

Instytut Fizyki
Politechniki Wrocławskiej
Raport serii SPR nr 121/82

MODYFIKACJA METOD OPTYCZNYCH I
ZASTOSOWANIE ICH DO BADAŃ WŁASNOŚCI
NIEKTÓRYCH PÓŁPRZEWODNIKÓW:

(praca doktorska)

Zbigniew Gumienny

Słowa kluczowe:

pomiary optyczne i fotoele-
ktryczne, specjalne układy
optyczne, spektroskopia
modulacyjna, optyczne własno-
ści półprzewodników

W r o c ł a w 1982

Mgr inż. Zbigniew Gumienny
Instytut Fizyki
Politechniki Wrocławskiej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27
50-370 Wrocław
Telefon 202-390

Praca doktorska wykonana w Instytucie Fizyki Politechniki
Wrocławskiej w ramach tematów IM-116, IM-132 i 2015.

Promotor:

Doc.dr inż. Adam Kubica

Raport wpłynął do Redakcji w czerwcu 1982 r.

1. WSTĘP	6
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
2.1. Zależności pomiędzy stałymi optycznymi	9
2.2. Anizotropia optyczna	13
2.2.1. Propagacja płaskiej fali elektromagnetycznej w środkach anizotropowych	13
2.2.2. Anizotropia w środowiskach jednoczołowych	17
2.2.3. Anizotropia w środowiskach dwuczłonowych	20
2.2.4. Przechodzenie fali płaskiej przez płytkę biało- czerwoną	23
2.3. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z półprzewodni- kiem	26
2.4. Spektroskopia modułacyjna	30
2.4.1. Modułacja długości fali świetlnej	30
3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	34
3.1. Aparatura	34
3.1.1. Opis	34
3.1.2. Opis	34
3.2. Opis	34
3.3. Pomiar	34
3.3.1. Opis	34
3.3.2. Opis	34

Promotorowi pracy, doc.dr Adamowi Kubicy składam serdeczne podziękowania za stałą opiekę naukową i wszechstronną pomoc w trakcie wykonywania pracy.

Serdecznie dziękuję również doc.dr hab. Januszowi M. Pawlikowskiemu za wskazanie interesującego tematu pracy i za opiekę w początkowym okresie pracy.

Dr Janowi Misiewiczowi oraz pozostałym Koleżankom i Kolegom z Zespołu Fizyki Półprzewodników dziękuję za życzliwy stosunek, pomoc i współpracę w trakcie wykonywania pomiarów.

S P I S T R E Ś C I

	str.
1. WSTĘP	6
2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA	9
2.1. Zależności pomiędzy stałymi optycznymi	9
2.2. Anizotropia optyczna	13
2.2.1. Propagacja płaskiej fali elektromagnetycznej w ośrodkach anizotropowych	13
2.2.2. Anizotropia w ośrodkach jednoosiowych	17
2.2.3. Anizotropia w ośrodkach dwuosiowych	20
2.2.4. Przechodzenie fali płaskiej przez płytkę płasko- równoległą	23
2.3. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z półprzewodni- kiem	26
2.4. Spektroskopia modulacyjna	30
2.4.1. Modulacja długości fali świetlnej	32
3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA	36
3.1. Aparatura pomiarowa	36
3.1.1. Opis optycznego układu pomiarowego	37
A. Monochromator	40
B. Oświetlacz	41
C. Komora pomiarowa	42
3.2. Opis funkcjonowania stanowiska pomiarowego	46
3.3. Pomiary optycznych własności Zn_3P_2 w świetle spolary- zowanym	49
3.3.1. Badanie dichroizmu Zn_3P_2	50
3.3.2. Pomiary dwójłomności Zn_3P_2 . Wyznaczanie numeru prążka	59

3.3.3.	Określenie znaku optycznego kryształu Zn_3P_2 ..	67
3.3.4.	Badanie fotoefektu na kontakcie Au- Zn_3P_2	68
3.4.	Wykorzystanie techniki modulacji długości fali świetlnej do badania optycznych własności półprzewodników .	72
3.4.1.	Zasada działania modulatora	72
3.4.2.	Opis stanowiska pomiarowego	75
3.4.3.	Metoda wyznaczania pochodnej współczynnika absorpcji	77
3.4.4.	Przykładowe wyniki pomiarów	80
3.5.	Propozycje nowych rozwiązań w zakresie technik optycznych pomiarów własności półprzewodników	93
3.5.1.	Automatyzacja stanowiska do rejestracji pochodnych stałych optycznych z wykorzystaniem modulacji długości fali	93
3.5.2.	Podwójny modulator długości fali świetlnej do monochromatora GDM-1000	96
3.5.3.	Mechaniczny stabilizator intensywności wiązki światła	99
3.5.4.	Zastosowanie modulacji polaryzacji światła w pomiarach optycznych materiałów anizotropowych	102
3.5.5.	Zautomatyzowane stanowisko do rejestracji spektrogramów współczynnika absorpcji	111
4.	PODSUMOWANIE	115
	L I T E R A T U R A	117

1. WSTĘP

Jednym z najważniejszych źródeł informacji o strukturze pasmowej półprzewodników są pomiary optyczne. Przeprowadza się je praktycznie metodami nieniszczącymi, równoległe i niezależnie od badań innych własności fizycznych półprzewodników. Parametry określone na podstawie pomiarów optycznych, w znacznym stopniu są wykorzystywane we wszystkich empirycznych metodach obliczeń struktury pasmowej. W oparciu o analizę spektrogramów odbicia od półprzewodnika i jego całkowitej transmisji dla fali elektromagnetycznej, określa się tak ważne parametry struktury jak: minimalna szerokość przerwy energetycznej i odległości pomiędzy ekstremami różnych pasm energetycznych, masę efektywną elektronów i dziur, energie optycznych i akustycznych fononów, wysokoczęstotliwościową przenikalność dielektryczną oraz uzyskuje się szereg innych informacji na temat własności optycznych badanego półprzewodnika.

W Zespole Fizyki Półprzewodników Instytutu Fizyki Politechniki Wrocławskiej od szeregu lat rozwija się badania optycznych własności półprzewodników. Szczególną uwagę skupiają w ostatnim okresie związki o szerokiej przerwie energetycznej grupy $A^{II}B^V$, a zwłaszcza fosforek cynku - Zn_3P_2 i arsenek cynku - Zn_3As_2 .

Mając na uwadze badania tych związków, podjęto się opracowania nowych metod i technik pomiarów optycznych oraz uruchomienia nowoczesnych stanowisk badawczych w oparciu o posiadaną przez Instytut aparaturę.

Celem niniejszej pracy było:

- udoskonalenie standartowych oraz opracowanie nowych metod i technik pomiarów optycznych,
- wybranie optymalnego sposobu wykorzystania standartowych monochromatorów,
- zaprojektowanie i nadzór nad wykonaniem warsztatowym oraz uruchomienie stanowisk badawczych,
- przetestowanie układów pomiarowych,
- wykonanie pomiarów badawczych związków półprzewodnikowych.

Program ten realizowany był w następujących etapach, które odpowiadają kolejnym częściom opracowania:

W rozdziale 2.1. dokonano ogólnego przedstawienia stałych optycznych półprzewodników oraz związków pomiędzy tymi stałymi.

Rozdział 2.2. poświęcony jest analizie optycznych właściwości ośrodków anizotropowych z punktu widzenia przechodzenia fali elektromagnetycznej przez te ośrodki. Jest to szczególnie ważne z tego względu, że związki $A^{II}B^V$ krystalizują w strukturze tetragonalnej.

Podstawowe informacje na temat oddziaływania fali elektromagnetycznej z półprzewodnikiem zawiera rozdział 2.3, który ponadto przedstawia związki pomiędzy parametrami charakteryzującymi badany materiał z wielkościami mierzonymi.

W części 2.4. zawarta jest prezentacja metody modulacji długości fali, która została wybrana jako uzupełniające narzędzie badawcze. Technika ta jest w ostatnich latach uważana za jedną z najbardziej pożytecznych metod zwiększających dokładności pomiarów optycznych.

W rozdziałach 3.1. i 3.2. przedstawiono opracowany optyczny

układ pomiarowy dostosowany do monochromatora GDM-1000!

Rozdział następny zawiera wyniki pomiarów przeprowadzonych dla Zn_3P_2 na tym układzie oraz oryginalną metodę wyznaczania numeru prążka w interferogramie.

W części 3.4. opisano układ do wyznaczania pochodnych stałych optycznych z wykorzystaniem modulacji długości fali. W rozdziale tym przedstawiono również przykładowe wyniki pomiarów uzyskane w opisanym układzie oraz opracowaną przez autora kompensacyjną metodę wyznaczania numeru prążka interferogramu z wykorzystaniem modulacji długości fali.

Rozdział 3.5. zawiera propozycje udoskonaleń stosowanych już układów oraz zupełnie nowych metod i rozwiązań konstrukcyjnych w zakresie optycznych technik pomiarowych.

Prezentując w niniejszej pracy opracowane układy pomiarowe pominięto szczegóły techniczne konstrukcji, podając odsyłacze do raportów technicznych Instytutu. Autor ma nadzieję, że tą drogą poprawiła się czytelność pracy.

2. CZĘŚĆ TEORETYCZNA

2.1. Zależności pomiędzy stałymi optycznymi

Własności optyczne jednorodnego ośrodka izotropowego mogą być opisane przy pomocy współczynnika załamania n i współczynnika ekstynkcji k . Stałe te opisują fazę i tłumienie fali płaskiej o częstości ω rozchodzącej się w ośrodku wzdłuż osi x

$$\underline{E}(t, x) = \underline{E}_0 \exp\left[i\omega\left(t - \frac{x}{c} \hat{n}\right) \right] \quad (1)$$

gdzie \underline{E} oznacza wektor natężenia pola elektrycznego fali elektromagnetycznej, c jest prędkością światła w próżni, a \hat{n} zespolonym współczynnikiem załamania

$$\hat{n} = n - ik \quad (2)$$

Z równania (1) widać po uwzględnieniu wyrażenia (2), że amplituda fali maleje jak $\exp(-\omega kx/c)$, więc intensywność fali elektromagnetycznej proporcjonalna do $|\underline{E}|^2$ zmniejsza się jak $\exp(-2\omega kx/c) = \exp(-\alpha x)$, gdzie

$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (3)$$

jest współczynnikiem absorpcji, a $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ oznacza długość fali promieniowania elektromagnetycznego.

Rozwiązując równania Maxwella [1] dla nienaładowanego jednorodnego ośrodka o przenikalności magnetycznej μ , stałej dielektrycznej ϵ i przewodności elektrycznej σ można znaleźć zależności pomiędzy n i k z jednej strony i μ , ϵ , oraz σ z drugiej.

$$n^2 = \frac{1}{2} \mu \epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon \omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} + 1 \right\} \quad (4a)$$

$$k^2 = \frac{1}{2} \mu \epsilon \left\{ \left[1 + \left(\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon \omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} - 1 \right\} \quad (4b)$$

ϵ_0 - stała dielektryczna próżni

Często wygodnie jest zamiast ϵ i σ korzystać z zespolonej stałej dielektrycznej [2]

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_1 - i \epsilon_2 \quad (5)$$

przy czym

$$\epsilon_1 = (n^2 - k^2) / \mu = \epsilon \quad (6a)$$

$$\epsilon_2 = 2 n k / \mu = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega} \quad (6b)$$

dla większości typowych półprzewodników $\mu \approx 1$ i bywa pomijane.

Części: rzeczywista i urojona stałej dielektrycznej są ze sobą związane znaną relacją Kramersa-Kroniga [3]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (7a)$$

$$\epsilon_2(\omega) = - \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\epsilon_1(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (7b)$$

gdzie P oznacza wartość główną całki.

Analogiczne zależności występują pomiędzy n i k

$$n(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' k(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (8a)$$

$$k(\omega) = - \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{n(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (8b)$$

Wszystkie wielkości n , k , ϵ_1 , ϵ_2 są funkcjami częstości. Jeżeli znana jest zależność tylko jednej z tych wielkości od częstości w całym obszarze zmienności $0 < \omega < \infty$, to za pomocą zależności (7) lub (8), oraz (6) można obliczyć pozostałe. W praktyce wartości k udaje się wyznaczyć doświadczalnie jedynie w stosunkowo wąskim zakresie ω (w obszarze gdzie mała jest absorpcja ośrodka). Dla znalezienia n i k w szerokim zakresie lepiej jest wykorzystać spektralną zależność współczynnika odbicia $R(\omega)$.

W przypadku, gdy fala płaska \underline{E}_i pada prostopadłe na granicę próżni z ośrodkiem o stałych optycznych n i k współczynnik odbicia równy jest $R = |\underline{E}_r|^2 / |\underline{E}_i|^2$, gdzie \underline{E}_r - fala odbita, czyli zgodnie ze wzorem Fresnela [4]

$$R = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 + k^2} \quad (9)$$

Aby z zależności $R(\omega)$ wyznaczyć współczynniki n i k , wprowadza się tzw. zespolony współczynnik odbicia [5]

$$r = \frac{n + ik - 1}{n + ik + 1} = |r| \exp(i\Delta) \quad (10)$$

gdzie $|r| = \sqrt{R}$, a $\text{tg } \Delta = \frac{2k}{n^2 + k^2 + 1}$ (Δ - zmiana fazy fali przy odbiciu).

Kąt Δ wyznacza się z relacji dyspersyjnej podanej przez Jahodę [6]

$$\Delta(\omega) = -\frac{\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\ln R(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (11)$$

Znając w szerokim zakresie zależność $R(\omega)$ można za pomocą odpowiedniej procedury obliczeniowej wynikającej ze wzorów (10) i (11) wyznaczyć wartości n i k .

Spośród przedstawionych powyżej wielkości można bezpośrednio zmierzyć w szerokim zakresie jedynie $R(\omega)$. W obszarze małego pochłaniania można wyznaczyć wprost również współczynnik załamania n [3] .

Współczynnik absorpcji α można wyznaczyć z pomiaru współczynnika całkowitej transmisji^{*)} T , zdefiniowanego jako stosunek intensywności fali przechodzącej przez próbkę do intensywności fali padającej na powierzchnię próbki $T = |E_t|^2 / |E_i|^2$. Współczynnik ten przy prostopadłym padaniu promieniowania na próbkę z uwzględnieniem wielokrotnych odbić wewnątrz płaskorównoległej próbki o grubości d i przy zaniedbaniu efektów interferencyjnych wyraża się wzorem [4]

*) W literaturze dostępnej w języku polskim, w rozdziałach poświęconych optycznym własnościom półprzewodników przez transmisję próbki rozumie się wielkość określoną w optyce niekiedy mianem przezroczystości. Wielkość ta zależy nie tylko od absorpcji w materiale, ale również od współczynników odbicia na powierzchniach granicznych, w odróżnieniu od transmisji, która związana jest wyłącznie z iloczynem współczynnika absorpcji i grubości próbki (prawo Baera). Autor nie chcąc wprowadzać zmian w terminologii fizyki półprzewodników nazwę przezroczystości zastąpił całkowitą transmisją, aby odróżnić ją od transmisji fali przez półprzewodnik (p.2.2.4) i amplitudowych współczynników całkowitej transmisji (p.3.5.4).

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \left(1 + \frac{k^2}{n^2}\right) \quad (12)$$

W większości przypadków $k^2 \ll n^2$, a zwłaszcza w obszarze praktycznie dostępnym w pomiarach współczynnika transmisji, czyli tam gdzie $\lambda \gtrsim \lambda_g$ ($\lambda_g = hc/E_g$; h - stała Plancka, E_g - szerokość podstawowej przerwy energetycznej) wzór (12) przyjmuje znaną postać

$$T = \frac{(1 - R)^2 \exp(-\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \quad (13)$$

Mierząc zatem współczynniki $T(\omega)$ i $R(\omega)$, lub tylko $T(\omega)$ dla dwóch próbek o różnej grubości d można wyznaczyć spektralną zależność $\alpha(\omega)$, oraz stałych optycznych ośrodka $n(\omega)$ i $k(\omega)$.

2.2. Anizotropia optyczna

Ośrodek nazywany jest anizotropowym jeżeli jego własności fizyczne zależą od rozpatrywanego kierunku. Ośrodkami anizotropowymi są kryształy o sieci niekubicznej. Poza wspomnianymi kryształami ośrodkiem anizotropowym mogą być niektóre ciała izotropowe, w tym kryształy izotropowe poddane działaniu pól zewnętrznych. Obecność jednoosiowego naprężenia, gradientu temperatury, czy też pola elektrycznego lub magnetycznego może wymusić anizotropię optyczną w normalnie izotropowym ośrodku.

2.2.1. Propagacja płaskiej fali elektromagnetycznej w ośrodkach anizotropowych

Do opisu rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w jednorodnym

ośrodka anizotropowym wystarczą trzy jego parametry: współczynnik przewodnictwa elektrycznego σ , stała dielektryczna ϵ i przenikalność magnetyczną μ .

Mówiąc o ośrodku optycznie anizotropowym, mamy na myśli ośrodek, w którym stała dielektryczna przybiera różne wartości w różnych kierunkach. Przenikalność magnetyczna takiego ośrodka zwykle nie zależy od kierunku. O ile nawet taka zależność występuje to jej wpływ na własności optyczne ośrodka jest zwykle do pominięcia ponieważ na ogół $\mu \approx 1$ dla wszystkich kierunków.

Równaniem opisującym zależność stałej dielektrycznej od kierunku w dowolnym ośrodku anizotropowym jest równanie elipsoidy. Elipsoidę taką nazywamy indykatryszą dielektryczną.

W ośrodku anizotropowym wektor indukcji elektrycznej $\underline{D} = \epsilon_0 \epsilon \underline{E}$ nie jest w ogólności równoległy do wektora natężenia pola elektrycznego \underline{E} , ponieważ stała dielektryczna ϵ jest tensorem. W układzie współrzędnych kartezjańskich, którego osie pokrywają się z głównymi osiami indykatrysy, składowe wektora indukcji elektrycznej można zapisać

$$D_x = \epsilon_0 \epsilon_x E_x, \quad D_y = \epsilon_0 \epsilon_y E_y, \quad D_z = \epsilon_0 \epsilon_z E_z \quad (14)$$

Konsekwencją braku równoległości obu wektorów jest konieczność rozróżniania prędkości fazowej od prędkości rozchodzenia się energii.

W ośrodku anizotropowym, w którym występuje absorpcja, również współczynnik przewodnictwa elektrycznego σ jest tensorem.

Podobnie jak dla stałej dielektrycznej równaniem opisującym zależność współczynnika przewodnictwa elektrycznego od kierunku w dowolnym jednorodnym ośrodku anizotropowym jest równanie elipsoidy.

W ogólności kierunki osi głównych obu elipsoid nie muszą się pokrywać i dlatego teoria propagacji światła w takich ośrodkach jest niezwykle skomplikowana. Jednak w większości przypadków, a zwłaszcza w kryształach o wysokiej klasie symetrii fakt ten nie ma miejsca. Dla takich ośrodków można w tym samym układzie współrzędnych co poprzednio przedstawić składowe wektora gęstości elektrycznej prądu \underline{J}

$$J_x = \sigma_x E_x, \quad J_y = \sigma_y E_y, \quad J_z = \sigma_z E_z \quad (15)$$

Wygodnie jest również zamiast tensorów stałej dielektrycznej ϵ i współczynnika przewodnictwa elektrycznego σ posługiwać się, wykorzystując zależności (5) i (6), tensorem zespolonej stałej dielektrycznej $\hat{\epsilon}$. Uwzględniając powyższe zależności można skonstruować "zespoloną indykatrycę dielektryczną"

$$\frac{x^2}{\mu \hat{\epsilon}_x} + \frac{y^2}{\mu \hat{\epsilon}_y} + \frac{z^2}{\mu \hat{\epsilon}_z} = \frac{x^2}{\hat{n}_x^2} + \frac{y^2}{\hat{n}_y^2} + \frac{z^2}{\hat{n}_z^2} = 1 \quad (16)$$

Indykatrysa taka jest dwupowłokowa. Jedną powłoką jest część rzeczywista, a drugą część urojona zespolonego współczynnika załamania \hat{n} .

Kierunek rozchodzenia się fali w ośrodku anizotropowym można zdefiniować [7] za pomocą wektora jednostkowego \underline{s} opisanego trzema składowymi kartezjańskimi s_x, s_y, s_z . Zespolony współczynnik załamania w kierunku rozchodzenia się fali, oraz jej zespoloną prędkość fazową można znaleźć rozwiązując równania Fresnela

$$\frac{s_x^2}{\hat{n}^2 - \hat{n}_x^2} + \frac{s_y^2}{\hat{n}^2 - \hat{n}_y^2} + \frac{s_z^2}{\hat{n}^2 - \hat{n}_z^2} = \frac{1}{\hat{n}^2} \quad (17)$$

$$\frac{s_x^2}{\hat{v}_x^2 - \hat{v}^2} + \frac{s_y^2}{\hat{v}_y^2 - \hat{v}^2} + \frac{s_z^2}{\hat{v}_z^2 - \hat{v}^2} = 0 \quad (18)$$

Ponieważ $n > 0$ a $k \geq 0$, więc ogólnie dla dowolnego kierunku rozwiązaniem równań (17) i (18) będą dwie wielkości $\hat{n}'(\hat{v}')$ i $\hat{n}''(\hat{v}'')$ przyjmujące pośrednie wartości między ekstremalnymi wartościami głównymi, części rzeczywistej i urojonej, zespolonego współczynnika załamania i prędkości fazowej ośrodka (np. jeżeli $n_x \geq n_y \geq n_z$ i $k_x \geq k_y \geq k_z$, to $n_x \geq n' \geq n_y \geq n'' \geq n_z$ i $k_x \geq k' \geq k_y \geq k'' \geq k_z$).

A więc w ośrodkach anizotropowych fala rozchodzi się tak, jak gdyby jednocześnie znajdowała się w dwóch różnych ośrodkach o różnych współczynnikach załamania, ekstynkcji i prędkościach fazowych, i z tej przyczyny ośrodki takie nazywamy "dwójkomnymi". W ośrodkach takich może wystąpić zjawisko "pleochroizmu" (dichroizmu, trichroizmu), polegające na zależności absorpcji ośrodka od stanu polaryzacji wektora indukcji elektrycznej fali rozchodzącej się w tym ośrodku. Ponadto ośrodki anizotropowe mogą być "aktywne optycznie", tzn. fale elektromagnetyczne spolaryzowane kołowo lewo i prawoskrętnie będą mogły rozchodzić się w tych ośrodkach z różnymi prędkościami. Na skutek tego zjawiska płaszczyzna polaryzacji światła liniowo spolaryzowanego przechodzącego przez ośrodek będzie ulegała obrotowi. Dichroizm takich ośrodków może dodatkowo zmienić typ polaryzacji światła przechodzącego przez ośrodek z liniowej na eliptyczną i to nawet przy zerowej różnicy faz pomiędzy oboma falami.

Współczynnik załamania ośrodka n jest niezależny od rozpatrywanego kierunku (rys. 1) i fala rozchodzi się tak, jak w ośrodku izotropowym o zespolonym współczynniku załamania n_0 . Dla drugiego przypadku (rys. 2) zwanego nadzwyczajnym zespolonym współczynnikiem

2.2.2. Anizotropia w ośrodkach jednoosiowych

Kiedy dwa główne zespolone współczynniki załamania są sobie równe wówczas można wyróżnić tylko jeden kierunek \underline{s} , dla którego zespolone współczynniki załamania \hat{n}' i \hat{n}'' , oraz zespolone prędkości fazowe \hat{v}' i \hat{v}'' obu fal są jednakowe. Takie ciało anizotropowe nazywamy jednoosiowym.

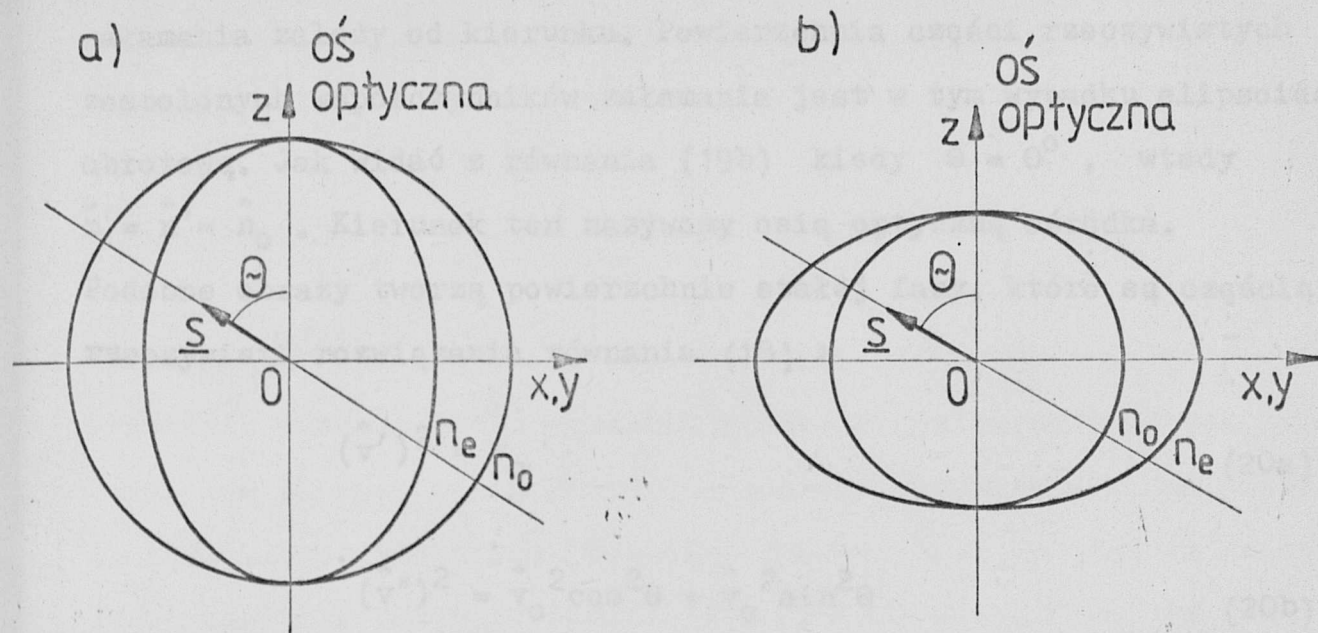
Anizotropowy ośrodek jednoosiowy jest szczególnym przypadkiem ośrodka dwuosiowego. Przedstawicielami ośrodków jednoosiowych mogą być kryształy o sieci tetragonalnej, trygonalnej i heksagonalnej. Zespolony współczynnik załamania stały dla dwóch kierunków głównych nazywamy zwyczajnym zespolonym współczynnikiem załamania \hat{n}_o , natomiast pozostały nazywamy nadzwyczajnym \hat{n}_e (nie spełnia prawa Snelliusa we wszystkich kierunkach). Jednoosiowy ośrodek nazywamy dodatnim jeżeli $n_o < n_e$, lub ujemnym dla $n_o > n_e$. Po podstawieniu do równania (17) \hat{n}_o za \hat{n}_x i \hat{n}_y , oraz \hat{n}_e za \hat{n}_z otrzymuje się dwa rozwiązania [7] :

$$(\hat{n}')^2 = \hat{n}_o^2 \quad (19a)$$

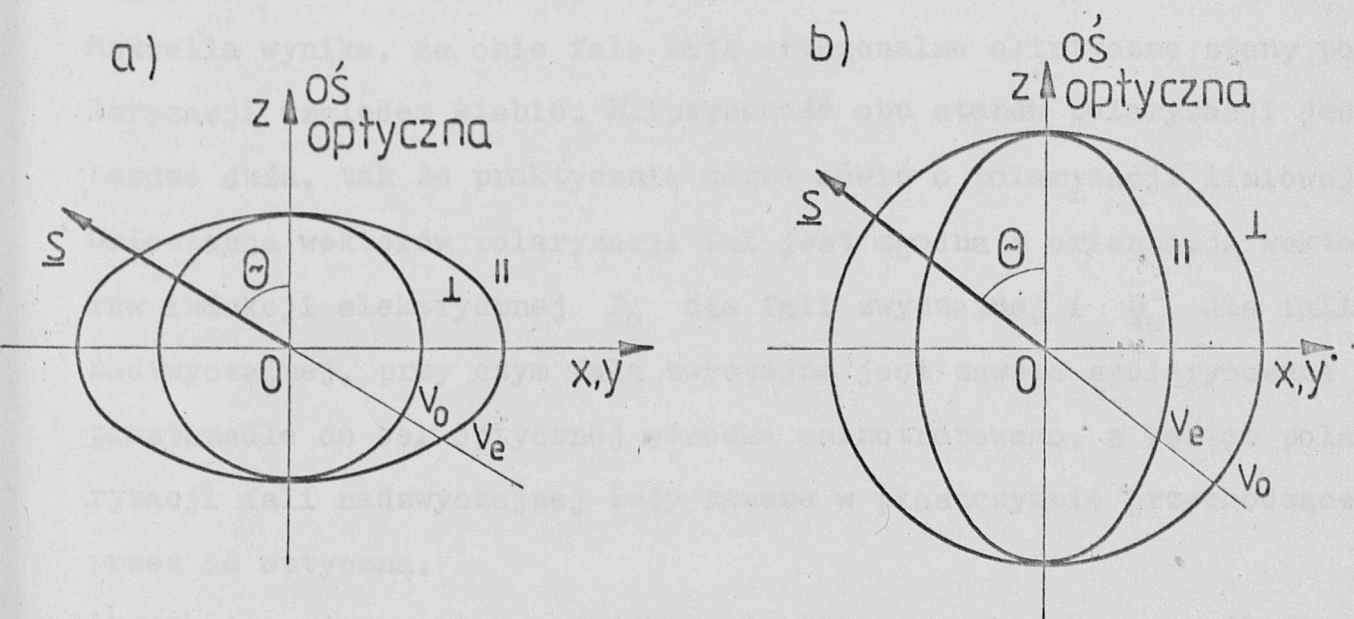
$$(\hat{n}'')^2 = \frac{\hat{n}_o^2 \hat{n}_e^2}{\hat{n}_o^2 \sin^2 \theta + \hat{n}_e^2 \cos^2 \theta} \quad (19b)$$

gdzie θ oznacza kąt między rozpatrywanym kierunkiem \underline{s} i osią z .

Dla pierwszego przypadku (19a) nazwanego zwyczajnym, zespolony współczynnik załamania ośrodka \hat{n} jest niezależny od rozpatrywanego kierunku (rys. 1) i fala rozchodzi się tak, jak w ośrodku izotropowym o zespolonym współczynnikiem załamania \hat{n}_o . Dla drugiego przypadku 19b zwanego nadzwyczajnym zespolony współczynnik



Rys.1. Obraz powierzchni części rzeczywistych zespolonych współczynników załamania promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego dla jednoosiowych ośrodków anizotropowych a) ujemnych i b) dodatnich.



Rys.2. Obraz powierzchni stałej fazy dla promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego w jednoosiowych ośrodkach anizotropowych a) ujemnych i b) dodatnich. Symbole \parallel i \perp oznaczają polaryzację fali w stosunku do płaszczyzny rysunku.

załamania zależy od kierunku. Powierzchnia części rzeczywistych zespolonych współczynników załamania jest w tym wypadku elipsoidą obrotową. Jak widać z równania (19b) kiedy $\theta = 0^\circ$, wtedy $\hat{n}' = \hat{n}'' = \hat{n}_0$. Kierunek ten nazywamy osią optyczną ośrodka.

Podobne obrazy tworzą powierzchnie stałej fazy, które są częścią rzeczywistą rozwiązania równania (18) :

$$(\hat{v}')^2 = v_0 \tag{20a}$$

$$(\hat{v}'')^2 = \hat{v}_0^2 \cos^2 \theta + \hat{v}_e^2 \sin^2 \theta \tag{20b}$$

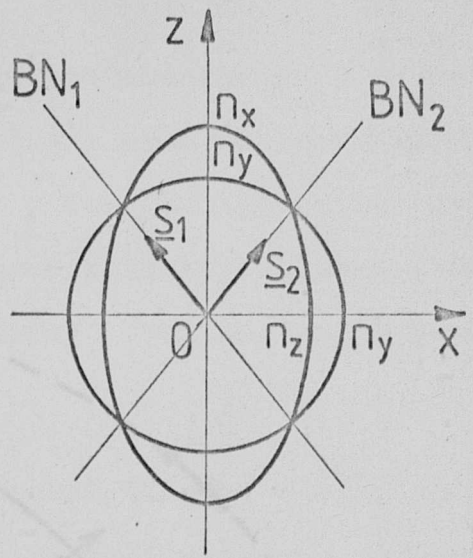
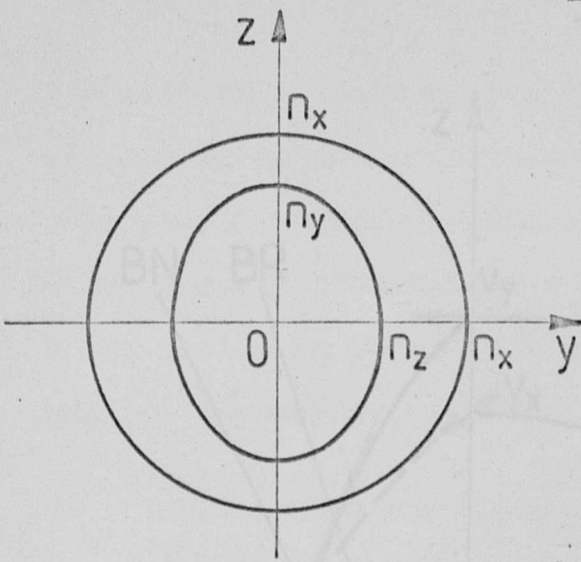
Graficzne przedstawienie części rzeczywistych równań (20) przedstawiono na rys. 2. Sfera jest powierzchnią falową (stałej fazy) dla fali zwyczajnej (20a) generowanej w punkcie centralnym 0, natomiast owaloid obrotowy jest powierzchnią falową dla fali nadzwyczajnej (20b) emitowanej z tego samego punktu. Z rozwiązania równań Maxwella wynika, że obie fale mają ortogonalne eliptyczne stany polaryzacji względem siebie. Eliptyczność obu stanów polaryzacji jest bardzo duża, tak że praktycznie można mówić o polaryzacji liniowej. Orientacja wektorów polaryzacji fal jest zgodna z orientacją wektorów indukcji elektrycznej \underline{D}_0 dla fali zwyczajnej i \underline{D}_e dla fali nadzwyczajnej, przy czym fala zwyczajna jest zawsze spolaryzowana prostopadle do osi optycznej ośrodka anizotropowego, a wektor polaryzacji fali nadzwyczajnej leży zawsze w płaszczyźnie przechodzącej przez oś optyczną.

Absorbujące jednoosiowe ośrodki anizotropowe wykazują na ogół dichroizm. Jego wartość jest największa na kierunku prostopadłym do osi optycznej ośrodka. Różny stopień tłumienia amplitud obu składowych fal powoduje zmianę azymutu stanu polaryzacji światła. Zmiana

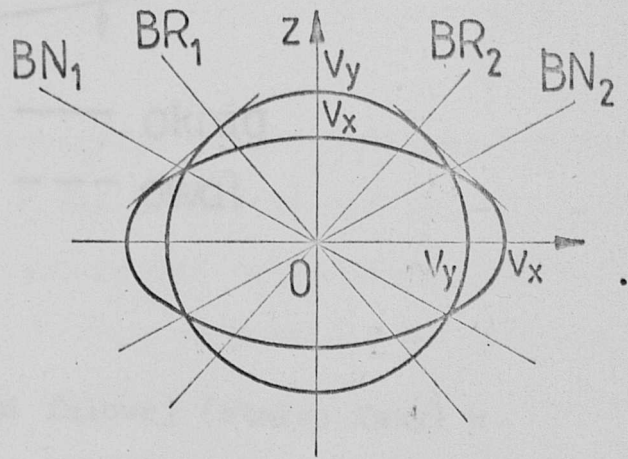
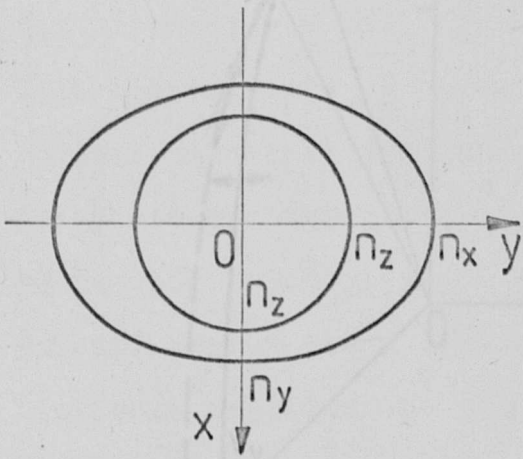
eliptyczności jest spowodowana różnicą faz pomiędzy czołami obu składowych fal.

