Zn_3P_2 otrzymane w Międzyinstytutowej Pracowni Technologii Półprzewodników Politechniki Wrocławskiej.

tycznej rzędu 10^{-6} Tr, d/ wygrzewanie w temperaturze z przedziału 580 - 690 K w próżni statycznej rzędu 10^{-6} Tr próbki z naparowaną na powierzchni warstwą srebra.

Wygrzewanie próbek przeprowadzono w piecu ceramicznym, kontrolując temperaturę wygrzewania za pomocą termopary, czujnika platynowego lub termometru rtęciowego. Po każdej obróbce termicznej próbkę na nowo poddawano mechanicznemu szlifowaniu i polerowaniu oraz trawieniu w 5% roztworze bromu.

Grubość próbek mierzono za pomocą mikroskopu z okulem mikrometrycznym, a płaskorównoległość kontrolowano obserwując obraz włókna żarówki odbity od powierzchni próbki.

4.2. Aparatura pomiarowa

W skład układów do pomiaru spektralnych charakterystyk transmisji wchodzi źródło, detektor promieniowania, monochromator oraz zwierciadła /lub soczewki/, natomiast rodzaj użytych w układzie elementów oraz ich wzajemne usytuowanie zależy od wykorzystywanego przedziału długości fal, temperatury, wielkości badanej próbki itp.

Pomiary spektralnych charakterystyk transmisji przeprowadza się stosując dwa zasadnicze typy układów pomiarowych.

W układzie pierwszego typu na próbkę pada promieniowanie elektromagnetyczne z szerokiego przedziału długości fal emitowanych przez źródło [76,77]. Po przejściu przez próbkę wiązka promieniowania poddawana jest analizie spektralnej. Rozdzielając monochromatorem próbkę od detektora promieniowania, ogranicza się wpływ stałego /w danej temperaturze/ promieniowania emitowanego przez układ próbka - uchwyt na czułość detektora promieniowania. Oświetlenie próbki wiązką niemonochromatyczną niesie ze sobą niebezpieczeństwo dodatkowego ogrzania próbki

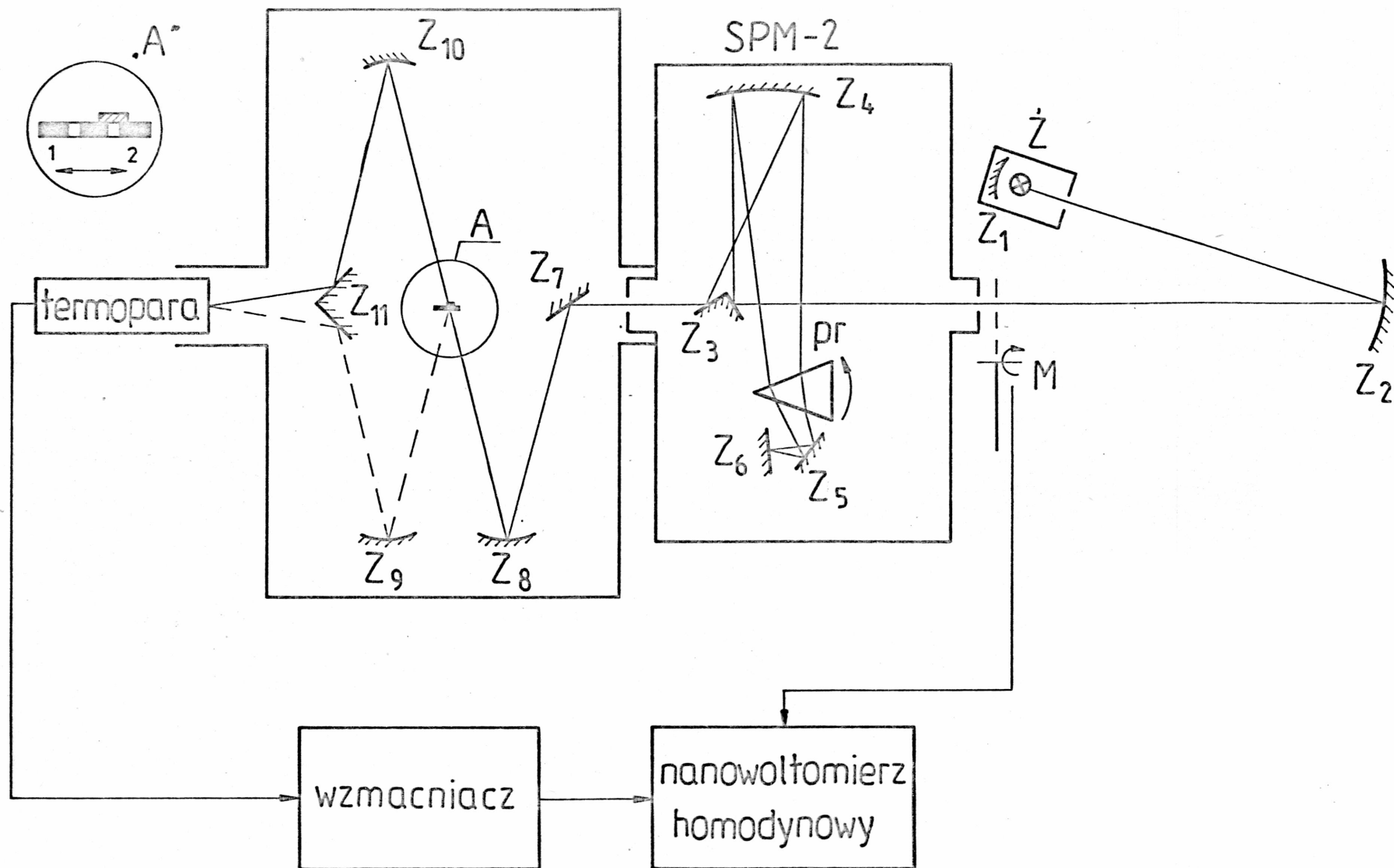
/istotne przy pomiarach w niskich temperaturach i na cienkich próbkach/ oraz możliwość jednoczesnego wzbudzania konkurencyjnych procesów pochłaniania promieniowania /np. wysycania poziomów domieszkowych, wystąpienie rekombinacji promienistej o energii mniejszej od energii generacji itp./ , które mogą występować przy długościach fal różnych od interesującej nas w danym pomiarze.

Powyższych niebezpieczeństw można uniknąć stosując układ pomiarowy drugiego typu, w którym na próbkę pada wiązka monochromatyczna [76, 102-105].

W celu eliminacji wpływu promieniowania pochodzącego od otoczenia i obniżenia poziomu szumów stosuje się modulowanie wiązki promieniowania [76, 102, 105]. Dodatkowo umożliwia to / w części elektronicznej układu pomiarowego/ poprawę stosunku napięcia sygnału do napięcia szumu, co ma szczególne znaczenie przy ograniczaniu strumienia wiązki promieniowania przez małe wymiary badanych próbek.

Do prowadzenia pomiarów spektralnych charakterystyk transmisji Zn_2As_2 i Zn_3P_2 zastosowano w pracy dwa układy pomiarowe drugiego typu, różniące się zdolnością rozdzielczą oraz wykorzystywanym obszarem widmowym.

Pierwszy ze stosowanych układów pomiarowych, którego schemat przedstawia rys.10 został szczegółowo opisany w [106]. Źródłem promieniowania monochromatycznego była tu wyjściowa szczelina monochromatora SPM-2 firmy Carl-Zeiss Jena. Jako element dyspersyjny stosowano jeden z pryzmatów: KBr 67 /w zakresie 0,06 - 0,12 eV/, NaCl 56 /w zakresie 0,10 - 0,62 eV/, LiF 82 / w zakresie 0,47 - 1,60 eV/. Zdolność rozdzielcza monochromatora przy stosowanych szczelinach nie była gorsza niż 0,003 eV w zakresie 0,06 - 0,12 eV, 0,005 eV w zakresie 0,10 - 0,62 eV



Rys.10. Schemat pierwszego układu pomiarowego /z monochromatorem SPM-2/ do pomiarów transmisji i odbicia.
 $Z_1, Z_2, Z_4, Z_8, Z_{10}$ - zwierciadła sferyczne; $Z_3, Z_5, Z_6, Z_7, Z_{11}$ - zwierciadła płaskie;
 Z - źródło promieniowania; M - modulator mechaniczny; A - przedstawia sposób mocowania próbki na uchwycie pomiarowym.

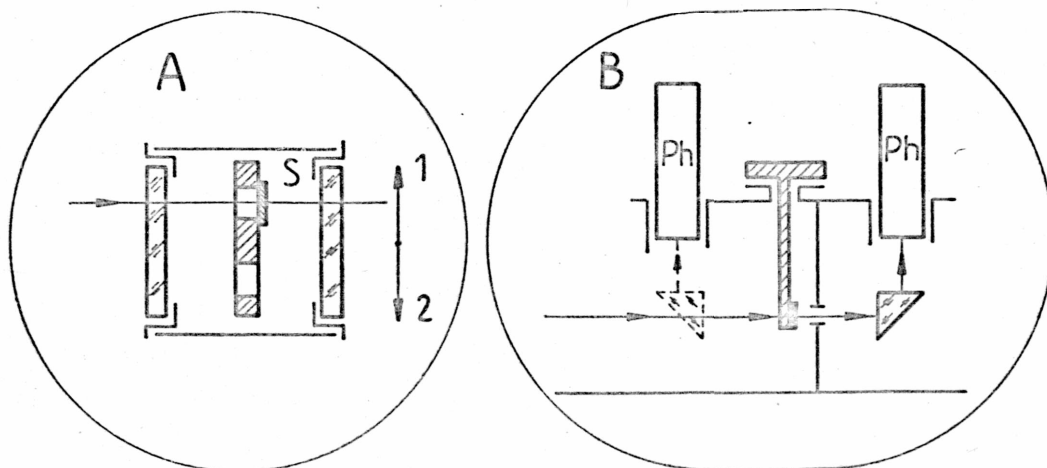
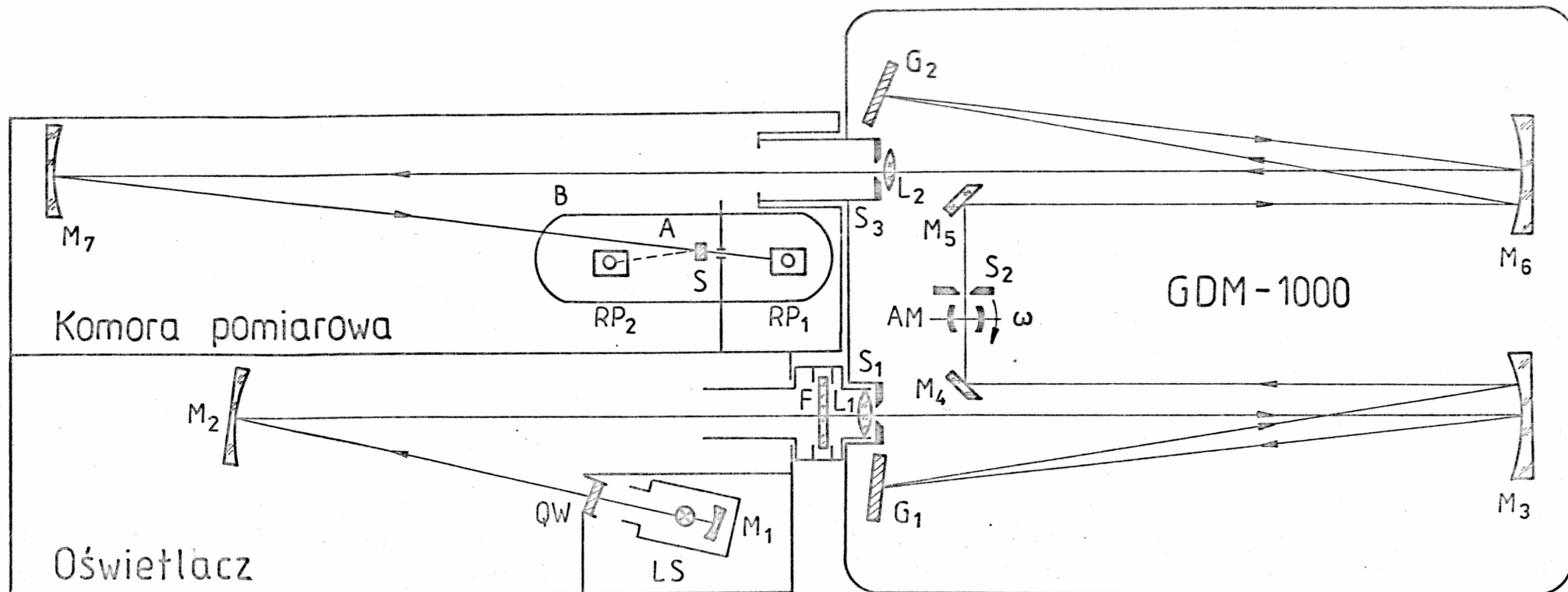
i 0,002 eV w zakresie 0,47 - 1,60 eV. Jako oświetlacz stosowano w przedziale 0,06 - 0,62 eV żarzony pręt silitowy, a w przedziale 0,47 - 1,60 eV lampę halogenową o mocy 250 W. Zwierciadko sferyczne Z_2 odwzorowywało żarzący się element oświetlacza na szczelinie wejściowej monochromatora. Tuż przed szczeliną wejściową monochromatora znajdował się mechaniczny modulator intensywności wiązki M z wymiennymi tarczami, pozwalającymi na modulację wiązki z częstotliwościami z zakresu 12,5 Hz - 75 Hz, przy czym najczęściej stosowano częstotliwości 12,5 Hz. Wychodzącą ze szczeliny wyjściowej monochromatora modulowaną monochromatyczną wiązkę promieniowania kierowano i ogniskowano na powierzchni próbki poprzez układ zwierciadeł Z_7 i Z_8 . Próbkę umieszczoną była prostopadle do biegu wiązki. Po przejściu przez próbkę wiązkę kierowano za pomocą zwierciadeł Z_{10} i Z_{11} na powierzchnię detektora promieniowania /termopara VTh-1 firmy Carl-Zeiss Jena/. Umożliwiało to pomiar natężenia wiązki przechodzącej przez próbkę. Specjalny uchwyt pozwalał na wysunięcie próbki z obszaru wiązki i dokonanie pomiaru natężenia wiązki padającej uprzednio na powierzchnię próbki. Na powierzchni próbki odwzorowywano szczelinę wyjściową monochromatora, natomiast na powierzchni termopary odwzorowywano oświetloną powierzchnię próbki. W zakresie 0,13 - 1,60 eV stosowano termoparę z okienkiem z CaF_2 , natomiast w zakresie 0,06 - 0,16 eV termoparę z okienkiem z KBr. Termopary te charakteryzowały się stałością czułości widmowej w całym zakresie pomiarowym. Pomiaru sygnału napięciowego z termopary dokonywano nanovolto-mierzem homodynowym z przedwzmacniaczem.

W wyżej opisanym układzie pomiarowym, po wprowadzeniu zwierciadła Z_9 /o identycznych parametrach jak zwierciadło Z_{10} / można dokonywać pomiaru współczynnika odbicia przy kącie padania

wiązki na próbkę nie większym niż 6° - 7° , co pozwala rozpatrywać wiązkę jako padającą prostopadle na próbkę [74] .

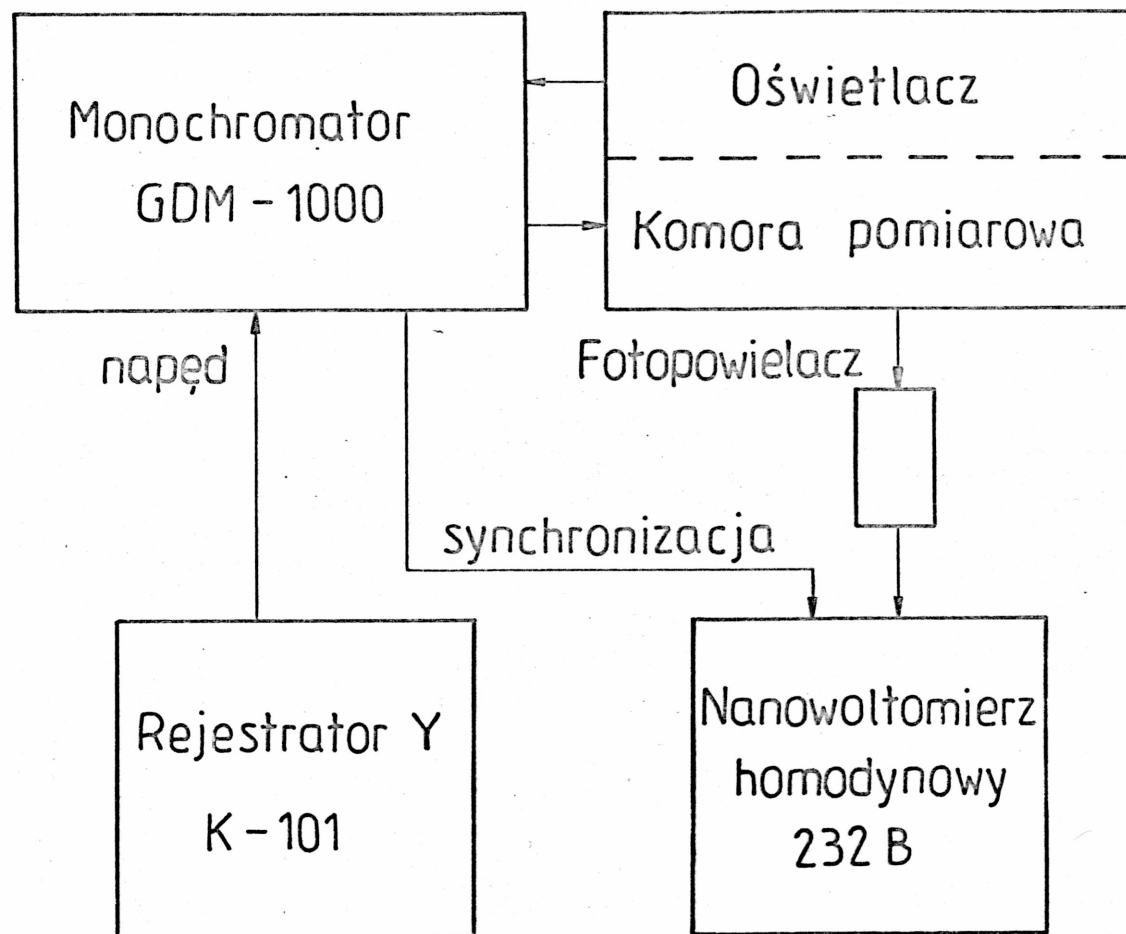
Drugi stosowany układ pomiarowy został szczegółowo opisany w pracy [107]. Konfigurację elementów optycznych układu przedstawiono na rys. 11 a jego schemat blokowy na rys. 12 . Źródłem światła była tu lampa halogenowa. Sferyczne zwierciadło M_2 odwzorowywało żarzące się włókno lampy na szczelinie wejściowej podwójnego siatkowego monochromatora GDM-1000 firmy Carl-Zeiss Jena. Tuż przed szczeliną środkową, o regulowanej wysokości, umieszczono mechaniczny modulator AM przerywający strumień wiązki promieniowania. Częstotliwość modulacji można było wybierać skokowo z przedziału $\gamma = 6 \div 60$ Hz. Źródłem modulowanego promieniowania monochromatycznego była szczelina wyjściowa monochromatora. Sferyczne zwierciadło M_7 odwzorowywało szczelinę wyjściową na powierzchni próbki, umieszczonej prostopadle do biegu wiązki. Przechodząca przez próbkę wiązka kierowana była przez pryzmat odbiciowy RP_1 na fotopowielacz FEU 62 mierzący natężenie wiązki. Specjalny uchwyt pozwalał na wysunięcie próbki z obszaru wiązki, co umożliwiało skierowanie na fotopowielacz wiązki promieniowania padającego uprzednio na próbkę i pomiar jej natężenia. Pomiaru sygnału napięciowego z fotopowielacza dokonywano za pomocą nanowoltomierza homodynowego.

W układzie przeprowadzono pomiary transmisji próbek dla energii fotonów z przedziału 1,15 - 1,60 eV. Przy szerokościach szczelin stosowanych podczas pomiarów zdolność rozdzielacza monochromatora GDM 1000 nie była gorsza niż 0,3 meV. Oprócz dużej zdolności rozdzielczej podstawowymi zaletami przedstawionego układu pomiarowego były: duża jasność układu optycznego, duża zbieżność wiązki świetlnej /1:10/, możliwość precyzyjnego ustawienia próbki oraz możliwość precyzyjnego nastawienia



Rys.11. Konfiguracja elementów optycznych drugiego układu pomiarowego /z monochr. GDM-1000/ do pomiaru transmisji i odbicia.

M_1, M_2, M_3, M_6, M_7 - zwierciadła sferyczne; M_4, M_5 - zwierciadła płaskie; LS - źródło światła; QW - okienko kwarcowe; F - filtr; L_1, L_2 - soczewki; G_1, G_2 - siatki dyfrakcyjne; AM - modulator; S_1, S_2, S_3 - szczeliny: wejściowa, środkowa, wyjściowa; S_2 - próbka; RP_1, RP_2 - układy: pryzmat odbiciowy i fotopowielacz; Ph - fotopowielacz; AiB przedstawiają sposób mocowania próbki na uchwycie pomiarowym i umiejscowienie jej względem fotopowielaczy.



Rys.12. Schemat blokowy drugiego układu pomiarowego /z monochromatorem GDM-1000/ do pomiarów transmisji i odbicia.

szerokości i wysokości plamki świetlnej.

W wyżej opisanym układzie pomiarowym, po wprowadzeniu pryzmatu odbijającego RP_2 i drugiego fotopowielacza /tego samego typu/, można dokonywać pomiaru współczynnika odbicia przy padaniu wiązki na próbkę pod kątem około $3,5^\circ$.

Pomiary w temperaturach azotowych i helowych przeprowadzano w metalowym kriostacie optycznym z wymiennymi okienkami CaF, NaCl oraz KRS-5. Kriostat ten opisano szczegółowo w [108].

4.3. Metodyka wyznaczania widm absorpcji

Wyznaczanie widm absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ poniżej krawędzi absorpcji podstawowej oparto na ogólnie stosowanym bezpośrednim pomiarze spektralnych zależności współczynników transmisji $T(\hbar\omega)$ i odbicia $R(\hbar\omega)$ przy prostopadłym padaniu promieniowania na próbkę [76].

Pomiary widma transmisji i odbicia wykonano na aparaturze opisanej w rozdziale 4.2 metodą "punkt po punkcie", mierząc przy każdej zadanej energii fotonów sygnały napięcia proporcjonalne do natężenia fali padającej oraz odpowiednio przechodzącej lub odbitej.

Pomiary współczynnika transmisji przeprowadzono na 25 próbkach Zn_3P_2 , oraz 5 próbkach Zn_3As_2 , pochodzących z różnych wytopów. Dla każdej z próbek pomiary przeprowadzono wielokrotnie. Dalszej analizie poddawano spektralne zależności $T(\hbar\omega)$, dla których błąd, wynikający z szumów w układzie pomiarowym, nie przekraczał 4% wartości współczynnika transmisji. W przypadku Zn_3As_2 w badanym obszarze energii fotonów /0,15 eV - 1,1 eV/ wartość współczynnika transmisji nigdy nie przekraczała 15%. Natomiast w przypadku Zn_3P_2 w badanym obszarze energii /0,16 - 1,6 eV/ wartość współczynnika transmisji nie przekraczała 50%.

Stwierdzono, że współczynnik odbicia Zn_3As_2 jest w obszarze 0,15 eV - 1,1 eV praktycznie stały i wynosi $29\% \pm 3\%$, natomiast współczynnik odbicia Zn_3P_2 w badanym obszarze energii jest monotonicznie malejący od $31\% \pm 3\%$ /dla $\hbar\omega \approx 1,6$ eV/ do $28\% \pm 3\%$ / dla $\hbar\omega \approx 0,06$ eV/.

Wielkości współczynnika odbicia, wyznaczone dla próbek Zn_3P_2 poddawanych dodatkowym obróbkom termicznym i procesowi ponownego polerowania, nie różniły się /w granicach błędu pomiarowego/ od wartości współczynnika odbicia wyznaczonego dla próbek nie poddawanych dodatkowym obróbkom termicznym.

Obliczenia wartości współczynnika absorpcji α /dla danej energii $\hbar\omega$ padających fotonów/ wykonano wychodząc ze znanej zależności [74] :

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (4.1)$$

która jest słuszna dla przypadku prostopadłego padania fali na granicę próżni z ośrodkiem o współczynniku załamania η i współczynniku akstynkcji K . Zależność ta została wyprowadzona przy uwzględnieniu wielokrotnych odbić wewnątrz płaskorównoległej próbki o grubości d oraz przy spełnionym warunku $\eta^2 \gg K^2$ /warunek ten jest spełniony dla większości półprzewodników w obszarze długości fal $\lambda \gg \lambda_g = hc/E_g$ /. Z (4.1) otrzymano:

$$\alpha = \frac{1}{d} \left\{ - \ln \frac{[(1 - R)^4 + 4R^2 T^2]^{1/2} - (1 - R)^2}{2R^2 T} \right\} \quad (4.2)$$

Wartość współczynnika α liczono ze wzoru (4.2).

Błąd względny wyznaczenia współczynnika absorpcji obliczono za pomocą różniczki zupełnej. Otrzymano, że w przypadku próbki Zn_3As_2 o grubości $d = 40 \mu\text{m}$ błąd nie przekraczał 15%, natomiast dla próbek Zn_3P_2 o grubości $150 \mu\text{m} - 300 \mu\text{m}$ błąd ten nie przekraczał 10% i dla próbki Zn_3P_2 o grubości $d \sim 1500 \mu\text{m}$ nie przekraczał 8%.

