

POSTĘPY FIZYKI

CZASOPISMO
POŚWIĘCONE UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM V ❖ ZESZYT 2

PTF

1 ❖ 9 ❖ 5 ❖ 4

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

POSTĘPY FIZYKI

CZASOPISMO POŚWIĘCONE UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM V • ZESZYT 2

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE

1 9 5 4

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny

LUDWIK NATANSON
Warszawa

Zastępca Redaktora

KAROL MAJEWSKI
Warszawa

Sekretarz Redakcji

BARBARA WOJTOWICZ
Warszawa

Członkowie

WŁADYSŁAW KAPUSCIŃSKI
Warszawa

HENRYK NIEWODNICZAŃSKI
Członek korespondent PAN
Kraków

WOJCIECH RUBINOWICZ
Członek rzeczywisty PAN
Warszawa

LEONARD SOSNOWSKI
Warszawa

SZCZEPAN SZCZENIOWSKI
Poznań

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem redakcji. O przyjęciu pracy do druku decyduje Kolegium Redakcyjne. Autorzy otrzymują 25 odbitek bezpłatnie.

Adres Redakcji: Warszawa, Hoża 69.

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE — W A R S Z A W A 1954

Nakład 1900+100	Oddano do składania 27/II. 54
Ark. wyd. 10,5, druk. 8	Podpisano do druku 24/V. 54
Papier dr. sat. 70 g 70×100/16 V kl.	Druk ukończono 28/V. 54
Cena zł 10.—	Zamówienie 159/16 K-5-10564

POZNAŃSKA DRUKARNIA NAUKOWA — POZNAŃ, FREDRY 10

W roku 1953 Komitet Fizyki Polskiej Akademii Nauk podjął inicjatywę zorganizowania Sesji Naukowej poświęconej zagadnieniom elektroniki ciała stałego.

Do współpracy w przygotowaniu Sesji zaproszono obok fizyków pracujących w dziedzinie ciała stałego szereg wybitnych przedstawicieli nauk technicznych. W skład Komitetu Organizacyjnego weszli: prof. dr J. Groszkowski, prof. dr S. Minc, mgr K. Majewski, prof. dr A. Piekara, prof. dr L. Sosnowski, prof. dr S. Szczeniowski, prof. dr P. Szulkin.

Po utworzeniu Instytutu Fizyki Polskiej Akademii Nauk organizacja Sesji została włączona do planu prac tego Instytutu. Zadaniem Sesji jest zapoczątkowanie bliskiej współpracy między fizykami i technikami, wytypowanie problematyki szczególnie ważnej dla gospodarki narodowej, koordynacja badań prowadzonych w różnych ośrodkach i znalezienie dróg przenoszenia osiągnięć naukowych do praktyki.

Referaty Sesji mają obrazować rozwój badań w poszczególnych dziedzinach fizyki ciała stałego zarówno w kraju, jak i w skali światowej.

Odbyta we wrześniu ub. r. w Poznaniu przy udziale fizyków i techników konferencja robocza, poświęcona elektronice ciała stałego, wykazała w pełni celowość wzajemnej współpracy i stanowiła ważny etap prac przygotowawczych Sesji.

W wyniku dotychczasowych prac wstępnych opracowane zostały materiały referatowe, ujmujące w sposób syntetyczny poszczególne problemy fizyki ciała stałego i ich zastosowanie techniczne. Materiały te mają stanowić podstawę dla referatów i dyskusji na Sesji. W celu jak najszerszego ich rozpowszechnienia wśród pracowników naukowych, pracujących zarówno w pracowniach badawczych, jak i w produkcji, Komitet Organizacyjny postanowił opublikować je w odpowiednich czasopismach naukowych.

POSTĘPY FIZYKI poświęcają ten zeszyt publikacji referatów przygotowawczych Sesji. Artykuły zebrane w tym zeszycie, stanowiące nieznaczną tylko część całkowitego materiału Sesji, zawierają przegląd różnorodnych zagadnień fizyki ciała stałego.

Mamy nadzieję, że czytelnik otrzyma niniejszy numer jeszcze przed Sesją. W następnych zeszytach POSTĘPÓW FIZYKI podamy obok sprawozdań z przebiegu samej Sesji pełny wykaz materiałów pomocniczych, drukowanych w innych czasopismach.

Przewodniczący Komitetu Fizyki
Polskiej Akademii Nauk
LEONARD SOSNOWSKI

Maciej Suffczyński

Institut Fizyki Teoretycznej
Uniwersytetu Warszawskiego

Nowe metody w teorii ciała stałego

Teoria ciała stałego stoi przed skomplikowanym zagadnieniem badania problemu wielu ciał. Mamy w ciele stałym kilka rodzajów cząstek, kilka rodzajów oddziaływań między nimi i badamy zespół wielkiej liczby tych cząstek jako całość. Wielocząstkowość jest najbardziej charakterystyczną cechą problemu i stanowi o jego trudności. Trudność polega na tym, że nie można bez istotnych zaniedbań wydzielić podsystemu, który dałby się traktować oddzielnie.

Operator energii, czyli hamiltonian systemu składającego się z n elektronów i N jonów, można zapisać w postaci:

$$\begin{aligned}
 H = & -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,g} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_g) - \\
 & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_g^N \frac{1}{M_g} \Delta_g + \frac{1}{2} \sum_{\substack{g,h \\ g \neq h}} V(\mathbf{R}_g, \mathbf{R}_h). \quad (1)
 \end{aligned}$$

\mathbf{r}_i oznaczają współrzędne i -tego elektronu o masie m , \mathbf{R}_g współrzędne g -tego jonu o masie M_g ; V oznaczają odpowiednie energie współdziałania.

Przybliżenie jedno i wieloelektronowe

Najpierwsze przybliżenie stosowane w teorii ciała stałego to przybliżenie adiabatyczne (zob. artykuł B. B u r a s a [1] w *Postęпах Fizyki*, 3, 437 (1952)). Przybliżenie to, zaniedbujące wielkości rzędu m/M_g , traktuje elektrony w kryształach jako niezależny podukład o hamiltonianie

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i^n \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_{i,g} V(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_g). \quad (2)$$

Wynikający z przybliżenia adiabaticznego problem wieloelektronowy jest jeszcze tak trudny, że trzeba przejść do przybliżenia jednoelektronowego. W tym celu zastępuje się współdziałanie elektronów między sobą wypadkowym średnim potencjałem. Mamy więc dwa przybliżenia w początkach teorii: zaniedbanie ruchów siatki jonowej w kryształach i uśrednienie współdziałania elektronów między sobą. Tak postawione zagadnienie sprowadza się do zagadnienia ruchu jednego elektronu w trójwymiarowym potencjale:

$$H_1 = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\mathbf{r}). \quad (3)$$

Potencjał ten jest periodyczny z okresem wyznaczonym przez stałą \mathbf{a} siatki kryształu:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = V(\mathbf{r}). \quad (4)$$

Badanie zagadnienia jednoelektronowego doprowadziło do odkrycia najbardziej fundamentalnych faktów dotyczących elektronów w kryształach. Wymienimy je:

1^o Translacyjna współzmienniczość funkcji falowej elektronu. Funkcja falowa elektronu w periodycznym potencjale jest postaci

$$\varphi(\mathbf{r}) = u(\mathbf{r}, \xi, \zeta) \exp(i\xi\mathbf{r}), \quad (5)$$

gdzie funkcja u jest periodyczna z okresem potencjału

$$u(\mathbf{r} + \mathbf{a}) = u(\mathbf{r}). \quad (5')$$

Zatem funkcja falowa zmienia się przy translacji $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r} + \mathbf{a}$ tylko o czynnik fazowy. Fizycznie odpowiada temu nielokalizowalność elektronu w kryształach.

2^o Określenie energii elektronu E w kryształach przez kwantową liczbę ζ przyjmującą wartości dyskretne i przez wektor quasipędu $\xi = \xi_1, \xi_2, \xi_3$, który przyjmuje wartości ciągłe. Fizycznie odpowiada temu pasmowe widmo energii elektronu w kryształach.

3^o Wprowadzenie pojęcia masy efektywnej elektronu. Masę efektywną m_e zdefiniować można za pomocą równania

$$\frac{\hbar^2}{m_e} = \frac{1}{3} \sum_i^3 \frac{\partial^2 E}{\partial \xi_i^2}. \quad (6)$$

Masa efektywna bliska co do wartości masie elektronu swobodnego oznacza fizycznie, że elektron jest słabo związany w kryształach.

Wymienione fakty są bardzo dobrze uzasadnione przez oparte na teorii grup rozważania dotyczące funkcji falowej elektronu w kryształach [2].

Niemniej jednak należy pamiętać, że uzyskało się je z teorii ogromnie przybliżonej, bo adiabaticznej i jednoelektronowej.

W ostatnich czasach teoria pasmowa została poddana ostrej krytyce zwłaszcza przez fizyków radzieckich, którzy podkreślają, że w wielu przypadkach koniecznie powinno się traktować współdziałanie między elektronami jako wielkość tego samego rzędu, co współdziałanie z jonami siatki [3]. Równocześnie fizycy radzieccy potrafili znaleźć drogę do zadowalającego uzasadnienia fundamentalnych wyników teorii jednoelektronowej. Podali mianowicie ściślejsze metody uzyskania tych wyników, nie podlegające takiej krytyce, jak metody dotychczasowe.

Teoria dotychczasowa badała funkcje własne operatora energii, czyli hamiltonianu. Hamiltonian, w którym uwzględnione jest współdziałanie kulombowskie elektronów między sobą, jest translacyjnie niezmienniczy, ale nie da się z niego wydzielić hamiltonian jednoelektronowy. Jeśli jednak zwrócić się do innego operatora, operatora statystycznego gęstości stanów, to można zbudować z macierzy operatora gęstości dla n elektronów operator gęstości jedno czy dwuelektronowy. Macierz jednoelektronowego operatora gęstości ma translacyjną niezmienniczość, a stąd wynika, że funkcje własne tego operatora mają odpowiednią współzmienniczość translacyjną, czyli są postaci (5). Stąd płynie najważniejszy wniosek o nielokalizowalności elektronu w kryształach. Tak więc ten wniosek jednoelektronowej teorii zostaje utrzymany w wieloelektronowej teorii. Ma to ważne znaczenie poznawcze: tłumaczy, dlaczego teoria jednoelektronowa mimo swych niewątpliwie źle usprawiedliwionych założeń dobrze oddaje podstawowe fakty fizyki elektronów w kryształach [3].

Metody drugiej kwantyzacji

Z ważnych postępów teorii ciała stałego wymienić należy coraz szersze stosowanie metod drugiej kwantyzacji do wieloelektronowego zagadnienia teorii [3] [4].

Metoda drugiej kwantyzacji polega na tym, że ustala się pewną numerację stanów elektronowych i operuje się funkcją falową, która mówi, jakie stany są obsadzone, a jakie nie są obsadzone. Ogólna funkcja falowa drugiej kwantyzacji daje amplitudę prawdopodobieństwa obsadzenia poszczególnych stanów.

Za stany elektronowe przyjmuje się stany opisane albo przez funkcje atomowe, a więc na przykład wodoropodobne, albo przez funkcje jednoelektronowej teorii kryształów, a więc funkcje postaci (5).

Ponieważ bada się zespół elektronów w kryształach jako całość, trzeba uwzględniać zasadę Pauliego, z funkcji jednoelektronowych trzeba

więc budować kombinacje antysymetryczne, czyli wyznaczniki. W pierwszej kwantyzacji ogólną funkcję n elektronów można napisać:

$$\Psi(q_1, \dots, q_n) = \sum_{(\alpha_1, \dots, \alpha_n)} c(\alpha_1, \dots, \alpha_n) \frac{1}{\sqrt{n!}} \sum_{(P)} (-1)^P \varphi_{\alpha_1}(q_1) \dots \varphi_{\alpha_n}(q_n). \quad (7)$$

q_1 oznacza zespół współrzędnych przestrzennych i spinowych pierwszego elektronu, α_1 zespół jego liczb kwantowych. Pierwsza suma oznacza sumowanie po wszystkich stanach, druga — sumowanie po permutacjach P ustalonego ciągu $\alpha_1, \dots, \alpha_n$; $c(\alpha_1, \dots, \alpha_n)$ będące współczynnikami rozwinięcia ogólnej funkcji Ψ , stanowią funkcję falową w przedstawieniu α ,

W drugiej kwantyzacji ogólną funkcję falową n elektronów można napisać:

$$\Psi(q_1, \dots, q_n) = \sum_{(\dots n_a \dots)} b(\dots n_a \dots) \psi \dots n_a \dots (q_1, \dots, q_n), \quad (8)$$

tu $n_a = 0$, jeżeli stan a nie jest obsadzony,

$n_a = 1$, jeżeli stan a jest obsadzony.

Sumowanie przebiega po wszystkich wartościach wszystkich n_a ; n_a stanowią zmienne drugiej kwantyzacji, $b(\dots n_a \dots)$ stanowią funkcję falową w przedstawieniu drugiej kwantyzacji.

Wprowadza się operatory tworzenia i niszczenia obsadzeń

$$a_a^+ \quad \text{i} \quad a_a$$

dla każdego stanu elektronowego. Operatory te działają na funkcję falową drugiej kwantyzacji $b(\dots n_a \dots)$. Za pomocą tych operatorów można zapisać każdy operator odpowiadający obserwowalnej wielkości dynamicznej. Będzie to zapis tego operatora w terminach drugiej kwantyzacji. Na przykład operator energii w przybliżeniu adyabatycznym, ale wieloelektronowym (2) przepisuje się:

$$H = \sum_{a, a'} \int \varphi_a^*(q_1) H_1 \varphi_{a'}(q_1) dq_1 a_a^+ a_{a'} + \quad (9)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{a_1 a_2 a_1' a_2'} \int \varphi_{a_1}^*(q_1) \varphi_{a_2}^*(q_2) V(q_1, q_2) \varphi_{a_1'}(q_1) \varphi_{a_2'}(q_2) dq_1 dq_2 \cdot a_{a_1}^+ a_{a_2}^+ a_{a_1'} a_{a_2'}.$$

Tu pierwsza suma powstała z operatora jednoelektronowego (3), druga zaś z operatora wzajemnego współdziałania, który zawiera współrzędne dwóch elektronów.

Ponieważ w metodzie drugiej kwantyzacji istotne jest to, że argumentami funkcji falowej są liczby obsadzeń poszczególnych stanów elektronowych, a więc mamy najpierw ustalone stany, o których mówimy, używa się czasem nazwy „quasicząstka“. Wyjaśnimy najprościej to poję-

cie. Pewien stan nazywamy stanem f . Jeśli stan ten jest zrealizowany w naszym systemie, powiadamy, że mamy w naszym systemie quasi-cząstkę f . Jest bez znaczenia, który elektron nam ją realizuje.

Z matematycznego punktu widzenia należy w rozwinięciu ogólnej funkcji falowej wieloelektronowej uwzględnić wszystkie funkcje stanów podstawowych i wzbudzonych. Praktycznie trzeba szereg (7) urwać na pierwszych wyrazach. Otrzymany zbiór funkcji nie stanowi ani układu zupełnego, ani ortogonalnego. Jeśli posługujemy się funkcjami atomowymi, najczęściej zatrzymujemy tylko funkcje stanów podstawowych. Jeśli ograniczymy się do wypadku, kiedy w każdym atomie jest tylko jeden elektron walencyjny w stanie podstawowym, odpowiada to modelowi wymiennemu Frenkla [5] i Heisenberga. Numerami a będą wówczas numery węzłów siatki.

Dalsze, to znaczy lepsze przybliżenie polega na tym, że uwzględnia się funkcje spinowe elektronów. Mogą występować atomy z dwoma elektronami walencyjnymi — „dwójki“, atomy bez walencyjnych elektronów — „dziury“, atomy z jednym elektronem o spinie zorientowanym w prawo — „proste prawe“ i wreszcie „proste lewe“. Taki model zaproponował Wonsowski [6] i zastosował go do objaśnienia własności ferromagnetyków w pobliżu stanu nasycenia.

Dalsze wreszcie przybliżenie polega na tym, że włącza się w rachunek funkcje stanów wzbudzonych. Znaczy to, iż uwzględnia się, że elektrony mogą znajdować się na poziomach wzbudzonych. Takie stany nazywają się ekscytonami. Ekscytony bez spinów wprowadził Frenkiel. Dopuszczenie funkcji pierwszych stanów wzbudzonych niesłychanie już komplikuje rachunki.

Model Wonsowskiego można pogładowo opisać w sposób następujący. Elektron walencyjny może przechodzić od jednego atomu do innego węzła sieci, gdzie już jest walencyjny elektron. W ten sposób w kryształach powstają ujemnie naładowane węzły o dwóch elektronach walencyjnych („dwójki“) i dodatnio naładowane węzły, gdzie brakuje elektronu („dziury“). Z uwagi na nielokalizowalność w kryształach dwójki i dziury mogą się przemieszczać. Wonsowski przechodzi do przedstawienia drugiej kwantyzacji wprowadzając specjalne operatory tworzenia i niszczenia dla swych quasicząstek oraz funkcję falową będącą funkcją liczb obsadzeń. Operator energii przepisuje się jako biliniowa forma operatorów tworzenia i niszczenia ze współczynnikami, które są całkami typu energii kulombowskiej i wymiennej, zbudowanymi w ogromnie skomplikowany sposób z funkcji jednoelektronowych.

Rozwiązanie równania falowego zapisanego w terminach drugiej kwantyzacji bywa prostsze, ale kwadratury dla obliczenia całek wymiany są oczywiście bardzo kłopotliwe.

Najciekawsze w tych metodach jest to, że dzięki nim zasadniczo można uwzględnić współdziałanie między elektronami — hamiltonian jest wieloelektronowy — nie traktując tego współdziałania jako małe zaburzenie [3]. Ujemną stroną jest to, że nie zawsze wiadomo, czy urwanie szeregu (7) na funkcjach stanów podstawowych odpowiada zaniedbaniu jakichś naprawdę małych wielkości.

Fizycy radzieccy, zwłaszcza *Bogolubow i Tiablukow* [4], podali także metody operatorowego rachunku zaburzeń w terminach drugiej kwantyzacji, przydatne w zagadnieniach teorii ciała stałego.

Współdziałanie elektronów z drganiami siatki

Podkreśliliśmy raz jeszcze fundamentalny charakter tych faktów, które dała teoria ciała stałego oparta na modelu jednoelektronowym czy wieloelektronowym w adiabatycznym przybliżeniu. Najważniejsze z nich wymieniliśmy pod 1^o, 2^o, 3^o. Praktycznie ważne jest wprowadzenie pojęcia masy efektywnej. Mając to pojęcie można w pewnych zagadnieniach traktować elektron w siatce krystalicznej, tak, jak elektron swobodny o innej masie, masie efektywnej. Wobec tego można w hamiltonianie skreślić potencjał periodyczny siatki krystalicznej wstawiając równocześnie w operator energii kinetycznej średnią masę efektywną. Tu jednak stwierdzić trzeba, że teoria pasmowa praktycznie zagadnienia nie rozwiązuje. Teoria pasmowa nie daje recepty, jak liczyć widmo energetyczne, a więc i masę efektywną itd. Zdani tu jesteśmy na rachunki numeryczne dla każdego konkretnego kryształu. Wydaje się, że nie należy spodziewać się łatwych postępów w tej dziedzinie. Historycznie było tak, że teoria pasmowa około 1930 roku ustaliła zasadnicze fundamenty kwantowej mechaniki elektronów w kryształach, ale od tego czasu praktycznych postępów nie poczyniła.

Ostatnio jednak pojawiły się w teorii ciała stałego nowe idee. Udało się osiągnąć pewien postęp w kierunku uwzględnienia ruchów samej siatki krystalicznej.

Jednym z poważnych braków tego przybliżenia, na którym opierano się dotychczas, przybliżenia adiabatycznego, było to, że traktowało ono siatkę jonów jako zamknięty podsystem dający sztywny, nieruchomy potencjał periodyczny dla elektronów.

