Mieczysław Jachimowski, Joachim Szczyrbowski

WYZNACZANIE PRZERWY ENERGETYCZNEJ E_g W PÓŁPRZEWODNIKACH Z POMIARU TRANSMISJI

Spis treści

1. Wstęp 117
2. Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią 119
3. Łączna gęstość stanów 124
4. Analityczna zależność współczynnika absorpcji dla poszczególnych przejść optycznych 126
5. Zasada zachowania quasi-pędu i energii dla przejść optycznych 127
6. Podsumowanie 128
7. Metoda pomiaru współczynnika absorpcji 130
Literatura 135

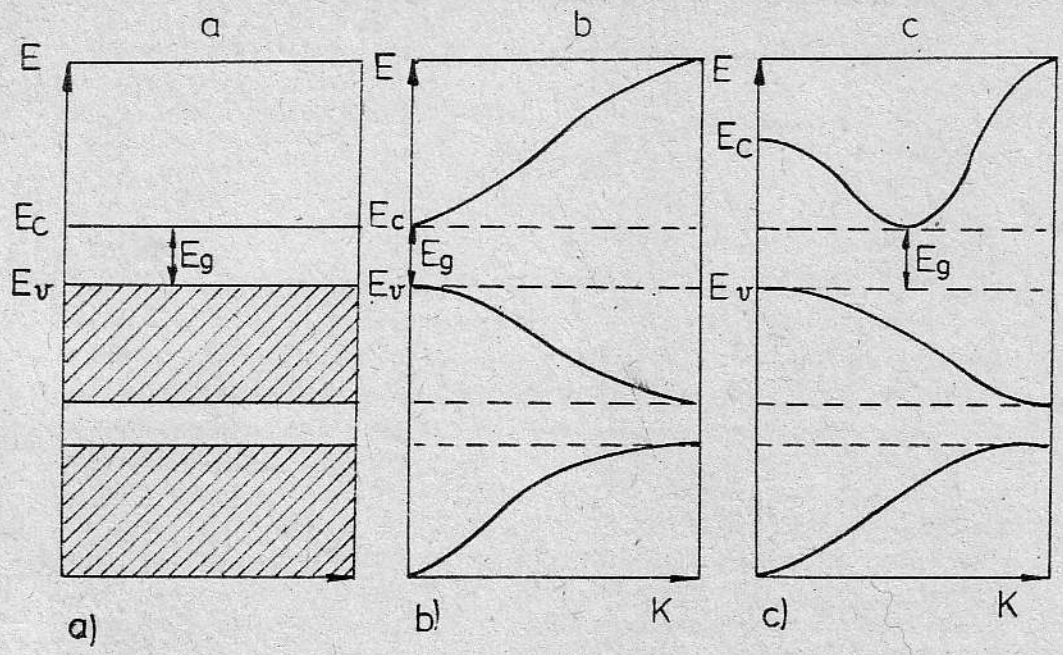
1. WSTĘP

Materiały półprzewodnikowe są przeźroczyste dla promieniowania elektromagnetycznego w podczerwieni, a niektóre nawet w obszarze widzialnym. Obszar przeźroczystości materiału półprzewodnikowego związany jest z położeniem krawędzi absorpcji, która jest charakterystyczna cechą półprzewodników. Związana jest ona z silnym wzrostem pochłaniania promieniowania elektromagnetycznego przez półprzewodnik wraz ze wzrostem energii tego promieniowania. Krawędź absorpcji znajduje się zatem w obszarze przejściowym pomiędzy obszarem, w którym materiał jest przeźroczysty, a obszarem, w którym materiał jest już nieprzeźroczysty dla promieniowania elektromagnetycznego. Pochłanianie fotonów w obszarze krawędzi absorpcji związane jest z przejściem elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. Badanie krawędzi absorpcji daje więc możliwość wyznaczenia przerwy energetycznej E_g materiału półprzewodnikowego. Wartość E_g jest zasadniczym parametrem pasmowego modelu struktury widma energetycznego stanów elektronowych w krysztale.

Zgodnie z tym modelem dozwolone stany elektronowe tworzą pasma energetyczne oddzielone przedziałami energii wzbronionych, w których nie ma dozwolonych stanów dla elektronów. Najwyższe pasmo całkowicie obsadzone przez elektrony w temperaturze zera bezwzględnego nazwane jest pasmem podstawowym (walencyjnym). Kolejne dozwolone stany o wyższej energii tworzą pasmo przewodnictwa (rys. 1a,b,c). Wartość przerwy energetycznej E_g pomiędzy tymi pasmami w istotny sposób określa własności optyczne oraz elektryczne danego materiału. W tabeli 1 podano przykładowo wartości E_g dla kilku materiałów półprzewodnikowych.

T a b e l a 1

Materiał	Ge	Si	Se	InAs	InSb	ZnO	SnO_2
E_g (eV)	0.66	1.1	1.6	0.35	0.18	3.2	3.4



Rys. 1. Schemat struktury pasmowej półprzewodników: a. - prosty model; b,c. - przykłady zależności energii elektronu od jego quasi-pędu

Istnieje szereg sposobów wyznaczania przerwy energetycznej E_g. Można ją wyznaczyć na podstawie pomiarów:

a) przewodnictwa elektrycznego w zależności od temperatury,

b) fotoprzewodnictwa w zależności od energii padającego promieniowania,

c) współczynnika absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zależności od energii tego promieniowania.

Metoda oparta na pomiarze współczynnika absorpcji daje wartość przerwy energetycznej oraz dodatkowe informacje dotyczące symetrii i kształtu pasm energetycznych danego materiału. Analiza krawędzi absorpcji daje nam informację o charakterze przejść optycznych pomiędzy pasmem podstawowym i pasmem przewodnictwa, co pozwala rozróżnić energetyczne struktury przedstawione na rysunku 1b i c.

W celu znalezienia związku pomiędzy parametrami energetycznej struktury pasmowej a współczynnikiem absorpcji światła przeprowadzimy odpowiednie rozważania odnośnie oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią.

