

# Pokroky matematiky, fyziky a astronomie

---

Július Krempaský

Amorfne polovodiče a ich využitie

*Pokroky matematiky, fyziky a astronomie*, Vol. 14 (1969), No. 1, 15--33

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/137248>

## Terms of use:

© Jednota českých matematiků a fyziků, 1969

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

# AMORFNÉ POLOVODIČE A ICH VYUŽITIE

JÚLIUS KREMPASKÝ, Bratislava

## 1. ÚVOD

V prevážnej väčšine doterajších aplikácií polovodičov v praxi sa stretávame s prvkami vyrobenými z monokryštalických polovodičov. Požiadavka lepších parametrov polovodičových prvkov sa takmer vždy spájala s požiadavkou na prípravu dokonalejších polovodičových monokryštálov. Toto zdôrazňovanie monokryštalickej štruktúry polovodičového materiálu pre výrobu polovodičových prvkov viedlo neodôvodnene k názoru, že dobré polovodičové vlastnosti sú podmienené výlučne monokryštalickou štruktúrou. Takýto názor vedie na jednej strane k neustalému zdokonaľovaniu technológie prípravy monokryštálov niektorých základných klasických polovodičov (Ge, Si, InSb atď.), čím sa ich výroba zdražuje, na druhej strane k nezájmu praktikov aj teoretikov o nemonokryštalické materiály, ktoré by z hľadiska technológie boli nepomerne lacnejšie. Z tohto aspektu je kľúčovou otázkou otázka, či podmienkou dobrých polovodičových vlastností je skutočne jedine monokryštalický materiál. Ak sa ukáže, že tomu tak nie je, potom prirodzene vzniká ďalšia otázka: do akej miery môže byť deformovaná kryštalická štruktúra nositeľom polovodičových vlastností? Je totiž zrejmé, že najúplnejšie deformovaná mriežka – plynná fáza – nemôže mať polovodičové vlastnosti.

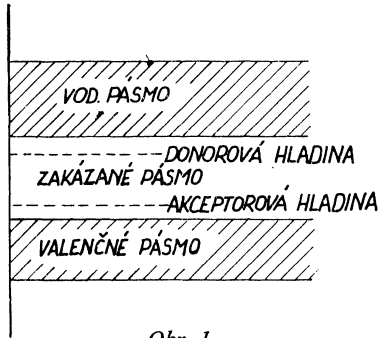
V ďalších častiach tejto práce sa pokúsime na tieto otázky odpovedať tak, ako je to z hľadiska stavu súčasnej vedy možné. Treba hneď úvodom poznamenať, že nadhodené otázky sú neobvyčajne zložité a ich riešenie je ešte len v počiatočnom štádiu.

## 2. ZÁKLADNÉ VLASTNOSTI POLOVODIČOV

Vzhľadom na veľmi široké spektrum využitia polovodičov v praxi nemožno v niekoľkých riadkoch vyznačiť všetky vlastnosti, ktorými sa musí polovodič vyznačovať. Nemalo by to zmyslu ani z toho dôvodu, že nemožno od jedného polovodičového materiálu vyžadovať, aby bol použiteľný pre všetky druhy aplikácií. Dokonca nie je potrebné ani vymenovávať základné vlastnosti, ako elektrickú vodivosť, tepelnú vodivosť, fotovodivosť atď., pretože v súčasnej dobe je už nám viac-menej jasné, čím sú primerané hodnoty týchto parametrov podmienené. Je to predovšetkým vhodný tvar energetického spektra elektrónov.

Ak odhliadneme od detailov, má energetické spektrum dobrého polovodiča obsahovať vodivostné pásmo (podmieňujúce elektrónovú vodivosť), valenčné pásmo (podmieňujúce dierovú vodivosť), zakázané pásmo, v ktorom sa v blízkosti vodi-

vostného pásma nachádzajú donorové hladiny a v blízkosti valenčného pásma akceptorové hladiny (obr. 1). Šírka zakázaného pásma  $\Delta E_z$  má byť zhruba z intervalu  $0,1 \text{ eV} < \Delta E_z < 2 \text{ eV}$ . Táto šírka (spolu s rozptylom v mriežke, o ktorom sa ešte zmienime) zaručuje elektrickú vodivosť od asi  $10^3 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  do asi  $10^{-8} \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , ktorá sa dá využiť na mnohoraké účely, fotovodivosť s maximom citlivosti v oblasti viditeľného svetla, príp. v blízkom okolí, termoems. od niekoľkých desiatok  $\mu\text{V}$  do niekoľko tisíc  $\mu\text{V}/\text{grad}$  a tepelnú vodivosť rádu  $10^{-1} - 10^{-3} \text{ cal/cm grad sek}$ , čo sú podmienky pre úspešné uplatnenie sa polovodičov v termoelektrických aplikáciách (termogenerátory, ohrievače, chladničky atď.).



Obr. 1.

Nemenej dôležitou charakteristikou dobrých polovodičov, ktorú sme pri uvádzaní číselných údajov už rešpektovali, je relatívne málo intenzívny rozptylový proces pri transporte elektrónov. Prejavuje sa to v relatívne veľkých hodnotách strednej voľnej dráhy elektrónov, pohyblivosti a doby života minoritných nosičov.

Z uvedeného vyplýva, že pri riešení otázky, či môže aj nemonokryštalický stav byť podmienkou polovodičových vlastností, treba si všimnúť predovšetkým energetické spektrum elektrónov a rozptyl. Ak sa ukáže, že aj v nemonokryštalickom stave má energetické spektrum tvar znázornený na obr. 1 a že rozptyl má taký charakter, že neznemožňuje úplne translačný pohyb elektrónov, potom budeme môcť ako polovodiče kvalifikovať aj látky, ktoré sa nevyznačujú dokonale periodickou kryštalickou štruktúrou.

### 3. NEMONOKRYŠTALICKÝ STAV

#### 3.1. Druhy nemonokryštalického stavu

Bez nárokov na úplnosť môžeme si nemonokryštalické stavy rozdeliť na tieto druhy:

- a) polykryštalický stav v užšom slova zmysle,
- b) polykryštalický stav charakteristický pre vzorky získané lisovaním a spekaním jemného prášku,

- c) tenké vrstvy získané naparením, naprášením apod.,
- d) amorfný stav typicky pre sklá,
- e) kvapalný stav.

Štruktúry typu a) vznikajú pri nedokonalom raste monokryštálov. Vzorka materiálu predstavuje v tom prípade súbor rôzne orientovaných relatívne veľkých monokryštalických blokov. Je samozrejmé, že energetická štruktúra elektrónového spektra takýchto látok sa len málo odlišuje od štruktúry typickej pre monokryštalický materiál a značnejšie rozdiely vznikajú len z hľadiska rozptylu. Z nášho hľadiska nie je preto potrebné sa v ďalšom týmito materiálmi zaoberať.

Analogická situácia je aj v štruktúrach typu b), pretože i pri najmenejšom rozomletí predstavujú zrníčka dostatočne veľký monokryštalický útvar, aby sa mohlo vytvoriť energetické spektrum typické pre monokryštal. Rozhrania zŕn však hrajú značnú rolu pri rozptyle, preto také veličiny, ako stredná voľná dráha, doba života, pohyblivosť a iné majú značne menšie hodnoty ako v monokryštalickom stave. To však nebráni použiť tieto materiály ako polovodiče pre viaceré, najmä fotoelektrické a termoelektrické účely.