Dynamika samej siatki krystalicznej znana jest od dawna. Opracowali ją już w roku 1912 *Born i Kármán* oraz *Debye*. W dotychczasowej teorii elektronowej metali uwzględnia się współdziałanie elektronów z drganiami siatki, ale o tyle tylko, o ile drgania siatki wpływają na przejścia elektronów z jednego stanu kwantowego do innego. Fale elektronowe zderzają się z falami drgań siatki, zwanymi fononami. Tylko przy

uwzględnieniu tych zderzeń czas swobodnego przebiegu elektronu w metalu wypada skończony. Stąd wynika skończona droga swobodnego przebiegu. W wyrażenie na tę drogę wchodzi masa atomu w węźle siatki. Droga swobodna elektronu określa przewodnictwo elektryczne i ciepłne kryształu. Tak więc zderzenia fal elektronowych z fononami czynią możliwe — przy przyłożeniu zewnętrznego pola elektrycznego — ustalenie takiego stanu równowagi, który odpowiada prądowi stacjonarnemu.

Współdziałanie elektronów kryształu z drganiami siatki otwiera pewne interesujące perspektywy. Zwrócił uwagę na tę dziedzinę L. Landau w 1933 r. [7], H. Fröhlich w 1937 [8] i N. F. Mott [9]. Obecnie ten kierunek rozpracowany jest przez szkołę Fröhlicha z jednej i szkołę Piekara z drugiej strony.

Efekt izotopowy

W 1950 r. Fröhlich [10] obliczył energię współdziałania elektronów w metalu z akustycznymi drganiami siatki w temperaturze bliskiej zera bezwzględego. Przyjmując przybliżenie jednoelektronowe i stosując rachunek zaburzeń drugiego rzędu, Fröhlich znalazł zmianę energii elektronu w metalu spowodowaną współdziałaniem z drganiami zerowymi siatki, tj. tymi, które jako jedyne pozostają w temperaturze zera bezwzględego. Uwzględniając zasadę Pauliego Fröhlich wykazał, że rozkład elektronów w przestrzeni pędów w temperaturze zera bezwzględnego różni się od zwykłego fermiowskiego rozkładu, jeśli sprzężenie z polem fononowym jest odpowiednio duże. Taki zmodyfikowany rozkład daje według Fröhlicha stan nadprzewodnictwa. Przy tym temperatura przejścia do stanu nadprzewodnictwa ma być proporcjonalna do $M^{-1/2}$, gdzie M jest masą jonu w węźle siatki. Zależność nadprzewodnictwa od masy węzłów siatki nazywa się efektem izotopowym w nadprzewodnictwie. Właśnie w 1950 r. Maxwell oraz Reynolds ogłosili doświadczalne odkrycie efektu izotopowego (zob. artykuł B. Burasa w „Postęпах Fizyki“, 4, 287 (1953) [11]).

Teoria Fröhlicha ma charakter kwantowej teorii pola. Zerowe drgania pola fononowego powodują zmianę poziomu energii elektronu. Zmianę tę traktuje się jako wynik wirtualnej absorpcji i emisji fononów przez elektron. Stosowanie rachunku zaburzeń spotkało się jednak z kłopotem, ponieważ wielkość stałej sprzężenia jest znaczna [12]. Rezultaty Fröhlicha otrzymał również Bardeen [13] na innej drodze, nie posługując się metodami teorii pola.

Interesujący jest fakt, iż można wprowadzić w hamiltonianie energie kinetyczne wielu elektronów nie współdziałających ze sobą, a współdziałających z fononami. Można następnie zastosować transformację Blo-

cha-Nordsiecka, która eliminuje współdziałanie z fononami; pojawia się natomiast współdziałanie między elektronami. Fizycznie znaczy to, że wprowadzenie współdziałania elektronów z fononami daje już współdziałanie pomiędzy elektronami.

Polarony

Sz szczególnie interesujące badania rozwinęły się ostatnio w teorii kryształów jonowych.

Fizycznie chodzi o następującą sytuację. Mamy dielektryczny kryształ jonowy — w szczególności miejmy na myśli najlepiej zbadany chlorek sodu NaCl. W kryształcie tym wyobraźmy sobie pojedynczy elektron. Elektron ten polaryzuje dielektryk w najbliższym swym otoczeniu, tworzy jamkę potencjalną, w której może zajmować dyskretne poziomy. Wraz z całą jamką może się lokalizować w kryształcie, ale może także przemieszczać się, może być wzbudzony itd. Taki elektron w jamce potencjalnej nazywa się *Piekarem* polaronem.

Istotne w teorii polaronowej jest to, że sam kryształ, dielektryk, traktuje się makroskopowo. Stanowi to poważne ograniczenie teorii. Nie jest ona teorią w całości mikroskopową, wprowadza od początku makroskopowe wielkości i stałe, ale za to jest to teoria prostsza i posługuje się dobrze na ogół znanymi z pomiarów parametrami.

Elektron w dielektryku, nazwijmy go od razu elektronem przewodnictwa, jest elektronem powolnym o energii rzędu setnych części elektronowolta. Współdziała on z falami polaryzacji dielektryka spowodowanymi drganiami jonów. Najsilniej współdziała z falami tak zwanymi optycznymi podłużnymi w długofalowej granicy. Tylko bowiem powolne drgania optyczne jonów współdziałają znacznie w pokojowej temperaturze z powolnym elektronem. Tylko fale podłużne dają polaryzację o niezni-kającej dywergencji, a więc ładunek pozorny, który oddziałuje na elektron.

Sięgając do teorii *Borna i Kármána* przypomnijmy, że w kryształcie, który ma w komórce elementarnej K atomów istnieje $3K$ pasm drgań podstawowych, z tego 3 akustyczne i $3K - 3$ optyczne. Fale akustyczne to takie, w których sąsiednie atomy drgają w fazie, zaś fale optyczne to takie, w których sąsiednie atomy drgają w fazach przeciwnych. Częstości optyczne mają dla długich fal granicę różną od zera:

$$\omega_{opt} = \omega + v \cdot |\mathbf{k}| + \dots, \quad (11)$$

gdzie \mathbf{k} jest wektorem falowym, a v stałą prędkością. Chodzi nam właśnie o długie fale optyczne, dla których \mathbf{k} jest bardzo małe.

Częstość ω , która wchodzi jako ważny parametr do teorii polaronów, znana jest z pomiarów dokonywanych przez R u b e n s a metodą tak zwanych promieni resztkowych. Metodą tą mierzy się bezpośrednio częstość drgań transwersalnych ω_t , która związana jest z naszą częstością drgań podłużnych ω wzorem

$$\omega = \omega_t \sqrt{\varepsilon/n}. \quad (12)$$

ε oznacza tu statyczny współczynnik dielektryczny, n zaś współczynnik załamania dla fal świetlnych. W typowych kryształach chlorków alkalicznych częstość charakterystyczna drgań leży w podczerwieni, jest ona rzędu

$$\omega \approx 10^{13} \text{ sek}^{-1}, \quad (13)$$

$$\hbar \omega \approx 0,03 \text{ eV}. \quad (13')$$

Polaron opisuje się następującym hamiltonianem:

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + 2\pi \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right)^{-1} \int \left(\mathbf{P}^2 + \frac{1}{\omega^2} \dot{\mathbf{P}}^2 \right) dv + e\Phi(\mathbf{r}). \quad (14)$$

\mathbf{r} , \mathbf{p} oznaczają wektory położenia i pędu elektronu przewodnictwa. \mathbf{P} oznacza wektor polaryzacji podłużnej.

Pierwszy człon stanowi energię kinetyczną elektronu, drugi człon energię potencjalną i kinetyczną drgań siatki, trzeci człon energię współdziałania elektronu z polaryzacją wyrażoną za pomocą potencjału Φ

$$\text{grad } \Phi = 4\pi \mathbf{P}. \quad (15)$$

W hamiltonianie (14) nie ma potencjału periodycznego siatki, jako masę elektronu należy więc wstawić średnią masę efektywną. Nie ma także współdziałania z innymi elektronami przewodnictwa. Jest to usprawiedliwione tym, że gęstość takich elektronów w dielektryku jest rzędu 10^{18} cm^{-3} .

Rozwijamy teraz polaryzację podłużną na fale płaskie.

$$\mathbf{P} = V^{-1/2} \sum_{\mathbf{k}} (\mathbf{c}_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + \mathbf{c}_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}) \quad (16)$$

V oznacza objętość kryształu, zaś $\mathbf{c}_{\mathbf{k}}$ są funkcjami periodycznymi czasu. Można teraz energię drgań siatki — pola fononowego — przedstawić w postaci sumy oscylatorów harmoniczných, a następnie, wprowadzając operatory niszczenia i tworzenia fononów, zapisać hamiltonian (14) w postaci

$$H = \frac{\mathbf{p}^2}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}} \hbar \omega (a_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}} + a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^+) + \sum_{\mathbf{k}} (V_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} + V_{\mathbf{k}}^+ a_{\mathbf{k}}^+ e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}}). \quad (17)$$

Tutaj

$$a_{\mathbf{k}} = \left(\frac{8\pi}{\omega \hbar} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right)^{-1/2} c_{\mathbf{k}}, \quad (18)$$

$a_{\mathbf{k}}$ spełniają reguły przestawiania

$$a_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} - a_{\mathbf{k}'}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} = \delta_{\mathbf{k}\mathbf{k}'}. \quad (18')$$

Ostatnia suma w (17) przedstawia współdziałanie elektronu z fononami:

$$V_{\mathbf{k}} = -\frac{\hbar \omega_i}{k} \left(\frac{\hbar}{2m\omega} \right)^{1/2} \left(\frac{4\pi a}{V} \right)^{1/2}, \quad (19)$$

$$a = \frac{e^2}{2\hbar c} \left(\frac{2mc^2}{\hbar \omega} \right)^{1/2} \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\varepsilon} \right). \quad (20)$$

Widać, że energia współdziałania elektronu z fononami polaryzacji jest proporcjonalna do pierwiastka ze stałej sprężenia a , która gra taką rolę, jak stała

$$\frac{e^2}{\hbar c} = \frac{1}{137} \quad (21)$$

w elektrodynamice kwantowej. a jest dla typowych chlorków alkalicznych rzędu 2—6. Taka wielkość stałej sprężenia czyni stosowanie rachunku zaburzeń niemożliwym. Fröhlich, Pelzer i Zienau [14] stosują metodę wariacyjną. Lee, Low i Pines [15] stosują ulepszoną metodę wariacyjną, wzorowaną na metodzie Tomonagi zaproponowanej dla wypadku sprężenia pośredniego. Lee, Low i Pines po wytransformowaniu współrzędnych elektronu z hamiltonianu (17) przyjmują za funkcję próbną

$$\psi = \exp \left\{ \sum_{\mathbf{k}} (a_{\mathbf{k}}^{\dagger} f(\mathbf{k}) - a_{\mathbf{k}} f^{\dagger}(\mathbf{k})) \right\} \psi_0, \quad (22)$$

gdzie ψ_0 jest znormalizowaną funkcją stanu o zerowych obsadzeniach fononów, zaś $f(\mathbf{k})$ są wielkościami, które wyznacza się tak, aby energia całkowita

$$E = \langle \psi, H\psi \rangle \quad (23)$$

osiągała minimum. Znajduje się w ten sposób górną granicę energii układu w stanie podstawowym.

Pod założeniem, że całkowity pęd układu p_c jest mały, otrzymuje się

$$E = -a\hbar\omega + \frac{p_c^2}{2m} \left(1 + \frac{a}{6} \right)^{-1} + \dots \quad (24)$$

Mając funkcję ψ można wyliczyć szereg wielkości fizycznych, jak rozkład ładunku polaryzacyjnego, efektywny potencjał i rozciągłość przestrzenną

polaronu. Masę efektywną polaronu odczytujemy ze wzoru (24) jako równą

$$m \left(1 + \frac{\alpha}{6} \right). \quad (25)$$

Lee, Low i Pines przyjmują dla NaCl częstość $\omega = 4,8 \cdot 10^{13} \text{sek}^{-1}$, $\alpha = 5,2$. Otrzymują $\alpha \hbar \omega = 0,16 \text{ eV}$ i masę efektywną polaronu równą 1,9 m .

Metoda Piekara różni się od metody opisanej powyżej. Piekara [16] dla znalezienia funkcji falowej i energii polaronu stosuje metodę adyabatyczną. Zakłada on funkcję próbną systemu w postaci iloczynu

$$\psi(\mathbf{r}, \mathbf{q}) = \varphi(\mathbf{r}) \Phi(\mathbf{q}). \quad (26)$$

\mathbf{r} oznacza współrzędne elektronu, \mathbf{q} ogół współrzędnych drgań siatki. Obie funkcje są znormalizowane. Poszukuje się metodą wariacyjną minimum energii systemu. Najpierw przy dowolnie ustalonym φ wariuje się Φ . Następnie znalezioną w procesie wariacji funkcję Φ wstawia się w wyrażenie na średnią energię i wariuje φ . Na funkcję φ przyjmuje Piekara na przykład dwuparametrową funkcję sferycznie symetryczną postaci:

$$\varphi(r) = A(1 + \beta r + \gamma r^2) e^{-\beta r}. \quad (27)$$

β i γ są parametrami, które wyznacza się numerycznie z warunkami minimum energii.

Najbardziej ogólnie mówiąc metoda Piekara stosuje się lepiej do wypadków, w których parametr sprzężenia α jest duży, metoda Frölich'a zaś do wypadków, kiedy parametr α jest mały.

Oczywiście ważne jest, żeby rozmiary polaronu były większe od stałej siatki kryształu, tak by traktowanie dielektryka jako kontinuum było usprawiedliwione.

Polarony są niedawnym stosunkowo tworem fizyki teoretycznej ciała stałego. Szkoła radziecka znalazła liczne zastosowania tej teorii [17]. Uwzględniając zderzenia polaronu z fononami, optycznymi w zwykłych temperaturach zaś akustycznymi w niskich temperaturach, wylicza Piekara drogę swobodną i ruchliwość polaronu oraz zmianę ruchliwości z temperaturą [16]. Ruchliwość jest proporcjonalna do przewodnictwa kryształów jonowych, które jest bezpośrednio mierzalne.

Również wiele własności optycznych tłumaczy się na gruncie teorii polaronowej, otrzymując dobrą zgodność z doświadczeniem [17] [18].

Teoria polaronowa służy między innymi do objaśnienia własności centrów barwnych, tak zwanych F - i F' -centrów. Dla rachunku energii F -centrów tworzących się wokół ładunku Ze dodaje się do hamiltonianu (14) człon

$$-\frac{Ze^2}{\epsilon r}. \quad (28)$$

Wreszcie próbuje się wykorzystać teorię polaronową do badania zagadnień półprzewodników. Szczególnie interesujące byłoby badanie PbS. Przypuszcza się jednak, że do PbS, który jest substancją niejonową, teoria polaronowa nie daje się zastosować. Sprawa stosowalności tej teorii do półprzewodników wydaje się w ogóle kwestią otwartą.

Literatura

1. B. Buras, *Postępy Fizyki*, **3**, 437 (1952).
2. F. Bloch, *Zeit. f. Phys.*, **52**, 555 (1929).
3. С. В. Вонсовский, *У. Ф. Н.* **48**, 289 (1952).
4. Н. Н. Боголюбов и С. В. Тябликов, *ЖЭТФ*, **19**, 251, 256 (1949).
5. J. Frenkiel, *Zeit. f. Phys.*, **49**, 31 (1928).
6. S. W. Wonsowski, *Sow. Phys.*, **3**, 664 (1933).
7. L. Landau, *Sow. Phys.*, **3**, 664 (1933).
8. H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc. A.* **160**, 230 (1937).
9. N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A.* **171**, 27 (1939).
10. H. Fröhlich, *Phys. Rev.*, **79**, 845 (1950).
11. B. Buras, *Postępy Fizyki*, **4**, 287 (1953).
12. H. Fröhlich, *Proc. Roy. Soc. A.* **215**, 291 (1952).
13. J. Bardeen, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 261 (1951).
14. H. Fröhlich, H. Pelzer, Z. Zienau, *Phil. Mag.*, **41**, 221 (1950).
15. T. D. Lee, F. E. Low, D. Pines, *Phys. Rev.*, **90**, 297 (1953).
16. С. И. Пекар, *Исследования по электронной теории кристаллов* (1951).
17. С. И. Пекар, *У. Ф. Н.* **50**, 197 (1953).
18. R. C. O'Rourke, *Phys. Rev.*, **91**, 265 (1953).

Stanisław Loria

Zakład Ferromagnetyzmu i Ferroelektryczności
Instytutu Fizyki PAN, Poznań

Magnetoptyczne zjawiska Kerra i Faradaya w ciałach ferromagnetycznych*

Różnorodność zjawisk ferromagnetycznych, ogromny zasięg praktycznych zastosowań ferromagnetycznych materiałów oraz fundamentalny charakter problemów teoretycznych, do których prowadzą próby odszyfrowania mechanizmu procesów elektronowych, odpowiedzialnych za szczególne własności ferromagnetyków — sprawiły, że liczba prac badawczych poświęconych „zagadce ferromagnetyzmu“ wzrosła w ciągu ostatnich 20 lat niepomniernie. Osiągnięty w nich postęp polega przede wszystkim na tym, że poznano kwantowo mechaniczny charakter tych procesów.

Pionierskie idee, z których wyrosła kwantowo mechaniczna metoda opisu takich procesów, pochodzą od J. I. Frenkla [1] i W. Heisenberga [2] (1928). Rozwijając myśl rzuconą przez Frenkla, Heisenberg wykazał, że dostatecznie silne „pole molekularne“, hipotetycznie wprowadzone przez P. Weissa [3], ale niewiadomego pochodzenia, wynika z wzajemnego działania na siebie spinów elektronowych w substancji ferromagnetycznej. Elektrostatyczne te siły nazywa się w mechanice kwantowej „wymiernymi“ z tego względu, że w modelu dwuatomowej homeopolarnej drobiny występują one przy zmianie kolokacji elektronów obu atomów względem ich jąder. Przejawiają się one przede wszystkim w wiązaniu chemicznym i w tym przypadku spiny obu atomów, biorących udział w wiązaniu, są do siebie równoległe, lecz przeciwnie skierowane. W ferromagnetycznym kryształ, w którym atomy o odpowiedniej strukturze elektronowej umiejscowione są w węzłach sieci przestrzennej w odpowiednich odstępach, spiny będą skierowane równoległe i zorientowane zgodnie. Takie bowiem ustawienie odpowiada stanowi o minimalnej wartości energii. (Przeciwrównoległa orientacja spinów byłaby w tych warunkach związana z „antyferromagnetycznym“ zachowaniem się substancji).

Heisenbergowska interpretacja ujawnia genezę tzw. „molekularnego pola“ oraz uzupełnia Weissowski obraz ferromagnetycznego kryształu.

* Referat wygłoszony na konferencji roboczej „Procesy elektronowe w ciele stałym“, w Poznaniu 28—30 września 1953.

Składa się on z oddzielnych obszarów, z których każdy obejmuje wielką liczbę równoległych i jednakowo zorientowanych spinów.

Dopóki nie działa żadne zewnętrzne pole magnetyczne, kierunki namagnesowania poszczególnych domen będą rozrzucone bezładnie. Dopiero magnesujące pole zewnętrzne ustawia je w pewnym kierunku.

Obraz ten uzupełnił wkrótce potem F. Bloch [4]. Opracował on teorię, w której określił charakter i rolę „ścian“ oddzielających domeny o różnej orientacji spinów. Inni badacze, a zwłaszcza Becker [5] i jego współpracownicy wykazali, że pole magnetyczne powoduje przemieszczanie się „ścian Blocha“, ograniczających pewien obszar. Wtedy rozmiary tego obszaru rosną na koszt obszarów sąsiednich; może też nastąpić obrót całej domeny, to znaczy, że pierwotny kierunek jej namagnesowania względem kierunku zewnętrznego pola ulega zmianie.

W tym stadium rozwoju teorii nie wiedziano jeszcze, jak uzasadnić podział na domeny. Jak wiadomo, hipotezę tę wprowadził swego czasu P. Weiss, ponieważ tylko w ten sposób mógł zdać sprawę z istnienia spontanicznego namagnesowania ciał ferromagnetycznych. Dopiero Landau i Lifszyc [6] (1935) zwrócili pierwszy uwagę na fakt, że podział na domeny jest uzasadniony termodynamicznie, ponieważ taka konfiguracja odpowiada minimalnej wartości energii w stanie trwałej równowagi układu.