2. ODDZIAŁYWANIE PROMIENIOWANIA ELEKTROMAGNETYCZNEGO Z MATERIĄ

W fizyce klasycznej efekty tego oddziaływania można prześledzić w oparciu o tzw. materiałowe równania Maxwella, w których uwzględniono elektryczne i magnetyczne własności ośrodka. Dla obszaru o zerowej gęstości ładunku przestrzennego przyjmują one postać:

$$\mathrm{rot}\,\vec{E} = -\mu\mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$$

$$\mathrm{rot}\,\vec{H} = \varepsilon\varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \sigma\vec{E}$$

$$\mathrm{div}\,(\varepsilon\varepsilon_0\vec{E}) = 0$$

$$\mathrm{div}\,(\mu\mu_0\vec{H}) = 0$$

W równaniach tych własności ośrodka reprezentowane są przez przenikalność elektryczną ε oraz przenikalność magnetyczną μ. Można się spodziewać, że absorpcja światła w ośrodku związana jest z przewodnictwem elektrycznym σ. Jest to oczywiste, ponieważ elektron może zwiększyć swoją energię jedynie kosztem absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Warto tu zaznaczyć, że przewodnictwo to związane jest tylko z absorpcją promieniowania przez elektrony i nie należy go utożsamiać z przewodnictwem stałoprądowym.

Z zapisanych wyżej równań Maxwella można otrzymać równanie różniczkowe dla fali płaskiej, rozchodzącej się w ośrodku absorbującym:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{\varepsilon\mu}{c^2}\frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = \frac{\sigma\mu}{\varepsilon_0 c^2}\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \tag{2}$$

Rozwiązanie tego równania można zapisać następująco:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i(\omega t - \vec{k}\cdot\vec{r})\right] \tag{3}$$

gdzie: $\vec{E}_0$ jest prostopadłe do wektora falowego $\vec{k}$ oraz

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}\left(\mu\varepsilon - i\frac{\sigma\mu}{\varepsilon_0\omega}\right) \tag{4}$$

Z definicji wektora falowego wiemy, że jego długość jest równa $\frac{2\pi}{\lambda} = \frac{\omega}{c}N$ gdzie N jest współczynnikiem załamania ośrodka. Z równania (4) wynika, że N jest liczbą zespoloną, co formalnie można zapisać jako $N = n - ik$ a zatem

$$k^2 = \frac{\omega^2}{c^2}(n - i\varkappa)^2 \tag{5}$$

gdzie: n jest rzeczywistym współczynnikiem załamania, a wielkość $\varkappa$ nazywamy współczynnikiem ekstynkcji.

Porównując (4) i (5) stwierdzamy, że $\varkappa$, podobnie jak σ, opisuje nam absorpcję światła.

Chcąc sprawdzić, jak zachowuje się fala elektromagnetyczna w ośrodku absorbującym, wstawmy (5) do (3). Zakładając, że fala rozchodzi się w kierunku osi x, otrzymamy:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp\left[i(\omega t - \frac{\omega}{c} nx)\right] \exp\left[-\frac{\omega\varkappa}{c} x\right] \tag{6}$$

Drugi czynnik eksponencjalny w wyrażeniu (6) opisuje nam tłumienie fali wraz z odległością.

W doświadczeniu mierzymy natężenie fali przechodzącej przez ośrodek, które jest proporcjonalne do średniej czasowej z kwadratu pola elektrycznego, mianowicie $I \sim (\overline{E})^2$. Stosunek natężenia promieniowania I, które przebyło drogę Δx w ośrodku, do natężenia promieniowania początkowego I_0 będzie zgodnie z (6) równy

$$\frac{I}{I_0} = \exp\left[-\frac{2\omega\varkappa}{c} \Delta x\right] = \exp\left[-\alpha \Delta x\right] \tag{7}$$

$$\alpha = \frac{2\omega\varkappa}{c} = \frac{4\pi\varkappa}{\lambda} \tag{8}$$

Wprowadzony parametr α nosi nazwę współczynnika absorpcji. Definiuje się go często korzystając z równania

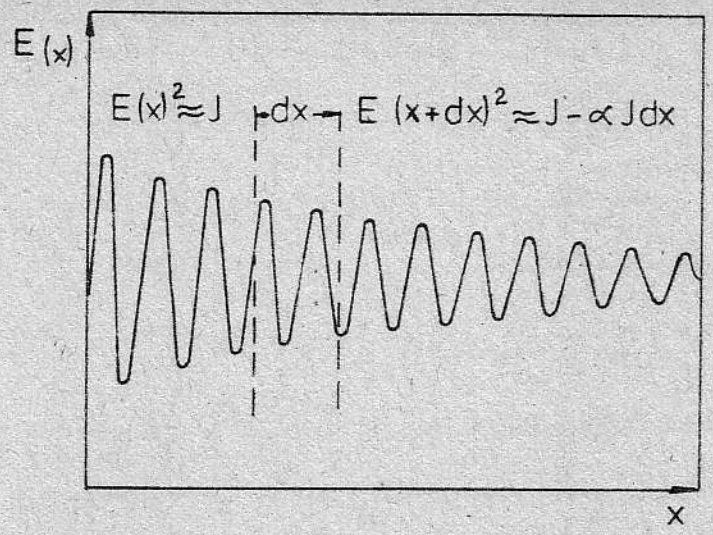
$$dI = -\alpha I dx$$

gdzie: dI jest zmiana natężenia fali na odległości dx (rys. 2). Całkując to równanie otrzymamy dokładnie relację (7).

Inny użyteczny związek wiążący parametry α i σ otrzymamy z zależności (4), (5) oraz (8) (dla $\mu = 1$):

$$\alpha = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 nc} \tag{9}$$

To jest prawie wszystko, co możemy uzyskać z równań Maxwella odnośnie oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego z materią. Warto tu zaznaczyć, że relacja (8) i (9) nie przedstawiają jawnej zależności współczynnika absorpcji od energii padającego promieniowania. Okazuje się jednak, że zarówno $\varkappa$, n jak i σ są funkcjami energii. Nie będziemy jednak



Rys. 2. Zmniejszanie się amplitudy fali elektromagnetycznej w ośrodku absorbującym

szukać jawnej zależności α od energii w oparciu o modele klasyczne. Związków współczynnika absorpcji z parametrami struktury pasmowej należy szukać w mechanice kwantowej, ponieważ fizyka klasyczna nie przewiduje dyskretnego widma energii elektronów w krysztale.