5. WYNIKI POMIARÓW WSPÓŁCZYNNIKA ABSORPCJI I ICH ANALIZA

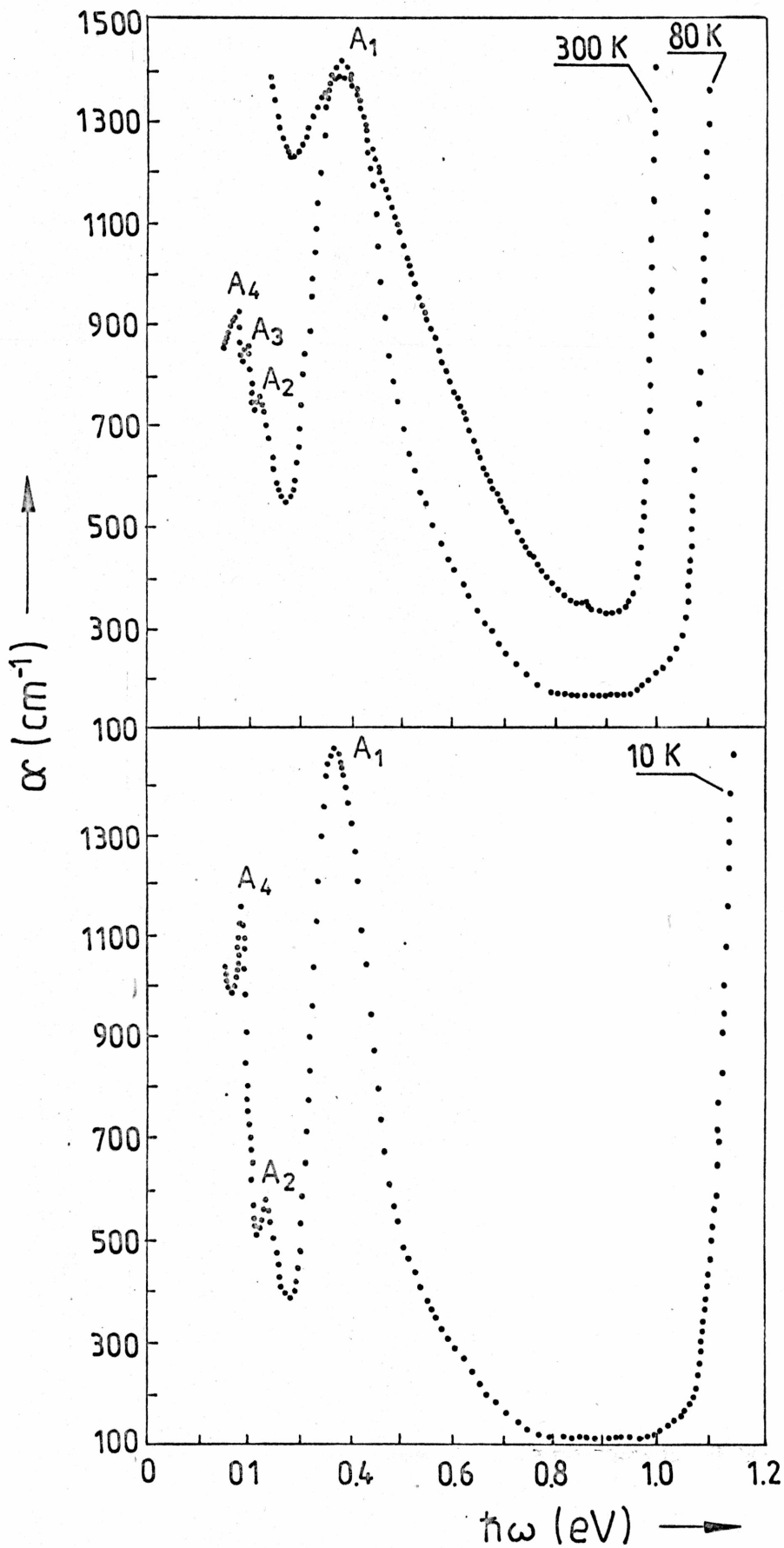
5.1. Wyniki pomiarów współczynnika absorpcji Zn_3As_2

Pomiary spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3As_2 przeprowadzono w temperaturze 300 K w obszarze 0.25-1.0 eV, w temperaturze 80 K w obszarze energii 0.15-1.12 eV oraz w temperaturze 10 K w obszarze energii 0.15-1.13 eV. Pomiary w szerszym obszarze energetycznym były niemożliwe ze względu na małe wymiary uzyskiwanych /odpowiednio cienkich/ próbek oraz wysoki poziom absorpcji w Zn_3As_2 . Badane próbki charakteryzowały się średnią koncentracją dziur: $5.1 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ w 300 K; $3.8 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ w 80 K; $3.5 \cdot 10^{23} \text{m}^{-3}$ w 10 K, a otrzymane wartości współczynnika absorpcji mieszczą się w granicach $100\text{-}1500 \text{ cm}^{-1}$.

Przykładowy przebieg zależności współczynnika absorpcji Zn_3As_2 w badanym obszarze energii i temperatur przedstawia rys.13.

W obszarze energii $\hbar\omega > 0,3 \text{ eV}$, ze wzrostem energii krzywe absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ dla wszystkich przebadanych próbek wykazują najpierw wzrost, a następnie spadek wartości współczynnika absorpcji, osiągając bardzo wyraźne maksimum A_1 o wartości $\alpha \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ dla $\hbar\omega$ z obszaru 0,36 - 0,38 eV, by od wartości energii fotonów z obszaru 0,92 - 0,95 eV wykazać znowu gwałtowny wzrost.

Na najcieńszych z uzyskanych próbek /o grubości $\sim 40 \text{ um}$ / możliwe było przeprowadzenie pomiarów współczynnika absorpcji dla energii fotonów mniejszych niż 0.3 eV. Otrzymano, że w temperaturach 80 K i 10 K główne maksimum A_1 jest poprzedzone słabszymi maksimami A_2 , A_3 , A_4 , występującymi przy energiach



Rys.13. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3As_2 wyznaczona na próbce o grubości 40 μm .

fotonów 0.22 eV, 0.20 eV i 0.18 eV /w temperaturze 300 K wykonanie pomiarów dla $\hbar\omega < 0.22$ eV było niemożliwe/. Energie , przy jakich występują maksima A_1 , A_2 , A_3 i A_4 , oraz wartości współczynnika $\alpha(\hbar\omega)$, odpowiadające tym maksimom, zestawiono w tabeli 3. Dokładność wyznaczenia położenia energetycznych maksimów nie była gorsza niż 0.02 eV.

Tabela 3. Charakterystyczne energie i wartości współczynnika absorpcji dla maksimów A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , obserwowanych na krzywej $\alpha(\hbar\omega)$ dla Zn_3As_2 .

	Wartości energii $\hbar\omega$, przy których występują maksima [eV]			Wartości współczynnika absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ w ma- ksimach [cm^{-1}]		
	300 K	80 K	10 K	300 K	80 K	10 K
A_1	0.38	0.38	0.36	1390	1420	1450
A_2		0.22	0.22		770	570
A_3		0.20			860	
A_4		0.18	0.18		990	1130

Z obniżeniem temperatury z 300 K do 80 K i 10 K maksimum A_1 wyostrza się przy nieznacznym wzroście maksymalnej wartości współczynnika α z 1390 cm^{-1} w 300 K do 1420 cm^{-1} w 80 K i 1450 cm^{-1} w 10 K, przesuwając się równocześnie w kierunku niższych energii od 0.38 eV w 300 K i 80 K do 0.36 eV w 10 K. Obniżenie temperatury powoduje również obniżenie poziomu absorpcji, od którego uwidacznia sięiskoenergetyczna krawędź maksimum A_1 , od 1220 cm^{-1} w 300 K do 500 cm^{-1} w 80 K i 390 cm^{-1} w 10 K. Wpływ obniżenia temperatury z 80 K do 10 K na maksima A_2 , A_3 , A_4 , jest różny: maksimum A_2 wyostrza się przy równoczesnym obniżeniu maksymalnej wartości współczynnika z 770 cm^{-1}

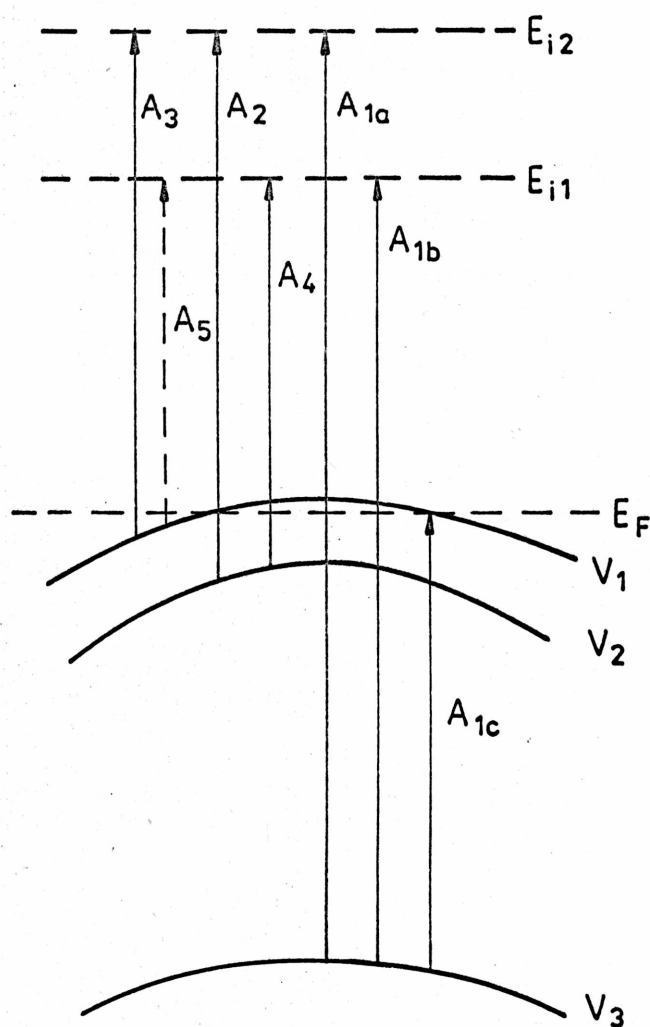
do 570 cm^{-1} ; maksimum A_3 , występujące w temperaturze 80 K w postaci wyraźnego piku o maksymalnej wartości współczynnika α równej 860 cm^{-1} , w temperaturze 10 K nie uwiadcza się; natomiast maksimum A_4 wyostrza się przy równoczesnym wyraźnym wzroście maksymalnej wartości współczynnika α z 990 cm^{-1} do 1130 cm^{-1} . Nie zauważono natomiast, aby obniżenie temperatury wpływało na zmianę położenia energetycznego maksimów A_2 i A_4 .

Dotychczasowe próby interpretacji zaobserwowanego widma absorpcji Zn_3As_2 , przedstawione w pracach [7-9], opierano na istnieniu jednego poziomu akceptorowego o energii jonizacji rzędu 0.04 - 0.08 eV /zgodnie z wynikami pracy [47]/ oraz możliwości zachodzenia przejść wewnątrz pasma walencyjnego /zgodnie z sugestią pracy [30]/. Jednak te próby opisu nie dawały zadowalających rezultatów.

W celu opisanie obserwowanego przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji założono istnienie w Zn_3As_2 dwu poziomów akceptorowych o energiach jonizacji $E_{i1} \approx 0.14 \text{ eV}$ i $E_{i2} \approx 0.20 \text{ eV}$. Wtedy obserwowane piki absorpcyjne można łączyć z następującymi przejściami optycznymi /rys.14/ :

a/ maksimum A_1 z przejściem z odszczepionego spinowo-orbitalnie podpasma v_3 do poziomu akceptorowego o $E_{i2} \approx 0.20 \text{ eV}$ / A_{1a} na rys.14 / oraz przejściem z podpasma v_3 do poziomu akceptorowego o $E_{i1} \approx 0.14 \text{ eV}$ / A_{1b} na rys.14 / i przejściem wewnątrz pasma walencyjnego z podpasma v_3 do podpasma v_1 / A_{1c} na rys.14 / , gdyż odległość energetyczna pomiędzy podpasmami v_3 i v_1 w $\bar{k} = 0$ dla Zn_3As_2 wynosi ok.0.30 eV [16-19] ,

b/ maksimum A_2 z przejściem z podpasma dziur lekkich v_2 do poziomu akceptorowego o $E_{i2} \approx 0.20 \text{ eV}$,



Rys.14. Schemat przejść optycznych w Zn_3As_2 w podczerwonym zakresie widma. Objasnienia w tekście.

- c/ maksimum A_3 z przejściem z podpasma dziur ciężkich v_1 do poziomu akceptorowego o $E_{i2} \approx 0.20$ eV,
d/ maksimum A_4 z przejściem z podpasma dziur lekkich v_2 do poziomu akceptorowego o $E_{i1} \approx 0.14$ eV.

Ponieważ maksimum A_3 nie ujawnia się w temperaturze 10 K, a zaproponowany schemat przejść nie dopuszcza takiej możliwości, przypuszcza się, że w ^{tej} temperaturze A_3 jest mocniej przekryte przez maksimum A_2 lub maksimum A_4 .

Przy przejściach optycznych z udziałem głębokich domieszek charakterystyczną energię przejścia /tzn. wartość energii, przy której zaczyna się dane przejście/ odczytuje się z odcięcia na osi energii. Ponieważ w obserwowanym przypadku częściowego lub całkowitego przekrywania się maksimów absorpcyjnych trudno jest takie wartości energii odczytać wprost na osi $\hbar\omega$, spróbowano przeprowadzić trzy niezależne procedury dopasowujące do obserwowanych maksimów: jedną w oparciu o teorię defektu kwantowego [94,95] oraz dwie w oparciu o model potencjału zerowego promienia dla głębokiego poziomu domieszkowego w przypadku złożonego pasma walencyjnego [98,100]. Model ten przewiduje różne wyrażenia na przekrój czynny absorpcji dla dwu rodzajów głębokich poziomów: poziomów typu h, których funkcje falowe są budowane z funkcji falowych podpasma dziur ciężkich oraz poziomów typu l-c, których funkcje falowe są budowane z funkcji falowych podpasma dziur lekkich i pasma przewodnictwa /patrz rozdział 3.5.4./

Zadawalające dopasowanie do wyników eksperymentalnych uzyskano jedynie przy założeniu, że obydwa poziomy akceptorowe są poziomami typu l-c. Obserwowane maksima absorpcyjne są zbyt wąskie w stosunku do swojej wysokości, by dać się dobrze opisać metodą defektu kwantowego lub modelem potencjału zerowego promienia dla poziomów typu h.

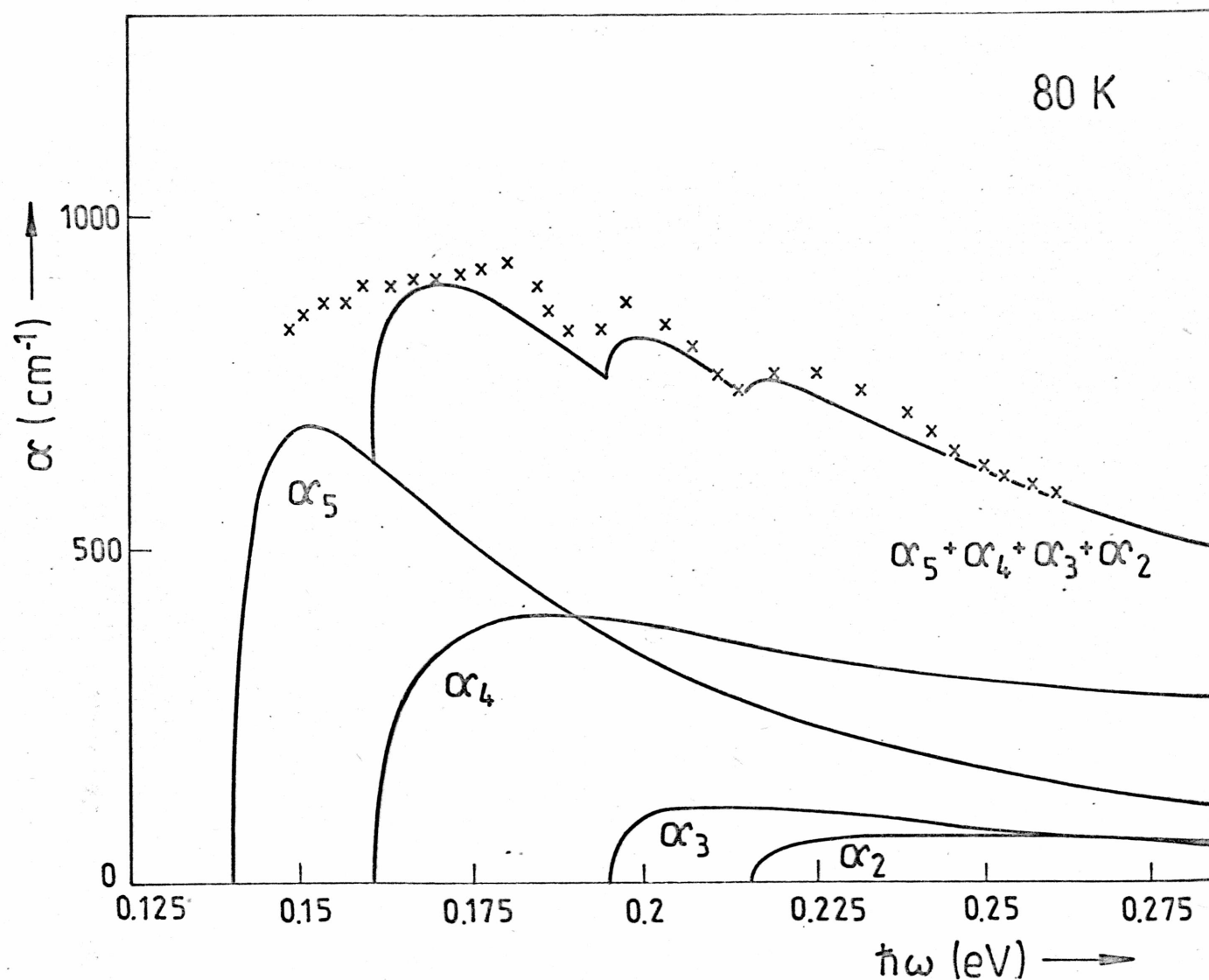
W przypadku głębokich poziomów typu l-c dotychczas wyprowadzono wzory na absorpcyjny przekrój czynny tylko dla następujących przejść z pasma walencyjnego do poziomu domieszkowego: podpasmo dziur ciężkich $\longrightarrow$ poziom l-c /wzór(3.74 d)/, podpasmo dziur lekkich $\longrightarrow$ poziom l-c /wzór(3.74 c)/. Wzory te wyprowadzono przy zaniedbaniu podpasma v_3 odszczepionego spin-orbitalnie oraz założeniu, że podpasma v_1 i v_2 są zdegenerowane w punkcie Γ / $\vec{k} = 0$ /. Dlatego też procedurę dopasowującą można było przeprowadzić tylko dla maksimów A_2 , A_3 , A_4 , związanych z przejściami z podpasma dziur lekkich i ciężkich, natomiast maksimum A_1 , związane z przejściami z podpasma odszczepionego spin-orbitalnie, pozostawało poza zasięgiem powyższego dopasowania. Rozszczepienie podpasma v_1 i v_2 polem krystalicznym uwzględniono we wzorze (3.74c) przez zastąpienie energii E_+ pomiędzy poziomem l-c i wierzchołkiem zdegenerowanych podpasma v_1 i v_2 różnicą energii pomiędzy poziomem l-c i wierzchołkiem podpasma v_2 , równą: $E_+ + (E_{v2}(0) - E_{v1}(0)) = E_i + \Delta_{CF}$. W tej sytuacji dla przejść z podpasma dziur lekkich do poziomu l-c parametrami dopasowania były: energie jonizacji poziomów akceptorowych E_{i1} i E_{i2} , odległość energetyczna Δ_{CF} pomiędzy podpasmami v_1 i v_2 w $\vec{k} = 0$ oraz współczynniki C_{1l} i C_{2l} - związane z efektywną koncentracją poziomów akceptorowych, biorących udział w danym przejściu, i z wielkością R_0 promienia krótkozasięgowego potencjału domieszki. Dla przejść z podpasma dziur ciężkich do poziomu l-c parametrami dopasowania były: energie E_{i1} i E_{i2} , współczynnik C_{1h} i C_{2h} oraz stosunek masy efektywnej m_c elektronów w paśmie przewodnictwa do masy efektywnej m_h dziur ciężkich.

Przy przeprowadzaniu dopasowania teoretycznego do danych eksperymentalnych ogólnie przyjętym sposobem postępowania jest

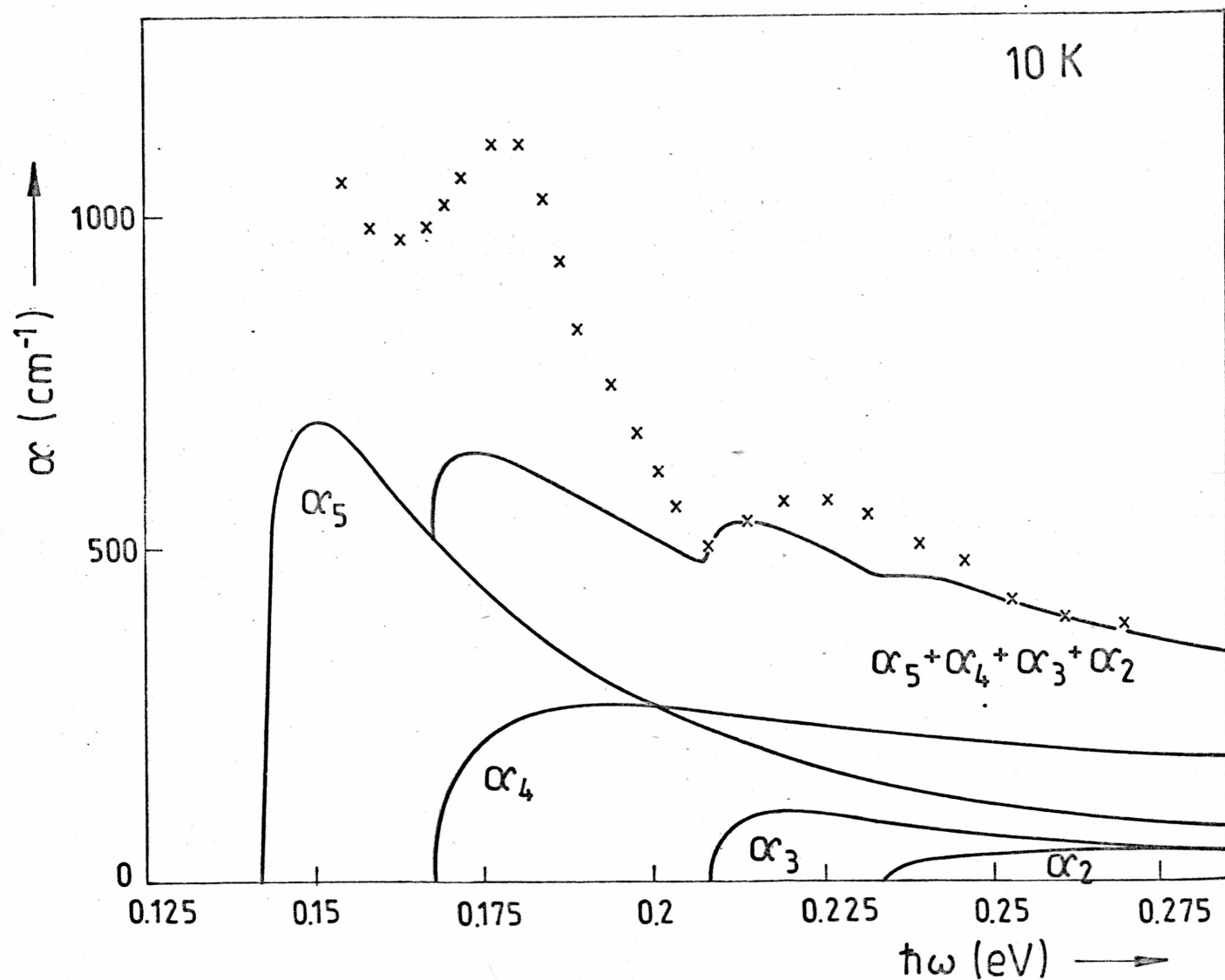
oddzielenie zmian współczynnika absorpcji, związanych z opisywanymi przejściami, od tej części zmian współczynnika $\alpha(h\nu)$, które mogą być związane z innego rodzaju procesami pochłaniania, przez odjęcie tła absorpcyjnego (patrz np. [109, 110]). Zaproponowany schemat przejść optycznych pozwala spodziewać się wystąpienia, w obszarze energii niższych niż dostępne w przeprowadzonym eksperymencie, przejścia z podpasma dziur ciężkich v_1 do poziomu akceptorowego o $E_{i1} \approx 0.14$ eV /przejście A_5 na rys.14/. Dlatego w procedurze dopasowania uwzględniono przejście $v_1 \rightarrow$ akceptor o energii jonizacji $E_{i1} \approx 0.140$ eV jako tło dla pozostałych przejść A_2, A_3, A_4 . Hipotetyczny kształt maksimum absorpcyjnego A_5 jest określony następującymi parametrami: energią jonizacji E_{i1} , współczynnikiem proporcjonalności C_{1h} oraz stosunkiem masy efektywnej m_c pasma przewodnictwa do masy efektywnej m_h dziur ciężkich.

Najlepsze teoretyczne dopasowania do wyników eksperymentalnych widma współczynnika absorpcji Zn_3As_2 , uzyskane przy założeniu, że głębokie poziomy akceptorowe są typu 1-c, przedstawiono na rys.15 /dla 80 K/ i na rys.16 /dla 10 K/, a parametry tych dopasowań zebrano w tabeli 4.

Z dopasowań teoretycznych wynika, że z obniżeniem temperatury z 80 K do 10 K energia jonizacji poziomów akceptorowych wzrasta z 0.140 eV do 0.142 eV dla pierwszego poziomu akceptorowego oraz z 0.195 eV do 0.210 eV dla drugiego poziomu akceptorowego. W związku z tym niezależnie ujawniające się widmie absorpcji w 80 K dwa maksima A_3 i A_2 przekrywają się mocniej, tworząc jedno maksimum A_2 występujące w widmie absorpcji w 10 K.



Rys.15. Dopasowanie za pomocą uogólnionej metody potencjału zerowego promienia dla głębokich poziomów akceptorowych typu l-c /linia ciągła/ wyznaczonej eksperymentalnie spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3As_2 dla temperatury 80 K. Parametry dopasowania umieszczono w tabeli 4. Objasnienia w tekście.



Rys.16. Dopasowanie za pomocą uogólnionej metody potencjału zerowego promienia dla głębokich poziomów akceptorowych typu l-c /linia ciągła/ do wyznaczonej eksperymentalnie spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3As_2 dla temperatury 10 K, Parametry dopasowania umieszczono w tabeli 4. Objaśnienia w tekście .

Tabela 4. Parametry, dla których uzyskano najlepsze dopasowania do wyników eksperymentalnych widna współczynnika absorpcji Zn_3As_2 .