V štruktúrach typu c) je situácia značne zložitá a doterajšie experimentálne výsledky nedávajú možnosť vysloviť o tenkých vrstvách jednoznačné stanovisko. Isté je, že pri určitej specialnej príprave týchto vrstiev vznikajú štruktúry, ktoré majú charakter amorfnej látky. Na tieto vrstvy sa preto bude vzťahovať to, čo si v ďalšom uvedieme pre amorfné látky. Technologické podmienky pri príprave tenkých vrstiev (vákuum, čistotu, teploty zdroja a podložky) možno však vhodne stanoviť a postupne vylepšovať, takže v tomto prípade nevznikajú pochybnosti, že by pri odparovaní monokryštalického polovodiča mohla vzniknúť látka bez polovodičových vlastností. Takéto viac-menej dokonalé tenké vrstvy z našich ďalších úvah preto tiež vynecháme.

Otázky nadhodené vyššie majú preto najväčší význam len pri vyšetovaní štruktúr d) a e). Konkrétnejšie povedané, ide o to, či monokryštalický polovodič zostane polovodičom aj po prechode do amorfného, resp. kvapalného stavu, resp. či látka, ktorá v pevnom stave nie je polovodičom, nemôže sa ním pri skvapalnení stať, atď.

### 3.2. Štruktúra kvapalín a amorfných látok

V prvých pokusoch o vypracovanie teórie kvapalného stavu sa vychádzalo z predpokladu, že kvapalný stav má omnoho bližšie k plynnému ako k pevnému skupenstvu. Plyny a kvapaliny sa dokonca niekedy zahrňujú do spoločného skupenstva tekutín, pretože obidve štruktúry sa vyznačujú tekutosťou. Skúmanie iných dôležitých parametrov však vedie k uzáveru, že kvapaliny majú omnoho viac spoločné s pevným ako s plynným skupenstvom. Sú to najmä tieto parametre:

1. Objem – pri prechode z pevného do kvapalného skupenstva sa mení spravidla len veľmi málo (menej ako 10%).
2. Koordinačné číslo – až na malé výnimky vykazuje pri kvapalnení len malé

zmeny, z čoho vyplýva, že v kvapalnom stave sú častice usporiadané približne rovnako ako v pevnom skupenstve.

3. Skupenské teplo – toto teplo je pri prechode z kvapalnej fázy do plynnej 30–40krát väčšie ako pri prechode z pevnej do kvapalnej fázy. Z toho možno usudzovať, že atómy v kvapalinách sú udržiavané pohromade zhruba rovnakými silami ako v pevnom skupenstve.

4. Merné teplo – aj tento parameter sa v pevnom a kvapalnom stave len málo odlišuje. Pretože merné teplo látky je určené charakterom tepelného pohybu atómov a molekúl, možno konštatovať, že charakter tepelného pohybu v pevnom a kvapalnom stave látky je približne rovnaký.

V čom je teda rozdiel medzi štruktúrou látky v pevnom a kvapalnom stave? Všeobecne možno ho formulovať tak, že v kryštalickom stave jestvuje poriadok na veľkú a teda i na malú vzdialenosť, kým v kvapalinách sa zachováva iba poriadok na malú vzdialenosť. Znamená to teda, že aj v kvapalinách možno v okolí daného atómu až do určitej vzdialenosti zisťovať pravidelné rozloženie susedných atómov spôsobujúce pravidelné striedanie sa maxim a miním v röntgenogramoch.

Hustotová funkcia  $g(r)$  definovaná vzťahom

$$(1) \quad g(r) dr = 4\pi r^2 \rho(r) dr ,$$

určujúca stredný počet atómov v guľovej vrstve o polomere  $r$  a jednotkovej hrúbke, má teda periodický priebeh. Jej maximá sa so vzrastom  $r$  postupne rozťahujú, čo je zapríčinené tým, že so vzrastajúcim polomerom  $r$  rastie aj štatistický rozptyl rozdelenia samotných rovnovážnych stavov. Zo štatistiky vyplýva, že šírka týchto maxim sa dá vyjadriť vzťahom

$$y_s^2 = 2Dr_s ,$$

kde  $D$  sa nazýva koeficient štruktúrnej difúzie.

Na obr. 2 a 3 sú znázornené priebehy hustotovej funkcie pre Na a Bi.

Z hľadiska teoretického riešenia elektrónového spektra nemonokryštalických látok je výhodné zaviesť pre medziatómovú vzdialenosť funkciu

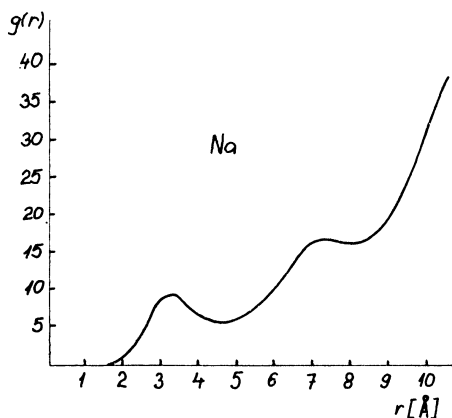
$$a = a_0(1 + \varepsilon\gamma) ,$$

kde  $a_0$  – pôvodná medziatómová vzdialenosť,  $\gamma$  – hodnota blízka 1 – rozličná pre každý pár atómov a má podobnú úlohu ako chyba merania. Ak sa pri tavení geometrické rozmery nemenia, je stredná hodnota  $\gamma = 0$ . Parameter  $\varepsilon$  má konštantnú hodnotu a charakterizuje stupeň porušenia poriadku na malú vzdialenosť. Bude mať tým väčšiu hodnotu, čím viac sa mení koordinačné číslo.

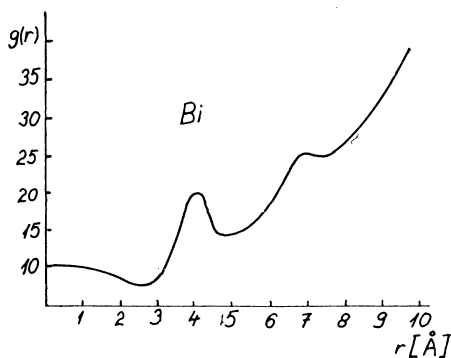
Štruktúra pevných amorfných látok sa podobá štruktúre kvapaliny v určitom časovom okamžiku. Môžeme ju preto považovať za prudko „zamrznutú“ štruktúru kvapaliny. V kvapaline jej štruktúrny stav sa v dôsledku neustáleho tepelného po-

hybu stále mení, poruchy sa presúvajú z miesta na miesto, avšak ich koncentrácia sa štatisticky zachováva. V pevnom amorfnom stave si atómy zachovávajú svoju polohu – aspoň na relatívne dosť dlhú dobu.

O podstate amorfnej štruktúry sa dosť dlho viedli spory. ZACHARIAZEN na jednej strane tvrdil, že amorfna látka má jednotnú kryštalickú mriežku s elementárnymi buňkami všade viac alebo menej deformovanými. V blízkom okolí atómu sa preto objavuje určitá pravidelnosť (poriadok na malú vzdialenosť), avšak čím ideme ďalej od zvoleného atómu, táto pravidelnosť v dôsledku deformácie elementárnych buniek sa postupne zoslabuje až úplne mizne.



Obr. 2.



Obr. 3.