Oznaczmy przez W_{ji} prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu i-tego do j-tego na jednostkę czasu i na jednostkę objętości kryształu, przy czym stany "i" znajdują się w pasmie podstawowym, a stany "j" w paśmie przewodnictwa. Ilość energii zaabsorbowanej w jednostce czasu w jednostkowej objętości kryształu możemy zapisać następująco:

$$M_1 = \sum_{i,j} W_{ji}(E_j - E_i) = \sum_{i,j} W_{ji}\hbar\omega_{ji}$$

Z elektrodynamiki klasycznej wiadomo, że moc utracona przez promieniowanie w jednostce objętości da się wyrazić wzorem

$$M_2 = \frac{1}{2}\sigma\left|E_o\right|^2$$

Korzystając z zasady zachowania energii możemy napisać $M_1 = M_2$, a uwzględniając dodatkowo zależność (9) otrzymamy

$$\alpha = \frac{2}{\varepsilon_o n c\left|E_o\right|^2}\sum_{i,j} W_{ji}\hbar\omega_{ji} \qquad (10)$$

Prawdopodobieństwo przejścia W_{ji} należy wyliczyć w oparciu o mechanikę kwantową. Ze względu na konieczność użycia zaawansowanego aparatu matematycznego przy wyprowadzaniu tej wielkości, podamy tu gotowe wyrażenie na W_{ji} [1] :

$$W_{ji} = \frac{\pi e^2 |E_o|^2}{2\hbar m^2 \omega^2} |\Pi_{ji}|^2 \delta(\hbar\omega_{ji} - \hbar\omega)$$

co w połączeniu z (10) daje

$$\alpha\hbar\omega = \frac{\pi e^2 \hbar}{\varepsilon_o n c m^2} \sum_{i,j} |\Pi_{ji}|^2 \delta(\hbar\omega_{ji} - \hbar\omega) \tag{11}$$

gdzie: δ jest funkcją delta Diraca [1] ,

$$\Pi_{ji} = \int_{(V)} e^{-i(\vec{k}_j - \vec{k}_i - \vec{k}_p)\cdot\vec{r}} dV \left[u_j^* \vec{a} \cdot \vec{p} u_i + i\vec{k}_i u_j^* \vec{a} u_i\right] \tag{12}$$

$\vec{k}_p$ - wektor falowy padającego promieniowania,

$\vec{a}$ - wektor jednostkowy zgodny z wektorem $\vec{E}$,

$\vec{p}$ - operator pędu,

$u_i e^{-i\vec{k}_i\vec{r}}$, $u_j e^{-i\vec{k}_j\vec{r}}$ są funkcjami falowymi elektronu w stanach początkowym i końcowym. Wielkość Π_{ji} nazywamy elementem macierzowym przejścia elektronu ze stanu i-tego do j-tego.

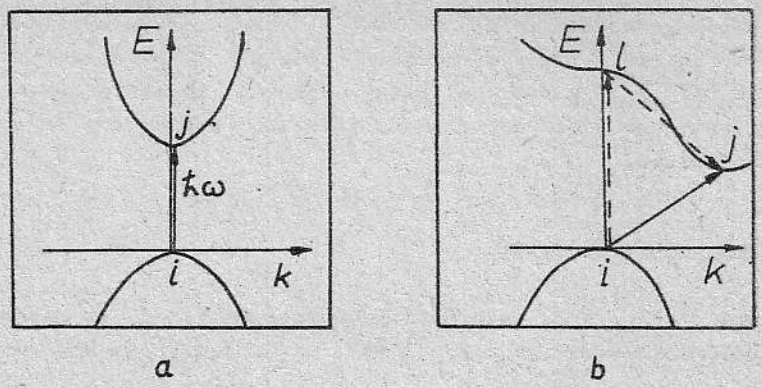
Analizując wyrażenie (12) można stwierdzić, że Π_{ji} jest różne od zera jedynie wtedy, gdy zachodzi związek:

$$\vec{k}_j - \vec{k}_i = \vec{k}_p \tag{13}$$

$\vec{k}_i$ i $\vec{k}_j$ są wektorami falowymi elektronu w stanach początkowym i końcowym. Powyższe równanie przedstawia znaną zasadę zachowania quasi-pędu. Ponieważ w obszarze optycznym $k_p \ll k_i, k_j$ (długość fali promieniowania widzialnego jest znacznie większa od stałej sieci), równanie (13) można zapisać jako

$$\vec{k}_j \cong \vec{k}_i$$

Przejścia elektronowe, dla których spełniona jest powyższa relacja, nazywamy <u>przejściami prostymi</u> (rys. 3a). Inaczej mówiąc, przy przejściu prostym elektron prawie nie zmienia swego quasi-pędu.



Rys. 3. Przejścia optyczne: a. - schemat przejścia optycznego prostego; b. - schemat przejścia optycznego skośnego

Ze względu na słabą zależność π_{ji} od wektora falowego, wielkość tę można rozwinąć w szereg wokół punktu przejścia, pozostawiając jedynie dwa wyrazy. Zatem ogólnie można zapisać:

$$\pi_{ji} = \pi_{ji}^{(1)} + \pi_{ji}^{(2)}$$

Pierwszy składnik nie zależy od energii i w naszych rozważaniach przyjmiemy $\pi_{ji}^{(1)} = C_1$, gdzie C_1 jest stałą. Drugi składnik jest proporcjonalny do k, przy czym współczynnik proporcjonalności nie zależy od energii. Możemy więc przyjąć, że $\pi_{ji}^{(2)} = C_2 k$, gdzie C_2 jest stała. Druga ważna własność polega na tym, że $\pi_{ji}^{(2)}$ jest znacznie mniejsza od $\pi_{ji}^{(1)}$, o ile $\pi_{ji}^{(1)} \neq 0$.