Parametry dopasowania	80 K	10 K
Energia jonizacji 1-szego poziomu akceptorowego, E_{i1} [eV]	0.140	0.142
Energia jonizacji 2-giego poziomu akceptorowego, E_{i2} [eV]	0.195	0.210
Odległość energetyczna pomiędzy podpasmami v_1 i v_2 w $k = 0$, Δ_{CF} [eV]	0.020	0.025
Stosunek masy efektywnej m_e elektronów w paśmie przewodnictwa do masy efektywnej m_h dziur ciężkich, m_e/m_h	0.36	0.24
Współczynniki proporcjonalności dla przejść do 1-szego poziomu akceptorowego, C_{1l} ; C_{1h} [cm^{-1}]	242, 47	159.59
Współczynniki proporcjonalności dla przejść do 2-giego poziomu akceptorowego, C_{2l} ; C_{2h} [cm^{-1}]	43.86	25.12

Obniżenie temperatury powoduje zmniejszenie stosunku masy efektywnej m_c elektronu w paśmie przewodnictwa do masy efektywnej m_h dziur ciężkich z 0.36 do 0.24, oraz zwiększenie rozszczepienia Δ_{CF} pomiędzy pasmami v_1 i v_2 z 0.02 eV do 0.025 eV. Wartości otrzymanych z dopasowań odległości energetycznych Δ_{CF} są około dwa do trzech razy mniejsze od wartości $\Delta_{CF} = 0.05 - 0.07$ eV, obliczonych w pracach [16, 17]. Otrzymane z dopasowania wartości stosunku mas efektywnych m_c/m_h pozwalają /korzystając z wyznaczonej eksperymentalnie wartości masy efektywnej m_h pasma dziur ciężkich/ oszacować wartość masy efektywnej m_c elektronu w paśmie przewodnictwa.

Przyjmując $m_h = 0.65 m_0$ [22] otrzymuje się $m_c \approx 0.12 m_0$ w 80 K i $m_c \approx 0.08 m_0$ w 10 K, natomiast przyjmując $m_h = 0.27 m_0$ [23] otrzymuje się $m_c \approx 0.05 m_0$ w 80 K i $m_c \approx 0.03 m_0$ w 10 K.

Dopasowanie teoretyczne do danych doświadczalnych w 10 K jest gorsze niż dopasowanie do danych doświadczalnych w 80 K, chociaż w obydwu przypadkach krzywe teoretyczne wykazują wszys⁵kie obserwowane w eksperymencie osobliwości absorpcji. W 80 K tylko w niewielkim obszarze energetycznym, głównie dla $\hbar\omega < 0.16$ eV, krzywa teoretyczna nie pokrywa się z krzywą doświadczalną i znajduje się poniżej niej, natomiast w temperaturze 10 K analogiczna rozbieżność jest większa i występuje w szerszym obszarze energii / dla $\hbar\omega < 0.21$ eV/. Na przebieg krzywych teoretycznych/biegających poniżej krzywych doświadczalnych, zwłaszcza w temperaturze 10 K/ istotny wpływ może mieć nieuwzględnienie w pełni tła absorpcyjnego, związanego z in-

nymi przejściami optycznymi niż przejścia przedstawione na rys.14. Pewne znaczenie może tu mieć także monotonicznie zmieniająca^{się} absorpcja na swobodnych nośnikach, jednakże jej uwzględnienie w przeprowadzonych dopasowaniach było niemożliwe ze względu na niemożność przeprowadzenia pomiarów spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3As_2 w szerszym zakresie widma.

W przedstawionym modelu współczynnik absorpcji w okolicy maksimum A_1 jest sumą współczynników absorpcji, związanych z przejściami: $v_3 \rightarrow v_1$, $v_3 \rightarrow$ akceptor o energii jonizacji E_{i1} , $v_3 \rightarrow$ akceptor energii jonizacji E_{i2} . Niemożliwym było przeprowadzenie dopasowań teoretycznych dla wyżej wymienionych przejść, ponieważ problem przejść z podpasma v_3 odziczepionego spin-orbitalnie do poziomu domieszkowego typu l-c nie został do tej pory rozwiązany.

Obszar wzrostu wartości współczynnika absorpcji Zn_3As_2 dla $\hbar\omega \gtrsim 0.92 \div 0.95$ eV jest związany z absorpcją międzypasmową i dobrze opisuje się zależnością (3.21): $\alpha \sim \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\hbar\omega}$ /przejścia proste pomiędzy pasmem walencyjnym i przewodnictwa/, a średnie wartości przerwy wzbronionej, odczytane z nachylenia krawędzi absorpcji podstawowej, wynoszą: 0.99 eV w 300 K; 1.09 eV w 80 K; 1.11 eV w 10 K. Otrzymane wyniki są zgodne z wynikami przedstawionymi we wcześniejszych pracach [24, 31]. Obniżenie temperatury próbki powoduje zmniejszenie przerwy wzbronionej, oraz obniżenie poziomu absorpcji, od którego rozpoczyna się wzrost $\alpha(\hbar\omega)$, z $\alpha \approx 320 \text{ cm}^{-1}$ w 300 K do $\alpha \approx 150 \text{ cm}^{-1}$ w 80 K i $\alpha \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ w 10 K, przy równoczesnym poszerzeniu się obszaru energii, dla których w danej temperatu-

rze $\alpha(\hbar\omega)$ jest najniższy i praktycznie stały. Wysoką wartość współczynnika absorpcji w obszarze stałości jego wartości tłumaczy się wysokim stopniem zdefektowania materiału.

5.2. Wyniki pomiarów współczynnika absorpcji Zn_3P_2 i ich analiza

5.2.1. Próbki nie poddawane dodatkowym obróbkom termicznym

Pomiary spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 przeprowadzono w temperaturach 300 K i 80 K w obszarze energii 0,06 - 1,56 eV. Dla wybranego z tego obszaru energetycznego fragmentu widma /0,5 - 1,4 eV/ przeprowadzono również pomiary w temperaturze 10 K. Badano próbki charakteryzujące się stosunkowo niską koncentracją dziur rzędu 10^{19} - 10^{20} m^{-3} /próbki pierwszego rodzaju/ oraz próbki charakteryzujące się stosunkowo wysoką koncentracją dziur rzędu 10^{22} - 10^{23} m^{-3} /próbki drugiego rodzaju/.

Otrzymane wartości współczynników absorpcji zmieniały się w granicach od 1 cm^{-1} do 250 cm^{-1} dla próbek pierwszego rodzaju oraz w granicach od 8 cm^{-1} do 250 cm^{-1} dla próbek drugiego rodzaju.

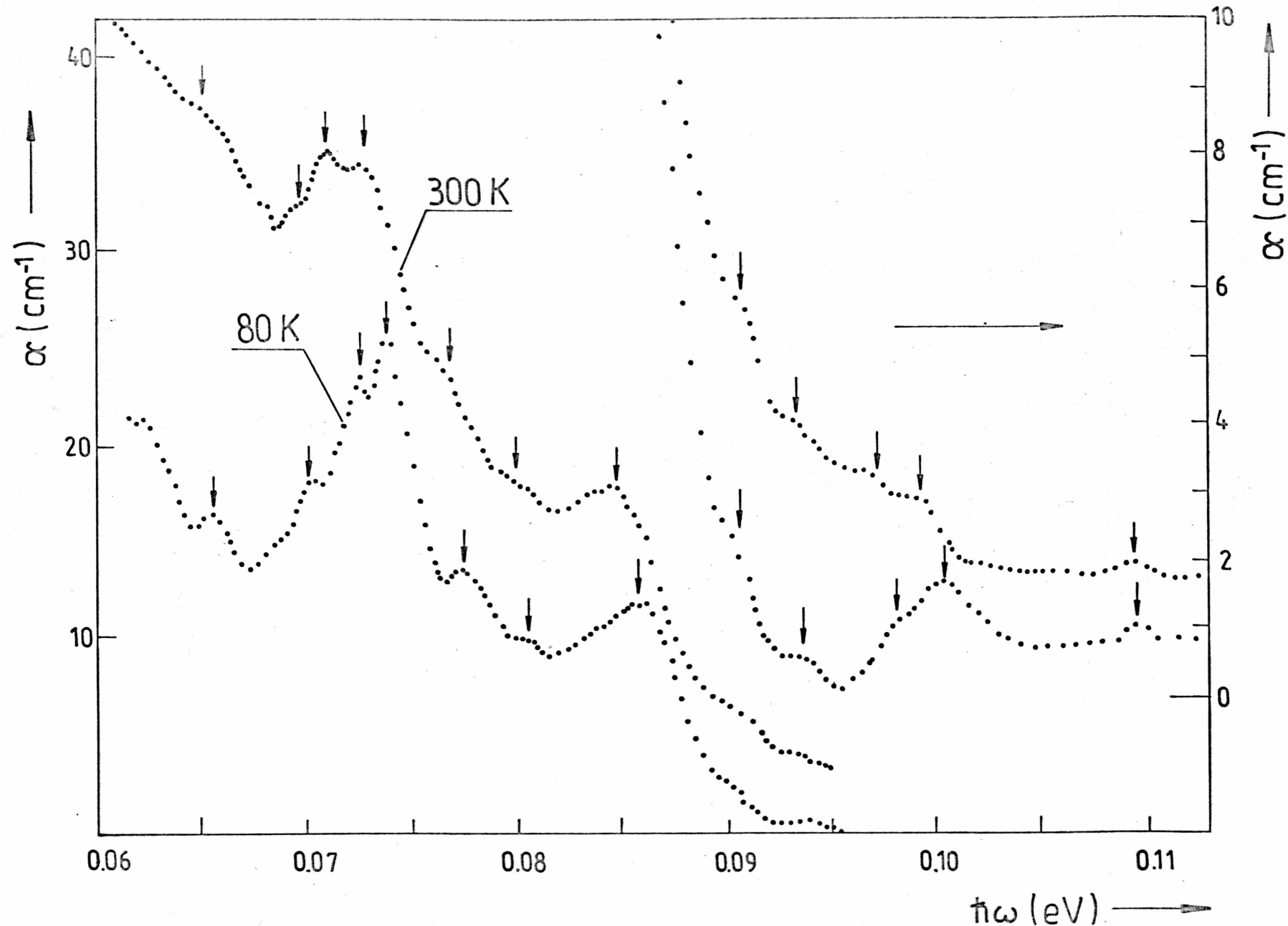
W obszarze energii 0,06 - 0,11 eV dla wszystkich przebadanych próbek w widmie absorpcji uwidacznia się szereg ostrych i wąskich maksimów oraz progów absorpcyjnych. W danej temperaturze położenia energetyczne maksimów i progów absorpcyjnych dla próbek o niskiej koncentracji dziur są identyczne z położeniami tych osobliwości dla próbek o wysokiej koncentracji. Obniżenie temperatury z 300 K do 80 K powoduje nieznaczne przesunięcie położenia energetycznych osobliwości w stronę wyższych energii, przy równoczesnym wyostreniu maksimów i progów absorpcyjnych oraz zmniejszeniu wartości współczynnika absorpcji $\alpha(h\nu)$ o około 40 - 50 %.

Przykładowy przebieg spektralnej zależności współczynnika absorpcji w tym obszarze energii, dla temperatur 300 K i 80 K, przedstawia rys.17. Wartości energii, przy jakich występują zaobserwowane osobliwości absorpcyjne, zestawiono w tabeli 5. Dokładność wyznaczenia położenia energetycznych osobliwości jest nie gorsza niż 0,003 eV.

Wystąpienie w widmie absorpcji tak wielu wąskich pików o identycznych, w przypadku próbek pochodzących z różnych wytopów i różniących się wielkością koncentracji dziur, położeniach energetycznych pozwala przypuszczać, że w obszarze energii 0,06 - 0,11 eV mamy do czynienia z mechanizmem wielofononowej absorpcji sieciowej w Zn_3P_2 , nie można jednak wykluczyć, że niektóre z tych osobliwości mogą być związane z absorpcją domieszkową. Analiza zaobserwowanych przejść wielofononowych, wychodząca poza określenie z krzywych $\alpha(\hbar\omega)$ energii charakterystycznych tych przejść, jest obecnie niemożliwa, ponieważ nie są znane jakiegokolwiek dane teoretyczne na temat widma fononowego Zn_3P_2 /komórka elementarna Zn_3P_2 jest skomplikowana i zawiera 40 atomów/.

Podobne rezultaty uzyskano w pracy [111] , w której, analizując krzywe spektralnej zależności współczynnika transmisji $T(\hbar\omega)$ w temperaturze pokojowej, stwierdzono istnienie w tym zakresie energii szeregu minimów transmisji. Osobliwości te interpretowano jako osobliwości związane z przejściami dwufononowymi.

Położenia energetyczne osobliwości absorpcyjnych, zaobserwowanych w niniejszej pracy, są w większości zgodne z położeniami energetycznymi minimów transmisyjnych, otrzymanych w pracy [111] /patrz tabela 5/. Osobliwości, obserwowane w widmie



Rys.17. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,06 - 0,11 eV, w temperaturach 300 K i 80 K, wyznaczona na próbce C - typowym reprezentancie próbek o koncentracji dziur $p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$.

Pionowymi strzałkami zaznaczono energie charakterystyczne. Wartości tych energii zestawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Położenie energetyczne osobliwości absorpcyjnych zaobserwowanych w widmie absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,06 - 0,11 eV.

W tabeli umieszczono również położenia energetyczne minimów transmisji, zaobserwowanych w widmie transmisji Zn_3P_2 w pracy [111] .

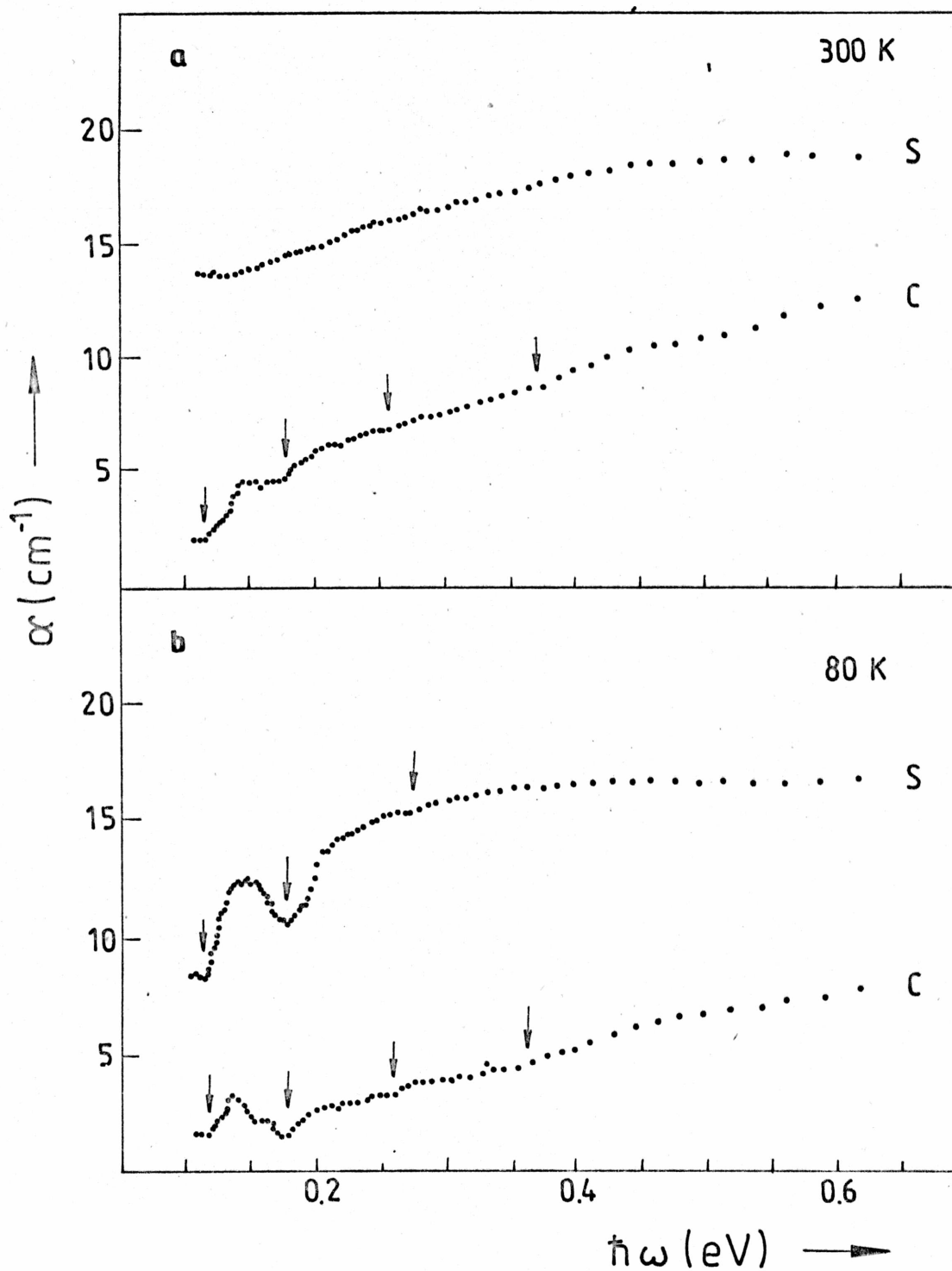
Energia [meV]	Temperatura		
	80 K	300 K	300 K wg [111]
	109,5	109,4	-
	100,6 98,2	99,3 97,4	96,0
	93,8	93,4	92,9
	90,8	90,8	89,6
	86,0	85,0	84,9 83,4
	80,7	80,1	78,7
	77,8	77,2	76,2
	73,8 72,5 70,2	72,8 71,4 69,8	72,2
	65,7	65,3	64,4

absorpcji dla energii około 65 meV, 77 meV, 79 meV, 90 meV, 93 meV, wykazują pojedynczą strukturę analogicznie jak osobliwości obserwowane dla tych samych energii w widmie transmisji w pracy [111]. Pozostałe z zaobserwowanych osobliwości absorpcyjnych różnią się strukturą od osobliwości transmisyjnych, przedstawionych w pracy [111], a mianowicie:

- a/ dla energii ok. 85 meV obserwuje się jedno wyraźne maksimum absorpcyjne, natomiast w pracy [111] zaobserwowano przy tej energii podwójne minimum transmisyjne,
- b/ dla energii ok. 72 meV i ok. 97 meV obserwuje się potrójne maksima absorpcyjne, natomiast w pracy [111] zaobserwowano przy tych energiach pojedyncze minima transmisyjne,
- c/ dla energii ok. 109,5 meV obserwuje się pojedyncze maksimum absorpcyjne, natomiast w pracy [111] nie stwierdzono istnienia przy tej energii osobliwości w widmie transmisji.

W obszarze energii 0,1 - 0,5 eV w widmie absorpcji Zn_3P_2 przy energiach ok. 0,115 eV, 0,175 eV, 0,26 eV oraz 0,36 eV uwidaczniają się osobliwości absorpcyjne, występujące wyraźniej w przypadku próbek o niskiej koncentracji dziur niż w przypadku próbek o wysokiej koncentracji. Dokładność wyznaczenia położenia energetycznych osobliwości absorpcyjnych w tym obszarze jest nie gorsza niż 0,01 eV.

Na rys.18 przedstawiono przykładowe przebiegi spektralnej zależności współczynnika absorpcji w tym obszarze energii, w temperaturach 300 K i 80 K, dla próbek pierwszego rodzaju /próbka C/ oraz próbek drugiego rodzaju /próbka S/.



Rys.18. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,1 - 0,6 eV, w temperaturach a/ 300 K, b/ 80 K.

Próbka C jest typowym reprezentantem próbek o niskiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$ /.
 Próbka S jest typowym reprezentantem próbek o wysokiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{22} - 10^{23} \text{ m}^{-3}$ /.

Przy danej energii, wartości współczynnika absorpcji $\alpha(h\nu)$ dla próbek o wysokiej koncentracji nośników są zawsze większe od tychże wartości dla próbek o niskiej koncentracji. W temperaturze 80 K /rys.18 b/ dla obu rodzajów próbek uwidaczniają się osobliwości absorpcyjne przy energiach: około 0.115 eV /maksimum absorpcyjne z pikiem dla $\sim 0,14$ eV/, około 0,175 eV /bardzo wyraźny próg absorpcyjny/ oraz około 0,26 eV /słabszy próg absorpcyjny/. Dla próbek o niskiej koncentracji dodatkowo uwidacznia się wyraźny próg absorpcyjny przy energii około 0,36 eV. Podwyższenie temperatury z 80 K do 300 K prowadzi w przypadku obu rodzajów próbek do podwyższenia poziomu absorpcji /rys.18 a/. Dla próbek o niskich koncentracjach dziur /próbki pierwszego rodzaju/ podwyższenie temperatury do 300 K nie powoduje wyraźnych zmian położenia energetycznego tych osobliwości, natomiast powoduje wzrost wielkości "wybrzuszeń" obserwowanych przy ok. 0,175 eV, 0,26 eV i 0,36 eV oraz zwiększa rozmycie maksimum o początku obserwowanym przy ok. 0,115 eV. W przypadku próbek o wysokiej koncentracji dziur /próbki drugiego rodzaju/ w temperaturze 300 K wyżej wymienione osobliwości absorpcyjne "zacierają się" /najprawdopodobniej ze względu na znaczny wzrost absorpcji, głównie w obszarze do 0,4 eV/ i obserwuje się jedynie rosnący przebieg spektralnej zależności współczynnika absorpcji dla energii większych od 0,15 eV.

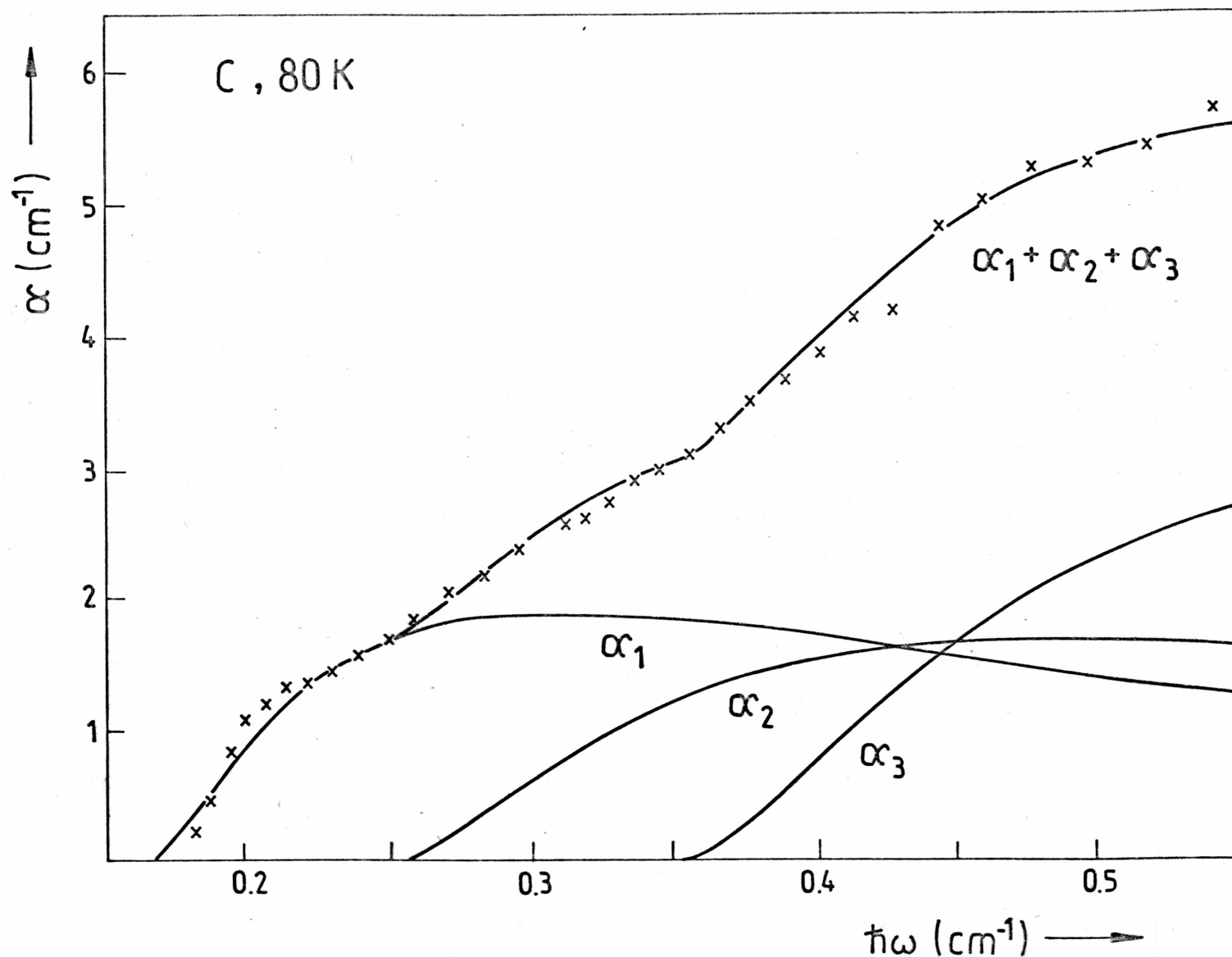
Dla zaobserwowanych osobliwości absorpcyjnych przeprowadzono próbę dopasowania teoretycznego metodą defektu kwantowego, QDM /patrz rozdział 3.5.2./, zakładając, że obserwowane eksperymentalnie osobliwości absorpcyjne są związane z przejściami fotojonizacyjnymi: pasmo walencyjne $\longrightarrow$ poziomy akceptorowe. Procedurę dopasowującą przeprowadzono dla spektralnych zależ

ności współczynnika absorpcji po odjęciu tła absorpcyjnego. Parametrami dopasowania były: energia jonizacji E_i , efektywna liczba kwantowa γ oraz efektywna koncentracja akceptorów N .