Późniejsze prace teoretyczne doprowadziły z kolei do zrozumienia, że o możliwości występowania własności ferromagnetycznych w nielicznej grupie pewnych tylko pierwiastków (Fe, Ni, Co, Ga) decydują dwa czynniki. Pierwszym jest wewnętrzna budowa powłok elektronowych, osłaniających jądro w atomach tak zwanych pierwiastków „przejściowych“. Drugim — odpowiedni stosunek odstępów między atomami (jonami), rozmieszczonymi w węzłach sieci przestrzennej kryształu, do średnicy tej warstwy w elektronowej powłoce, która (np. 3d) nie jest całkowicie wypełniona elektronami i przez to przyczynia się do istnienia nieskompensowanego magnetycznego momentu atomu.

To teoretyczne wytłumaczenie genezy ferromagnetyzmu jako własności związanej w sposób bardzo istotny z ustrojem krystalicznym ciała, złożonego z atomów o niekompletnych warstwach elektronowej powłoki, znalazło znamienne potwierdzenie w wielu znanych faktach doświadczalnych. Do nich należy między innymi na przykład nader ważna dla technologii materiałów magnetycznych możliwość produkowania ferromagnetycznych stopów z nieferromagnetycznych metali Cu, Mn, Al (stopy Heuslera) albo możliwość wytworzenia ferromagnetycznego azotku manganu przez wbudowanie azotu w kryształ nieferromagnetycznego Mn itp.

Kwantowo mechaniczny pogląd na wzajemne oddziaływanie na siebie atomów doprowadził do wniosku, że do powstania magnetycznego mo-

mentu ferromagnetycznej substancji przyczyniają się przede wszystkim spiny elektronów. Nasycenie namagnesowania zależy od liczby spinów przypadających na atom, który bierze udział w wytwarzaniu się spontanicznego namagnesowania. Przyczynek pochodzący od orbitalnego momentu magnetycznego jest znacznie mniejszy. Jego udział może odgrywać pewną rolę w efektach drugiego rzędu.

Kwantowo mechaniczna koncepcja elektronowych procesów w ciele stałym prowadzi — jak wiadomo — do pewnego matematycznego wyrażenia na siły, które działają między spinami. Wyrażenie to nazywa się „całką wymiany“ i oznacza się zazwyczaj literą J . Należy podkreślić, że forma tej całki zależy od rodzaju modelu, jakiego użyto do jej obliczenia. W modelu atomowym J jest *ex definitione* dodatnie dla spinów równoległe i zgodnie zorientowanych. Dlatego można używać takiego sformułowania: w modelu atomowym warunkiem wystąpienia ferromagnetyzmu jest, aby J było >0 .

W modelu „pasmowym“ pewna właściwa dlań całka jest zawsze dodatnia. Ale sformułowanie warunku decydującego o objawach ferromagnetyzmu jest inne, znacznie zawilsze.

Nie miejsce i nie pora w tym orientacyjnym, z konieczności powierzchownym, przeglądzie idei przewodnich współczesnej teorii ferromagnetyzmu na bardziej szczegółowe rozważania. Wystarczy stwierdzić, że na tych podstawowych koncepcjach i ideach oparta teoria, a zwłaszcza jej najnowsze postępy w dziedzinie struktury i przeobrażeń ferromagnetycznych obszarów, prowadzą do poznania natury, gry sił oraz praw określających zachowanie się ferromagnetyków w określonych warunkach fizycznych. Ze względu na właściwe zadanie niniejszego artykułu wypada zaznaczyć, że podstawowe koncepcje, którymi się ta teoria posługuje, są ściśle związane z odpowiednio dobranymi modelami. Także w zastosowaniu tej teorii do rozlicznych zagadnień szczegółowych, dotyczących na przykład technicznej krzywej namagnesowania, histerezy, koercji, pozostałości magnetycznej, przenikalności magnetycznej w polach szybko zmiennych itp. własności materiałów ferromagnetycznych — zarówno metali, jak i półprzewodników — nie podobna uniknąć posługiwania się mniej lub więcej skomplikowanymi modelami. W ogromnej większości konkretnych zadań, nawet gdy można jakościowo ocenić wpływ różnych czynników na stosunki energetyczne, niemożliwe jest uzyskanie ścisłych rozwiązań z powodu wielkich trudności matematycznych. Nieodzwonne jest częstokroć stosowanie w rachunkach ryzykownych uproszczeń i daleko idących przybliżeń. Wskutek tego całość obecnego stanu nauki o ferromagnetyzmie robi jeszcze wrażenie wzorzystej mozaiki, często nader pomysłowych i pożytecznych, modelowych fragmentarycznych przyczynków do przyszłej teorii. Wiele też zjawisk pozostaje jeszcze zupełnie poza jej zasięgiem.

W związku z tym zasługuje na uwagę fakt, że przy kwantowo mechanicznej interpretacji zjawisk ferromagnetycznych, zależnych od namagnesowania, omawia się dotychczas głównie efekty magnetotermiczne, magnetoaloryczne, wpływ pola magnesującego na własności sprężyste i elektryczne ferromagnetyków. Natomiast stosunkowo mało zainteresowania budzą zjawiska magnetoptyczne. Jest to tymbardziej zastanawiające, że właśnie magnetoptyka przyczyniła się jeszcze w początkach naszego stulecia (od r. 1896) walnie do odkrycia elektronu, jego ładunku właściwego (Z e e m a n) i jego spinu (G o u d s m i t i U h l e n b e c k), który okazał się — jak widzieliśmy — elementarnym nośnikiem ferromagnetycznych własności atomów, drobin i ich zespołów.

Może warto też zauważyć nawiasowo, że w pracach na terenie magnetoptyki brała wtedy udział grupa fizyków polskich: B. W i n a w e r jako współpracownik Z e e m a n a (w Amsterdamie), W. D z i e w u l s k i (w Getyndze), S t. L o r i a (Laboratorium Boscha w Berlinie) i A. P i e k a r a (20 lat później w Paryżu). Pracowali oni w różnych krajach zachodniej Europy niezależnie od siebie: Nie mieli — bo nie mogli mieć — zamówienia społecznego z kraju, który nie był zjednoczony i gospodarczo niezależny. Ku tej dziedzinie pracy badawczej skierował ich inny bodziec poznawczy, nie mniej w pewnych warunkach ważny, niż potrzeby życiowej praktyki: wewnętrzna logika rozwoju problematyki fizycznej. Ich ówczesne prace, które mogły mieć wtedy charakter przyczynków, stają się dzisiaj znowu aktualne jako część składowa planowo prowadzonych, ważnych badań nad ferromagnetycznymi własnościami pewnych materiałów o dużym znaczeniu gospodarczym (ferryty, ferromagnetyczne stopy itp.) oraz jako materiał obserwacyjny, niezbędny dla wyczerpującej konfrontacji wniosków teorii z doświadczeniem.

Badanie ferromagnetyków za pomocą zjawiska Kerra

Dla zilustrowania aktualności zagadnienia warto podkreślić dwie ważne okoliczności: należy pamiętać, że możliwość obserwacji magnetoptycznego zjawiska K e r r a [7] była niegdyś ograniczona do bardzo niewielu ferromagnetycznych metali Fe, Co i Ni. Dzisiaj wiadomo, że zaobserwowano i zmierzono go już w przeszło pięćdziesięciu substancjach chemicznie określonych. Już dawno stwierdził je d u B o i s [8] w naturalnym magnetycie Fe_3O_4 . W pracach, które podjąłem niegdyś (1912) w „Laboratorium Boscha“ w Berlinie właśnie celem zbadania w tym kierunku innych substancji, a które później w tych samych warunkach kontynuował P. M a r t i n [9], opisaliśmy wyniki obserwacji w sztucznym magnetycie (tlenek żelazowo-żelazowy albo żelazin żelazawy), w $CuOFe_2C_3$ (żelazin miedziowy, „Cupriferrit“), w dwuczłonowych związ-

kach żelaza (jak Fe_3C i Fe_7S_8) oraz manganu (MnSn , MnSb , MnBi). W r. 1917 kontynuował w tym samym laboratorium te badania S. G. B a r k e r [10] i powiększył znacznie listę magnetoptycznie czynnych ciał ferromagnetycznych. Obok pierwiastków należą tu przede wszystkim stopy ferromagnetyczne różnego składu (np. Fe-Mn , Fe-Co , Co-Cr , Co-Sn i wiele innych). Wyniki dalszych badań ogłosił M a r t i n kilka lat później (1918). Szczególnie interesujące były wielokrotnie powtarzane badania stopów Heuslera (Cu-Mn-Al). Po nieudanych próbach (I n g e r s o l l a [11], T o k m a c z e w a [13] i moich [9] udało się w końcu wykryć bardzo słabe efekty w niektórych próbach pewnych stopów Heuslera (nr 32 i „Asteroth“ F o o t e [13], D z i e w u l s k i [14]). Należy przy tym mieć na uwadze, że dotychczas stosowane metody nie pozwalają z wystarczającą dokładnością mierzyć kątów skręcenia mniejszych niż $0,3'$. Być może, że zastosowanie elektronowej techniki pomiaru pozwoliłoby obniżyć próg mierzalności skręcenia oraz elementów eliptyczności.

Drugą okoliczność, która przemawia za zwróceniem dzisiaj baczniejszej uwagi na zjawiska magnetoptyczne, stanowi fakt, że wyraźne, różnorodne, a znamienne cechy na przykład zjawiska Kerra, są stosunkowo łatwo dostępne obserwacji. Potrzebne do tego zabiegi są dobrze znane z teorii optyki metali: polaryzator, analizator i odpowiedni kompensator wystarczają do wykonania pomiarów; znane są związki między „głównym kątem padania“ i „głównym azymutem“ Φ , a tak zwanymi „optycznymi stałymi“ n i κ materiału zwierciadła. Zasady optyki metali pozwalają określić za pomocą tych stałych natężenie i stan polaryzacji światła odbitego.

Użyteczność magnetoptycznego zjawiska Kerra dla badań ferromagnetycznych polega na tym, że zwierciadło ferromagnetyczne nienamagnesowane odbija normalnie (to znaczy tak, jak każdy inny metal); odbija zaś inaczej wówczas, gdy zostanie namagnesowane. Zmiana jego stanu magnetycznego objawia się prawidłową zmianą stosunków polaryzacji w świetle odbitym.

Zarówno skręcenie płaszczyzny polaryzacji, jak i stosunek osi elipsy drgania w świetle odbitym są wtedy wprost proporcjonalne nie do natężenia pola magnesującego \vec{H} , lecz do namagnesowania \vec{I} . Kąt skręcenia

$$\alpha = K I,$$

gdzie $K = \text{const}$, tak zwana magnetoptyczna stała Kerra, jest miarą magnetoptycznej aktywności ferromagnetycznego zwierciadła. Wraz z namagnesowaniem osiąga więc i α w dostatecznie silnych polach wartość stałą odpowiadającą nasyceniu. Na tej proporcjonalności opiera się metoda d u B o i s, która pozwala za pomocą prostego optycznego pomiaru okreś-

lic namagnesowania w stanie nasycenia I_∞ dla badanego materiału. Du Bois wykazał mianowicie, że wartość I_∞ można wyznaczyć graficznie z wykresu zależności skręcenia α od H .

Przypuśćmy, że badana próbka ma postać nieograniczonej cienkiej płytki, prostopadłej do pola magnesującego. Wówczas związek

$$I = \frac{\kappa}{1 + \mathcal{N}\kappa} H,$$

w którym czynnik rozmagnesowania \mathcal{N} ma wtedy wartość $\mathcal{N} = 4\pi$, przyjmie postać

$$I = \frac{\kappa}{1 + 4\pi\kappa} H.$$

W obszarze słabych pól podatność κ ma wartość znacznie większą niż 1. Zatem napisać można, że I a także α jest proporcjonalne do natężenia zewnętrznego pola:

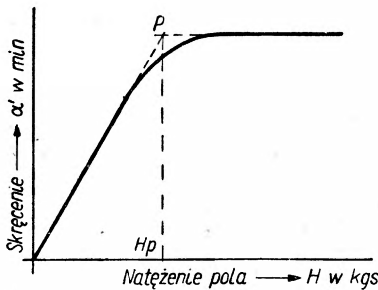
$$I = \frac{1}{4\pi} H \quad \text{oraz} \quad \alpha = KI = \frac{1}{4\pi} KH.$$

Jak widać (rys. 1), punkt przecięcia prostej $\alpha = \frac{1}{4\pi} KH$ oraz asymptoty $\alpha_\infty = KI_\infty = \text{const.}$, czyli tak zwany punkt przecięcia P krzywej $\alpha = f(H)$, ma według wykresu odcięta H_p , która spełnia oba te równania. Zatem

$$H_p = 4\pi I_\infty$$

a stąd

$$I_\infty = \frac{H_p}{4\pi} \text{ c g s.}$$



Rys. 1. Pomiar I metodą du Bois

magnetyczna przy użyciu elipsoidów z żelaza, stali, kobaltu i niklu. Okazało się, że wyniki są zupełnie zgodne. Ale należy pamiętać, że dokładność graficznego oznaczenia wartości H będzie zależna: 1) od liczby punktów użytych do sporządzenia wykresu, zwłaszcza na przegubie krzywej, 2) od tego, w jakim stopniu warunki pomiaru odpowiadają założeniom rozumowania wiodącego do związku między I a H , 3) od tego, czy postać próbki, którą mamy do dyspozycji przy pomiarze, jest dobrze zdefiniowana. Należy bowiem mieć na uwadze, że podstawowy związek między I i H stosuje się ściśle do przypadku nieograniczonej, cienkiej płytki, namagnesowanej

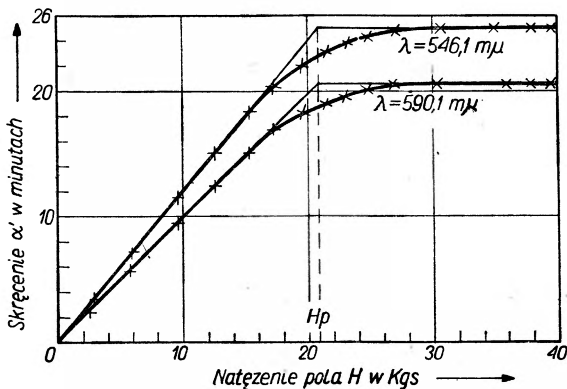
równomiernie w kierunku prostopadłym do powierzchni odbijającej. W praktyce będziemy mieli często do dyspozycji tylko ułamki różnej wielkości, różnego kształtu i różnej grubości. Warunki kołowania powierzchni odbijającej będą więc zazwyczaj mniej lub więcej odległe od założeń teoretycznych. Także niedoskonałość zwierciadła (rysy i pory), która sprawia, że powierzchnia zwierciadła nie jest jednorodna, lecz stanowi bezładny zbiór drobnych polettek, pooddzielanych od siebie miedzami, wpływa na stopień namagnesowania. Współczynnik rozmagnesowania \mathcal{N} będzie więc w praktyce mniejszy od 4π , gdy tymczasem w wywodzie prowadzącym do

$$\text{równania } \alpha = \frac{1}{4\pi} K H \text{ przyjęto, że } \mathcal{N} = 4\pi.$$

Wpływ dobrego doboru warunków należycie odpowiadających założeniom oraz staranności w wykonaniu wykresu $\alpha = f(H)$ na wynik pomiaru ilustruje najlepiej fakt następujący: Z pomiarów wykonanych tą samą metodą magneoptyczną na tym samym kryształach magnetytu w tym samym laboratorium wyliczył

du Bois	w r. 1890	$I = 350$	cgs
Loria	w r. 1912	$I = 360$	„
Barker	w r. 1917	$I = 383$	„

Aparatura, którą posługiwał się Loria, była doskonalsza niż jego poprzednika, zaś Barker, którego zadaniem było właśnie przede wszystkim zbadanie i skontrolowanie sprawności tej magneoptycznej metody

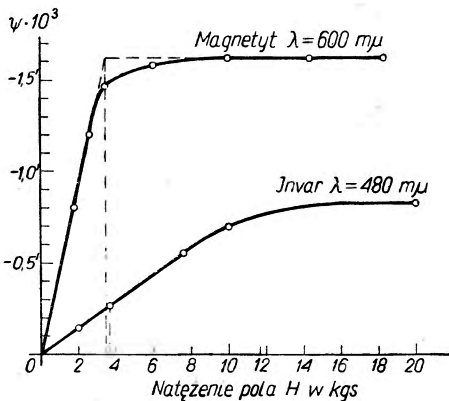


Rys. 2. Wykres krzywej $\alpha = f(H)$, (Barker)

pomiaru I , użył do nakreślenia krzywej $\alpha = f(H)$ trzykrotnie większej liczby punktów i nagromadził je najgęściej na odcinku jej przegubu (rys. 2).

Przy porównywaniu wyników uzyskanych metodą optyczną z wynikami bezpośrednich pomiarów magnetycznych należy też mieć na uwadze, że te ostatnie prowadzą do obliczenia nasycenia namagnesowania całej objętości badanego fragmentu ciała, gdy tymczasem badanie magnetooptyczne może dać tylko charakterystykę stanu magnetycznego cienkiej warstwy powierzchniowej. Ale ponieważ wiele zagadnień metalograficznych dotyczy właśnie stanu powierzchni badanej próbki, przeto wydaje się, że magnetooptyczne zjawisko Kerra może oddać w badaniach metalograficznych cenne usługi. Mogłoby na przykład być użyte jako wskaźnik do kontroli właściwej drogi w poszukiwaniach nowych stopów ferromagnetycznych o pożądanych własnościach. Magnetooptyczna metoda ma też tę zaletę, że pozwala przeprowadzić pomiary na bardzo małych próbkach badanej substancji. Ponieważ ujawnia stan magnetyczny na drobnych, ograniczonych obszarach powierzchni, od których odbija się wiązka świetlna, przeto nadaje się do wykrywania istniejących ewentualnie w stopie poszczególnych ziaren magnetycznie silnych, których skład może się różnić od podanego średniego ilościowego stosunku składników.

P. Foote [14] stwierdził, że nie tylko skrócenie płaszczyzny polaryzacji, lecz także stosunek obu osi elipsy drgania $\left(\operatorname{tg}\psi = \frac{b}{a}\right)$ odbitego światła może być — metodą du Bois — użyty do wyznaczenia I_∞ i że wyniki



Rys. 3. Stosunek osi elipsy drgań światła odbitego w zależności od H. (Foote)

tych pomiarów prowadzą do tych samych wartości (rys. 3). Co prawda sprawa ta była mało badana i wymaga jeszcze potwierdzenia. Pomiarów bowiem W. Dziewulskiego [15] wydają się przeczyć temu twierdzeniu. Istnieją już — jak widać — poważne podstawy do przypuszczenia, że nie stosowane dotychczas w praktyce laboratoryjnej dzisiejszej metalografii magnetooptyczne zjawisko Kerra może się tam okazać, zwłaszcza w dziedzinie technologii materiałów ferromagnetycznych, bardzo pożyteczne.

Warto przy tej sposobności zasignalizować, że pracownicy Bell Telephone Laboratories W. J. Williams, F. W. Foster i E. A. Wood [16] podali, iż z pomocą magnetooptycznego zjawiska Kerra mogli obserwować strukturę Weissowskich obszarów na powierzchni prostopadłej oraz pochylonej do osi c hexagonalnego kryształu (monokryształu) Co. Oś ta jest kierunkiem łatwego na-

magnosowania w Co. W kierunku więc tej osi obszary są namagnosowane dodatnio lub ujemnie. Gdy badana powierzchnia przecina os c, każdy obszar, który sięga do powierzchni próbk, tworzy na niej biegun magnetyczny N albo S. Światło spolaryzowane liniowo, które pada prostopadle do powierzchni [0001], doznaje przy odbiciu obrótu przeszczyzny polaryzacji o około 0,5 stopnia. Obrót ten jest albo dodatni, albo ujemny — zależnie od polarności odbijającej powierzchni w tym miejscu. Za pomocą zestawu optycznego, pozwalającego obserwować magnetoopływne zjawisko Kerra, można zatem przez odpowiednie obróty analizatora i kompensatora doprowadzić do wyjaśnienia się jednych przy równoczesnym zaświetlaniu się innych obszarów powierzchni o przeciwnej polarności.