W spektroskopii ciała stałego rozróżniamy dwa rodzaje przejść prostych, mianowicie przejścia proste dozwolone oraz przejścia proste wzbronione.

Mówimy, że przejście jest dozwolone, gdy $C_1 \neq 0$. C_1 jest różne od zera, gdy funkcje falowe u_i i u_j posiadają odpowiednią symetrię, mianowicie jeśli jedna z nich jest parzysta, a druga nieparzysta względem r. Ponieważ, jak już wspomnieliśmy, zachodzi też $|\pi_{ji}^{(2)}| \ll |\pi_{ji}^{(1)}|$ w rozważaniach związanych z współczynnikiem absorpcji w przypadku przejść dozwolonych ograniczymy się jedynie do pierwszego składnika w wyrażeniu na π_{ji}.

Przejście, dla którego $C_1 = 0$, nazywamy przejściem wzbronionym. Okazuje się bowiem, że w strefie Brillouina mogą być takie punkty, w których $C_1 = 0$. W punktach tych funkcje falowe u_i i u_j posiadają taką samą symetrię względem r, mianowicie obydwie są parzyste lub nieparzyste.

Należy jednak pamiętać, że tak określone wzbronione przejścia nie są "ściśle wzbronione", ponieważ pozostaje jeszcze drugi składnik w π_{ji}, mianowicie $\pi_{ji}^{(2)}$, który jest różny od zera. Fizycznie oznacza to, że przejścia optyczne w bezpośrednim sąsiedztwie punktu, w którym $\pi_{ji}^{(1)} = 0$, są dozwolone.

3. ŁĄCZNA GĘSTOŚĆ STANÓW

Ponieważ $\pi_{ji}^{(1)} = C_1$ nie zależy od energii, stałą tę można wyprowadzić przed znak sumy w wyrażeniu (11) na współczynnik absorpcji. Pozostała suma $\sum \delta(\hbar\omega_{ji} - \hbar\omega)$ daje nam liczbę możliwych przejść na jednostkę objętości o energii $\hbar\omega$. Sumę tę można formalnie zastąpić przez inną funkcję - $\varrho(\hbar\omega_{ji})$, zdefiniowaną w ten sposób, że $\varrho(\hbar\omega_{ji})dE$ daje nam liczbę wszystkich możliwych przejść w jednostce objętości kryształu o energiach z przedziału $(\hbar\omega, \hbar\omega + dE)$. Funkcja $\varrho(\hbar\omega_{ji})$ związana jest zarówno z gęstością stanów początkowych, jak i końcowych, stąd też nazywamy ją funkcją <u>łącznej gęstości stanów.</u> Przypominamy, że przez gęstość stanów rozumiemy liczbę stanów przypadającą na jednostkę objętości oraz jednostkę energii.

Przechodząc do wyrażenia na współczynnik absorpcji (11) możemy je zapisać następująco:

$$\alpha\hbar\omega = C\varrho(\hbar\omega_{ji}) \tag{14}$$

gdzie: C - stała.

Widać, że w przypadku przejść prostych dozwolonych zależność od energii jest określona energetyczną zależnością łącznej gęstości stanów. Warto więc poświęcić nieco uwagi tej właśnie funkcji.

W elementarnej fizyce kwantowej znane jest wyrażenie na gęstość stanów elektronowych w quasi- ciągłym widmie energii [2]:

$$\varrho(E) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_E}{|\mathrm{grad}\, E|}$$

gdzie dS_E jest elementem powierzchniowym powierzchni stałej energii E w przestrzeni k.

Wyrażenie na łączną gęstość stanów będzie w zasadzie takie same, należy jedynie pamiętać, że interesują nas pary stanów początkowych i końcowych różniących się energią o $\hbar\omega$. Możemy więc napisać

$$\varrho(\hbar\omega_{ji}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{dS_{ji}}{|\mathrm{grad}\,(E_j - E_i)|} = \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k\,\delta(\hbar\omega_{ji} - \hbar\omega) \tag{15}$$

gdzie całkowanie należy przeprowadzić w tej objętości przestrzeni k, w której $E_{ji} = E_j - E_i$ zawiera się w przedziale E_{ji}, $E_{ji} + dE_{ji}$.

Z relacji (15) widać, że $\varrho(\hbar\omega_{ji})$ posiada punkty osobliwe, tam gdzie $\mathrm{grad}(E_j - E_i) = 0$, czyli w tych punktach strefy Brillouina, w których:

a) $\nabla E_j = \nabla E_i = 0$, to jest E_i i E_j posiadają ekstrema,

b) $\nabla E_j = \nabla E_i \neq 0$.

Z jednym z tych punktów, w którym gęstość stanów gwałtownie wzrasta, związana jest optyczna krawędź absorpcji w materiałach półprzewodnikowych.

Znajdziemy teraz jawną zależność łącznej gęstości stanów od energii w pobliżu tego punktu, czyli w obszarze krawędzi absorpcji. W naszych rozważaniach ograniczymy się jedynie do przypadku izotropowych relacji dyspersji oraz uwzględnimy jedynie przejścia pomiędzy stanami z pasma podstawowego a stanami z pasma przewodnictwa.

Okazuje się, że dla wielu półprzewodników zależność energii elektronu od k w obszarze krawędzi absorpcji jest paraboliczna i może być zapisana następująco:

$$E_c(k) = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2 m_e^*} ; \quad E_v = -\frac{\hbar^2 k^2}{2 m_h^*} \tag{16}$$

gdzie: E_v i E_c oznaczają energie elektronu w paśmie podstawowym oraz paśmie przewodnictwa, m_h^* i m_e^* są masami efektywnymi elektronu odpowiednio w paśmie podstawowym i paśmie przewodnictwa.