2.2.3. Anizotropia w ośrodkach dwuosiowych

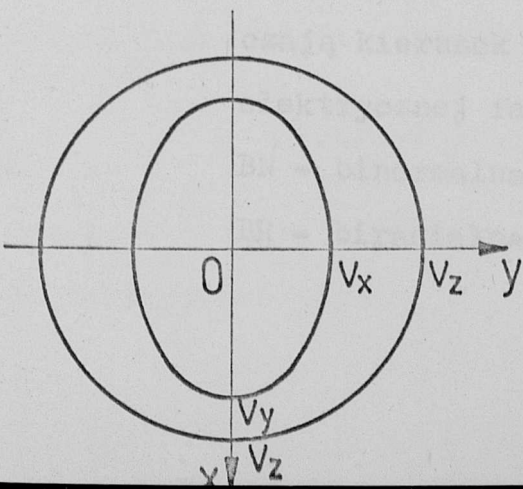
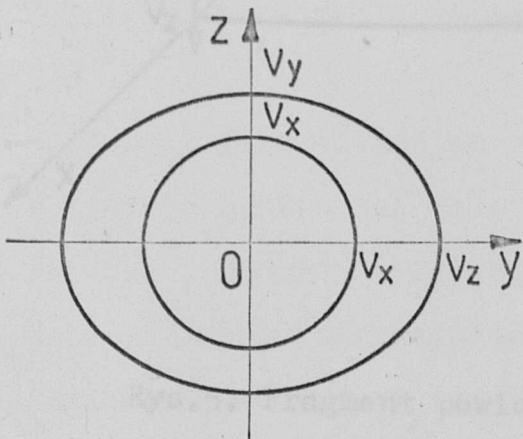
Jeżeli główne zespolone współczynniki załamania mają trzy różne wartości, wówczas można wyróżnić w ośrodku anizotropowym dwa kierunki \underline{s}_1 i \underline{s}_2 , dla których zespolone współczynniki załamania \hat{n}' i \hat{n}'' , oraz zespolone prędkości fazowe \hat{v}' i \hat{v}'' fal są jednakowe. Takie kierunki nazywamy binormalnymi osiami optycznymi BN , a ośrodek anizotropowy w którym one występują nazywamy dwuosiowym. Przedstawicielami ośrodków anizotropowych dwuosiowych są kryształy, które krystalizują w układzie jednoskośnym, trójskośnym i trygonalnym. Dwupowłokowe powierzchnie części rzeczywistych zespolonych współczynników załamania i zespolonych prędkości fazowych fali, które są rozwiązaniem równań (17) i (18) dla ośrodków anizotropowych dwuosiowych przedstawiono na rysunkach 3 i 4. Powierzchnie te mają kształt bardziej skomplikowany niż w przypadku ośrodków jednoosiowych. Każda składowa powierzchnia współczynników załamania ma przekrój kołowy w jednej płaszczyźnie i eliptyczny w dwu płaszczyznach prostopadłych do pierwszej (rys. 3). Przy założeniu $n_x > n_y > n_z$, binormalne osie optyczne leżą w płaszczyźnie xz . Biradialne osie optyczne BR , które są normalnymi płaszczyzn stycznych do dwu powierzchni prędkości promienia leżą również w tej płaszczyźnie. Osie optyczne występują parami i tworzą pewien kąt między sobą. Na skutek istnienia dyspersji ($n_i(\lambda)$; $i = x, y, z$) kąt ten zależy od długości fali przechodzącej przez ośrodek. Powierzchnie prędkości fazowych fali (rys. 4) są podobne do powierzchni współczynników załamania. Tylko, że zamiast elipsoid mamy owaloidy.

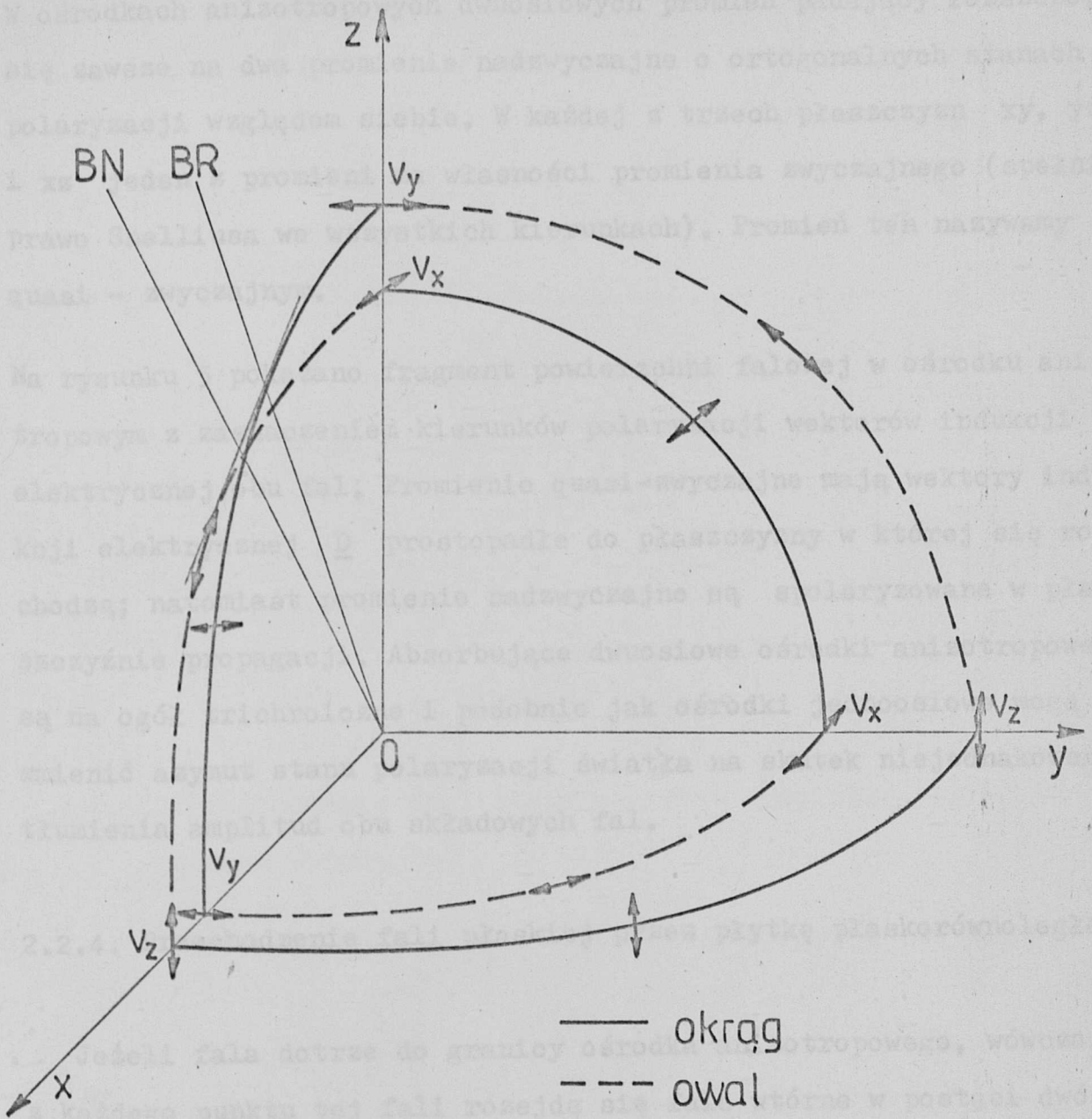


Rys.3. Przekroje w płaszczyznach głównych dwupowłokowej powierzchni współczynników załamania dla dwuosiowych ośrodków anizotropowych.



Rys.4. Przekroje w płaszczyznach głównych dwupowłokowej powierzchni prędkości fazowych dla dwuosiowych ośrodków anizotropowych.





Rys.5. Fragment powierzchni falowej (stałej fazy) w ośrodku anizotropowym dwuosiowym. Strzałki oznaczają kierunek polaryzacji wektorów indukcji elektrycznej fal

BN - binormalna oś optyczna

BR - biradialna oś optyczna

W ośrodkach anizotropowych dwuosiowych promień padający rozszczepia się zawsze na dwa promienie nadzwyczajne o ortogonalnych stanach polaryzacji względem siebie. W każdej z trzech płaszczyzn xy , yz i xz jeden z promieni ma własności promienia zwyczajnego (spełnia prawo Snelliusa we wszystkich kierunkach). Promień ten nazywamy quasi - zwyczajnym.

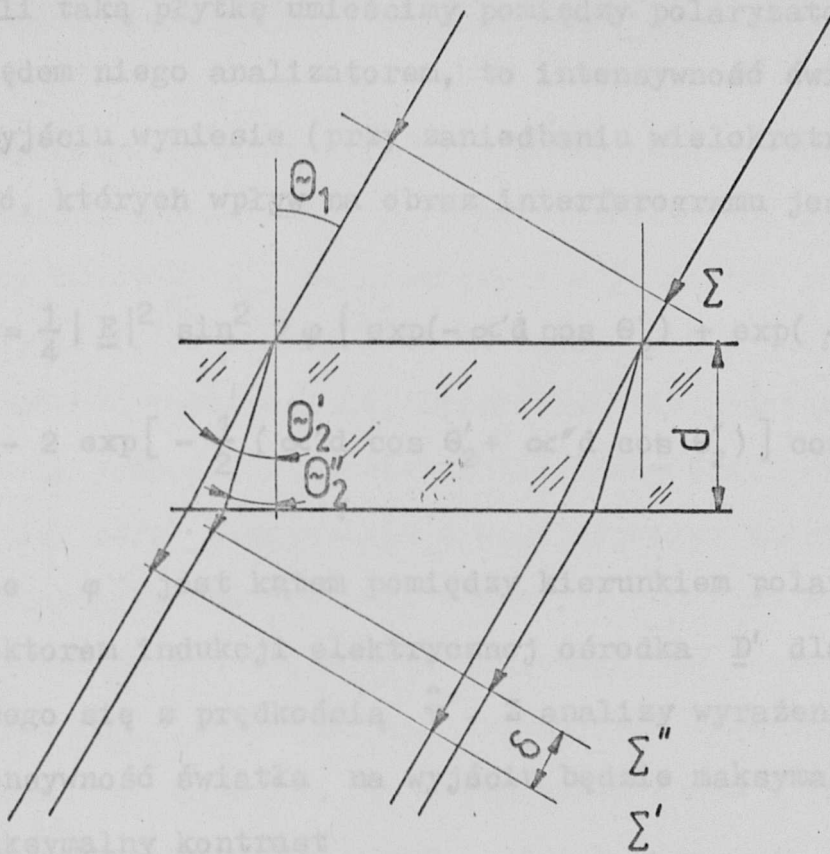
Na rysunku 5 pokazano fragment powierzchni falowej w ośrodku anizotropowym z zaznaczeniem kierunków polaryzacji wektorów indukcji elektrycznej obu fal. Promienie quasi-zwyczajne mają wektory indukcji elektrycznej \underline{D} prostopadłe do płaszczyzny w której się rozchodzą; natomiast promienie nadzwyczajne są spolaryzowane w płaszczyźnie propagacji. Absorbujące dwuosiowe ośrodki anizotropowe są na ogół trichroiczne i podobnie jak ośrodki jednoosiowe mogą zmienić azymut stanu polaryzacji światła na skutek niejednakowego tłumienia amplitud obu składowych fal.

2.2.4. Przechodzenie fali płaskiej przez płytkę płaskorównoległą

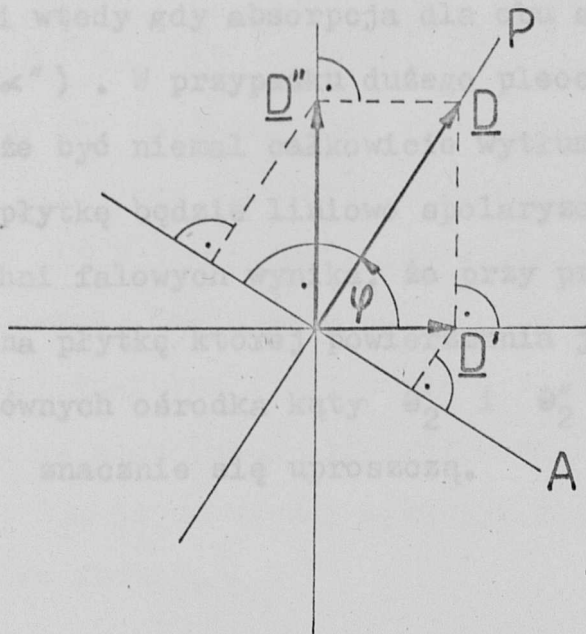
Jeżeli fala dotrze do granicy ośrodka anizotropowego, wówczas z każdego punktu tej fali rozejdą się fale wtórne w postaci dwóch zaburzeń, których powierzchnia jest zgodna z kształtem powierzchni falowych charakterystycznych dla danego ośrodka i jego orientacji względem powierzchni granicznej. Po przejściu fali przez płaskorównoległą płytkę o grubości d , czoła tych zaburzeń Σ' i Σ'' ulegną przesunięciu fazowemu o wartość δ (rys. 6).

$$\delta = \frac{2\pi d}{\lambda} (n'' \cos\theta_2' - n' \cos\theta_2'') \quad (21)$$

gdzie θ_2' i θ_2'' są kątami załamania promieni względem normalnej do powierzchni płytki.



Rys.6. Przechodzenie fali płaskiej przez dwójłomną płytkę płaskorównoległą.



Rys.7. Rozmieszczenie wektorów indukcji elektrycznej \underline{D}' i \underline{D}'' fal w płaskorównoległej płytce dwójłomnej umieszczonej pomiędzy polaryzatorem i skrzyżowanym względem niego analizatorem.

Jeżeli taką płytkę umieścimy pomiędzy polaryzatorem i skrzyżowanym względem niego analizatorem, to intensywność światła jaką otrzymamy na wyjściu wyniesie (przy zaniechaniu wielokrotnych wewnętrznych odbić, których wpływ na obraz interferogramu jest do pominięcia)

$$I = \frac{1}{4} |E|^2 \sin^2 2\varphi \left\{ \exp(-\alpha' d \cos \theta_2') + \exp(-\alpha'' d \cos \theta_2'') + \right. \\ \left. - 2 \exp\left[-\frac{1}{2} (\alpha' d \cos \theta_2' + \alpha'' d \cos \theta_2'')\right] \cos \delta \right\} \quad (22)$$

gdzie φ jest kątem pomiędzy kierunkiem polaryzacji polaryzatora, a wektorem indukcji elektrycznej ośrodka D' dla zaburzenia rozchodzącego się z prędkością \hat{v}' . Z analizy wyrażenia (22) wynika, że intensywność światła na wyjściu będzie maksymalna dla kąta $\varphi = 45^\circ$ a maksymalny kontrast

$$c = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = 1 \quad (23)$$

wystąpi wtedy gdy absorpcja dla obu składowych fal będzie taka sama ($\alpha' = \alpha''$). W przypadku dużego pleochroizmu jedna ze składowych fal może być niemal całkowicie wytłumiona i światło które przejdzie przez płytkę będzie liniowo spolaryzowane. Z analizy kształtu powierzchni falowych wynika, że przy prostopadłym padaniu promieniowania na płytkę której powierzchnia jest prostopadła do jednej z osi głównych ośrodka kąty θ_2' i θ_2'' będą równe zeru i wzory (21) i (22) znacznie się uproszczą.

2.3. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z półprzewodnikiem

Współczynnik absorpcji fali elektromagnetycznej, padającej prostopadle do powierzchni półprzewodnika, równy jest stosunkowi liczby kwantów N_a pochłoniętych w jednostce czasu przez jednostkową objętość, do liczby kwantów padających w jednostce czasu na jednostkową powierzchnię. Liczba kwantów padających w jednostce czasu na jednostkową powierzchnię równa jest gęstości strumienia kwantów cN/n w materiale o współczynniku załamania n , gdzie N - liczba kwantów światła o energii $h\omega/2\pi = \hbar\omega$ w jednostkowej objętości materiału. Biorąc pod uwagę, że liczba pochłoniętych kwantów N_a o energii $\hbar\omega$ równa jest liczbie przejść elektronów ze stanu s do stanu t w jednostce czasu i jednostkowej objętości można wyprowadzić w przybliżeniu dipolowym wzór opisujący współczynnik pochłaniania fali przez elektrony [8]

$$\alpha_{ts} = \frac{\pi e^2}{m_0^2 \epsilon_0 c n \omega} \cdot \frac{2}{(2\pi)^3} \int |\hat{p}_{ts}(\underline{k})|^2 \delta[E_t(\underline{k}) - E_s(\underline{k}) - \hbar\omega] d^3\underline{k} \quad (24)$$

w którym m_0 oznacza masę spoczynkową elektronu, a e jego ładunek, \hat{p}_{ts} jest elementem przejścia, \underline{k} wektorem falowym elektronu, E_t i E_s oznaczają odpowiednio energię stanu końcowego i początkowego. Całkowanie odbywa się po objętości komórki elementarnej sieci odwrotnej. Wyrażenie $|\hat{p}_{ts}(\underline{k})|^2$ słabo zależy od \underline{k} i dlatego ma stosunkowo mały wpływ na kształt funkcji α_{ts} . W związku z tym można je zazwyczaj wyłączyć przed znak całki.

Natomiast funkcja [9]

$$\varphi(E_{ts}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \delta[E_t(\underline{k}) - E_s(\underline{k}) - \hbar\omega] d^3\underline{k} \quad (25.)$$

zwana funkcją łącznej gęstości stanów, której argumentem jest różnica energii pomiędzy stanami s i t , szczególnie silnie zmienia się w pobliżu pewnych punktów strefy Brillouina nazwanych punktami krytycznymi. Korzystając z własności delty Diraca δ i wykorzystując warunek, że przejścia optyczne są w tym przybliżeniu przejściami prostymi tzn. że wektor falowy elektronu dla przejść optycznych praktycznie nie ulega zmianie ($\underline{k}_t = \underline{k}_s$), można funkcję łącznej gęstości stanów (25) przedstawić w postaci [9]

$$\rho(E_{ts}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int \frac{ds}{|\nabla_{\underline{k}} [E_t(\underline{k}) - E_s(\underline{k})]|_{E_t - E_s = \hbar\omega}} \quad (26)$$

gdzie ds jest elementem powierzchni S określonej w przestrzeni wektora falowego \underline{k} równaniem $E_t(\underline{k}) - E_s(\underline{k}) = \hbar\omega$. Ze wzoru (26) widać, że funkcja $\rho(E_{ts})$ ma osobliwości zwane osobliwościami Van Hove'a. Dla przejścia elektronu z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa mają one postać [3]

$$\nabla_{\underline{k}} [E_c(\underline{k}) - E_v(\underline{k})] = 0 \quad (27)$$

Równanie to jest spełnione gdy:

$$\nabla_{\underline{k}} E_c(\underline{k}) = \nabla_{\underline{k}} E_v(\underline{k}) = 0 \quad (28a)$$

lub

$$\nabla_{\underline{k}} E_c(\underline{k}) = \nabla_{\underline{k}} E_v(\underline{k}) \neq 0 \quad (28b)$$

Osobliwości typu (28a) pojawiają się w punktach strefy Brillouina o najwyższej symetrii, a osobliwości typu (28b) mogą pojawić się w dowolnym punkcie przestrzeni wektora falowego \underline{k} .

Analityczne własności funkcji $\rho_{vc}(\omega)$ w pobliżu punktów krytycznych są lepiej widoczne po rozwinięciu zależności $E_c(\underline{k}) - E_v(\underline{k})$ w szereg wokół punktu krytycznego \underline{k}_0 , któremu odpowiada odstęp energetyczny E_0 pomiędzy pasmem przewodnictwa i pasmem walencyjnym. Zaniedbując wyrazy wyższych rzędów otrzymamy:

$$E_c(\underline{k}) - E_v(\underline{k}) = E_0 + \sum_{i=1}^3 a_i (k_i - k_{0i})^2 \quad (29)$$

W zależności od znaku współczynników a_i można otrzymać cztery rodzaje punktów krytycznych (patrz tabela I oraz rys. 8).

Z rysunku 8 widać, że pojedyncze osobliwości nie mogą tworzyć maksimum w funkcji łącznej gęstości stanów, a tylko krawędzie.

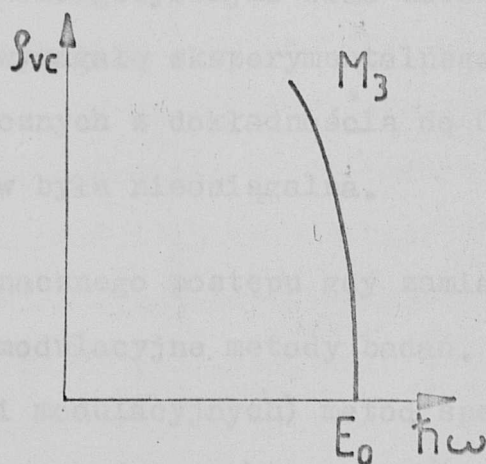
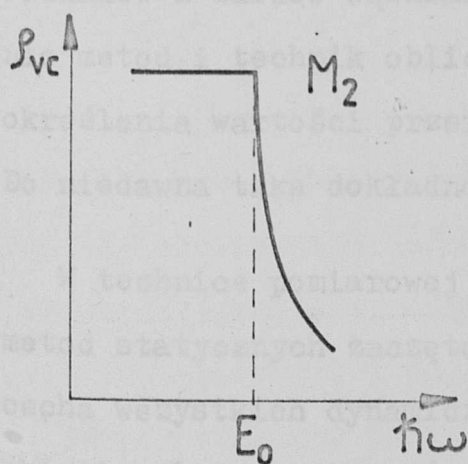
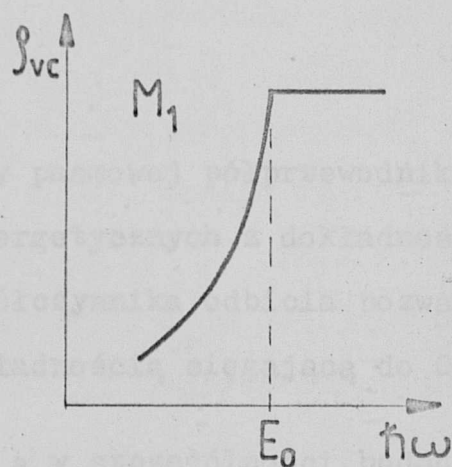
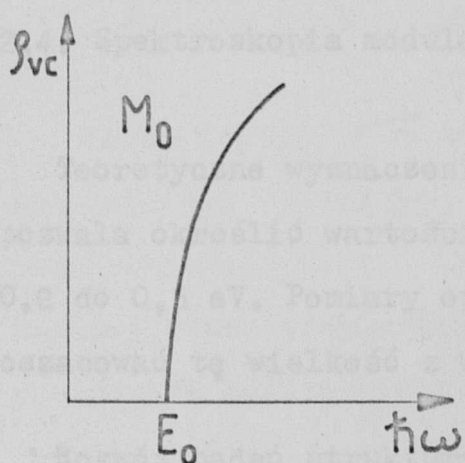
Maksimum $\rho_{vc}(\omega)$ można otrzymać przy użyciu osobliwości M_1 i M_2 i to tylko wtedy, gdy dla obydwu osobliwości punkt krytyczny będzie przypadają dla tej samej energii E_0 . Punkty siodłkowe M_1 i M_2 mogą występować przy spełnieniu dowolnego z warunków (28), natomiast osobliwości typu M_0 i M_3 mają miejsce tylko wtedy, gdy zachodzi warunek (28a). W półprzewodniku z prostą przerwą energetyczną, krawędź absorpcji podstawowej (dla $\hbar\omega \approx E_g$) odpowiada punktowi krytycznemu typu M_0 .

Z przedstawionych zależności widać, że współczynnik absorpcji (24) posiada kształt i własności funkcji $\rho_{vc}(\omega)$ oraz ma mocno zbliżoną do niej zależność od ω .

Szczegółowa analiza widma współczynnika absorpcji może dostarczyć szeregu informacji dotyczących struktury pasmowej badanego półprzewodnika, a zwłaszcza w obszarze przykrawędziowym $\hbar\omega \approx E_g$. Można tą drogą wyznaczyć między innymi energie fononów biorących udział w przejściach skośnych, określić rodzaj przejścia - dozwolone czy wzbronione, oraz oszacować szerokość przerwy energetycznej.

Tabela I. Funkcja łącznej gęstości stanów dla różnych typów punktów krytycznych.

Typ punktu krytycznego	Oznaczenie	a ₁	a ₂	a ₃	ρ _{vc}	
					E < E ₀	E > E ₀
Minimum	M ₀	+	+	+	0	C(E-E ₀) ^{1/2}
Punkt siodłkowy	M ₁	+	+	-	C ₁ -C' ₁ (E ₀ -E ₁) ^{1/2}	C ₁
Punkt siodłkowy	M ₂	+	-	-	C ₂	C ₂ -C' ₂ (E ₁ -E ₀) ^{1/2}
Maksimum	M ₃	-	-	-	C ₃ (E ₀ -E ₁) ^{1/2}	0



Rys.8. Zależność funkcji łącznej gęstości stanów od energii fotonów dla czterech zasadniczych typów punktów krytycznych.

Ze związków dyspersyjnych (p.2.1.) wynika, że tam gdzie występuje krawędź wzrostu ϵ_2 , tam ϵ_1 będzie miało maksimum i na odwrót. Reguła ta jest również prawdziwa dla k i n . Rzeczywiste położenie maksimum w zależności $\epsilon_1(\omega)$ lub $n(\omega)$ może być nieznacznie zmodyfikowane przez czynnik $\omega^{-1} |\hat{p}_{vc}(k)|^2$. Analiza zachowania się stałych optycznych n i k w pobliżu punktów krytycznych ma szczególnie istotne znaczenie dla interpretacji widma współczynnika odbicia R w zakresie $\hbar\omega \approx E_g$. Struktura widma odbicia jest bardzo podobna w formie do widma $k(\omega)$, z tym, że widma te są przesunięte na skali energii w przybliżeniu o szerokość obserwowanych maksimum tzn. zwykle o wartość $0,1 \div 0,4$ eV.

2.4. Spektroskopia modulacyjna

Teoretyczne wyznaczenie struktury pasmowej półprzewodników pozwala określić wartości przerw energetycznych z dokładnością od 0,2 do 0,5 eV. Pomiar optyczny współczynnika odbicia pozwala oszacować tę wielkość z większą dokładnością sięgającą do 0,1 eV [8].

Rozwój badań struktury pasmowej, a w szczególności badań półprzewodników z bardzo wąskimi przerwami energetycznymi oraz udoskonalenie metod i technik obliczeniowych wymagało eksperymentalnego określenia wartości przerw energetycznych z dokładnością do 0,01 eV. Do niedawna taka dokładność pomiarów była nieosiągalna.

W technice pomiarowej dokonano znacznego postępu gdy zamiast metod statycznych zaczęto stosować modulacyjne metody badań. Wspólna cecha wszystkich dynamicznych (czyli modulacyjnych) metod spektroskopii polega na tym, że mierzy się pochodną spektrogramu (np. transmisji lub odbicia) względem wybranego parametru. Stosując detekcję

fazoczułą osiąga się bardzo dużą czułość, a więc i dokładność takich pomiarów.

Ze względu na wybór parametru różniczkowania wszystkie wykorzystane metody modulacji można podzielić na dwie grupy:

- 1) Metody modulacji długości fali (lub modulacji częstości), w których zmienną różniczkowania jest długość fali padającego na próbkę promieniowania [10,11] ;
- 2) Metody modulacji warunków zewnętrznych, w których zmienną różniczkowania jest zaburzenie zewnętrzne przykładane do próbki - deformacja [12,13] , temperatura [14] , pole elektryczne [15,16] , pole magnetyczne [17] , ładunek powierzchniowy (fotoodbicie [18,19] , katoodbicie [20]) !

Metody modulacji długości fali pozwalają na otrzymanie pochodnych stałych optycznych, dlatego do interpretacji wyników potrzebna jest znajomość teorii tych stałych (p.2.2. i p.2.3.). Analiza spektrogramu otrzymanego przy pomocy metod modulacji warunków zewnętrznych opiera się nie tylko na teorii stałych optycznych, ale również na teorii wpływu zaburzenia na stałe optyczne.

Metody modulacji można podzielić również ze względu na to czy zaburzenie zmienia, czy nie zmienia symetrii potencjału całkowitego, będącego sumą potencjału krystalicznego i potencjału zaburzenia. Do metod zmieniających symetrię całkowitego potencjału należą metody modulowanej jednoosiowej deformacji (piezoodbicie, piezoabsorpcja), metody modulacji pól: elektrycznego (elektroodbicie, elektroabsorpcja) i magnetycznego (magnetoodbicie, magnetoabsorpcja) i inne. Metodami, które nie zmieniają symetrii potencjału całkowitego są między innymi metody modulacji cieplnej (termoodbicie,

termoabsorpcja) oraz metody modulacji długości fali świetlnej.

W ostatnich latach do badania struktury pasmowej zaczęto stosować metody modulacyjne w połączeniu ze statycznym zaburzeniem [21] np. statyczną deformacją jednoosiową. Tak powstały metody piezoelektroodbicia, piezo-piezoodbicia. Zastosowanie techniki modulacyjnej okazało się bardzo korzystne także w badaniach magneto-optycznych. Pojawiły się metody magneto-piezoodbicia, magneto-piezoabsorpcji, magneto-elektroodbicia itp. [22,23] .

2.4.1. Modulacja długości fali świetlnej

Metodą, która umożliwia uzyskanie spektrogramów pochodnych statycznych stałych optycznych jest metoda modulacji długości fali promieniowania padającego na próbkę. Dzięki tej metodzie można dokładniej wyznaczyć energie punktów krytycznych (p.2.3.) ujawniających się w spektrogramach stałych optycznych.

Do otrzymania spektrogramów pochodnych stałych optycznych metodą modulacji długości fali potrzebna jest monochromatyczna wiązka światła o periodycznie zmiennej w czasie długości fali w przedziale $\pm \Delta \lambda$.

W literaturze opisany jest szereg sposobów otrzymania monochromatycznego światła z modulowaną długością fali. W niektórych z metod wykorzystuje się drgania szczeliny wyjściowej wzdłuż rozszczepionego widma lub co jest równoważne - drgania szczeliny wejściowej [11] . Stosowane są również zwierciadła umieszczone we wnętrzu monochromatora [24] .

W większości metod, wielkością otrzymywaną bezpośrednio z pomiarów jest pochodna intensywności fali odbitej lub przechodzącej przez próbkę względem dx (elementarne przemieszczenie szczeliny wzdłuż rozszczepionego widma). Pochodne intensywności fali względem długości fali i częstości otrzymane tą metodą mają następującą postać:

$$\frac{dI}{d\lambda} = \frac{dI}{dx} \frac{dx}{d\lambda} \quad (30a)$$

$$\frac{dI}{d\omega} = - \frac{2\pi c}{\omega^2} \frac{dI}{dx} \frac{dx}{d\lambda} \quad (30b)$$

Liniowa dyspersja $dx/d\lambda$, jako funkcja długości fali jest zwykle znana, tak więc $dI/d\lambda$ i $dI/d\omega$ można obliczyć posługując się pomiarami dI/dx .

Rozważone zostaną teraz błędy różniczkowych pomiarów powstałe na skutek skończonej amplitudy głębokości modulacji i spektralnej szerokości szczeliny monochromatora [25].

Częstość światła na wyjściu monochromatora z modulatorem długości fali dla małych głębokości modulacji opisana jest równaniem

$$\omega(t) = \omega_0 + \Delta\omega \cos \Omega t \quad (31)$$

gdzie ω_0 - częstość podstawowa, $\Delta\omega$ dewiacja częstości światła a Ω jest częstością modulacji modulatora długości fali.

Wobec tego intensywność światła odbitego od próbki można przedstawić w postaci

$$I(\omega) = R(\omega_0 + \Delta\omega \cos \Omega t) I(\omega_0 + \Delta\omega \cos \Omega t) \quad (32)$$

Dla światła przechodzącego przez próbkę w równaniu (32) zamiast R wystąpi T . Z uwagi na identyczne postacie wyrażeń dla światła przechodzącego i odbitego dalej rozważane będzie tylko światło odbite. Dla prostoty rozważań przyjmuje się, że I_0 nie zależy od ω . Rozkładając R w szereg otrzymamy:

$$\begin{aligned}
 R(\omega) = & R(\omega_0) + \frac{1}{4} R^{II}(\Delta\omega)^2 + \frac{1}{64} R^{IV}(\Delta\omega)^4 + \dots + \\
 & + \left[R^I + \frac{1}{8} R^{III}(\Delta\omega)^2 + \frac{1}{192} R^V(\Delta\omega)^4 + \dots \right] \Delta\omega \cos \Omega t + \\
 & + \frac{1}{4} \left[R^{II} + \frac{1}{12} R^{IV}(\Delta\omega)^2 + \dots \right] (\Delta\omega)^2 \cos 2\Omega t + \\
 & + \frac{1}{24} \left[R^{III} + \frac{1}{16} R^V(\Delta\omega)^2 + \dots \right] (\Delta\omega)^3 \cos 3\Omega t + \dots
 \end{aligned} \tag{33}$$

gdzie R^n ($n = 1, 2, \dots$) oznacza n -tą pochodną R dla częstości ω_0 . Z powyższego szeregu widać, że w zależności od częstości detekcji można otrzymać sygnał proporcjonalny do dowolnej pochodnej R . W praktyce jednak ograniczamy się do dwóch pierwszych, gdyż następne człony szeregu harmonicznego są bardzo małe i w związku z utrzymaniem odpowiedniego stosunku sygnału do szumu trudno jest je wyselekcjonować z całkowitego sygnału. Z równania tego widać również, że amplituda sygnału o częstości podstawowej Ω jest proporcjonalna do $(dR/d\omega)_{\omega_0}$, tylko dla małych amplitud modulacji. Dla większych dewiacji pojawiają się poprawki. Są one opisane (z dokładnością do trzeciej pochodnej) przez równanie

$$\frac{\Delta R}{\langle R \rangle} = \frac{R^I}{R} \left[1 + \left(\frac{R^{III}}{8R^I} - \frac{R^{II}}{4R} \right) (\Delta\omega)^2 \right] \Delta\omega \tag{34}$$

Błąd różniczkowego pomiaru wynikający ze skończonej szerokości spektralnej szczeliny monochromatora jest tego samego rzędu co błąd powstały na skutek skończonej głębokości modulacji. Dla bardzo wąskiej szczeliny o szerokości spektralnej $2\delta\omega$ przy założeniu, że wszystkie częstotliwości z przedziału między $\omega_0 - \delta\omega$ i $\omega_0 + \delta\omega$ dają jednakowy wkład do całkowitego sygnału wiązki, błąd ten wynosi

$$\frac{\int_{\omega_0 - \delta\omega}^{\omega_0 + \delta\omega} R^I(\omega) d\omega}{\int_{\omega_0 - \delta\omega}^{\omega_0 + \delta\omega} R(\omega) d\omega} = \frac{R^I}{R} \left[1 + \frac{1}{6} \left(\frac{R^{III}}{R^I} - \frac{R^{III}}{R} \right) (\delta\omega)^2 \right] \quad (35)$$

Z równania (35) widać, że skończona spektralna szerokość wiązki światła prowadzi do pojawienia się poprawki rzędu $(\delta\omega)^2$.

Szerokości spektralnej szczeliny nie można dowolnie ograniczyć, ani też nie można dowolnie zmniejszyć amplitudy modulacji długości fali świetlnej, ze względu na utrzymanie odpowiedniego stosunku sygnału do szumu. Błędy te można jednak ograniczyć stosując źródła o dużej emisji w zakresie przeprowadzanego pomiaru, oraz używając układów optycznych o dużej transmisji. Najkorzystniejszy stosunek sygnału do szumu (a więc optymalne warunki) w przypadku pomiarów różniczkowych można uzyskać, gdy szerokość spektralna szczeliny monochromatora jest zbliżona do głębokości modulacji długości fali świetlnej.

3. CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

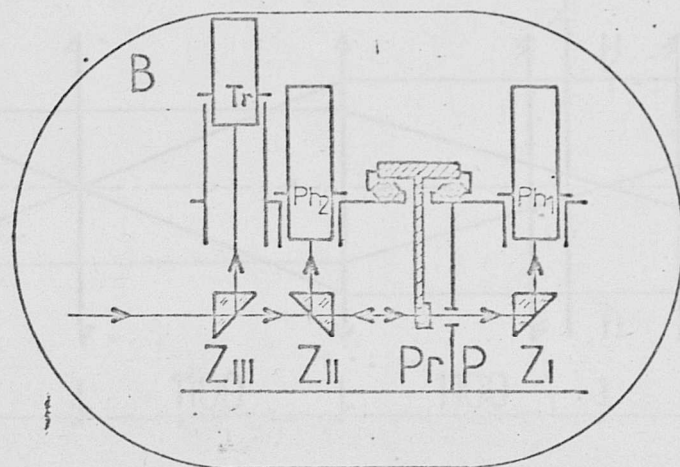
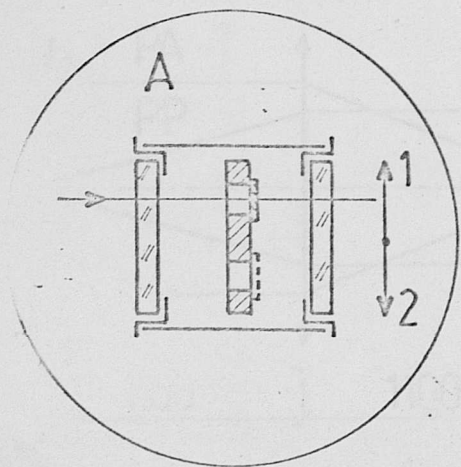
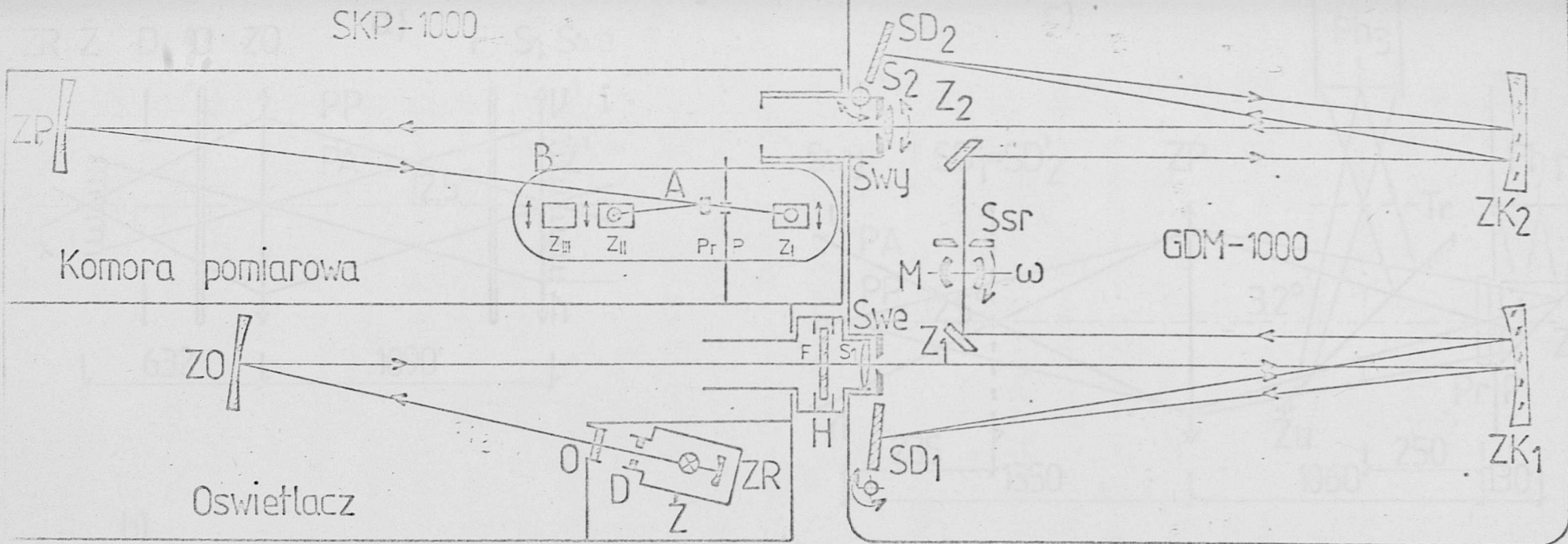
3.1. Aparatura pomiarowa

Szeroki zakres informacji o własnościach optycznych i strukturze pasmowej półprzewodników uzyskiwany z pomiarów spektralnych zależności współczynnika odbicia i całkowitej transmisji wywołuje dążenie do konstrukcji coraz doskonalszych układów pomiarowych. W literaturze opisanych jest szereg stanowisk pomiarowych do badania własności optycznych półprzewodników. Sposób rozwiązania konstrukcyjnego stanowisk wynika z obranej metody pomiaru i uzależniony jest od szeregu parametrów tego pomiaru, takich jak: pomiarowy zakres długości fali, temperatura w jakiej przeprowadza się pomiary, rozmiar próbek itp. Do wyznaczania współczynnika odbicia w bliskim ultrafiolecie, w zakresie widzialnym i w bliskiej podczerwieni (a więc tam gdzie dysponuje się wydajnymi źródłami promieniowania i detektorami o dużej czułości) stosuje się niekiedy układy z wiązką równoległą przechodzącą przez półprzepuszczalne zwierciadło i padającą prostopadle na badaną próbkę [3]. Półprzepuszczalne zwierciadło kieruje światło odbite od powierzchni badanej próbki w stronę detektora. Ze względu na małe rozmiary próbek układy takie są skomplikowane. Dlatego częściej stosuje się przyrządy z wiązką zbieżną (o małym kącie aperturowym), zogniskowaną na powierzchni próbki i padającą na nią pod niewielkim kątem zbliżonym do normalnego (około $5 \div 10^\circ$). Zmierzony w tych warunkach współczynnik odbicia różni się nieznacznie od rzeczywistego, wyznaczonego przy padaniu normalnym. Jednak tę różnicę można zaniedbać ponieważ jest ona na ogół mniejsza od błędu, z jakim wyznacza się wartość współczynnika odbicia.

Pomiary optycznych parametrów materiału można przeprowadzić w świetle monochromatycznym [26-32] lub niemonochromatycznym [33-35]. W drugim przypadku wiązka oświetlająca próbkę może spowodować jej nadmierne ogrzanie (istotne przy pomiarach w niskich temperaturach) lub nawet, co się jednak rzadko zdarza, zniekształcić obraz spektrogramu (istnieje możliwość wysycenia poziomów domieszkowych, wystąpienia rekombinacji promienistej o energii mniejszej od energii generacji itp.). Z tych względów korzystniej jest budować optyczne układy pomiarowe, w których na próbkę pada odpowiednio uformowana wiązka monochromatyczna.

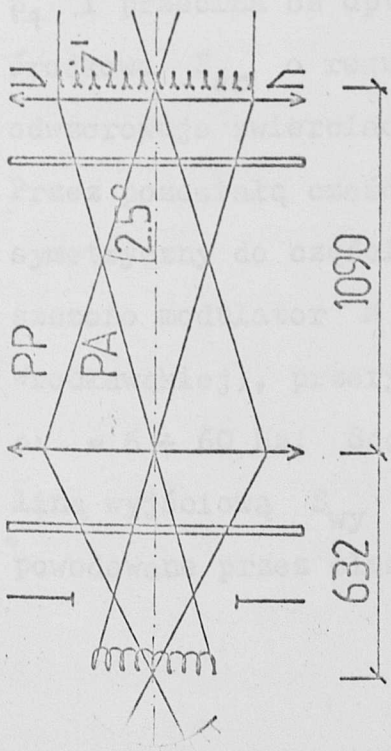
3.1.1. Opis optycznego układu pomiarowego

Opracowany układ przystosowany jest do pomiarów w świetle monochromatycznym (szczegółowy jego opis i sposób eksploatacji został przedstawiony w raporcie technicznym instytutu [36]). Zródłem światła jest monochromator GDM-1000 (Carl Zeiss - Jena) z oświetlaczem halogenowym lub ksenonowym. Stanowisko umożliwia uzyskanie spektralnych charakterystyk współczynników odbicia i całkowitej transmisji, oraz fotoprzewodnictwa i efektu fotowoltaicznego. Badania można również przeprowadzić w świetle spolaryzowanym liniowo, a w szczególności dokonać pomiarów pleochroizmu i dwójłomności kryształów anizotropowych. Stanowisko przystosowane jest do prowadzenia pomiarów w szerokim zakresie temperatur, od temperatury ciekłego helu do pokojowej. Składa się ono z trzech zasadniczych podzespołów: oświetlacza, monochromatora i komory pomiarowej (rys.9).

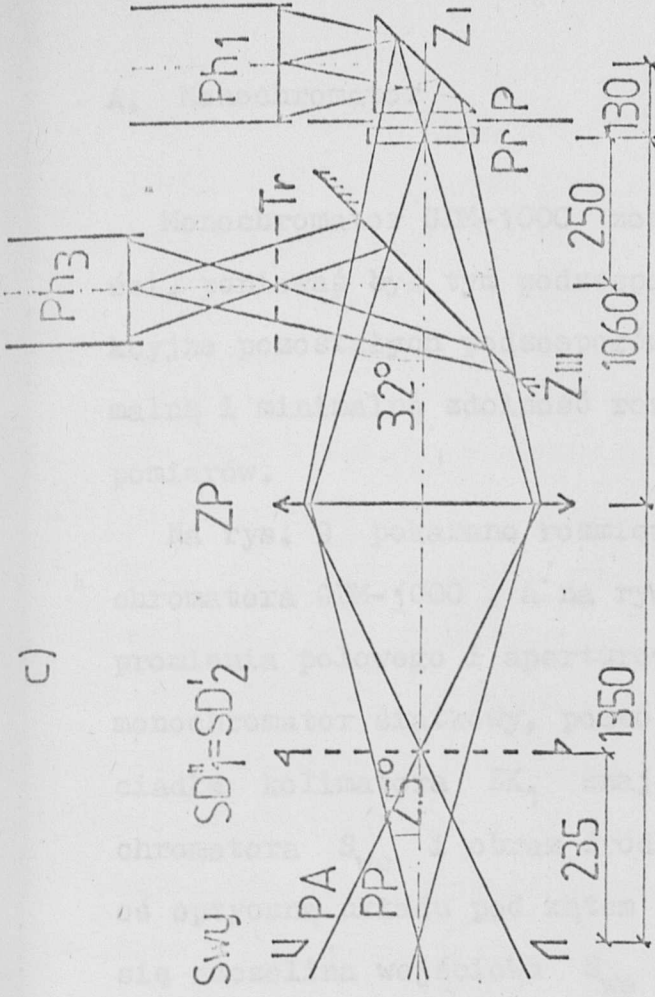


Rys.9. Rozmieszczenie elementów optycznych w stanowisku do pomiaru stałych optycznych. ZR - zw. reflektora, ź - źródło światła, D - diafragma kołowa, O - okienko kwarcowe, ZO - zw. kondensora, F - filtr, H - zasobnik filtrów, S_1 i S_2 - soczewki, S_{we} - szczelina wejściowa, ZK_1 i ZK_2 - zw. kolimatora, SD_1 i SD_2 - siatki dyfrakcyjne, Z_1 i Z_2 - zwierciadła płaskie, M - modulator (czoper), S_{sr} - szczelina środkowa S_{wy} - szczelina wyjściowa, ZP - zw. sferyczne, $Z_I \div Z_{III}$ - pryzmaty odbiciowe, Pr - próbka, P - przysłona, Ph_1 i Ph_2 - fotopowielacze, Tr - termopara.

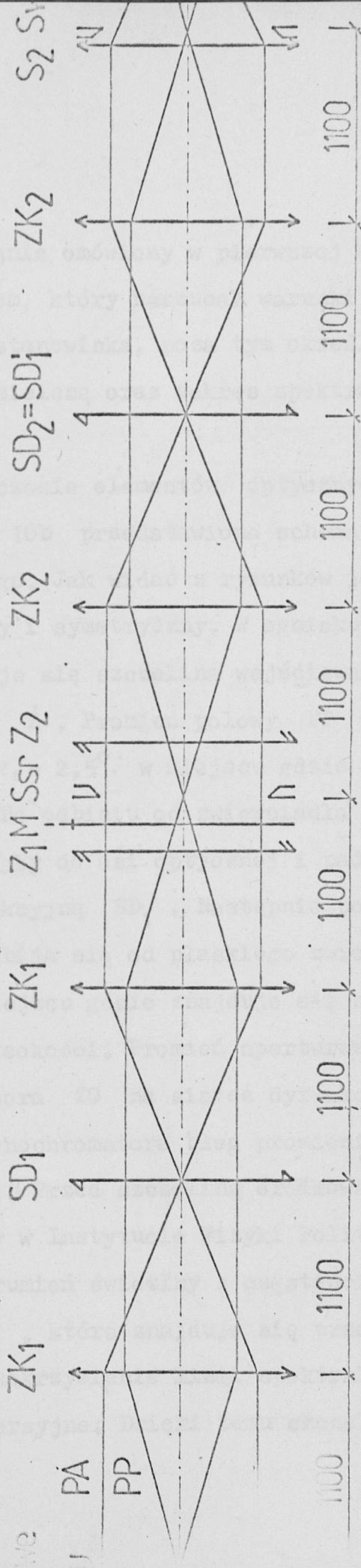
ZR Ź D O Z O a) F S₁ S_{we}



c)



b)



Rys.10. Schemat biegu promienia polowego i aperturowego w rozwiniętym układzie: a) oświetlacza, b) monochromatora, c) komory pomiarowej (opis elementów jak na rys.9).

A. Monochromator

Monochromator GDM-1000 zostanie omówiony w pierwszej kolejności, ponieważ był tym podzespołem, który narzucał warunki konstrukcyjne pozostałych podzespołów stanowiska, poza tym określił maksymalną i minimalną zdolność rozdzielczą oraz zakres spektralny pomiarów.

Na rys. 9 pokazano rozmieszczenie elementów optycznych monochromatora GDM-1000, a na rys. 10b przedstawiono schemat biegu promienia polowego i aperturowego. Jak widać z rysunków jest to monochromator siatkowy, podwójny i symetryczny. W ognisku zwierciadła kolimatora ZK_1 znajduje się szczelina wejściowa monochromatora S_{we} i obraz źródła \dot{Z} . Promień polowy PP przecina oś optyczną układu pod kątem $\alpha_1 = 2,5^\circ$ w miejscu gdzie znajduje się szczelina wejściowa S_{we} . Po odbiciu od zwierciadła ZK_1 promień polowy jest już równoległy do osi optycznej i pada na pierwszą odbiciową siatkę dyfrakcyjną SD_1 . Następnie po kolejnym odbiciu od zwierciadła ZK_1 odbija się od płaskiego zwierciadła Z_1 i przecina oś optyczną w miejscu gdzie znajduje się szczelina środkowa S_{sr} o regulowanej wysokości. Promień aperturowy PA odwzorowuje zwierciadko kondensora ZO na siatce dyfrakcyjnej SD_1 . Przez pozostałą część układu monochromatora bieg promieni jest symetryczny do części pierwszej. Przed szczeliną środkową umieszczono modulator M (wykonany w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej), przerywający strumień świetlny z częstością $\omega = 6 \div 60$ Hz. Soczewka S_2 , która znajduje się przed szczeliną wyjściową S_{wy} koryguje zakrzywienie linii spektralnych powodowane przez elementy dyspersyjne. Dzięki temu szczelina

wyjściowa nie musi być profilowana. Ponadto soczewka ta daje w odległości 235 mm za szczeliną wyjściową, pokrywającą się obrazy siatek dyfrakcyjnych.

B. Oświetlacz

Jako źródło światła wykorzystano w zakresie widzialnym i w bliskiej podczerwieni lampę halogenową 150 W. Lampa jest umieszczona w zmodernizowanej obudowie oświetlacza halogenowego. W bliskim ultrafiolecie, jak również w zakresie widzialnym, źródłem światła jest wysokociśnieniowa lampa ksenonowa 150 W umieszczona w specjalnej przeciweksplozyjnej obudowie. Obie lampy zasilane są ze stabilizowanych zasilaczy prądu stałego.

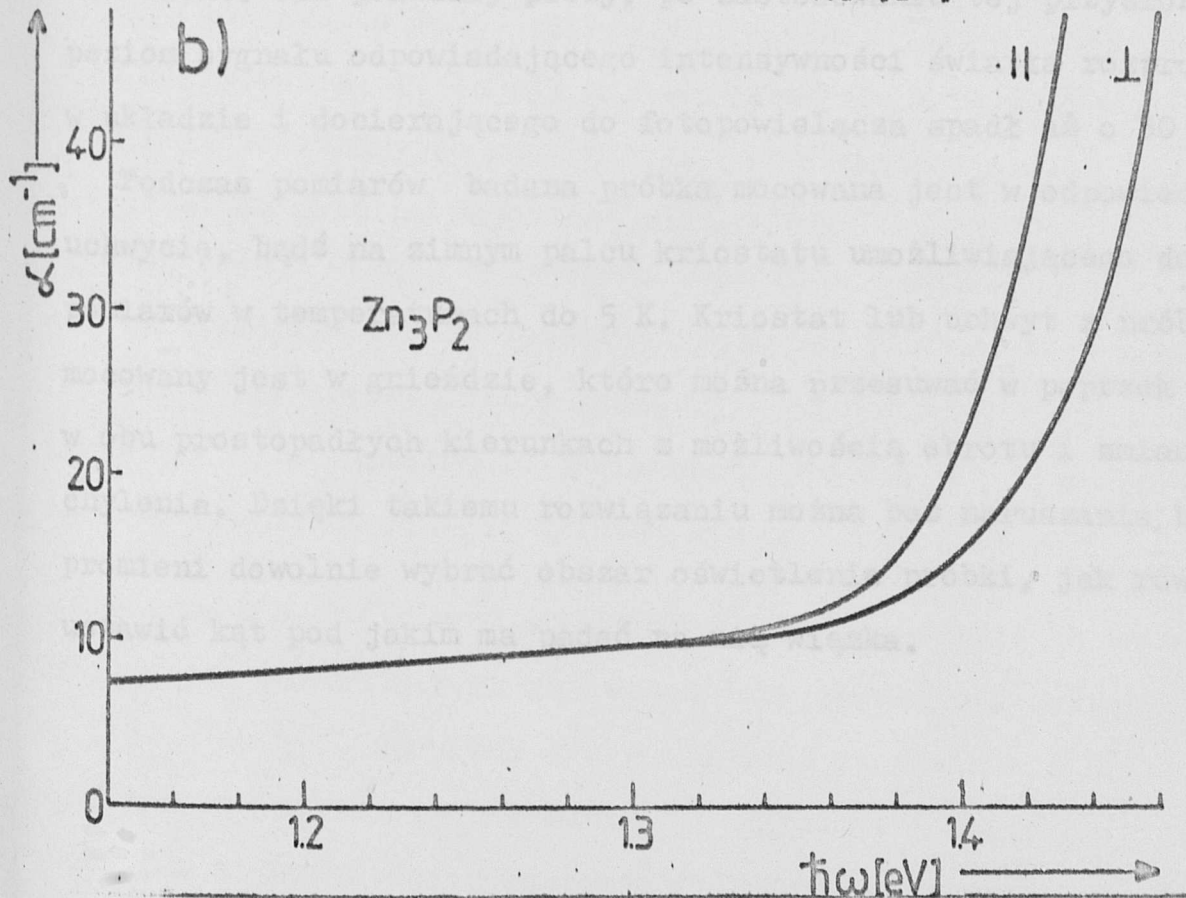
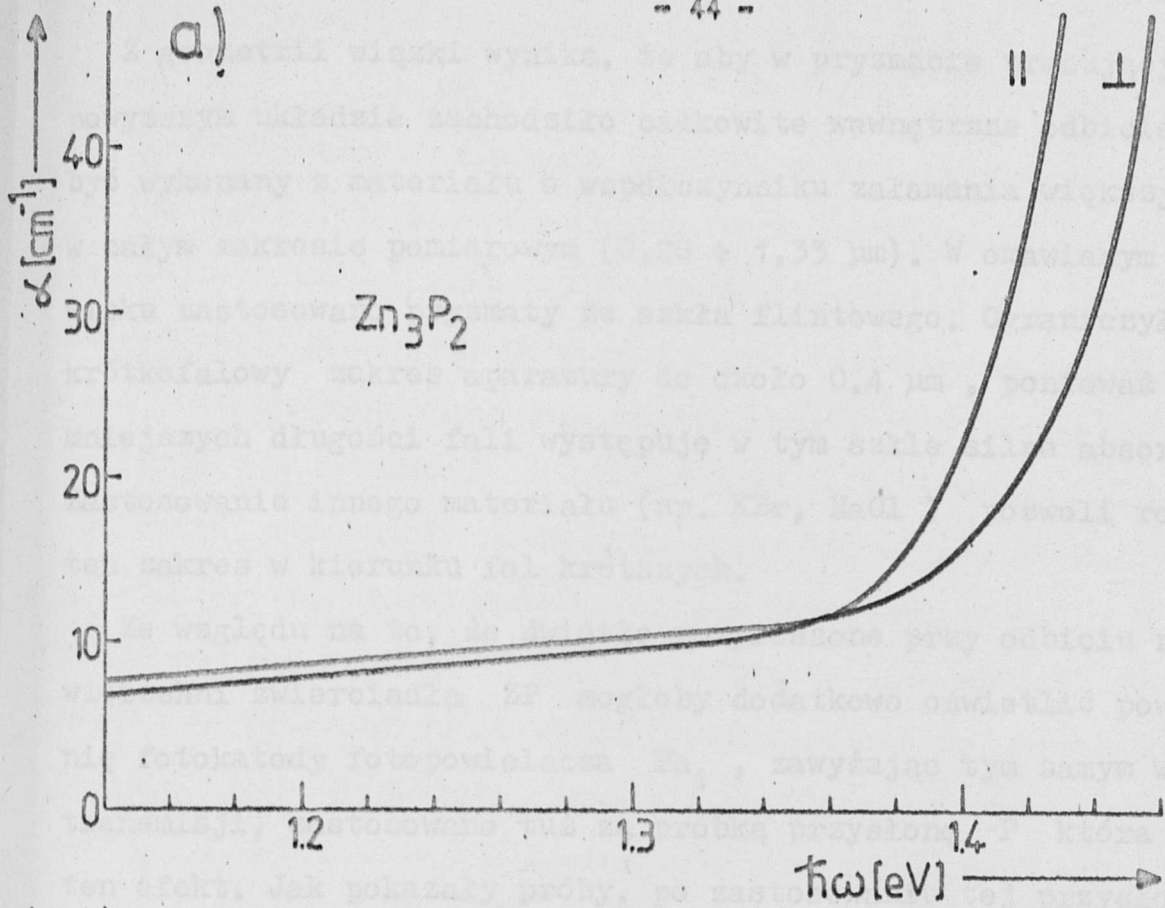
Rozmieszczenie elementów optycznych oświetlacza w układzie pomiarowym pokazano na rysunku 9. Schematyczny bieg promienia polowego i aperturowego w rozwinięciu układu oświetlającego przedstawiono na rysunku 10a : w obudowie lampy Z znajduje się zwierciadło reflektora ZR , oraz regulowana diafragma kołowa D ograniczająca rozbieżność wiązki świetlnej wchodzącej do układu. Obudowa lampy jest chłodzona przepływającym swobodnie powietrzem. Jest ona umieszczona w osobnej komorze oddzielonej kwarcowym okienkiem O od pozostałej części układu. Dzięki temu pozostałe elementy oświetlacza chronione są przed kurzem. Sferyczne zwierciadło ZO odwzorowuje źródło światła Z na szczelinie wejściowej monochromatora S_{we} . Przed szczeliną wejściową znajduje się sferyczna soczewka kolektywowa S_1 . Zapobiega ona winietowaniu wiązki przez siatkę dyfrakcyjną monochromatora. Soczewka ta umieszczona jest tuż przed szczeliną wejściową monochromatora w zasobniku H wymiennych szklanych filtrów krawędziowych F . Zasobnik filtrów sprzęga mechanicznie oświetlacz z monochromatorem zapewniając światłoszczelne połączenie.

C. Komora pomiarowa

Układ ten umieszczony jest w obudowie światłoszczelnej. Uzyskano dzięki temu znaczne obniżenie poziomu szumów. Na rys. 9 pokazano rozmieszczenie elementów optycznych, a na rys. 10c schemat optyczny komory pomiarowej. Sferyczne zwierciadło ZP odwzorowuje szczelinę wyjściową monochromatora S_{wy} na powierzchni badanej próbki Pr. Równocześnie odwzorowuje obrazy siatek dyfrakcyjnych na powierzchniach fotokatod fotopowielaczy Ph. Przed fotopowielaczami znajdują się zwierciadła Z_I , Z_{II} i Z_{III} . Rozwiązanie takie pozwala umieścić fotopowielacze na zewnątrz komory, a przez to upraszcza ich wymianę. Ułatwia także justowanie układu, poprzez umożliwienie obserwacji: sposobu oświetlenia próbki (poprzez Z_{II}), odwzorowania źródła światła na szczelinie wejściowej monochromatora (poprzez Z_I), "wypełnianie światłem" powierzchni zwierciadła ZP (poprzez Z_{III}), oczywiście po uprzednim usunięciu z gniazd fotopowielaczy. Wszystkie te zwierciadła umieszczone są na przesuwanych stolikach i w obszar wiązki wprowadzane są tylko te, które są niezbędne w danym pomiarze (rys. 9 szczegóły B). Zwierciadło Z_I kieruje wiązkę na fotopowielacz, który mierzy intensywność światła po przejściu przez próbkę. Ten sam fotopowielacz w przypadku braku próbki mierzy intensywność światła padającego na próbkę (sygnał odniesienia). Zwierciadło Z_{II} używane jest do skierowania wiązki odbitej od próbki na fotopowielacz przy mierzeniu odbicia. Zwierciadło Z_{III} stosowane jest tylko przy wykorzystaniu układu w wersji zautomatyzowanej (p.3.2.). Wydziela ono część wiązki odbitej od zwierciadła ZP i kieruje ją jako wiązkę odniesienia w stronę fotopowielacza Ph_3 , lub termopary (dla pomiarów fotoelektrycznych). Stosunek podziału wiązki dostosowany jest do czułości użytego detektora. Ze względu na to,

że powierzchnia termopary jest mała, umieszcza się ją w miejscu gdzie odwzorowana jest szczelina wyjściowa monochromatora (rys. 10c). W tym miejscu wymiary planki są takie same jak na powierzchni próbki ($h = 0,8$ mm , $d = 0,2,3$ mm). Gdy detektorem jest fotopowielacz Ph_3 - umieszcza się go w miejscu gdzie powstaje obraz siatek dyfrakcyjnych monochromatora.

Zamiast zwierciadeł płaskich okazuje się, że lepiej jest stosować pryzmaty odbijające. Ma to szczególne znaczenie przy badaniu materiałów anizotropowych w świetle spolaryzowanym (światło wychodzące z monochromatora jest również częściowo spolaryzowane), ponieważ współczynnik odbicia przy całkowitym wewnętrznym odbiciu wynosi zawsze 100% . Nie zależy więc od typu polaryzacji światła jak to ma miejsce w przypadku zwierciadeł metalicznych. Problem ten ilustruje rysunek 11 . W części a) pokazano absorpcję dichroicznego półprzewodnika Zn_3P_2 dla liniowej polaryzacji światła, prostopadłej i równoległej względem osi optycznej kryształu. Absorpcję zmierzono w układzie ze zwierciadkiem metalicznym. Oś optyczna tego kryształu była nachylona pod kątem 30° do powierzchni próbki. To wywołało obserwowalne przecięcie krzywych absorpcji, spowodowane brakiem zgodności stanu polaryzacji światła padającego na próbkę, ze stanem polaryzacji światła po przejściu przez nią (p. 2.2.4.). Inny jest obraz krzywych absorpcji zmierzonych w tych samych warunkach z zastosowaniem pryzmatów o całkowitym wewnętrznym odbiciu (rys. 11b) dlatego, że wtedy zmiana stanu polaryzacji światła nie zmienia intensywności światła odbitego w kierunku detektora. Wartości współczynników absorpcji, wyznaczone w pomiarach z użyciem pryzmatów, dla obu stanów polaryzacji światła w obszarze energii fotonów poniżej 1,3 eV są zgodne z dokładnością do dwóch miejsc znaczących, co odpowiada wielkości błędów metody pomiarowej (p.3.3.1.)



Rys. 11. Dichroizm w Zn_3P_2 wyznaczony w układzie a) ze zwierciadkiem metalicznym, b) z pryzmatem odbijającym.

Z geometrii wiązki wynika, że aby w pryzmacie pracującym w powyższym układzie zachodziło całkowite wewnętrzne odbicie musi on być wykonany z materiału o współczynniku załamania większym od 1,50 w całym zakresie pomiarowym ($0,28 \div 1,33 \mu\text{m}$). W omawianym stanowisku zastosowano pryzmaty ze szkła flintowego. Ograniczyło to krótkofalowy zakres aparatury do około $0,4 \mu\text{m}$, ponieważ dla mniejszych długości fali występuje w tym szkłe silna absorpcja. Zastosowanie innego materiału (np. KBr, NaCl) pozwoli rozszerzyć ten zakres w kierunku fal krótszych.

Ze względu na to, że światło rozproszone przy odbiciu na powierzchni zwierciadła ZP mogłoby dodatkowo oświetlić powierzchnię fotokatody fotopowielacza Ph_1 , zawyżając tym samym wartość transmisji, zastosowano tuż za próbką przysłone P która eliminuje ten efekt. Jak pokazały próby, po zastosowaniu tej przysłony, poziom sygnału odpowiadającego intensywności światła rozproszonego w układzie i docierającego do fotopowielacza spadł aż o 30 dB.

Podczas pomiarów badana próbka mocowana jest w odpowiednim uchwycie, bądź na zimnym palcu kriostatatu umożliwiającego dokonanie pomiarów w temperaturach do 5 K. Kriostat lub uchwyt z próbką mocowany jest w gnieździe, które można przesuwac w poprzek wiązki w obu prostopadłych kierunkach z możliwością obrotu i zmiany nachylenia. Dzięki takiemu rozwiązaniu można bez naruszania biegu promieni dowolnie wybrać obszar oświetlenia próbki, jak również ustawić kąt pod jakim ma padać na nią wiązka.

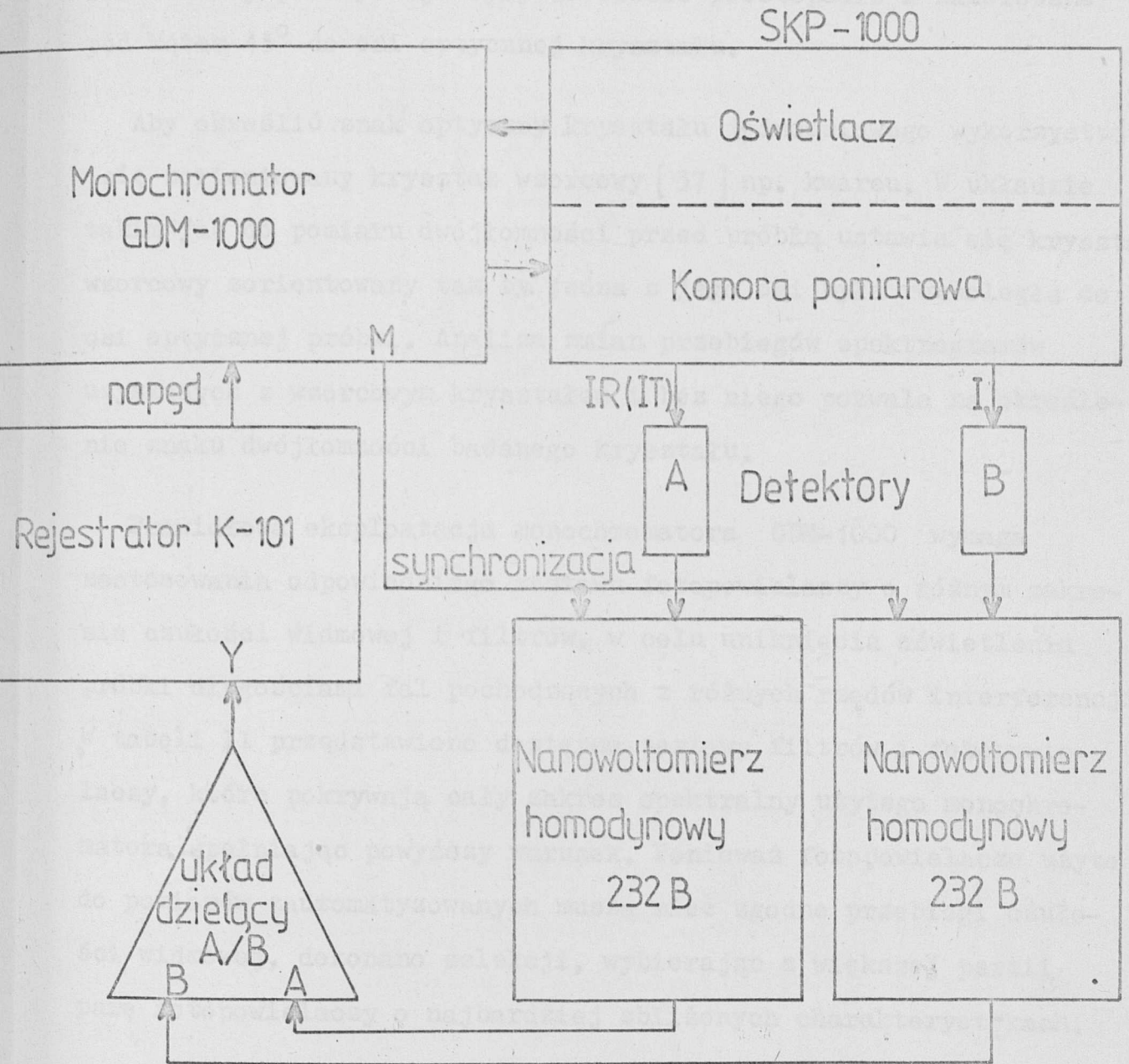
3.2. Opis funkcjonowania stanowiska pomiarowego

Schemat blokowy działania stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 12. W skład stanowiska poza podzespołami opisanymi w poprzedniej części wchodzi: dwa nanowoltomierze homodynowe (lub selektywne), analogowy układ dzielący, rejestrator kompensacyjny oraz stabilizowane zasilacze oświetlacza i fotopowielaczy.

Sygnaly z detektorów A (fotopowielacz Ph_1 - pomiar współczynnika całkowitej transmisji T , fotopowielacz Ph_2 - pomiar współczynnika odbicia R , badany detektor - pomiary fotoelektryczne) i B (fotopowielacz Ph_3 - pomiar T lub R , termopara Tr - pomiary fotoelektryczne) podawane są na wejścia nanowoltomierzy. Wzmocnieniu ulegają tylko wydzielone sygnały o częstości ω równej częstości modulacji światła. W analogowym układzie dzielącym, sygnał A zostaje podzielony przez sygnał odniesienia B, a wynik podawany jest na rejestrator. Jeżeli nie korzysta się z układu dzielącego to sygnał pomiarowy po wzmocnieniu przez nanowoltomierz przekazywany jest od razu na rejestrator.

Konstrukcja układu optycznego umożliwia przeprowadzenie pomiarów transmisji, efektów fotoelektrycznych, pleochroizmu i dwójzłomności przy zerowym kącie pomiędzy osią optyczną wiązki (o aperturze $6,4^\circ$), a normalną do powierzchni próbki. W przypadku pomiarów współczynnika odbicia kąt ten wynosi około $3,2^\circ$.

Pomiary w świetle spolaryzowanym wymagają spełnienia pewnych dodatkowych warunków. Jak już wspomniano poprzednio zwierciadła Z_I , Z_{II} i Z_{III} powinny być zastąpione pryzmatami odbijającymi, poza tym wszystkie okienka muszą być wykonane z materiałów izotropowych i pozbawionych naprężeń. Liniowa polaryzacja światła uzyskiwana jest przy wykorzystaniu polaroidów produkcji Carl Zeiss Jena typu UV w zakresie $0,28 \div 0,7 \mu m$ i IR - 1,3 w zakresie $0,65 \div 1,33 \mu m$. Polaryzator w obrotowej oprawie ustawiany



Rys. 12. Schemat blokowy działania stanowiska pomiarowego.

jest przed pryzmatem Z_{III} a analizator tuż za próbką. Do pomiarów dwójkomności polaryzator i analizator ustawia się tak, aby ich wektory polaryzacji były do siebie prostopadłe i skierowane pod kątem 45° do osi optycznej kryształu.

Aby określić znak optyczny kryształu jednoosiowego wykorzystuje się zorientowany kryształ wzorcowy [37] np. kwarcu. W układzie takim jak do pomiaru dwójkomności przed próbką ustawia się kryształ wzorcowy zorientowany tak by jedna z jego osi była równoległa do osi optycznej próbki. Analiza zmian przebiegów spektrogramów uzyskanych z wzorcowym kryształem i bez niego pozwala na określenie znaku dwójkomności badanego kryształu.

Prawidłowa eksploatacja monochromatora GDM-1000 wymaga zastosowania odpowiedniego zestawu fotopowielaczy o różnym zakresie czułości widmowej i filtrów, w celu uniknięcia oświetlenia próbki długościami fal pochodzących z różnych rzędów interferencji. W tabeli II przedstawiono dostępne zestawy filtrów i fotopowielaczy, które pokrywają cały zakres spektralny użytego monochromatora spełniając powyższy warunek. Ponieważ fotopowielacze użyte do pomiarów zautomatyzowanych muszą mieć zgodne przebiegi czułości widmowej, dokonano selekcji, wybierając z większej partii parę fotopowielaczy o najbardziej zbliżonych charakterystykach.