LEBEDEV naopak zastáva názor, že amorfna látka pozostáva z veľkého počtu navzájom pomerne ostro ohraničených „kryštalitov“, vnútri ktorých jestvuje dokonalá, neporušená symetria. Zdá sa, že obidve stanoviska predstavujú extrémne pohľady na kvapalinu – pravda je niekde uprostred. Aj „kryštality“ sú čiastočne deformované a na svojich okrajoch prechádzajú do neusporiadaného stavu.

Amorfna látka prechádza pri zvýšení teploty kontinuálne do kvapalnej fázy, bez výraznejších zmien, čo svedčí o tom, že štruktúra kvapalín a amorfnej látky sú si veľmi blízke.

V látkach pozostávajúcich z atómov viacerých druhov sa poriadok na veľkú vzdialenosť prejavuje ich pravidelným striedaním, poriadok na malú vzdialenosť tým, že každý atóm má rovnaké okolie. V amorfnom alebo kvapalnom stave sa poriadok na veľkú vzdialenosť porušuje. Stupeň tejto poruchy (pre dvojatómovú látku) posudzujeme podľa čísla  $\xi$  definovaného vzťahom

$$(3) \quad \xi = \frac{N_1 - N_2}{N},$$

kde  $N_1$  – koncentrácia atómov na svojich miestach,  $N_2$  – koncentrácia atómov

jedného druhu na miestach atómov druhého druhu. Vidieť, že dokonalá štruktúra je charakterizovaná číslom  $\xi = 1$  a  $-1$ , úplne chaotický stav má  $\xi = 0$ .

Podobne možno zaviesť charakteristický parameter aj pre posúdenie poriadku na malú vzdialenosť.

#### 4. TEÓRIA AMORFNEJ A KVAPALNEJ ŠTRUKTÚRY

##### 4.1. Metódy riešenia energetického spektra elektrónov

Riešenie Schrödingerovej rovnice pre monokryštal neobyčajne uľahčuje predpoklad dokonalej periodičnosti potenciálnej energie elektrónov. V amorfnom a kvapalnom stave nie je tento predpoklad splnený, preto nemôžeme v tomto prípade použiť metódy osvedčené v prípade monokryštálu. Tieto metódy dávajú pre monokryštál jednoznačné uzávery a výsledky možno veľmi často overovať aj kvantitatívne. V prípade kvapalnej a amorfnej fázy sa v dôsledku nejednotnej, deformovanej mriežky vyskytujú pri riešení nesmierne ťažkosti a od výsledkov, ktoré sa napriek tomu dostanú, možno očakávať prinajlepšom kvalitatívny súhlas.

Doteraz sú známe tieto tri metódy riešenia nastoleného problému:

1. Riešenie reťazca s konečným počtom buniek. V tejto metóde sa vytvorí model reťazca s konečným počtom buniek s predpísanými vzdialenosťami a Schrödingerova rovnica sa rieši pre každú buňku. Vzhľadom na to, že buniek je síce konečný počet, ale pritom ešte vždy dostatočne mnoho, môže takúto prácu zvládnuť len počítačový stroj. (Uskutočnilo sa riešenie pre 2000, 4000 a 8000 buniek.)

2. Metóda založená na predpoklade o kváziperiodičnosti. V tejto metóde sa predpokladá, že látka má štruktúru, v ktorej sa vzdialenosti síce menia, ale od strednej hodnoty vzdialenosti sa odlišujú len málo. Ukazuje sa, že v tom prípade možno vhodne zaviesť novú súradnicu, ktorá má tú vlastnosť, že potenciálna energia ako funkcia tejto súradnice je periodickou funkciou. Hamiltonian možno potom rozdeliť na čisto periodickú časť a na poruchové členy.

3. Metóda modifikovaných rovinných vln. V tejto metóde sa predpokladá slabá väzba elektrónov. Je teda vhodná najmä na riešenie elektrónových spektier jednodenných tekutých kovov. Vychádza sa z funkcií Blochovského typu rešpektujúcich odchýlky od dokonalej periodičnosti.

Výsledky dosiahnuté prvou metódou sú veľmi názorné a uvedieme ich v nasledujúcom odseku.

V druhej metóde, ktorá sa môže použiť na jednorozmerný i trojrozmerný model látky, sa s ohľadom na vzťah (2) zavádza nová súradnica vzťahom

$$(4) \quad \frac{d\xi}{dx} = \frac{1}{1 + \varepsilon\gamma},$$

Schrödingerova rovnica pre jednorozmerný kryštál

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + V(x) \Psi = E\Psi$$

sa pomocou tejto súradnice prepíše do tvaru

$$(5) \quad \hat{H}\Psi = E\Psi$$

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \varepsilon V' + \varepsilon \hat{W}_1 + \varepsilon^2 \hat{W}_2 + \dots,$$

kde

$$\hat{H}_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{d\xi^2} + V_0(\xi)$$

$$\hat{W}_1 = \frac{\hbar^2}{2m} \left( 2\gamma \frac{d^2}{d\xi^2} + \frac{d\gamma}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \right)$$

$$\hat{W}_2 = -\frac{3\hbar^2}{2m} \left( \gamma^2 \frac{d^2}{d\xi^2} + \gamma \frac{d\gamma}{d\xi} \frac{d}{d\xi} \right).$$

Potenciálnu energiu  $V(\xi)$  sme pritom rozdelili na časť periodickú a na poruchu, ktorá je v prvom priblížení úmerná  $\varepsilon$ , t. j.

$$V(\xi) = V_0(\xi) + \varepsilon V'(\xi),$$

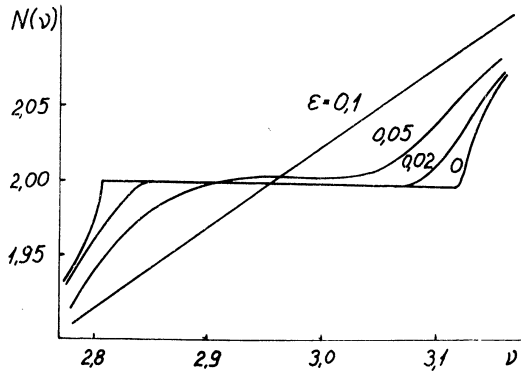
Tým sa nám podarilo rozložiť hamiltonian na časť čisto periodickú v súradnici  $\xi$  a na časť, ktorá má funkciu malej poruchy. Tieto poruchy budú modifikovať riešenie známe pre periodicky priebeh potenciálu. Teoretické výsledky riešenia tu nebudeme uvádzať, pretože sú napriek mnohým zjednodušujúcim predpokladom veľmi zložité. Uvedieme len, že poskytujú zhruba rovnaké kvalitatívne uzávery ako prvá metóda.