Ponieważ przejście zachodzi dla $\hbar\omega = E_c - E_v$, z (16) otrzymamy

$$k = \left[\frac{2\bar{m}}{\hbar^2}(\hbar\omega - E_g)\right]^{1/2} \tag{17}$$

gdzie

$$\frac{1}{\bar{m}} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*}$$

W przypadku sferycznej symetrii relacji dyspersji mamy

$$d^3k = 4\pi k^2\, dk \tag{18}$$

Uwzględniając (17), (18) oraz (15) otrzymamy:

$$\varrho(\hbar\omega) = \frac{1}{2\pi^2}\left(\frac{2\bar{m}}{\hbar^2}\right)^{3/2}(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \tag{19}$$

Jest to zależność łącznej gęstości stanów od energii dla $\hbar\omega > E_g$. Dla

$\hbar\omega < E_g$ łączna gęstość stanów $\varrho(\hbar\omega)$ jest równa zeru.

4. ANALITYCZNA ZALEŻNOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA ABSORPCJI DLA POSZCZEGÓLNYCH PRZEJŚĆ OPTYCZNYCH

Energetyczną zależność współczynnika absorpcji α w obszarze krawędzi absorpcji dla przejść prostych dozwolonych otrzymamy wstawiając (19) do (14), mianowicie:

$$\alpha\hbar\omega = C_{1/2}\,(\hbar\omega - E_g)^{1/2} \tag{20}$$

gdzie $C_{1/2}$ - stała.

W przypadku przejść wzbronionych element macierzowy przejścia dla elektronu jest proporcjonalny do k. Nie możemy więc wyciągnąć go spod znaku sumy w wyrażeniu (11) na współczynnik absorpcji. Zgodnie jednak z rozważaniami poczynionymi w punkcie 3, sumę tę możemy zastąpić całką po stanach energetycznych, mianowicie:

$$\sum \left|\pi_{ji}\right|^2 \delta(\hbar\omega_{ji} - \hbar\omega) \longrightarrow \frac{2}{(2\pi)^3} \int d^3k \left|\pi_{ji}\right|^2 \delta(\hbar\omega_{ji} - \hbar\omega)$$

Uwzględniając (17) i (18) można pokazać, że całka ta jest proporcjonalna do $(\hbar\omega - E_g)^{3/2}$. W związku z tym wyrażenie na współczynnik absorpcji dla przejść prostych wzbronionych możemy napisać następująco:

$$\alpha\hbar\omega = C_{3/2}\,(\hbar\omega - E_g)^{3/2} \tag{21}$$

gdzie: $C_{3/2}$ - stała.

Do tej pory zajmowaliśmy się jedynie oddziaływaniem elektronu z promieniowaniem elektromagnetycznym. Oddziaływanie z siecią było uwzględnione przez masę efektywną. Jeśli jednak uwzględnimy oddziaływanie z niedoskonałościami sieci (defekty struktury krystalograficznej, domieszki, fonony itp.), to możliwe są tzw. przejścia skośne (nieproste). Model takiego przejścia przedstawiono na rysunku 3b.

W przypadku oddziaływania elektronów z fononami rozważania teoretyczne prowadzą do następującego wyrażenia na współczynnik absorpcji promieniowania elektromagnetycznego [3]:

$$\alpha\hbar\omega \sim \left|\pi_{li}\right|^2 \left|v_{jl}\right|^2 \int_0^{\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_f} \varrho_c\,\varrho_v\,dE \tag{22}$$

gdzie: π_{li} jest elementem macierzowym przejścia elektronu wynikającego z oddziaływania fali elektromagnetycznej z elektronami w sieci (rys. 3b); V_{jl} jest elementem macierzowym przejścia elektronu wynikającego z oddziaływania elektronu z fononami; ϱ_c, ϱ_v są odpowiednio gęstościami stanów elektronowych w paśmie podstawowym i paśmie przewodnictwa; $\hbar\omega_f$ jest energią fononu. Znak plus i minus przy energii $\hbar\omega_f$ odpowiada odpowiednio przypadkowi absorpcji (anihilacji) i tworzeniu (kreacji) fononu.

Jeśli przejście ze stanu i-tego do l-tego jest dozwolone, to $\pi_{li} = C_1$. Czynnik V_{jl} słabo zależy od energii i można go traktować jako stały, o ile pomiar prowadzi się w stałej temperaturze. Całka występująca we wzorze (22) jest proporcjonalna do $(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_f)^2$. Możemy więc wypisać ostateczne wyrażenie na współczynnik absorpcji w przypadku przejścia skośnego dozwolonego

$$\alpha\hbar\omega = C_2(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_f)^2 \tag{23}$$

gdzie: C_2 - stała.

Jeśli przejście ze stanu i-tego do l-tego jest wzbronione, to element macierzowy tego przejścia jest proporcjonalny do k. Wyrażenie na współczynnik absorpcji w tym przypadku można zapisać następująco:

$$\alpha\hbar\omega = C_3(\hbar\omega - E_g \pm \hbar\omega_f)^3 \tag{24}$$

gdzie: C_3 - stała.
Jest to tak zwane przejście skośne wzbronione.

5. ZASADY ZACHOWANIA QUASI-PĘDU I ENERGII DLA PRZEJŚĆ OPTYCZNYCH

Zasada zachowania quasi-pędu dla przejść prostych została w zasadzie podana w rozdziale 2. Można ją zapisać następująco:

$$\vec{p}_j - \vec{p}_i = \vec{p}_p$$

gdzie: $\vec{p}_j$, $\vec{p}_i$ oznaczają odpowiednio quasi - pęd elektronu w stanie końcowym i początkowym, $\vec{p}_p$ jest pędem fotonu. Korzystając ze związku pomiędzy pędem a wektorem falowym, mianowicie $\vec{p} = \hbar\vec{k}$, powyższą zasadę można zapisać jako

$$\vec{k}_j - \vec{k}_i = \vec{k}_p$$

Zasada zachowania energii dla przejść prostych może być zapisana następująco:

$$E_j - E_i = \hbar\omega$$

W przypadku przejść skośnych zasada zachowania quasi-pędu spełniona jest dla każdego stopnia przejścia elektronu z osobna, mianowicie:

$$\vec{p_1} = \vec{p_i} + \vec{p_p} \; ; \; \vec{p_j} = \vec{p_1} + \vec{p_f}$$

czyli

$$\vec{k_1} = \vec{k_i} + \vec{k_p} \; ; \; \vec{k_j} = \vec{k_1} + \vec{k_f}$$

gdzie: $\vec{k_1}$ jest wektorem falowym elektronu w stanie 1, natomiast $\vec{k_f}$ jest wektorem falowym fononu. Łącząc ostatnie dwie relacje w jedną otrzymamy ogólną zasadę zachowania quasi-pędu elektronu dla przejść skośnych

$$\vec{k_j} - \vec{k_i} = \vec{k_p} + \vec{k_f}$$

Zasada zachowania energii dla przejść skośnych jest spełniona jedynie dla całego procesu przejścia. Nie jest spełniona dla poszczególnych przejść $i - 1$ oraz $1 - j$ z osobna. Żąda się jedynie, żeby czas przebywania elektronu w stanie 1 (stan wirtualny) był zgodny z zasadą nieoznaczoności Heisenberga. Jeśli przez $\Delta E_g = |E_{go} - \hbar\omega|$ (gdzie E_{go} jest przerwą optyczną) oznaczymy nieoznaczoność energii elektronu w stanie 1, to czas życia elektronu w tym stanie musi spełniać relację:

$$\tau_1 \simeq \hbar / \Delta E_g$$

Zasada zachowania energii dla przejścia skośnego może być zapisana następująco:

$$E_c(k_j) - E_v(k_i) = \hbar\omega \pm \hbar\omega_f$$

6. PODSUMOWANIE

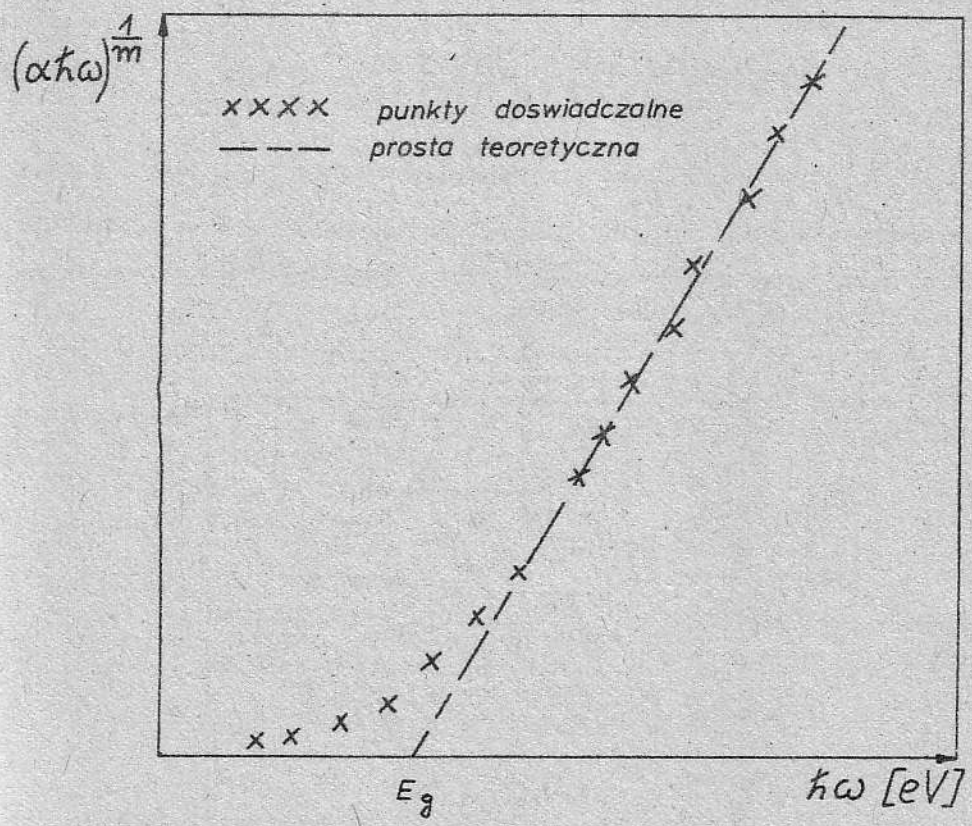
Podsumowując stwierdzamy, że wyrażenie na energetyczną zależność współczynnika absorpcji dla rozważanych przejść optycznych w obszarze krawędzi absorpcji możemy zapisać następująco:

$$\alpha\hbar\omega = C_m(\hbar\omega - E_g)^m \tag{25}$$

gdzie: $m = 1/2$ dla przejść prostych dozwolonych,
$m = 3/2$ dla przejść prostych wzbronionych,
$m = 2$ dla przejść skośnych dozwolonych,
$m = 3$ dla przejść skośnych wzbronionych,
C_m - stała zależna od rodzaju przejścia.

We wzorze (25) pominięto energię fononu $\hbar\omega_f$, jako znacznie mniejszą od szerokości optycznej przerwy energetycznej E_g. W warunkach naszego eksperymentu wartość $\hbar\omega_f$ mieści się w granicach błędu doświadczalnego.

W układzie współrzędnych, w którym w miejsce zmiennej niezależnej przyjęto energię $\hbar\omega$, a za zmienną zależną przyjęto $(\alpha\hbar\omega)^{1/m}$, relacja (25) przedstawia równanie prostej, która przecina oś energii w punkcie $\hbar\omega = E_g$ (rys. 4). Jest oczywiste, że nie wszystkie punkty eksperymentalne będą układały się na tej prostej. Wynika to z faktu, że w realnej próbce zachodzi dodatkowa absorpcja (np. na swobodnych nośnikach, przejścia z udziałem poziomów domieszkowych, itp.), która może być istotna w obszarze słabej absorpcji międzypasmowej (rys. 4).