Niepełna rok później ukazała się druga notatka, w której C. A. Fowler i E. M. Fryer [17] opisują, jak obserwowali strukturę obszarową na powierzchni [100] FeSi za pomocą zjawiska Kerra. Autorzy stwierdzają, że obrazy, które oglądają, są podobne do figur uzyskiwanych metodą proszkową, wprowadzoną przez F. Bittera [18] oraz Akurōwa i Dechajara [19] i rozwiniętą następnie w pracach W. C. Eimore [20], H. J. Williams [21] i innych w jedno z najpotężniejszych narzędzi badania w zakresie ferromagnetyzmu.

Te pierwsze wiadomości o zastosowaniu zjawiska Kerra do techniki metalograficznych badań laboratoryjnych dopiętają niejako listę udoskonalenia technicznych w zakresie mikroskopii metalurgicznej, o których informują artykuły B. W. Motta [22] w Endeavour oraz G. W. Rosenberga [23] w Uspechach Fizycznych Nauk.

Wyniki dawniejszych badań oraz ich znaczenie dla teorii

Nawiązując do uwagi wypowiedzianych na wstępie, zapytajmy z kolei, czy magnetoopływne zjawisko Kerra może być użytkowane dla celów teorii ferromagnetyzmu.

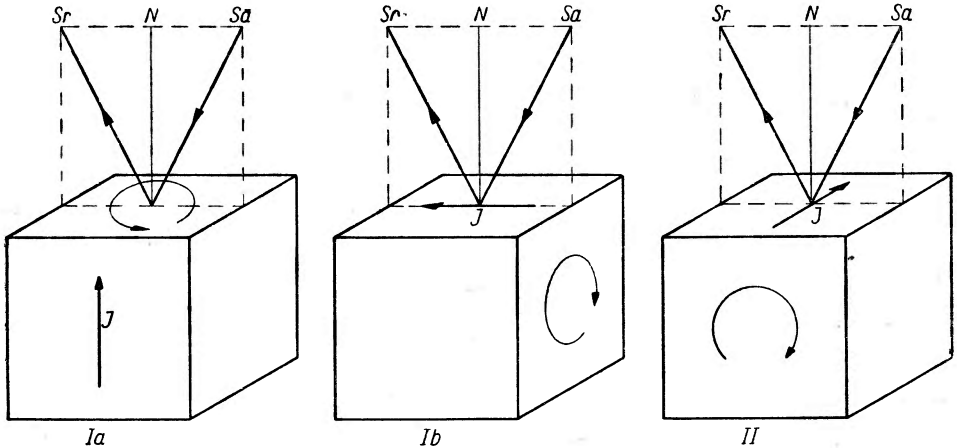
Zauważamy, że zjawisko Kerra obejmuje pewien obszerny i zawiły zespół cech zjawiska magnetoopływnego i że jest ściśle związane ze zjawiskiem Faradaya w ferromagnetycznych substancjach, a w szczególności z tak zwanym zjawiskiem Kundta [24]. Oba te zjawiska polegają bowiem na tak zwanym podwójnym załamaniu i kołowym dichroizmie. Te znowu pozostają w genealicznym związku ze zjawiskiem Zeemana w widmie absorpcyjnym (tak zwany „odwrotny” efekt Zeemana). Nowa, jednolita i pełna teoria ferromagnetyzmu, której wciąż jeszcze szukamy, powinna zdać sprawę ze wszystkich cech zjawiska Kerra, z zachowaniem jego związków ze zjawiskami pokrewnymi.

Wykroczyłyby to poza ramy niniejszego artykułu, jeśli bym zechciał uwzględnić wszystkie cechy tego zespołu zjawisk. Muszę więc ograniczyć

się tylko do tych, których pominąć nie można, jeśli artykuł ma być zwięzły, lecz przy tym — bez nadmiernych trudności — zrozumiały.

W praktyce laboratoryjnej rozróżnia się trzy rodzaje magnetoptycznego zjawiska Kerra: biegunowy (polarny), południkowy (meridionalny) i równikowy (ekwatorialny).

Podział na Ia, Ib i II (rys. 4) podkreśla ważną różnicę fizyczną między I i II. Czasem dokonuje się podziału w ten sposób, żeby uwydatnić różnicę



Rys. 4. Trzy główne rodzaje magnetoptycznego zjawiska Kerra

kierunku namagnesowania względem kierunku normalnej do płaszczyzny odbijającej i mówi się o efekcie „podłużnym“ (Ia) albo o „poprzecznym“ (Ib i II). Zauważmy:

Ia: Wektor namagnesowania I jest prostopadły do płaszczyzny zwierciadła (to znaczy równoległy do jej normalnej N) i równoległy do płaszczyzny padania.

Ib: Wektor I jest równoległy do powierzchni zwierciadła i równoległy do płaszczyzny padania (to znaczy prostopadły do N)

II: Wektor I jest równoległy do powierzchni zwierciadła i prostopadły do płaszczyzny padania (to znaczy prostopadły do N).

Czym różnią się wyniki obserwacji w tych trzech przypadkach? Przypuśćmy, że światło liniowo spolaryzowane pada z początku prostopadłe na zwierciadło namagnesowane.

W przypadku Ia zaobserwujemy w wiązce odbitej: skręcenie płaszczyzny polaryzacji w kierunku „ujemnym“ (to znaczy przeciwnym kierunkowi magnetyzującego prądu); kąt skręcenia jest niewielki, wynosi zaledwie kilka minut. Stwierdzamy przy tym, że nie można obrotem analizatora wygasić całkowicie światła w polu widzenia: światło odbite jest eliptycznie spolaryzowane. Eliptyczność bardzo słaba; staje się wyraźniejsza, gdy przejdziemy potem do bardziej skośnego padania.

W przypadku Ib: przy prostopadłym padaniu nie widać ani skręcenia, ani eliptyczności. Światło odbite ma ten sam charakter, co padające. Natomiast gdy przejdziemy do skośnego padania wiązki światła na zwierciadło, stwierdzimy w świetle odbitym i eliptyczność, i skręcenie, ale o kąt mniejszy niż w przypadku Ia i w przeciwnym kierunku („do-datnim“).

W przypadku II: nie dostrzegamy żadnego wpływu namagnesowania na charakter światła odbitego tylko wtedy, gdy drgania świetlne w wiązce padającej są albo równoległe, albo prostopadle do płaszczyzny padania. Natomiast gdy płaszczyzna drgań jest pochylona względem płaszczyzny padania o kąt różny od 0 lub $\frac{\pi}{2}$, wówczas zauważymy, że rozmagnesowanie zwierciadła zmieni amplitudę i fazę drgania w wiązce odbitej.

Wiadomo z optyki metali, że jeżeli drgania liniowo spolaryzowanej fali, która pada na zwierciadło metaliczne (niekoniecznie ferromagnetyczne), odbywają się w płaszczyźnie pochylonej względem płaszczyzny padania pod kątem różnym od 0 i od $\frac{\pi}{2}$, (to znaczy ani równoległe, ani prostopadle do tej płaszczyzny), wtedy drgania w wiązce odbitej są eliptyczne. Wynika stąd, że między składowymi \parallel i \perp do płaszczyzny padania powstała różnica faz, która zależy od stałych optycznych metalu, od kąta padania i od azymutu płaszczyzny drgań względem płaszczyzny padania. Zjawisko to objawia się w tym, że obrotem analizatora nie można światła odbitego wygasić całkowicie. Obrót analizatora, który sprawia, że natężenie światła odbitego osłabione zostanie do pewnego minimum, nazywa się „obrotem do minimum“. Tylko wtedy, gdy drgania liniowe padającej fali odbywają się albo równoległe, albo prostopadle do płaszczyzny padania, odbita fala jest także liniowo spolaryzowana. Wtedy można natężenie odbitego światła wygasić zupełnie obrotem analizatora. Ten obrót nazywa się „obrotem do zera“.

Przypuśćmy, że taką właśnie falę, niosącą drgania albo \parallel , albo \perp do płaszczyzny padania, rzucamy na zwierciadło z ferromagnetycznego metalu w warunkach odpowiadających przypadkowi (Ia). Nie wzbudzając jeszcze pola magnetycznego możemy obrotem analizatora zaciemnić całkowicie pole widzenia. Jeśli następnie spowodujemy namagnesowanie zwierciadła, pole widzenia się rozjaśni. Ale obrotem samego analizatora nie będzie wtedy można doprowadzić go do całkowitego zaciemnienia. Widocznie pole magnesujące spowodowało teraz zmianę stanu polaryzacji światła w wiązce odbitej od metalu. Dodało do drgań \parallel albo \perp do płaszczyzny padania nową składową, do nich prostopadłą, która sprawiła, że w wiązce odbitej drgania wektora świetlnego są eliptyczne, to znaczy takie, jakie są po odbiciu od metalu *b e z i n t e r w e n c j i* pola magne-

tycznego w przypadku, gdy azymut płaszczyzny polaryzacji jest różny od 0 i $\frac{\pi}{2}$. Tę nową składową drgania, związaną z działaniem magnesującego zewnętrznego pola magnetycznego, nazwano „magnetyczną składową Kerra“.

Doniosłość ustalenia tego faktu (A. R i g h i [25] i P. C. K a z [25]) ocenił pierwszy trafnie J. D. v a n d e r W a a l s. Zwrócił on mianowicie uwagę na to, że połączenie obu pomiarów: obrotu (analizatora) redukującego natężenie światła „do minimum“ oraz obrotów (równocześnie analizatora i polaryzatora), które zredukują natężenie „do zera“, doprowadzi do poznania tych zmian amplitudy i różnicy faz, które pochodzą od samej magnetoptycznej składowej Kerra, a zatem do zupełnego poznania tego zjawiska. Chcąc na przykład przeprowadzić zupełną eksperymentalną analizę zjawiska biegunowego lub południkowego, należy przy kilku różnych kątach padania (ϑ) zmierzyć osiem kątów obrotu: 4 kąty obrotu „do minimum“ analizatorem albo polaryzatorem z pozycji podstawowej \perp i \parallel do płaszczyzny padania i 4 kąty obrotu „do zera“ analizatorem oraz równocześnie polaryzatorem. Jeśli kąty obrotu „do minimum“ oznaczać będziemy literą α , zaś kąty „obrotu do zera“ literą ψ , to dogodnie będzie obroty analizatora odróżniać od obrotów polaryzatora indeksami (a) albo (p) u góry, natomiast pozycję podstawową względem płaszczyzny padania określać znakami \perp albo \parallel u dołu. Kąty mierzone będą więc α_{\perp}^a , α_{\parallel}^a , α_{\perp}^p , α_{\parallel}^p oraz ψ_{\perp}^a i ψ_{\parallel}^p oraz ψ_{\perp}^p i ψ_{\parallel}^a przy pewnym kącie padania ϑ . Na podstawie wyniku takich systematycznie przeprowadzonych pomiarów stwierdzono (P. C. K a z, A. R i g h i i inni) znamienne związki „wzajemnej odwracalności“ pomiędzy pewnymi obrotami klasy a i klasy p polaryzatora i analizatora. Związki te zachodzą wtedy, gdy wszystkie inne warunki doświadczenia (kąty ϑ , długość fali λ , temperatura Θ , natężenie pola H) są stałe. Treść tych związków można przedstawić najzwięźlej w następującej tablicy:

	Kąt obrotu „do minimum”		Kąt obrotu „do zera”	
Zjawisko biegunowe	$\alpha_{\perp}^a = \alpha_{\perp}^p$	$\alpha_{\parallel}^a = \alpha_{\parallel}^p$	$\psi_{\perp}^a = \psi_{\perp}^p$	$\psi_{\parallel}^a = \psi_{\parallel}^p$
Zjawisko południkowe	$\alpha_{\perp}^a = -\alpha_{\perp}^p$	$\alpha_{\parallel}^a = -\alpha_{\parallel}^p$	$\psi_{\perp}^a = -\psi_{\perp}^p$	$\psi_{\parallel}^a = -\psi_{\parallel}^p$

Słowami można ją wyrazić jak następuje:

Każdemu obrotowi „do minimum“ albo „do zera“ z pozycji podstawowej (\perp lub \parallel do płaszczyzny padania) wykonanemu polaryzatorem odpowiada równy obrót „do minimum“ albo „do zera“ z tej samej pozycji podstawowej, dokonany analizatorem, po przeprowadzeniu polary-

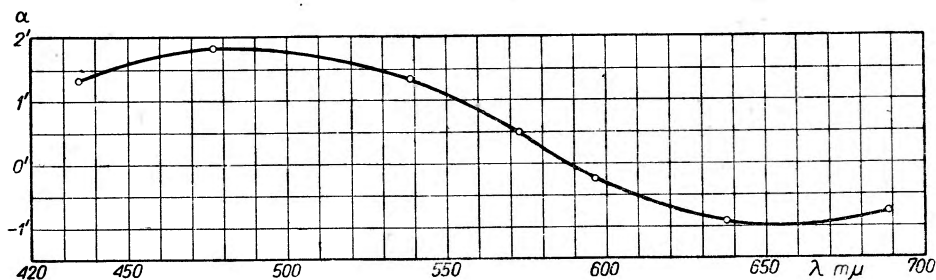
zatora z jednej pozycji podstawowej do drugiej. Kierunek obrotu jest przy biegunowym namagnesowaniu taki sam, przy południkowym — przeciwny. (Dla zwięzłości ograniczam się tylko do omówienia tych dwóch przypadków i pomijam szczegóły dotyczące zjawiska równikowego. W związku z omawianymi tu prawami „wzajemnej odwracalności“ nie wniosłyby one nic nowego. Znaczenie badań doświadczalnych tego efektu okaże się dopiero ważne przy zestawieniu teorii z wynikami doświadczenia). Z obrotów „do minimum“ i „do zera“ wyczytać można wszystkie elementy, określające elipsę drgania światła odbitego, azymut dłuższej osi i azymut kierunku przywróconego drgania liniowego. Oznaczmy przez $\alpha_{||}$ i α_{\perp} kąty nachylenia dużej osi elipsy drgania światła odbitego względem płaszczyzny drgania światła padającego w obu przypadkach (\parallel lub \perp), zaś przez $\psi_{||}$ i ψ_{\perp} oznaczmy odpowiednie kąty nachylenia kierunku przywróconego drgania liniowego względem płaszczyzny padania (albo prostej do niej prostopadłej). Wtedy przy biegunowym namagnesowaniu będzie $\alpha_{\perp}^a = \alpha_{||}$; $\alpha_{||}^a = \alpha_{\perp}$, przy południkowym zaś: $\psi_{\perp}^a = \psi_{||}$; $\psi_{||}^a = \psi_{\perp}$. Pomyślmy, że przy użyciu zwierciadła z metalu ferromagnetycznego, na przykład stalowego, wykonano te wszystkie pomiary kątów obrotu i powtórzono dla — powiedzmy — 10 różnych kątów padania.

Wobec wspomnianej wyżej zasady „wzajemnej odwracalności“ wystarczy w tablicy wyników przyporządkować każdemu kątowi padania ϑ tylko po cztery obroty $\alpha_{||}$, α_{\perp} , $\psi_{||}$, ψ_{\perp} . Takie dwie tablice będą zawierały zupełną charakterystykę polarnego i meridionalnego magnetycznego zjawiska Kerra dla stali. Albowiem azymuty $\alpha_{||}$ i α_{\perp} określają położenie wielkiej osi elipsy drgania w świetle odbitym, zaś azymuty $\psi_{||}$ i ψ_{\perp} dają kierunek drgania jego liniowej polaryzacji, którą przywróciło kompensujące działanie magnetycznej składowej Kerra.

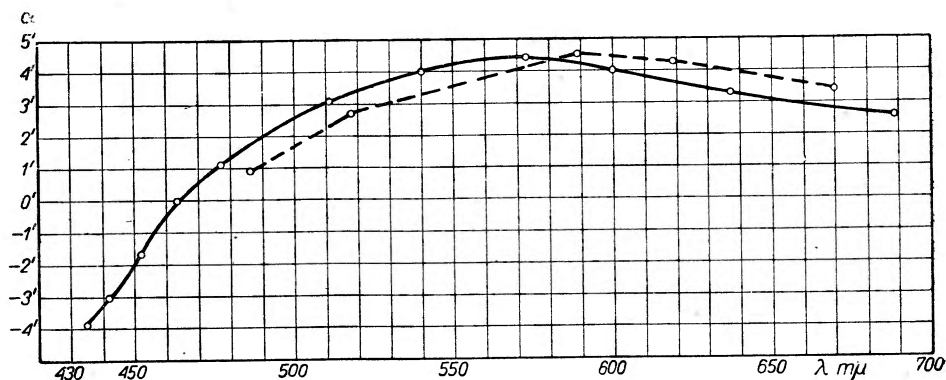
Bliższa analiza pokaże wtedy, że przy pewnych kątach padania (ϑ) znaki obrotów α i ψ doznają zmiany na przeciwne. Tablica dla zjawiska biegunowego (Ia) zawiera jeden taki kąt ϑ_1 ; tablica dla południkowego (Ib) dwa kąty ϑ_2 i ϑ_3 . Na przykład doświadczenia Righiego [25] dały dla stali $\vartheta_1 =$ kąt między 62° a 63° , $\vartheta_2 = 65^\circ$, $\vartheta_3 = 79^\circ$. Kąty te nazwano „krytycznymi“ kątami padania. Stwierdzono doświadczalnie, że nie zależą one od namagnesowania, lecz są charakterystyczne dla badanego metalu. Będą przeto musiały istnieć jakieś związki między optycznymi stałymi metalu (n i κ), pewnymi funkcjami trygonometrycznymi kątów ϑ_1 , ϑ_2 , ϑ_3 a jakimś parametrem, określającym wpływ magneooptycznej składowej Kerra, której nie znamy. W poznaniu tego parametru tkwi jądro zagadnienia. On bowiem określa — jak widzieliśmy — składową magnetyczną Kerra; w nim przejawia się działanie wewnętrznego swoistego pola (w sensie Weissowskim), które jest odpowiedzialne za kołową dwój-łomność ośrodka. Aby dowiedzieć się czegoś o tym parametrze, musimy

poznać wspomniane wyżej związki. Dostarczyć ich może tylko teoria. Powinna ona zdać równocześnie sprawę:

- 1) z praw „wzajemnej odwracalności obrotów“,
- 2) z własności zjawisk obserwowanych przy biegunowym, południkowym i równikowym namagnesowaniu,
- 3) z zależności skręcenia płaszczyzny polaryzacji i eliptyczności światła odbitego od długości fali λ (z dyspersji zjawiska Kerra), (rys. 5 i 6),



Rys. 5. Przykład dyspersji biegunowego zjawiska Kerra na $\text{CuO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ przy padaniu prostopadłym. $H=1,25$ Kgs (nasycenie). (Loria).



Rys. 6. Dyspersja biegunowego zjawiska Kerra w magnetycie. Odbicie od powierzchni oktaedru naturalnego kryształu. Padanie normalne. (Du Bois — krzywa kreskowana, Loria — krzywa ciągła).

4) z zależności stałej Kerra (K) od temperatury. Nieliczne dotychczas obserwacje (H. du Bois [8], E. Hirsch [27], P. Martin [10] K. H. v. Klitzing [28]), nad zależnością zjawisk Kerra i Faradaya od temperatury stwierdzają zgodnie, że skręcenie płaszczyzny polaryzacji zmniejsza się w miarę zbliżania się do punktu Curie i znika powyżej tego punktu.

Wiadomo, że teoria taka istnieje już od lat 40 i warto podkreślić, że okazała się w stosunku do magnetoptycznych zjawisk Faradaya i Kerra szczególnie sprawna. Powstała ona w okresie gdy magnetoptyką zajmo-

wali się H. A. Lorentz [29], P. Drude [30], D. A. Goldhammer [31], C. H. Wind [32], J. G. Leathem [33], a przede wszystkim W. Voigt [34]. Wykład tej teorii zawarty jest w książce Voigta *Magneto- und Elektrooptik* oraz w L. Graetz *Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus* w rozdziale *Magnetooptik*, napisanym przez Voigta. Także *Handbuch der Experimentalphysik* t. 16 i 18 (W. Schutz, M. v. Laue) [35] i [36] zawiera obszernie artykuły poświęcone omówieniu tej teorii (Por. też R. Ladenburg [37] Müller — Pouillet, *Lehrb. d. Phys.* 2, 2208, 1929 r.). Dla oceny jej osiągnięć w stosunku do istniejącej dzisiaj sytuacji w zakresie zagadnienia ferromagnetyzmu muszę — bodaj w kilku zdaniach — przypomnieć jej charakterystykę.