#### 4.2. Energetické spektrum elektrónov v amorfnom a kvapalnom stave

MICHELSON a ROBERTS pomocou počítačích strojov riešili problém rozloženia elektrónov podľa energie v jednorozmernom modeli. Ich výsledky sú znázornené na obr. 4.  $\nu$  je parameter určujúci energiu,  $N(\nu)$  počet stavov pripadajúci na jednotku dĺžky. Grafy na obr. 4. platia pre silne viazané elektróny (dávajú predstavu o valenčnom pásme). Z nich vidieť, že pri  $\varepsilon = 0$ , keď látka má monokryštalickú štruktúru, je pásmo ostro ohraničené. So vzrastom hodnoty  $\varepsilon$ , t. j. so vzrastom deformácie mriežky, nastáva rozmazávanie pásma na jeho hraniciach. Súčasne sa pásmo rozširuje. To isté platí aj o vodivostnom pásme, takže treba očakávať, že pri prechode do amorfného alebo kvapalného skupenstva sa zakázané pásmo zužuje, príp. pri dosta-

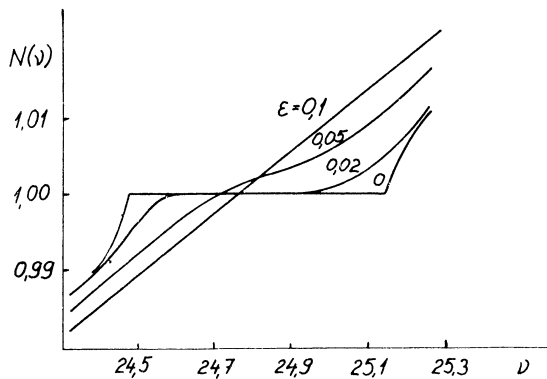


točne veľkej deformácií úplne zmizne. To by znamenalo, že látka so zakázaným pásmom, t. j. polovodič v pevnom skupenstve, by sa po skvapalnení začala približovať kovom, a pri dostatočne veľkej deformácii mriežky (kritická hodnota  $\epsilon$  podľa obr. 4 je 0,1) by prešla do kovového stavu.



Obr. 4.

Ako sme už uviedli, deformácia mriežky je tým väčšia, čím väčšia je zmena koordinačného čísla. Preto ako kritický parameter určujúci charakter skvapalnenej látky môžeme vziať zmenu tohto čísla. Koordinačné číslo polovodičov typu diamantu (Ge, Si, InSb, atď.) sa pri kvapalnení prudko mení (zo 4 na 8), čo má za následok takú silnú deformáciu mriežky, že uvedené polovodiče sa stávajú tekutými kovmi.



Obr. 5.

Polovodiče, ktorých koordinačné číslo sa pri kvapalnení mení len nepatrne (kyslíčniky a siričky, napr.  $Tl_2S$ ,  $Cu_2S$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $U_2O_5$ ,  $Sb_2S_3$ ), by podľa toho mali zostať polovodičmi aj po roztavení. Meranie tento uzáver skutočne potvrdzuje.

Pre ilustráciu sú ešte na obr. 5 znázornené pomery v látke so slabou väzbou elektrónov. Kvalitatívne uzávery sú rovnaké ako pri predchádzajúcom obr. 4. Treba

ešte uviesť, že výsledky platia pre jednorozmerný model. Dá sa však dokázať, že podobne je tomu aj v prípade trojrozmerného kryštálu.

Na základe uvedenej teórie možno dospieť aj k vzťahu pre zmenu šírky zakázaného pásma spôsobeného likvidáciou poriadku na veľkú vzdialenosť. Treba však mať na zreteli, že je to len jedna z viacerých možných zmien. Ďalší vplyv na zmenu šírky zakázaného pásma má zmena objemu. Rovnako aj vzájomné posunutie minim a maxim vodivostného, resp. valenčného pásma. Úhrnnú zmenu zakázaného pásma pri kvapalnení môžeme preto vyjadriť sumou

$$(6) \quad \Delta E = \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 .$$

Pre prvé dve zmeny možno nájsť nasledovné vzťahy

$$(7a) \quad \Delta E_1 = \frac{a\delta}{3} \frac{\partial E}{\partial a}$$

$$(7b) \quad \Delta E_2 = \varepsilon^2 \left( \frac{a^2}{2} \frac{\partial^2 E}{\partial a^2} + 6\gamma \frac{\partial^2 E}{\partial u_{12}^2} \right),$$

kde  $\delta$  je číslo určené pomerom  $V_k/V_p = 1 + \delta$ ,  $\gamma$  – stredná hodnota faktorov  $\gamma_{\alpha\beta}$  určujúcich deformáciu elementárnej buňky ( $u_{\alpha\beta} = \varepsilon\gamma_{\alpha\beta}$ ).

Vidíme, že otázka, či sa pri kvapalnení alebo pri prechode do amorfného stavu zakázané pásmo zúži alebo rozšíri, sa nedá jednoznačne zodpovedať. Závisí to od znamienka i hodnoty všetkých troch zložiek.

### 4.3. Defektové a prímiesné hladiny v amorfnom a kvapalnom stave

Teoretické riešenie Schrödingerovej rovnice pre kvapalné a amorfné štruktúry vedie k uzávieru, že aj v nich sa môžu vytvoriť donorové a akceptorové hladiny. Sú analogické defektným hladinám (Frenkelovým a Shottkyho) a sú zapríčinené fluktuáciou atómov v kvapaline. Pri tejto fluktuácii sa vytvárajú lokálne zhustenia a zriedenia, v dôsledku čoho sa vytvorí taký priebeh potenciálu, že podmieni vznik lokálnych stavov. Narozdiel od kryštálov nemajú tieto stavy diskrétny, ale spojité charakter.

Koncentráciu lokálnych stavov v iónových väzbách možno vyjadriť približne vzťahom

$$(8) \quad N = N_0 \frac{\varepsilon \sqrt{z_1}}{b \sqrt{2\pi}} \exp \left[ - \frac{b^2}{2\varepsilon^2 z_1} \right],$$

kde  $N_0$  – koncentráci kladných iónov,  $z_1$  – počet iónov v prvom koordinačnom pásme,  $b = a_0 r_0 \varepsilon m / a^2 e^* m$ , kde  $a_0$  – Bohrov radius,  $r_0$  – stredná medziatómová vzdialenosť,  $e^*$  – efektívny náboj elektrónu,  $m^*$  – efektívna hmota. Správidla je

$r_0 \approx a, a_0 < a, e^* < e, m^* < m$ . Pre  $b = 1, N_0 = 10^{22} \text{ cm}^{-3}, z_1 = 6, \varepsilon = 0,1$  by bolo  $N = 2,5 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

V kvapalinách s valenčnou väzbou tiež vznikajú lokalizované hladiny. Elektrón sa tu však spravidla viaže nie na jeden, ale na niekoľko atómov. Ak ich počet je  $z$ , môžeme koncentráciu donorových, resp. akceptorových hladín vyjadriť vzťahom

$$(9) \quad N = N_0 \frac{p\varepsilon \sqrt{z}}{2 \sqrt{2\pi}} \exp \left[ -\frac{2}{\varepsilon^2 z p^2} \right],$$

pričom parameter  $p$  je definovaný vzťahom

$$\frac{1}{z} \sum_{i=1}^z \sum_{j=1}^z V_{ij} = p \bar{V}_{jj},$$

kde  $\bar{V}_{jj}$  – stredná hodnota potenciálu.

Pri hodnotách  $p = 2, \varepsilon = 0,1, z = 10$  by koncentrácia akceptorov bola  $N = 8 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ . Pre donorové hladiny (v dôsledku menšej hodnoty  $p$ ) vychádza značne menšia koncentrácia.

Uvedené hodnoty koncentrácií by nasvedčovali tomu, že by tieto poruchové hladiny mali mať značný vplyv na elektrické a iné parametre látky. Ukázalo sa však, že vo väčšine prípadov je tento vplyv zanedbateľný. Príčina je asi v tom, že doba trvania fluktuácie  $\tau_F$  je menšia ako doba záchytu elektrónu  $\tau_z$  na nej. Skutočný počet elektrónov na lokálnych hladinách je preto  $\tau_F/\tau_F + \tau_z$  krát menší. Podľa hrubších odhadov je  $\tau_F = 10^{-11} - 10^{-12}$  sek,  $\tau_z \approx 10^{-9} - 10^{-11}$  sek.