TABELA II . Zestaw dostępnych filtrów i fotopowielaczy do monochromatora GDM-1000

Zakres długości fali (μm)	Typ fotopowielacza	Rodzaj filtru
0,28 ÷ 0,50	M12 FQS 52 A	BG-24
0,35 ÷ 0,475	M12 FQS 52 A	BG-12
0,45 ÷ 0,625	M12 FC 51	VG-9
0,47 ÷ 0,76	M12 FC 51	GG-5
0,50 ÷ 0,76	M12 FC 51	GG-14
0,55 ÷ 0,76	M12 FC 51	OG-5
0,57 ÷ 0,76	M12 FC 51	RG-1
0,57 ÷ 1,00	FEU - 62	RG-5
0,62 ÷ 1,11	FEU - 62	RG-6
0,69 ÷ 1,31	FEU - 62	RG-7
1,20 ÷ 1,35	FEU - 62	RG-5 + BG-12

3.3. Pomiar optycznych własności Zn_3P_2 w świetle spolaryzowanym

Jak już wspomniano we wstępie głównym celem uruchomienia stanowiska pomiarowego jest badanie optycznych własności szerokopasmowych związków półprzewodnikowych.

W niniejszej pracy prezentowane są rezultaty badań anizotropii własności optycznych fosforu cynku.

Zn_3P_2 należy do stosunkowo słabo poznanych związków półprzewodnikowych $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{V}}$, jednakże intensywnie badanych, a zwłaszcza ostatnio [38]. Szczególne zainteresowanie budzą ciekawe własności fotoelektryczne tego związku [39].

Badania podstawowych własności optycznych Zn_3P_2 przeprowadzone w świetle niespolaryzowanym prezentuje praca [40] .

Z tych prac wynika, że podstawowa przerwa energetyczna jest skończone i wynosi 1,315 eV w 300 K oraz 1,335 eV w 80 i 5 K.

Ponieważ komórka elementarna Zn_3P_2 ma symetrię tetragonalną opisywaną grupą D_{4h}^{15} , dla precyzyjnego określenia struktury pasmowej niezbędne są pomiary w świetle spolaryzowanym na zorientowanych próbkach. Podstawowymi trudnościami uniemożliwiającymi dotychczas przeprowadzenie takich badań były:

- brak stosownego urządzenia pomiarowego zapewniającego dostateczną dokładność dla tego rodzaju badań,
- brak dostatecznie dużych, jednorodnych, zorientowanych kryształów Zn_3P_2 .

Obecnie obie te trudności zostały pokonane.

Kryształy Zn_3P_2 zostały otrzymane z fazy gazowej przez dr F. Królickiego w Instytucie Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich Politechniki Wrocławskiej. Tam też były one wstępnie orientowane. Zorientowanego cięcia próbek dokonano w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie. Po standartowej obróbce, tj. polerowaniu i trawieniu w roztworze bromu w metanolu, opisanej w [40] uzyskiwano próbki o grubościach 100 ÷ 2200 μm i polu powierzchni 3 ÷ 6 mm^2 z osią C równoległą do powierzchni próbki.

3.3.1. Badanie dichroizmu Zn_3P_2

Dla zbadania anizotropii własności optycznych Zn_3P_2 przeprowadzono badania absorpcji w świetle spolaryzowanym liniowo [41,42] . Pomiarów tych dokonano na jednorodnych i dobrze zorientowanych monokryształach (oś optyczna C kryształu równoległa do powierzchni

próbki). Dla takich próbek zmierzono zależność całkowitej transmisji przy polaryzacji światła E||C i E⊥C. Orientację wektora elektrycznego fali elektromagnetycznej względem osi C próbki zmieniano przez obrót polaryzatora.

Badania anizotropii krawędzi absorpcji zostały przeprowadzone w zakresie energii fotonów 1,0 ÷ 1,6 eV, w temperaturach 300 K i 80 K [41]. Dokonano również pomiaru w temperaturze 10 K [42], w zakresie małych wartości współczynnika absorpcji. Wartości transmisji sięgały maksymalnie około 40%. Ze wzoru (13) wyznaczono współczynnik absorpcji

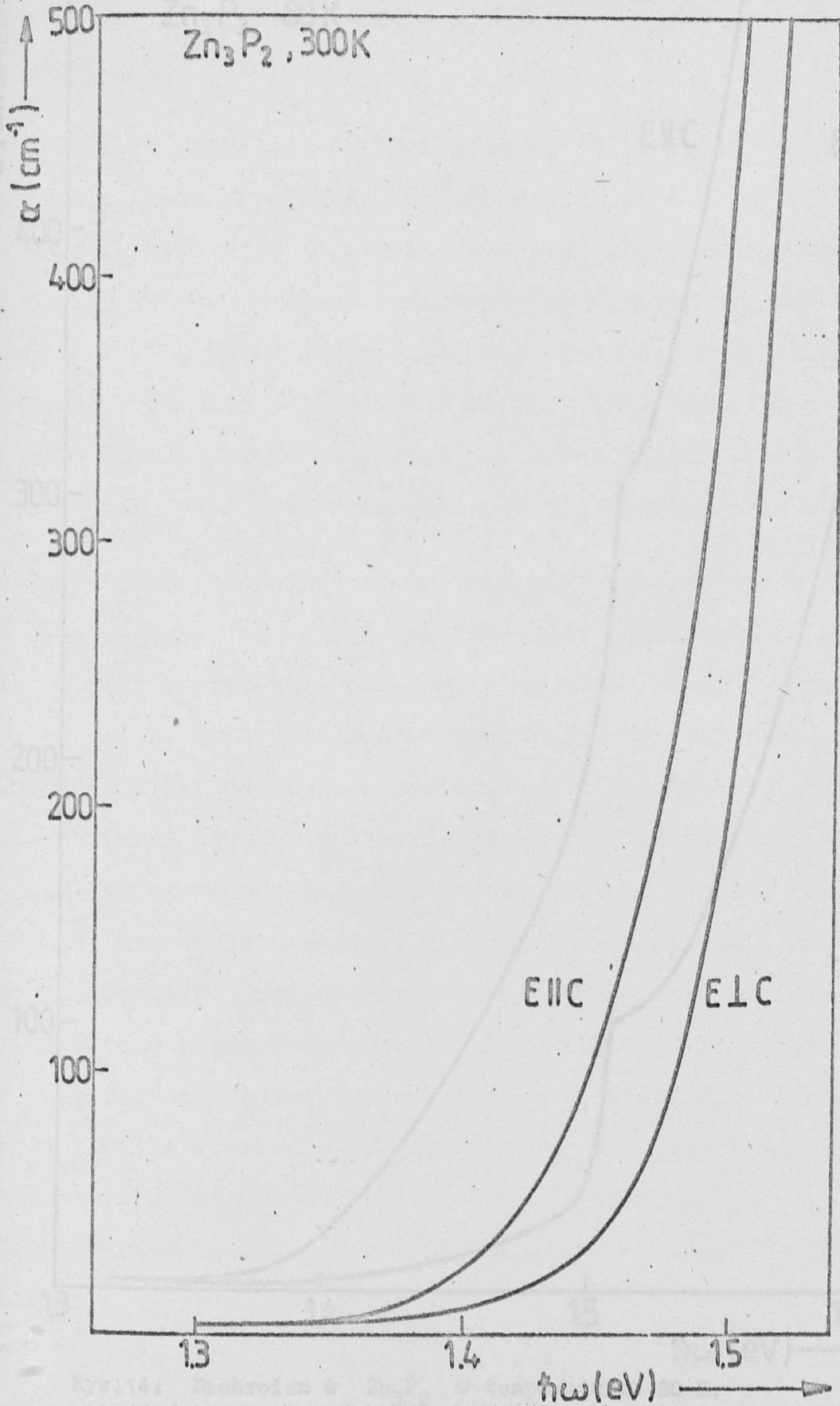
$$\alpha = - \frac{1}{d} \ln \frac{[(1-R)^4 + 4T^2R^2]^{\frac{1}{2}} - (1-R)^2}{2TR^2} \quad (36)$$

Rezultaty uzyskane z pomiarów dla kilku dobrze zorientowanych próbek o różnych grubościach zebrano poprzez "zszycie" przebiegów absorpcji we wspólnych obszarach, w których dokonano powyższych pomiarów (rys. 13 i 14).

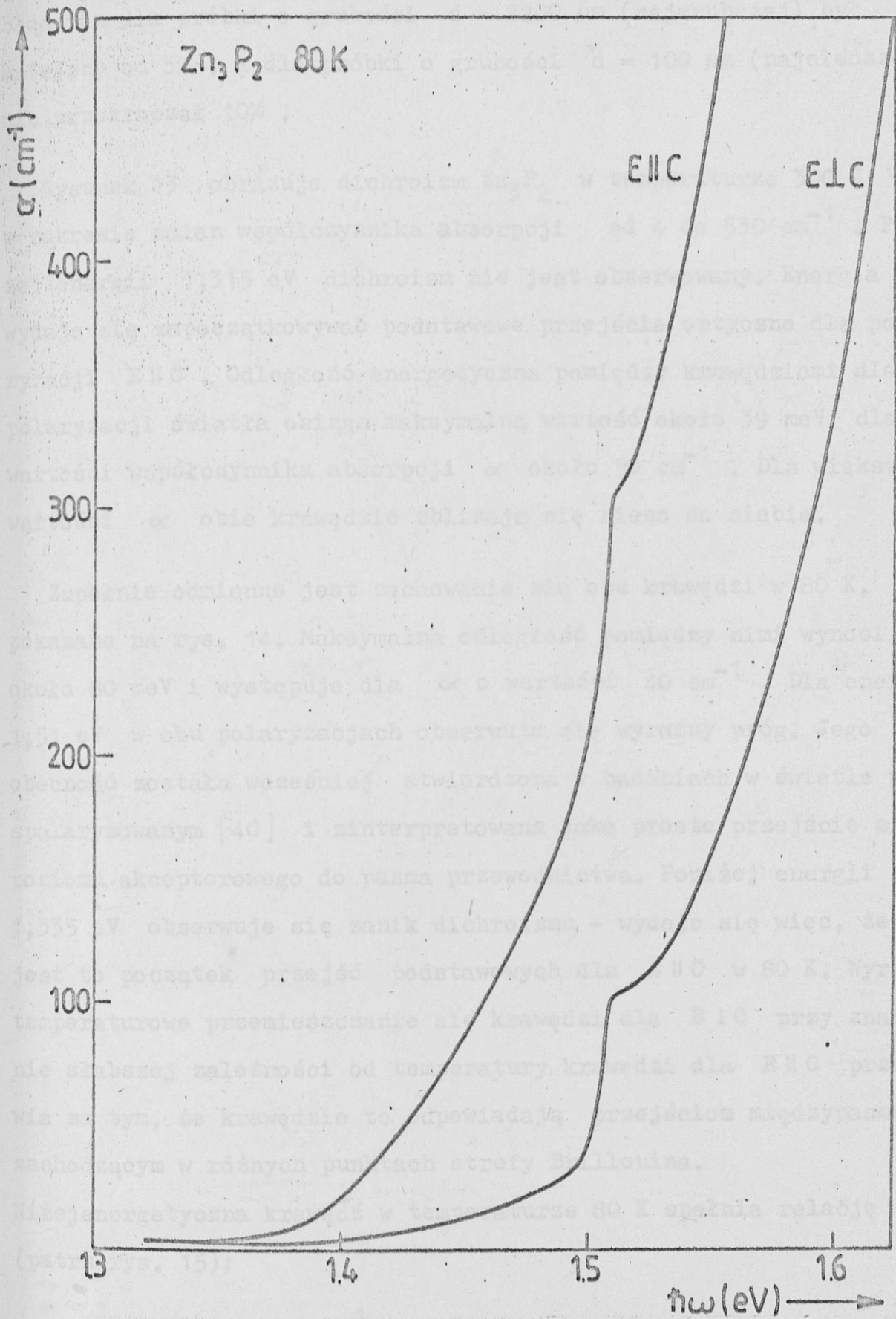
Błąd względny wyznaczenia współczynnika absorpcji można obliczyć za pomocą różniczki zupełnej korzystając z równania (36)

$$\frac{\Delta\alpha}{\alpha} = \left| \frac{\Delta d}{d} \right| + \left(\ln \frac{2R^2T}{[(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{\frac{1}{2}} - (1-R)^2} \right)^{-1} x \quad (37)$$

$$x \left\{ \frac{(1-R)^2 + 4R^2T^2}{2R^2T} \left[\frac{[(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{\frac{1}{2}} - [(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{\frac{1}{2}}}{2R^2T} \right] x \left| \frac{\Delta T}{T} \right| + \right. \\ \left. + \frac{1-R+R[2RT^2 - (1-R)^3]}{2R^2T} \left[\frac{[(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{\frac{1}{2}} - [(1-R)^4 + 4R^2T^2]^{\frac{1}{2}}}{2R^2T} \right] x \left| \frac{\Delta R}{R} \right| \right\}$$



Rys. 13. Dichroizm w Zn_3P_2 w temperaturze 300 K.



Rys.14. Dichroizm w Zn_3P_2 w temperaturze 80 K.

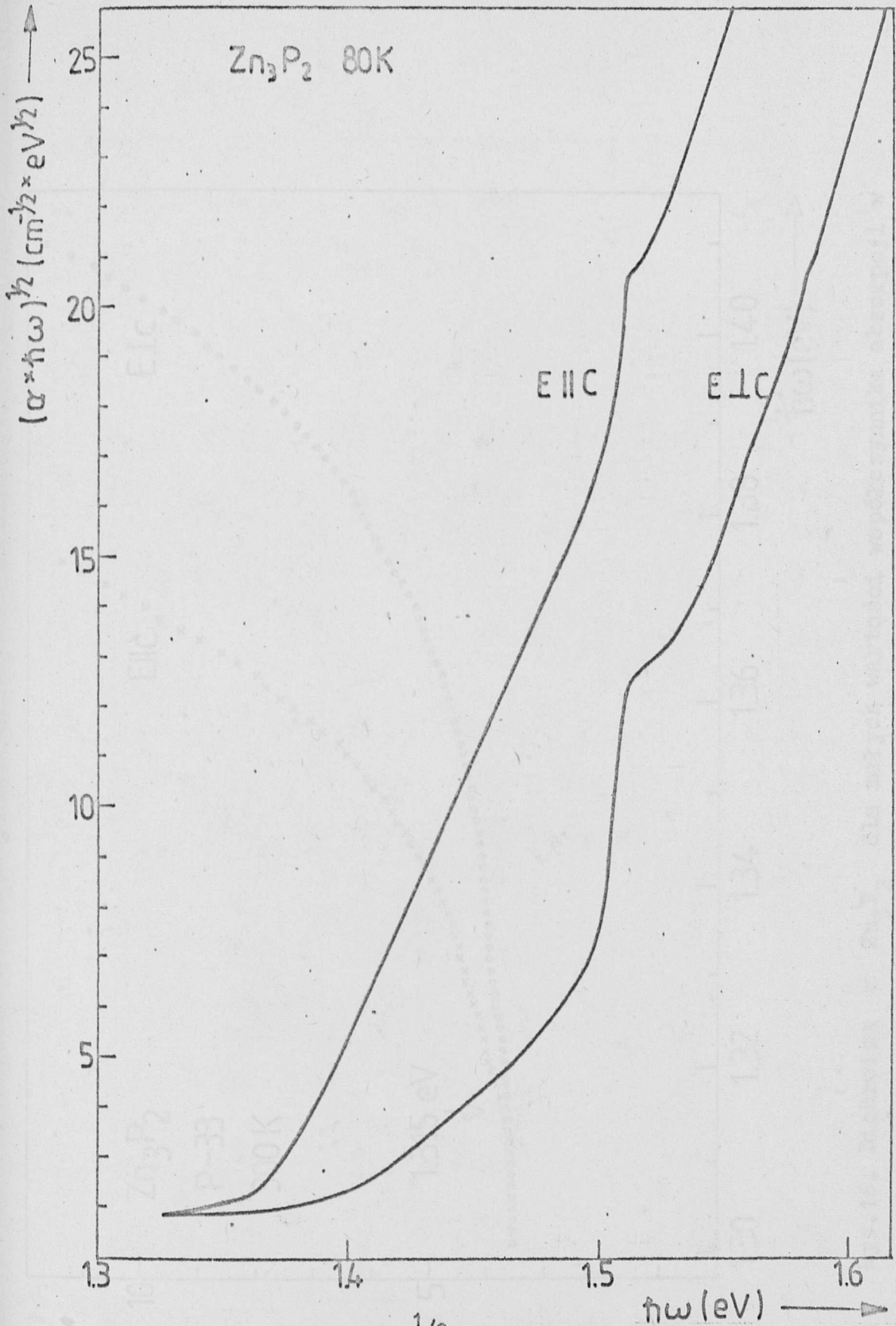
Błąd ten dla próbki o grubości $d = 2200 \mu\text{m}$ (najgrubszej) był mniejszy od 3% , a dla próbki o grubości $d = 100 \mu\text{m}$ (najcieńszej) nie przekraczał 10% .

Rysunek 13 obrazuje dichroizm Zn_3P_2 w temperaturze 300 K w zakresie zmian współczynnika absorpcji od 4 do 530 cm^{-1} . Poniżej energii 1,315 eV dichroizm nie jest obserwowany. Energia ta wydaje się zapoczątkowywać podstawowe przejścia optyczne dla polaryzacji $E \parallel C$. Odległość energetyczna pomiędzy krawędziami dla obu polaryzacji światła osiąga maksymalną wartość około 39 meV dla wartości współczynnika absorpcji α około 50 cm^{-1} . Dla większych wartości α obie krawędzie zbliżają się nieco do siebie.

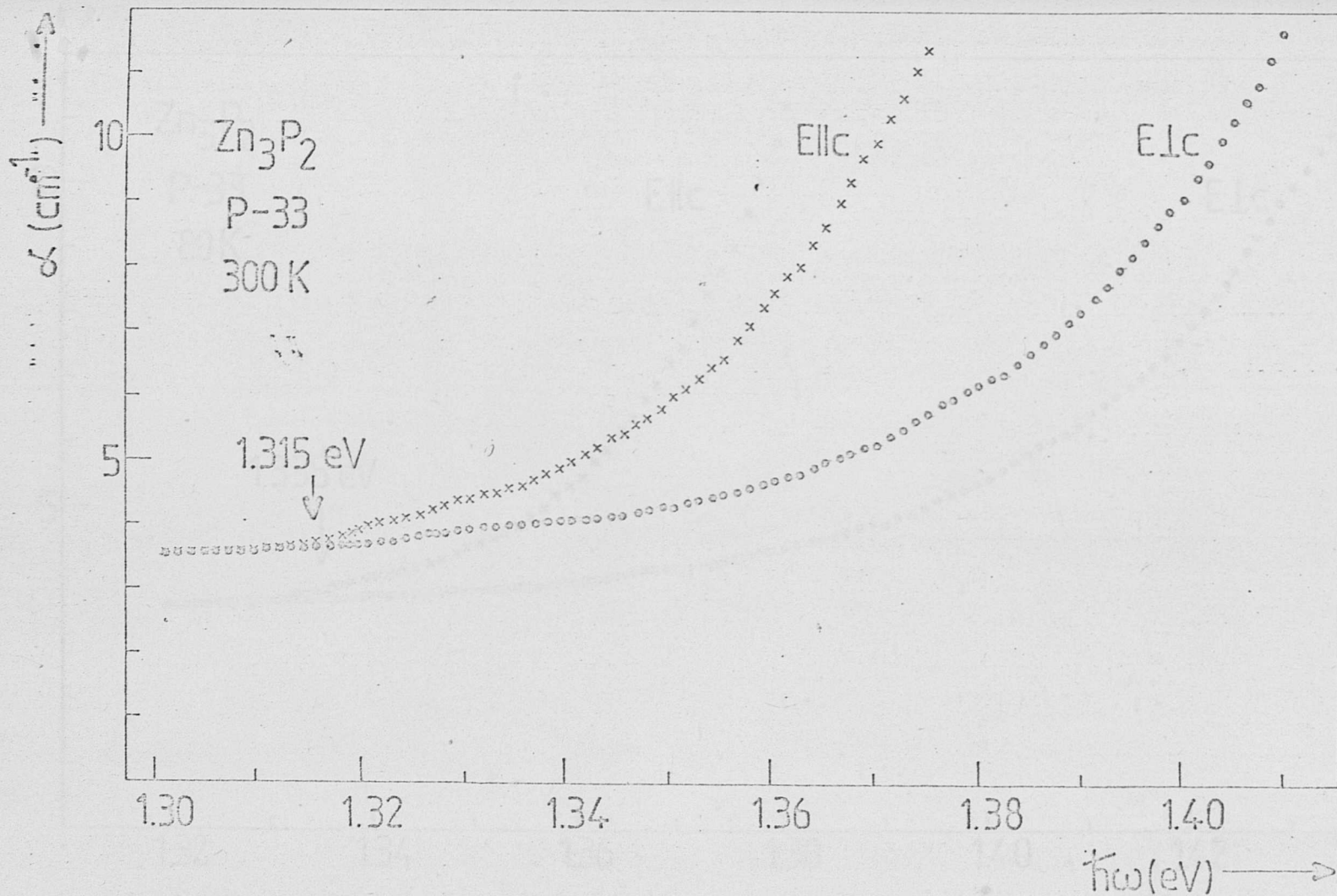
Zupełnie odmienne jest zachowanie się obu krawędzi w 80 K, pokazane na rys. 14. Maksymalna odległość pomiędzy nimi wynosi około 80 meV i występuje dla α o wartości 40 cm^{-1} . Dla energii 1,51 eV w obu polaryzacjach obserwuje się wyraźny próg. Jego obecność została wcześniej stwierdzona w badaniach w świetle niepolaryzowanym [40] i zinterpretowana jako proste przejście z poziomu akceptorowego do pasma przewodnictwa. Poniżej energii 1,335 eV obserwuje się zanik dichroizmu - wydaje się więc, że jest to początek przejść podstawowych dla $E \parallel C$ w 80 K. Wyraźne temperaturowe przemieszczanie się krawędzi dla $E \perp C$ przy znacznie słabszej zależności od temperatury krawędzi dla $E \parallel C$ przemawia za tym, że krawędzie te odpowiadają przejściom międzypasmowym zachodzącym w różnych punktach strefy Brillouina.

Niżejenergetyczna krawędź w temperaturze 80 K spełnia relację (patrz rys. 15):

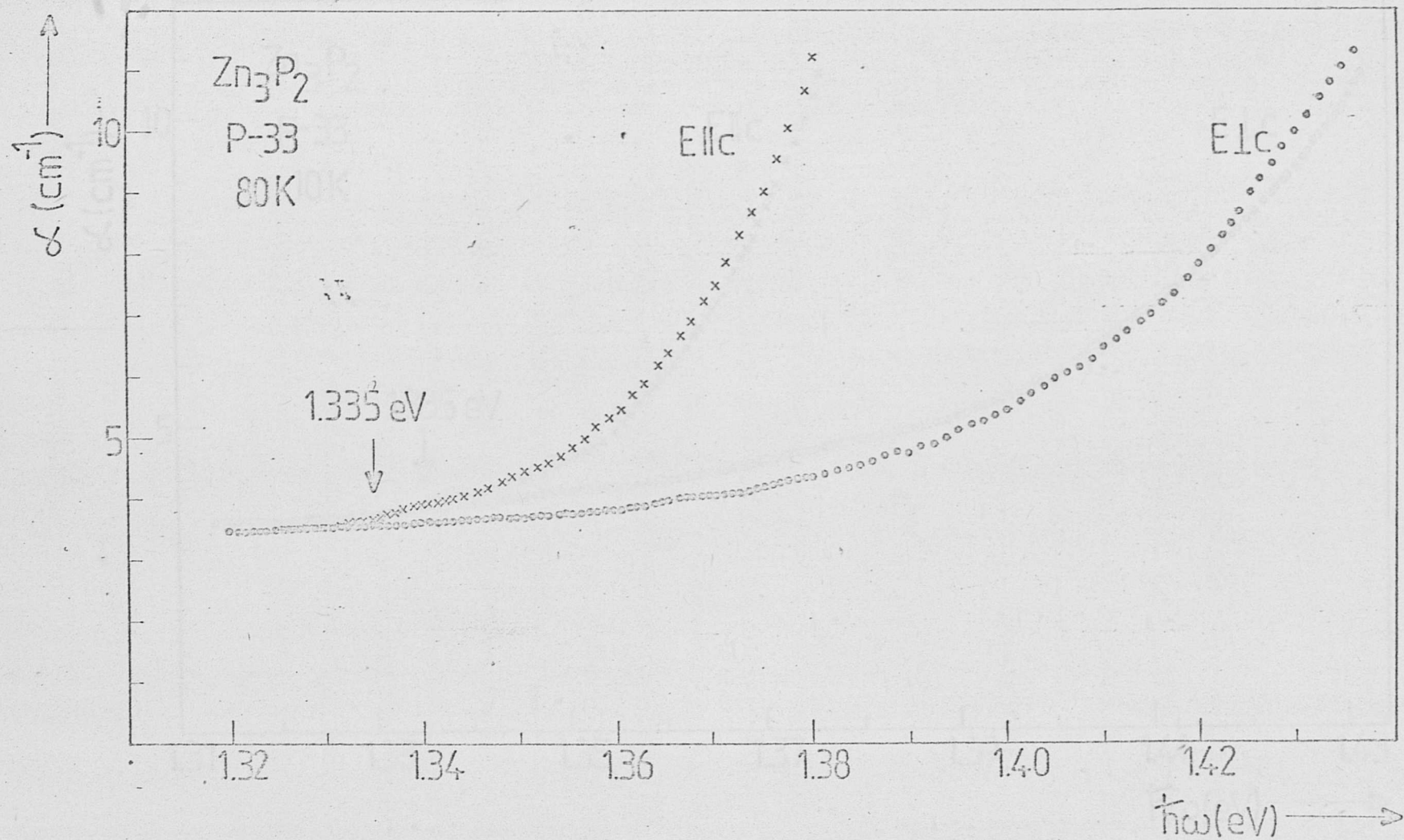
$$(\alpha \hbar \omega)^{\frac{1}{2}} \sim n(\omega - \omega_0) \quad (38)$$



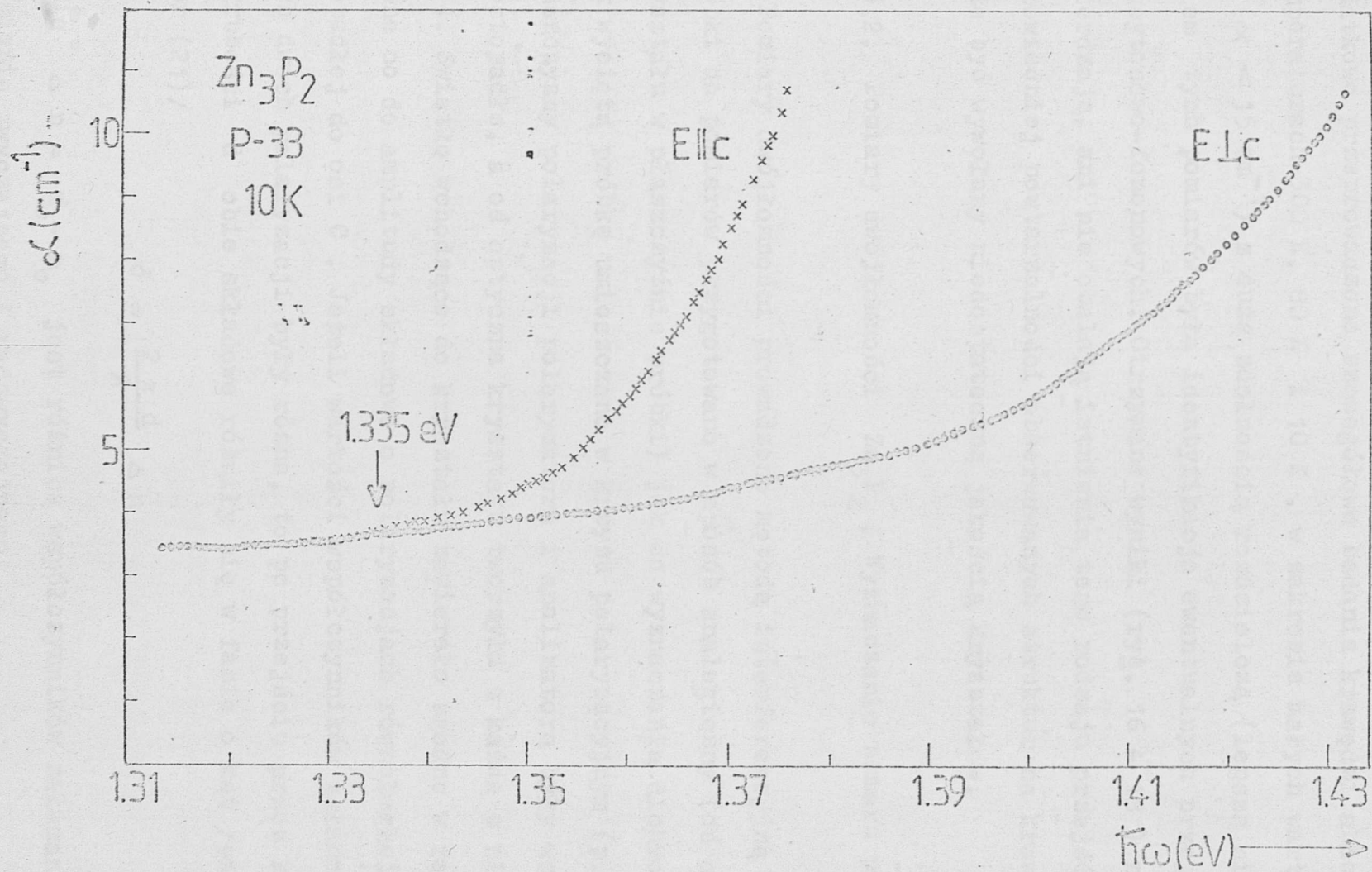
Rys.15. Zależność $(\alpha \cdot \hbar\omega)^{1/2}$ od energii fotonów dla obu krawędzi absorpcji Zn_3P_2 w temperaturze 80 K.



Rys.16. Dichroizm w Zn₃P₂ dla małych wartości współczynnika absorpcji w temperaturze 300 K. Początek rozszczepienia krawędzi absorpcji - 1,315 eV.



Rys.17. Dichroizm w Zn₃P₂ dla małych wartości współczynnika absorpcji w temperaturze 80 K. Początek rozszczepienia krawędzi absorpcji - 1,335 eV.



Rys.18. Dichroizm w Zn_3P_2 dla małych wartości współczynnika absorpcji w temperaturze 10 K. Początek rozszczepienia krawędzi absorpcji - 1,335 eV.

Relacja ta jest charakterystyczna dla skośnych przejść optycznych [1]. Wydaje się to potwierdzać rezultaty prac [40,43], w których stwierdzono skośny typ podstawowych przejść optycznych.

Dodatkowo przeprowadzono szczegółowe badania krawędzi absorpcji w temperaturach 300 K, 80 K i 10 K, w zakresie małych wartości α ($\alpha < 15 \text{ cm}^{-1}$) z dużą zdolnością rozdzielczą (lepszą niż 0,1 meV). Celem tych pomiarów była identyfikacja ewentualnych przejść ekscytonowo-fononowych. Otrzymane wyniki (rys. 16 ÷ 18) nie potwierdzają, ani nie obalają istnienia tego rodzaju przejść. Brak odpowiedniej powtarzalności obserwowanych struktur na krawędziach może być wywołany niedostateczną jakością kryształów.

3.3.2. Pomiary dwójłomności Zn_3P_2 . Wyznaczanie numeru prążka.

Pomiary dwójłomności prowadzono metodą interferencyjną [37]. Próbki do pomiarów przygotowano w sposób analogiczny (oś optyczna kryształu w płaszczyźnie próbki) jak do wyznaczania dichroizmu. Tak wyciętą próbkę umieszczano w krzyżu polaryzacyjnym (p. 2.2.4.). Płaszczyzny polaryzacji polaryzatora i analizatora były wzajemnie prostopadłe, a oś optyczna kryształu tworzyła z każdą z nich kąt $\pi/4$. Światło wchodzące do kryształu zawierało zgodne w fazie i równe co do amplitudy składowe o polaryzacjach równoległej i prostopadłej do osi C. Jeżeli wartości współczynników załamania dla tych dwóch polaryzacji były różne, to po przejściu przez kryształ o grubości d obie składowe różniły się w fazie o kąt /patrz wzór (21)/

$$\delta = \frac{2 \pi d}{\lambda} \Delta n \quad (39)$$

gdzie $\Delta n = n_e - n_o$ jest różnicą współczynników załamania dla promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego.

W zależności od wartości δ światło po wyjściu z kryształu miało polaryzację liniową, kołową lub eliptyczną. Zależność δ od λ była na tyle silna, że rejestrując natężenie światła przechodzącego przez analizator i padającego na detektor w funkcji długości fali (rys. 19) otrzymywano prążki interferencyjne (oscylacje sygnału), przy czym długość fali dla kolejnych minimów spełniała warunek

$$2l\pi = \delta = \frac{2\pi d}{\lambda} \Delta n \quad (40)$$

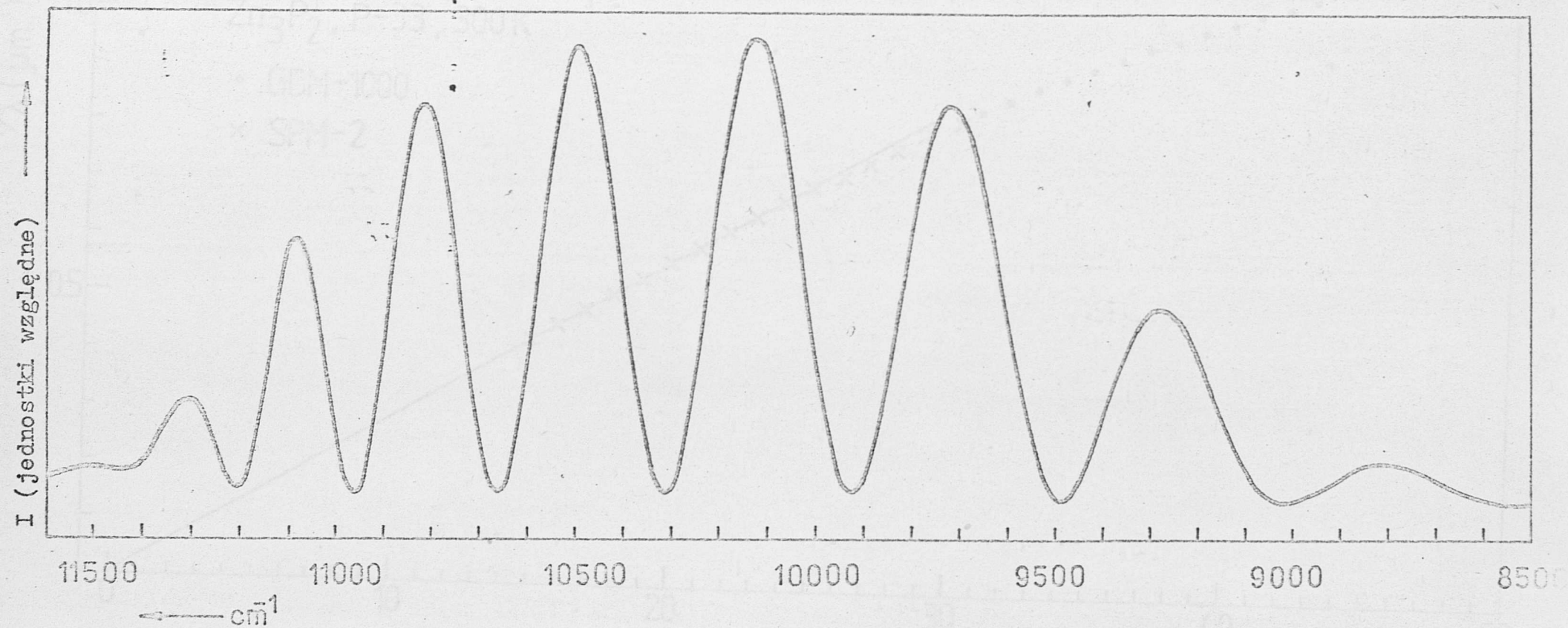
lub

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{1}{d\Delta n} l \quad (41)$$

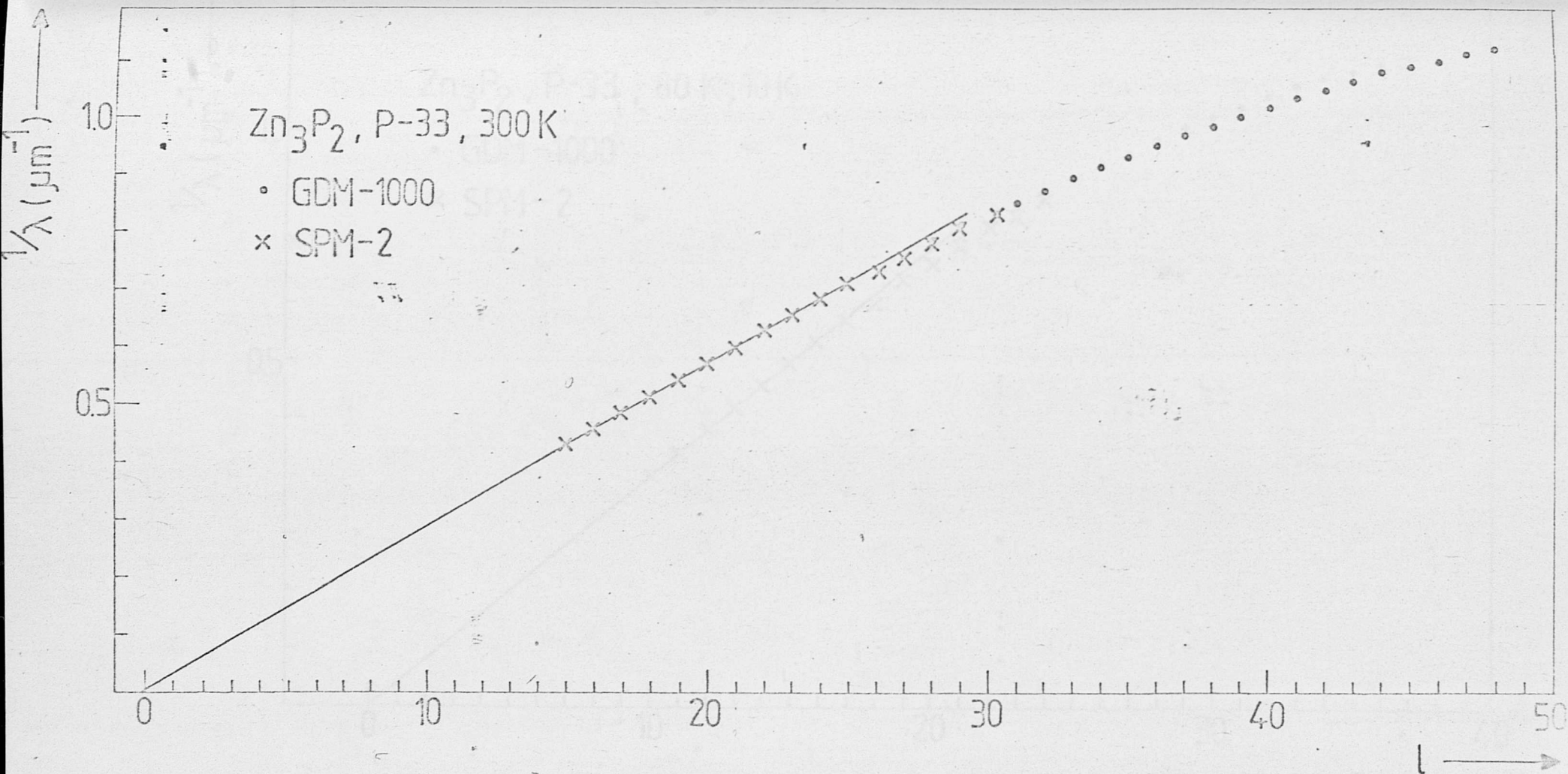
gdzie: l

jest liczbą całkowitą oznaczającą numer kolejnego prążka. l wyznaczano z dokładnością do stałej addytywnej. Ze wzoru (41) widać, że jeśli tylko Δn nie zależało od λ , to sporządzając wykres $1/\lambda$ w funkcji l otrzymywano prostą o nachyleniu $(d\Delta n)^{-1}$ i odciętej $l = 0$ (rys. 20 i 21). Warunek ten był z reguły spełniony dla dostatecznie długich fal. Można więc było z długofalowej części wykresu wyznaczyć początek liczenia l (z dokładnością ± 1) i ze wzoru (41) obliczyć Δn dla kolejnych minimów spektrogramu. Analogiczną procedurę można przeprowadzić dla maksimów spektrogramu (dokonano tego dla sprawdzenia poprawności określenia l).