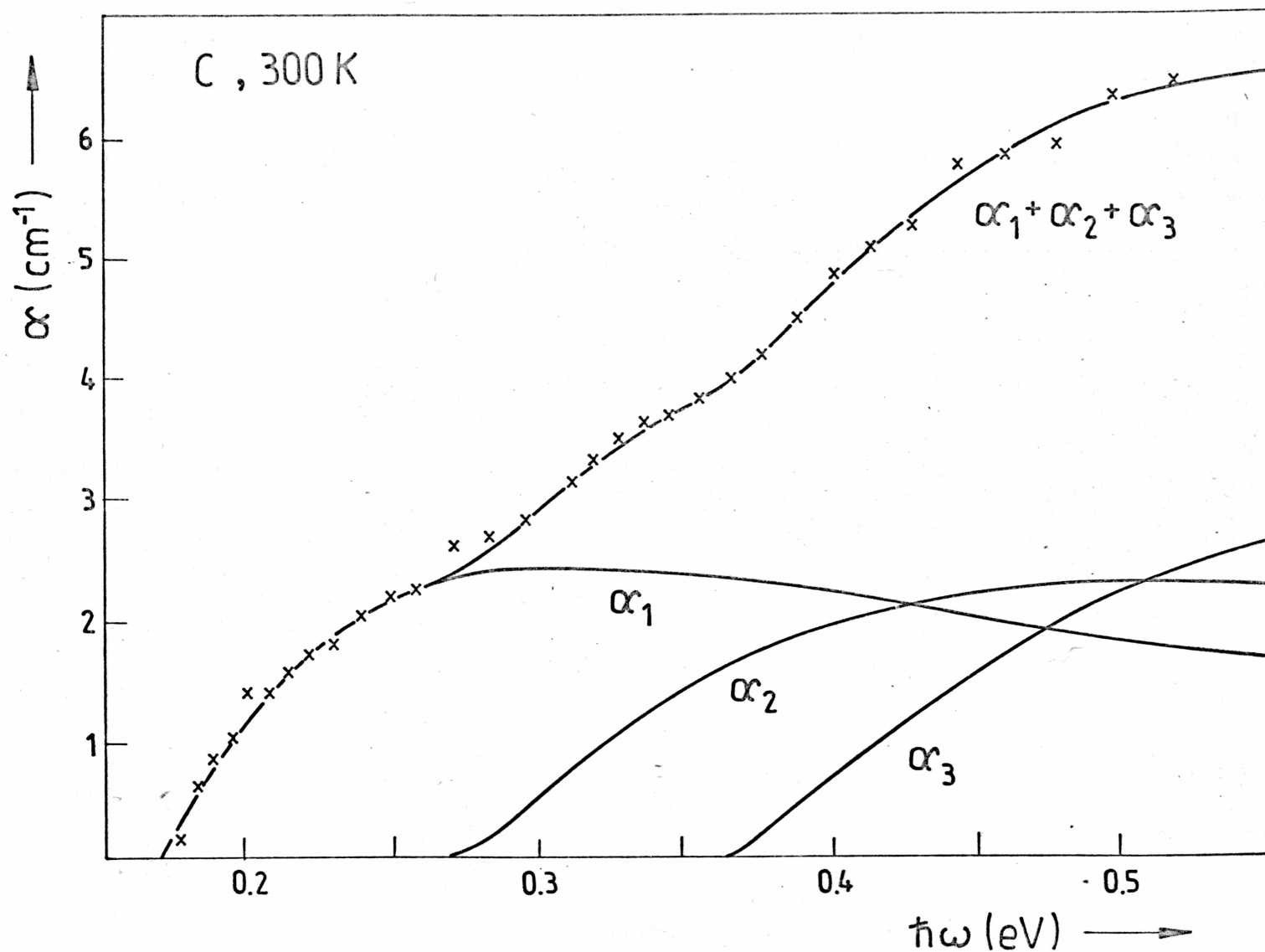
Maksimum absorpcyjne, którego początek uwidacznia się dla obu typów próbek przy energii ok. 0,115 eV, okazało się zbyt wąskie w stosunku do swojej wysokości /szerokość połówkowa $\sim 0,04$ eV/, by dać się dobrze opisać metodą defektu kwantowego. Prawdopodobnie maksimum to może być związane z dwufononową absorpcją sieciową [111].

Pozostałe uwidaczniające się progi absorpcyjne dają się opisać metodą QDM przy założeniu istnienia trzech poziomów akceptorowych o energiach jonizacji $E_{i1} \approx 0,17$ eV, $E_{i2} \approx 0,26$ eV i $E_{i3} \approx 0,36$ eV. Najlepsze uzyskane dopasowanie metodą QDM do przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji w temperaturze 80 K dla przykładowej próbki o niskiej koncentracji dziur /próbka C/ przedstawia rys.19, a w temperaturze 300 K przedstawia rys.20, natomiast parametry tych dopasowań zebrano w tabeli 6.

W przypadku próbek o wysokiej koncentracji dziur, w temperaturze 80 K, dla dwu uwidaczniających się progów absorpcyjnych uzyskuje się dobre dopasowania /energie jonizacji: $E_{i1} \approx 0,175$ eV, $E_{i2} \approx 0,28$ eV/, ale nie tłumaczą one w pełni wyznaczonego eksperymentalnie przebiegu $\alpha(\hbar\omega)$ w całym obszarze energii 0,17 - 0,5 eV, ponieważ ze wzrostem energii już od około 0,37 eV - 0,4 eV krzywa teoretyczna opada, a krzywa doświadczalna rośnie. Dobry opis widma współczynnika absorpcji metodą QDM w całym tym obszarze energetycznym uzyskano zakładając istnienie /analogicznie jak dla próbek o niskiej koncentracji/ trzeciego po-



Rys.19. Dopasowanie metodą defektu kwantowego /linie ciągłe/ do spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0.17 - 0.5 eV, w temp. 80 K, dla próbki C - typowego reprezentanta próbek o niskiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$ /. Parametry dopasowania przedstawiono w tabeli 6. Objaśnienia w tekście.



Rys.20. Dopasowanie metodą defektu kwantowego /linie ciągłe/ do spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,17-0,5 eV, w temp. 300 K, dla próbki C - typowego reprezentanta próbek o niskiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$ /. Parametry dopasowania przedstawiono w tabeli 6. Objasnienia w tekście.

Tabela 6. Parametry dopasowania metodą defektu kwantowego do przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,17 - 0,5 eV, uzyskane dla próbki C - typowego reprezentanta próbek o niskiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$ /

	80 K			300 K		
Energia jonizacji poziomu akceptorowego, E_i [eV]	0,170	0,260	0,360	0,175	0,270	0,370
Efektywna liczba kwantowa, γ	0,44	0,35	0,30	0,44	0,35	0,30
Efektywna koncentracja domieszki, N [m^{-3}]	$2 \cdot 10^{23}$	$7 \cdot 10^{23}$	$19 \cdot 10^{23}$	$2 \cdot 10^{23}$	$5 \cdot 10^{23}$	$25 \cdot 10^{23}$
Efektywna masa dziur w paśmie walencyjnym, m_v [m_0]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

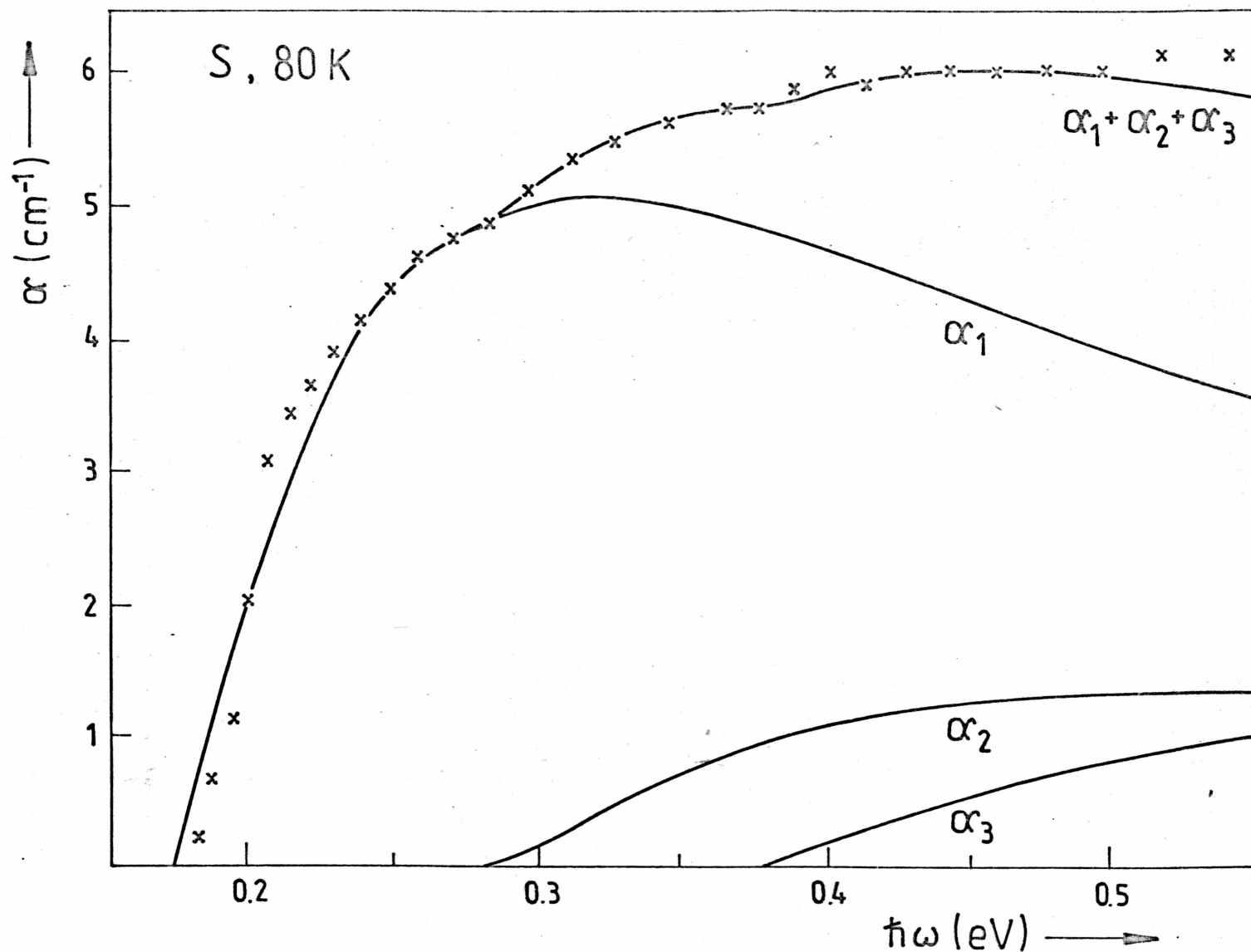
ziomu akceptorowego o energii jonizacji $E_{i3} \approx 0,36$ eV. Przykładowe dopasowanie przedstawia rys.21, a parametry tego dopasowania zebrano w tabeli 7.

W temperaturze 300 K, w widmie absorpcji próbek o wyższej koncentracji nie obserwuje się wyraźnych progów absorpcyjnych w tym obszarze energii. Uwzględniając istnienie trzech poziomów akceptorowych uzyskuje się dobry opis wyników doświadczalnych przy pomocy metody QDM dla następujących energii jonizacji: $E_{i1} \approx 0,18$ eV, $E_{i2} \approx 0,275$ eV i $E_{i3} \approx 0,37$ eV. Przykładowe dopasowanie do przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji w 300 K dla próbki o wysokiej koncentracji przedstawia rys.22, a parametry tego dopasowania zebrano w tabeli 7.

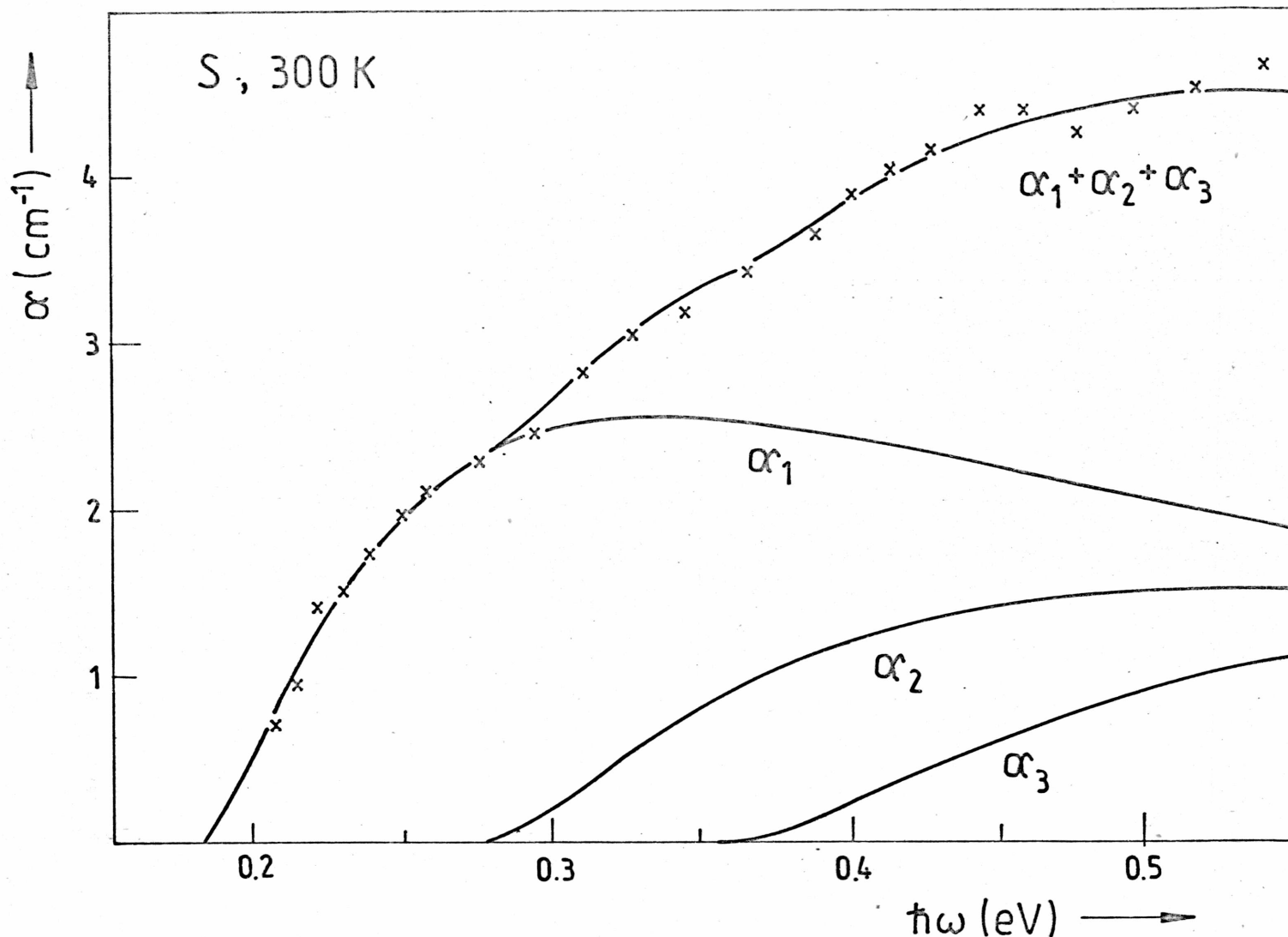
Przy porównywalnej wielkości obserwowanych progów absorpcyjnych, dla poziomów akceptorowych o większej energii jonizacji dopasowanie metodą QDM uzyskiwano głównie dla wyższych wartości efektywnej koncentracji domieszki N, oraz niższych wartości efektywnej liczby kwantowej ν . Efektywna masa dziur w paśmie walencyjnym, m_v , była we wszystkich dopasowaniach stała i równa $0,3 m_0$.

Z powyższej analizy wynika, że dla obu rodzajów próbek przebieg spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,17 - 0,5 eV można wyjaśnić przy założeniu istnienia stanów akceptorowych z energiami jonizacji równymi około 0,17 eV, 0,27 eV, 0,37 eV.

Istnienie poziomów akceptorowych o zbliżonych energiach jonizacji stwierdzono w pracach [57, 64-66, 68, 112, 113]. Pomiarы luminescencji [112] wskazują na istnienie poziomów o energii 0,3 eV i większej, natomiast z pomiarów transportowych



Rys.21. Dopasowanie metodą defektu kwantowego /linie ciągłe/ do spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,17 - 0,5 eV, w temp. 80 K, dla próbki S - typowego reprezentanta próbek o wysokiej koncentracji dziur $/p \approx 10^{22} - 10^{23} \text{ m}^{-3}/$. Parametry dopasowania przedstawiono w tabeli 7. Objaśnienia w tekście.



Rys.22. Dopasowanie metodą defektu kwantowego /linie ciągłe/ do spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0.17 - 0.5 eV, w temp. 300 K dla próbki S - typowego reprezentanta próbek o wysokiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{22} - 10^{23} \text{ m}^{-3}$ /. Parametry dopasowania przedstawiono w tabeli 7. Objaśnienia w tekście.

Tabela 7. Parametry dopasowania metodą defektu kwantowego do przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,17-0,5 eV, uzyskane dla próbki S - typowego reprezentanta próbek o wysokiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{22} - 10^{23} \text{ m}^{-3}$ /.

	80 K			300 K		
Energia jonizacji poziomu akceptorowego, E_i [eV]	0,175	0,275	0,375	0,180	0,275	0,370
Efektywna liczba kwantowa, ν	0,44	0,35	0,30	0,44	0,35	0,30
Efektywna koncentracja domieszki, N [m^{-3}]	$6 \cdot 10^{23}$	$5 \cdot 10^{23}$	$8 \cdot 10^{23}$	$3 \cdot 10^{23}$	$5 \cdot 10^{23}$	$8 \cdot 10^{23}$
Efektywna masa dziur w paśmie walencyjnym, m_v [m_0]	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

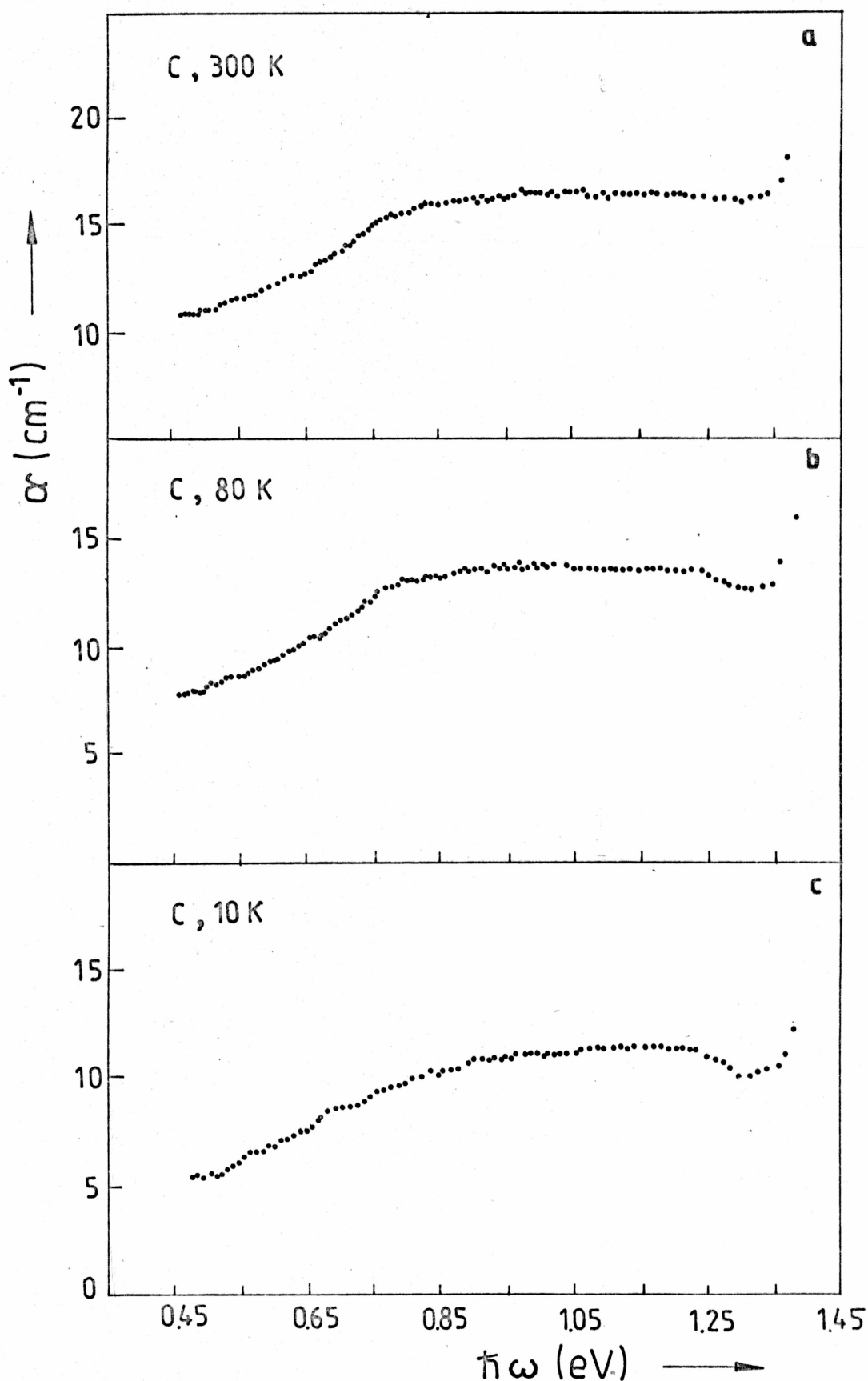
uzyskano energie poziomów akceptorowych 0,13 - 0,18 eV i około 0,33 eV [113], 0,14 eV i 0,25 eV [68] , 0,18 eV i 0,44 eV [65] oraz 0,4 eV i większe [57, 64, 66].

W obszarze energii 0.5 - 1.4 eV przebiegi spektralnych zależności współczynników absorpcji mają inny charakter dla próbek pierwszego rodzaju niż dla próbek drugiego rodzaju, a wartość współczynnika absorpcji /przy danej energii/ dla próbek o wyższej koncentracji nośników jest zawsze większa od wartości dla próbek o niższej koncentracji.

W przypadku próbek o niskiej koncentracji dziur w tym obszarze energii, w temperaturach 300 K, 80 K i 10 K, widoczne jest jedno wyraźne i szerokie maksimum absorpcyjne, rozpoczynające się przy energii ok. 0,55 eV. Obniżenie temperatury z 300 K do 80 K nie wywołuje zauważalnych zmian w położeniu energetycznym i kształcie obserwowanego maksimum, natomiast zmiany tego rodzaju, obserwowane po dalszym obniżeniu temperatury do 10 K, mieszczą się w granicach błędu pomiarowego. Obniżenie temperatury powoduje głównie obniżenie poziomu tła absorpcyjnego, na którym uwidacznia się obserwowane maksimum.

Na rys.23 przedstawiono, na przykładzie próbki C, przebieg spektralnej zależności współczynnika absorpcji w tym obszarze energii i temperatur, typowy dla próbek Zn_3P_2 o niskiej koncentracji dziur.

Zakładając, że obserwowane szerokie maksimum absorpcyjne jest związane z przejściem fotojonizacyjnym: pasmo walencyjne $\longrightarrow$ poziom akceptorowy, uzyskano dobre dopasowanie teoretycznej metodą defektu kwantowego do przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji /po odjęciu tła absorpcyjnego/.



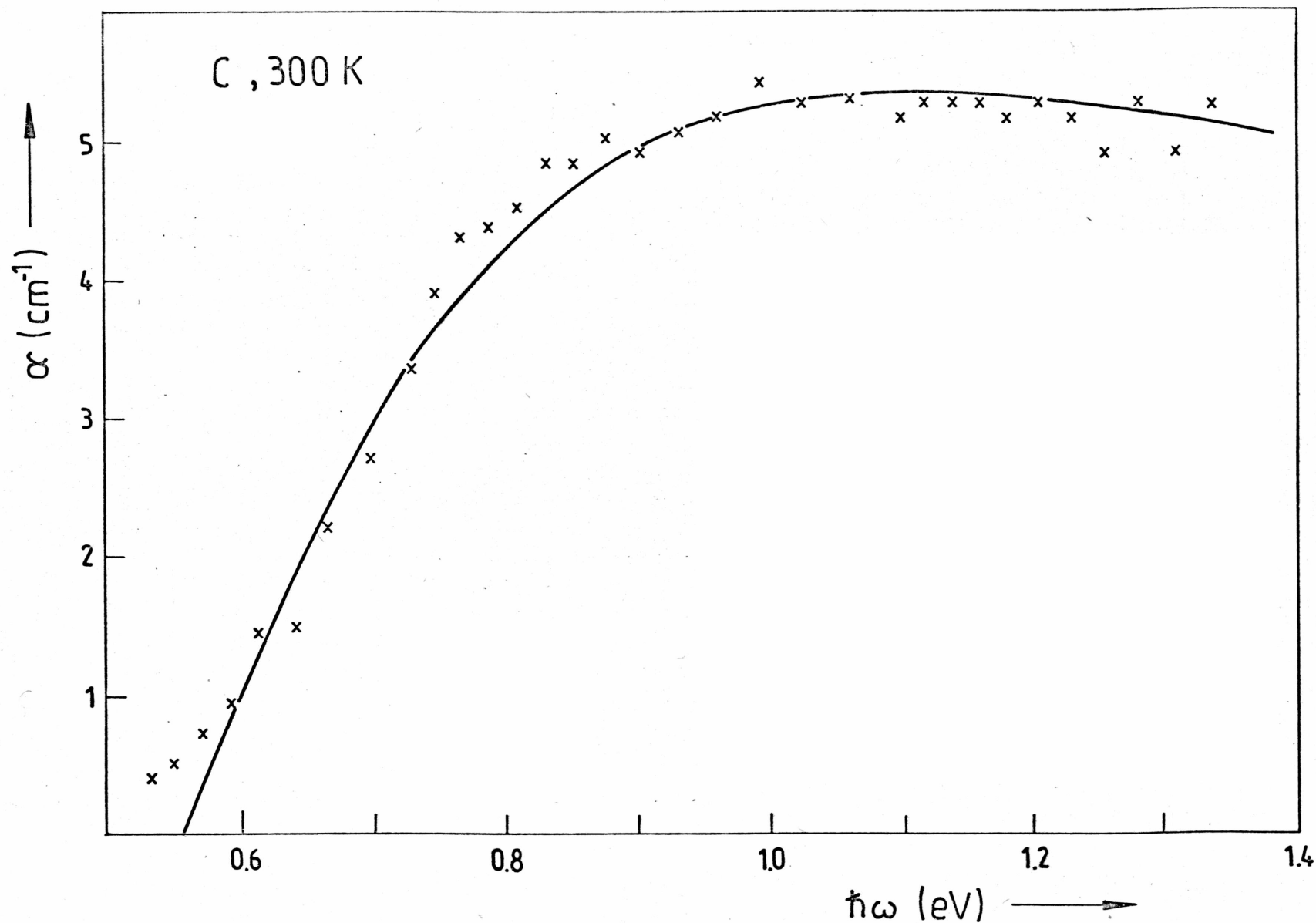
Rys.23. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,5 - 1,4 eV, w temperaturach: a/ 300 K, b/ 80 K, c/ 10 K, wyznaczona na próbce C -typowym reprezentancie próbek o niskiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$ /.