Situáciu v amorfnej fáze, ako sme už uviedli, dobre vystihuje predstava, že je to vlastne „zamrznutý“ okamžitý stav kvapaliny. „Zamrznú“ teda aj fluktuácie, doba ich trvania je relatívne veľká. Preto tieto poruchové hladiny v amorfných látkach majú na elektrické parametre látky značný vplyv (najčastejšie figurujú ako pasce).

Význam prímеси v amorfnom a kvapalnom stave je však podstatne menší ako v kryštáli. Dôvod je vcelku zrejмый – fluktuácia atómov látky spôsobuje, že cudzi atóm v tomto skupenstve podstatne menej narušuje priebeh potenciálu ako v kryštáli a ak aj sa lokálne hladiny predsa vytvoria, v dôsledku rozmazanie energetických pásiem na hraniciach splynú tieto hladiny s vodivostným, resp. s valenčným pásmom. Prímесná elektrická vodivosť v amorfných a kvapalných látkach preto prakticky nejstvue.

#### 4.4. Rozptyl elektrónov v amorfných a kvapalných látkach

##### 4.41. „Kvapalinový“ rozptyl a rozptyl na defektoch

Na základe jestvujúceho experimentálneho materiálu a na základe teoretických úvah vyplýva, že pohyb elektrónov v amorfných a kvapalných látkach má translačný charakter, a teda že má zmysel zaviesť pojem strednej voľnej dráhy. Na rozdiel od

kryštálu máme v kvapalnom a amorfnom skupenstve do činenia s jedným zvláštnym druhom rozptylu. Pretože je typický pre kvapaliny, nazveme ho kvapalinový rozptyl. Je zapríčinený tým, že v amorfnej a kvapalnej štruktúre nejestvuje poriadok na veľkú vzdialenosť. So vzrastom vzdialenosti od zvoleného atómu sa periodičnosť postupne stráca, čím sa pohyb elektrónu sťažuje.

Zložitým výpočtom po mnohých zjednodušeníach možno dôjsť k nasledovnému vzťahu pre strednú voľnú dráhu podmienenú len kvapalinovým rozptylom

$$(10) \quad l_K = \frac{8\pi}{c_1 + c_2 a^2 k^2} \frac{a}{\varepsilon^2} \left( \frac{m}{m^*} \right)^2,$$

kde  $k$  – vlnové číslo,  $a$  – mriežková konštanta,  $c_1, c_2$  – konštanty, ktoré síce možno aj teoreticky vyjadriť, ale omnoho jednoduchšie je nájsť ich hodnoty meraním. Uvedený vzťah platí pre polovodič s malým počtom elektrónov na dne vodivostného pásma ( $ak \ll 1$ ).

Ako sme už uviedli, defekty v kvapalnej a amorfnej fáze vznikajú v dôsledku fluktuácie atómov a molekúl látky a v dôsledku znečistenia cudzími atómami. Za približne rovnakých podmienok ako pri kvapalinovom rozptyle by sme pre strednú voľnú dráhu podmienenú len defektami odvodili vzťah

$$(11) \quad l_D = \frac{\pi}{a^2 k^2} \left( \frac{dE}{dk} \right) \frac{1}{|\bar{V}|^2 \left( 1 - \frac{2}{9} a^2 k^2 \right)},$$

kde  $|\bar{V}|^2$  je stredná hodnota vypočítaná zo stredných hodnôt porúchového potenciálu v jednotlivých elementárnych buňkách.

Celkove možno súdiť, že tak kvapalinový ako aj defektový rozptyl sa uplatňuje najmä pri nižších teplotách, keď tepelný pohyb nie je ešte dosť intenzívny.

#### 4.42. Tepelný rozptyl

Rozhodujúcim činiteľom pri tepelnom pohybe je spektrum fonónov látky. Vzniká otázka, do akej miery sa toto spektrum v kvapalinách a amorfných látkach odlišuje od spektra kryštálov. Ukazuje sa, že v amorfných štruktúrach prakticky žiaden rozdiel nejestvuje. V kvapalinách je situácia odlišná v tom, že v nej prakticky nemôžu vznikaf kmity v dolnom okraji vlnových dĺžok, pretože tomu zabraňuje tekutosť látky. Celkový počet kmitov však musí byť  $3N$ , kde  $N$  je počet atómov. Preto treba predpokladať, že miesto kmitov s najvyššími frekvenciami vznikajú v kvapaline určité periodické premiestňovania z jednej rovnovážnej polohy do druhej. Ich frekvencia je však podstatne menšia ako frekvencia charakteristických kmitov. Neurobíme preto veľkú chybu, keď budeme spektrum fonónov v kvapalných a amorfných štruktúrach považovať za rovnaké ako v kryštalocho.

Samotné riešenie problému tepelného rozptylu v amorfných a kvapalných štruktúrach je o to zložitejšie, že tu môžu vznikaf nielen interakcie, pri ktorých zákon

o zachovaní impulzu platí, ale aj interakcie, pri ktorých tento zákon neplatí. Prvý druh interakcie je typický pre dokonalé monokryštály a nazveme ho čisto fonónový rozptyl, druhý vzniká v nedokonalých štruktúrach (časť impulzu preberá mriežková porucha) a nazveme ho fonón-kvapalinový rozptyl. Príslušné stredné voľné dráhy označíme  $l_F$ , resp.  $l_{FK}$ .

Čisto fonónový rozptyl v kvapalinách a amorfných látkach spôsobený interakciou elektrónov s akustickou vetvou fonónov (valenčné väzby) je preto úplne podobný rozptylu v dokonalých mriežkach. Preto pre strednú voľnú dráhu  $l_F$  môžeme použiť vzťah známy pre monokryštály

$$(12) \quad l_F = \frac{9 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} M a k_B \Theta}{16\pi \hbar^2 C^2 a^2 k^2} \frac{\Theta}{T} \left(\frac{dE}{dk}\right)^2; \quad C = \frac{\hbar^2}{2m} \int |\nabla U|^2 dr,$$

kde  $k_B$  – Boltzmannova konštanta,  $\Theta$  – Debyeova teplota.

Fonón – kvapalinový rozptyl je podmienený deformáciou mriežky; časť impulzu prijíma alebo odovzdáva mriežka. Zákon o zachovaní energie elektrónu a fononu zostáva zachovaný. Pre teploty  $T > \Theta$  možno pre  $l_{FK}$  odvodiť tento vzťah

$$(13) \quad l_{FK} = \frac{9\pi m a k_B \Theta}{32\beta C^2 \varepsilon^2 \hbar^2 a^4 k^4} \frac{\Theta}{T} \left(\frac{dE}{dk}\right)^2,$$

kde

$$\beta = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left(\frac{w_2}{w_1}\right),$$

pričom  $w_1$  a  $w_2$  sú rýchlosti pozdĺžnych a priečných akustických vln. Pre teploty  $T < \Theta$  možno pre polovodiče odvodiť vzťah

$$(14) \quad l_{FK} = \frac{27 M a k_B \Theta \alpha(E_k)}{16\pi \beta' C^2 \varepsilon^2 \hbar^2 a^4 k^4} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 \left(\frac{dE}{dk}\right)^2,$$

kde

$$\beta' = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} \left(\frac{w_1}{w_2}\right)^3,$$

koeficient  $\alpha(E_k)$  má hodnoty medzi 0,5 a 1.