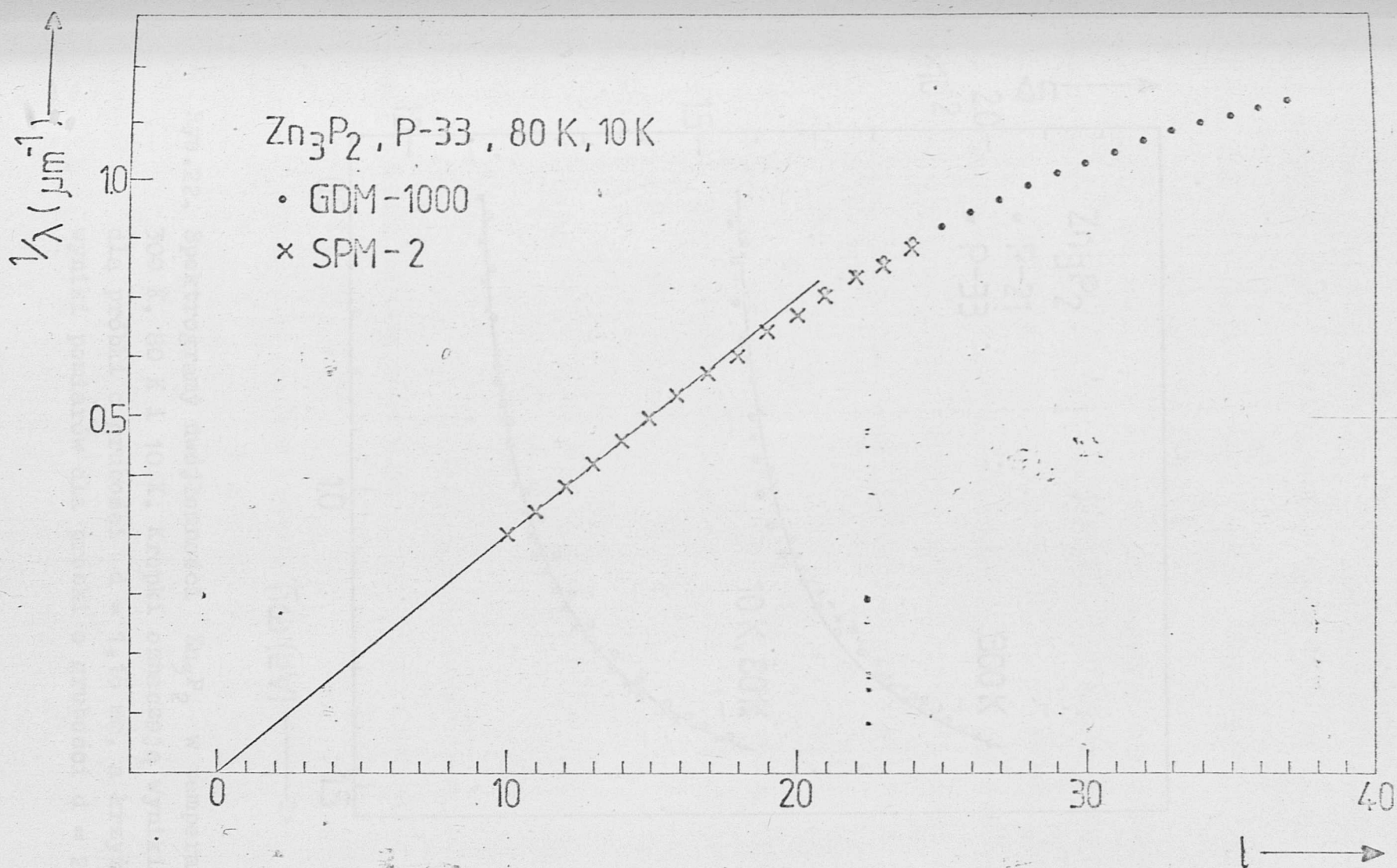
Pomiary dwójłomności wykonano na kilku dobrze zorientowanych próbkach w temperaturach 300 K, 80 K i 10 K. Analizę interferogramu przeprowadzono opierając się głównie o wyniki pomiarów na próbkach o grubości 1150 μm i 2220 μm . Spektrogramy dla zakresu długości fal od 0,85 \div 1,3 μm otrzymano w układzie pomiarowym z monochromatorem GDM-1000, natomiast w zakresie 1,2 \div 2,5 μm z monochromatorem SPM-2 [44].



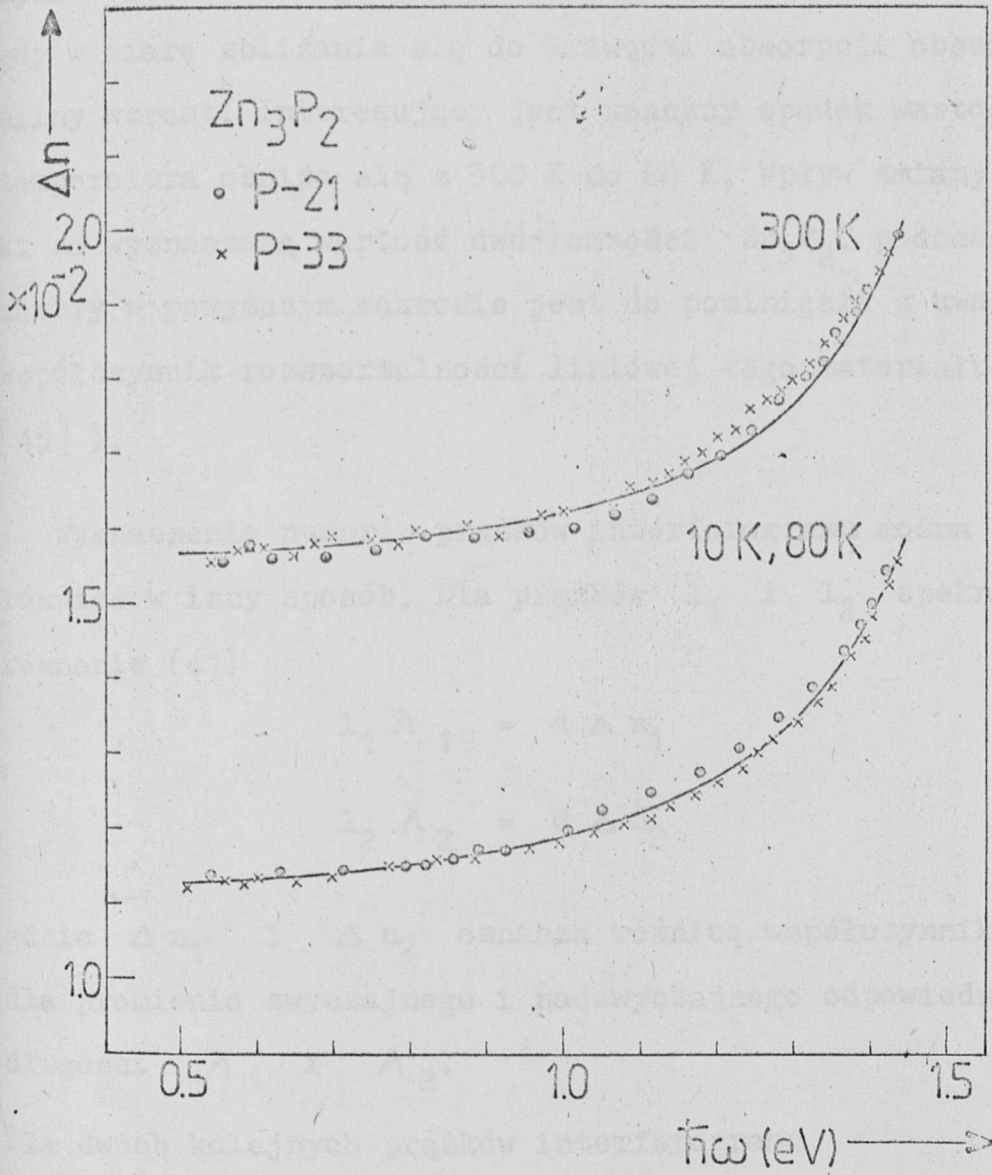
Rys.19. Interferogram dla próbki Zn_3P_2 o grubości $d = 1,15$ mm w temperaturze 300 K.



Rys.20. Wykres $1/\lambda$ w funkcji l dla próbki Zn_3P_2 o grubości $d = 2,22$ mm w temperaturze 300 K. Kropki oznaczają wyniki pomiarów otrzymane w układzie pomiarowym z monochromatorem GDM-1000, a krzyżyki - wyniki pomiarów otrzymane w układzie pomiarowym z monochromatorem SPM-2.



Rys.21. Wykres $1/\lambda$ w funkcji l dla próbki Zn_3P_2 o grubości $d = 2,22$ mm w temperaturze 80 K i 10 K. Kropki oznaczają wyniki pomiarów otrzymane w układzie pomiarowym z monochromatorem GDM-1000, a krzyżyki - wyniki pomiarów otrzymane w układzie pomiarowym z monochromatorem SPM-2.



Rys.22. Spektrogramy dwójkomności Zn_3P_2 w temperaturach 300 K, 80 K i 10 K. Kropki oznaczają wyniki pomiarów dla próbki o grubości $d = 1,15$ mm, a krzyżyki - wyniki pomiarów dla próbki o grubości $d = 2,22$ mm.

Spektralny przebieg dwójłomności otrzymany opisaną wyżej metodą przedstawia rys. 22. W trakcie pomiarów nie zaobserwowano mierzalnych różnic pomiędzy rezultatami badań w 80 i 10 K.

Oba pokazane przebiegi posiadają podobny charakter. Dla malejących wartości energii dwójłomność dąży do stałej wartości, podczas gdy w miarę zbliżania się do krawędzi absorpcji obserwuje się jej silny wzrost. Interesujący jest znaczny spadek wartości Δn gdy temperatura obniża się z 300 K do 80 K. Wpływ zmiany grubości próbki na wyznaczaną wartość dwójłomności Zn_3P_2 podczas zmiany temperatury w powyższym zakresie jest do pominięcia z uwagi na mały współczynnik rozszerzalności liniowej tego materiału ($8,4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [45]).

Wyznaczenie numerów prążków interferogramu można przeprowadzić również w inny sposób. Dla prążków l_1 i l_2 spełnione jest równanie (41)

$$l_1 \lambda_1 = d \Delta n_1 \quad (41a)$$

$$l_2 \lambda_2 = d \Delta n_2 \quad (41b)$$

gdzie Δn_1 i Δn_2 oznacza różnicę współczynników załamania dla promienia zwyczajnego i nadzwyczajnego odpowiednio dla fali o długości λ_1 i λ_2 .

Dla dwóch kolejnych prążków interferogramu

$$l_2 = l_1 + 1 \quad (42)$$

Korzystając z powyższej zależności, oraz ze wzorów (41a) i (41b) można wyznaczyć

$$l_1 = \frac{1}{\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \cdot \frac{\Delta n_2}{\Delta n_1} - 1} \quad (43a)$$

oraz

$$l_2 = \frac{1}{\frac{\lambda_2}{\lambda_3} \cdot \frac{\Delta n_3}{\Delta n_2} - 1} \quad (43b)$$

Zakładając stałą dyspersję dwójłomności ośrodka można przyjąć, dla dużych wartości l , że

$$\Delta n_2 - \Delta n_1 \approx \Delta n_3 - \Delta n_2 \quad (44)$$

Korzystając z warunku (44) oraz z równań (41a) i (41b) można wykazać, że wzory (43a) i (43b) przyjmą następującą postać

$$l_1 = \frac{\lambda_2 - a}{\lambda_1 - \lambda_2} \quad (45a)$$

$$l_2 = \frac{\lambda_3 - a}{\lambda_2 - \lambda_3} \quad (45b)$$

gdzie

$$a = \frac{2\lambda_1\lambda_3 - \lambda_1\lambda_2 - \lambda_2\lambda_3}{\lambda_1 - 2\lambda_2 + \lambda_3} \quad (46)$$

oznacza zmianę różnicy dróg optycznych pomiędzy promieniem zwyczajnym i nadzwyczajnym dla długości fal odpowiadających dwóm sąsiednim prążkom interferogramu. Korzystając ze wzoru (46) oraz ze wzorów (45a) i (45b) można określić numerację prążków.

Metoda opisana powyżej ma pewne zalety w stosunku do metody cytowanej na początku tego podrozdziału. Nie wymaga ona bowiem spełnienia warunku zerowej dyspersji dwójłomności, a więc nie

trzeba przeprowadzać pomiarów w podczerwieni, które mogą okazać się niekiedy kłopotliwe, zwłaszcza w przypadku półprzewodników z wąską przerwą.

Natomiast wadą tej metody jest mniejsza dokładność określania numeru prążka interferogramu (np. dla 1 rzędu 30, numery kolejnych prążków można było określić z dokładnością do ± 5) w porównaniu do wartości l uzyskanych metodą poprzednią). Wynika to z tego, że zarówno licznik jak i mianownik we wzorze (46) są małe i nawet niewielkie błędy związane z odczytem długości fal odpowiadających maksimum, czy minimum interferogramu pociągają za sobą duże zmiany wielkości a . Natomiast wydatną poprawę dokładności odczytu długości fal w tych punktach, a co za tym idzie - poprawę dokładności określenia wartości l tą metodą, można uzyskać wykorzystując modulację długości fali (p.3.4.3.).

3.3.3. Określenie znaku optycznego kryształu Zn_3P_2

W pomiarach tych korzystano z kryształu kwarcu o znanym kierunku osi optycznej i znanym znaku optycznym [37]. Oba kryształy zestawiono w ten sposób aby ich osie główne przebiegały równoległe względem siebie. Tak przygotowany zestaw kryształów umieszczono w układzie jak do pomiaru dwójłomności. Pomiar dwójłomności wykazały, że prążki interferencyjne w zależności od orientacji osi optycznych obu kryształów ulegają zagęszczeniu bądź rozsunięciu w stosunku do prążków samego kwarcu lub próbki. Z kierunku przesunięcia prążków można wnioskować o znaku optycznym badanego kryształu. Jeśli przy równoległym ustawieniu osi optycznych obu kryształów prążki ulegają zagęszczeniu to kryształy mają znaki zgodne, jeśli ulegają rozsunięciu - znaki są przeciwne. Z pomiarów przeprowadzonych dla kryształu Zn_3P_2 wynika, że jego znak optyczny jest taki sam jak znak optyczny kryształu kwarcu tzn. jest dodatni.

3.3.4. Badanie fotoefektu na kontakcie Au-Zn₃P₂

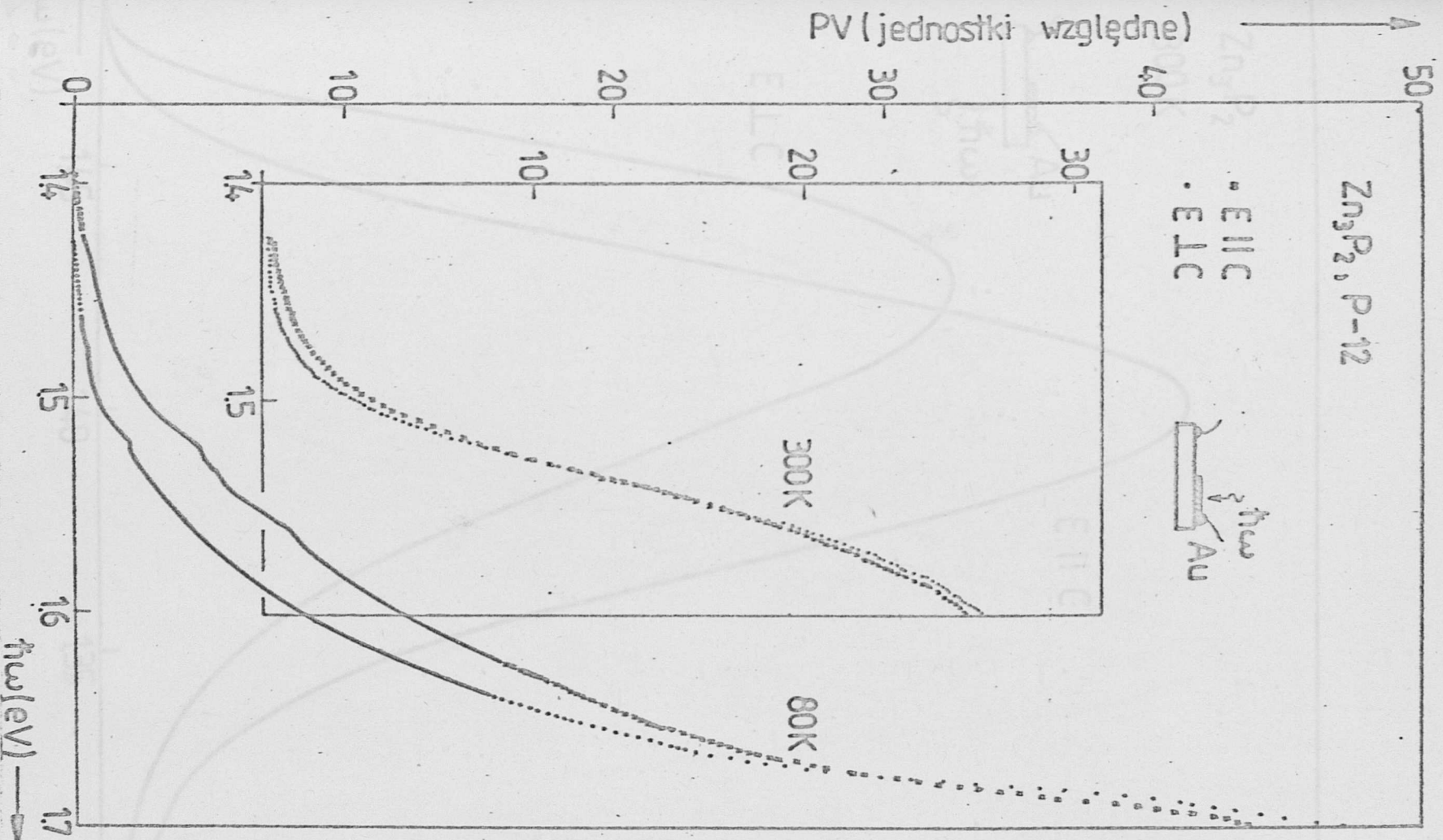
Anizotropia kryształów Zn₃P₂ przejawia się również w jego fotoelektrycznych własnościach. Pomiarów spektralnych zależności efektu fotowoltaicznego na kontaktach Au-Zn₃P₂ przeprowadzono metodą opisaną w pracy [46]. Na rysunkach 23 + 25 przedstawiono rezultaty tych pomiarów dla polaryzacji światła E||C i E⊥C. W temperaturach 300 K i 80 K obserwuje się występowanie wyraźnego fotodichroizmu zwiększającego się wraz z obniżaniem temperatury. W konfiguracji pomiarowej przedstawionej na rys. 23 obserwowane krawędzie pozostają w dobrej zgodności z odpowiadającymi im krawędziami absorpcji (rys. 13 i 14). W temperaturze 80 K zarejestrowano również obecność progu dla energii 1,51 eV przy obu polaryzacjach światła (E||C i E⊥C).

W konfiguracji pomiarowej przedstawionej na rys. 24 i 25 obserwuje się wyraźne rozszczepienie lokalnego maksimum fotoefektu występującego we wcześniejszych pomiarach [46].

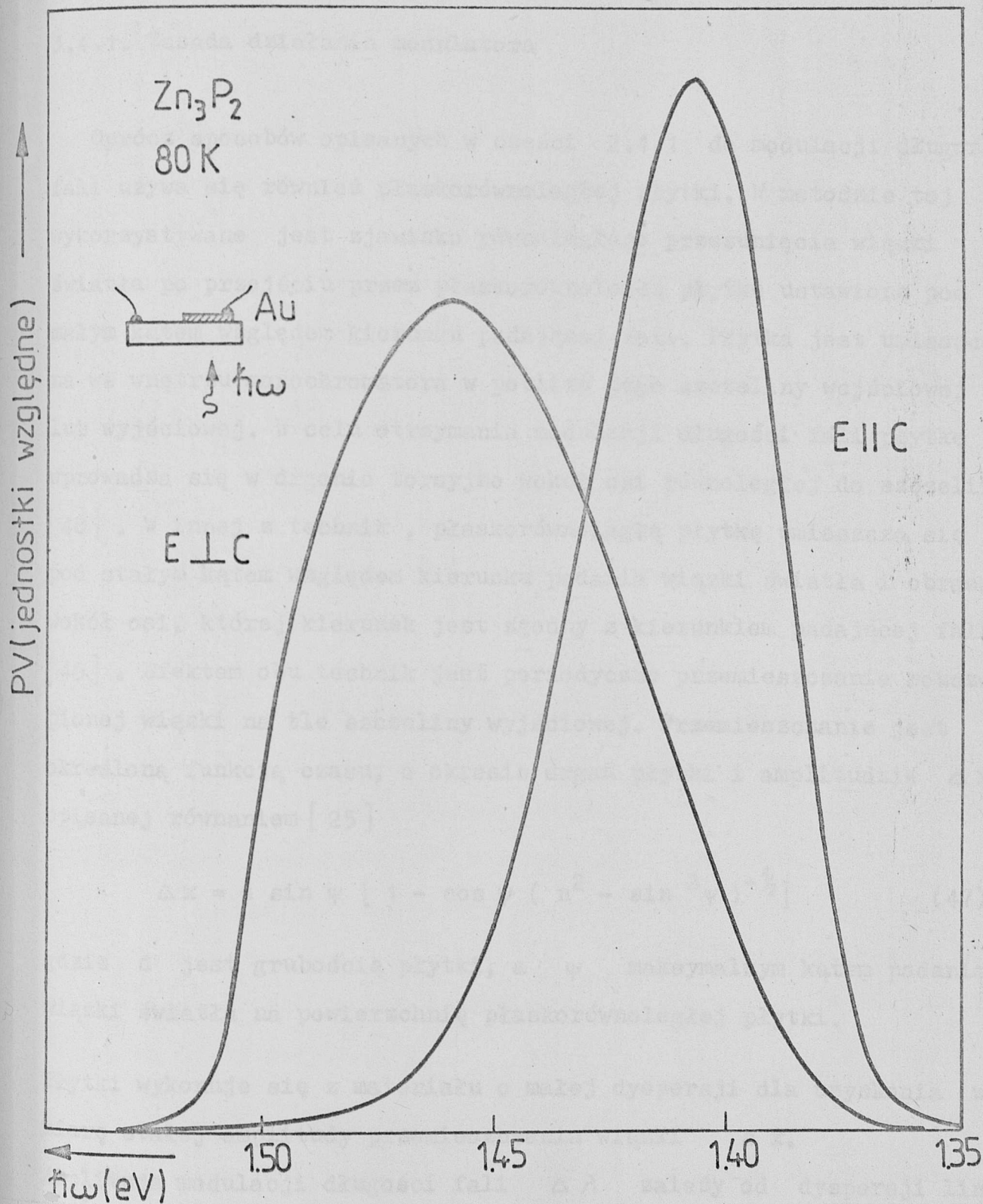
Dokładna analiza zarówno optycznych jak i fotoelektrycznych badań nie jest aktualnie możliwa. Wynika to z braku znajomości anizotropowej struktury pasmowej Zn₃P₂ oraz niekompletnych jeszcze danych eksperymentalnych.

W układzie opisanym powyżej przeprowadzono także szereg innych pomiarów, w tym w świetle niespolaryzowanym [47]. Jednak z punktu widzenia samej techniki pomiarowej nie są one zbyt interesujące i w związku z tym nie były tu prezentowane.

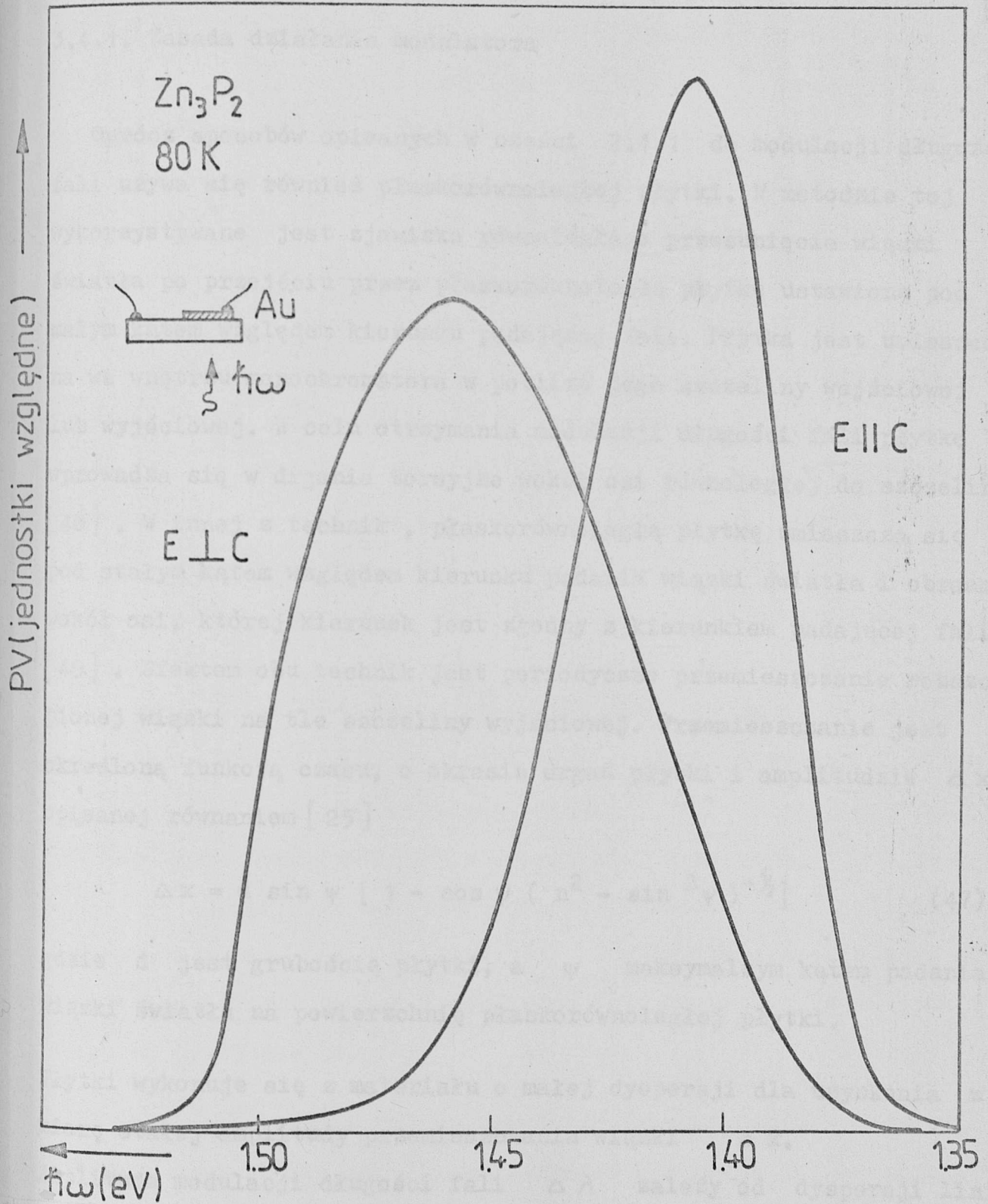
Na zakończenie dodać należy, że program badań prowadzonych na przedstawionym stanowisku jest aktualnie nieco ograniczony z powodu braku fotopowielaczy M12 FC 51 oraz filtra BG 24.



Rys. 23. Fotodiody w Zn₃P₂ w temperaturze 300 K i 80 K, przy oświetleniu detektora od strony kontaktu ze złotem.



Rys.25. Fotodichroizm w Zn_3P_2 w temperaturze 80 K, przy oświetleniu detektora poprzez warstwę półprzewodnika o grubości $d = 0,62$ mm.



Rys.25. Fotodichroizm w Zn_3P_2 w temperaturze 80 K , przy oświetleniu detektora poprzez warstwę półprzewodnika o grubości $d = 0,62\text{ mm}$.

3.4. Wykorzystanie techniki modulacji długości fali świetlnej do badania optycznych własności półprzewodników

3.4.1. Zasada działania modulatora

Oprócz sposobów opisanych w części 2.4.1 do modulacji długości fali używa się również płaskorównoległej płytki. W metodzie tej wykorzystywane jest zjawisko równoległego przesunięcia wiązki światła po przejściu przez płaskorównoległą płytkę ustawioną pod małym kątem względem kierunku padającej fali. Płytkę jest umieszczona we wnętrzu monochromatora w pobliżu jego szczeliny wejściowej lub wyjściowej. W celu otrzymania modulacji długości fali płytkę wprowadza się w drgania torsyjne wokół osi równoległej do szczeliny [48]. W innej z technik, płaskorównoległą płytkę umieszcza się pod stałym kątem względem kierunku padania wiązki światła i obraca wokół osi, której kierunek jest zgodny z kierunkiem padającej fali [49]. Efektem obu technik jest okresowe przemieszczanie rozszczepionej wiązki na tle szczeliny wyjściowej. Przemieszczanie jest określoną funkcją czasu, o okresie drgań płytki i amplitudzie Δx opisanej równaniem [25]

$$\Delta x = d \sin \psi \left[1 - \cos \psi \left(n^2 - \sin^2 \psi \right)^{-1/2} \right] \quad (47)$$

gdzie d jest grubością płytki, a ψ maksymalnym kątem padania wiązki światła na powierzchnię płaskorównoległej płytki.

Płytkę wykonuje się z materiału o małej dyspersji dla uzyskania w miarę stałej amplitudy przemieszczania wiązki Δx .

Amplituda modulacji długości fali $\Delta \lambda$ zależy od dyspersji liniowej $dx/d\lambda$ - wielkości charakterystycznej dla danego monochromatora [50]

$$\Delta \lambda = \Delta x \frac{d\lambda}{dx} \quad (48)$$

Ustawienie płaskorównoległej płytki na drodze wiązki światła w układzie monochromatora powoduje rozogniskowanie obrazu szczeliny wejściowej w płaszczyźnie szczeliny wyjściowej. Prowadzi to do osłabienia energii wiązki wychodzącej z monochromatora oraz pogorszenia zdolności rozdzielczej przyrządu.

Na przykład ustawienie płaskorównoległej płytki o grubości $d = 5$ mm wykonanej z materiału o współczynniku załamania $n = 1,5$ na drodze wiązki światła o aperturze 1:8 powoduje rozmycie obrazu szczeliny wejściowej o wartość 0,22 mm. Zdolność rozdzielcza takiego układu jest taka sama jak monochromatora bez płytki, w którym szczelinę wyjściową powiększono o wartość rozmycia. Po wprowadzeniu płytki w drgania zdolność rozdzielcza przyrządu obniży się jeszcze o dodatkową wartość równą podwojonej amplitudzie modulacji długości fali. Suma tych czynników decyduje o zdolności rozdzielczej przyrządu, a więc o wielkości błędu z jakim można określić położenie punktów charakterystycznych w spektrogramach. Rozogniskowanie wiązki, które w znacznym stopniu obniża zdolność rozdzielczą przyrządu można ograniczyć stosując małe amplitudy modulacji długości fali, płytki o małej grubości oraz monochromatory o niewielkiej aperturze.

Najlepiej jednak jest zwiększyć odległość szczeliny od kolimatora (o wartość równą $\Delta z = d(1 - 1/n)$). Wówczas pogorszenie czystości spektralnej wiązki będzie spowodowane jedynie aberracją sferyczną wnoszoną przez płytkę.

W modulatorach opartych na powyższej zasadzie oprócz modulacji długości fali świetlnej zachodzi również modulacja jej amplitudy wywołana zmianą wartości współczynnika odbicia w zależności od kąta padania wiązki. Tę niepożądaną modulację można jednak wyeliminować

w elektronicznym układzie pomiarowym (ponieważ jej częstość jest dwukrotnie większa od częstości modulacji długości fali), lub też poprzez zastosowanie odpowiedniej obróbki mierzonych spektrogramów (p. 3.4.3.).

Spektrogram sygnału detektora nie odzwierciedla spektrogramu mierzonej stałej optycznej. Na jego kształt ma wpływ między innymi: energetyczny rozkład widmowy źródła światła, spektralna transmisja układu optycznego, czułość widmowa detektora promieniowania. Czynniki te stwarzają szereg problemów przy rejestracji z wykorzystaniem modulacji długości fali, niezafałszowanego, zróżniczkowanego spektrogramu badanej stałej optycznej. Wpływ tych czynników można wyeliminować wykorzystując układy dwupromieniowe [25] mierzące pochodną wielkości proporcjonalnej do I/I_0 (I_0 - intensywność wiązki odniesienia). Oba tory układu dwupromieniowego muszą mieć jednakową transmisję. W przeciwnym razie może to być przyczyną istotnego zniekształcenia spektrogramu.

W przypadku gdy widmo sygnału odniesienia jest bardzo nieregularne (z dużą gęstością linii emisyjnych i absorpcyjnych) nie należy stosować modulacji długości fali; chyba że wykorzysta się specjalne układy kompensacyjne [51], które zmieniając odpowiednio strumień wiązki światła wygładzają widmo sygnału odniesienia.