1. Opiera się ona na założeniach Lorentzowskiej koncepcji rozchodzenia się światła w ośrodku silnie absorbującym, który znajduje się pod wpływem pola magnetycznego.

2. Posługuje się koncepcją „elektronów związanych“, a więc najprymitywniejszym schematem jednoelektronowego modelu ośrodka.

3. Naturę „metalu“, jakim jest ośrodek, uwzględnia czysto formalnie przez wprowadzenie płaskiej fali niejednorodnej (w której płaszczyzny równej amplitudy nie pokrywają się z płaszczyznami równej fazy), co w konsekwencji skłania do posługiwania się wyłącznie wielkościami zespolonymi.

4. Charakter „ferromagnetyka“ nadaje się temu metalicznemu ośrodkowi przez założenie, że w jego wnętrzu działa pole swoiste, pochodzące od magnetycznie polarnych i przez pole zewnętrzne równoległe skierowanych cząstek elementarnych, pole wywołujące „namagnesowanie“, które — jak wiadomo z doświadczenia — określa wielkość i charakter magnetoptycznych zjawisk Faradaya i Kerra.

5. Podstawową ideą tej teorii jest, że ośrodek izotropowy, ale namagnesowany, zachowywać się będzie pod względem optycznym tak, że można go przyrównać do dwójłomnego kryształu. Objawy zjawiska Kerra, wywołanego namagnesowaniem, są właśnie objawami kołowej dwójłomności namagnesowanego ośrodka. Ta dwójłomność występuje w matematycznej postaci w równaniu przybliżonym (po zaniedbaniu wielkości drugiego rzędu)

$$\frac{n_{-}^{*} - n_{+}^{*}}{n_{0}^{*}} = Q^{*} = Qe^{-iq},$$

gdzie n_{-}^{*} i n_{+}^{*} oraz $n_{0}^{*} \dots$ są to zespolone współczynniki załamania w namagnesowanym oraz nie namagnesowanym ośrodku, zaś Q^{*} oznacza zespolony parametr magnetoptyczny.

Teoria Voigta wywodzi przeto z ogólnych warunków granicznych elektromagnetycznej teorii światła potwierdzenie intuicyjnego fizycznego domysłu Kerra odnośnie do mechanizmu działania namagnesowania.

Wy tłumaczenie zjawiska Kerra streszcza się więc w tym: Fala padająca, spolaryzowana \parallel lub \perp do płaszczyzny padania odbija się normalnie bez zmiany charakteru drgania. Wskutek namagnesowania dodaje się do zwyczajnie odbitego drgania nowe, do niego prostopadłe drganie, które jest w ogóle względem pierwotnego, zwyczajnego, opóźnione. Zgodnie z prawami „wzajemnej odwracalności“ można pokazać, że składowa Kerra nie zależy od tego, czy drganie w fali padającej jest \parallel czy \perp do płaszczyzny padania.

W artykule, który nie może zawierać pełnego wykładu teorii, musimy poprzestać na powyżej zwięźle ujętej jej charakterystyce. Należy jeszcze tylko dodać, że teoria ta:

1) prowadzi do wspomnianych związków między kątami krytycznymi ϑ_1 , ϑ_2 , ϑ_3 a stałymi optycznymi materiału zwierciadła (n i κ). Związki te są ważne z przybliżeniem, że $n^2(1+\kappa^2) \gg 1$. Mają one postać następującą:

$$\sin \vartheta_1 \operatorname{tg} \vartheta_1 = n(1 + \kappa \operatorname{tg} q) \quad \text{dla zjawiska biegunowego}$$

$$\sin \vartheta_2 \operatorname{tg} \vartheta_2 = \frac{[(\kappa^2 - 1) - 2\kappa \operatorname{tg} q] n}{1 + \kappa \operatorname{tg} q} \quad \text{dla zjawiska południkowego}$$

$$\sin \vartheta_3 \operatorname{tg} \vartheta_3 = \frac{[2\kappa + (\kappa^2 - 1) \operatorname{tg} q] n}{\kappa - \operatorname{tg} q} \quad \text{dla zjawiska równikowego}$$

2) Pozwala obliczyć Q i q z pomiarów a i $\frac{b}{a}$ zarówno dla zjawiska dotyczącego światła odbitego (zjawisko Kerra), jak i światła przechodzącego przez cienkie warstewki żelaza (zjawiska Faradaya i Kundta).

3) Dzięki wynikom pomiarów Ingersolla [12] w podczerwieni ($0,6\mu - 2,2\mu$), Foote'a [14] w obszarze widma $0,42 - 0,65m\mu$ i W. Dziwulskiego [15] ($0,439 - 0,656m\mu$) oraz obliczeniom Ch. Snow [38] i W. Dziwulskiego można było wykazać, że teoria ta, posługująca się dwiema stałymi fenomenologicznymi Q i q , zdaje zupełnie dobrze sprawę ze wszystkich dotychczas zbadanych, różnorodnych szczegółów magnetoptycznych zjawisk Faradaya i Kerra. Druga z tych stałych q okazała się — jak stwierdzono doświadczalnie — niezależna od namagnesowania.

Z optycznego punktu widzenia „zagadka ferromagnetyzmu“ kryje się — można by powiedzieć — w stałej Q .

Magnetoptyka w kwantowo mechanicznej teorii ferromagnetyzmu

Teoria Voigta jest w zasadzie teorią makrofizyczną, fenomenologiczną, która się posługuje — nieraz niepotrzebnie — klasycznym modelem „związanego elektronu“. Model ten oddał, jak wiadomo, w optyce

ogromne usługi. Ale dzisiaj wiemy, że właśnie w teorii zjawisk ferromagnetycznych stosowanie tego modelu jest z zasadniczych względów beznadziejne. Ferromagnetyzm jest bowiem niewątpliwie przejawem procesów elektronowych o charakterze kwantowym i tylko kwantowo mechaniczna teoria będzie mogła ująć w sposób prawidłowy zjawiska magnetoptyczne, występujące w zjawiskach Faradaya i Kerra. Nasuwa się więc pytanie, czy i w jakiej mierze będzie można przy tworzeniu tej teorii wykorzystać niewątpliwe i liczne osiągnięcia klasycznej, fenomenologicznej teorii Voigt'a? W związku z tak postawionym pytaniem staje się zasadniczo ważne pytanie ogólniejsze: jaką rolę w teorii Voigt'a odgrywał model „związanego elektronu“? Czy był niezbędny dla sformułowania tych fenomenologicznych związków, które pozwalają zdać sprawę ze wszystkich cech zjawisk magnetoptycznych? Czy nie można by tych relacji sformułować bez pomocy mikrofizycznego modelu o tak prymitywnym charakterze?

Zagadnienie to postawił pierwszy C. G. Darwin [39] i podał jego częściowe rozwiązanie w tym sensie, że wskazał drogę, która powinna doprowadzić do związków opisujących wszystkie magnetoptyczne zjawiska bez pomocy koncepcji „związanych elektronów“. Wystarcza — zdaniem Darwina — do ogólnych równań elektromagnetycznego pola dodać równania wiążące wektory D i E „tensorem refrakcji“. W składowych tego tensora znajdzie się już parametr Q . W odniesieniu do zjawiska magnetoptycznego Kerra rachunki Darwina dotyczyły tylko polarnego namagnesowania przy normalnym padaniu. Niedawno A. W. Sokóło w [41] rozszerzył te obliczenia i na inne przypadki. Trudno w tej chwili powiedzieć, czy wyniki obliczeń okażą się w pełni zgodne z doświadczeniem. Sokóło w bowiem nie wyzyskał jeszcze przy tej konfrontacji wszystkich stojących do dyspozycji danych doświadczalnych, nie uwzględnił wcale wyników prac P. Foot'e'a i W. Dziewulskiego, którym Voigt przypisuje szczególnie ważne znaczenie dla wykazania zgodności teorii z doświadczeniem.

Lecz jeśli się nawet okaże, że można sformułować czysto fenomenologiczną, makrofizyczną teorię, która opisuje wiernie wszystkie szczegóły magnetoptycznych zjawisk Faradaya i Kerra, to i tak nie uda się ominąć konieczności elektronowej interpretacji wielkości Q .

Pierwszą próbę opracowania kwantowomechanicznej teorii podjął H. R. Hulme [40]. Była ona oparta na koncepcji stosowanej w nowszych teoriach ferromagnetyzmu, że elektrony s , związane z atomami umiejscowionymi w węzłach sieci sześcienniej, działają na siebie siłami wymiennymi.

Próba ta nie mogła dać zadowalającego wyniku chociażby z tego powodu, że nie brała w ogóle w rachubę absorpcji. Znacznie lepsze szanse

mają próby stworzenia teorii zjawisk magnetoptycznych, podejmowane od r. 1946 przez S. W. W o n s o w s k i e g o [42], częściowo wspólnie z A. W. S o k o ł o w e m. Autorzy ci posługują się modelem wzajemnego wymiennego oddziaływania elektronów d , należących do nie wypełnionej warstwy $3d$ atomów „przejściowych“ (grupy żelaza), czyli tak zwanych „elektronów wewnętrznych“ z elektronami walencyjnymi, elektronami s należącymi do warstwy $4s$, które dla odróżnienia od poprzednich nazywają „zewnętrznymi“. Teoria ta, która daje interesujące i sugestywne wyniki, posługuje się — podobnie jak wszystkie na analogicznych modelach oparte rozważania — dość ryzykownymi przybliżeniami i prowadzi do bardzo zawiłych i nieporęcznych wzorów, utrudniających przeprowadzenie doświadczalnej kontroli wniosków. Wydanie sądu o jej wartości byłoby więc jeszcze przedwczesne.

Tak się przedstawia w zakresie najważniejszych zagadnień magnetoptyki sytuacja w chwili obecnej.

Usiłowałem w tym artykule wyjaśnić, jak się to stało, że zagadnienia, które od lat nieomal 40 spoczywały w archiwum historii optyki, zwanej już dzisiaj klasyczną, i nie zachęcały ani eksperymentatorów, ani teoretyków do dalszych wysiłków poznawczych — stały się obecnie znowu aktualne, ważne zarówno dla teorii, jak i dla eksperymentu, a nawet dla praktyki laboratoryjnej w zakresie technologii materiałów ferromagnetycznych.

To odrodzenie zainteresowania zjawiskami magnetoptyki jest koniecznym następstwem rozwoju fizyki ciała stałego, a w szczególności postępów, jakie dzięki metodom kwantowej mechaniki osiągnięto w ciągu ostatnich 35 lat w nauce o ferromagnetyzmie.

W obecnym etapie jej rozwoju potrzebna jest planowa współpraca fizyków z technikami i technologami metalurgii. W żadnej bowiem innej dziedzinie współczesnej fizyki nie sprawdza się wyraźniej niż w fizyce ciała stałego słuszność twierdzenia, że ścisłe zespolenie nauki z praktyką ułatwia i skraca drogę wiodącą do nowych i płodnych zdobyczy poznania.

Literatura

1. J. I. Frenkel, Zs. f. Phys., **49**, 31 (1928).
2. W. Heisenberg, Zs., **49**, 619 (1928).
3. P. Weiss, Journ. de Phys., **6**, 661 (1907).
4. F. Bloch, Zs. f. Phys., **74**, 295 (1932).
5. R. Becker, W. Döring, Ferromagnetismus, Berlin (1939).
6. L. Landau, E. Lifszyc, Phys. Zs. d. Soviet., **8**, 153 (193).
7. J. Kerr, Phil. Mag., **3**, 321 (1877) i **5**, 161 (1878).

8. H. du Bois, Wied. Ann., **31**, 941 (1887).
— Wied. Ann., **39**, 25 (1890).
— Phil. Mag., **29**, 253 (1890).
9. St. Loria, Amst. Proc., **12**, 835 (1910).
— **14**, 970 (1912).
— Ann. d. Phys., **38**, 889 (1912).
— Verh. d. Phys. Ges., **14**, 371 (1912).
— (z K. Zakrzewskim) Bull. Acad. Cracovie (A), 77 (1910).
10. P. Martin, Ann. d. Phys., **39**, 625 (1912).
— Proc. Amst., **22**, 367 (1913).
— Ann. d. Phys., **55**, 561 (1918).
11. S. Barker, Proc. Roy. Soc., **29**, 1 (1917).
12. L. R. Ingersoll, Phil. Mag., **11**, 41 (1906).
— Astr. Journ., **32**, 265 (1910).
— Phys. Rev., **35**, 312 (1912).
13. S. Tokmaczew, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. Mai (1910). Beibl. nr **13**, 718 (1910).
14. P. D. Foote, Phys. Rev., **34**, 96 (1912).
15. W. Dzierwulski, Phys. Zs., **13**, 642 (1912).
— Phys. Zs., **14**, 485 (1912).
— Dissert. Göttingen (1914).
16. W. J. Williams, F. G. Foster and E. A. Wood, Phys. Rev., **82**, 119 (1951).
17. C. A. Fowler and E. M. Fryer, Phys. Rev., **86**, 426 (1952).
18. F. Bittner, Phys. Rev., **38**, 1903 (1931).
19. N. S. Akułow i M. W. Dechtjar, Ann. d. Phys., **15**, 750 (1932).
20. W. C. Elmore, Phys. Rev., **53**, 792 (1938).
21. H. J. Williams, Phys. Rev., **70**, 106 (1946).
22. B. W. Mott, Endeavour, **12**, 154 (1953).
23. Г. В. Розенберг, УФН, **50**, 271 (1953).
24. A. Kundt, Wied. Ann., **23**, 228 (1884).
— **27**, 199 (1886).
25. A. Righi, Ann. chim. et phys., **4**, 435 (1885).
— **9**, 65 (1886).
— **10**, 200 (1887).
26. P. C. Kaz, Dissertation, Amsterdam (1884), Beibl. **9**, 275 (1885).
27. E. Hirsch, Wied. Ann., **48**, 446 (1893).
28. K. H. Klitzing, Zs. f. Phys., **85**, 240 (1933).
29. H. A. Lorentz, Arch. Neerland., **19**, 123 (1884).
30. P. Drude, Wied. Ann., **46**, 353 (1892).
— **48**, 122, **49**, 690 (1893).
— **52**, 496 (1894).
— **62**, 691 (1899).
31. D. A. Goldhammer, Wied. Annalen, **46**, 71 (1892).
32. C. H. Wind, Arch. Neerland., **1**, 119 (1897).
33. J. G. Leatham, Trans. Roy. Soc. **190**, 89 (1897).
34. W. Voigt, Magneto- und Elektrooptik, Lpz. (1908).
— Handb. d. Elektr. u. d. Magnetism. L. Graetz, Bd. IV. Kap. „Magneoptyk“ (1920).

35. W. Schütz, Handb. d. exp. Phys. **16**, 1 (1936).
36. M. v. Laue, Handb. d. exp. Phys., **18**, 189 (1928).
37. R. Ladenburg, Müller-Pouillet; Lehrb. d. Phys., **2**, 2208 (1929).
38. C. Snow, Phys. Rev., **3**, 29 (1913).
39. C. G. Darwin, Proc. Roy. Soc., **151**, 512 (1935).
40. H. R. Hulme, Proc. Roy., **135**, 237 (1932).
41. А. В. Соколов, ЖЭТФ, **20**, 451 (1950).
УФН, **50**, 161 (1953).
42. С. В. Вонсовский, ЖЭТФ, **16**, 981 (1946).
С. В. Вонсовский, А. В. Соколов. ЖЭТФ, **19**, 615, 703 (1949).
С. В. Вонсовский, УФН, **46**, 396 (1952).

Szczepan Szczeniowski

Zakład Ferromagnetyzmu i Ferroelektryczności
Instytutu Fizyki PAN

Antyferromagnetyki

Ferromagnetyczne własności ciał wywołane są, jak wiemy, działaniami elektrostatycznymi pomiędzy elektronowymi powłokami jonów siatki krystalicznej. Działania te, gdy uwzględnimy, że elektrony podlegają zakazom Pauliego, wywołują występowanie dodatkowej energii, wyrażającej się wzorem:

$$W = -2J\vec{S}_1 \vec{S}_2, \quad (1)$$

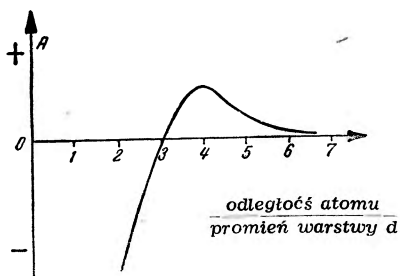
gdzie \vec{S}_1 i \vec{S}_2 oznaczają spiny wchodzących w grę powłok elektronowych jonów (wyrażone w jednostkach \hbar), zaś:

$$J = \iiint \iiint \psi_a(\vec{r}_1) \psi_b(\vec{r}_2) V_{12} \psi_a(\vec{r}_2) \psi_b(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2, \quad (2)$$

przy czym V_{12} oznacza elektrostatyczną energię wzajemnego oddziaływania dwóch sąsiednich jonów a i b . Wskaźniki 1 i 2 oznaczają tu dwa wchodzące w grę elektrony; ψ_a i ψ_b dotyczą elektronów warstwy d . J nazywamy zwykle całką wymiany. Jeśli J jest dodatnie, to energetycznie najkorzystniejsze jest równoległe ustawienie się spinów. Ten właśnie przypadek zachodzi dla ferromagnetyków, gdzie oddziaływania elektrostatyczne z uwzględnieniem zakazu Pauliego powodują równoległe ustawienie wszystkich spinów, co prowadzi do pojawienia się samorzutnej polaryzacji magnetycznej poniżej pewnej określonej temperatury (punktu Curie). Polaryzacja taka występuje zresztą tylko w niewielkich obszarach (domenach); ponieważ kierunki polaryzacji domen rozrzucone są bezładnie, ferromagnetyki jako całość wykazują namagnesowanie dopiero w specjalnych warunkach.

Zależność znaku J od własności atomów i budowy siatki dyskutowana była przez Slatera [70]. Wyniki tej dyskusji przedstawia rys. 1, na którym widzimy zależność J od stosunku odległości węzłów siatki do promienia warstwy d , w której właśnie występują nieskompensowane spiny. Jak wynika z rysunku, możemy spodziewać się również i występowania ujemnego znaku J dla szeregu atomów. W takim przypadku

energetycznie korzystne jest przeciwnoległe ustawienie się spinów w sąsiadujących ze sobą jonach. Gdy momenty magnetyczne tych jonów są sobie równe co do wielkości, wypadkowy moment magnetyczny siatki



Rys. 1

równy jest zeru i mamy do czynienia z antyferromagnetyzmem, na który pierwszy zwrócił uwagę Néel. Tego rodzaju samorzutne uporządkowanie kierunków spinów występuje poniżej pewnej temperatury, zwanej przez analogię z ferromagnetyzmem również punktem Curie. Zachodzą jednak i przypadki, gdy moment wypadkowy siatki różny jest od zera; mamy wówczas — według terminologii Néela [58, 59, 60] — do czynienia z fer-

rimagnetyzmem, analogicznym do ferromagnetyzmu. Tego rodzaju obraz można uważać tylko za bardzo grubą orientację, co podkreśla zwłaszcza Wonsowski [96], krytykujący podejście Néela do ferrimagnetyzmu. Do sprawy tej powrócimy później.

Ferrimagnetyzm występuje często w bardziej złożonych związkach (np. w ferrytach), w których oddziałujące na siebie spiny zajmują różniące się między sobą położenia w węzłach siatki. Antyferromagnetyzm występuje w substancjach prostych lub prostych związkach nieorganicznych. Własności magnetyczne antyferromagnetyków są analogiczne do własności paramagnetyków, różnią się jednak od tych ostatnich występowaniem charakterystycznego punktu Curie i innym przebiegiem zależności zdolności magnetycznej od temperatury.