Aby sme zistili, ktorý z obidvoch uvedených druhov rozptylu sa viac uplatňuje, vypočítame podiel  $l_{FK}/l_F$ . Pre teploty väčšie, resp. menšie, ako je Debyeova teplota, by sme dostali vzťahy

$$(15a) \quad \frac{l_{FK}}{l_F} = \frac{\pi^2}{\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \beta a^2 k^2 \varepsilon^2} \approx \frac{2}{a^2 k^2 \varepsilon^2},$$

resp.

$$(15b) \quad \frac{l_{FK}}{l_F} = \frac{3\alpha(E_k)}{\left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} \beta' a^2 k^2 \varepsilon^2} \frac{\Theta}{T} \approx \frac{1}{a^2 k^2 \varepsilon^2} \frac{\Theta}{T}.$$

Vzhľadom na to, že v polovodičoch je vodivostné pásmo zaplnené len v blízkosti dna ( $ak \ll 1$ ), je prakticky v celom rozsahu teplôt  $l_{FK}/l_F \gg 1$ , takže fonón – kvapalinový rozptyl sa uplatňuje len ako korekcia.

V podstate rovnaká je situácia aj pri vyšetrovaní rozptylu v iónových kvapalinách a amorfných látkach, kde ide o rozptyl na optických kmitoch. Aj tu – podobne ako v kryštáloch – sa predpokladá že optické kmity majú rovnakú frekvenciu  $\omega$ . Pre teploty vyššie, ako je Debyeova teplota, by sme dostali vzťah

$$(16) \quad l_{FK} = \frac{\pi^2 a M}{0,57 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \varepsilon^2 m^*} \left(\frac{\hbar\omega_0}{e^2/a}\right) \frac{E}{k_B T} \frac{1}{a^2 k^2}.$$

a pri teplotách  $T \gg \Theta$  vzťah

$$(17) \quad l_{FK} = \frac{2\pi^2 a M}{0,57 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \varepsilon^2 m^*} \frac{\hbar\omega_0 E}{(e^2/a)^2} \frac{1}{a^2 k^2} \left(\frac{E}{\hbar\omega_0}\right)^{1/2} \exp\left[\frac{\hbar\omega_0}{k_B T}\right].$$

Ak podobne ako pri vyšetrovaní rozptylu na akustických kmitoch vypočítame podiel  $l_{FK}/l_F$ , dostaneme

$$(18a) \quad T \gg \Theta \quad \frac{l_{FK}}{l_F} = \frac{2\pi^3}{0,57 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} a^2 k^2 \varepsilon^2} \approx \frac{180}{a^2 k^2 \varepsilon^2},$$

$$(18b) \quad T \ll \Theta \quad \frac{l_{FK}}{l_F} = \frac{4\pi^3 E}{0,57 \left(\frac{3}{4\pi}\right)^{1/3} \varepsilon^2 \hbar\omega_0 a^2 k^2} \approx \frac{360}{a^2 k^2} \frac{E}{\hbar\omega_0^2 \varepsilon^2}.$$

Podľa toho aj v iónových kryštáloch má rozhodujúcu úlohu fonónový rozptyl, fonón-kvapalinový rozptyl tvorí len korekciu.

Ak predpokladáme, že rozptylové procesy sú aditívne, môžeme výslednú hodnotu strednej voľnej dráhy podmienenú súčasným pôsobením všetkých rozptylových mechanizmov vypočítať zo vzťahu

$$(19) \quad \frac{1}{l} = \frac{1}{l_0} + \frac{1}{l_K} + \frac{1}{l_{FK}} + \frac{1}{l_F}.$$

Tento vzťah nám umožňuje nájsť výrazy aj pre najzákladnejšie parametre látky – elektrickú vodivosť, tepelnú vodivosť, termoems. atď. Vzhľadom na početné približenia majú takto odvodené vzťahy skôr kvalitatívny ako kvantitatívny význam.

## 5. ZÁKLADNÉ PARAMETRE KVAPALNÝCH A AMORFNÝCH LÁTOK

### 5.1. Elektrická vodivosť

Ak vo vzťahu (19) zanedbáme výraz odpovedajúci fonón-kvapalinovému rozptylu a ak Fermiho rozdeľovaciu funkciu nahradíme Boltzmannovou, môžeme pre elektrickú vodivosť nájsť explicitný vzťah, ktorý je však napriek mnohým zjednodušeniam ešte vždy veľmi zložitý. Pre atomárne polovodiče má tvar

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m^* k_B T}{3\hbar^3} \frac{A_1 \varepsilon^2 + (A_2 - 2B_1 \varepsilon^2 - 2B_2)}{A_1 \varepsilon^2 + A_2 T / \Theta + A_3} \frac{T}{\Theta} \exp(\mu),$$

kde

$$A_1 = \frac{C}{8\pi a} \left(\frac{m^*}{m}\right)^2 + \frac{m^{*2} |\bar{V}_n|^2 a^3}{\pi \hbar^4},$$

$$B_1 = \frac{k_B \Theta c_1 m^*}{4\pi \hbar^2} \left(\frac{m^*}{m}\right)^2 - \frac{2m^{*3} |\bar{V}_n|^2 a^5 k_B T}{9\pi \hbar^6},$$

$$A_2 = \frac{16\pi C^2 m^{*2}}{9 \left(\frac{4\pi}{3}\right)^{2/3} M a \hbar^2 k_B \Theta}, \quad B_2 = \frac{2m^{*3} |\bar{V}_D|^2 a^5 k_B \Theta}{4\pi \hbar^6},$$

$$A_3 = \frac{m^{*2} |\bar{V}_n|^2 a^3}{\pi \hbar^4},$$

a  $\mu$  – bezrozmerná Fermiho hladina ( $\mu = E_F / k_B T$ ).

V prípade iónových polovodičov treba rozlišovať oblasť teplôt nad a pod Debyeovou teplotou. V prvom prípade je

$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m^* k_B T}{3\hbar^3} \frac{e^\mu}{A} \left[ 1 - \sqrt{\pi} \frac{F'}{A} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\Theta}{T}\right) \right],$$

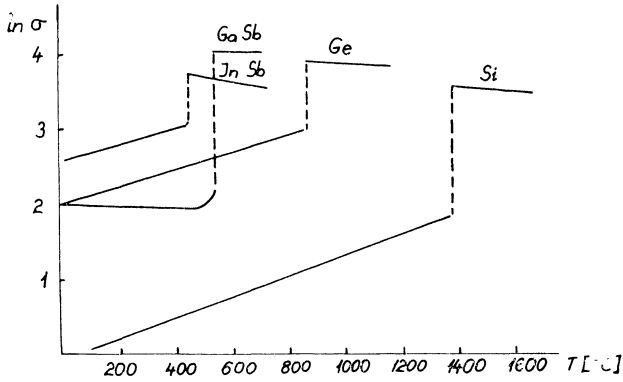
kde

$$A = \varepsilon^2 H_1 + A_2 \frac{T}{\Theta} + A_3, \quad F' = \frac{2\sqrt{2\pi} m^{*3/2} e^4}{M a^3 \hbar^{7/2} \omega_0^2 \sqrt{k_B T}}$$

V druhom prípade

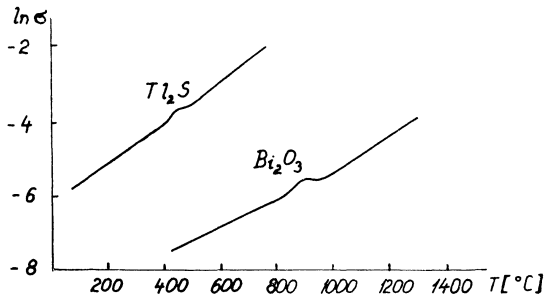
$$\sigma = \frac{16\pi e^2 m^* k_B T}{3h^2} \frac{e^\mu}{A} [1 - \alpha_1 - \alpha_1^2 e^{\alpha_1} E_i(-\alpha_1)],$$

pričom  $\alpha_1 = (2\pi m^* e^4 / Ma^3 \hbar^3 \omega_0 A)$  a  $E_i$  – integrálna funkcia.