Najlepsze dopasowania teoretyczne, dla temperatur 300 K i 80 K, uzyskiwano dla energii jonizacji akceptora około 0,55 eV i efektywnej liczby kwantowej ν równej 0,25. Wielkość tych dwu parametrów pozwala uznać zaobserwowany poziom akceptorowy za typowy głęboki poziom domieszkowy. Przykładowe dopasowanie teoretyczne metodą defektu kwantowego, uzyskane dla widma absorpcji próbki C w temperaturze 300 K, przedstawiono na rys.24, a parametry tego dopasowania zebrano w tabeli 8. Energia jonizacji poziomu akceptorowego jest wyznaczona z dokładnością do $\pm 0,02$ eV.

Dla próbek o najniższej koncentracji dziur $p \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$, na tle słabego wzrostu wartości współczynnika $\alpha(\hbar\omega)$ zaobserwowano, w obszarze energii 1,05 - 1,35 eV, siedem porównywalnej wielkości słabo widocznych progów absorpcyjnych /rys.25/, których położenie energetyczne z obniżeniem temperatury z 300 K do 80 K przesuwają się nieznacznie /o około 0,005 eV/ w stronę niższych wartości energii. Odległości energetyczne pomiędzy poszczególnymi sąsiednimi osobliwościami ze zmianą temperatury nie zmieniają się, przyjmując wartości z przedziału 0,03 - 0,045 eV. Dla próbek Zn_3P_2 o wyższej koncentracji dziur zaobserwować można było jedynie fragmenty subtelnej struktury współczynnika absorpcji.

Wartości energii, przy jakich uwidaczniają się te słabe progi absorpcyjne w temperaturach 300 K i 80 K, zostały zebrane w tabeli 9. Dokładność wyznaczenia położenia energetycznego tych osobliwości wynosi 0,005 eV.

Subtelna struktura, zaobserwowana w widmie współczynnika absorpcji, jest najprawdopodobniej związana z przejściami optycznymi z udziałem fononów. Dla obszaru występowania struktury subtelnej widma absorpcji badano zależność $(\alpha\hbar\omega)^{1/2} \sim \hbar\omega$ i nie

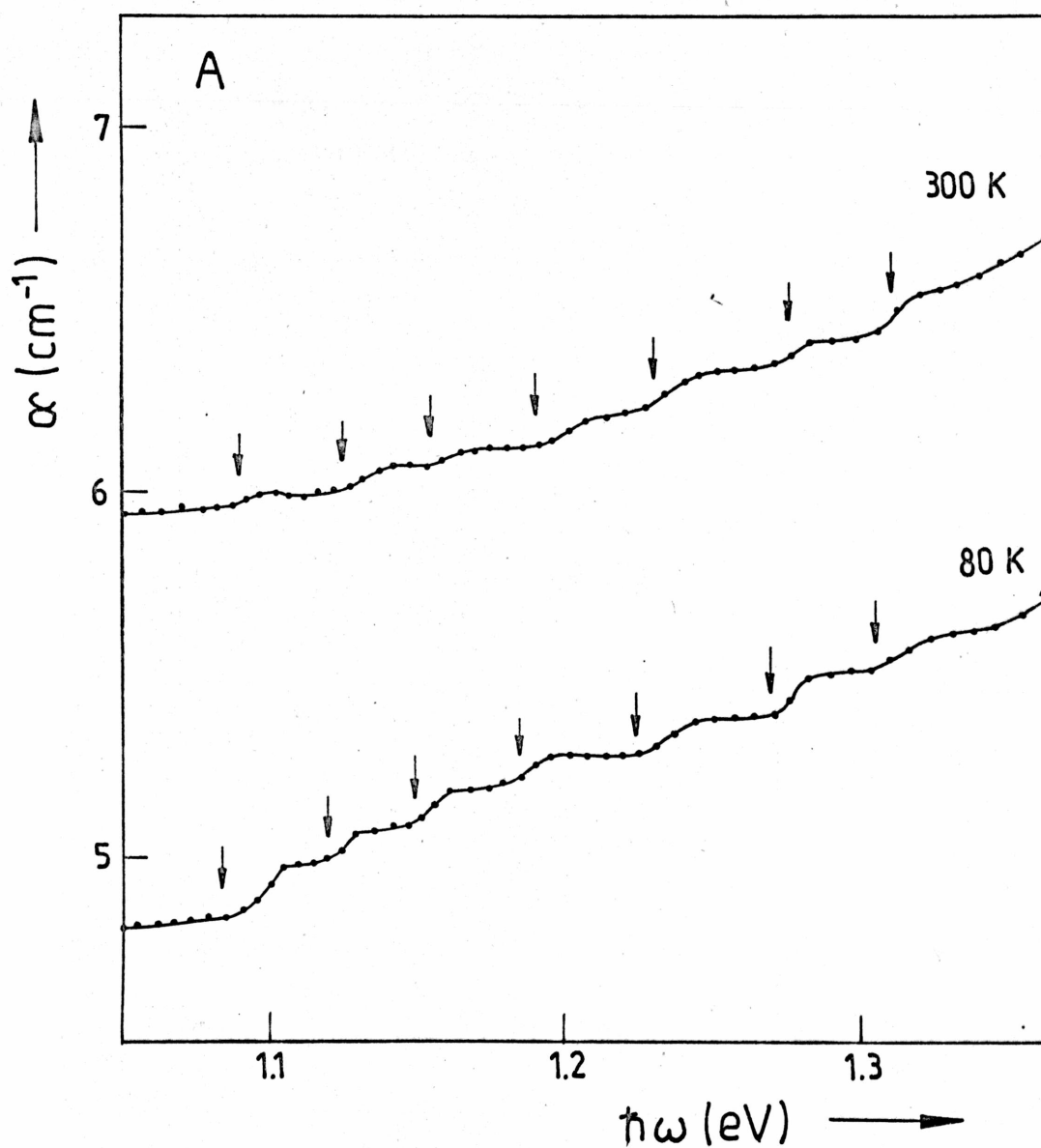


Rys.24. Dopasowanie metodą defektu kwantowego /linia ciągła/ do spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,5 - 1,4 eV, w temperaturze 300 K, dla próbki C typowego reprezentanta próbek o niskiej koncentracji dziur / $p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}$ /.

Parametry dopasowania przedstawiono w tabeli 8. Objasnienia w tekście.

Tabela 8. Parametry dopasowania metodą defektu kwantowego do przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,5 - 1,4 eV, w temperaturze 300 K, dla próbki C będącej typowym reprezentantem próbek o niskiej koncentracji dziur $/p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3} /$

Energia jonizacji poziomu akceptorowego, E_i [eV]	0,55
Efektywna liczba kwantowa, ν	0,25
Efektywna koncentracja domieszki, N [m^{-3}]	$8 \cdot 10^{24}$
Masa efektywna dziur w paśmie walencyjnym, m_v [m_0]	0,30



Rys.25. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 1,05 - 1,35 eV z uwidaczniającą się subtelną strukturą widma, zaobserwowaną na próbce A o najniższej koncentracji dziur/ $p \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$,

Tabela 9. Położenia energetyczne subtelnych osobliwości absorpcyjnych, zaobserwowanych w widmie absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 1,05 - 1,35 eV dla próbek o najniższej koncentracji / $p \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$ /

Temperatura [K]	Energia [eV]						
300	1,09	1,125	1,155	1,19	1,23	1,275	1,31
80	1,085	1,12	1,15	1,185	1,225	1,27	1,305

stwierdzono występowania na niej prostoliniowych odcinków, charakterystycznych dla przejść skośnych. Na obecnym etapie badań nie można jednoznacznie wypowiedzieć się, czy subtelna struktura widma jest związana z obserwowanymi w Zn_3P_2 według prac [38, 58, 59] międzypasmowymi przejściami skośnymi /wg wymienionych prac wartość skośnej przerwy energetycznej wynosi 1,315 eV w 300 K i 1,335 eV w 80 K/ czy też z przejściami z udziałem poziomu /poziomów/ domieszkowego. Podobne osobliwości na krzywej absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ zaobserwowano dla GaAs w pracy [114]. Osobliwości te wiązano z udziałem fononów w przejściach wewnątrzdomieszkowych /intracenter transition/ defektu EL2.

W przypadku próbek o wysokiej koncentracji dziur, w obszarze energetycznym 0,5 - 1,4 eV w widmie absorpcji, na tle łagodnego wzrostu $\alpha(\hbar\omega)$, uwidaczniają się trzy progi absorpcyjne rozpoczynające się przy energiach: około 0,65 eV, około 0,86 eV oraz około 1,25 eV, a obniżenie temperatury z 300 K do 80 K i 10 K prowadzi do obniżenia poziomu absorpcji i wyraźniejszego wystąpienia osobliwości absorpcyjnych. Próg absorpcyjny przy około 0,86 eV występuje we wszystkich badanych temperaturach, przy czym z obniżeniem temperatury obserwuje się nieznaczne przesunięcie początku progu absorpcyjnego w stronę większych wartości energii /z $\sim 0,855$ eV w 300 K do $\sim 0,86$ eV w 80 K i $\sim 0,87$ eV w 10 K/. Pozostałe dwa progi absorpcyjne, występujące przy około 0,65 eV i około 1,25 eV, obserwuje się w temperaturach 80 K i 10 K, natomiast w temperaturze 300 K progi te nie uwidaczniają się w widmie absorpcji.

Zakładając, że każda z obserwowanych osobliwości może być związana z przejściem: pasmo walencyjne $\longrightarrow$ akceptor, lub

z przejściem: akceptor $\longrightarrow$ pasmo przewodnictwa, podjęto próby przeprowadzenia dopasowania teoretycznego metodą QD do wszystkich trzech osobliwości absorpcyjnych, nie uzyskując jednak zadowalających rezultatów.

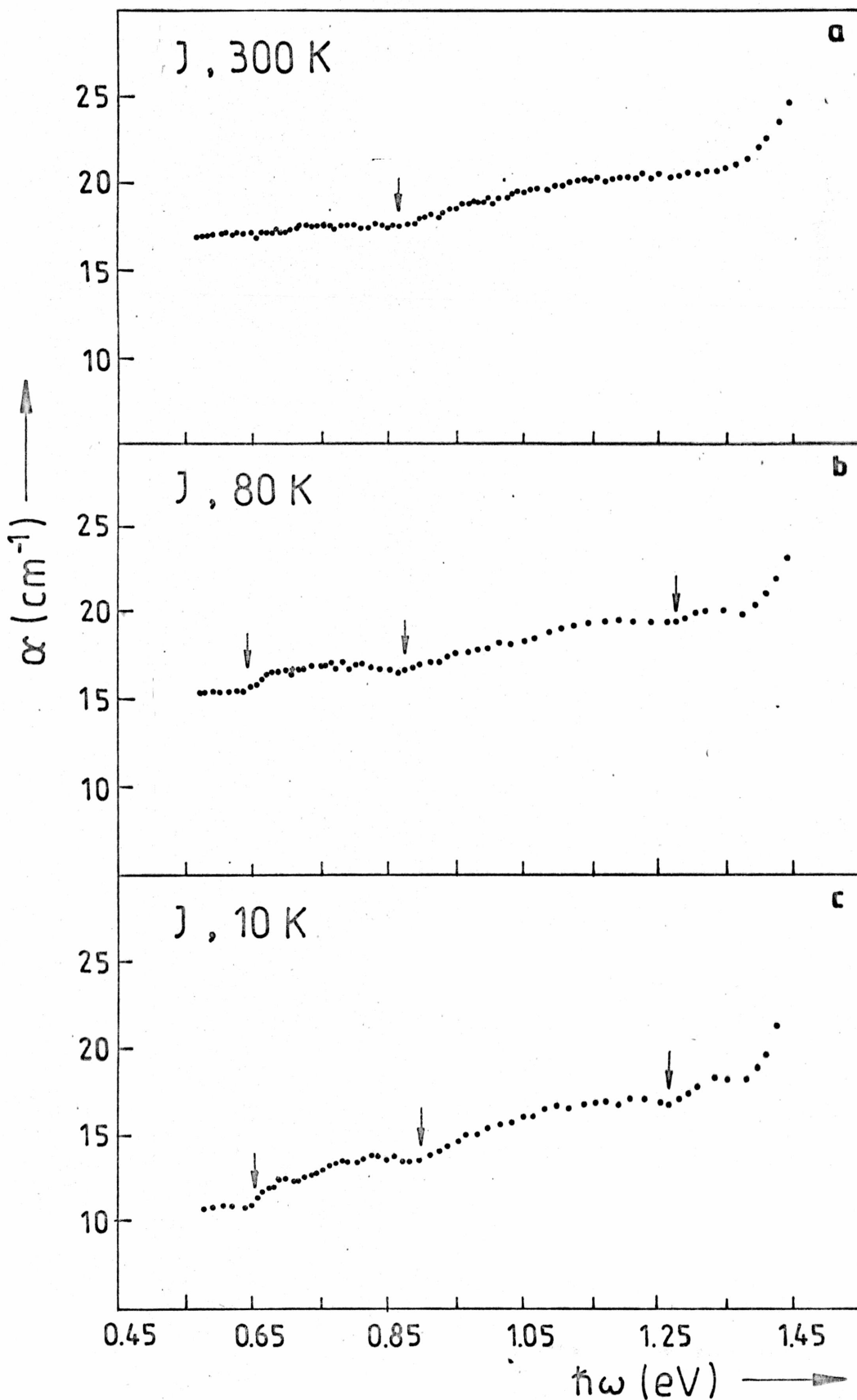
Na rys.26 przedstawiono przebieg spektralnej zależności współczynnika absorpcji w tym obszarze energii i temperatur, typowy dla próbek Zn_3P_2 o wyższej koncentracji dziur.

W obszarze energii 0,5 - 1,4 eV w widmie absorpcji próbek Zn_3P_2 o niskiej koncentracji dziur stwierdzono istnienie poziomu akceptorowego o energii jonizacji 0,55 eV, natomiast w widmie absorpcji próbek Zn_3P_2 o wysokiej koncentracji dziur stwierdzono istnienie osobliwości absorpcyjnych dla energii około 0,65 eV, 0,86 eV i 1,25 eV, których nie udało się opisać metodą defektu kwantowego /interpretacja tych ostatnich osobliwości na gruncie metody QD jest trudna/.

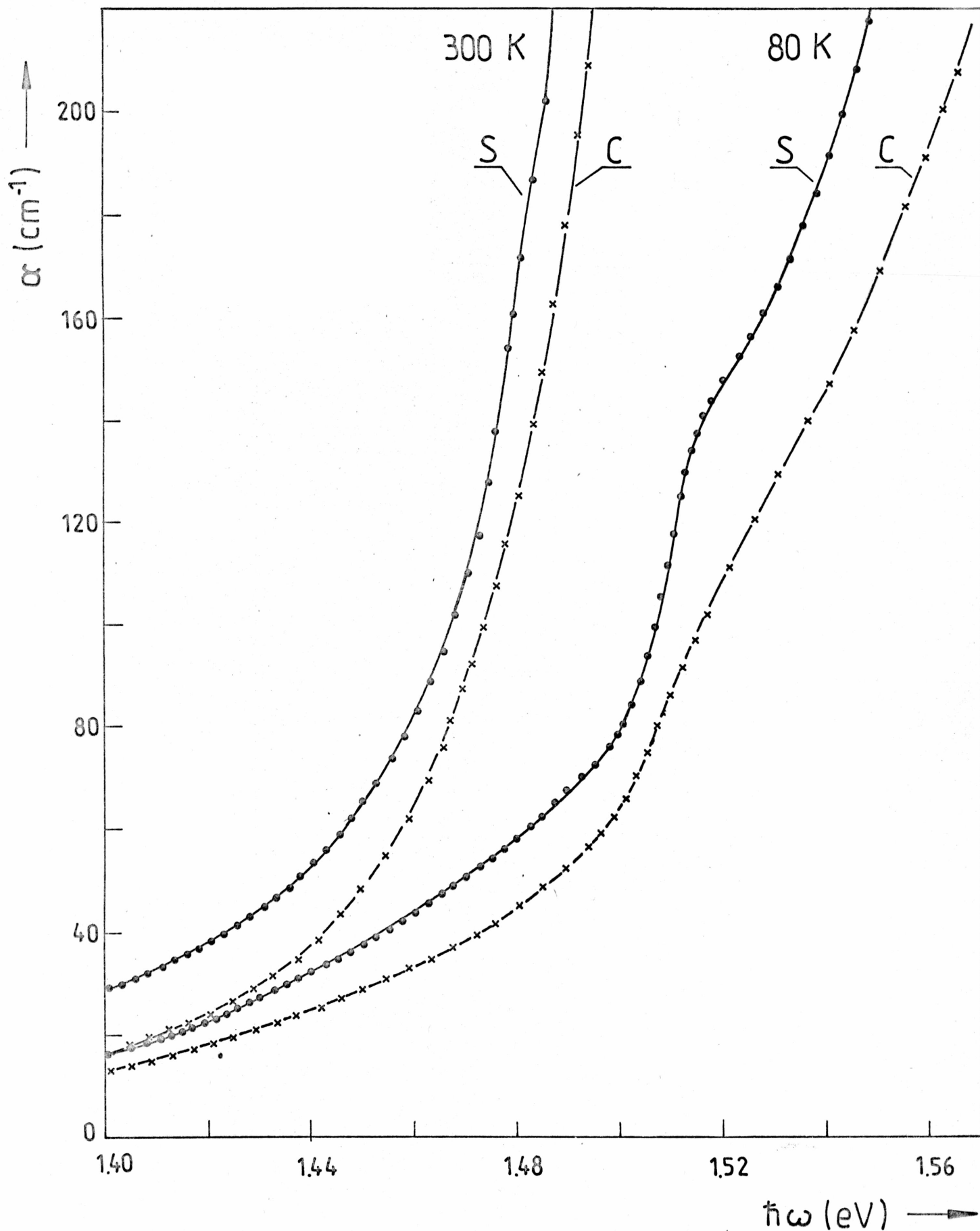
Istnienie podobnych osobliwości w widmie transmisji, w temperaturze 300 K, dla energii $\sim 1,3$ eV oraz $\sim 0,65$ eV stwierdzono również w pracy [55]. Pomiaru fotoluminescencji wskazują na istnienie poziomów energetycznych w obszarze 0,8 - 1,4 eV [115] oraz w okolicy 0,65 eV [113]. Pomiaru transportowe wskazują na istnienie poziomów domieszkowych o energii 0,4 - 0,65 eV [57,64,66] oraz 0,44 - 0,8 eV [65].

W obszarze energii $\hbar\omega > 1,4$ eV ze wzrostem energii obserwuje się gwałtowny wzrost wartości współczynnika absorpcji, związany z przejściami międzypasmowymi: pasmo walencyjne $\longrightarrow$ $\longrightarrow$ pasmo przewodnictwa.

Rys.27 przedstawia typowe przebiegi spektralnej zależności współczynnika absorpcji dla próbek o stosunkowo niskiej koncentracji dziur /próbka C/ oraz dla próbek o wysokiej koncen-



Rys.26. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0.5 - 1.4 eV, w temperaturach: a) 300 K, b) 80 K, c) 10 K; wyznaczona na próbce J - typowym reprezentancie próbek o wysokiej koncentracji dziur. ($p \approx 10^{22} - 10^{23} \text{ cm}^{-3}$). Pionowymi strzałkami zaznaczono energie charakterystyczne.



Rys.27. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 1,4 - 1,56 eV, w temperaturze 300 K i 80 K. Próbka C jest typowym reprezentantem próbek o niskiej koncentracji dziur $/p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}/$, a próbka S jest typowym reprezentantem próbek o wysokiej koncentracji dziur $/p \approx 10^{22} - 10^{23} \text{ m}^{-3}/$.

tracji dziur /próbka S/.

W przypadku próbek o niższej koncentracji nośników obserwowane początki krawędzi absorpcji podstawowej są przesunięte w stronę wyższych wartości energii w stosunku do fragmentów krawędzi absorpcji podstawowej, obserwowanej dla próbek o wyższej koncentracji nośników. Jest to w dobrej zgodności z obserwowanymi w pracy [38] rozrzutami położenia krawędzi absorpcji podstawowej, co prowadziło do średniej wartości prostej przerwy wzbronionej: 1,515 eV w 300 K i 1,645 eV w 80 K. Jest to także zgodne z obserwowanym wpływem silnego domieszkowania na położenie krawędzi absorpcji podstawowej w półprzewodnikach.

W temperaturze 80 K dla wszystkich przebadanych próbek na krawędzi absorpcji podstawowej uwidacznia się wyraźny próg absorpcji, rozpoczynający się od energii około 1,51 eV. W przypadku próbek o wyższej koncentracji nośników próg ten jest bardziej wyostrzony, w przypadku próbek o niższej koncentracji nośników próg ten wydaje się być bardziej rozmyty. Ta osobliwość absorpcyjna obserwowana była uprzednio w pracach [38, 58, 116]. Próby opisu tego progu absorpcyjnego metodą defektu kwantowego dają zadowalające rezultaty przy odjęciu płaskiego tła absorpcyjnego oraz założeniu, że obserwowana osobliwość jest związana z przejściem optycznym: akceptor $\rightarrow$ pasmo przewodnictwa [117].

5.2.2. Próbki poddane dodatkowym obróbkom termicznym.

Jak pokazano w rozdziale 5.2.1, w przypadku próbek "as grown", uzyskanych z różnych wytopów i wyraźnie różniących się wielkością koncentracji dziur, mogą wystąpić różnice w przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 . Różnice te są tym wyraźniejsze, czym bliżej krawędzi absorpcji podstawowej porównuje się przebiegi $\alpha(\hbar\omega)$. Podobne zróżnicowanie w przebiegu spektralnej zależności współczynnika transmisji w obszarze energii 0,52 eV - 1,4 eV zaobserwowano również w pracy [55].

Na przebieg widma absorpcji może mieć istotny wpływ obróbka termiczna, jakiej jest poddawana próbka w procesie technologicznym /np. szybkość schładzania, przetrzymywanie w wyższych lub niższych temperaturach, obecność gazu obojętnego w procesie technologicznym/. W związku z tym część próbek poddano dodatkowym obróbkom termicznym /opisanym w rozdziale 4.1/.

Wykonano kilka serii próbek. Każda z serii składała się z kilku próbek z tego samego wytopu. Przed obróbką termiczną próbki z danej serii charakteryzowały się jednakowym przebiegiem spektralnej zależności współczynnika absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ oraz jednakową koncentracją dziur. Każdą z próbek serii poddano innej, z reguły jednej, dodatkowej obróbce termicznej przez około 30 minut.

Wszystkie dodatkowo przeprowadzone wygrzewania w temperaturach wyższych niż 575 K powodowały wzrost koncentracji dziur w próbce oraz wzrost poziomu wartości mierzonego współczynnika absorpcji, z reguły w całym zakresie pomiarowym 0,06 - 1,56 eV. Pomiary zależności $\alpha(\hbar\omega)$ przeprowadzono w temperaturach 80 K

i 300 K. Stwierdzono wyraźny wpływ obróbek termicznych na kształt widma absorpcji Zn_3P_2 . Wpływ ten był różny w różnych obszarach energetycznych z przedziału 0,06 - 1,56 eV.

Tabela 10 przedstawia przykładowe zmiany koncentracji dziur /wyznaczonej w temperaturze 300 K z pomiarów transportowych/ dla próbek serii A, które spośród wszystkich przebadanych próbek "as grown" charakteryzowały się najniższą koncentracją dziur $/p \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}/$. Przy zadanej temperaturze obróbki największy wzrost koncentracji dziur dawało wygrzewanie w zamkniętej, odpompowanej ampule kwarcowej /próżnia statyczna $\sim 10^{-6}$ Tr/ w obecności warstwy srebra na powierzchni próbki, trochę mniejszy - wygrzewanie w analogicznej próżni statycznej przy braku warstwy Ag na powierzchni próbki, najmniejszy - wygrzewanie w próżni dynamicznej /przy ciągłym odpompowywaniu ampuly kwarcowej z wygrzewaną próbką, próżnia $\sim 10^{-6}$ Tr/. Wygrzewanie w strumieniu przepływającego argonu, w temperaturze 580 K, dawało podobne zmiany wielkości koncentracji dziur jak wygrzewanie w próżni dynamicznej w tej samej temperaturze.

Tabela 10. Zmiany koncentracji dziur pod wpływem dodatkowych obróbek termicznych dla próbek serii A. Czas trwania każdej z obróbek wynosił ~ 30 min.