Rys. 4. Graficzna metoda wyznaczania szerokości przerwy wzbronionej E_g

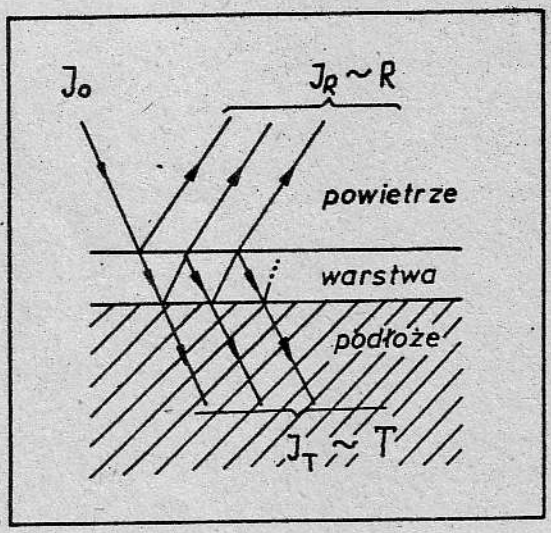
6. METODA POMIARU WSPÓŁCZYNNIKA ABSORPCJI

Zgodnie z rozważaniami teoretycznymi przeprowadzonymi wcześniej, chcąc określić wartość przerwy wzbronionej E_g z pomiarów optycznych należy wyznaczyć wartości współczynnika absorpcji w zależności od energii i skorzystać z teoretycznej zależności (25).

Wartości współczynnika absorpcji α można wyznaczyć z pomiarów współczynnika transmisji T w funkcji energii. W tym celu badany materiał musimy przygotować w postaci cienkiej próbki, aby były możliwe pomiary natężenia światła przechodzącego przez próbkę w obszarze silnej absorpcji. W naszym przypadku jest to cienka warstwa półprzewodnikowa, nałożona na podłoże ze szkła (rys. 5). Transmisję światła przez układ przedstawiony na tym rysunku opisuje wzór

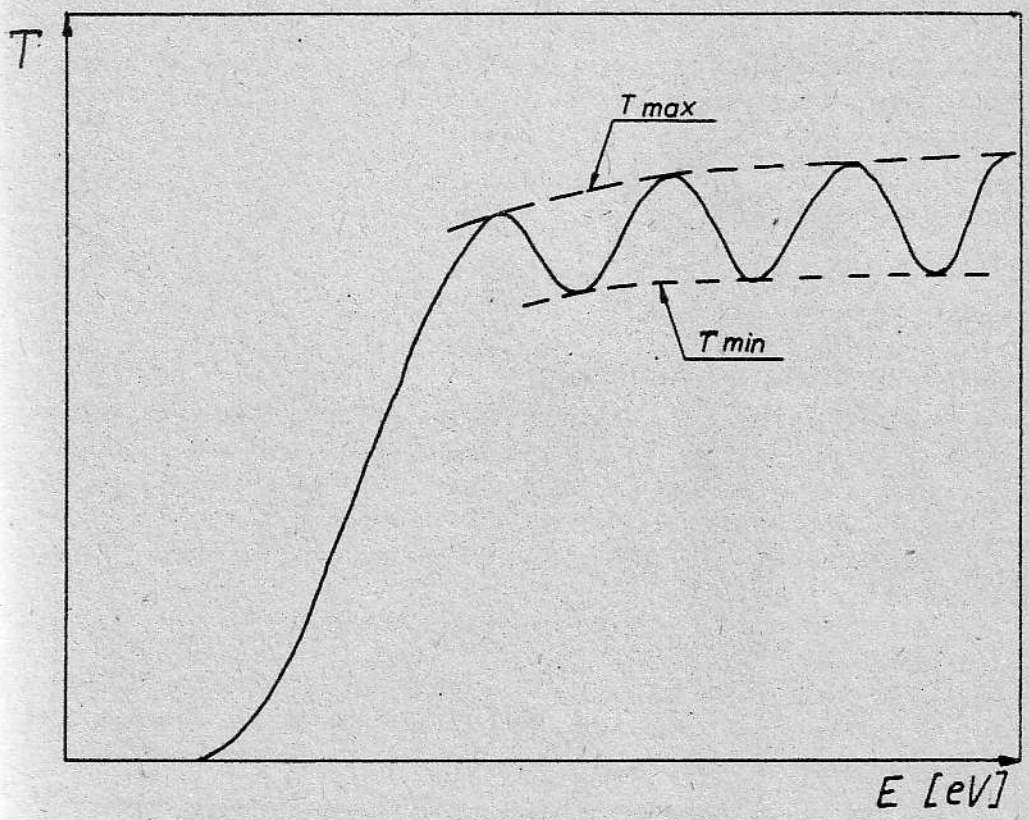
$$T = \frac{(1 - R_{12})(1 - R_{23})e^{-\alpha d}}{1 - 2\sqrt{R_{12}R_{23}}\, e^{-\alpha d} \cos\frac{4\pi nd}{\lambda} + R_{12}R_{23}e^{-2\alpha d}} \tag{26}$$

gdzie: $R_{12} \cong \left(\frac{1 - n}{1 + n}\right)^2$ jest współczynnikiem odbicia światła na granicy powietrze - warstwa; $R_{23} \cong \left(\frac{n - n_s}{n + n_s}\right)^2$ jest współczynnikiem odbicia światła na granicy warstwa - podłoże; n_s jest współczynnikiem załamania podłoża; d jest grubością warstwy.



Rys. 5. Transmisja promieniowania przez próbkę w przypadku występowania wielokrotnych odbić wewnętrznych

Złożona relacja (26) wynika z faktu, że światło przechodzące przez cienką warstwę ulega nie tylko absorpcji, ale i wielokrotnym odbiciom na powierzchniach rozdzielających różne ośrodki optyczne. Ponieważ grubość warstwy jest rzędu długości fal świetlnych, to przy szerokości widmowej padającej wiązki, jaką zapewniają standardowe monochromatory, promienie odbite na tych powierzchniach są prawie całkowicie spójne. Fakt ten prowadzi do widocznych w widmie transmisji maksimów i minimów interferencyjnych (rys. 6).



Rys. 6. Zależność współczynnika transmisji od energii

Ze wzoru (26) widać, że mierzone wartości T zależą od dwóch parametrów materiałowych, mianowicie współczynnika absorpcji α oraz współczynnika załamania n. Chcąc znaleźć α musimy znać n.