Obr. 6.

Uvedené teoretické výsledky sú veľmi zložité a ťažko interpretovateľné, Preto uvedieme radšej niekoľko výsledkov získaných meraním. Na obr. 6 sú vynesené závislosti  $\ln \sigma$  od teploty až do teplôt nad bod topenia pre niekoľko polovodičov. Vidieť – v súlade s teoretickými uzávermi – že po roztavení nadobúdajú tieto polovodiče kovové vlastnosti.



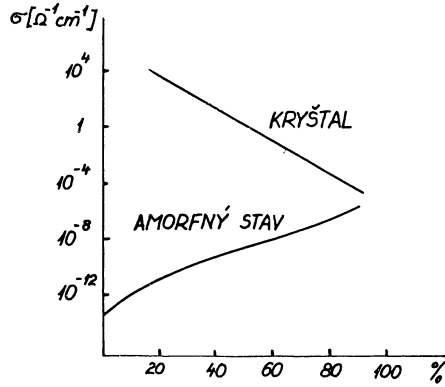
Obr. 7.

Na obr. 7 sú znázornené závislosti  $\ln \sigma$  od teploty pre  $Tl_2S$  a  $Bi_2O_3$ . Ich koordinačné číslo sa pri roztavení mení len nepatrne, preto tieto polovodiče si zachovávajú polovodičové vlastnosti aj po roztavení. Niektoré látky, napr.  $PbSe$ ,  $PbTe$  a i., prejavujú až do bodu topenia známky kovovej vodivosti, po roztavení začína u nich elektrická vodivosť vzrastať ako u polovodičov. Vysvetľuje sa to tým, že v kryštalic-



kom stave majú tieto látky molekulárnu štruktúru, kým po roztavení nastáva u nich disociácia.

Z amorfnych látok patria medzi polovodiče skla typu  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_{1,2}\text{Te}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Tl}_2\text{Se}$ ,  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{SbSe}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{As}_2\text{Se}_3 - \text{Tl}_2\text{Se} \cdot \text{Sb}_2\text{Se}_3$ . Na obr. 8 je znázornená závislosť elektrickej vodivosti od zloženia skla typu  $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$ . Priebiehy tejto závislosti svedčia o tom, že v kryštalickom stave je táto látka kovom, v amorfnom polovodičom. Pri prechode z amorfného stavu do kvapalného sa charakter závislosti vôbec nemení.



Obr. 8.

## 5.2. Tepelná vodivosť a termoems.

Pre úplnosť uvedieme ešte vzťahy a experimentálne výsledky týkajúce sa elektrónovej zložky tepelnej vodivosti a termoems. Pre iónové polovodiče pri  $T \gg \Theta$  platí

$$\lambda_e = \frac{4 \sqrt{2} k_B^{3/2} T^{1/2} n}{3 \sqrt{\pi} A} \left[ 1 - \frac{29}{4} \frac{\sqrt{\pi} F'}{A} \left( \frac{\Theta}{T} \right)^{1/2} \exp \left( - \frac{\Theta}{T} \right) \right]$$

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[ \mu + \frac{\sqrt{\pi} F'}{A} \left( \frac{\Theta}{T} \right) \exp \left( - \frac{\Theta}{T} \right) \right].$$

Pre  $T \ll \Theta$

$$\lambda_e = \frac{4 \sqrt{2} k_B^{3/2} T^{1/2} n}{3 \sqrt{\pi} A} \left[ \frac{1 - 2\alpha_1 + \alpha_1^2 - (3\alpha_1^2 + \alpha_1^3) e^{\alpha_1} E_i(-\alpha_1)}{1 - \alpha_1 - \alpha_1^2 e^{\alpha_1} E_i(-\alpha_1)} \right],$$

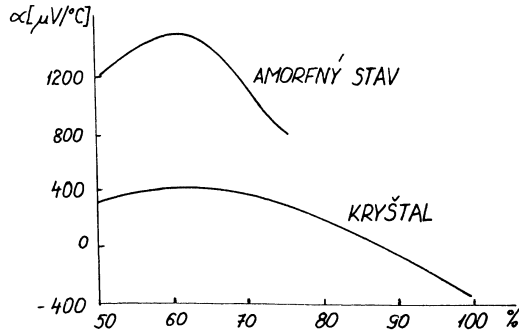
$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[ \mu - \frac{2 - \alpha_1 - \alpha_1^2 + \alpha_1^3 e^{\alpha_1} E_i(-\alpha_1)}{1 - \alpha_1 - \alpha_1^2 e^{\alpha_1} E_i(-\alpha_1)} \right].$$

Pre atómárne polovodiče platia vzťahy

$$\lambda_e = \frac{4 \sqrt{2} k_B^{3/2} T^{1/2}}{3 \sqrt{\pi}} \frac{A_1 \varepsilon^2 + (A_2 - 4B_1 \varepsilon^2 - 4B_2) T/\Theta}{A_1 + A_2 T/\Theta + A_3} n,$$

$$\alpha = \frac{k_B}{e} \left[ \mu - 2 \frac{A_1 \varepsilon^2 + (A_2 - B_1 \varepsilon^2 - B_2) T / \Theta}{A_1 \varepsilon^2 + A_2 T / B + A_3} \right].$$

Samotná elektrónová zložka tepelnej vodivosti nemá veľký praktický význam, pretože vzhľadom na relatívne malú elektrickú vodivosť kvapalných a amorfných látok je jej hodnota menšia ako mriežková zložka. Na obr. 9 je znázornená závislosť koeficientu termoems. v sklovitom polovodiči  $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{As}_2\text{Te}_3$ . V amorfnom stave je jeho hodnota značne väčšia ako v kryštalickom.



Obr. 9.

### 5.3. Hallov efekt a magnetorezistencia

Riešením problému pohybu elektrického náboja aj vo vonkajšom magnetickom poli dostaneme vzťahy pre Hallovu konštantu a pre zmenu elektrickej vodivosti v magnetickom poli. Za podobných predpokladov ako vyššie možno pre atomárne polovodiče v kvapalnom a amorfnom stave odvodiť vzťahy

$$R = \frac{3\pi}{8enc} \left[ 1 + \frac{(B_1 \varepsilon^2 + B_2) T / \Theta}{A_1 + A_2 T / \Theta + A_3} - \frac{e^2 H^2}{2k_B T m^* e^2 (A_1 + A_2 T / \Theta + A_3)^2} \right],$$

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_0} = 1 - \left( 1 - \frac{\pi}{4} \right) \frac{e^2 H^2}{2k_B T m^* c^2 (A_1 + A_2 T / \Theta + A_3)^2}.$$

Podobne pre iónové polovodiče platí ( $T \ll \Theta$ ,

$$R = \frac{3\pi}{8enc} \left[ 1 + \left( \frac{3\pi}{2} - 2 \right) \frac{F'}{A \sqrt{\pi}} e^{-\Theta/T} \left( \frac{\Theta}{T} \right)^{1/2} - \frac{\pi e^2 H^2}{8k_B T m^* c^2 A^2} \right],$$

$$\frac{\sigma_H}{\sigma_0} = 1 - \left( 1 - \frac{\pi}{4} \right) \frac{e^2 H^2}{2k_B T m^* c^2 A^2}.$$

Pre  $T \gg \Theta$  vychádzajú veľmi komplikované výrazy, preto ich tu nebudeme uvádzať.