Stosowana obróbka termiczna	Koncentracja dziur $p[m^{-3}]$, wyznaczona w temperaturze 300 K
próbki "as grown"	$2 \cdot 10^{19}$
po wygrzaniu w temperaturze - 580 K w strumieniu przepływającego argonu	$6 \cdot 10^{20}$
po wygrzaniu w temperaturze 700 K w próżni dynamicznej / $\sim 10^6$ Tr /	$8 \cdot 10^{20}$
po wygrzaniu w temperaturze 625 K w próżni statycznej / $\sim 10^6$ Tr /	$1,4 \cdot 10^{21}$
po wygrzaniu w temperaturze 625 K w próżni statycznej /z warstwą Ag, napyloną na powierzchni próbki/	$9 \cdot 10^{21}$

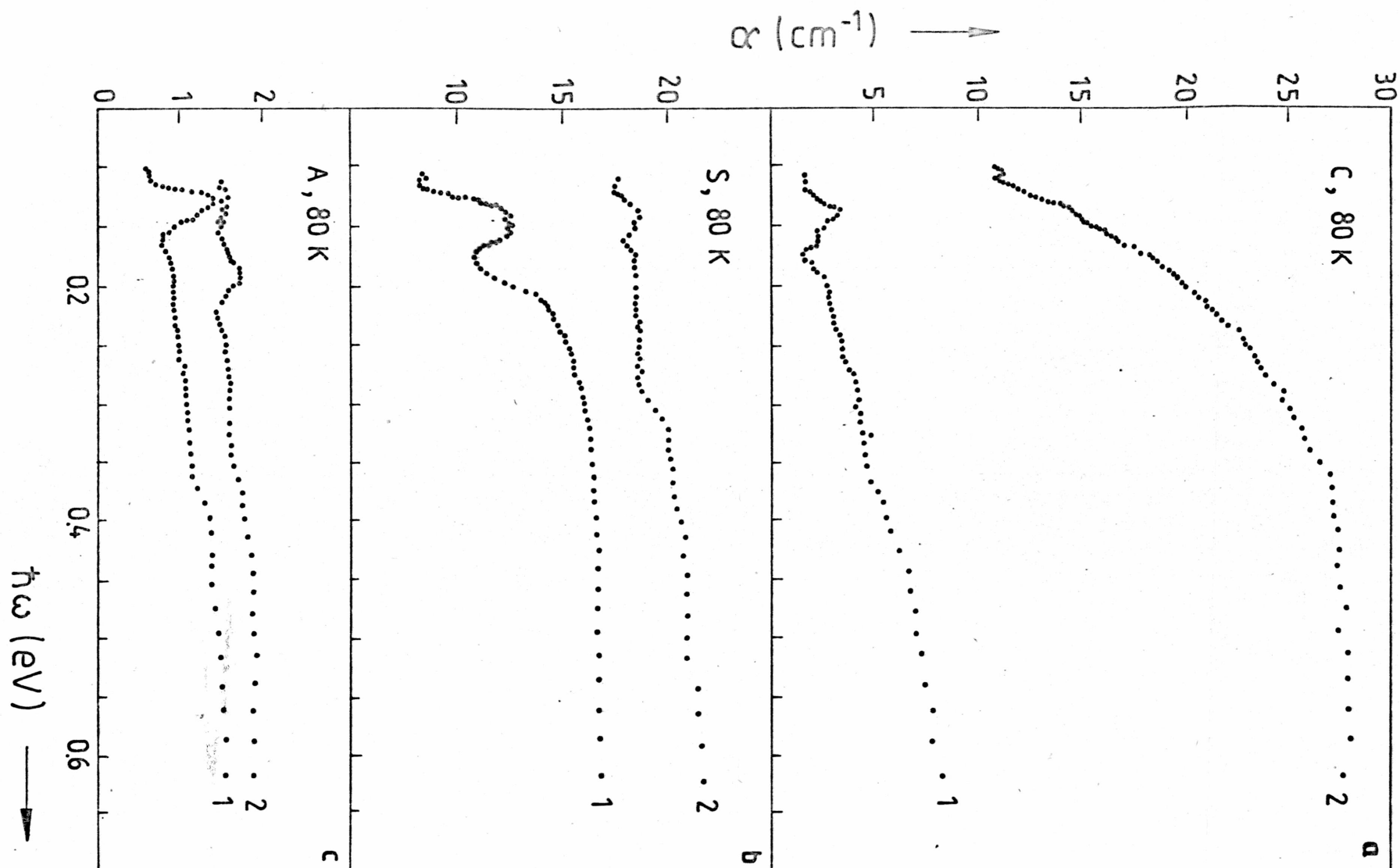
A/ Obszar energii 0,06 - 0,11 eV

Nie stwierdzono istotnego wpływu stosowanych obróbek termicznych na występujące w obszarze energii 0,06 - 0,11 eV maksima i progi absorpcyjne. Z dokładnością do błędu pomiarowego położenia energetyczne tych osobliwości pokrywają się z położeniami energetycznymi, wyznaczonymi na próbkach "as grown". Dodatkowe obróbki termiczne powodują jedynie równoległe przesunięcie całego widma współczynnika absorpcji w kierunku wyższych wartości oraz nieznacznie zwiększają rozmycie obserwowanych osobliwości. Brak istotnego wpływu próbek termicznych na osobliwości występujące w widmie potwierdza sugestię, że mogą one być związane z wielofononową absorpcją sieciową. Obserwowane podwyższenie współczynnika absorpcji było tym większe, im wyższą koncentrację dziur wykazywała próbka po dodatkowej obróbce termicznej.

B/ Obszar energii 0,1 - 0,5 eV

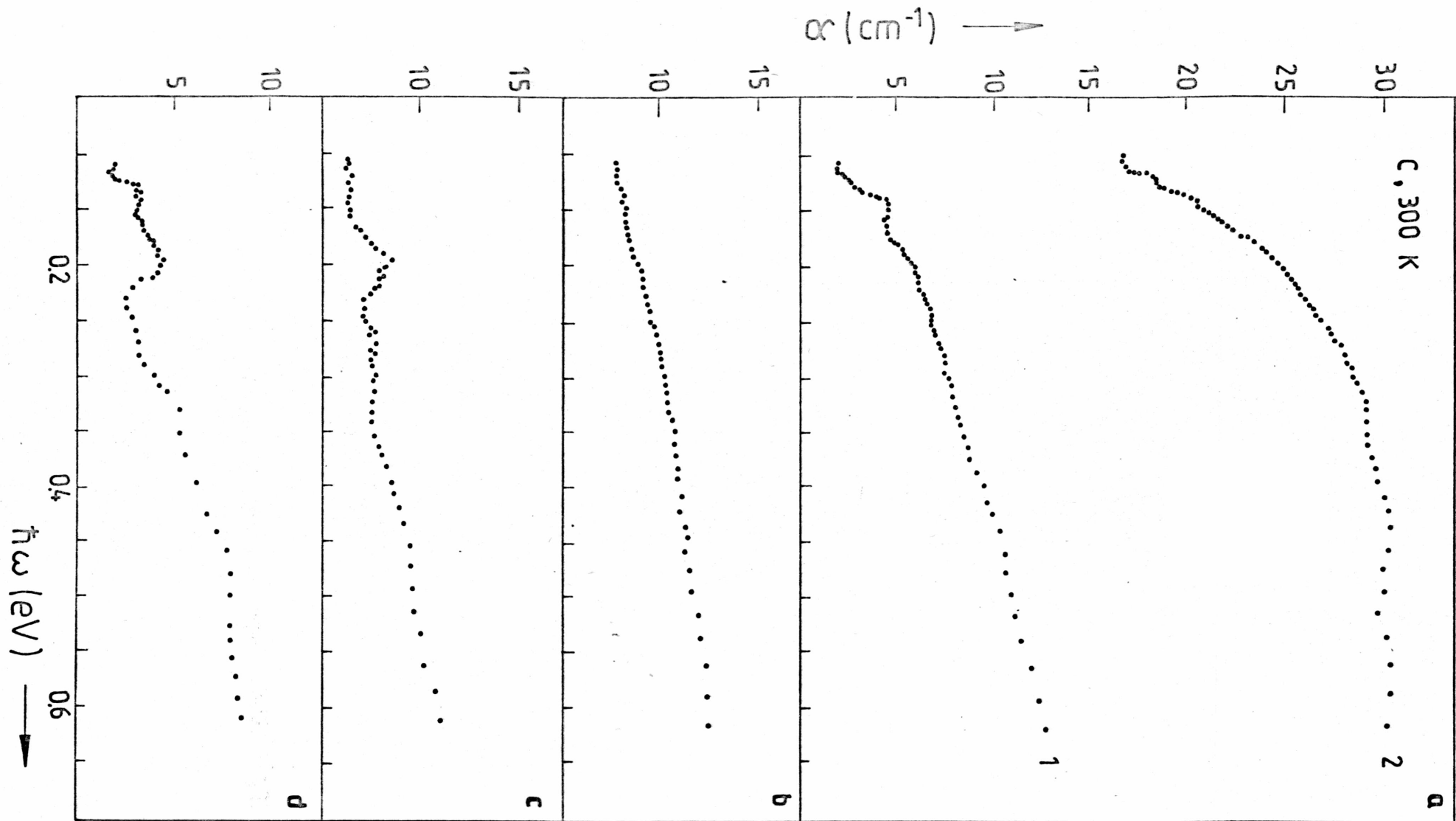
Wyrzewanie w próżni dynamicznej oraz wygrzewanie w strumieniu przepływającego argonu powodowały osłabienie, aż do całkowitego zaniku, rozpoczynającego się przy 0,115 eV maksimum absorpcyjnego /rys.28 a,b,c; 29 a,b/.

Na obecnym etapie badań nie jest możliwym rozstrzygnięcie, czy to maksimum absorpcyjne słabiej uwidacznia się w widmie absorpcji próbek tak wygrzanych w wyniku zaniku mechanizmu, odpowiedzialnego za występowanie tego maksimum, czy też tylko w wyniku przekrycia tego maksimum przez sąsiednie osobliwości absorpcyjne, tzn. w wyniku:



Rys. 28. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,1 - 0,6 eV, wyznaczona w temperaturze 80 K, dla próbek "as grown" /krzywe z numerem 1/ oraz poddanych przez około 30 min wygrzaniu w próżni dynamicznej $\sim 10^{-6}$ Tr /krzywe z numerem 2/:

- a/ próbki serii C, temperatura wygrzania 690 K,
- b/ próbki serii S, temperatura wygrzania 640 K,
- c/ próbki serii A, temperatura wygrzania 690 K.



Rys.29. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,1 - 0,6 eV, wyznaczona w temperaturze 300 K, dla próbek serii ^2C przed obróbkami i po obróbkach termicznych:

- a/ krzywa 1 - próbka "as grown", krzywa 2 - po wygrzaniu przez ~ 30 min. w próżni dynamicznej $\sim 10^{-6}$ T, w temperaturze 690 K,
- b/ po wygrzaniu przez ~ 30 min. w strumieniu przepływającego argonu /3 l/min/, w temp. 580 K,
- c/ po dalszym wygrzaniu próbki /wygrzanej uprzednio w argonie/ w czasie około 6 godz., w temperaturze ~ 320 K,
- d/ po dalszym wygrzaniu próbki /wygrzanej uprzednio w argonie oraz następnie przez około 6 godz. w temperaturze ~ 320 K/ w czasie ok. 10 godz., w temperaturze ~ 380 K.

- a/ pojawienia się w widmie współczynnika absorpcji próbki wygrzanej dodatkowego maksimum absorpcyjnego w obszarze energii ok. 0,16 - 0,22 eV,
- b/ wzrostu absorpcji w obrębie poszczególnych progów absorpcyjnych, związanych z przejściami fotojonizacyjnymi na poziomy akceptorowe o energii jonizacji ok. 0,175 eV, ok. 0,27 eV i ok. 0,37 eV.

Zanik tego maksimum absorpcyjnego w wyniku wygrzewań próbek nakazuje ostrożność w wiązaniu tej osobliwości z dwufononową absorpcją sieciową w Zn_3P_2 , jak to uczyniono w pracy [111] .

W świetle przedstawionych faktów bardziej prawdopodobnym wydaje się związek tej osobliwości absorpcyjnej z przejściami optycznymi z udziałem lokalnego stanu domieszkowego.

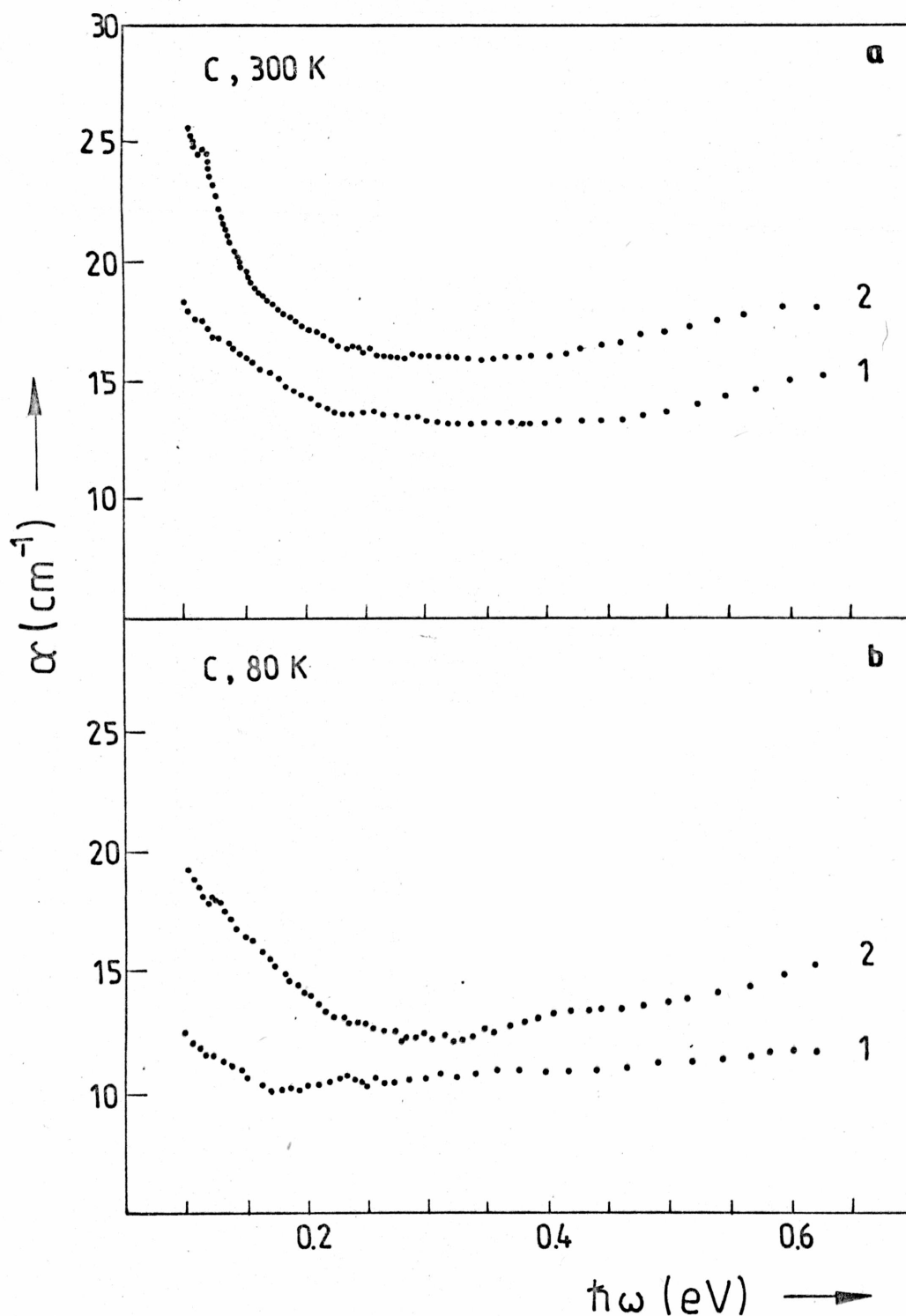
Dodatkowe maksimum absorpcyjne, w obszarze energii około 0,16 - 0,22 eV, ujawniło się wyraźnie w 80 K na próbce o najniższej koncentracji wyjściowej /próbka serii A/ po wygrzaniu jej w próżni dynamicznej w temperaturze 690 K /rys.28 c/. Przyjęcie, że takie dodatkowe maksimum absorpcyjne pojawia się w widmie absorpcji próbek serii S po wygrzaniu ich w próżni dynamicznej, w temperaturze 650 K, dobrze tłumaczy pojawienie się dla tej serii próbek bardzo wyraźnego wypłaszczenia w obszarze energetycznym 0,17 - 0,3 eV, w temperaturze 80 K /rys.28 b/. Również w wyniku przechowywania próbki serii C, uprzednio wygrzanej w argonie, przez 6 godzin w temperaturze ~ 320 K powoduje pojawienie się dodatkowego maksimum absorpcyjnego, rozpoczynającego się przy energii ok. 0,16 eV, nie występuje natomiast maksimum rozpraszające się przy ok. 0,115 eV /rys.29 c/. Obydwa te maksima występują w widmie absorpcji po dalszym przechowywaniu tej samej prób-

ki przez ~10 godzin w temperaturze ~380 K /rys. 29 d/.

W wyniku wygrzewania w próżni dynamicznej lub w strumieniu przepływającego argonu, otrzymuje się dość różne kształty przebiegu współczynnika absorpcji w obszarze 0,1 - 0,5 eV. Często ta sama obróbka powoduje wzmocnienie jednych osobliwości przy równoczesnym osłabieniu innych, jednakże wszystkie te przebiegi osiągają najniższą wartość współczynnika α w okolicy 0,1 - 0,115 eV /rys.28, 29/.

Nie zauważono korelacji pomiędzy koncentracją dziur, charakteryzującą próbkę przed wygrzaniem, a kształtem przebiegu współczynnika absorpcji dla tej próbki, po poddaniu jej wyżej wymienionym obróbkom termicznym.

Wygrzanie w próżni statycznej próbek z naparowaną warstwą srebra lub bez niej, daje w obszarze 0,1 - 0,5 eV inne przebiegi współczynnika absorpcji niż wygrzanie w próżni dynamicznej lub w strumieniu przepływającego argonu. Najistotniejsze zmiany obserwuje się w obszarze energii od 0,1 eV do ok. 0,2 eV, w którym, ze wzrostem energii, uwidacznia się malejący przebieg współczynnika absorpcji /rys.30/. Taka zmiana charakteru spektralnej zależności $\alpha(h\nu)$ jest bardziej wyraźna w przypadku próbek wygrzanych w próżni statycznej z napyłoną na powierzchni warstwą srebra. We wszystkich obserwowanych przypadkach współczynniki absorpcji osiągały najniższą wartość przy energiach od około 0,2 eV do ok. 0,3 eV. Najprawdopodobniej w przypadku tych obróbek termicznych pojawia się nowy mechanizm absorpcji, uwidaczniający się malejącym przebiegiem współczynnika absorpcji w wyżej wymienionym obszarze energii. Za taką interpretacją przemawia również fakt, że na niektórych próbkach, poddanych wygrzaniu w próżni statycznej przy napyłonej na powierzchni próbki warstwie srebra, w widmie absorpcji uwidacznia się, na tle malejącego przebiegu $\alpha(h\nu)$, słabe maksimum absorpcyjne przy energii ok. 0,12 eV /rys.30/.



Rys.30. Spektralna zależność współczynnika absorpcji w obszarze energii 0,1 - 0,6 eV, wyznaczona w temperaturze 300 K /a/ oraz 80 K /b/ dla próbek serii C, poddanych dodatkowym obróbkom termicznym przez ~ 30 min. w temperaturze ~ 690 K:

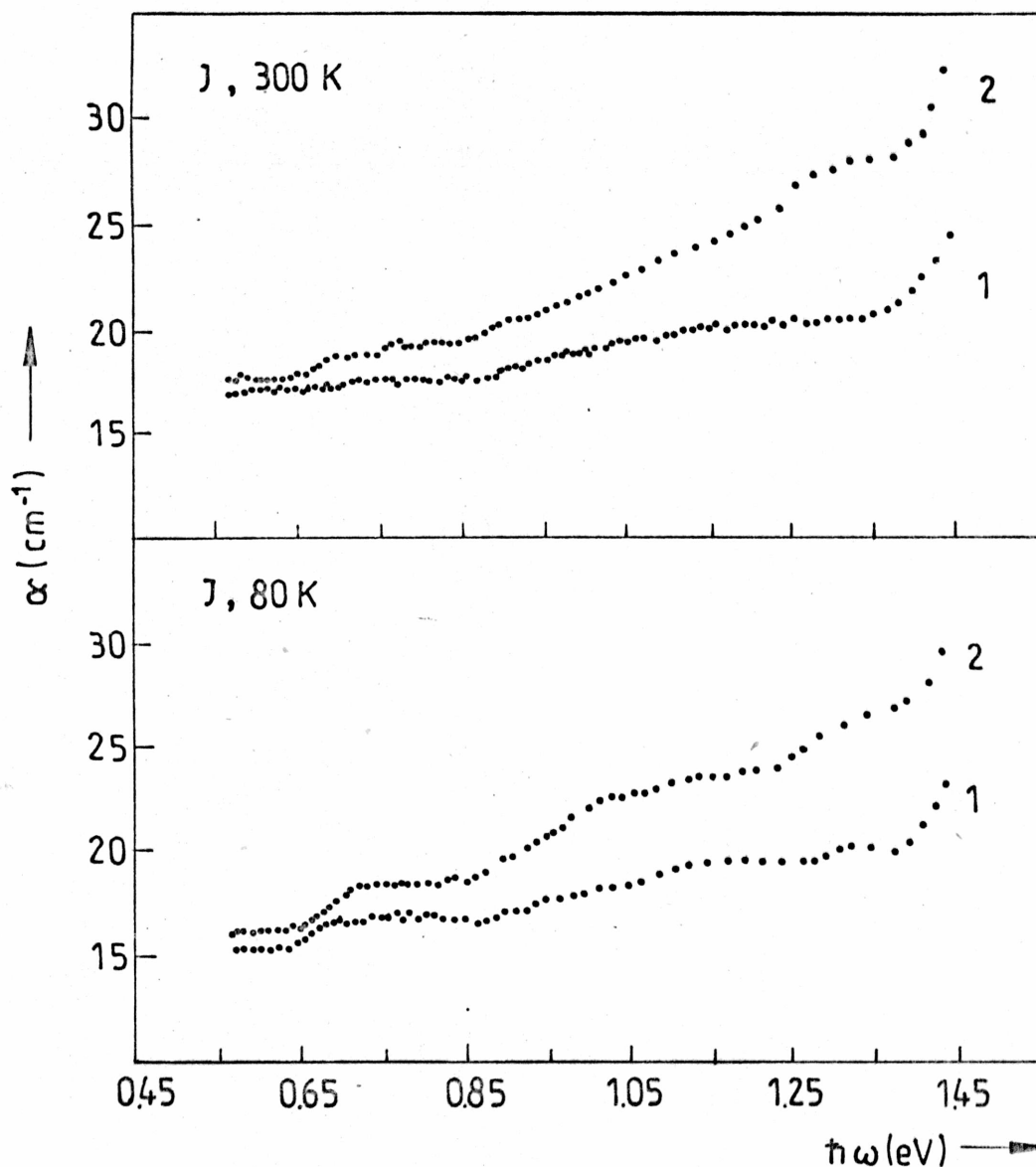
krzywe numer 1 - po wygrzaniu w próżni statycznej,
krzywe numer 2 - po wygrzaniu w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki.

C/ Obszar energii 0,5 - 1,4 eV

Wyrzanie w próżni dynamicznej próbek o wysokiej wyjściowej koncentracji dziur powoduje w obszarze energetycznym 0,5 - 1,4 eV wyraźniejsze uwidacznianie się osobliwości absorpcyjnych, występujących na próbkach "as grown" przy energiach ok. 0,65 eV, ok. 0,86 eV oraz ok. 1,25 eV /rys.31/, przy czym nadal osobliwości te występują silniej w temperaturze 80 K niż w temperaturze 300 K.

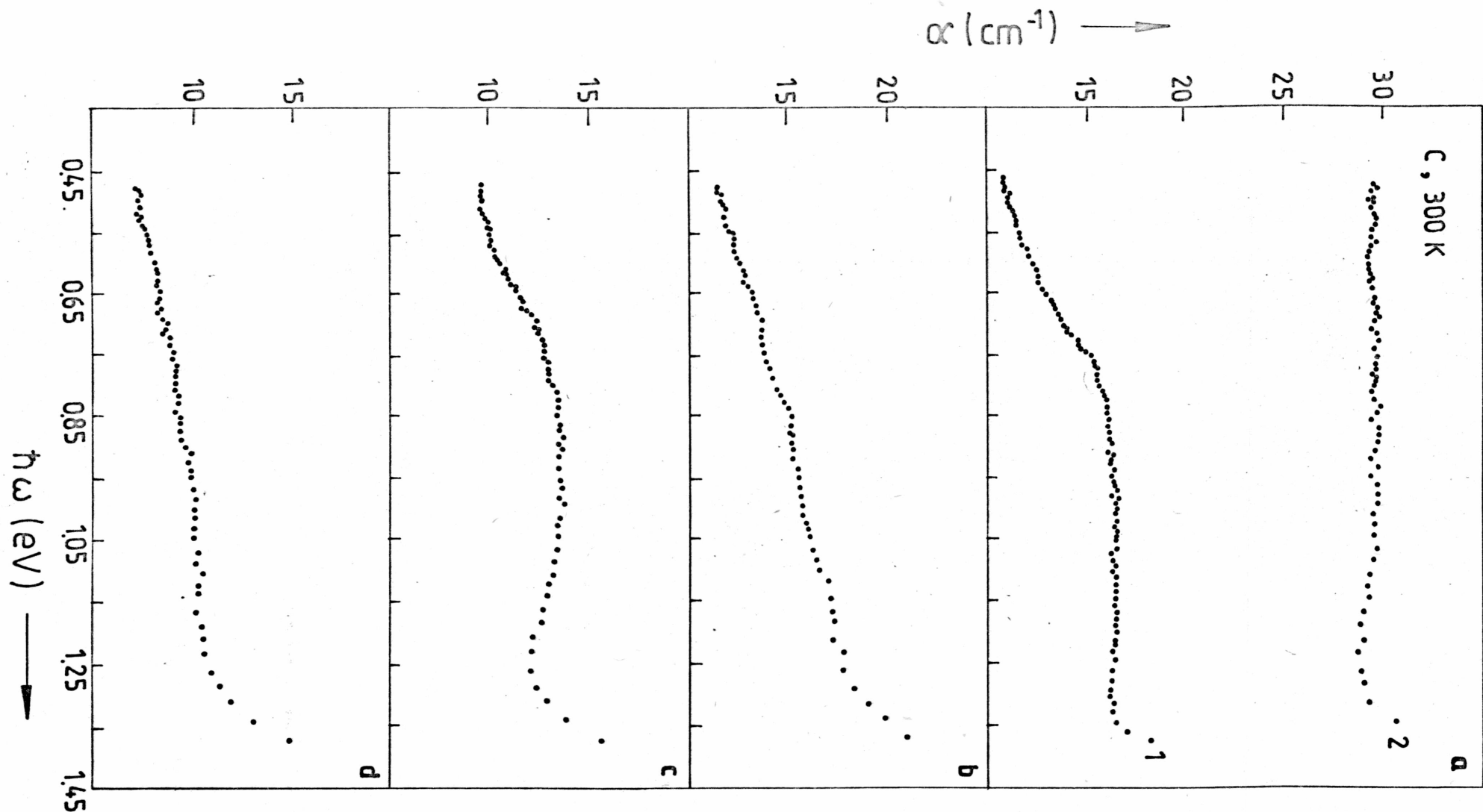
Wyrzanie w próżni dynamicznej próbek o niskiej wyjściowej koncentracji dziur powoduje w tym obszarze energetycznym słabsze uwidacznianie się, aż do zaniku włącznie, obserwowanego na próbkach "as grown" maksimum absorpcyjnego o początku przy energii 0,55 eV /rys.32 a/, przy czym w obu temperaturach pomiarowych, 80 K i 300 K, zmiany w widmie absorpcji są analogiczne.