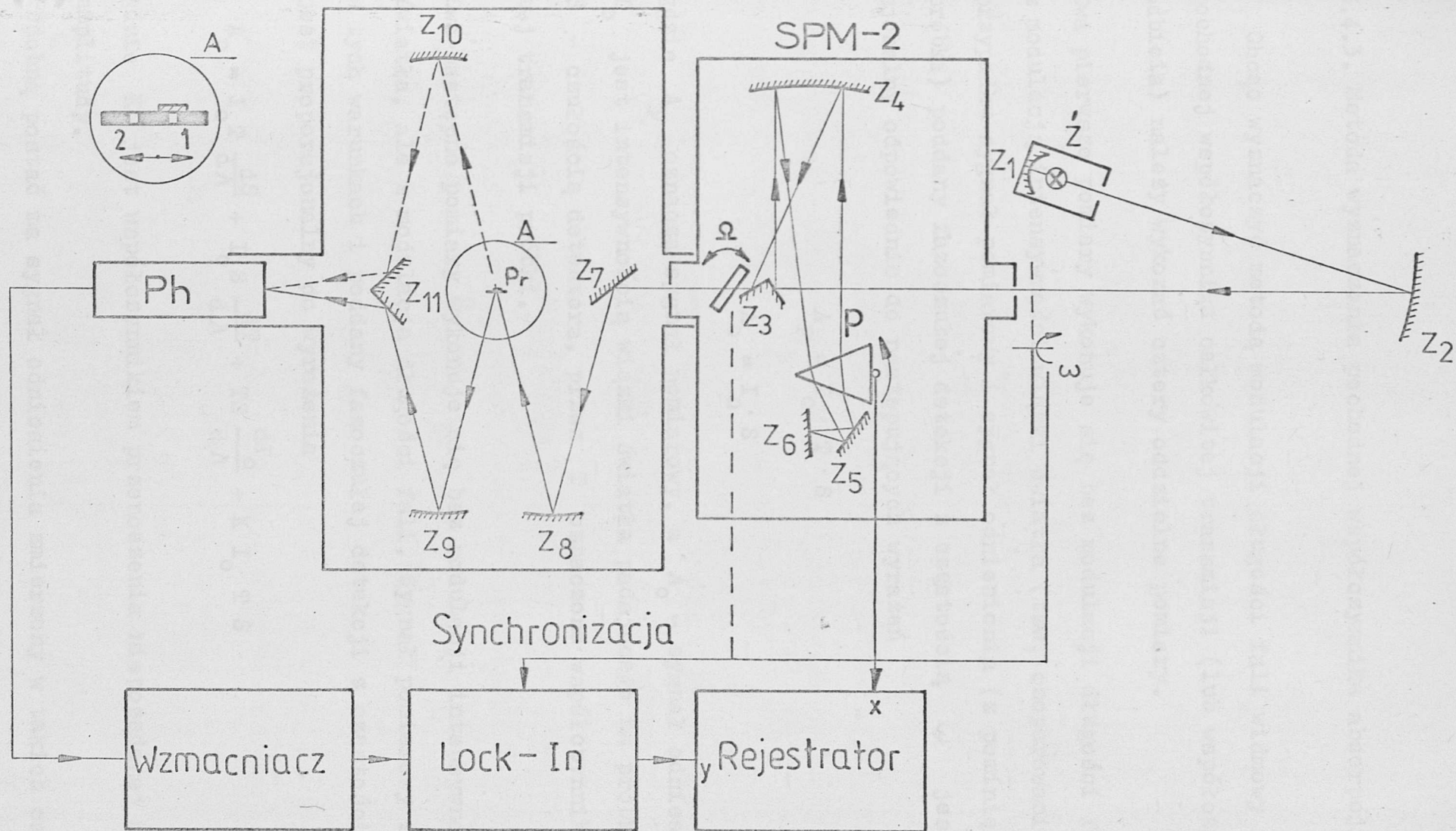
Jeżeli pomiary przeprowadza się w zakresie, w którym widmo sygnału odniesienia jest liniowe i o niewielkim nachyleniu, to można zrezygnować z układów dwupromieniowych, ponieważ $dI_0/d\lambda \approx 0$ więc wartość sygnału mierzonego jest wtedy wprost proporcjonalna do pochodnej mierzonej stałej optycznej względem długości fali.

3.4.2. Opis stanowiska pomiarowego

Na rysunku 26 przedstawiono schemat układu pomiarowego z monochromatorem SPM-2, w którym zamontowano przed szczeliną wyjściową modulator długości fali o częstotliwości $\Omega = 24$ Hz, zaprojektowany i wykonany w oparciu o uwagi zawarte w poprzedniej części. Szczegóły techniczne budowy modulatora oraz układu pomiarowego przedstawione są w raportach technicznych instytutu [52,53]. W skład układu poza monochromatorem wchodzi następujące podzespoły: oświetlacz halogenowy, deuterowy lub globar (w zależności od spektralnego zakresu pomiarowego), czoper przerywający strumień światła z częstotliwością $\omega = 68$ Hz, komora pomiarowa do wyznaczania współczynników odbicia i całkowitej transmisji półprzewodników [54], nanowoltomierz homodynowy oraz rejestrator.

Próbka mocowana jest w specjalnym uchwycie, który jest przesuwany prostopadle do kierunku wiązki padającej na próbkę i może zajmować dwie pozycje (rys. 26 szczegół A) : w pierwszej wiązka pada na powierzchnię badanej próbki i po odbiciu od niej pada na zwierciadło Z_9 (pomiar odbicia) lub po przejściu przez próbkę pada na zwierciadło Z_{10} (pomiar transmisji), w drugiej wiązka przechodzi przez otwór o powierzchni równej oświetlonej powierzchni próbki i pada na zwierciadło Z_{10} (pomiar intensywności wiązki padającej na próbkę - sygnału odniesienia).

Ten sam modulator długości fali, który zastosowano w stanowisku z monochromatorem SPM-2, zamontowano po niewielkiej adaptacji do stanowiska z monochromatorem GDM-1000 (rys.9). Wstawiono go na miejsce czopera M. Na stanowisku tym można wykonywać spektrogramy ze znacznie większą zdolnością rozdzielczą.



Rys.26. Rozmieszczenie elementów optycznych w stanowisku do pomiaru pochodnych stałych optycznych z wykorzystaniem modulacji długości fali. $Z_1, Z_2, Z_4, Z_8 \div Z_{10}$ - zwierciadła sferyczne, $Z_3, Z_5 \div Z_7, Z_{11}$ - zwierciadła płaskie, Z - źródło światła, ω - modulator intensywności wiązki światła (czoper), Ω - modulator długości fali, Ph - fotopowielacz lub detektor z $Cd_{1-x}Hg_xTe$, Pr - badana próbka.

3.4.3. Metoda wyznaczania pochodnej współczynnika absorpcji

Chcąc wyznaczyć metodą modulacji długości fali widmowy rozkład pochodnej współczynnika całkowitej transmisji (lub współczynnika odbicia) należy wykonać cztery oddzielne pomiary.

Dwa pierwsze pomiary wykonuje się bez modulacji długości fali, ale z modulacją intensywności wiązki światła (tzw. czoperowanie). W tym przypadku sygnał pomiarowy i sygnał odniesienia (z pominięciem próbki) poddany fazoczułej detekcji z częstością ω jest proporcjonalny odpowiednio do następujących wyrażeń

$$A_p = I_0 \cdot T \cdot S \quad (49)$$

$$A_0 = I_0 \cdot S \quad (50)$$

gdzie A_p oznacza sygnał pomiarowy, a A_0 - sygnał odniesienia, I_0 jest intensywnością wiązki światła padającego na próbkę, zaś S - czułością detektora, przez T oznaczono współczynnik całkowitej transmisji próbki.

Dwa następne pomiary wykonuje się bez modulacji intensywności wiązki światła, ale z modulacją długości fali. Sygnał pomiarowy zmierzony w tych warunkach i poddany fazoczułej detekcji z częstością Ω jest proporcjonalny do wyrażenia

$$A'_p = I_0 T \frac{dS}{d\lambda} + I_0 S \frac{dT}{d\lambda} + TS \frac{dI_0}{d\lambda} + K I_0 T S \quad (51)$$

gdzie K jest współczynnikiem przenoszenia niepożądanego modulacji amplitudy.

Podobną postać ma sygnał odniesienia zmierzony w takich samych warunkach

$$A'_0 = I_0 \frac{dS}{d\lambda} + S \frac{dI_0}{d\lambda} + K I_0 S \quad (52)$$

Odejmując iloraz sygnałów A'_0/A_0 od ilorazu A'_p/A_p otrzymuje się następujący wynik

$$\frac{d T(\lambda)}{T(\lambda) d\lambda} = \frac{d [\ln T(\lambda)]}{d\lambda} \quad (53)$$

Analogiczny wynik można uzyskać badając spektrogram współczynnika odbicia od próbki (w równaniu(53) zamiast T wystąpi R). Powyższa procedura pomiarów umożliwi wyeliminowanie niepożądanego modulacji amplitudy, a wyrażenie (53) jakie otrzymuje się w jej wyniku, bardzo dobrze odzwierciedla charakter przebiegów spektrogramów pochodnych stałych optycznych względem długości fali.

Analizując spektrogram tego wyrażenia można dokładniej zlokalizować położenia punktów charakterystycznych w spektrogramach stałych optycznych.

Rejestracja czterech rozdzielonych czasowo sygnałów może być przyczyną wielu przypadkowych błędów w wyznaczonym według powyższej procedury spektrogramie. Automatyzacja stanowiska polegająca na zastosowaniu elektronicznej obróbki mierzonych równocześnie sygnałów pozwoli na uniknięcie tych trudności (p. 3.5.1).

Związek pomiędzy wielkościami mierzonymi T i R a szukaną wartością α podaje wzór (13). Różniczka zupełna tego równania względem długości fali ma następującą postać

$$\frac{dT}{d\lambda} = \frac{2(1-R)\exp(-\alpha d) [1+R(1-2R)\exp(-2\alpha d)]}{[1-R^2 \exp(-2\alpha d)]^2} \cdot \frac{\partial R}{\partial \lambda} +$$

$$- \frac{d(1-R)^2 \exp(-\alpha d) [1+R^2 \exp(-2\alpha d)]}{[1-R^2 \exp(-2\alpha d)]^2} \cdot \frac{\partial \alpha}{\partial \lambda} \quad (54)$$

Pierwszy składnik w tym równaniu można zaniedbać o ile $\frac{\partial R}{\partial \lambda} \approx 0$. Warunek ten jest często możliwy do spełnienia, a zwłaszcza dla energii fotonów mniejszej od energii przejść międzypasmowych (większej jednak od energii rezonansu plazmowego), ponieważ R (w porównaniu z α) jest na ogół w tym obszarze wolnozmienną funkcją długości fali λ . Po spełnieniu powyższego warunku wykonując pomiary pochodnej współczynnika całkowitej transmisji (53) można przyjąć, że :

$$\frac{dT}{Td\lambda} = -d \frac{1 + R^2 \exp(-2\alpha d)}{1 - R^2 \exp(-2\alpha d)} \cdot \frac{d\alpha}{d\lambda} \quad (55)$$

Dla dużych iloczynów $\alpha \cdot d$ można pominąć drugi czynnik w równaniu (55) i wówczas

$$\frac{d\alpha}{d\lambda} = -\frac{1}{d} \frac{dT}{Td\lambda} \quad (56)$$

Poprzez odpowiedni dobór grubości próbki d można spełnić powyższy warunek (np. gdy $R = 30\%$ i iloczyn $\alpha \cdot d \geq 1,4$ to błąd jest mniejszy niż 1%) czyli

$$\frac{d\alpha(\lambda)}{d\lambda} \sim -\frac{dT(\lambda)}{T(\lambda)d\lambda} \quad (57)$$

Jak zatem widać z wyrażenia (57) wyznaczony poprzednio spektrogram (53), przy spełnieniu powyższych warunków, odpowiada spektrogramowi pochodnej współczynnika absorpcji.

3.4.4. Przykładowe wyniki pomiarów

Pomiary wykorzystujące modulację długości fali stanowią zazwyczaj uzupełnienie tradycyjnych metod statycznych. W niniejszej pracy pomiary modulacyjne przeprowadzone były w dwóch etapach. Celem pierwszego etapu było sprawdzenie poprawności działania układu pomiarowego.

Jako materiału do badań testowych stanowiska z monochromatorem SPM-2 (rys.26) użyto tellurku kadmu - półprzewodnika o dobrze poznanej strukturze elektronowej. W drugim etapie badano stosunkowo słabo poznany półprzewodnik - arsenek cynku [44] .

Testowanie stanowiska z monochromatorem GDM-1000 wykonano dla krzemu. Następnym półprzewodnikiem badanym na tym stanowisku był fosforek cynku [55] . Pomiary tego związku były wykonane dla światła spolaryzowanego liniowo, w sposób podobny jak pomiary statyczne (p.3.3.).

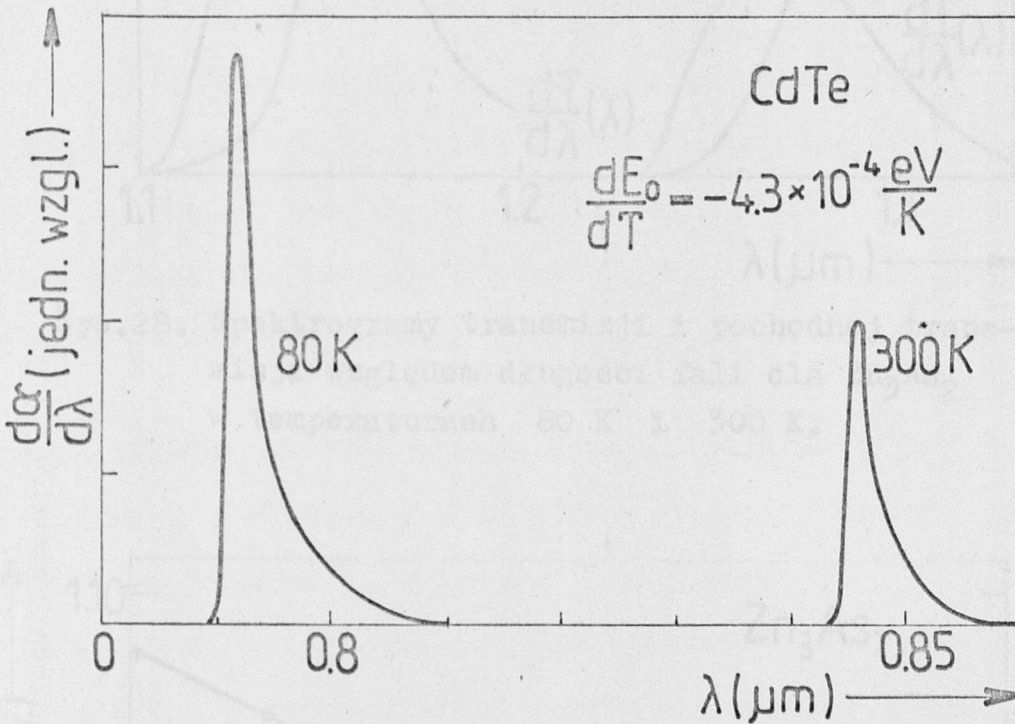
Próbki do pomiarów przygotowano standartową techniką, podobnie jak dla Zn_3P_2 [40] .

Rysunek 27 przedstawia otrzymane wyżej opisaną techniką, spektrogramy pochodnej absorpcji względem długości fali dla CdTe , otrzymane podczas testowania układu z monochromatorem SPM-2.

Maksimum pochodnej transmisji odpowiada maksymalnemu nachyleniu krzywej transmisji. Energię odpowiadającą temu maksimum można powiązać z wartością przerwy energetycznej [8] . Z analizy spektrogramu pochodnej transmisji określono wartość tej energii. Wynosiła ona $1,468 \pm 0,004$ eV w temperaturze 300 K oraz $1,562 \pm 0,004$ eV w temperaturze 80 K.

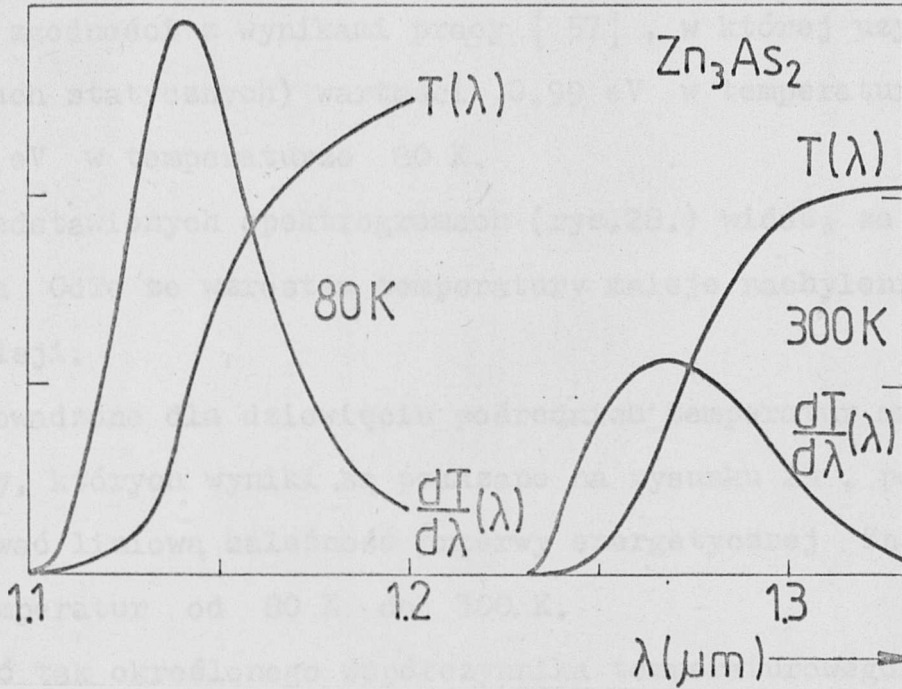
Z porównania maksymalnych wartości stosunku $dT/Td\lambda$ widać, że

w wyższej temperaturze nachylenie krawędzi transmisji jest większe. Otrzymane wyniki są w dobrej zgodności z wartościami podanymi w pracy [56] : 1,45 eV dla 295 K i 1,55 eV dla 77 K.

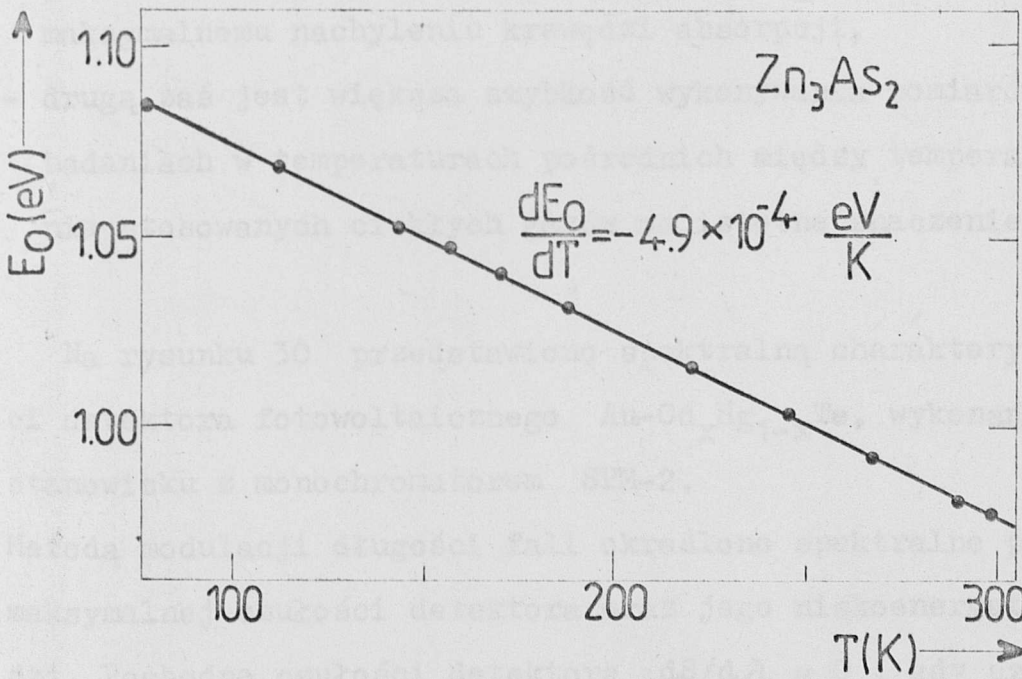


Rys.27. Spektrogramy pochodnej absorpcji względem długości fali dla CdTe w temperaturach 80 K i 300 K.

Posługując się metodą modulacji długości fali wyznaczono zależność przerwy energetycznej Zn_3As_2 od temperatury w przedziale 80 ÷ 300 K. Rys. 28 przedstawia przykładowe spektrogramy transmisji i pochodnej transmisji względem długości fali λ w temperaturach 80 K i 300 K. Określona z tych pomiarów energia odpowiadająca przerwie energetycznej Zn_3As_2 wynosi odpowiednio



Rys.28. Spektrogramy transmisji i pochodnej transmisji względem długości fali dla Zn_3As_2 w temperaturach 80 K i 300 K.



Rys.29. Wykres energii charakterystycznej (odpowiadającej maksimum pochodnej absorpcji względem długości fali) w funkcji temperatury dla Zn_3As_2 .

$1,085 \pm 0,005$ eV i $0,975 \pm 0,005$ eV. Wartości te są w bardzo dobrej zgodności z wynikami pracy [57] , w której uzyskano (w pomiarach statycznych) wartości $0,99$ eV w temperaturze 300 K i $1,09$ eV w temperaturze 80 K.

Na przedstawionych spektrogramach (rys.28.) widać, że podobnie jak dla CdTe ze wzrostem temperatury maleje nachylenie krawędzi transmisji.

Przeprowadzone dla dziewięciu pośrednich temperatur analogiczne pomiary, których wyniki są pokazane na rysunku 29 , pozwalają sugerować liniową zależność przerwy energetycznej Zn_3As_2 w zakresie temperatur od 80 K do 300 K.

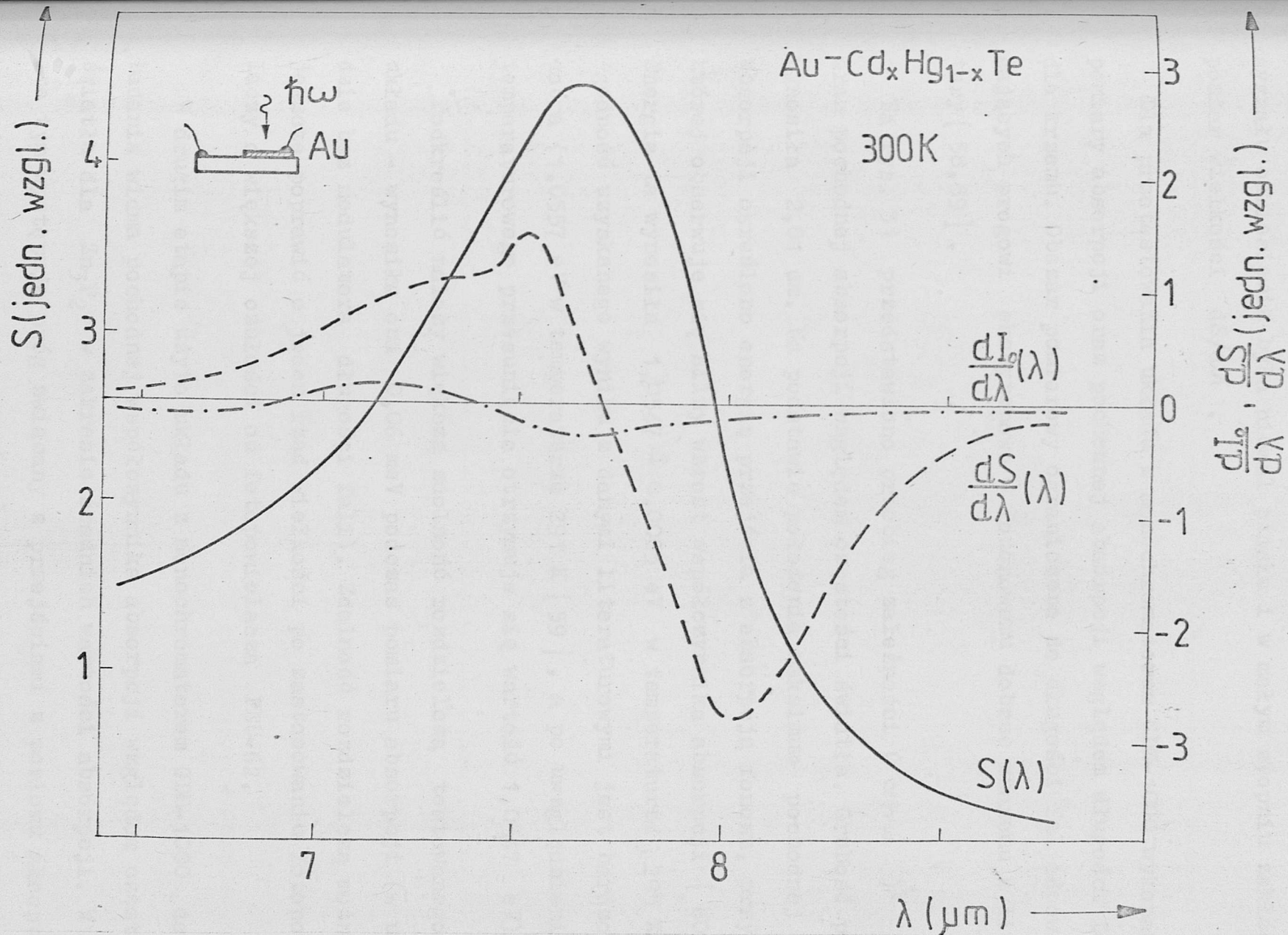
Wartość tak określonego współczynnika temperaturowego przerwy energetycznej dla Zn_3As_2 wynosi $dE_0/dT = - 4,9 \cdot 10^{-4}$ eV/K.

Przedstawiona metoda posiada dwie istotne zalety:

- pierwszą jest duża dokładność wyznaczania energii odpowiadającej maksymalnemu nachyleniu krawędzi absorpcji,
- drugą zaś jest większa szybkość wykonywania pomiarów, co przy badaniach w temperaturach pośrednich między temperaturami wrzenia stosowanych ciekłych gazów ma istotne znaczenie praktyczne.

Na rysunku 30 przedstawiono spektralną charakterystykę czułości detektora fotowoltaicznego $Au-Cd_xHg_{1-x}Te$, wykonaną również na stanowisku z monochromatorem SPM-2.

Metodą modulacji długości fali określono spektralne położenia maksymalnej czułości detektora oraz jego niskoenergetycznej krawędzi. Pochodna czułości detektora $dS/d\lambda = 0$, gdy czułość detektora jest maksymalna, a minimum osiąga dla niskoenergetycznej krawędzi czułości detektora fotowoltaicznego. Na rys.30. przedstawiona jest również spektralna charakterystyka $dI_0/d\lambda$.



Rys.30. Spektrogramy czułości widmowej S , pochodnej czułości widmowej względem długości fali $\frac{dS}{d\lambda}$, oraz pochodnej sygnału odniesienia względem długości fali $\frac{dI_0}{d\lambda}$ dla detektora fotowoltaicznego Au-Cd_xHg_{1-x}Te w temperaturze 300 K.

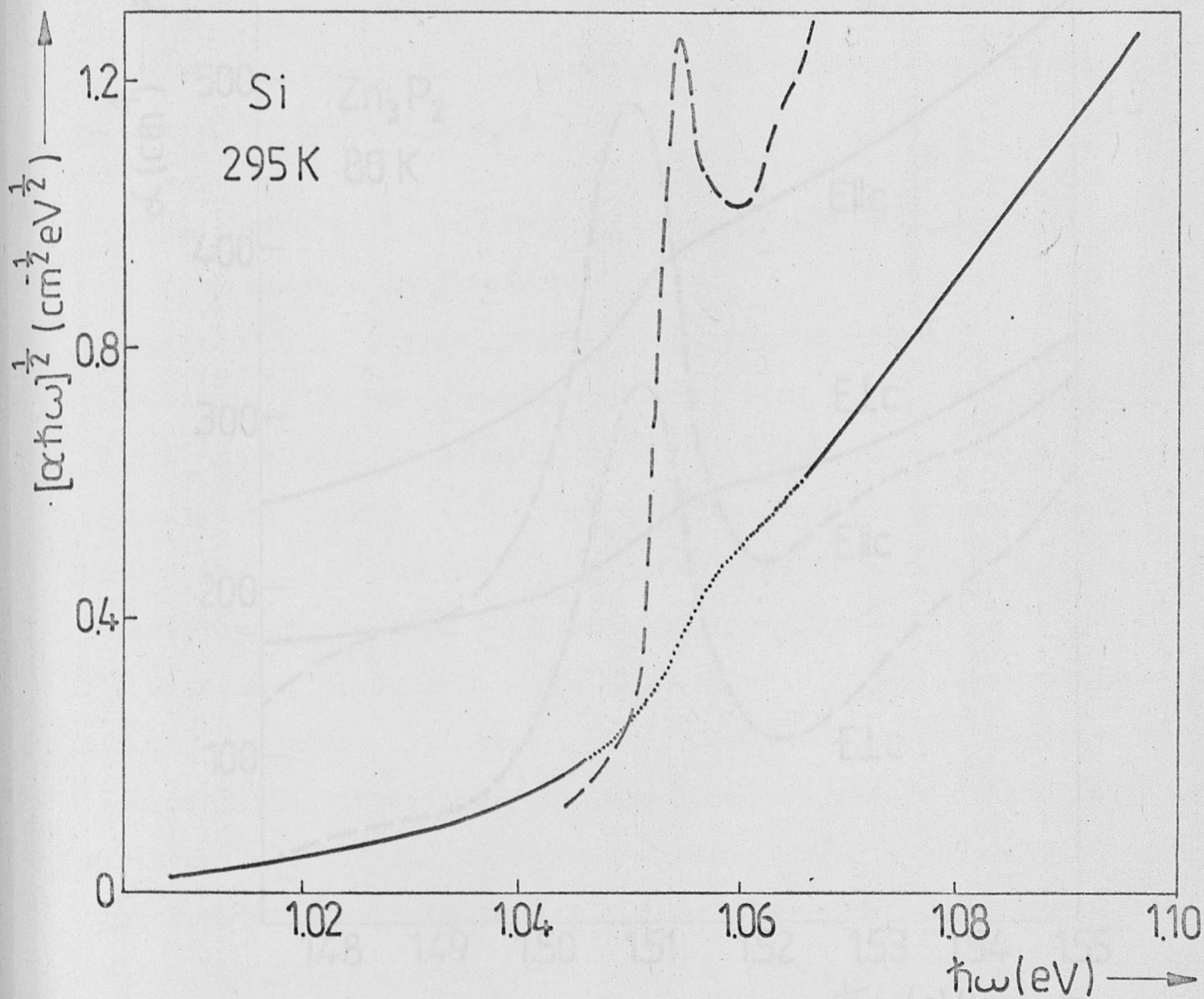
Z jej przebiegu można wnioskować, że widmowa charakterystyka sygnału odniesienia była niemal płaska i w małym stopniu zakłócała pomiar wielkości $dS/d\lambda$.

Dla przetestowania układu z monochromatorem GDM-1000 wykonano pomiary absorpcji oraz pochodnej absorpcji względem długości fali dla krzemu. Obszar pomiarowy ograniczono do długości fal odpowiadających progowi ekscytonowo - fononowemu dobrze znanemu z literatury [58,59] .

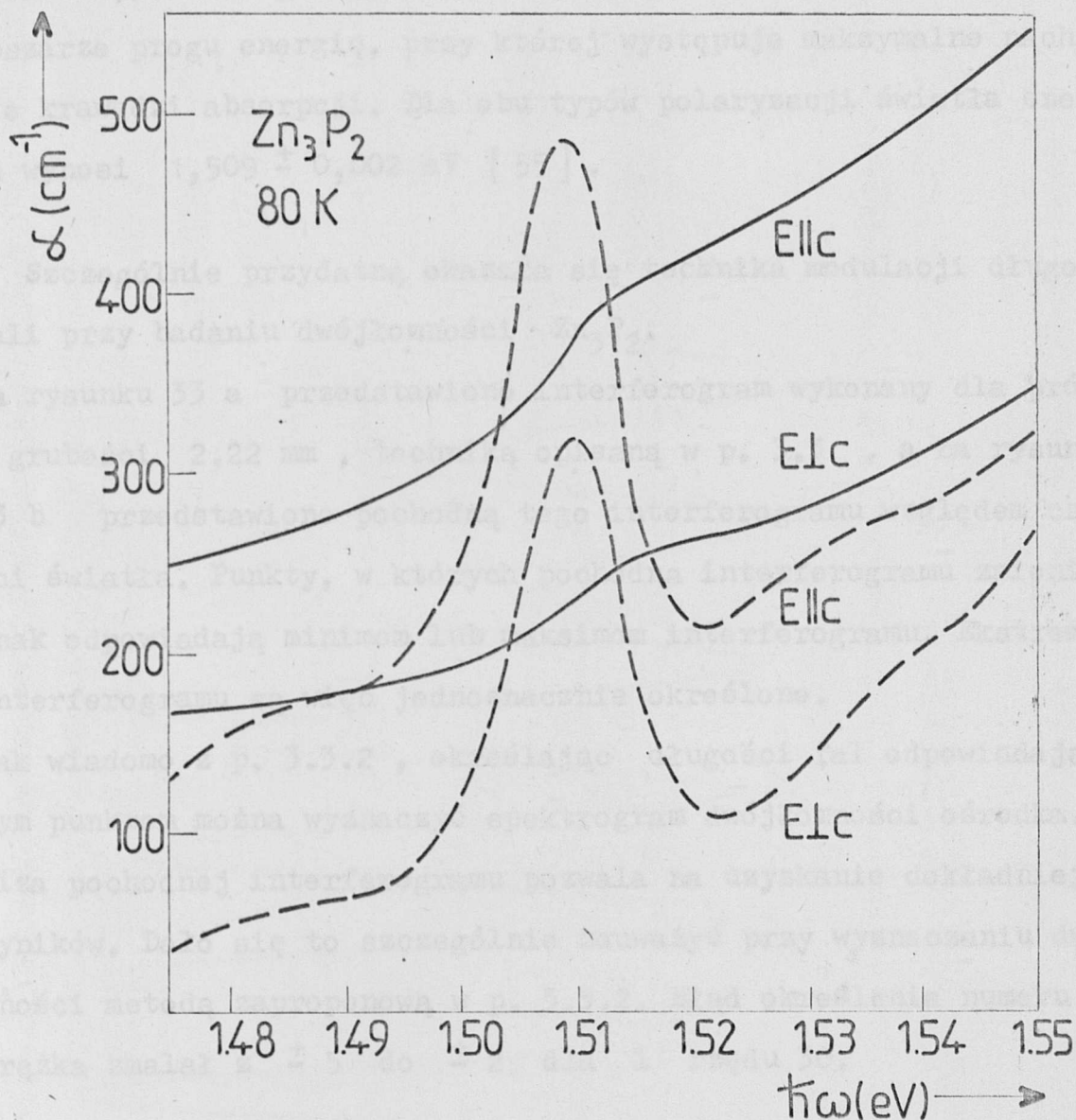
Na rys. 31 przedstawiono przebieg zależności $(\alpha h\nu)^{1/2}$ oraz pochodnej absorpcji względem częstości światła. Grubość próbki wynosiła 2,01 cm. Na podstawie położenia maksimum pochodnej absorpcji określono energię przejścia z absorpcją fononu, przy której obserwuje się silny wzrost współczynnika absorpcji [60] . Energia ta wynosiła $1,0547 \pm 0,0003$ eV w temperaturze 295 K. Zgodność uzyskanego wyniku z danymi literaturowymi jest bardzo dobra (1,0557 eV w temperaturze 291 K [59] , a po uwzględnieniu temperaturowego przesunięcia otrzymuje się wartość 1,0547 eV).

Podkreślić należy większą zdolność rozdzielczą testowanego układu - wynosiła ona 0,06 meV podczas pomiaru absorpcji (w układzie bez modulatora długości fali). Zdolność rozdzielczą można jeszcze poprawić o jeden rząd wielkości po zastosowaniu fotopowielacza o większej czułości od fotopowielacza FEU-62.

W drugim etapie użyto układu z monochromatorem GDM-1000 do badania widma pochodnej współczynnika absorpcji względem częstości światła dla Zn_3P_2 w zakresie średnich wartości absorpcji. W obszarze tym występuje próg związany z przejściami z poziomu akceptorowego do pasma przewodnictwa [40] . Uzyskane rezultaty przedstawiono na rys.32.



Rys.31. Wykresy $(\alpha \hbar \omega)^{1/2}$ oraz pochodnej absorpcji względem częstotliwości światła (linia przerywana) $d\alpha/d\omega$ w funkcji energii fotonów z obszaru progu ekscytonowo-fononowego dla krzemu w temperaturze 295 K.