Teoretycznie spodziewać się można ujemnego znaku J dla pierwiastków o dużym promieniu warstwy d i małym odstępem jonów w siatce, a więc dla Mn, Cr, V, Ti, Se, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, przy czym wartość bezwzględna J rośnie według następującej kolejności: Pd, Mn, Cr, Rh, Pt, V, Ru, Ti, Ir, Os. Trzeba jednak zwrócić uwagę na gruby charakter Heisenbergowskiego przybliżenia — dokładniej sprawę tę dyskutował ostatnio Zener [100, 101, 102, 103], który jest zdania, że dla elektronów warstwy d mamy zawsze $J < 0$ i że dopiero wpływ elektronów przewodnictwa powoduje zmianę znaku J . Należy także zauważyć ogólnie, że teoria samorzutnego namagnesowania jest wciąż jeszcze na etapie dość grubego przybliżenia.

Kramers [42] zwrócił uwagę na to, że pozorne oddziaływanie wzajemne spinów typu wzoru (1) może mieć charakter pośredni; między działającymi na siebie jonami mogą znajdować się jony niemagnetyczne. Weźmy na przykład za Andersonem [1] pod uwagę układ: $Me^{++d_1} O^{--p_2} Me^{++d_2}$ charakter elektronów zaznaczony jest symbolem d lub p . Gdy jeden

z elektronów p tlenu przejdzie do jonu metalu, powstać może stan wzbudzony: $Me^{+d_1d_2}O^{-p} Me^{++d_2}$. Zależnie od tego, czy spiny elektronów d są zgodne czy przeciwnie skierowane, potrzebna jest do takiego przegrupowania energia $E_{\uparrow\uparrow}$ lub $E_{\downarrow\uparrow}$. Rachunek zaburzeniowy pokazuje, że energia stanu podstawowego zależy w tym przypadku od wzajemnej orientacji spinów elektronów d_1 i d_2 , a mianowicie:

$$W = -2A_p \vec{S}_1 \vec{S}_2, \quad (3)$$

gdzie:

$$A_p = \left(\frac{1}{E_{\uparrow\downarrow}^2} - \frac{1}{E_{\uparrow\uparrow}^2} \right) e^2 J, \quad (4)$$

przy czym:

$$e = \int \psi_{d_2}(\vec{r}) \psi_p(\vec{r}) d\tau \quad (5)$$

oraz:

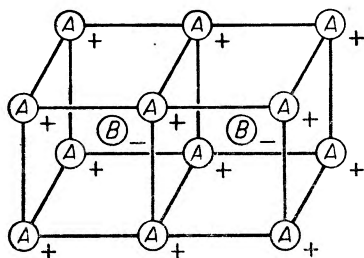
$$J = \int \psi_{d_2}(\vec{r}_1) \psi_p(\vec{r}_2) V_{12} \psi_{d_2}(\vec{r}_2) \psi_p(\vec{r}_1) d\tau_1 d\tau_2. \quad (6)$$

Ponieważ J odpowiada normalnemu wiązaniu chemicznemu, z wysyceniem spinów, musi więc być $J < 0$. Dla uzyskania antyferromagnetyzmu musi więc być $|E_{\uparrow\downarrow}| < |E_{\uparrow\uparrow}|$, a zatem przeciwnoległe dołączenie elektronu do Me^{++} musi być energetycznie korzystniejsze niż dołączenie równoległe. Ma to miejsce — jak wynika z danych magnetycznych i spektroskopowych — dla jonów Mn^{++} , Fe^{++} , Co^{++} i Ni^{++} , nie zachodzi zaś dla Sc^{++} , Ti^{++} , V^{++} , Cr^{++} ; na przykład $MnTe$ jest antyferromagnetykiem, zaś $CrTe$ — ferromagnetykiem. Dalej, dla silnie elektroujemnych jonów e jest małe; tak więc w szeregu MnO , MnS , $MnTe$, w którym charakter elektroujemny anionów słabnie, e i A_p rośnie, co daje wzrost temperatury Curie, proporcjonalnej do A_p , (MnO — $122^\circ K$, MnS — 247° , $MnTe$ — $307^\circ K$).

Przejdziemy teraz do prostej teorii antyferromagnetyzmu, opartej na wprowadzeniu zastępczego pola molekularnego, a więc analogicznej do ujęcia *Langevina-Weissa*. Metoda ta zaniedbuje oddziaływanie spinowych momentów magnetycznych na otoczenie, więc przybliżenie jest nader grube. Metody dokładniejsze są matematycznie skomplikowane, zwłaszcza w przypadku siatki trójwymiarowej.

Ponieważ poniżej punktu Curie w antyferromagnetykach musi następować dokładna kompensacja spinowych momentów magnetycznych, muszą w siatce krystalicznej występować periodyczne na przemian spiny skierowane w lewo i spiny skierowane w prawo. Wobec tego siatka musi rozpaść się na dwie podsiatki, z których każda stanowi bądź ferromagne-

tyk, bądź też antyferromagnetyk, znajdujący się pod wpływem drugiej siatki. Teorię tę rozbudowali Néel [58, 59, 60], Anderson [2] i Van Vleck [89, 90]. Siatki sześciennie proste i przestrzennie scentrowane dają się rozbić każda na dwie podsiatki A i B, tak że każdy jon siatki A otoczony jest przez jony siatki B i nawzajem. Jeśli w siatce sześciennej przestrzennie scentrowanej siatki A i B są każda typu ferromagnetycznego, to mamy do czynienia z uporządkowaniem pierwszego rodzaju, gdy zaś stanowią one antyferromagnetyki — z uporządkowaniem rodzaju



Rys. 2

drugiego. Siatka sześcienna powierzchniowo scentrowana rozpada się na cztery podsiatki, A, B, C i D, przy czym podsiatki A i B są antyferromagnetyczne, zaś podsiatki C i D bądź ferromagnetyczne (uporządkowanie pierwszego rodzaju), bądź antyferromagnetyczne (uporządkowanie drugiego rodzaju).

Weźmy pod uwagę siatkę sześcienną prostą lub przestrzennie scentrowaną, która rozpada się na dwie podsiatki pierwszego rodzaju (rys. 2). Znajdujemy wtedy (Néel) na zastępcze pole magnetyczne wyrażenie stanowiące uogólnienie założenia teorii Weiss a:

$$\vec{H}_{iA} = -\alpha \vec{M}_A - \gamma \vec{M}_B; \quad \vec{H}_{iB} = -\alpha \vec{M}_B - \gamma \vec{M}_A; \quad (7)$$

M_A i M_B oznaczają odpowiednio polaryzację magnetyczną podsiatki A i podsiatki B, branych oddzielnie; wyrazy αM_A i αM_B odpowiadają uwzględnieniu sąsiadów nie bezpośrednich.

Mamy przy tym:

$$\gamma = -\frac{2Z_{BA}J_{AB}}{N_B g^2 \beta^2 \mu_0} \quad \text{i} \quad \alpha = -\frac{2Z_{AA}J_{AA}}{N_A g^2 \beta^2 \mu_0}. \quad (8)$$

(β — magneton Bohra, g — czynnik giromagnetyczny Landégo, Z_{AB} — liczba najbliższych sąsiadów, Z_{AA} — dalszych sąsiadów, N_A i N_B — liczby jonów typu A i B na jednostkę objętości, μ_0 przenikalność magnetyczna próżni w układzie Giorgiego). Powyżej punktu Curie przy zwykłych natężeniach pola magnetycznego można zastosować liniowe przybliżenie Langevinowskie i mamy wtedy, analogicznie jak w teorii Weiss a:

$$\vec{M}_A = \frac{C}{2T} (\vec{H} - \alpha \vec{M}_A - \gamma \vec{M}_B); \quad \vec{M}_B = \frac{C}{2T} (\vec{H} - \alpha \vec{M}_B - \gamma \vec{M}_A), \quad (9)$$

przy czym:

$$C = \frac{N \mu \beta^2 g^2 (S+1) S}{3k}. \quad (10)$$

(N — liczba dipoli na cm^3). Ponieważ całkowita polaryzacja magnetyczna jest $\vec{M} = \vec{M}_A + \vec{M}_B$, mamy więc:

$$\vec{M} = \frac{C}{T} \vec{H} - \frac{(a+\gamma) \vec{M}_A C}{2T} - \frac{(a+\gamma) \vec{M}_B C}{2T} = \frac{C}{T} \vec{H} - \left(\frac{a+\gamma}{2} \right) \frac{C \vec{M}}{T}. \quad (11)$$

Ale:

$$\vec{M} = \chi \vec{H}, \quad \text{a zatem jeśli:} \quad -\frac{a+\gamma}{2} C = \theta,$$

znajdujemy:

$$\vec{M} = \frac{C \vec{H}}{T} + \frac{M \theta}{T}; \quad \vec{M}(T - \theta) = C \vec{H}; \quad \chi = \frac{C}{T - \theta}. \quad (12)$$

θ nazywamy asymptotyczną temperaturą Curie. Jeżeli pole \vec{H} znika, a mamy mieć polaryzację samorzutną, to w temperaturze Curie T_c nie ma nasycenia i równania liniowe (9) pozostają w mocy. Mamy wtedy:

$$\begin{aligned} M_A &= -\frac{C}{2T_c} (aM_A + \gamma M_B), & M_A \left(1 + \frac{aC}{2T_c} \right) + \frac{\gamma C}{2T_c} M_B &= 0 \\ M_B &= -\frac{C}{2T_c} (aM_B + \gamma M_A), & M_A \frac{\gamma C}{2T_c} + \left(1 + \frac{aC}{2T_c} \right) M_B &= 0. \end{aligned} \quad (13)$$

Aby rozwiązanie było nie trywialne, musi być:

$$\left(1 + \frac{aC}{2T_c} \right)^2 - \frac{\gamma^2 C^2}{4T_c^2} = 0, \quad (14)$$

skąd:

$$T_c = -\frac{aC}{2} \pm \sqrt{\frac{a^2 C^2}{4} - \frac{a^2 - \gamma^2}{4} C^2} = \frac{1}{2} (\gamma - a) C \quad (15)$$

jest prawdziwą temperaturą punktu Curie. Mamy teraz $-\frac{\theta}{T_c} = \frac{\gamma + a}{\gamma - a}$.

Ale jeśli a/γ przekracza pewną wartość, korzystniejsze energetycznie staje się uporządkowanie drugiego rodzaju, gdyż wówczas każdy atom ma tyleż sąsiadów równoległych, ile przeciwrównoległych; wtedy zmiana znaku wszystkich spinów siatki B lub ich obrót o dowolny kąt nie wpływa na stosunki, nie ma więc korelacji między siatkami A i B ani też sprzężenia siatek. A zatem dla $H=0$ mamy wtedy (każdy jon podsiatki A_1 otoczony jest przez jony podsiatki A_2 o przeciwnie skierowanym spinie):

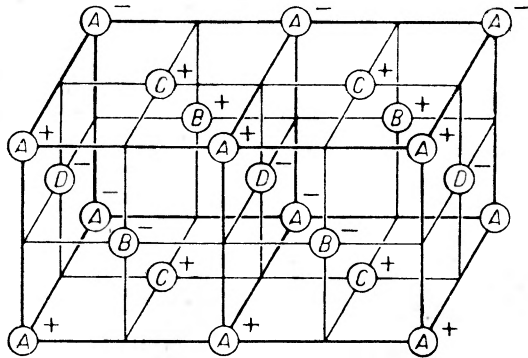
$$M_{A_1} = -\frac{C}{2T_c} a M_{A_2}; \quad M_{A_2} = -\frac{C}{2T_c} a M_{A_1}. \quad (16)$$

Musi więc być: $M_{A_1} = -M_{A_2}$; $T_c = \frac{1}{2} aC$. Jeśli $a > \gamma - a$ lub $a > \frac{\gamma}{2}$, T_c jest

wyższe dla uporządkowania drugiego rodzaju, jest więc ono energetycznie korzystniejsze. Wówczas:

$$-\frac{\Theta}{T_c} = \frac{a + \gamma}{a}.$$

Maksymalną wartość tego stosunku mamy dla $a = \frac{\gamma}{2}$; wówczas $\frac{\Theta}{T_c} = 3$. Nie mamy jednak danych doświadczalnych dla antyferromagnetyków o siatce przestrzennej prostej lub przestrzennie centrowanej.



Rys. 3

Dla siatek powierzchniowo centrowanych mamy (cztery podsiatki, rys. 3):

$$\begin{aligned} \vec{M}_A &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - a\vec{M}_A - \gamma(\vec{M}_B + \vec{M}_C + \vec{M}_D)], \\ \vec{M}_B &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - a\vec{M}_B - \gamma(\vec{M}_A + \vec{M}_C + \vec{M}_D)], \\ \vec{M}_C &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - a\vec{M}_C - \gamma(\vec{M}_A + \vec{M}_B + \vec{M}_D)], \\ \vec{M}_D &= \frac{C}{4T} [\vec{H} - a\vec{M}_D - \gamma(\vec{M}_A + \vec{M}_B + \vec{M}_C)]. \end{aligned} \quad (17)$$

Dla obliczenia a trzeba przyjąć $z=6$, dla γ zaś $z=4$ (dwanaście atomów najbliższych dzieli się równomiernie pomiędzy trzy podsiatki). Rozwiązując powyższe równania i kładąc $M = M_A + M_B + M_C + M_D$ oraz $\chi = M/\mu_0 H$ mamy:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}; \quad \Theta = -\left(\frac{1}{4}a + \frac{3}{4}\gamma\right)C. \quad (18)$$

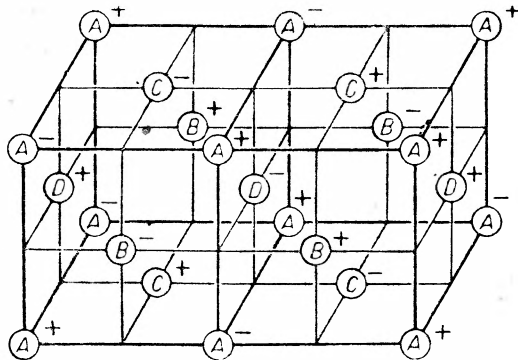
Dla znalezienia T_c w przypadku uporządkowania pierwszego rodzaju kładziemy:

$$H=0, \quad M_A = -M_B, \quad M_C = -M_D,$$

$$T_c = \frac{1}{4}(\gamma - \alpha). \quad (19)$$

Przy uporządkowaniu tego rodzaju spin danego atomu jest przeciwnoległy do spinu $\frac{2}{3}$ liczby najbliższych sąsiadów, a równoległy do spinu $\frac{1}{3}$ tej liczby. Anderson zwrócił uwagę na to, że stosunek ten można poprawić w tak zwanym poprawionym uporządkowaniu pierwszego rodzaju (rys. 4). Wówczas gdy chodzi o nieco dalszych sąsiadów, grających rolę w wyrażach typu αM_A , mamy $\frac{2}{3}$ spinów równoległych, a $\frac{1}{3}$ przeciwnoległych, a więc α jest zmniejszone do $\frac{1}{3}$ poprzedniej wartości. Mamy więc:

$$T_c = \frac{1}{4} \left(\gamma - \frac{\alpha}{3} \right).$$



Rys. 4

Dla dostatecznie dużych α korzystne jest uporządkowanie drugiego rodzaju, kiedy nie ma korelacji (średnio) między najbliższymi sąsiadami. Mamy wtedy:

$$M_{A_1} = -\frac{C}{4T_c} \alpha M_{A_2}, \quad \text{i} \quad M_{A_2} = -\frac{C}{4T_c} \alpha M_{A_1}; \quad (20)$$

stąd $T_c = \frac{\alpha}{4} C$. Jest to korzystne dla $\alpha > \frac{3}{4} \gamma$. Mamy wtedy dla $-\frac{\theta}{T_c}$ maksymalną wartość równą 5 (wówczas trzeba raczej używać poprawionego, uporządkowania pierwszego rodzaju). Dla powierzchniowo centrowanych siatek doświadczenie daje:

	MnO	FeO	MnS	MnSe
$-\theta/T_c$	5.0	2,9	3,2	3,0

co jest zgodne z naszymi wynikami. Lüttlinger [52] pokazał, jak można uzyskać wszystkie możliwe rodzaje uporządkowania.

Należy zwrócić uwagę na to, że jak pokazał Li [49, 50], ściśle biorąc T_c zależy od natężenia pola magnetycznego zewnętrznego. Nawet w zerze bezwzględnym antyferromagnetyzm możliwy jest tylko dla $H < kT_c/S\beta\mu_0$ (jak wynika z obliczeń Garrettta [21, 22]), a doświadczalnie zależność

ta potwierdzona została dla $MnSe$, $FeCl_2$, $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ i dla aluinów.

Metoda pola molekularnego jest nader grubym przybliżeniem, słusznym w bliskości punktu Curie; zawodzi ona jednak bardzo wyraźnie w sąsiedztwie zera bezwzględnego. Wówczas jednak można zastosować dużo ściślejszą podaną przez Blocha [9] metodę tak zwanych fal spinowych. Metoda ta w zasadzie jest metodą wieloelektronową — rozpatruje ona cały kolektyw elektronów wzajemnie na siebie oddziałujących; stosuje się przy tym metody teorii kwantowej pól. Do antyferromagnetyków zastosował metodę tę Anderson [3]. a następnie Ziman [104, 105, 106].

Metoda fal spinowych daje, jak wspomniałem, najlepsze wyniki dla temperatur bliskich zera bezwzględnego, gdy uporządkowanie spinów jest niemal zupełne. Dla zorientowania się w tej metodzie zaczniemy od przypadku, gdy mamy do czynienia z ferromagnetyzmem. W stanie podstawowym o najniższej energii wszystkie spiny ustawione są zgodnie; mamy do czynienia ze stanem nasycenia magnetycznego. Najbliższy stan wzbudzony odpowiada sytuacji, gdy jeden ze spinów ma zwrot przeciwny. Ten odwrócony spin może znaleźć się w którymkolwiek z atomów rozpatrywanego układu. Najprostszą sytuację mamy dla łańcucha złożonego z N atomów; możemy założyć, że łańcuch zamyka się w sobie, co oznacza że mamy do czynienia z periodycznością; po N krokach wracamy do sytuacji wyjściowej.

Istotna dla ferromagnetyzmu część hamiltonianu dla układu spinów jest, jak wiemy:

$$H = -2J \sum_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j,$$

przy czym sumujemy po wszystkich parach najbliższych sąsiadów. J — całka wymiany — jest dla antyferromagnetyków ujemna. Aby uzyskać wyróżnioną oś, założymy, że mamy słabe pole zewnętrzne lub anizotropię; nie będziemy jednak dla uproszczenia wypisywać odpowiednich wyrazów w hamiltonianie. Założmy również dla dalszego uproszczenia (chodzi nam bowiem o zasadniczą myśl metody), że $S = \frac{1}{2}$. Niech $\sigma_i^{\pm} = \sigma_i^x \pm \sigma_i^y$ (i — wskaźnik atomu). Mamy wtedy, wprowadzając składowe spinu do hamiltonianu i pamiętając, że σ są to macierze Pauliego:

$$H = -\frac{1}{2} J \sum_{ij} \left(\frac{1}{2} \sigma_i^+ \sigma_j^- + \frac{1}{2} \sigma_i^- \sigma_j^+ + \sigma_i^z \sigma_j^z \right). \quad (21)$$

Jeśli mamy N spinów, to dla przypadku ferromagnetyzmu ($J > 0$) stan o najniższej energii odpowiada zgodnemu ustawieniu wszystkich spinów. Niech wartości własnej $+1$ dla σ_i^z odpowiada funkcja spinowa α , war-

tości -1 zaś funkcja spinowa β . Dla stanu podstawowego o najniższej energii ferromagnetyku mamy funkcję własną $\psi_0 = \prod_i a_i$; wszystkie spiny ustawione są zgodnie w kierunku osi z . Najbliższy stan o wyższej energii ma jeden ze spinów odwrócony, jednakże funkcja $\varphi_j = a_1 a_2 \dots a_j \beta_j a_{j+1} \dots a_N$ nie jest funkcją własną naszego hamiltonianu; funkcję własną ψ_k otrzymamy jako kombinację liniową różnych φ_j : $\psi_k = \sum_j c_j^k \varphi_j$. Weźmy przypadek najprostsz — zamknięty w sobie łańcuch liniowy N spinów. Mamy wtedy:

$$H\psi_k = E\psi_k; \quad (\varphi_j | H | \psi_k) = (\varphi_j | E | \psi_k). \quad (22)$$

skąd po podstawieniu ψ_k mamy — pamiętając o ortogonalności φ_j i o tym, że macierz σ_i^+ przeprowadza funkcję spinową β w funkcję α , macierz zaś σ_i^- wywiera działanie odwrotne:

$$E c_{j'}^k = -J \left\{ c_{j'-1}^k + c_{j'+1}^k + \frac{1}{2} (N-4) c_{j'}^k \right\}. \quad (23)$$

Równanie to ma rozwiązania postaci:

$$c_{j'}^k = N^{-1/2} e^{ikj'a} \quad (24)$$

(a — odległość sąsiednich spinów). Jeżeli teraz weźmiemy pod uwagę warunek periodyczności, wynikający z zamykania się w sobie łańcucha ($N+1$ spin jest spinem pierwszym), to $c_j^k = c_{j+N}^k$, skąd:

$$\frac{kaN}{2\pi} = 0, \quad \pm 1, \pm 2, \dots$$

Znajdujemy dalej:

$$E_k + \frac{1}{2} (N-4)J + 2J \cos ka = 0, \quad (25)$$

skąd: $E_k - E_0 = Jk^2 a^2$, gdzie $E_0 = -\frac{1}{2} NJ$ oznacza energię stanu zerowego dla $k=0$ (kładziemy $\cos ka = 1 - \frac{1}{2} k^2 a^2$).