Wyrzowanie w argonie, w próżni statycznej oraz w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki powodowało, w przypadku obu typów próbek, słabsze uwidacznianie się, aż do zaniku włącznie, osobliwości absorpcyjnych obserwowanych na próbkach "as grown". Po wygrzaniu w argonie niewidacznianiu się osobliwości, obserwowanych na próbkach "as grown", towarzyszyło często uwidacznianie się słabych /w porównaniu z obserwowanymi przed obróbką/ osobliwości przy ok. 0,74 eV oraz przy ok. 1,0 - 1,05 eV /rys.32 b/. W przypadku wygrzanych uprzednio w argonie próbek o wyjściowej niskiej koncentracji dziur zaobserwowano dodatkowo, że przechowywanie przez 6 godzin w temperaturze ~ 320 K, w próżni dynamicznej $\sim 10^{-3}$ Tr, powodowało powtórne uwidocznienie się rozpoczynającego się przy 0,55 eV maksimum absorpcyjnego /rys.32 c/, a dalsze przechowywanie w temperaturze ~ 380 K powodowało praktycznie ponowny zanik tej osobliwości /rys.32 d/.



Rys.31. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn₃P₂ w obszarze energii 0,5 - 1,4 eV, wyznaczona dla próbki J w temperaturze 300 K /a/ oraz 80 K /b/:

krzywe z numerem 1 - próbka "as grown",
 krzywe z numerem 2 - po wygrzaniu w próżni dynamicznej rzędu 10⁻⁶ Tr w temperaturze ok. 690 K.

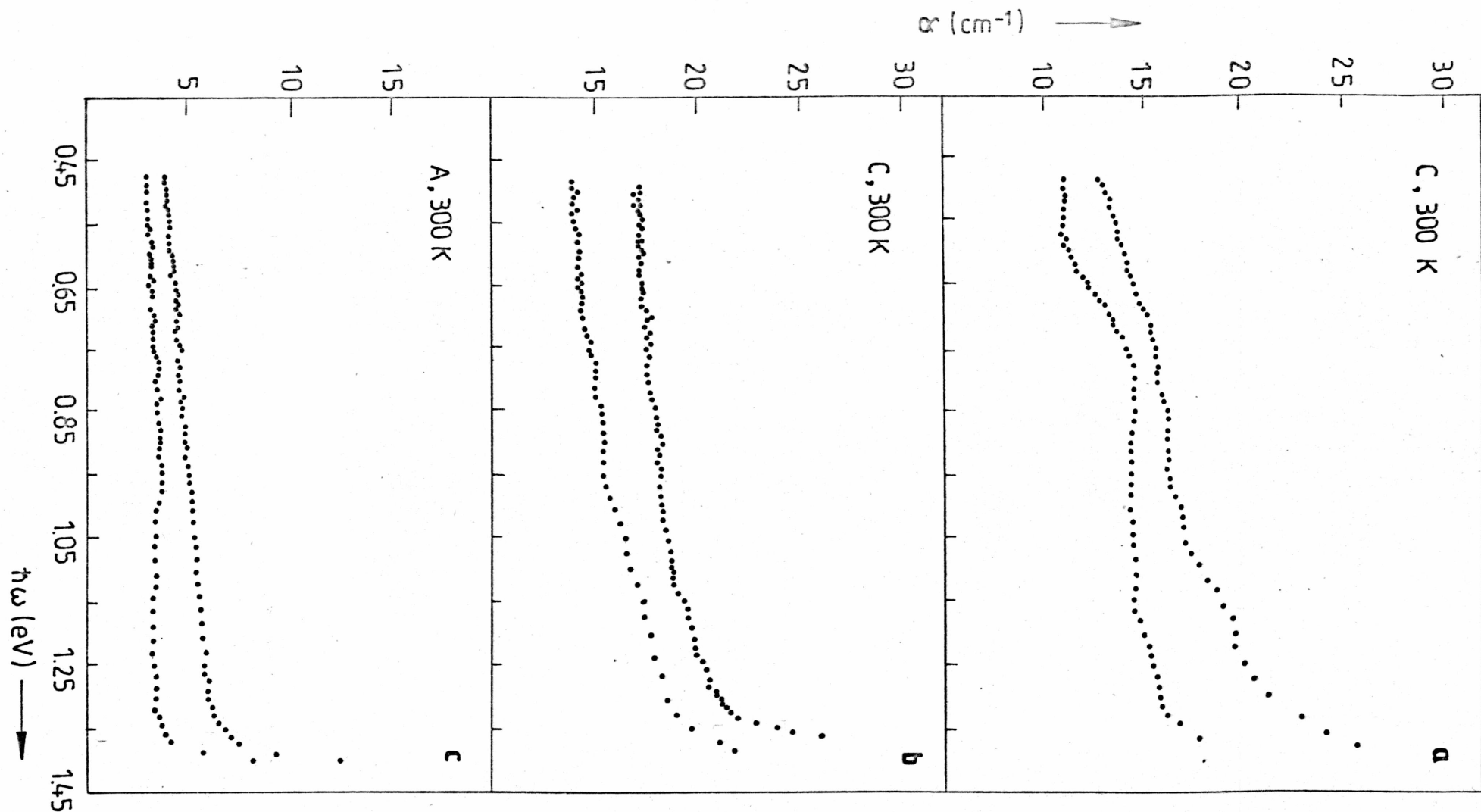


Rys. 32. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,5 - 1,4 eV, wyznaczona w temperaturze 300 K, dla próbek serii C przed obróbkami i po obróbkach termicznych:
a/ krzywa 1 - próbka "as grown", krzywa 2 - po wygrzaniu przez ok. 30 min. w próżni dynamicznej $\sim 10^{-6}$ Tr w temperaturze ~ 690 K,
b/ po wygrzaniu przez ok. 30 min w strumieniu przepływającego argonu /3l/min./, w temp. ~ 580 K,
c/ po dalszym wygrzaniu próbki /wygrzanej uprzednio w argonie/ w czasie ok. 6 godz. w temperaturze ~ 320 K,
d/ po dalszym wygrzaniu próbki /wygrzanej uprzednio w argonie oraz następnie przez około 6 godz. w temperaturze ~ 320 K/ w czasie ok. 10 godz. w temperaturze 380 K.

W przypadku wygrzewań w próżni statycznej próbek z naporowaną na powierzchni warstwą srebra lub bez niej, stopień "osłabienia" osobliwości absorpcyjnych jest zależny od temperatury wygrzania. Zmiany widma absorpcji pod wpływem tych obróbek termicznych przedstawiono na przykładzie próbek serii C oraz serii A, na rys. 33. W przypadku próbek serii C, przy niskiej temperaturze wygrzania /ok. 590 K/, w widmie absorpcji próbki poddanej wygrzaniu w próżni statycznej obserwuje się jeszcze osobliwość absorpcyjną charakterystyczną dla próbki "as grown", natomiast w widmie próbki poddanej wygrzaniu w tej samej temperaturze w próżni statycznej przy obecności srebra na powierzchni próbki, uwidacznianie się tej osobliwości jest dużo słabsze /rys. 33 a/. Podobieństwo widma otrzymanego dla próbki wygrzanej w próżni statycznej bez obecności srebra na powierzchni próbki do widma otrzymanego dla próbki wygrzanej w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra jest większe w przypadku wyższych temperatur wygrzewań /rys. 33 b,c/, równocześnie te widma absorpcji wyraźniej różnią się od widma obserwowanego na próbkach "as grown". Nie udało się określić dla tych zmian jednej wartości temperatury granicznej, charakterystycznej dla wszystkich przebadanych próbek.

Na krzywych absorpcji, uzyskanych dla próbek wygrzanych w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki, uwidaczniają się czasami osobliwości absorpcyjne przy energii z przedziału ok. 0,7 - 0,8 eV oraz z przedziału 0,95 - 1,15 eV /rys. 33 a,b/, jednak ze wzrostem temperatury wygrzania obserwowane przebiegi spektralnej zależności współczynnika absorpcji są bardziej gładkie.

Wszystkie obróbki termiczne powodują zmiany nachylenia przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji w obszarze 0,5 - 1,4 eV.



Rys.33 Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 0,5 - 1,4 eV, wyznaczona w temp. 80 K dla próbek wygrzanych w próżni statycznej /krzywe numer 1/ oraz w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki /krzywe 2/ :a/próbki serii C, temperatura wygrzania ok. 580 K, b/ próbki serii C,temperatura wygrzania ok.690 K, c/ próbki serii A, temperatura wygrzania ok. 630 K.

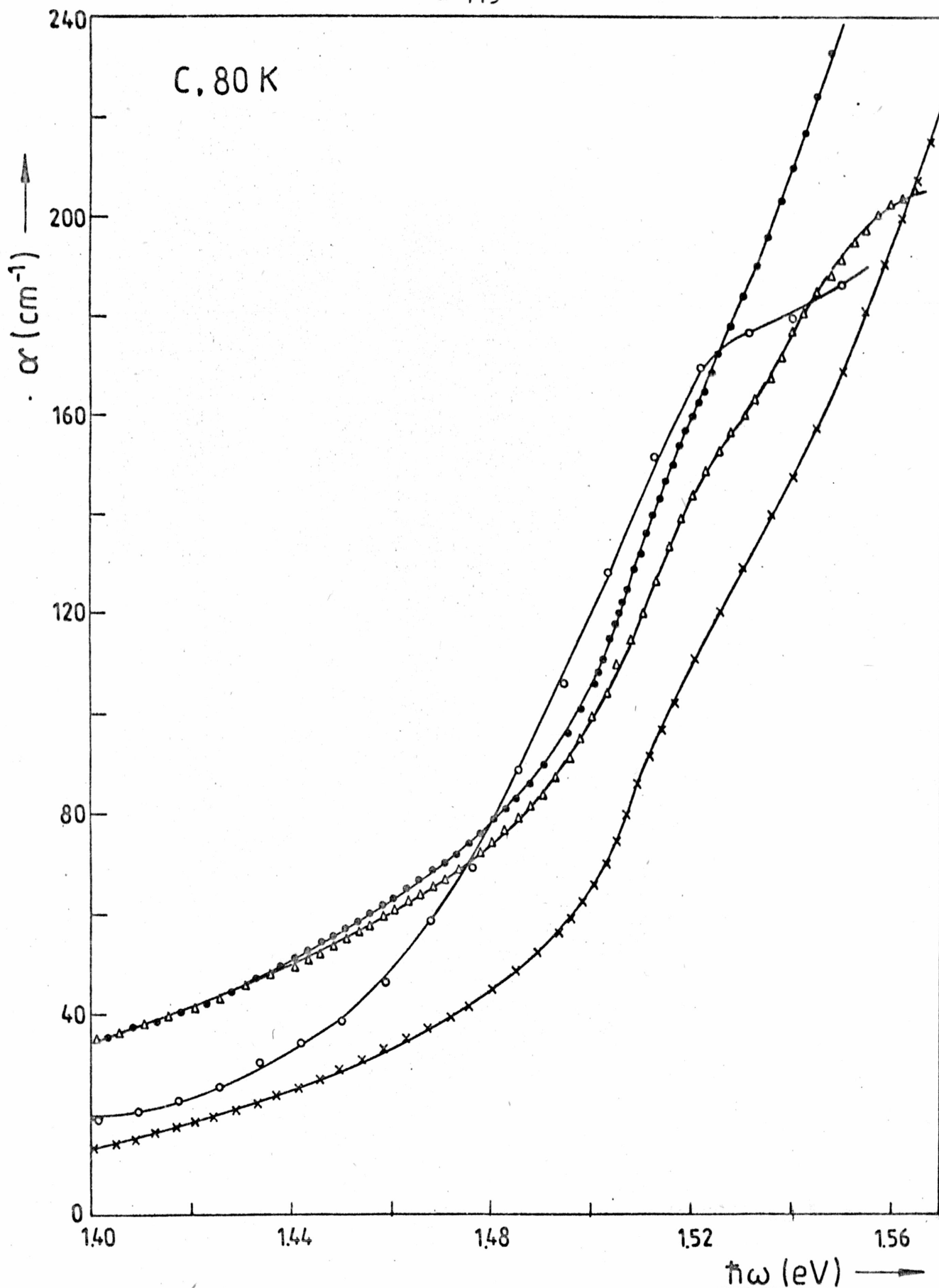
D/ Obszar energii 1,4 - 1,56 eV

W obszarze energetycznym 1,4 - 1,56 eV zastosowane obróbki termiczne powodują przesunięcie obserwowanego początku krawędzi absorpcji podstawowej w stronę niższych energii oraz wyższych wartości współczynnika α . Takie przesuwanie się krawędzi absorpcji podstawowej może być związane ze wzrostem koncentracji dziur w próbkach. Jedynym wyjątkiem jest tu przesunięcie krawędzi absorpcji podstawowej w stronę wyższych energii w przypadku przechowywania przez 6 godzin w temperaturze ~ 320 K próbki uprzednio wygrzanej w argonie.

W temperaturze pomiarowej 300 K nie zauważono innych istotnych zmian poza przesuwaniem się krawędzi.

W temperaturze 80 K dla wszystkich przebadanych próbek, poddanych dodatkowym obróbkom termicznym, nadal na obserwowanym przesuniętym początku krawędzi absorpcji podstawowej uwidacznia się w okolicy 1,51 eV "garb" absorpcyjny związany z przejściami optycznymi: akceptor o energii jonizacji ok. 0,16 eV $\rightarrow$ pasmo przewodnictwa. Wygrzanie próbki w argonie oraz w próżni dynamicznej nie zmienia w sposób istotny kształtu tej osobliwości, natomiast wygrzanie w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki powoduje wyraźne zmiany kształtu tego "garbu" absorpcyjnego /rys. 34/.

Uwidaczniające się w całym obszarze pomiarowym zmiany przebiegu współczynnika absorpcji pod wpływem obróbek termicznych, obserwowane przy równoczesnym wzroście koncentracji dziur sugerują, że w wyniku wygrzewania w próżni dynamicznej i w strumieniu przepływającego argonu z materiału są usuwane "domieszki" częściowo kompensujące Zn_3P_2 . Sugestie, że Zn_3P_2 jest materiałem



Rys.34. Spektralna zależność współczynnika absorpcji Zn_3P_2 w obszarze energii 1,4 - 1,56 eV, wyznaczona w temperaturze 80 K dla próbek serii C: próbka "as grown" /xxx/; po wygrzaniu w próżni dynamicznej w temp. 690 K /.../; po wygrzaniu w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki, w temp. 620 K /ΔΔΔ/ oraz w temp. 690 K /ooo/.

częściowo skompensowanym, można znaleźć w pracach [66,118] , Wyrzwanie materiału półprzewodnikowego jest jedną z ogólnie stosowanych metod "czyszczenia" z domieszek czy też poprawiania jednorodności materiału /np. wychodzenie dyslokacji na powierzchnię próbki, przechodzenie atomów z położeń międzywęzłowych do pustych węzłów, zamiana atomów miejscami itp./ [119].

W trakcie wygrzewania próbek w ampułkach kwarcowych istnieje możliwość wdyfundowywania do materiału tlenu z ampuły [120, 76] .

Możliwość wchodzenia do materiału Zn_3P_2 tlenu z wygrzewanej ampuły kwarcowej powinna być, w przypadku wygrzewania w próżni dynamicznej czy strumieniu przepływającego argonu, jeżeli nie całkowicie, to w dużym stopniu ograniczona sposobem wygrzewania.

W przypadku wygrzewania próbek z napyłoną warstwą srebra lub bez tej warstwy, w próżni statycznej, olbrzymią rolę może odgrywać wchodzenie tlenu /z wygrzewanej ampuły kwarcowej, czy też z występującego na powierzchni materiału ZnO /. Być może dodatkowa warstwa srebra na powierzchni próbki, uniemożliwiając odparowanie wierzchniej warstwy Zn_3P_2 /i ZnO /, sprzyja wchodzeniu tlenu z rozkładającego się ZnO do wnętrza materiału. Nie można całkowicie odrzucić możliwości domieszkowania się próbki srebrem w tym ostatnim przypadku /sugestie takie zawiera praca [127]/, ale przy takiej temperaturze wygrzewania srebro, aby mogło wdyfundować do materiału Zn_3P_2 , musiało by się charakteryzować bardzo wysokim współczynnikiem dyfuzji.

6. WNIOSKI

6.1. Arsenek cynku - Zn_3As_2

Przebadano spektralną zależność współczynnika absorpcji w zakresie energii od 0,15 - 1,15 eV. Pomiarów przeprowadzono w temperaturach 300 K, 80 K i 10 K. Stwierdzono istnienie czterech maksimów absorpcyjnych, uwidaczniających się przy energiach 0,18 eV, 0,20 eV, 0,22 eV, 0,36 - 0,38 eV. Wytkumaczenie takiego przebiegu widma absorpcji jest możliwe przy przyjęciu istnienia w Zn_3As_2 dwu poziomów akceptorowych, o energiach $E_{i1} \approx 0,14$ eV i $E_{i2} \approx 0,20$ eV, oraz założeniu, że obserwowane maksima absorpcyjne są związane z przejściami fotojonizacyjnymi: podpasmo pasma walencyjnego $\longrightarrow$ poziom akceptorowy. Najlepsze dopasowanie teoretyczne do uzyskanych wyników eksperymentalnych otrzymano przyjmując, że istniejące w Zn_3As_2 centra domieszkowe są centrami typu l-c. Analizę przeprowadzono w oparciu o model teoretyczny przedstawiony w pracy [98] .

Z przeprowadzonej w niniejszej pracy procedury dopasowującej uzyskano energie jonizacji poziomów akceptorowych wynoszące odpowiednio 0,140 eV i 0,195 eV w temperaturze 80 K oraz 0,142 eV i 0,210 eV w temperaturze 10 K; rozszczepienie podpasem v_1 i v_2 polem krystalicznym wynoszące $\Delta_{CF} = 0,020$ eV w 80 K i $\Delta_{CF} = 0,025$ eV w 10 K; oraz stosunek mas efektywnych elektronów i dziur $m_e/m_h = 0,36$ w 80 K i 0,24 w 10 K.

W przypadku Zn_3As_2 jest bardzo prawdopodobnym, że na widmo absorpcji związanej z fotojonizacją poziomów akceptorowych nakłada się widmo absorpcji na swobodnych nośnikach. Niestety, nie było możliwym zmierzenie przebiegu współczynnika $\alpha(h\nu)$ dla energii fotonów około i poniżej 0,1 eV. Było to spowodowane

wane poważnymi trudnościami z uzyskaniem odpowiednio cienkich próbek /o grubości mniejszej niż 40 μm / i o stosunkowo dużej powierzchni. Tym samym nie można było ustalić przebiegu spektralnej zależności absorpcji na swobodnych nośnikach oraz dominującego mechanizmu rozpraszania tych nośników.

Dla pełniejszego poznania własności optycznych Zn_3As_2 wydaje się koniecznym ulepszenie technologii wytwarzania tego materiału, a zwłaszcza opanowania technologii jego domieszko-

6.2. Fosforek cynku - Zn_3P_2

Dla próbek Zn_3P_2 "as grown" oraz poddanych dodatkowym obróbkom termicznym wyznaczono w temperaturach 300 K i 80 K spektralną zależność współczynnika absorpcji w obszarze energii 0,06 - 1,56 eV. Dla wybranego z tego obszaru energetycznego fragmentu widma /0,5 - 1,4 eV/ przeprowadzono również pomiary w temperaturze 10 K na próbkach "as grown".

Stwierdzono, że w obszarze energetycznym 0,06 - 0,11 eV dla wszystkich przebadanych próbek "as grown" w widmie absorpcji uwidacznia się szereg ostrych i wąskich maksimów oraz progów absorpcyjnych, które nie ulegają istotnym zmianom pod wpływem dodatkowych obróbek termicznych. Obróbki podwyższają jedynie ogólny poziom obserwowanej absorpcji. W temperaturze 300 K te osobliwości absorpcyjne występują przy energiach ok. 65 meV, 72 meV, 77 meV, 79 meV, 90 meV, 93 meV, 97 meV i 109,5 meV. Obniżenie temperatury z 300 K do 80 K powoduje nieznaczne przesunięcie położenia energetycznych osobliwości w stronę wyższych

energii, przy równoczesnym wyostrzeniu maksimów i progów absorpcyjnych oraz zmniejszeniu wartości współczynnika absorpcji. Osobliwości te związane są z mechanizmem wielofononowej absorpcji sieciowej.

Zaobserwowane w niniejszej pracy osobliwości widma absorpcyjnego z przedziału energii 0,06 - 0,11 eV są w dobrej zgodności z osobliwościami zaobserwowanymi w widmie transmisji w pracy [111] .

Analiza zaobserwowanych przejść wielofononowych, wychodząca poza określenie z krzywych $\alpha(\hbar\omega)$ energii charakterystycznych tych przejść jest obecnie niemożliwa, ponieważ nie są znane jakiegokolwiek dane teoretyczne na temat widma fononowego Zn_3P_2 .

W celu pełnej identyfikacji absorpcji sieciowej Zn_3P_2 należy kontynuować badania spektralnej zależności współczynnika absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ dla energii $\hbar\omega < 0,06$ eV. Szczególnie istotne byłoby zaobserwowanie rezonansu jednofononowego.

W obszarze energetycznym 0,1 - 0,5 eV stwierdzono występowanie w widmie absorpcji Zn_3P_2 osobliwości absorpcyjnych przy energiach ok. 0,115 eV, 0,175 eV, 0,26 eV oraz 0,36 eV. Osobliwości te uwidaczniają się wyraźniej w przypadku próbek o niskiej koncentracji dziur niż w przypadku próbek o wysokiej koncentracji. Podwyższenie temperatury z 80 K do 300 K powoduje podwyższenie poziomu absorpcji oraz rozmywanie się obserwowanych osobliwości, co w przypadku próbek o wysokiej koncentracji dziur prowadzi do "zacierania się" wyżej wymienionych osobliwości absorpcyjnych. Podwyższenie temperatury z 80 K do 300 K nie powoduje wyraźnych zmian położenia energetycznego tych osobliwości.

Wytkumaczenie przebiegu widma absorpcji w obszarze energii 0,17 - 0,5 eV wyznaczonego w temperaturach 80 K i 300 K na próbkach "as grown" o wysokiej oraz niskiej koncentracji dziur jest możliwe przy przyjęciu istnienia w Zn_3P_2 trzech poziomów akceptorowych o energii jonizacji ok. 0,175 eV, ok. 0,27 eV i ok. 0,37 eV oraz założeniu, że obserwowane progi absorpcyjne są związane z przejściami fotojonizacyjnymi: pasmo walencyjne $\longrightarrow$ poziom akceptorowy.

Z przeprowadzonej procedury dopasowania teoretycznego metodą defektu kwantowego do wyników eksperymentalnych uzyskano dla obu typów próbek średnie wartości energii jonizacji poziomów akceptorowych, wynoszące odpowiednio $0,175 \pm 0,01$ eV, $0,27 \pm 0,01$ eV oraz $0,37 \pm 0,01$ eV. Najlepsze dopasowania teoretyczne uzyskiwano dla efektywnej masy dziur w paśmie walencyjnym równej $0,3 m_0$.

Istnienie w Zn_3P_2 poziomów o zbliżonych energiach jonizacji stwierdzono w pracach [57, 64-66, 68, 112, 113].

W obszarze energii 0,5 - 1,4 eV stwierdzono istotne różnice w przebiegu spektralnej zależności $\alpha(h\nu)$ pomiędzy próbkami o niskiej koncentracji dziur a próbkami o wysokiej koncentracji. Różnice te dotyczyły głównie ilości obserwowanych osobliwości absorpcyjnych oraz ich kształtu i zachowania z temperaturą.

W przypadku próbek o niskiej koncentracji dziur w widmie absorpcji w tym obszarze energii zaobserwowano jedno wyraźne i szerokie maksimum absorpcyjne, rozpoczynające się przy energii ok. 0,55 eV. Nie stwierdzono występowania istotnych zmian w położeniu energetycznym i kształcie obserwowanego maksimum przy obniżeniu temperatury z 300 K do 80 K i 10 K. Dla maksimum

tego uzyskano dobre dopasowanie teoretyczne metodą defektu kwantowego przy założeniu, że obserwowana osobliwość absorpcyjna jest związana z przejściem fotojonizacyjnym: pasmo walencyjne $\rightarrow$ poziom akceptorowy. Uzyskana z procedury dopasowania energia jonizacji akceptora wynosi $0,55 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$ a masa efektywna pasma walencyjnego wynosi $0,3 m_0$.

Istnienie w Zn_3P_2 poziomów akceptorowych o zbliżonej energii aktywacji stwierdzono również w pracach [55, 57, 61, 64-66, 68, 112] .

W przypadku próbek o wysokiej koncentracji dziur w obszarze energetycznym $0,5 - 1,4 \text{ eV}$ w widmie absorpcji na tle łagodnego wzrostu $\propto (\hbar\omega)$ zaobserwowano trzy progi absorpcyjne, rozpoczynające się przy energiach ok. $0,65 \text{ eV}$, $0,86 \text{ eV}$ oraz $1,25 \text{ eV}$. Obniżenie temperatury z 300 K do 80 K i 10 K prowadzi do obniżenia poziomu absorpcji i wyraźniejszego występowania osobliwości absorpcyjnych. Próby opisu tych osobliwości metodą defektu kwantowego nie dały zadowalających rezultatów, jednakże mogą być one związane z przejściami optycznymi z udziałem poziomów domieszkowych.

Istnienie w Zn_3P_2 poziomów akceptorowych o zbliżonych energiach aktywacji stwierdzono również w pracach [55, 57, 64-66, 113, 114] .

Dla próbek o najniższej koncentracji dziur ($p \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}$) w obszarze energii $1,05 - 1,35 \text{ eV}$, na tle słabego wzrostu wartości współczynnika $\alpha(\hbar\omega)$, zaobserwowano siedem porównywalnej wartości słabo widocznych progów absorpcyjnych. Z obniżeniem temperatury z 300 K do 80 K położenie energetyczne tych osobliwości przesuwa się nieznacznie w stronę niższych energii, natomiast odległości energetyczne pomiędzy poszczególnymi sąsied-

nimi osobliwościami nie zmieniają się. Ta subtelna struktura jest najprawdopodobniej związana z przejściami optycznymi z udziałem fononów.

Na obecnym etapie badań nie można jednoznacznie wypowiedzieć się, czy subtelna struktura widma jest związana z obserwowanymi w Zn_3P_2 międzypasmowymi przejściami skośnymi /według [38, 51, 58, 59]/ czy też z przejściami z udziałem poziomu /poziomów/ domieszkowego.