Współczynnik załamania n można wyznaczyć korzystając z obwiedni maksimów i minimów interferencyjnych T_{max} i T_{min} w obszarze dużej transmisji (rys. 6). Analityczne wyrażenia na T_{max} i T_{min} otrzymuje

się z relacji (26), wstawiając w miejsce $\cos\frac{4\pi nd}{\lambda}$ jego wartość maksymalną i minimalną (+1 i -1), mianowicie:

$$T_{max} = \frac{(1 - R_{12})(1 - R_{23})e^{-\alpha d}}{(1 - \sqrt{R_{12}R_{12}}\, e^{-\alpha d})^2}$$

$$T_{min} = \frac{(1 - R_{12})(1 - R_{23})e^{-\alpha d}}{(1 + \sqrt{R_{12}R_{23}}\, e^{-\alpha d})^2}$$

Z równań tych wylicza się współczynnik załamania n, który występuje w wyrażeniach na R_{12} i R_{23}:

$$n = \sqrt{N_o + \sqrt{N_o^2 - n_s^2}} \tag{27}$$

gdzie

$$N_o = \frac{1 + n_s^2}{2} + 2n_s\left(\frac{1}{T_{min}} - \frac{1}{T_{max}}\right)$$

Znając n możemy wyliczyć R_{12} i R_{23}.

Ponieważ współczynnik załamania n prawie nie zależy od energii poniżej krawędzi absorpcji ($\hbar\omega < E_g$), a w obszarze krawędzi absorpcji jego zależność od energii jest znikoma w porównaniu z energetyczną zależnością współczynnika absorpcji α, przyjmiemy, że n nie zależy od energii w całym mierzonym zakresie współczynnika transmisji T (patrz przykład rys. 7).

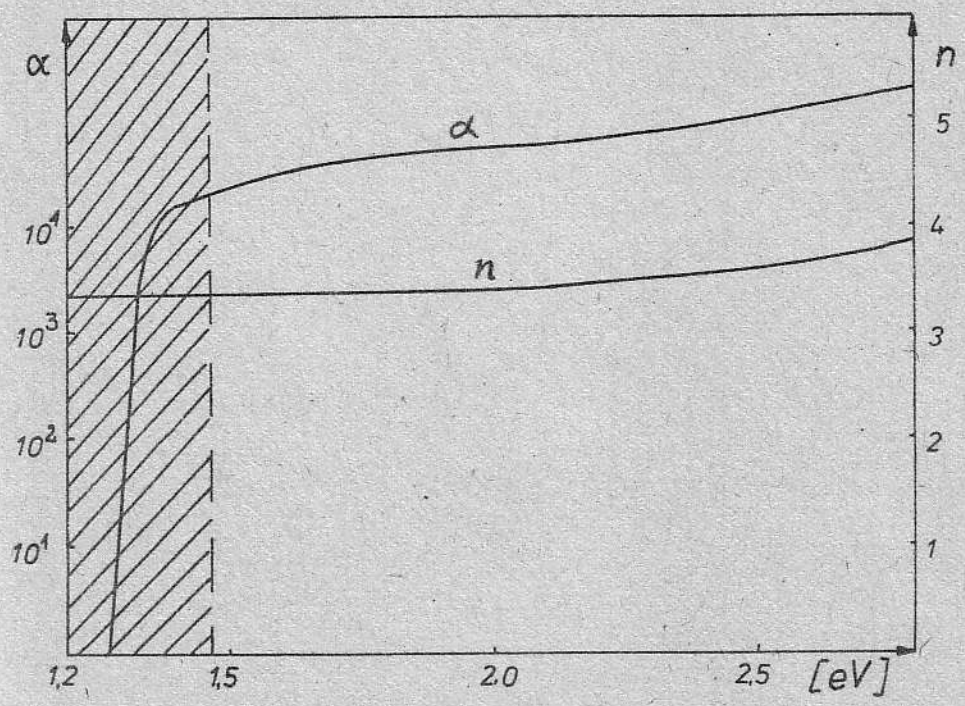
W celu wyliczenia współczynnika absorpcji w obszarze krawędzi absorpcji korzystamy z relacji (26), które dla tego obszaru możemy znacznie uprościć. Przez obszar krawędzi absorpcji rozumiemy tu ten obszar energii, w którym krzywa transmisji nie wykazuje efektów interferencyjnych. Zwykle zachodzi to dla $T \leqslant 30\%$. Brak maksimów i minimów interferencyjnych pozwala sądzić, że wyrażenie $\sqrt{R_{12}R_{23}}\, e^{-\alpha d}$ jest znacznie mniejsze od jedności. W związku z tym wzór (26) można z dobrym przybliżeniem zapisać jako:

$$T \simeq (1 - R_{12})(1 - R_{23})\, e^{-\alpha d} \tag{28}$$

Mając wyznaczone poprzednio R_{12} i R_{23} (które przyjęliśmy jako niezależne od energii) oraz zmierzoną wartość transmisji $T = T(\hbar\omega)$, możemy wyliczyć dla każdej energii (długości fali) wartość współczynnika absorpcji ze wzoru

$$\alpha(\hbar\omega) = \frac{1}{d} \ln \frac{(1 - R_{12})(1 - R_{23})}{T(\hbar\omega)} \tag{29}$$

Wartość przerwy energetycznej E_g liczymy w oparciu o relację (25) metodą podaną w rozdziale 6 części teoretycznej.



Rys. 7. Przykładowa zależność współczynnika załamania n oraz współczynnika absorpcji α od energii (są to dane dla InP). Wartość energii przerwy wzbronionej E_g wyznacza się z obszaru zakreskowanego.

Literatura

1. Dawydow A.S.: Mechanika kwantowa. PWN, Warszawa 1969, str. 291, 647.
2. Kittel C.: Wstęp do fizyki ciała stałego. PWN, Warszawa 1970, str. 217.
3. Blatt F.J.: Fizyka zjawisk elektronowych w metalach i półprzewodnikach. PWN, Warszawa 1973, str. 309
4. Houghton J.T., Smith S.D.: Fizyka podczerwieni. PWN, Warszawa 1969.