Energię $E - E_0$ można interpretować jako energię ferromagnonu, kwazikorpusty. Jeśli ją skwantujemy, mamy $\hbar \omega_k = J a^2 k^2$. Dla trójwymiarowej siatki z dowolnym spinem mamy:

$$\hbar \omega_k = \frac{Sz}{3} J k^2 a^2 \quad (26)$$

(z — liczba najbliższych sąsiadów).

Fale spinowe można za przykładem Keffera, Kaplana i Yafeta [39] opisać w sposób półklasyczny. Wektorowi spinowemu wyrażonemu w jednostkach \hbar należy przypisać długość $[S(S+1)]^{1/2}$; jego skła-

dowa w kierunku z może przybierać wartości: $S_z = -S, -S+1, \dots, +S$. Rozpatrywany układ ma N spinów wykonujących ruch precesyjny dookoła kierunku przyłożonego pola lub osi anizotropii. W stanie podstawowym ruchy precesyjne spinów są zgodne w fazie, przy czym dla wszystkich atomów $S_z = S$. W pierwszym stanie wzbudzonym jeden ze spinów ma $S_z = S - 1$. Można wykazać (Heller i Kramers [33]), że w obrazie półklasycznym wszystkie spiny dzielą między siebie równomiernie tę stratę jednostki momentu spinowego, tak że każde $S_i^z = S - 1/N$ (kwantowo średnia wartość S_i^z jest wówczas właśnie równa $S - 1/N$).

Dla dużych wartości S możemy trzymać się obrazu klasycznego. Różne ψ_k odpowiadają różnym związkom fazowym pomiędzy wykonującymi ruchy precesyjne spinami. Każdy spin opóźnia się w fazie precesji względem poprzedniego o θ . Zauważymy tu, że Bloch [9] rozpatruje nieco inną sytuację, w której propagacja fali spinowej polega na odwracaniu się coraz dalszych spinów, jednak nasz obraz daje wyniki niemal równoważne. Bloch zakłada — co jest istotne dla jego metody — że wyższe stany pobudzenia, w których więcej niż jeden spin jest odwrócony, są z dużym przybliżeniem liniowymi kombinacjami funkcji ψ_l , dopóki liczba odwróconych spinów jest mała wobec N . Jest to słuszne dla temperatur poniżej $1/10 T_c$. Można wzbudzić dowolną liczbę fal spinowych o danej wartości l ; oznacza to, że ferromagnony podlegają statystyce Bose—Einsteina. A zatem:

$$n_l \sim [\exp(E_l/kT) - 1]^{-1}. \quad (27)$$

Liniowy łańcuch atomów o spinie różnym od zera nie może być, jak wykazał Bloch, ferromagnetyczny; również płaska siatka takich atomów nie daje ferromagnetyzmu. Ferromagnetyzm otrzymujemy natomiast dla siatek przestrzennych, np. dla różnych siatek sześciennych. Dla siatek tych zależność $E_l - E_0$ od l jest tego samego typu co dla łańcucha atomów. Dla siatki przestrzennej, jak pokazał Bloch, liczba wzbudzonych fal spinowych $n = \sum_l n_l$ proporcjonalna jest do $\int_0^{l^2} \frac{l^2 dl}{e^{E_l/kT} - 1}$ (sumę zastępujemy całką); podstawiając wartość E_l proporcjonalną do l^2 otrzymujemy:

$$n \sim T^{3/2}. \quad (28)$$

Ponieważ zmiana momentu magnetycznego proporcjonalna jest do liczby wzbudzonych fal spinowych, mamy:

$$\Delta M(T) = M(0) - M(T) \sim T^{3/2}. \quad (29)$$

Jest to treść dobrze potwierdzonego przez doświadczenie prawa Blocha.

Dla antyferromagnetyzmu teoria fal spinowych kształtuje się inaczej; teorię dokładną podali *A n d e r s o n* [3] i *Z i m a n* [104, 105] niezależnie jeden od drugiego. Ponieważ w tym przypadku $J < 0$, spiny będą się, jak już wiemy, ustawiać w sąsiednich atomach w stanie podstawowym (w temperaturze 0°K) antyrównolegle; wobec tego wprowadziliśmy poprzednio w najprostszym przypadku dwie podsiatki, przy czym w jednej z nich spiny ustawione są w jednym kierunku, w drugim — w przeciwnym. Okazuje się jednak, że np. dla łańcucha liniowego $\psi_0 = \alpha_1 \beta_2 \alpha_3 \beta_4 \dots \beta_N$ nie jest funkcją własną naszego hamiltonianu; ale *A n d e r s o n* i *Z i m a n* wykazali, że dokładna wartość energii w stanie podstawowym mało różni się od energii odpowiadającej przybliżeniu ψ_0 ; również odchylenie przeciętne całkowitego spinu każdej z podsiatek od wartości odpowiadającej pełnemu uporządkowaniu jest niewielkie. A więc obraz dwóch podsiatek jest w przybliżeniu słuszny. Obraz fali spinowej w takiej siatce antyferromagnetycznej jest jednak inny niż w ferromagnetyku i — jak pokazał *H u l t h é n* [36] — mamy teraz:

$$E_k - E_0 \cong \text{const} \cdot k. \quad (30)$$

A n d e r s o n zbadał dokładnie sytuację w podstawowym stanie antyferromagnetyku uwzględniając wpływ energii zerowej, która — jak się okazuje — gra nader istotną rolę. Zgodnie z poprzednimi wynikami *B e t h e g o* [4, 5], *H u l t h é n a* [36] i *K r a m e r s a* [42] okazuje się, że liniowy łańcuch spinów nie daje uporządkowanego stanu podstawowego. Stan taki znajdujemy natomiast w przypadku siatki płaskiej kwadratowej i prostej siatki przestrzennej. *A n d e r s o n* znajduje zgodnie z *H u l t h é n e m*, że dla siatek tych $E_k - E_0 \cong k$.

Chociaż składowa z całkowitego spinu siatki antyferromagnetycznej jest stała (i równa zero dla stanu podstawowego), jednak składowe z całkowitych spinów podsiatek nie są stałe. *A n d e r s o n* oblicza wobec tego przeciętne wartości tych składowych, znajdując dla siatki kwadratowej:

$$(S_{z \text{ catk}}^{(1)})_{sr} = \frac{1}{2} N(S - 0,197), \quad (31)$$

dla siatki zaś sześcienniej prostej:

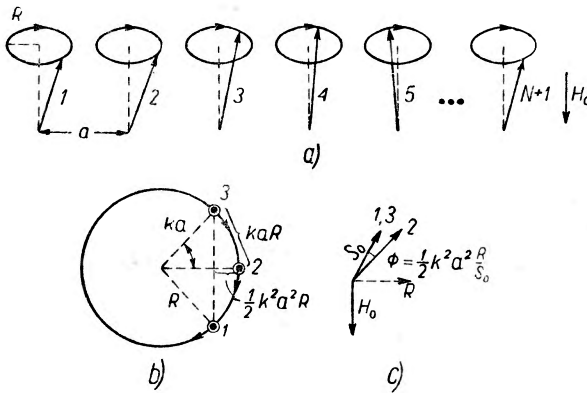
$$(S_{z \text{ catk}}^{(1r)})_{sr} = \frac{1}{2} N(S - 0,078). \quad (32)$$

Wynika stąd, że choć odchylenia od pełnego uporządkowania spinów w podsiatkach istnieją, są one jednak stosunkowo nieznaczne i dlatego prosty model dwóch podsiatek uporządkowanych może dać dobre wyniki.

Z rozważań Andersona wynika dalej, że choć spiny podsiatek mają zwroty przeciwne, jednak ich wspólny kierunek w przestrzeni nie jest ustalony. Dla ustalenia kierunku tego wystarcza już niewielka nawet energia anizotropii lub też słabe pole zewnętrzne. Zmiany kierunku przestrzennego spinów w nieobecności energii anizotropii zachodzą jednak bardzo powoli — czas potrzebny na zmianę kierunku o 90° jest rzędu kilku lat. Wynika stąd, że w rzeczywistości kierunki spinów podsiatek będą zawsze wyznaczone przez energię anizotropii.

Zajmiemy się teraz nieco dokładniej klasycznym obrazem fali spinowej w łańcuchu liniowym atomów o zgodnych spinach [39]; choć układ taki nie jest ferromagnetyczny, daje on jakościowo dobre pojęcie o takiej fali. Niech moment magnetyczny i -tego spinu będzie μ_i ; $S_i = \mu_i/g\beta$, gdzie g — współczynnik Landégo, β — magneton Bohra; stosunek $ge/2m$ oznaczmy przez γ . W temperaturze 0°K spiny wykonują w stałym zewnętrznym polu magnetycznym H_0 zgodne w fazie ruchy precesyjne z częstością $\omega = \gamma B_0$. Składowa z spinu całkowitego S_z ma wartość maksymalną równą S , jednak indywidualne spiny mają składowe S_x^i i S_y^i różne od zera, gdyż kwadrat wartości spinu jest nie S^2 , lecz $S(S+1)$. Przy wzbudzeniu pojedynczej fali spinowej amplituda R precesji rośnie tak, by S_z zmalało

o 1; spiny wykonują teraz ruchy precesyjne przesunięte jeden względem drugiego (najbliższego sąsiada) o ka . Warunek periodyczności orzeka, że $(N+1)$ -szy spin ma tę samą fazę, co spin pierwszy, a więc ka musi być wielokrotnością $2\pi/N$. Strzałka cięciwy, łączącej końce spinów 1 i 3 (rys. 5), jest w przybliżeniu równa $1/2 k^2 a^2 R$; kąt φ pomiędzy



Rys. 5

wypadkową spinów 1 i 3 a spinem 2 jest w przybliżeniu równy $\frac{1}{2} k^2 a^2 R / S_0$, gdzie S_0 oznacza wartość spinu pojedynczego atomu. Mamy teraz według mechaniki klasycznej ($\hbar \vec{S}_i$ — moment pędu spinu, $\vec{\mu}_i = \hbar \gamma \vec{S}_i$ — moment magnetyczny spinu):

$$\frac{d(\hbar \vec{S}_i)}{dt} = \vec{\mu}_i \times \vec{B}_{SK}. \quad (33)$$

gdzie B_{SK} oznacza wypadkową indukcję magnetyczną. Ale hamiltonian dla i -tego spinu jest:

$$H_i = -g\beta \vec{S}_i \cdot [\mu_0 \vec{H}_0 + 2J/g\beta \sum \vec{S}_j] = -g\beta \vec{S}_i \cdot \vec{B}_{SK} \quad (34)$$

(w sumie po S_j sumowanie dotyczy tylko najbliższych sąsiadów). Stąd (por. rys. 5):

$$T = \left| \frac{d}{dt} (\hbar \vec{S}_i) \right| = \hbar \gamma S_0 [(B_0 \sin(\vec{S}_i, \vec{B}_0) - (2J/g\beta) \cdot 2S_0 \sin \varphi) = \hbar \gamma [RB_0 - (2J/g\beta)S_0 a^2 k^2 R]. \quad (35)$$

Dalej, jeśli ω oznacza prędkość kątową precesji, mamy (pamiętając, że $g\beta = \hbar \gamma$):

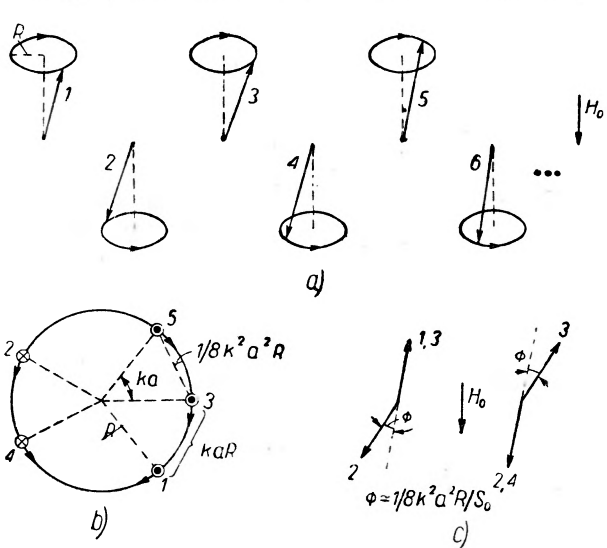
$$T = \hbar \omega R, \quad \omega = \gamma B_0 - (2J/\hbar) S_0 a^2 k^2 \quad (36)$$

(T dodatnie, gdy jest skierowane ku płaszczyźnie rysunku, ω dodatnie, gdy precesja odbywa się zgodnie z ruchem wskazówki zegara dokoła osi $+z$, γ — ujemne). Energia fali spinowej jest — $\hbar \omega$, gdyż H_0 ma kierunek — z .

Jeśli wzbudzimy falę spinową o $k = 0$, ulegnie zmianie tylko amplituda precesji, a nie zmienia się stosunki fazowe; otrzymujemy wówczas na ω częstość larmorowską. Sytuację taką spotykamy dla rezonansu ferromagnetycznego. Stosujemy wtedy pole zmienne o wysokiej częstości,

prostopadłe do \vec{B}_0 . W nieobecności pola rozmagne-sowującego częstość rezonansowa jest, jak widzimy, po prostu równa larmorowskiej częstości precesji.

W antyferromagnetyku stosunki są bardziej skomplikowane; spiny ustawione są tam na przemian w kierunku osi z i w kierunku wprost przeciwnym. Znajdujemy wówczas metodą analogiczną do użytej poprzednio dla ferromagnetyków dwie różne zależności — jedną dla spinów nieparzystych i drugą dla spinów parzystych (por. rys. 6):



Rys. 6

$$T_g = \hbar \gamma [RB_0 + (J/2g\beta) S_0 a^2 k^2 R] \quad (37)$$

oraz:

$$T_a = \hbar \gamma [-RB_0 + (J/2g\beta)S_0 a^2 k^2 R], \quad (38)$$

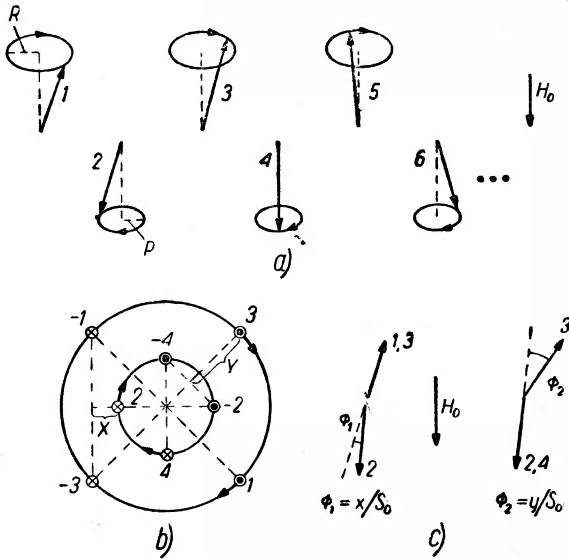
Dalej mamy:

$$\hbar \omega_g R = T_g; \quad -\hbar \omega_d R = T_d$$

(spiny dolne wykonują ruch precesyjny o kierunku przeciwnym niż spiny górne. Por. rys. 6). Stąd:

$$\omega_g = \gamma B_0 + (J/2\hbar)S_0 a^2 k^2; \quad \omega_d = \gamma B_0 - (J/2\hbar)S_0 a^2 k^2. \quad (39)$$

Jak widać, stosunki fazowe pomiędzy spinami górnymi i dolnymi nie zostają zachowane ze względu na różne wartości częstości precesji. Możemy jednak znaleźć precesje normalne spinów, takie, w których stosunki fazowe są zachowane. Najłatwiej znaleźć można te precesje normalne w nieobecności B_0 ; wtedy w przypadku precesji normalnej albo wszystkie



Rys. 7

spiny wykonują precesję w kierunku ruchu wskazówek zegara, albo też wszystkie w kierunku przeciwnym. Możemy to uzyskać, gdy promienie R i P kół, po których krążą końce wektorów spinowych, nie są jednakowe. Gdy koło górne ma większy promień R , mamy precesję normalną pierwszego typu (rys. 7). Kąt φ_1 między wypadkową spinów 1 i 3 a spinem 2 jest inny niż kąt φ_2 między wypadkową spinów 2 i 4 a spinem 3, ponadto kąty te leżą po przeciwnych stronach prostej, dającej kierunek spinu 3, co powoduje, że

znak iloczynu wektorowego spinów górnych jest inny niż znak tegoż iloczynu spinów dolnych i w rezultacie zmienia kierunek precesji spinów dolnych. Mamy więc teraz w obecności pola B_0 :

$$T_g = \hbar \gamma [RB_0 + (2J/g\beta)2yS_0]; \quad T_d = \hbar \gamma [-PB_0 - (2J/g\beta)2xS_0], \\ \hbar \omega_g R = T_g; \quad -\hbar \omega_d P = T_d; \quad (40)$$

warunek na to, by było $\omega_g = \omega_d$, jest $\frac{y}{R} = \frac{x}{P}$. Ponieważ kąt zsunęcia fazy spinów 1 i 3 jest ka , mamy, jak widać z rysunku 7.

$$x = R - P - k^2 a^2 R/8, \quad y = R - P + k^2 a^2 R/8. \quad (41)$$

Ze związków tych znajdujemy:

$$R - P = ka \left[\frac{R^2 + P^2}{8} \right]^{1/2} \quad (42)$$

i ostatecznie:

$$\frac{y}{R} = \frac{x}{P} = \frac{ka(P+R)}{(8R^2 + 8P^2)^{1/2}} \cong \frac{ka}{2} \quad (43)$$

(dla małych ka kładziemy $R \cong P$). Ostatecznie więc mamy dla precesji normalnej typu pierwszego:

$$\omega_g^{(1)} = \gamma B_0 + (2J/\hbar) S_0 a k \quad (44)$$

i analogicznie:

$$\omega_g^{(2)} = \gamma B_0 - (2J/\hbar) S_0 a k \quad (45)$$

dla precesji normalnej typu drugiego.