Dodatkowo przeprowadzono również badania spektralnej zależności współczynnika absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ dla próbek poddanych obróbkom termicznym, takim jak: wygrzewanie w próżni dynamicznej, w strumieniu przepływającego argonu, w próżni statycznej oraz w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki. Stwierdzono, że zastosowane obróbki kryształów powodowały istotne zmiany ich widma absorpcji.

W obszarze energii 0,1 - 0,5 eV obróbki te głównie wpływały na:

- 1/ słabsze uwidacznianie się, aż do zaniku włącznie, maksimum absorpcyjnego, rozpoczynającego się przy energii 0,115 eV /po wygrzaniu w próżni dynamicznej i w argonie/; w przypadku próbek wygrzanych uprzednio w argonie długotrwałe wygrzanie w temperaturze ~ 380 K powodowało powtórne uwidocznienie się tego maksimum,
- 2/ uwidacznianie się dodatkowego maksimum absorpcyjnego w obszarze energii 0,15 - 0,22 eV w większości przypadków po wygrzaniu w próżni dynamicznej, po dodatkowym długotrwałym wygrzaniu już w temperaturze 320 K próbki wygrzanej uprzednio w argonie/,

- 3/ zmiana w obszarze od 0,1 eV do ok. 0,2 eV charakteru przebiegu zależności $\propto (\hbar\omega)$ z rosnącego na malejący /po wygrzaniu w próżni statycznej oraz wygrzaniu w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki/,
- 4/ zmiany /najczęściej podwyższenie/ poziomu wartości współczynnika absorpcji,
- 5/ wzmocnienie lub osłabienie poszczególnych progów absorpcyjnych, obserwowanych na próbkach "as grown" przy energiach ok. 0,175 eV, 0,27 eV i 0,37 eV, przy czym często ta sama obróbka powodowała wzmocnienie jednych osobliwości przy równoczesnym osłabieniu innych.

Wąskie maksimum absorpcyjne, którego początek uwidacznia się dla obu typów próbek "as grown" przy energii ok. 0,115 eV, może być, według [111], związane z dwufononową absorpcją sieciową. Jednak słabsze uwidacznianie się tego maksimum czy też jego zanik w wyniku przeprowadzania dodatkowych obróbek termicznych nakazuje ostrożność w wiązaniu tej osobliwości z dwufononową absorpcją sieciową. Bardziej prawdopodobnym wydaje się związek tej osobliwości absorpcyjnej z przejściami optycznymi z udziałem lokalnego stanu domieszkowego, chociaż nie udało się opisać tej osobliwości metodą defektu kwantowego.

W obszarze energii 0,5 - 1,4 eV obróbki termiczne głównie wpływały na:

- 1/ słabsze uwidacznianie się, aż do zaniku włącznie, maksimum absorpcyjnego, rozpoczynającego się przy energii około 0,55 eV a uwidaczniającego się na próbkach "as grown" o niskiej koncentracji dziur /wygrzania w próżni dynamicznej, w argonie, w próżni statycznej, w próżni statycznej przy

obecności warstwy srebra na powierzchni próbki/; w przypadku próbek wygrzanych uprzednio w argonie długotrwałe wygrzanie w temperaturze 320 K powodowało powtórne uwidocznienie się tej osobliwości absorpcyjnej, a dalsze długotrwałe wygrzewanie próbki w temperaturze 380 K powodowało praktycznie ponowny zanik tej osobliwości,

- 2/ słabsze uwidacznianie się, aż do zaniku włącznie, osobliwości absorpcyjnych rozpoczynających się przy energiach 0,65 eV, 0,86 eV oraz 1,25 eV, a obserwowanych na próbkach "as grown" o wysokiej koncentracji dziur /wygrzanie w argonie, w próżni statycznej, w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki/ lub wyraźniejsze uwidacznianie się tych osobliwości /wygrzanie w próżni dynamicznej/,
- 3/ zmiany nachylenia narastającego przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji w obszarze 0,5 - 1,4 eV.

Badając obszar występowania przejść międzypasmowych stwierdzono, że w przypadku próbek o niskiej koncentracji dziur obserwowane początki krawędzi absorpcji podstawowej są przesunięte w stronę wyższych energii w stosunku do tychże fragmentów krawędzi, obserwowanych na próbkach o wysokiej koncentracji. Stwierdzono, że w temperaturze 80 K dla wszystkich przebadanych próbek na krawędzi absorpcji podstawowej uwidacznia się wyraźny próg absorpcji, rozpoczynający się przy energii około 1,51 eV. Wyżej wymienioną osobliwość obserwowano uprzednio w pracach [38, 58, 116]. W pracy [117] próg ten został opisany metodą defektu kwantowego jako związany z przejściem optycznym z akceptora o energii jonizacji około

0,16 eV do pasma przewodnictwa.

Badając próbki poddane dodatkowym obróbkom termicznym stwierdzono, że obróbki te przesuwają obserwowany fragment krawędzi absorpcji podstawowej w stronę niższych energii. W przypadku wygrzania w argonie i próżni dynamicznej nie stwierdzono innych, istotnych zmian w przebiegu zależności $\alpha(\hbar\omega)$. Natomiast wygrzewanie w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki powoduje wyraźne zmiany kształtu osobliwości absorpcyjnej obserwowanej w temperaturze 80 K, o początku przy energii ok. 1,51 eV.

Na obecnym etapie badań nie było możliwe zidentyfikowanie mechanizmów powodujących zmianę przebiegu spektralnej zależności współczynnika absorpcji, w obszarze 0.06 - 1.56 eV, po poddaniu próbek obróbkom termicznym. Zmiany te mogą być wywołane wdyfundowaniem gazów np. tlenu, argonu, tworzeniem się kompleksów domieszek czy też poprawą struktury krystalicznej w wyniku wygrzewania. Identyfikacja tych mechanizmów wymaga dalszych, kompleksowych badań.

7. PODSUMOWANIE

W pracy wyznaczono eksperymentalnie przebiegi spektralnych zależności współczynnika absorpcji arsenku cynku Zn_3As_2 oraz fosforu cynku Zn_3P_2 poniżej krawędzi absorpcji podstawowej i w jej pobliżu. Badania przeprowadzono w temperaturach 300 K i 80 K, oraz dla wybranych obszarów długości fali w temperaturze 10 K.

W przypadku Zn_3As_2 stwierdzono występowanie w widmie absorpcji czterech maksimów absorpcyjnych przy energiach 0,18 eV, 0,20 eV, 0,22 eV oraz 0,36 - 0,38 eV. Osobliwości te związane są z przejściami fotojonizacyjnymi typu: podpasmo pasma walencyjnego $\longrightarrow$ poziom akceptorowy. Na podstawie przeprowadzonych dopasowań teoretycznych do widma absorpcyjnego stwierdzono istnienie w Zn_3As_2 dwu poziomów akceptorowych o energiach jonizacji około 0,14 i 0,20 eV.

W przypadku Zn_3P_2 zaobserwowano istnienie w widmie absorpcji szeregu maksimów i progów absorpcyjnych.

1. Stwierdzono występowanie szeregu wąskich i ostrych maksimów absorpcyjnych, związanych z wielofononową absorpcją sieciową. Maksima te występują przy energiach około 65 meV, 72 meV, 77 meV, 79 meV, 85 meV, 90 meV, 93 meV, 97 meV i 109,5 meV.
2. Stwierdzono istnienie progów absorpcyjnych, uwidaczniających się przy energiach około 0,175 eV, 0,26 eV i 0,36 eV oraz maksimum absorpcyjnego przy energii 0,55 eV. Osobliwości te są związane z przejściami fotojonizacyjnymi typu: pasmo walencyjne $\longrightarrow$ poziom akceptorowy. Ostatnia z wymienionych osobliwości absorpcyjnych /przy 0,55 eV/ uwidacz-

niała się tylko na próbkach o niskiej koncentracji dziur $/p \approx 10^{19} - 10^{20} \text{ m}^{-3}/$. Na podstawie dopasowań teoretycznych uzyskano następujące średnie wartości energii jonizacji poziomów akceptorowych: 0,175 eV, 0,27 eV, 0,37 eV i 0,55 eV.

3. W przypadku próbek o wysokiej koncentracji dziur $/p \approx 10^{21} - 10^{22} \text{ m}^{-3}/$ zaobserwowano trzy progi absorpcyjne, rozpoczynające się przy energiach około 0,65 eV, 0,86 eV oraz 1,25 eV, nie zaobserwowano natomiast maksimum absorpcyjnego przy energii 0,55 eV. Najprawdopodobniej osobliwości te są związane z absorpcją domieszkową, chociaż w tych przypadkach nie uzyskano zadowalających dopasowań metodą defektu kwantowego.
4. Dla próbek o najniższej koncentracji dziur $/p \approx 2 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-3}/$ zaobserwowano w obszarze energii 1,05 - 1,35 eV, na tle słabego wzrostu wartości współczynnika $\propto (\hbar\omega)$, siedem porównywalnej wielkości progów absorpcyjnych. Średnia odległość energetyczna pomiędzy sąsiednimi progami wynosiła $\sim 0,037 \text{ eV}$ i nie zmieniała się ze zmianą temperatury. Osobliwości te związane są najprawdopodobniej z przejściami optycznymi z udziałem fononów.

Stwierdzono wyraźny wpływ przeprowadzonych obróbek termicznych /wygrzewanie w próżni dynamicznej, w strumieniu przepływającego argonu, w próżni statycznej, w próżni statycznej przy obecności warstwy srebra na powierzchni próbki/ na przebieg spektralnej zależności współczynnika absorpcji Zn_3P_2 . Najistotniejsze zmiany w widmie absorpcji pod wpływem obróbek termicznych polegały na:

- a/ pojawianiu się, po niektórych obróbkach, dodatkowego maksimum absorpcyjnego, występującego w obszarze $0.16 - 0.22 \text{ eV}$,
- b/ osłabianiu, aż do całkowitego zaniku, maksimum absorpcyjnego rozpoczynającego się przy energii 0.115 eV ; fakt powyższy nakazuje ostrożność w interpretowaniu tego maksimum jako związanego z dwufononową absorpcją sieciową, co miało miejsce w pracy [111] .

Dla Zn_3P_2 dodatkowo przeprowadzono pomiary spektralnej zależności współczynnika absorpcji $\alpha(\hbar\omega)$ w obszarze energii, odpowiadających początkowi krawędzi absorpcji. Potwierdzono występowanie w temperaturze 80 K obserwowanej wcześniej [38, 58, 116] osobliwości absorpcyjnej, rozpoczynającej się przy energii około 1.51 eV . Osobliwość tę związane w [117] z przejściami optycznymi z poziomu akceptorowego o energii jonizacji 0.16 eV do pasma przewodnictwa.

8. LITERATURA

- [1] Sobolev V.V., Syrbu N.N., Phys. Stat. Sol. b64, 423 /1974/
- [2] Pawlikowski J.M., Mirowska N., Królicki F., Infrared Physics 18, 343 /1978/
- [3] Catalano A., Dalal V., Fagen E.A., Hall R.B., Masi I.V., Meakin I.D., Warfield G. and Barnett A.M., Proc. Internal. Conf. on Photovoltaic Solar Energy, Luxemburg 1977, ed. D. Reidel, Dordrecht and Boston /1978/, p.644-653
- [4] Pawlikowski J.M., Infrared Physics, 21, 181 /1981/
- [5] Misiewicz J., Szatkowski J., Mirowska N., Jezierski K., Gumieny Z., Królicki F., Acta Phys. Pol., w druku
- [6] Pawlikowski J.M., Proc. Int. Conf. Phys. Technol. Compens. Semicond., Madras, India 1985, ed. COSTED /1985/, vol.1, p. 97-103
- [7] Misiewicz J., Sujak-Cyrul B. and Pawlikowski J.M., Proc. of the First Internat. Symp. on the Phys. and Chem. of II-V Compounds, Mogilany, Poland 1980; ed. M.J. Gelten, L. Zdanowicz, /Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1981/, p. 187-191
- [8] Sujak-Cyrul B., Kołodka B., Misiewicz J., Proc. of XI Conf. on Phys. of Semicond. Compounds, Pol. Acad. Sc. Inst. Phys., Jaszowiec 1981, Wrocław: Zakł. Nar.Ossol. 1982, s. 81-84
- [9] Sujak-Cyrul B., Kołodka B., Misiewicz J., Pawlikowski J.M., J. Phys. Chem. Solids 43, 1045 /1982/
- [10] Sujak-Cyrul B., Komunikat przedstawiony na XV Conf. on Phys. of Semicond. Compounds, Jaszowiec 86, Acta Phys. Pol. w druku,
- [11] Misiewicz J., Sujak-Cyrul B., Bartczak B., Solid State Communications , w druku

- [12] Pietraszko A., Łukaszewicz K., Phys. Stat. Sol. /a/ 13, 723 /1973/
- [13] Pietraszko A., Łukaszewicz K., Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. chim. 24, 459 /1976/
- [14] Węglowski S., Łukaszewicz K., Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. chim. 16, 177 /1968/
- [15] Lin-Chung P.I., Phys. Rev. 188, 1272 /1969/
- [16] Dowgiałko-Plenkiewicz B., Plenkiewicz P., Phys. Stat. Sol. /b/, 87, 309 /1978/
- [17] Cisowski J., Phys. Stat. Sol. /b/ 111, 289 /1982/
- [18] Sobolev V.V., Syrbu N.N., Zyubina T.A., Ugai Ya.A., Fiz. Tekh. Poluprov. 5, 327 /1971/
- [19] Aubin J., Cloutier J.P., Can. J. Phys. 53, 1642 /1975/
- [20] Kołodka B., Misiewicz J., Pawlikowski J.M., Acta Phys. Pol. A 62, 63 /1982/
- [21] Domashevskaya E.P., Terekhov V.A., Ugai Ya.A., Proc. of the First Internat. Symp. on the Phys. and Chem. of II-V Compounds, Mogilany, Poland 1980, ed. M.I. Gelten and L. Zdanowicz /Eindhoven University of Technology, Eindhoven, 1981/
- [22] Pigoń K., Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci. chem 9, 751 /1961/
- [23] Masumoto K., Isomura S., Goto W., Trans. Nat. Res. Inst. Metals 10, 1 /1968/
- [24] Misiewicz J., Pawlikowski J.M., Solid State Comm. 32, 687 /1979/
- [25] Nakamura M., Iwami M., Kawabe K., J. Appl. Phys., 12, 1649 /1973/
- [26] Turner W.J., Fischer A.S., Reese W.E., Phys. Rev. 121, 759 /1961/

- [27] Rogers L.M., Jenkins R.M., Crockett A.J., J. Phys. D4, 793 /1971/
- [28] Silvey G.A., Lyons V.I., Silvestri U.I., J. Electrochem. Sol. 108, 653 /1961/
- [29] Silvey G.A., J. Appl. Phys. 29, 226 /1958/
- [30] Wagner R.I., Palik E.D., Swiggard E.M., J. Phys. Chem. Sol. Supl. 1, 471 /1971/
- [31] Pawlikowski J.M., Misiewicz J., Sujak-Cyrul B., Wróbel J., Phys. Stat. Sol. /b/ 92, K 123 /1979/
- [32] Żdanowicz W., Pawlikowski J.M., Acta Phys. Polon. A38, 11 /1970/
- [33] Pawlikowski J.M., Borkowska T., Optica Appl. 4, 31 /1974/
- [34] Kisiel A., Pawlikowski J.M., Zimnal M. - Materiały I-go Ogólnopolskiego Sympozjum Fizyki Cienkich Warstw - Szczyrk 1973, PWN, Warszawa /1975/, str.200
- [35] Żdanowicz W., rozdział w pracy zbiorowej pt. "Fizykochemia Ciała Stałego" PWN, Warszawa /1967/
- [36] Zyubina G.A., Toropcev V.P., Toropcev Yu.P., Ščukin O.S., Neorg. Mater. 13, 355 /1977/
- [37] Jezierski K., Misiewicz J., Wnuk J., Pawlikowski J.M., Optica Appl. 12, 107 /1982/
- [38] Misiewicz J., Rozprawa doktorska, Instytut Fizyki Politechniki Wrocławskiej /1979/
- [39] Adhyapak S.V., Nigavekar A.S., J. Phys. Chem. Sol. 39, 171 /1978/
- [40] Żdanowicz W., Acta Phys. Pol. 20, 647 /1961/
- [41] Żdanowicz W., Trumpowski B., Acta Phys. Pol. 26, 1205 /1964/
- [42] Masumoto K., Isomura S., Goto W., J. Japan Inst. Metals. 31, 594 /1967/

- [43] Trzebiatowski W., Pigoń K., Różycka J., Bull. Acad. Polon. Sci. ser. sci.chim. 8, 197 /1960/
- [44] Cisowski J., Żdanowicz W., Phys. Stat. Sol. /a/ 19, 741 /1973/
- [45] Pawlikowski J.M., Becla P., Acta Phys. Pol. A47, 721 /1975/
- [46] Iwami M., Fujishima K., Kawabe K., J. Phys. Soc. Japan. 35, 1261 /1973/
- [47] Iwami M., Fujishima K., Kawabe K., J. Phys. Soc. Japan 41, 521 /1976/
- [48] Stackelberg M.V., Paulus P., Z. Physik Chem. 28B, 427 /1935/
- [49] Pistorius C.W.F.T., Clark J.R., Kruger G.J., Kunze O.A., High Temperatures - High Pressures 2, 471 /1977/
- [50] Lin Chung P.J., Phys. Stat. Solid./b/ 47, 33 /1971/
- [51] Żdanowicz L., Żdanowicz W., Petelenz D., Kloc K., Acta Phys. Polon. A57, 159 /1980/
- [52] Syrbu N.N., Stamov J.G., Morozova V.I., Kiossev V.K., Peev L.G., Proc. of the First Internat. Symp. on the Phys. and Chem. of II-V Compounds, Mogilany, Poland 1980, ed. M.J. Gelten and L.Zdanowicz /Eindhiven University of Technology, Eindhoven, 1981/ p. 237-242
- [53] Pawlikowski J.M., Phys. Rev. B26, 4711 /1982/
- [54] Domashevskaya E.P., Terekhov V.A., Ugai Ya.A., Nefedov V.I., Sergushin N.P., Firsov M.N., J. Electron Spectr. 16, 441 /1979/
- [55] Lagrenaudie J., J. Phys. Radium 16, 234 /1955/
- [56] Żdanowicz W., Królicki F., Plenkiewicz P., Acta Phys. Pol. A41, 27 /1972/
- [57] Żdanowicz W., Henkie Z., Bull. Acad.Sci. ser. sci. chim. 12 729 /1964/

- [58] Pawlikowski J.M., Misiewicz J., Mirowska N., J. Phys. Chem. Solids 40, 1027 /1979/
- [59] Pawlikowski J.M., J. Appl. Phys. 53, 3639 /1982/
- [60] Fagen E.A., J. Appl. Phys. 50, 6505 /1979/
- [61] Juza R., Bär K., Z. anorg. allg. Chem. 283, 230 /1956/
- [62] Ševčenko V. Ya., Babarina L.P., Kozlov S.E., Lazarev V.B., Neorg. Mater. 11, 1719 /1975/
- [63] Catalano A., J. Crystal. Growth 49, 681 /1980/
- [64] Catalano A., Hall R.B., J. Phys. Chem. Solids 41, 635 /1980/
- [65] Möller A., Elrod U., Munz P., Hönigschmid J., Clemen C., Bucher E., Proc. 14. Internal. Conference Phys. Semiconductors, Edinburg 1978, Inst. Phys. Conf. Ser. No 43, 825 /1979/
- [66] Szatkowski J., Sierański K., Phys. Stat. Sol. /a/ 94, K135/1986,
- [67] Masumoto K., Isomura S., Sasaki K., Phys. Stat. Sol. /a/ 6, 515 /1971/
- [68] Wang F.C., Fahrenbruch A.L., Bube R.H., J. Electron Mater. 11, 75 /1982/
- [69] Schiff L.I., "Mechanika kwantowa", PWN, Warszawa /1977/
- [70] Landau L.D., Lifszic E.M., "Teoria Pola", PWN, Warszawa /1977/
- [71] Anselm A.I., "Introduction to Semiconductor Theory", Mir, Moscow /1981/
- [72] Boncz-Brujewicz W.L., Kałasznikow S.G., "Fizyka półprzewodników", PWN, Warszawa /1985/
- [73] Seeger K., "Semiconductor Physics", Springer-Verlag, Wien, New York /1973/
- [74] Moss T.S., Burrell G.J., Ellis B., "Semiconductor Opto-Electronics", Butterworth and Co. Publishers Ltd. /1973/

- [75] Bassani F., Pastori Parravicini G., "Electronic States and Optical Transitions in Solids", Pergamon Press, Oxford, New York, Toronto, Sydney, Braunschweig /1975/
- [76] Uchanov Ju.I., "Optičeskie svojstva poluprovodnikov", Nauka, Moskva /1977/
- [77] McLean T.P., "The Absorption Edge Spectrum of Semiconductors", Progress in semiconductors 5, 53 /1960/
- [78] Kane E.O., J. Phys. Chem. Solids 1, 249 /1957/
- [79] Kildal H., Phys. Rev. B10, 5082 /1974/
- [80] Bodnar J., Prace IF PAN nr 69, 96 /1976/
- [81] Luttinger M., Kohn W., Phys. Rev, 97, 869 /1955/
- [82] Kane E.O., J. Phys. Chem. Solids 1, 82 /1956/
- [83] Haga E., Kimura H., J. Phys. Soc. Japan 18, 777 /1963/
- [84] Haga E., Kimura H., J. Phys. Soc. Japan 19, 658 /1964/
- [85] Gelten M.J., van Lieshont A., van Es.C. and Blom F.A.P., J. Phys. C: Solid State Phys., 11, 14 /1978/
- [86] Zawadzki W., Adv. Phys., 23, 435 /1974/
- [87] Kessler F.R., Sutter E., Proc. VII Int. Conf. Semiconductors; p. 175, Paris: Dunod /1964/
- [88] Spitzer W.G., "Multiphonon Lattice Absorption", Semiconductors and Semimetals" 3, 291 /1967/
- [89] Maradudin A.A., "Defekty i kol'ebatel'nyj spektr kristalov" Moskva /1968/
- [90] Masterov V.F., Fiz. i Tech. Poluprovod. 18, 3 /1984/
- [91] Rojcin A.B., Fiz. i Tech. Poluprovod. 8, 3 /1974/
- [92] Jaros M., "Deep Levels in Semiconductors", Publ. by Adam Hilger Ltd., Bristol, Printed in Great Britain by The Universities Press /Belfast/ in 1982 .

- [93] Stoneham A.M. "Theory of Defects in Solids", Clarendon Press, Oxford /1975/
- [94] Bebb H.B. and Chapman R.A., J. Phys. Chem. Solids 28, 2087 /1967/
- [95] Bebb H.B., Phys. Rev. 185, 185 /1969/
- [96] Seaton M.J. Monthly Notices Roy. Astron. Soc. 118, 504 /1958/
- [97] Lucovsky G., Solid State Com. 3, 299 /1965/
- [98] Perel' V.I., Jassievic I.N., Ž. eksp. teoret. Fiz. 82, 237 /1982/
- [99] Keldys' L.V., Ž. eksp. teoret. Fiz. 45, 364 /1963/
- [100] Kol'canova N.M., Loginova I.D., Jassievic I.N., Fiz. Tverd. Tela 25, 1650 /1983/
- [101] Tajabor N., Lovett D.R., Phys. Stat. Sol. /a/ 34, K 191 /1976/
- [102] Kriksunov L.Z., "Spravočnik po osnovam infrakrasnoj tehniki" Sovetskoe Radio, Moskva /1978/
- [103] Greenaway D.L., Harbeke G., "Optical Properties and Band Structure of Semiconductors", Pergamon Press, London /1968/
- [104] Tauc J., "Optical Properties of Semiconductors in the Visible and Ultra-Violet Ranges", Progress in Semiconductors 9, 87 /1965/
- [105] Houghton J.T., Smith S.D., "Fizyka podczerwieni", PWN, Warszawa /1975/

- [106] Becla P., Gumienny Zb., Misiewicz J., Optica Applicata 9, 143 /1979/
- [107] Gumienny Zb., Misiewicz J., Optica Applicata 12, 1 /1982/
- [108] Becla P., Raport Inst. Fiz. Pol. Wrock. nr 310/78, niepublikowany
- [109] Bois D., Pinard P., Phys. Rev. 9, 4171 /1974/
- [110] Baranowski J.M., Phuong An, Phys. Stat. Sol. /b/ 122, 331 /1984/
- [111] Radautsan R.S., Syrbu N.N., Nebola I.I., Volodina V.I., Fiz.Tverd.Tela 19, 2203 /1977/
- [112] Sundstrom B.O., Nilson N.G. and Huldtt L., Proc. of the 1st International Symposium on the Physics and Chemistry of II-V Compounds, Mogilany, Poland 1980 r. Ed. M.J. Gelten, L. Zdanowicz, Eindhoven 1981
- [113] Lagrenaudie J., J.Chim. Phys. 150, 545 /1953/
- [114] Kamińska M., Proc. of the 17th International Conference on the Physics of Semiconductors, San Francisco, California, USA 1984, Ed. by J.D.Chadi and W.A. Harrison, Springer-Verlag, New York-Berlin-Heidelberg-Tokyo /1985/
- [115] Huldtt L., Nilsson N.G., Sundstrom B.O., Zdanowicz W., Phys. Stat. Solidi /a/ 53, K 15 /1979/
- [116] Misiewicz J. and Gaj J.A., Phys. Stat. Sol. /b/ 105, K 23 /1981/
- [117] Misiewicz J., Sujak-Cyrul B., Szatkowski J., Sierański K., Królicki F., Acta Phys. Polon A67, 125 /1985/

- [118] Szatkowski J., Sierański K., XV Conf. on Phys. of Semicond. Compounds, Jaszowiec 1986, Polska, Acta Phys. Pol. - w druku
- [119] Praca zbiorowa pod redakcją H. Kalinowskiej "Procesy technologiczne w elektronice półprzewodników" WNT, Warszawa /1973/
- [120] Boltaks B.I., "Difuzja v poluprovodnikach", GIFML, Moskva/1961/
- [121] Wang Faa-Ching, Fahrenbruch A.L. and Bube R.H., 15th IEEE Photovoltaic Spec. Conf., Kissimee /Florida/, USA 1981 /p.1265/