Rys.32. Wykresy absorpcji α , oraz pochodnej absorpcji względem częstości światła (linia przerywana) $d\alpha/d\omega$ w funkcji energii fotonów z obszaru progu związanego z przejściami z poziomu akceptorowego do pasma przewodnictwa dla Zn_3P_2 w temperaturze 80 K; przy równoległej i prostopadłej płaszczyźnie polaryzacji światła względem osi optycznej próbki.

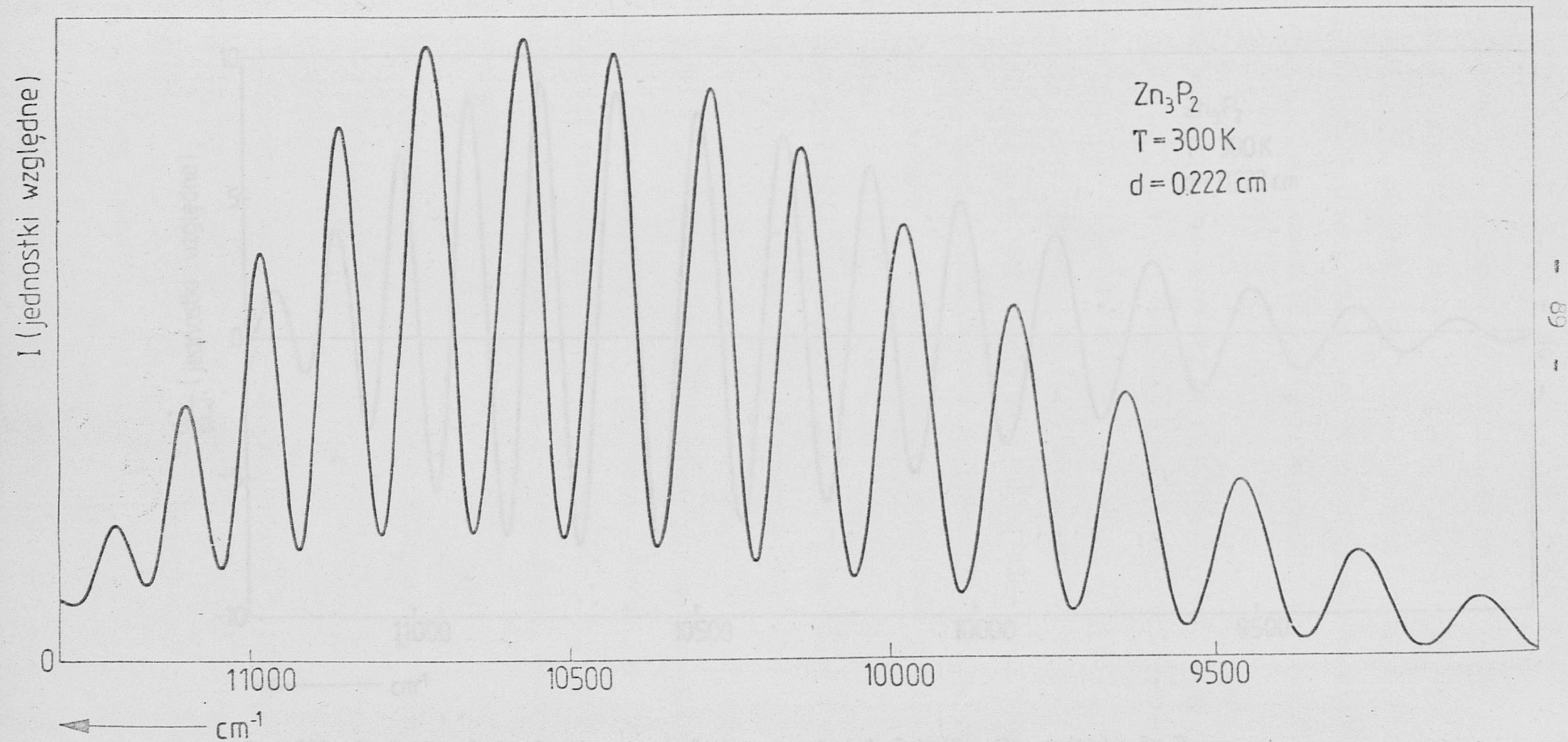
Na krawędzi absorpcji przy obu typach polaryzacji światła (E||C i E⊥C) obserwuje się pojawienie osobliwości przy energii fotonów około 1,51 eV. Wykorzystując technikę modulacyjną wyznaczono w obszarze progu energię, przy której występuje maksymalne nachylenie krawędzi absorpcji. Dla obu typów polaryzacji światła energia ta wynosi $1,509 \pm 0,002$ eV [55] .

Szczególnie przydatną okazała się technika modulacji długości fali przy badaniu dwójłomności Zn_3P_2 .

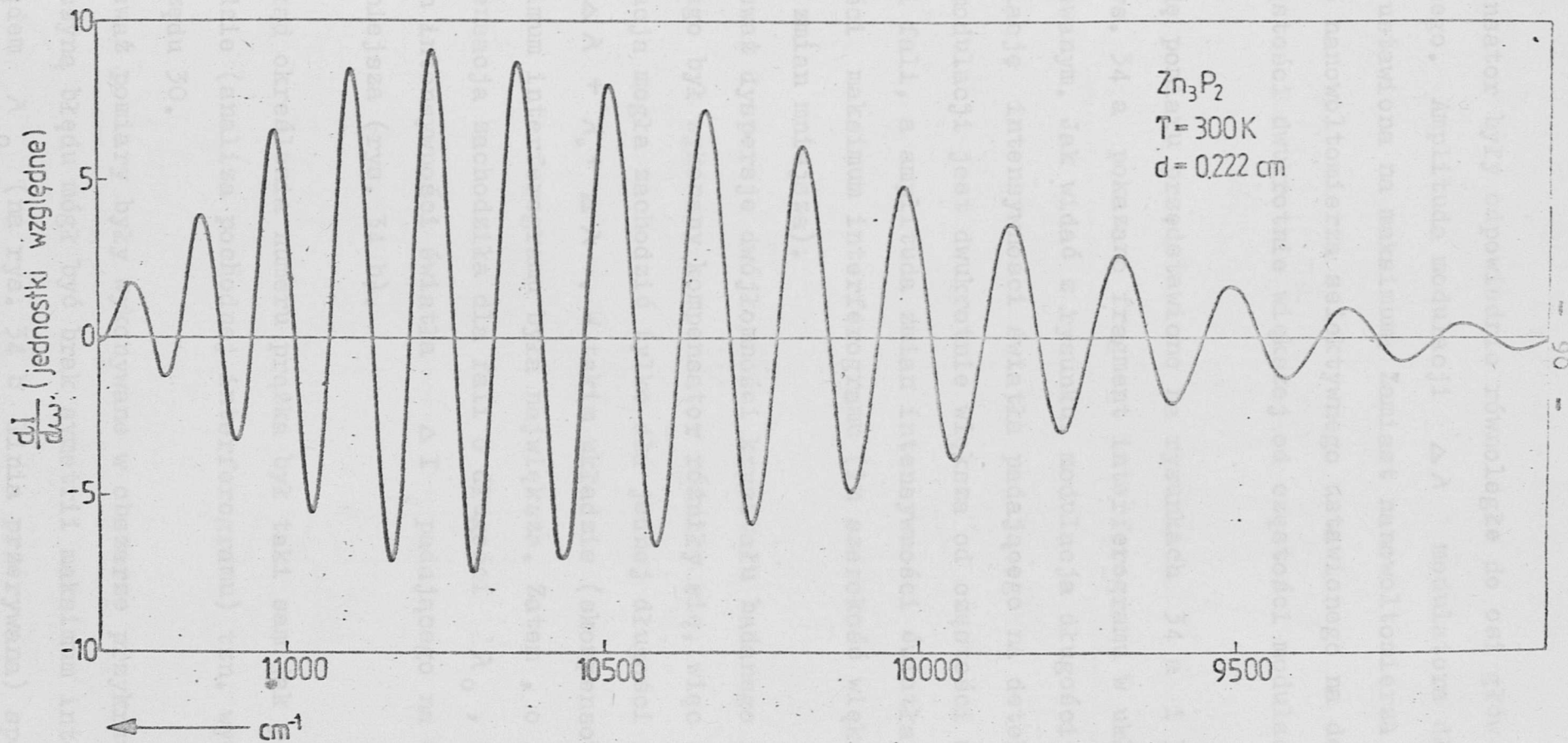
Na rysunku 33 a przedstawiono interferogram wykonany dla próbki o grubości 2,22 mm , techniką opisaną w p. 3.3 , a na rysunku 33 b przedstawiono pochodną tego interferogramu względem częstotliwości światła. Punkty, w których pochodna interferogramu zmienia znak odpowiadają minimom lub maksimom interferogramu. Ekstrema interferogramu są więc jednoznacznie określone.

Jak wiadomo z p. 3.3.2 , określając długości fal odpowiadające tym punktom można wyznaczyć spektrogram dwójłomności ośrodka. Analiza pochodnej interferogramu pozwala na uzyskanie dokładniejszych wyników. Dało się to szczególnie zauważyć przy wyznaczaniu dwójłomności metodą zaproponowaną w p. 3.3.2. Błąd określenia numeru prążka zmalał z ± 5 do ± 2 dla 1 rzędu 30.

Za pomocą techniki modulacyjnej wyznaczono również bezpośrednio numer prążka interferogramu, wykorzystując do tego celu kompensator Ehringhaus, który wcześniej wyskalowano dla długości fali przy której była przeprowadzana kompensacja (jedno z maksimów interferogramu przy równoległym ustawieniu kierunków polaryzacji polaryzatora i analizatora). Kompensator ustawiony był tuż przed próbką w układzie optycznym, identycznym jak przy rejestracji pochodnej interferogramu. Osie główne kryształu, z którego był wykonany



Rys.33a. Interferogram dla próbki Zn_3P_2 o grubości 2,22 mm w temperaturze 300 K.



Rys.33b. Pochodna interferogramu względem częstości światła dla próbki Zn_3P_2
 o grubości 2,22 mm w temperaturze 300 K.

kompensator były odpowiednio równoległe do osi głównych kryształu badanego. Amplituda modulacji $\Delta\lambda$ modulatora długości fali była ustawiona na maksimum. Zamiast nanowoltomierza homodynowego użyto nanowoltomierza selektywnego ustawionego na detekcję sygnału o częstotliwości dwukrotnie większej od częstotliwości modulacji długości fali.

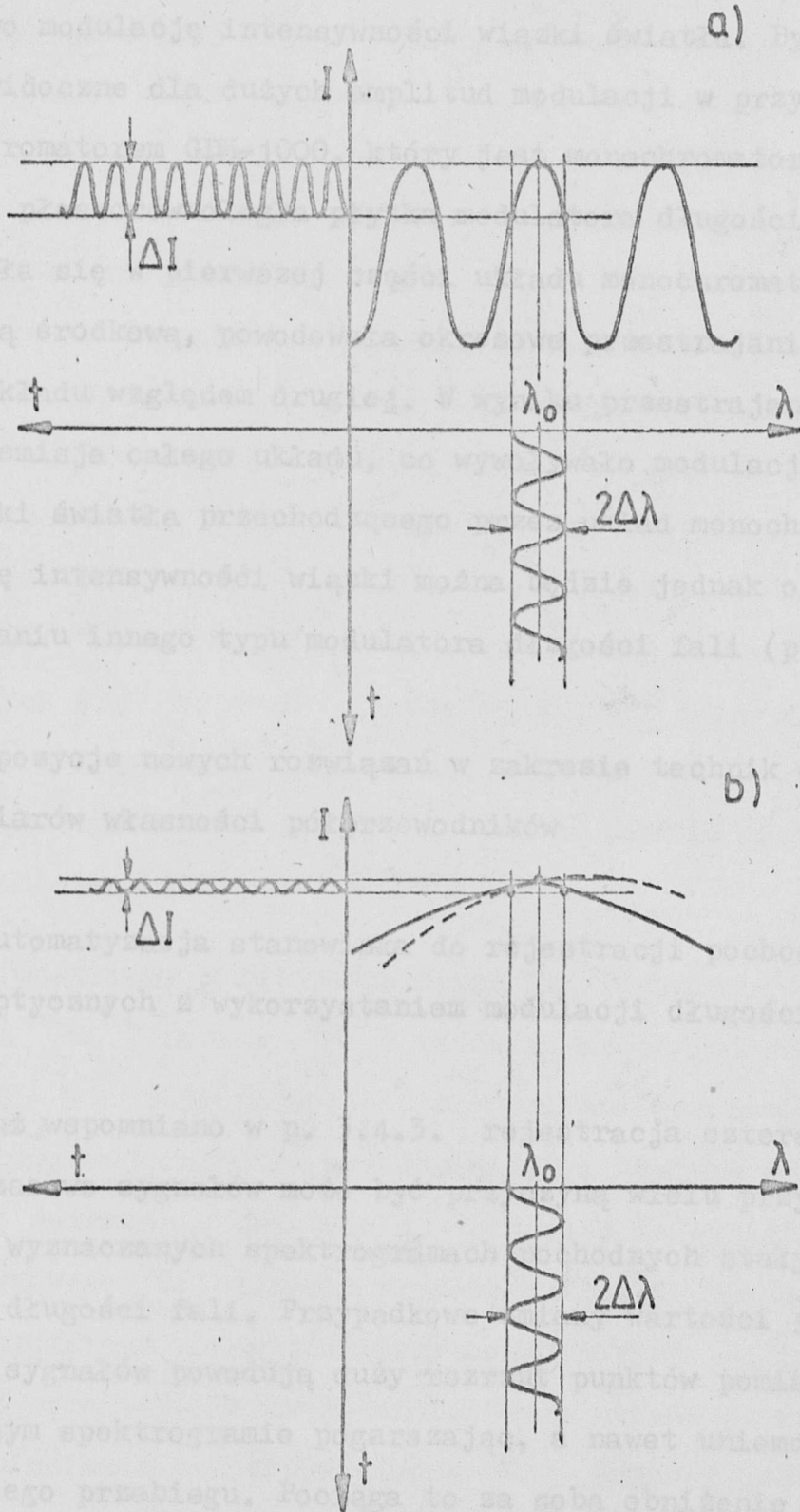
Zasadę pomiaru przedstawiono na rysunkach 34 a i 34 b .

Na rys. 34 a pokazano fragment interferogramu w układzie nieskompensowanym. Jak widać z rysunku, modulacja długości fali powoduje modulację intensywności światła padającego na detektor. Częstotliwość tej modulacji jest dwukrotnie większa od częstotliwości modulacji długości fali, a amplituda zmian intensywności światła zależy od szerokości maksimum interferogramu (im szerokość większa tym amplituda zmian mniejsza).

Ponieważ dyspersje dwójkomności kryształu badanego i kryształu, z którego był wykonany kompensator różniły się, więc całkowita kompensacja mogła zachodzić tylko dla jednej długości fali z obszaru $\lambda_0 - \Delta\lambda \pm \lambda_0 + \Delta\lambda$. W takim układzie (skompensowanym) szerokość maksimum interferogramu była największa. Zatem , o ile całkowita kompensacja zachodziła dla fali o długości λ_0 , to amplituda zmian intensywności światła ΔI padającego na detektor była najmniejsza (rys. 34 b).

Błąd określenia numeru prążka był taki sam jak przy poprzedniej metodzie (analiza pochodnej interferogramu) tzn. wynosił ± 2 dla 1 rzędu 30.

Ponieważ pomiary były wykonywane w obszarze przykrawędziowym, przyczyną błędu mógł być brak symetrii maksimum interferogramu względem λ_0 (na rys. 34 b linia przerywana) spowodowany spektralną zmianą transmisji próbki.



Rys.34. Zasada wykorzystania modulacji długości fali do wyznaczania numeru prążka interferogramu w układzie z kompensatorem Ehringhausa; a) układ nieskompensowany, b) układ skompensowany, λ_0 - długość fali przy której przeprowadza się kompensację, $\Delta\lambda$ - głębokość modulacji długości fali, ΔI - amplituda zmian intensywności światła.

Jak już wspomniano modulator długości fali świetlnej powodował dodatkowo modulację intensywności wiązki światła. Było to szczególnie widoczne dla dużych amplitud modulacji w przypadku układu z monochromatorem GDM-1000, który jest monochromatorem podwójnym. Drgająca płaskorównoległa płytki modulatora długości fali, która znajdowała się w pierwszej części układu monochromatora tuż przed szczeliną środkową, powodowała okresowe przestrajanie pierwszej części układu względem drugiej. W wyniku przestrajania zmieniała się transmisja całego układu, co wywoływało modulację intensywności wiązki światła przechodzącego przez układ monochromatora. Modulację intensywności wiązki można będzie jednak ograniczyć po zastosowaniu innego typu modulatora długości fali (p. 3.5.2).

3.5. Propozycje nowych rozwiązań w zakresie technik optycznych pomiarów własności półprzewodników

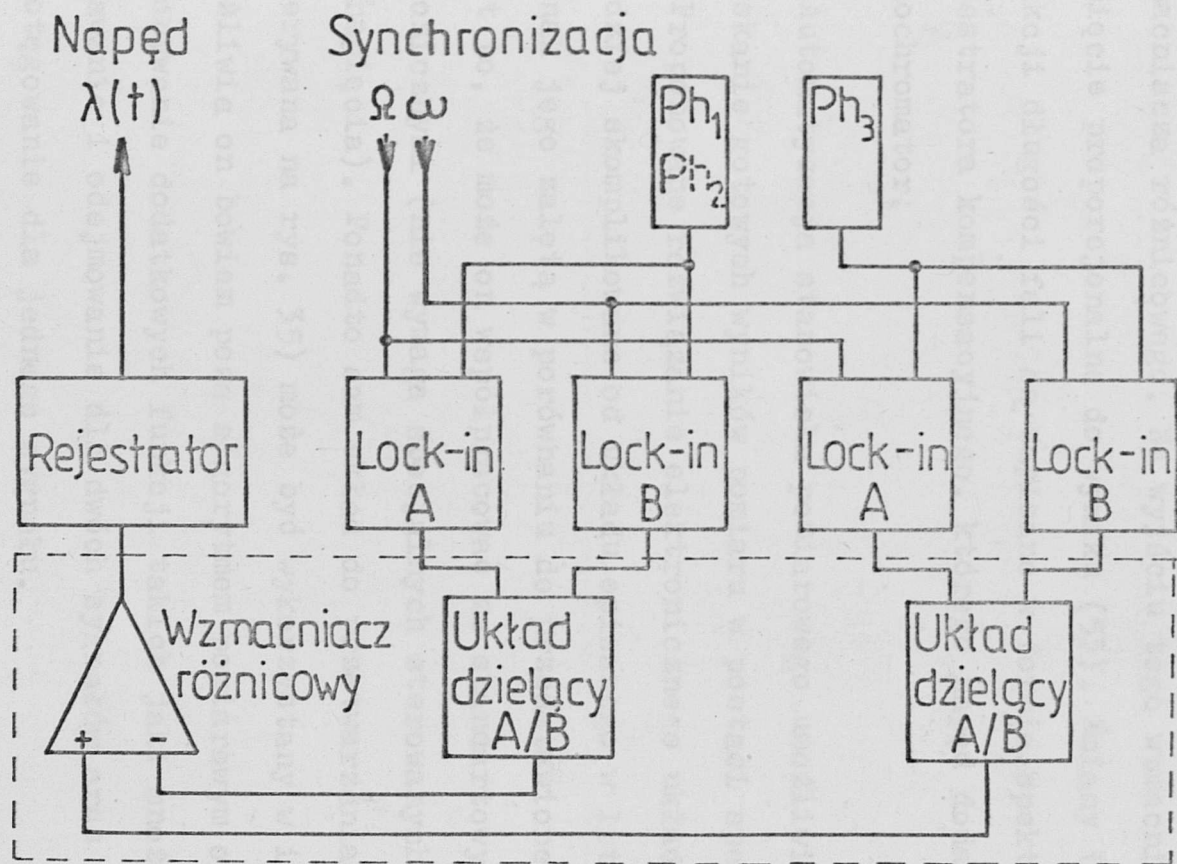
3.5.1. Automatyzacja stanowiska do rejestracji pochodnych stałych optycznych z wykorzystaniem modulacji długości fali

Jak już wspomniano w p. 3.4.3. rejestracja czterech rozdzielonych czasowo sygnałów może być przyczyną wielu przypadkowych błędów w wyznaczanych spektrogramach pochodnych stałych optycznych względem długości fali. Przypadkowe zmiany wartości jednego z czterech sygnałów powodują duży rozrzut punktów pomiarowych w wyznaczanym spektrogramie pogarszając, a nawet uniemożliwiając analizę jego przebiegu. Pociąga to za sobą obniżenie dokładności określenia położenia punktów charakterystycznych w tym spektrogramie.

Błędów tych można uniknąć dokonując obróbki mierzonych równocześnie sygnałów przy użyciu elektronicznego układu pomiarowego, którego schemat blokowy przedstawiono na rysunku 35. Układ ten może być użyty do przetwarzania danych na stanowisku, w którym sygnał pomiarowy i sygnał odniesienia są mierzone równocześnie (np. stanowisko z monochromatorem GDM-1000).

Dwie wiązki światła (pomiarowa i odniesienia), które padają na powierzchnie fotopowielaczy mają modulowaną długość fali z częstotliwością Ω oraz modulowaną intensywność z częstotliwością ω . Dla zapewnienia poprawnej detekcji sygnałów obie częstotliwości powinny różnić się znacznie od siebie ($\sim 10^2$). Z rozwiązań konstrukcyjnych dla obu typów modulatorów wynika, że łatwiejszym do spełnienia jest warunek aby $\omega \gg \Omega$. Oba modulatory generują synchroniczne sygnały o częstotliwościach odpowiednio Ω i ω , które są niezbędne podczas fazoczułej detekcji np. za pomocą nanowoltomierza selektywnego typu Lock-in.

Sygnał pomiarowy z fotopowielacza Ph_1 (pomiar $\frac{dI}{Td\lambda}$) lub fotopowielacza Ph_2 (pomiar $\frac{dR}{Rd\lambda}$) poddany fazoczułej detekcji z częstotliwością Ω daje na wyjściu nanowoltomierza homodynowego A napięcie proporcjonalne do wyrażenia (51). Ten sam sygnał poddany fazoczułej detekcji z częstotliwością ω daje na wyjściu nanowoltomierza homodynowego B napięcie proporcjonalne do wyrażenia (49). Napięcia wyjściowe nanowoltomierzy homodynowych A i B są podane na wejścia czteroówiartkowego analogowego układu dzielącego [61]. Sygnał odniesienia z fotopowielacza Ph_3 poddany jest w tym czasie takiej samej obróbce jak sygnał pomiarowy w analogicznej do poprzedniej części elektronicznego układu pomiarowego. W wyniku tej obróbki na wyjściu nanowoltomierza A otrzymuje się napięcie



Rys.35. Schemat blokowy elektronicznego układu pomiarowego zautomatyzowanego stanowiska do wyznaczania pochodnych stałych optycznych z wykorzystaniem modulacji długości fali. Linia przerywaną zaznaczono analogowy układ przetwarzania danych.

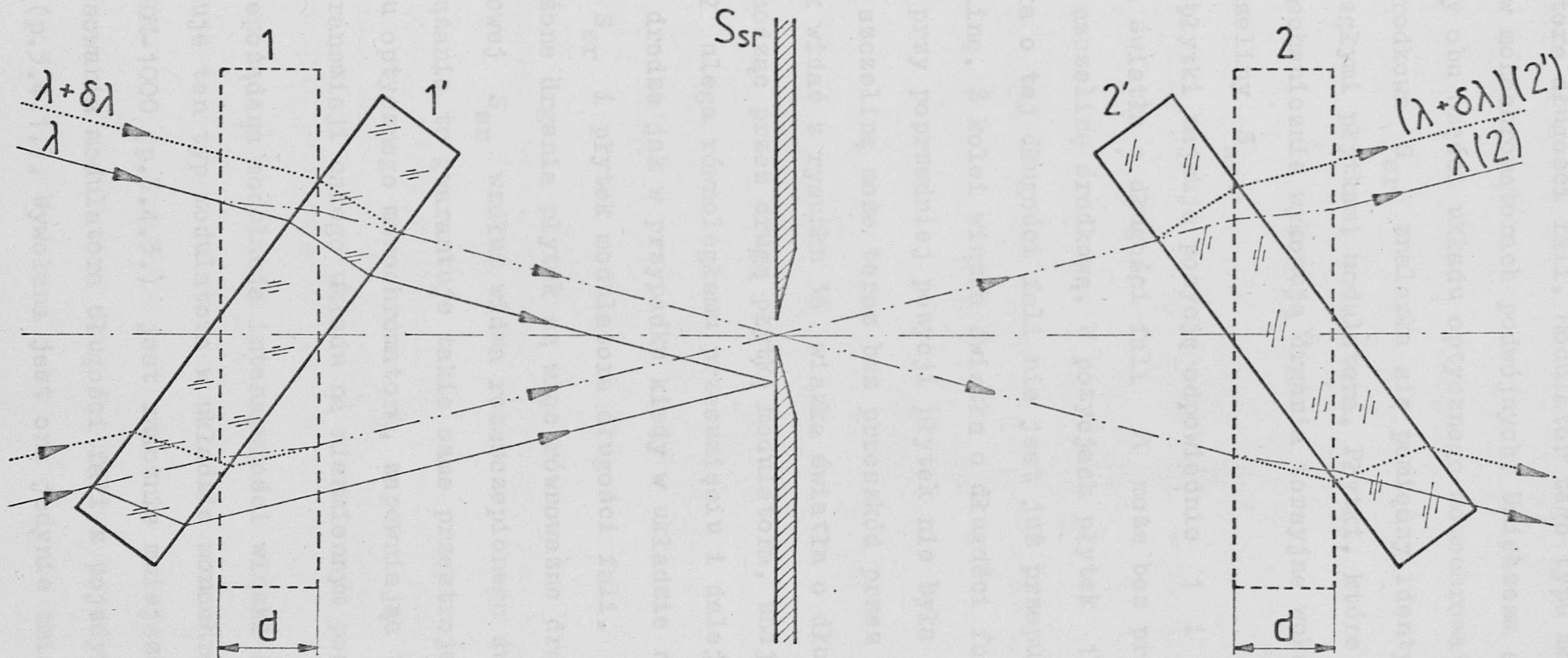
proporcjonalne do wyrażenia (52), a na wyjściu nanowoltomierza B napięcie proporcjonalne do wyrażenia (50). Podobnie jak poprzednio napięcie wyjściowe nanowoltomierza A jest podzielone przez napięcie wyjściowe nanowoltomierza B w drugim czteroćwiartkowym analogowym układzie dzielącym. Napięcia wyjściowe obu układów dzielących, proporcjonalne do ilorazu napięć A/B podane są na wejścia wzmacniacza różnicowego. Na wyjściu tego wzmacniacza otrzymuje się napięcie proporcjonalne do wyniku (53). Zmiany tego napięcia w funkcji długości fali są zapisane w formie spektrogramu za pomocą rejestratora kompensacyjnego, którego napęd dodatkowo przestraja monochromator.

Automatyzacja stanowiska pomiarowego umożliwia o wiele szybsze uzyskanie gotowych wyników pomiaru w postaci spektrogramu.

Proponowane rozwiązanie elektronicznego układu pomiarowego jest bardziej skomplikowane od układu opisanego w literaturze [62]. Jednak jego zaletą w porównaniu do przedstawionego tam rozwiązania jest to, że może on współpracować ze standartowymi układami elektronicznymi (nie wymaga specjalnych sterowanych zasilaczy wysokiego napięcia). Ponadto sam układ do przetwarzania sygnałów (linia przerywana na rys. 35) może być wykorzystany w innych pomiarach. Umożliwia on bowiem poza algorytmem pomiarowym opisanym poprzednio wykonywanie dodatkowych funkcji takich jak: mnożenie, dzielenie, dodawanie i odejmowanie dla dwóch sygnałów oraz pierwiastkowanie i potęgowanie dla jednego sygnału.

3.5.2. Podwójny modulator długości fali świetlnej do monochromatora GDM-1000

Na rysunku 36 przedstawiono zasadę działania podwójnego



Rys.36. Zasada działania podwójnego modulatora długości fali do monochromatora GDM-1000.

S_{sr} - szczelina środkowa monochromatora.

modulatora długości fali. Modulator tego typu może być stosowany tylko w monochromatorach podwójnych. Umieszcza się go bowiem na granicy obu części układu optycznego monochromatora, tak aby szczelina środkowa S_{sr} znalazła się pomiędzy identycznymi płasko-równoległymi płytkami modulatora. Płytki, które są ze sobą sprzężone mechanicznie wykonują drgania torsyjne wokół osi równoległych do szczeliny S_{sr} .

Kiedy płytki zajmują pozycję odpowiednio 1 i 2 (rys.36), to wiązka światła o długości fali λ może bez przeszkód przejść przez szczelinę środkową. W pozycjach płytek 1' i 2' wiązka światła o tej długości fali nie jest już przepuszczana przez tę szczelinę. Z kolei wiązka światła o długości fali $\lambda + \delta\lambda$, która przy poprzedniej pozycji płytek nie była przepuszczona przez szczelinę może teraz bez przeszkód przez nią przejść.

Jak widać z rysunku 36 wiązka światła o długości fali $\lambda + \delta\lambda$ przechodząc przez drugą płytkę modulatora, znajdującą się w pozycji 2' ulega równoległemu przesunięciu i dalej biegnie po takiej samej drodze jak w przypadku kiedy w układzie nie byłoby szczeliny S_{sr} i płytek modulatora długości fali.

Sprzężone drgania płytek są więc równoważne drganiom szczeliny środkowej S_{sr} wzdłuż widma rozszczepionego światła.

Rozwiązanie to gwarantuje takie same przestrojenie obu części układu optycznego monochromatora, zapewniając tym samym utrzymanie transmisji całego układu na niezmiennym poziomie.

Niepożądana modulacja intensywności wiązki światła, którą powoduje ten typ modulatora w układzie monochromatora podwójnego np. GDM-1000 (p.3.4.3.) jest znacznie mniejsza niż w przypadku zastosowania modulatora długości fali z pojedynczą płytką drgającą (p.3.4.1.). Wywołana jest ona jedynie zmianą wartości

współczynnika odbicia w zależności od kąta padania wiązki na płytki.

Zastosowanie podwójnego modulatora długości fali w stanowisku z monochromatorem GDM-1000 powinno przyczynić się do znacznego obniżenia poziomu szumów w mierzonych sygnałach.

Ten typ modulatora długości fali będzie działał prawidłowo również w przypadku, kiedy zamiast ruchu drgającego płytki będą obracać się wokół osi optycznej układu. Powierzchnie płytek muszą być w tym przypadku ustawione pod niewielkim kątem do kierunku padania wiązki światła (pozycje 1' i 2' na rys. 36). Rozwiązanie takie pozwala zwiększyć częstość modulacji długości fali Ω oraz obniżyć poziom drgań mechanicznych układu, co w konsekwencji prowadzi do poprawienia stosunku sygnału do szumu.

Ujemną cechą podwójnego modulatora długości fali jest poza bardziej złożoną konstrukcją mechaniczną, dwukrotnie większe niż w przypadku modulatora pojedynczego (z płytką o takiej samej grubości jak płytki w modulatorze podwójnym) pogorszenie zdolności rozdzielczej przyrządu wynikające z rozogniskowania wiązki przechodzącej przez układ płytek.

3.5.3. Mechaniczny stabilizator intensywności wiązki światła

Wykonując pomiary fotoelektryczne należy dążyć do tego, aby intensywność wiązki światła padającej na powierzchnię badanego detektora była utrzymana na stałym poziomie.

Jeżeli ten warunek nie jest spełniony, to mierzona wielkość może być obarczona błędem wynikającym z ewentualnej nieliniowości zależności nierównowagowego stacjonarnego przewodnictwa od intensywności wiązki światła padającej na badany detektor (tzn. może się okazać, że charakterystyka prądowo-oświetleniowa detektora jest nieliniowa) [63,64] .

Na ogół, aby wyznaczyć spektrogram wielkości fotoelektrycznej sygnał pomiarowy z badanego detektora dzieli się przez sygnał odniesienia mierzony termoparą (termopara ma w szerokim zakresie natężeń oświetlenia liniową charakterystykę prądowo-oświetleniową oraz stałą czułość widmową).

Jeżeli intensywność wiązki padającej na badany detektor jest funkcją długości fali, to w spektrogramie wielkości fotoelektrycznej badanego detektora, wyznaczonym jak wyżej, może ujawnić się niepożądana struktura spektrogramu sygnału odniesienia. Będzie ona fałszować rzeczywisty obraz bardzo subtelnych pomiarów wielkości fotoelektrycznych jak np. fotodichroizmu (p.3.3.4.).

Stałą wartość sygnału odniesienia, a więc stałą intensywność wiązki oświetlającej badany detektor można uzyskać wstawiając w obszar wiązki regulowaną przysłonę. Najlepiej jest ją umieścić w części oświetlającej układu (przed monochromatorem), gdyż może być ona źródłem dodatkowego promieniowania podczerwonego (dodatkowego tła) i to o zmiennej intensywności uzależnionej od wielkości przysłony. Promieniowanie to może również dodatkowo fałszować wyniki pomiarów. Poprzez zwiększenie lub zmniejszenie wielkości przysłony można regulować natężenie oświetlenia powierzchni badanego detektora.

Jeżeli ta przysłona będzie odgrywała rolę przysłony aperturowej to obszar oświetlanej powierzchni detektora nie będzie ulegał zmianie. Nie zmieni się również rozkład natężenia oświetlenia na powierzchni badanego detektora.

Pomiarowy układ optyczny, w którym taka przysłona może pracować musi być dwuwiązkowy, ponieważ w tym samym czasie co sygnał pomiarowy musi być mierzony sygnał odniesienia. W trakcie

wykonywania pomiaru należy tak zmieniać wielkość przysłony, aby sygnał odniesienia mierzony termoparą był stały; wówczas intensywność wiązki światła padającej na powierzchnię detektora będzie również stała. Ręczna regulacja przysłony nie zapewnia dobrej kompensacji ze względu na dużą bezwładność takiego układu, dlatego lepiej jest przeprowadzić ją na drodze elektronicznej wykorzystując sygnał z termopary do sterowania przysłony.

Wykonując badania kontaktu $\text{Au-Zn}_3\text{P}_2$ w świetle spolaryzowanym (p.3.3.4.) zaobserwowano istnienie nieliniowości charakterystyki prądowo-oświetleniowej w zakresie energii fotonów większych od 1,7 eV.

Mając na uwadze dalsze badanie fotoefektu kontaktu metal- Zn_3P_2 (dokładniejsze wyznaczenie wielkości fotodichroizmu w szerszym zakresie spektralnym) zaprojektowano i wykonano przysłonę irysową [65] sterowaną układem elektronicznym, wykonanym w oparciu o monolityczny wzmacniacz operacyjny $\mu\text{A 741}$ [61]. Układ ten porównuje wartość napięcia termopary z napięciem zadany na drugim wejściu układu. Napięcie wyjściowe, które pojawia się na wyjściu układu przy braku zrównoważenia wykorzystane jest do sterowania silnika, który napędza mechanizm regulacji przysłony.

W czasie redagowania pracy rozpoczęto pierwsze próby testowe układu. Wykazały one, że obrane rozwiązanie jest właściwe.

Mechaniczny stabilizator intensywności wiązki światła może być również wykorzystany do wyznaczania spektrogramów współczynnika odbicia i całkowitej transmisji.

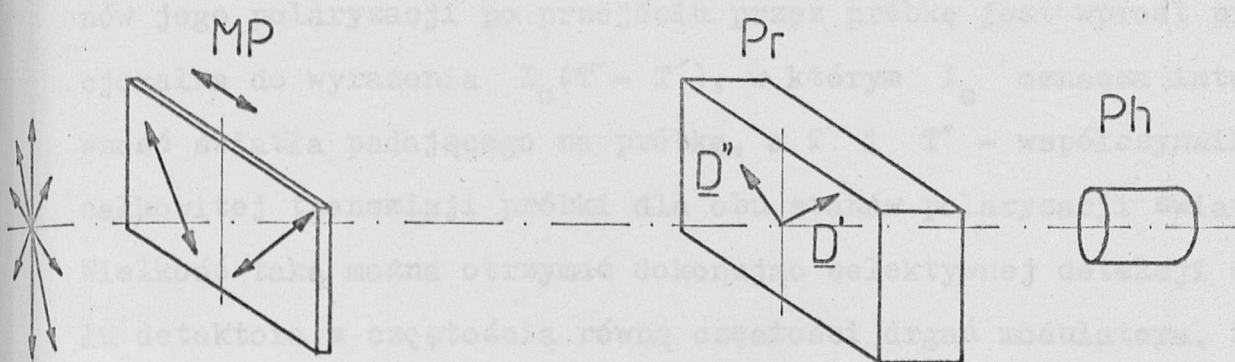
W tym przypadku wiązka odniesienia powinna oświetlać nie termoparę, ale drugi detektor o identycznych parametrach jak detektor, który oświetlony jest przez wiązkę pomiarową.

Sygnał pomiarowy zmierzony w takim układzie będzie wprost proporcjonalny do wyznaczanych wielkości, ponieważ sygnał odniesienia będzie dzięki sterowanej automatycznie przysłonie utrzymywany na stałym poziomie.