## 6. MOŽNOSTI VYUŽITIA AMORFNÝCH A KVAPALNÝCH POLOVODIČOV

Polovodičom v amorfnom a kvapalnom stave sa doteraz nevenovala dostatočná pozornosť; preto ani ich využitie v praxi nie je ešte zvlášť veľké. Uvedieme len niekoľko oblastí, v ktorých sa tieto materiály už používajú a v ktorých možno očakávať ďalšie aplikácie.

1. Pasívne polovodičové prvky – fotoodpory, termistory. Ukázalo sa, že výrobu fotoodporov sú často podstatne výhodnejšie polovodiče v amorfnom stave ako v monokryštalickom. Vzhľadom na ich relatívne väčší odpor môžu pracovať pri väčšom pracovnom napätí, poskytujú väčšiu spektrálnu citlivosť a sú nenáročné pri výrobe.

Polovodiče v kvapalnom stave by sa mohli napr. uplatniť ako termistory pre meranie aj vysokých teplôt, kde by mohli nahradiť doterajšie zložité meranie optickým spôsobom.

2. Ukázalo sa, že šum polovodičových prvkov vyhotovených z materiálov so zrníčkovou štruktúrou je spôsobený najmä medzizrníčkovými oblasťami. V amorfnej a kvapalnej štruktúre je hladina týchto šumov značne menšia, čo by sa dalo využiť najmä pri nízkych teplotách, kde je aj hladina tepelných šumov nízka.

3. Výhodným by sa mohlo ukázať aj využitie amorfných, resp. kvapalných polovodičov pri termoelektrických aplikáciach. Ako je známe, účinnosť termogenerátora je daná vzťahom

$$\eta = A \frac{T_1 - T_2}{T_1},$$

kde  $T_1$  a  $T_2$  sú teploty na jeho koncoch. Nezávisle od kvality materiálu (koeficient  $A$ ) je účinnosť tým väčšia, čím pri vyššej teplote generátor pracuje. Možno sa domievať, že by túto funkciu mohol plniť polovodič aj v kvapalnom stave.

Činiteľ kvality  $A$ , v ktorom ako najhlavnejší parameter vystupuje tzv.  $Z$  parameter, definovaný vzťahom

$$Z = \frac{\alpha^2 \sigma}{\lambda},$$

by v kvapalných a amorfných látkach mohol mať tiež dostatočne vysokú hodnotu, pretože – ako sme videli – tepelná vodivosť je tu dostatočne malá a termoems. dostatočne veľká. Rozhodujúca by bola hodnota elektrickej vodivosti.

4. Amorfné tenké vrstvy – okrem už jestvujúcich početných aplikácií – by sa mohli tiež s výhodou uplatniť v termoelektrických aplikáciach (ohrievače, chladničky). Vzhľadom na dostatočne veľký odpor tejto vrstvy by mohol takýto element pracovať pri bežnom sieťovom napätí, čím by odpadol problém zdrojov pre termoelektrické chladiace články. Okrem toho by sa tu mohla uplatniť ešte okolnosť, že

v tenkej vrstve okrem uvedených typov rozptylu jestvuje ešte rozptyl na hranách vzorky, čo by za istých okolností mohlo zlepšiť  $Z$  parameter materiálu.

5. V poslednej dobe bola celá svetová technická verejnosť prekvapená objavením nového spínacieho prvku vyhotoveného z amorfných polovodičov. Túto diódu vyvinul americký vedec OVSHINSKY, pričom ako podklad mu slúžili početné práce sovietského fyzika KOLOMIJCA a jeho skupiny týkajúce sa vlastností sklovitých polovodičov. Aj keď sa v súčasnej dobe ešte presne nevie, na akom princípe pracuje táto Ovshinského dióda, je isté, že jej objavenie treba považovať za prvý krok k podstatnej zmene v nazeraní na vlastnosti a použiteľnosť amorfných a kvapalných polovodičov. Podobný efekt sa pozoroval aj v amorfných tenkých vrstvách (Ge, Si, In Sb).

#### Literatúra

- [1] GUBANOV A. I.: *Kvantovo-elektronnaja teorija amorfných poluprovodnikov*. IAN SSSR, Moskva—Leningrad, 1963.
- [2] GLAZOV V. M., ČIŽEVSKAJA S., N., GLAGOLEVA N. N.: *Židkije poluprovodniki*. Izd. Nauka, Moskva 1967.
- [3] REGEL A. R.: *Strojenije i fizičeskije svojstva veščestva v židkom sostojanii*. Izd. Kijevskogo gos. univer., 1954.
- [4] CUSACK N. E., KENDALL P. W.: *Phil. Mag.* 5 (1960), 100; *Phil. Mag.* 6 (1961), 419.
- [5] MOKROVSKIJ N. P., REGEL A. R.: *ŽTF* 23 (1953), 2121.
- [6] ROTH A., MOTZ N.: *Z. f. Metalkunde* 48 (1957), 272.
- [7] GAJBULLAJEV F., REGEL A. R.: *ŽTF* 27 (1957), 1996.
- [8] GORJUNOVA N. A., KOLOMIJEC B. I.: *Izv. AN SSSR, ser. fizičeskaja*, 20 (1956), 1496.
- [9] ZACHARIASEN W. N.: *J. Amer. Ceram. Soc.* 54 (1932), 3841.
- [10] LEBEDEV A. A.: *Izv. AN SSSR, ser. fizičeskaja* 4 (1940), 584.
- [11] GUBANOV A. I.: *ŽETF* 30 (1956), 862.
- [12] KOLOMIJEC B. I.: *Phys. Stat. Sol.* 7 (1964), 713.
- [13] MACKENZIE J. D.: *Electronics* 39 (1966), 129.

Nositelom Nobelovy ceny za fyziku pro rok 1967 se stal teoretik *Hans Bethe*. Narodil se 1906 ve Strassburgu dosáhl jako Sommerfeldův žák doktorátu 1928 v Mnichově. Do roku 1933 působil na různých německých univerzitách, odkud vzhledem k politické situaci odešel do Anglie a po dvou letech do USA, kde se jeho působištěm stala Cornell University. Bethe uveřejnil téměř 300 prací z nejrůznějších oborů (teorie pevných látek, kvantová elektrodynamika, jaderná fyzika). Nobelova cena byla mu udělena za jeho příspěvek k objasnění uvolňování obrovských množství energie v nitru hvězd.

-XO-

Prudce se vyvíjející obor nízkých teplot přináší nové a nové metody jejich měření. Jeden z nových způsobů používá jako teplotně citlivého čidla křemíkového detektoru záření. Výška výstupních pulsů při ozáření daným radioaktivním preparátem je určena tloušťkou hraniční vrstvy u povrchu, jež je závislá pouze na koncentraci a velikosti ionizační energie příměsí. Této skutečnosti lze pak v teplotní oblasti, kde se mění stupeň ionizace příměsí (obvykle pod 10°K), použít pro přesné měření teploty.

-XO-