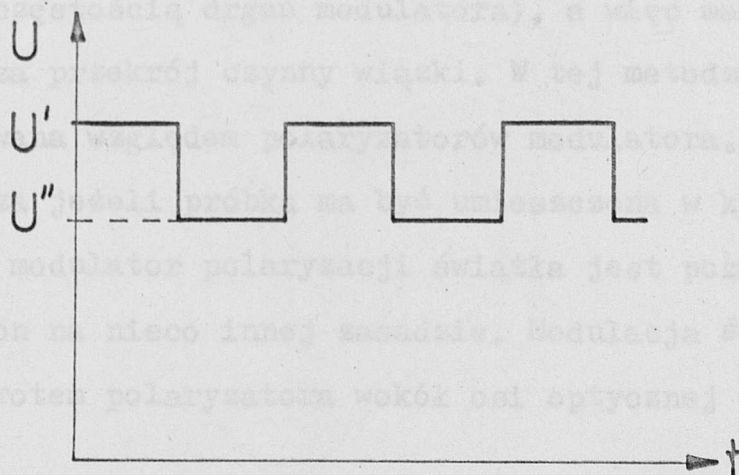
3.5.4. Zastosowanie modulacji polaryzacji światła w pomiarach optycznych materiałów anizotropowych

Metoda badań wykorzystująca modulację polaryzacji światła ma duże znaczenie w pomiarach optycznych, choć nie jest zbyt często doceniana. Dzięki tej technice można bezpośrednio zmierzyć wartość pleochroizmu oraz dokładniej wyznaczyć energie fotonów przy których zaczyna się on pojawiać lub zanikać.

Do tego typu pomiarów wykorzystuje się dwustanowe modulatory polaryzacji światła, których zasada działania oparta jest o efekty elektrooptyczne i magnetoptyczne [66] lub też znacznie wygodniejszy w eksploatacji (zwłaszcza w szerokim zakresie spektralnym) dwustanowy modulator mechaniczny. Mechaniczny dwustanowy modulator polaryzacji światła składa się z dwóch złączonych ze sobą polaryzatorów liniowych o prostopadłych względem siebie wektorach polaryzacji (rys.37). Polaryzatory wprowadzone są mechanicznie w drganie harmoniczne. Podczas drgania wiązka światła przechodząc na zmianę przez oba polaryzatory zmienia stan swojej polaryzacji. Taką wiązką oświetla się dwójkomny kryształ, którego dwie osie główne są równoległe odpowiednio do obu wektorów polaryzacji światła. Jak wiadomo (p.2.2.) transmisja takich kryształów zależy od stanu polaryzacji światła przechodzącego przez kryształ. Przy założeniu, że intensywność światła padającego na powierzchnię próbki P_r jest stała (dla obu stanów polaryzacji światła), amplituda zmian sygnału detektora P_d



Rys.37. Układ do pomiarów optycznych własności materiałów anizotropowych z wykorzystaniem modulacji polaryzacji światła. MP - modulator polaryzacji światła (drgający), Pr - zorientowana próbka z kryształu anizotropowego, \underline{D}' i \underline{D}'' - ortogonalne względem siebie wektory indukcji elektrycznej, Ph - detektor światła.



Rys.38. Sygnał detektora mierzącego intensywność światła przechodzącego przez zorientowaną próbkę z kryształu anizotropowego w układzie jak na rys.37.

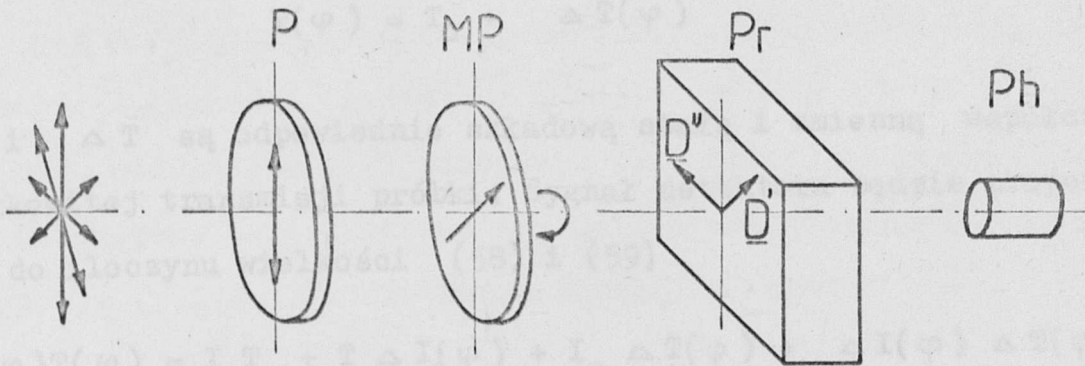
(rys.38) odpowiadająca różnicy intensywności światła dla obu stanów jego polaryzacji po przejściu przez próbkę jest wprost proporcjonalna do wyrażenia $I_0(T' - T'')$, w którym I_0 oznacza intensywność światła padającego na próbkę, a T' i T'' - współczynniki całkowitej transmisji próbki dla obu stanów polaryzacji światła. Wielkość taką można otrzymać dokonując selektywnej detekcji sygnału detektora z częstością równą częstości drgań modulatora. Znając I_0 można wtedy wyznaczyć wielkość $T' - T''$, która jest związana z $\alpha'' - \alpha'$ (gdzie α' i α'' są współczynnikami absorpcji kryształu, z którego wykonano próbkę P_r , dla obu stanów polaryzacji światła).

Jednak zasadniczą wadą mechanicznego dwustanowego modulatora polaryzacji światła są szkodliwe drgania mechaniczne, które przenoszą się na układ pomiarowy, zwiększając w sposób istotny poziom szumów. Drgające polaryzatory muszą mieć małą masę (jest to związane z częstością drgań modulatora), a więc małe rozmiary, co ogranicza przekrój czynny wiązki. W tej metodzie próbka jest orientowana względem polaryzatorów modulatora. Jest to kłopotliwe zwłaszcza jeżeli próbka ma być umieszczona w kriostacie. Opisany poniżej modulator polaryzacji światła jest pozbawiony tych wad. Działa on na nieco innej zasadzie. Modulacja światła spowodowana jest obrotem polaryzatora wokół osi optycznej układu (rys.39).

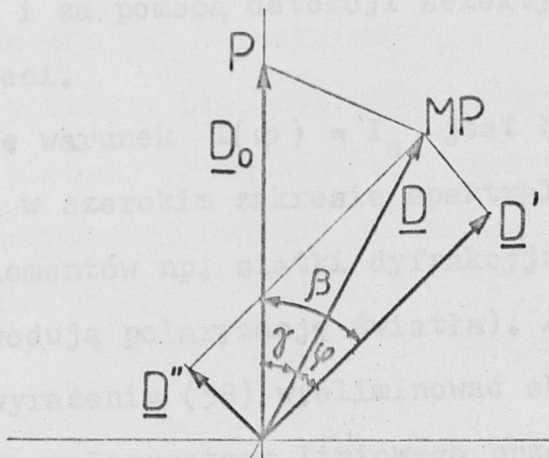
Intensywność światła padającego na kryształ można opisać za pomocą wyrażenia

$$I(\varphi) = I_0 + \Delta I(\varphi) \quad (58)$$

gdzie φ oznacza kąt obrotu polaryzatora, a I_0 i ΔI - odpowiednio składową stałą i zmienną intensywności wiązki światła padającego na kryształ.



Rys.39. Układ do pomiarów optycznych własności materiałów anizotropowych z wykorzystaniem modulacji polaryzacji światła. P - liniowy polaryzator światła, MP - modulator polaryzacji światła (obrotowy), Pr - zorientowana próbka z kryształu anizotropowego, \underline{D}' i \underline{D}'' - ortogonalne względem siebie wektory indukcji elektrycznej, Ph - detektor światła.



Rys.40. Rozmieszczenie składowych ortogonalnych wektorów indukcji elektrycznej \underline{D}' i \underline{D}'' względem wypadkowego wektora indukcji elektrycznej \underline{D} , fali elektromagnetycznej o początkowej indukcji elektrycznej \underline{D}_0 po przejściu przez liniowy polaryzator P i obrotowy modulator polaryzacji MP w układzie jak na rys. 39. β - kąt jaki tworzy wektor indukcji elektrycznej \underline{D}' (jedna z osi głównych kryształu) z płaszczyzną polaryzacji polaryzatora P, φ - kąt pomiędzy wektorem polaryzacji fali padającej na kryształ, a wektorem indukcji elektrycznej \underline{D}' , γ - kąt dopełniający.

Współczynnik całkowitej transmisji dla światła przechodzącego przez pleochroiczną próbkę jest również funkcją kąta obrotu polaryzatora

$$T(\varphi) = T_0 + \Delta T(\varphi) \quad (59)$$

T_0 i ΔT są odpowiednio składową stałą i zmienną współczynnika całkowitej transmisji próbki. Sygnał detektora będzie proporcjonalny do iloczynu wielkości (58) i (59)

$$I(\varphi)T(\varphi) = I_0 T_0 + T_0 \Delta I(\varphi) + I_0 \Delta T(\varphi) + \Delta I(\varphi) \Delta T(\varphi) \quad (60)$$

Jak widać z tego wyrażenia w sygnale oprócz składowej stałej, występują trzy składowe zmienne. Dwie ostatnie zawierają wielkość, którą chcemy zmierzyć ΔT . Z tak złożonego sygnału wielkości tej nie można wyznaczyć w prosty sposób. Jeżeli jednak I nie będzie funkcją kąta obrotu polaryzatora φ tzn. $I(\varphi) = I_0$, wówczas wyrażenie (60) składałoby się tylko z członu pierwszego oraz z trzeciego i za pomocą detekcji selektywnej można byłoby wydzielić człon trzeci.

W praktyce warunek $I(\varphi) = I_0$ jest bardzo trudny do spełnienia, zwłaszcza w szerokim zakresie spektralnym (układ optyczny zawiera szereg elementów np. siatki dyfrakcyjne, zwierciadło metaliczne, które powodują polaryzację światła). Aby uniknąć tego problemu można w wyrażeniu (58) wyeliminować składową stałą np. poprzez wstawienie polaryzatora liniowego przed modulatorem (rys.39).

W rzeczywistości polaryzator nie jest doskonały i sygnał będzie zawierał składową stałą, ale jest ona na ogół do pominięcia, ponieważ jej wartość w zakresie widzialnym i w bliskiej podczerwieni dla typowych polaryzatorów jest mniejsza od 0,1% amplitudy sygnału zmiennego. Można więc przyjąć, że światło za polaryzatorem P jest liniowo spolaryzowane. Jego intensywność I_0 jest proporcjonalna

do $|\underline{D}_0|^2$, gdzie \underline{D}_0 jest wektorem indukcji elektrycznej.

Stan polaryzacji wiązki światła po przejściu przez modulator będzie ulegał zmianie z dwukrotnie większą częstością od częstości obrotu modulatora, a intensywność tej wiązki będzie się zmieniała według zależności $I_0 \cos^2 \gamma$, gdzie $\gamma = \Omega t$ (Ω - częstość obrotu modulatora). Po przejściu fali świetlnej przez kryształ anizotropowy dwie składowe tej fali o ortogonalnych stanach polaryzacji (p.2.2.), które można zapisać w postaci

$$\underline{D}'_W = \underline{a}' D_0 \tau' \cos \gamma \cos \varphi \exp(i\omega t) \quad (61)$$

$$\underline{D}''_W = \underline{a}'' D_0 \tau'' \cos \gamma \sin \varphi \exp[i(\omega t + \delta)]$$

będą ze sobą interferowały. Wektory jednostkowe \underline{a}' i \underline{a}'' oznaczają stany polaryzacji obu składowych fal świetlnych; τ' i τ'' - amplitudowe współczynniki całkowitej transmisji kryształu [4] dla tych ortogonalnych fal; φ jest kątem jaki tworzy wektor polaryzacji fali padającej na kryształ z jedną z osi głównych kryształu np. na kierunku wektora \underline{D}' ($\varphi = \beta - \gamma$, gdzie β oznacza kąt pomiędzy płaszczyzną polaryzacji polaryzatora P, a kierunkiem obranej poprzednio osi głównej kryształu np. jak na rys. 40). Intensywność światła za próbką jest proporcjonalna do wyrażenia

$$I \sim \langle \underline{D}'_W \underline{D}'_W{}^* \rangle + \langle \underline{D}''_W \underline{D}''_W{}^* \rangle \quad (62)$$

Ponieważ stała czasowa detektora jest dużo większa od odwrotności częstości drgań fali świetlnej, wielkości wektorowe możemy zastąpić skalarami o wartościach równych amplitudzie tych wektorów.

Dla $\beta = 45^\circ$ po kilku prostych przekształceniach można otrzymać równanie:

$$I = \frac{1}{4} I_0 [(T'+T'') + (T'+T'') \cos 2\gamma + (T'-T'') \sin 2\gamma + \frac{1}{2}(T'-T'') \sin 4\gamma] \quad (63)$$

gdzie $T' = \tau' \cdot \tau'^*$ i $T'' = \tau'' \cdot \tau''^*$

Sygnal z detektora Ph będzie proporcjonalny do tego równania.

Dokonując detekcji fazoczułej tego sygnału z częstością 2Ω np. nanowoltomierzem selektywnym typu Lock-in możemy otrzymać następujący wynik

$$U(\lambda) \sim \int_0^{\pi/2} I(\lambda) d\varphi - \int_{\pi/2}^{\pi} I(\lambda) d\varphi = \frac{1}{2} I_0(\lambda) [T'(\lambda) - T''(\lambda)] \quad (64)$$

Wyrażenie to jest analogiczne do wyrażenia otrzymanego metodą opisaną na wstępie tego rozdziału. Pomiar wielkości $T' - T''$ przeprowadza się w następujący sposób:

1. Zorientowaną płaskorównoległą próbkę z kryształu anizotropowego należy ustawić tak, aby płaszczyzny w których leżą dwie osie główne kryształu były prostopadłe do kierunku wiązki światła. Przed próbkę wstawia się polaryzator P. Monochromator w tym czasie nastrojony jest na długość fali w której pleochroizm jest łatwy do wykrycia. Poprzez obrót polaryzatora wybiera się stan polaryzacji światła dla którego transmisja kryształu jest najmniejsza.

2. Azymut polaryzacji wiązki światła należy zmienić o 45° od poprzedniego stanu. Z obszaru wiązki usuwa się próbkę i wstawia modulator polaryzacji MP. Poprzez zmianę fazy detekcji sygnału, uzyskuje się maksymalne napięcie wyjściowe z nanowoltomierza homodynamicznego. Sygnal ten jest proporcjonalny do $2I_0(\lambda)$

W tak wyregulowanym układzie można zarejestrować spektrogram sygnału podniesienia.

3. Zmieniając fazę detekcji sygnału należy uzyskać zerowe napięcie wyjściowe. Po wstawieniu próbki wartość sygnału jest proporcjonalna do $\frac{1}{2} I_0(\lambda) [T'(\lambda) - T''(\lambda)]$. Podobnie jak poprzednio można teraz zarejestrować charakterystykę spektralną tego sygnału. Dzieląc oba sygnały przez siebie otrzymuje się pożądaną wielkość $T'(\lambda) - T''(\lambda)$.

W przypadku kryształów trichroicznych pomiary należy wykonać również dla innej płaskorównoległej próbki w płaszczyźnie której leży inna para osi głównych badanego kryształu.

Metoda modulacji polaryzacji światła pozwala dokładnie wyznaczyć obszary energii fotonów dla których pleochroizm w kryształach nie występuje ponieważ z $T' - T'' = 0$ praktycznie wynika, że $\alpha'' - \alpha' = 0$. Korzystając z wyrażenia (13) można wyprowadzić równanie opisujące zależność $T' - T''$ od wielkości $\alpha'' - \alpha'$. Jego formę uproszczoną, dogodną do obliczeń można przedstawić w postaci

$$T' - T'' \approx T' \{ 1 - \exp[- (\alpha'' - \alpha')d] \} \quad (65)$$

Równanie to jest dobrze spełnione dla dużych iloczynów αd (większych od 1) i małej różnicy $R' - R''$ (mniejszej od 0.05).

Technika modulacji polaryzacji światła umożliwia również badanie dyspersji dwójkomności kryształu i to w szerokim zakresie spektralnym dzięki relacji dyspersyjnej wyprowadzonej z równania (8a)

$$n'(\omega) - n''(\omega) = \frac{c}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha'(\omega') - \alpha''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (66)$$

Różnicę współczynników odbicia $R'(\lambda) - R''(\lambda)$ można również wyznaczyć metodą opisaną powyżej, mierząc zamiast intensywności światła po przejściu przez kryształ, intensywność światła odbitego od jego zorientowanej powierzchni.

Jak widać równanie (63) zawiera również człon proporcjonalny do $T' + T''$. Wartość części sygnału detektora Ph odpowiadającej temu wyrażeniu można również wyselekcjonować. W tym celu do układu wyregulowanego tak jak w punkcie drugim, należy wstawić próbkę. Wówczas wartość sygnału będzie proporcjonalna do $\frac{1}{2} I_0(\lambda) [T'(\lambda) + T''(\lambda)]$. Znając wartości sumy i różnicy współczynników całkowitej transmisji można wyznaczyć bezwzględne wartości współczynników całkowitej transmisji dla obu składowych fal. Podobnie można postąpić przy wyznaczaniu bezwzględnych wartości współczynników odbicia $R'(\lambda)$ i $R''(\lambda)$.

Jak widać, technika ta może dodatkowo z powodzeniem zastąpić pomiary klasyczne współczynników całkowitej transmisji i odbicia. Metoda ta powinna znaleźć szerokie zastosowanie przy badaniu materiałów pleochroicznych, zwłaszcza przy wyznaczaniu ich własności w funkcji temperatury, a to dzięki temu, że współczynniki dla obu składowych fal są mierzone równocześnie (sumę i różnicę współczynników całkowitej transmisji czy odbicia, można rejestrować niezależnie w tym samym czasie).

3.5.5. Zautomatyzowane stanowisko do rejestracji spektrogramów współczynnika absorpcji

Ostatnie rozwiązanie w zakresie optycznych technik pomiarowych prezentowane w niniejszej pracy dotyczy zautomatyzowanego stanowiska do wyznaczania współczynnika absorpcji.

W literaturze [67] opisane jest takie stanowisko. Jego zasada działania wygląda następująco:

Dla dużych wartości iloczynu współczynnika absorpcji i grubości próbki αd w równaniu (13) można pominąć drugi wyraz w mianowniku (np. dla $R = 30\%$ i $\alpha d \geq 1,2$ błąd względny $\frac{\Delta T}{T}$ jest mniejszy od 1%) i wówczas

$$T = (1 - R)^2 \exp(-\alpha d) = \frac{I}{I_0} \quad (67)$$

gdzie I oznacza intensywność światła wiązki pomiarowej (po przejściu przez próbkę), a I_0 intensywność światła wiązki odniesienia (padającej na powierzchnię próbki).

Przy znanych wartościach R i d równanie (67) może być rozwiązane ze względu na α

$$\alpha d = \ln I_0 - \ln I + 2 \ln(1 - R) \quad (68)$$

Aparatura pomiarowa jest tak zaprojektowana, że może bezpośrednio wykorzystać ten wzór i rysować zależność αd od $h\nu$.

Informacje o spektrogramie wartości logarytmu intensywności światła wiązki odniesienia $\ln I_0(h\nu)$ są zakodowane w kształcie krzywki napędzanej przez monochromator.

Krzywka z kolei napędza potencjometr dający sygnał proporcjonalny do $\ln I_0$. Sygnał odpowiadający intensywności światła wiązki pomiarowej $I(h\nu)$ przechodzi przez wzmacniacz logarytmiczny i otrzymany $\ln I$

jest odejmowany od $\ln I_0$ na wejściu pisaka X-Y, który jest również napędzany przez monochromator.

Otrzymane w ten sposób spektrogramy kalibruje się przez wstawienie w miejsce próbki achromatycznych filtrów o różnej transmisji (αd).

Prezentowane rozwiązanie ma szereg wad. Pierwszą z nich jest mechaniczny sposób magazynowania informacji o spektrogramie intensywności światła wiązki odniesienia. Nie uwzględnia on chwilowych zmian intensywności światła wiązki odniesienia, jak również wymaga wykonania nowej krzywki w przypadku wymiany źródła lub detektora.

Drugą poważną wadą jest założenie, że współczynnik odbicia jest stały w całym zakresie pomiarowym aparatury.

Wad tych nie ma układ prezentowany poniżej. Zasada jego działania opiera się na pomiarze całkowitej transmisji dwóch próbek o różnych grubościach. W tym przypadku nie jest wymagana znajomość współczynnika odbicia, ponieważ jak wynika z równania (67)

$$\frac{I_1}{I_2} = \exp \alpha (d_2 - d_1) = \frac{I_1}{I_2} \quad (69)$$

gdzie I_1 i I_2 oznaczają odpowiednio intensywności światła wiązek pomiarowych dla próbek o grubościach d_1 i d_2 .

Współczynnik absorpcji α wyznaczony z równania (69) ma następującą postać

$$\alpha = \frac{1}{d_2 - d_1} (\ln I_1 - \ln I_2) \quad (70)$$

W układzie pomiarowym współczynnik α można wyznaczyć w następujący sposób:

Aparatura pomiarowa jest tak wykonana, że umożliwia przemienne oświetlanie obu próbek wiązkami światła o takich samych parametrach. Funkcję tę można zrealizować wykorzystując wirujący przerywacz zwierciadlany [68] . Następnie wiązki po przejściu przez próbki padają na przemian na powierzchnię detektora. Sygnał detektora będzie proporcjonalny raz do intensywności światła wiązek przechodzących na przemian przez jedną i przez drugą próbkę (obraz sygnału podobny jak na rys. 38). Sygnał ten po wzmocnieniu w układzie wzmacniacza logarytmicznego jest poddany detekcji selektywnej z częstością przemiennego oświetlania próbek (częstością pracy przerywacza zwierciadlanego). W wyniku takiego przetwarzania, napięcie na wyjściu nanowoltomierza selektywnego będzie proporcjonalne do różnicy $\ln I_1 - \ln I_2$.

Jak więc widać z równania (70) otrzymana wartość napięcia jest wprost proporcjonalna do współczynnika absorpcji.

Poprawną pracę aparatury można będzie zapewnić w znacznie szerszym zakresie wartości α niż w przypadku aparatury opisanej na wstępie tego podrozdziału. Szacunkowo zakres ten wyniesie $6 > \alpha(d_2 - d_1) > 1$. Ograniczony jest on między innymi poprawną pracą wzmacniacza logarytmicznego.

Proponowany elektroniczny sposób obróbki sygnałów można również z powodzeniem wykorzystać do badania kryształów plechroicznych z wykorzystaniem dwustanowego modulatora polaryzacji światła (p.3.5.4.) Sygnał detektora światła Ph (rys.38) poddany takiej obróbce będzie proporcjonalny (przy założeniu, że αd jest duże oraz R' i R'' w porównaniu z α są wolnozmiennymi funkcjami λ) do różnicy współczynników absorpcji dla dwóch fal o liniowych ortogonalnych stanach polaryzacji

$$\alpha'' - \alpha' \sim \frac{1}{d} (\ln U' - \ln U'') \quad (71)$$

U' i U'' oznaczają sygnały detektora Ph odpowiadające intensywnościom światła dwóch wiązek, o liniowych ortogonalnych stanach polaryzacji względem siebie, po przejściu przez pleochroiczną próbkę.

4. PODSUMOWANIE

W pracy przedstawiono praktyczne zastosowanie niektórych nowoczesnych technik pomiarów optycznych do badania materiałów półprzewodnikowych. Opracowano nowoczesne stanowiska badawcze pozwalające optymalnie wykorzystać standartowe monochromatory. W ten sposób powstało stanowisko wykorzystujące monochromator SPM-2 do pomiaru stałych optycznych i ich pochodnych z wykorzystaniem modulacji długości fali oraz stanowisko wykorzystujące monochromator GDM-1000 do tego samego typu badań, w tym także w świetle liniowo spolaryzowanym.

Opracowanie tych układów poprzedziła analiza stosowanych wcześniej, a znanych z literatury rozwiązań oraz odpowiednie rozważania teoretyczne.

Przeprowadzono również ogólną analizę optycznych własności materiałów anizotropowych, które były głównym obszarem zainteresowań badawczych.

Do najważniejszych rezultatów pomiarowych pracy zaliczyć należy:

- badania dichroizmu i dwójkomności Zn_3P_2 w zakresie temperatur $10 \div 300$ K, przy czym wyznaczenie dwójkomności z pomiarów interferencyjnych przeprowadzono trzema sposobami, z których dwa są opracowane przez autora,
- wyznaczenie znaku optycznego kryształu Zn_3P_2 ,
- badania fotodichroizmu detektora fotowoltaicznego Au- Zn_3P_2 ,
- lokalizację poziomu domieszkowego w Zn_3P_2 metodą pomiaru charakterystyk spektralnych współczynnika absorpcji, pochodnej współczynnika absorpcji względem częstości światła oraz fotoefektu,
- wyznaczanie metodą modulacji długości fali temperaturowej zmiany przerwy energetycznej Zn_3As_2 ,

- analiza spektrogramu czułości widmowej detektora podserwieni wykonanego z $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ z wykorzystaniem modulacji długości fali.

Rezultaty badawcze pracy byłyby z pewnością bardziej bogate, gdyby nie wystąpiły pewne obiektywne trudności związane z brakiem niektórych elementów (np. odpowiednie filtry i fotopowielacze, układy elektroniczne, mierniki wielkości elektrycznych, zasilacze itp.) pozwalających w pełni wykorzystać zakres spektralny monochromatora GDM-1000 i zautomatyzować pomiary pochodnych stałych optycznych. W najbliższym czasie te problemy zostaną rozwiązane, co umożliwi uzupełnienie wyników pomiarowych i zwiększenie ich dokładności.

W pracy przedstawiono również propozycje nowych rozwiązań w zakresie optycznych technik pomiarowych, jak:

- metoda wykorzystania obrotowego modulatora polaryzacji światła do badania materiałów anizotropowych,
- automatyczny układ do wyznaczania spektrogramu współczynnika absorpcji,
- specjalny modulator długości fali do monochromatora podwójnego,
- mechaniczny stabilizator intensywności wiązki światła.

Z przyczyn podobnych jak poprzednio, żadne z tych rozwiązań nie zostało w pełni zrealizowane, ale w miarę możliwości będą one stosowane w praktyce w Instytucie Fizyki Politechniki Wrocławskiej. Już w najbliższym czasie zostanie uruchomione zautomatyzowane stanowisko do kompleksowych badań fotoelektrycznych, w którym znajdzie zastosowanie mechaniczny stabilizator intensywności wiązki światła. Przewiduje się również wykonanie pomiarów dichroizmu i fotodichroizmu Zn_3P_2 w szerokim zakresie temperatur (5 ± 300 K) z wykorzystaniem obrotowego modulatora polaryzacji światła.

L I T E R A T U R A

- [1] Jacques I. Pankove, "Zjawiska optyczne w półprzewodnikach", WNT, Warszawa /1974/.
- [2] Landau L.D., Lifszyc E.M., "Elektrodynamika ośrodków ciągłych", PWN, Warszawa /1960/.
- [3] Uchanov Ju.J., "Opticzeskije Svojstwa Poluprovodnikov", Nauka, Moskwa /1977/.
- [4] Moss T., Burrell G.J., Ellis B., "Poluprovodnikovaja Optoelektronika", Mir, Moskwa /1976/.
- [5] Józwicki R., "Optyka instrumentalna", WNT, Warszawa /1970/.
- [6] Jahoda F., Phys.Rev. 107 , 1261 /1957/.
- [7] Born M., Wolf E., "Osnowy Optiki", Nauka, Moskwa /1973/.
- [8] Cydilikowski I., "Elektrony i dziury w półprzewodnikach", PWN, Warszawa /1976/.
- [9] Seeger K., "Fizyka Poluprovodnikov", Mir, Moskwa /1977/.
- [10] Bonfiglioli G., Brovotto P., Appl.Optics 3 , 1417 /1964/.
- [11] Balslev I., Phys.Rev. 143 , 636 /1966/.
- [12] Engelev W., Fritsche H., Garfinkel M., Tiemann J., Phys.Rev. Lett. 15 , 1969 /1965/.
- [13] Gobeli G., Kane E., Phys.Rev.Lett. 15 , 142 /1965/.
- [14] Batz B., Solid State Commun. 4 , 241 /1966/; 5 , 985 /1967/.

- [15] Seraphin B., Hess R., Phys.Rev.Lett. 14 , 138 /1965/.
- [16] Pollak F., Cardona M., Shakleem K., Phys.Rev.Lett. 16 , 942 /1966/.
- [17] Schnatterly S., Bull.Amer.Phys.Soc. 13 , 397 /1968/.
- [18] Wang E.Y., Alberts W.A., Bleil C.E., "Light - modulated Reflectance of Semiconductors" , II-VI Semiconducting Compounds, ed. D.G.Thomas, Benjamin /1967/.
- [19] Nahory R.E., Shay J.L., Phys.Rev.Letters, 21 , 1569 /1968/.
- [20] McCoy J.M., Wittry D.B., Appl.Phys.Letters, 13, 272 /1968/.
- [21] Cardona M., Trudy IX Mieźdunar.Konfierencji po Fizykie Poluprovodnikov, Nauka, Moskwa /1969/.
- [22] Pidgeon C., Groves S., Feinleib J., Solid State Commun., 5 , 973 /1967/.
- [23] Eggerwol P., Smit Y., Leks B., Trudy IX Mieźdunar. Konfierencji po Fizykie Poluprovodnikov, Nauka , Moskwa /1969/.
- [24] Balslev I., Journ.Phys.Soc.Japan Suppl. 21 , 101 /1966/.
- [25] Cardona M., "Modulacionnaja Spektroskopja", Mir, Moskwa /1972/.
- [26] Philipp H., Ehrenreich H., Ultraviolet Optical Properties Semiconductors and Semimetals, 3 , 93 /1967/.
- [27] Tauc J., Optical Properties of Semiconductors in the Visible and Ultra-Violet Ranges Progress in Semiconductors 9, 87 /1965/.
- [28] Brown H.M., Brodie D.E., Canad.J.Phys. 50 , 2502 /1972/.

- [29] Bennelt H.E., Koehler W.F., Journ.Opt.Soc.Amer. 50 , 1 /1960/.
- [30] Kisiel A., Podgórnny M., Rodzik A., Turkowski M., Opt.Applicata 9 , 249 /1979/.
- [31] Greenoway D.L., Harbeke G., "Optical Properties and Band Structure of Semiconductors", Pergamon Press, Oxford /1966/.
- [32] Vos K., Krusemeyer H.J., J.Phys. C. 10 , 3893 /1977/.
- [33] Gałazka R.R., Kisiel A., Phys.State Sol. 34 , 63 /1969/.
- [34] Kisiel A, Pukowska B., Acta Phys.Pol., A45 , 923 /1974/.
- [35] Pawlikowski J.M., Barycka I., Drajewicz B., Optica Applicata 6 , 53 /1976/.
- [36] Gumienny Z., Misiewicz J., Raport Inst.Fizyki Polit.Wrocł. 50/80, niepublikowany.
- [37] Wardzyński W., Proc.Roy.Soc., A260 , 370 /1961/.
- [38] Pawlikowski J.M., Infrared Physics, 21 , 181 /1981/.
- [39] Pawlikowski J.M., Mirowska N., Becla P., Królicki F., Solid State Electron., 23 , 755 /1980/.
- [40] Pawlikowski J.M., Misiewicz J., Mirowska N., J.Phys.Chem. Solids, 40 , 1027 /1979/.
- [41] Gumienny Z., Misiewicz J., Optica Applicata, 12 /1982/
w druku .
- [42] Gumienny Z., Kiwus M., Misiewicz J., Optica Applicata, 12
/1982/ - w druku.

- [43] Żdanowicz L., Żdanowicz W., Petelenz D., Kloc K., Acta Phys. Polon., A57 , 159 /1980/
- [44] Becla P., Gumienny Z., Misiewicz J., Optica Applicata, 9 143 /1979/.
- [45] "Fizyko - Chemiczne Swojstwa Poluprovodnikowych Wieszczestw", Nauka, Moskwa /1979/.
- [46] Mirowska N., Misiewicz J., Nauka K., Pawlikowski J.M., Acta Phys. Polon., A60 , 231 /1981/.
- [47] Becla P., Gumienny Z., Misiewicz J., Pawlikowski J.M., Optica Applicata, 12 /1981/ - w druku.
- [48] Dreves E.R., Bull. Amer. Phys. Soc., 12 , 384 /1967/.
- [49] Gilgore A., Stoller P.J., Fowler A., Rev. Sci. Inst. 38 , 1535 /1967/.
- [50] Lebiedjewa W.W., "Technika Optycznej Spektroskopii", IMU, Moskwa /1977/.
- [51] Shen Y.R., Surface Science, 37 , 522 /1973/.
- [52] Gumienny Z., Becla P., Raport Inst. Fiz. Polit. Wrocławskiej, 300/78, niepublikowany.
- [53] Gumienny Z., Komunikat Inst. Fizyki Polit. Wrocław. 509/78, niepublikowany /praca magisterska/.
- [54] Misiewicz J., Becla P., Jankowska E., Raport Inst. Fizyki Polit. Wrocław. 308/78, niepublikowany.

- [55] Gumienny Z., Misiewicz J., Pawlikowski J.M., Optical Engineering 21 , /1982/ - w druku.
- [56] Giriat W., Postępy Fizyki, 23, 329 /1972/.
- [57] Misiewicz J., Pawlikowski J.M., Solid State Commun., 32 , 687 /1979/.
- [58] Schultz M.L., Infrared Physics, 4, 93 /1964/.
- [59] Macfarlane G.G., McLean T.P., Quarrington J.E., Roberts V., Phys.Rev., 111 , 1245 /1958/.
- [60] Elliott R.J., Phys.Rev., 108 , 1384 /1957/.
- [61] Nadachowski M., Kulka Z., "Analogowe układy scalone", WKiŁ, /1980/.
- [62] Shaklee K.L., Rowe J.E., Appl.Opt., 9 , 627 /1970/.
- [63] Szalimowa K.W., "Fizyka Półprzewodników", PWN, Warszawa /1974/.
- [64] Van der Ziel A., "Podstawy fizyczne elektroniki ciała stałego" WNT, Warszawa /1980/.
- [65] Chalecki J., "Przyrządy optyczne. Konstrukcja mechanizmów". WNT, Warszawa /1979/.
- [66] Mustiel E.R., Parygin W.N., "Metody modulacji światła", PWN, Warszawa /1974/.
- [67] Pankove J.I., Phys.Rev., 140 , A-2059 /1965/.
- [68] Houghton J., Smith S.D., "Fizyka podczerwieni", PWN, Warszawa /1969/.

		1	2	3	4	5	6	7	8	9
	* N *									
	Rozpacz. pr.	Zakończ. pr.	Opubl. pr.	Instytut	Nr tematy.					
	1, 2, 7, 8			I, 0, 9						
Nr zlecenia.		Nr archiwalny								
		I, 0, 9 / s. - 1, 2, 1 / 8, 2 *								
Symbol UKD.		82:Inst.Fiz. PWr MNSzWiT								
		pol.								

Opis bibliograficzny.

Gumienny Zbigniew
 Modyfikacja metod optycznych i zastosowanie ich do badań własności niektórych półprzewodników.
 Raporty Inst.Fiz.PWr 1982 ser.SPR nr 121
 121 s. 40 rys. bibliogr. 68 poz.
 /maszyn.powiel./
 Rozprawa doktorska
 Politechnika Wroclawska, Instytut Fizyki, Wrocław
 Promotor: doc.dr inż. Adam Kubica
 120,8

Charakter pracy:
 Materiały odpłatne:

Rozpowszechnienie:

Analiza dokumentacyjna

⟨D⟩

W pracy przedstawiono praktyczne zastosowanie nowoczesnych technik pomiarów optycznych do badania materiałów półprzewodnikowych. Opracowano nowoczesne stanowisko badawcze oraz zaprezentowano nowe rozwiązania w zakresie optycznych technik pomiarowych. W pracy pokazano również szereg wyników pomiarów optycznych fosforu cynku i arsenku cynku

Imię i Nazwisko autora analizy

Zbigniew Gumienny

Słowa kluczowe

⟨S⟩

pomiary optyczne i fotoelektryczne, spektroskopia modulacyjna, specjalne układy optyczne, optyczne własności półprzewodników

**0480*00*

⟨A⟩ _____ *B⟩ _____ *C⟩ _____ *D⟩ _____

*E⟩ _____ *F⟩ _____ *G⟩ _____ *H⟩ _____ ←←

Tylko PRL	CINTE	APW	Podpis red.	Podpis asyst. d/s badań	Potwierdzenia przyjęcia poprawki	Potwierdzenie przyjęcia karty w Oddziale Dokumentacji
Wpisać TAK lub NIE						