Energia fali spinowej w precesji normalnej (1) jest $-\hbar\omega_g^{(1)}$, w drganiu (2) $+\hbar\omega_g^{(2)}$. Chodzi o to, że w precesji (1), jak można pokazać, S^z maleje o \hbar , w drugiej rośnie o \hbar . Ogólnie:

$$S^z = \sum_k (n_{2k} - n_{1k}). \quad (46)$$

Przy zastosowaniu pola zmiennego prostopadłego do B_0 , nastąpi wzbudzenie fali spinowej odpowiadającej $k=0$. Ale dla wzbudzenia tego nie potrzeba żadnej dodatkowej energii, gdyż wzbudzone będą równocześnie w jednakowej liczbie fale typów (1) i (2); fal tych może być dowolnie wiele, co oznacza, że spiny będą się wciąż przewracać (Anderson [3], jak widzieliśmy, uzyskał wynik podobny). By tego uniknąć, konieczna jest anizotropia. Możemy uważać, że pewne efektywne pole anizotropii H_A o kierunku $-z$ działa na spiny górne, a pole analogiczne o kierunku $+z$ na spiny dolne. Pola takie powodują obroty precesyjne spinów o kierunkach przeciwnych, a to prowadzi do pochylenia jednych spinów względem drugich. Jeśli wprowadzimy oznaczenie $B_E = |2J(g\beta) \sum_j \vec{S}_j|$, to jak pokazał K e f f e r [39], praca tego pochylenia jest:

$$E_K = \mp \hbar \omega_k = \mp \hbar \gamma B_0 - \hbar \gamma (2B_E B_A + B_A^2 + \text{const} \cdot k^2 a^2)^{1/2} \quad (47)$$

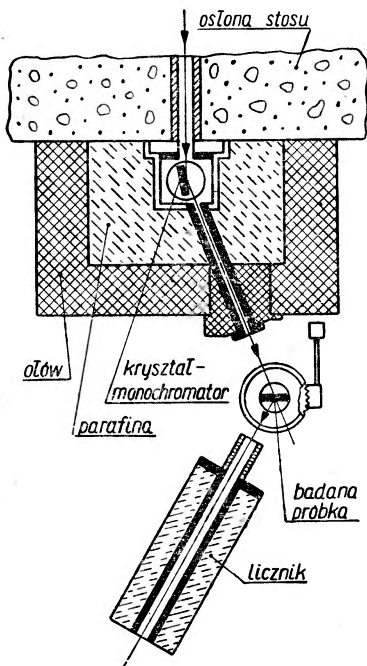
($B_A = \mu_0 H_A$). Wartość stałej dla łańcucha liniowego jest $B_E^2/4$; dla $B_A = 0$ otrzymujemy stąd znaleziony poprzednio wzór (30). Dla wzbudzenia fali spinowej o $k=0$ musimy użyć pola zmiennego o częstości drgań:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \pm \gamma (2B_E B_A + B_A^2)^{1/2}. \quad (48)$$

Wzór ten znaleziony został przez Nagamiyę [57] i przez Kittela [41].

Sprawdzenie hipotezy dwóch podsiatek w antyferromagnetykach stało się możliwe dzięki zastosowaniu ugięć wiązek neutronowych. Neutron

nie ma wprowadzić naboju elektrycznego, ale ma różny od zera moment magnetyczny i dzięki temu mogą nań oddziaływać wypadkowe momenty magnetyczne powłok atomowych; z drugiej strony momenty te nie wywierają wpływu na promienie X. Z tego względu ugięcia neutronowe szczególnie nadają się do badania uporządkowań magnetycznych. Tego rodzaju badania stały się możliwe dzięki temu, że stopy jądrowe pozwalają wydzielać bardzo silne wiązki neutronów. Wiązki takie można monochromatyzować przez odbicie selektywne od powierzchni kryształu i następnie użyć takiej monochromatycznej wiązki do badania struktury proszku antyferromagnetycznego (Schemat takiej aparatury widzimy na rys. 8; por. art. J. Wilhelmi, *Postępy Fizyki*, T. IV, zeszyt 4, str. 425).



Rys. 8

porównywalne są z długością fali powolnego neutronu, wykazuje zależność kątową, scharakteryzowaną przez współczynnik postaciowy (Form-faktor) f^2 , który dany jest wzorem:

$$f = 4\pi \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{\sin ksr}{ksr} r^2 dr, \quad (49)$$

gdzie ρ oznacza gęstość chmury elektronowej, zaś $ks = \frac{4\pi \sin \Theta}{h}$ (Θ — kąt rozproszenia). Dla neutronów przy obliczaniu ρ wchodzi w grę tylko powłoka $3d$, gdyż tylko ona ma różny od zera wypadkowy moment magnetyczny u pierwiastków przejściowych. Przekrój czynny różniczkowy na rozproszenie magnetyczne neutronów dany jest wzorem:

$$d\sigma_n = \frac{2}{3} S(S+1) \left(\frac{e^2 \gamma}{m} \right)^2 f^2 d\Omega \quad (50)$$

(γ — moment magnetyczny neutronu wyrażony w magnetonach jądrowych).

Jeśli, jak w paramagnetyku, kierunki momentów magnetycznych atomowych rozrzucone są bezładnie w przestrzeni, nie występują charakterystyczne związki fazowe wywołane przez istnienie porządku, jaki spotykamy w kryształach. Jeśli jednak momenty te są uporządkowane, tak jak to ma miejsce w ferro- i antyferromagnetykach, występują w pewnych kierunkach wzmocnienia, w innych zaś osłabienia interferencji. Jak wykazał Slotnick [71], można wówczas w pierwszym przybliżeniu wyrazić natężenie wiązki neutronów monochromatycznych rozproszonych pod kątem Θ wzorem:

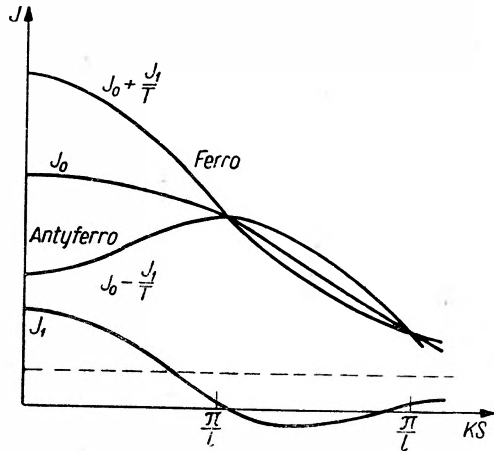
$$I(\Theta) = I_0(\Theta) + \frac{1}{T} I_1(\Theta); \quad (51)$$

$I_0(\Theta)$ charakteryzuje rozproszenia w idealnym paramagnetyku i zależy od czynnika strukturalnego f ; natomiast $I_1(\Theta)$ wyraża się wzorem:

$$I_1(\Theta) = \frac{2}{3} S(S+1) I_0(\Theta) \left\{ AZ_n \frac{\sin ks\Delta_n}{ks\Delta_n} + A' Z_{nm} \frac{\sin ks\Delta_{nm}}{ks\Delta_{nm}} \right\}, \quad (52)$$

gdzie Z_n oznacza liczbę najbliższych sąsiadów danego jonu w siatce krystalicznej, Z_{nm} liczbę sąsiadów następnych co do odległości, Δ_n i Δ_{nm} przeciętne odległości tych sąsiadów od danego jonu (dla proszku krystalicznego), wreszcie A i A' wielkości proporcjonalne do całki wymiany, a więc dodatnie dla ferromagnetyków, ujemne dla antyferromagnetyków.

Poniżej punktu Curie A lub A' mogą być równe zero. Przebiegi natężeń rozproszenia dla ferromagnetyków i antyferromagnetyków podane są na rys. 9. Powyżej punktu Curie mamy analogię z rozpraszaniem promieni X przez ciecze i gazy, gdzie w grę wchodzi uporządkowanie bliskiego zasięgu. Poniżej punktu Curie występuje uporządkowanie dalekiego zasięgu; rozproszenie staje się całkowicie spójne i przybiera inny charakter; występuje przy tym interferencja pomiędzy spójnym rozproszeniem jądrowym i rozproszeniem magnetycznym. Dla neutronów spolaryzowanych przekrój czynny różniczkowy tego rozproszenia



Rys. 9

spójnego dany jest wzorem:

$$d\sigma = (F_j^2 + 2F_j F_M \vec{\lambda} \vec{q} + q^2 F_M^2) d\Omega, \quad (53)$$

gdzie $\vec{\lambda}$ jest to wektor jednostkowy opisujący polaryzację fali neutronowej (kierunek momentu magnetycznego neutronów), zaś

$$\vec{q} = e(\vec{e} \cdot \vec{\kappa}) - \vec{\kappa}; \quad q^2 = 1 - (\vec{e} \cdot \vec{\kappa})^2; \quad \vec{e} = \frac{\vec{k} - \vec{k}'}{|\vec{k} - \vec{k}'|};$$

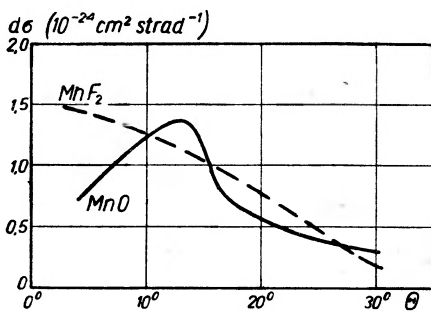
$\vec{\kappa}$ jest to wektor jednostkowy określający kierunek momentu magnetycznego atomu, \vec{k} i \vec{k}' zaś są to wektory falowe neutronów padających i rozproszonych. Dla neutronów niespolaryzowanych musimy wziąć średnią po różnych kierunkach $\vec{\lambda}$ i \vec{q} ; wówczas średnia wartość $\vec{\lambda} \cdot \vec{q}$ jest zero i

$$d\sigma = (F_j^2 + q^2 F_M^2) d\Omega, \quad (54)$$

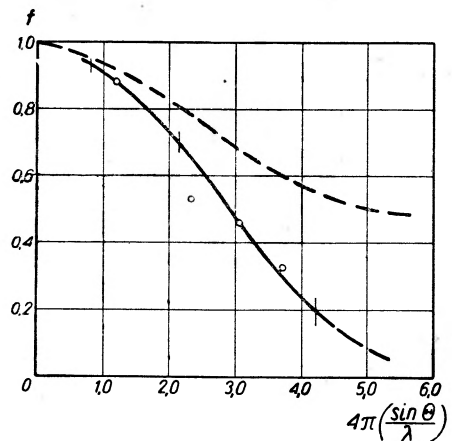
przy czym q^2 przyjmować może wartości od 0 do 1. Dla idealnego paramagnetyku $q^2 = 2/3$. Wartość F_j została wyznaczona doświadczalnie dla wielu jąder, podczas gdy

$$F_M = \frac{e^2 \gamma}{m} f \sqrt{\frac{2}{3} S(S+1)}. \quad (55)$$

Dla idealnego paramagnetyku znamy q^2 ; znając F_j możemy zatem w tym przypadku wyznaczyć doświadczalnie F_M , a stąd czynnik strukturalny f . Porównanie rozprożeń magnetycznych dla MnO i MnF₂ po odliczeniu rozprożeń jądrowych i wprowadze-



Rys. 10

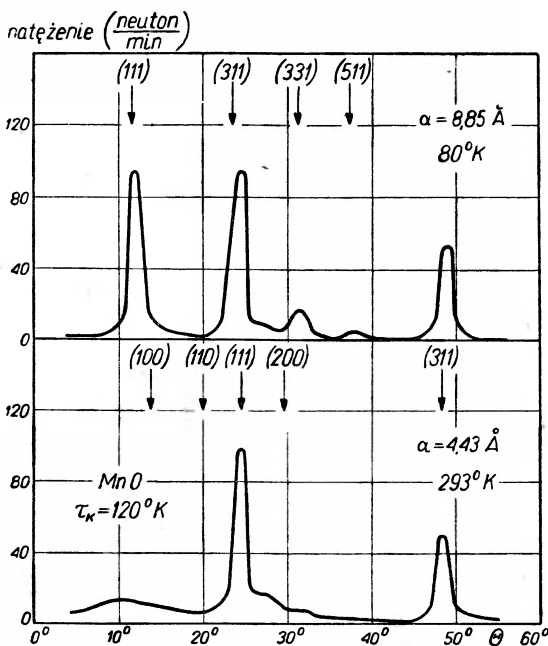


Rys. 11

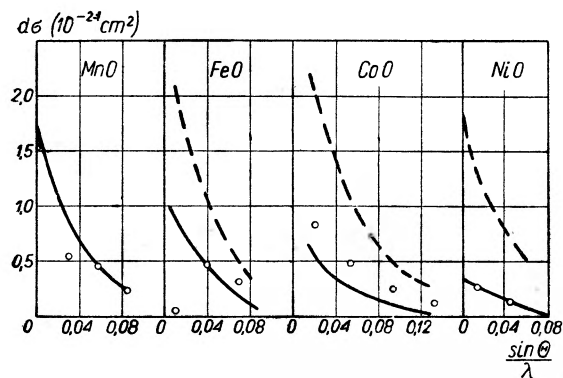
niu innych poprawek (rys. 10) pokazuje wyraźnie, że MnF₂ jest idealnym paramagnetykiem, MnO zaś — antyferromagnetykiem. Na rys. 11 widać

przebieg wyliczonego na tej podstawie czynnika f dla jonu Mn; mamy tu porównanie czynników postaci dla rozprożeń neutronowego i rentgenowskiego. Znając F_M i F_i możemy na podstawie pomiarów spójnego rozproszenia neutronów określić q , a stąd wnioskować o uporządkowaniu momentów magnetycznych atomów. Musimy znać już jednak skądinąd budowę badanych kryształów.

Na rys. 12 przedstawiono dla przykładu neutronogramy MnO powyżej i poniżej punktu Curie (122°K). Budowa krystaliczna MnO analogiczna jest do budowy NaCl. Jak widać, poniżej punktu Curie charakter neutronogramu ulega bardzo wyraźnej zmianie — pojawiają się nowe maksima, niektóre zaś maksima znikają. Analiza neutronogramu wskazuje, że stała siatki uległa zdwojeniu. Analogiczną sytuację znajdujemy dla FeO, CoO i NiO. Zdwojenie to wyraźnie świadczy o występowaniu



Rys. 12



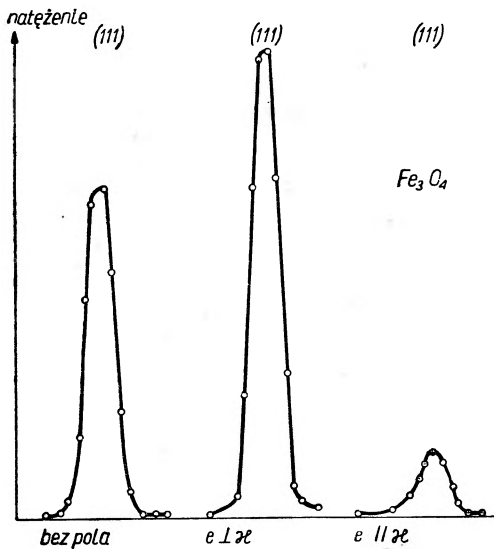
Rys. 13

podsiatek o jednakowo ustawionych spinach, przy czym w podsiatkach tych spiny zorientowane są przeciwnie. Czynniki q zależny od $\vec{e} \cdot \vec{\kappa}$ pozwala ustalić orientację momentów magnetycznych względem siatki krystalicznej. Neutronogramy pozwalają również stwierdzić ewentualny wpływ magnetycznych momentów orbitalnych. Na rys. 13 krzywa ciągła daje obliczony teoretycznie wpływ

samego momentu spinowego, przerywana zaś — łączny, również teoretycznie obliczony wpływ obu momentów. Doświadczalne punkty wskazują, że dla żelaza i kobaltu występuje pewien wpływ momentu orbitalnego.

Warto zauważyć, że silne namagnesowanie, powodujące ustawienie się atomowych momentów magnetycznych w określonym kierunku, pozwala wpływać na wartość q i w ten sposób umożliwia rozdzielenie F_j i F_M . Sytuację ilustruje rys. 14, na którym widać wpływ kierunku namagnesowania na wielkość maksimum ugięcia.

Spektrografia neutronowe pierwsi zbudowali Zinn [107] i Sturm [81]. Shull i Smart [67] zastosowali w r. 1949 metodę ugięć neutronów do badania stanu magnetycznego ciała. Metodą ugięć neutronowych Shull i Wilkinson [69] stwierdzili z całą pewnością antyferromagnetyczny charakter Cr; wyniki dla Mn, Cb, Mo i W nie były pewne.



Rys. 14

Jeśli chodzi o domenową strukturę antyferromagnetyków, to należy oczekiwać, że ze względu na brak wypadkowego momentu magnetycznego występowanie domen nie jest energetycznie konieczne dla uzyskania możliwie najniższej energii magnetostatycznej. Jednakże skutkiem występowania napięć wewnętrznych pewne kierunki mogą zostać uprzywilejowane

energetycznie, tak że można się spodziewać występowania domen, których wielkość i kształt zależą od stanu napięć antyferromagnetyka. Pomiedzy oddzielnymi domenami występują — analogicznie jak w ferromagnetykach — ścianki Blochowskie. Zmiana kierunku spinów w obszarze ścianki zachodzi w taki sposób, by suma energii wymiennej i energii siatkowej w ściance była możliwie najniższa. Grubość tych ścianek jest tegoż rzędu, co i w ferromagnetykach, a więc rzędu 100 odległości atomowych, a energia rzędu 1 erg/cm².

Dla przesunięć ścianek potrzebne jest ciśnienie magnetyczne tego samego rzędu, co i w ferromagnetykach. Ciśnienie to wyraża się dla ferromagnetyków wzorem: $\mu_0 M_S \cdot H_k$, gdzie H_k oznacza natężenie pola koercji, M_S zaś — samorzutne namagnesowanie. Dla antyferromagnetyków $M_S = \kappa H$, ciśnienie krytyczne wyraża się wzorem $\mu_0 \kappa H_{kr}^2$; musi więc zachodzić przybliżona równość:

$$M_S H_k \cong \kappa H_{kr}^2.$$

Dla ferromagnetyków mamy $M_S \sim 1700$ gaussów, $H_k \sim 10$ Oe; dla antyferromagnetyków $\chi \sim 3 \cdot 10^{-4}$, stąd zaś $H_{kr} \sim 8000$ Oe, a więc dużo więcej niż dla ferromagnetyków. Obrót kierunku namagnesowania, który dla ferromagnetyków zachodzi przy 100 Oe, dla antyferromagnetyków wymaga 30 000 Oe.

Histerezy zdolności magnetycznej antyferromagnetyków nie zauważono dotychczas, ale Gorter [23] zauważył przy $0,03^\circ$ K histerezę namagnesowania dla $\text{CrK}(\text{SO}_4) \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Zdolność magnetyczną antyferromagnetyków dla temperatur poniżej punktu Curie można według Néela [58, 59, 60], Bittera [7] i Van Vlecka [86, 87] wyliczyć ze wzorów:

$$\vec{M}_A = \vec{M}_{A\infty} B_j \left[\frac{(\vec{B} + \vec{B}_{iA}) \mu}{kT} \right]; \quad \vec{M}_B = \vec{M}_{B\infty} B_j \left[\frac{(\vec{B} + \vec{B}_{iB}) \mu}{kT} \right], \quad (56)$$

gdzie $M_{A\infty}$ i $M_{B\infty}$ oznaczają odpowiednio wartości namagnesowania nasycenia podsiatek A i B w temperaturze zera bezwzględnej, μ — moment magnetyczny dipoli, B_j — funkcję Brillouina dla spinu j ,

$$B_j(z) = \frac{2j+1}{2j} \cotgh \left(\frac{2j+1}{2j} z \right) - \frac{1}{2j} \cotgh \frac{z}{2j}, \quad (57)$$

zaś B_{iA} i B_{iB} dane są przez wyrażenia typu (7).

Zdolność magnetyczną obliczamy z wzoru

$$\chi = (\vec{M}_A + \vec{M}_B) / H. \quad (58)$$

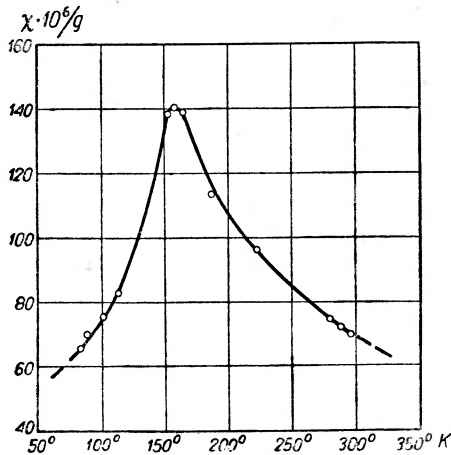
Dla umożliwienia obliczeń podani wyżej autorzy zakładają, że pole zewnętrzne zmienia tylko kierunek, a nie wartość namagnesowania podsiatek. Zakładają oni również istnienie energii anizotropii, określonej wzorem $W = -K_1 \cos 2\vartheta$, gdzie ϑ oznacza kąt pomiędzy wyróżnionym kierunkiem łatwego namagnesowania Δ i kierunkiem \vec{M} . Niech β oznacza kąt tworzony przez kierunek pola zewnętrznego H z Δ . Pod wpływem tego pola \vec{M}_A i \vec{M}_B zbaczą z kierunku uprzywilejowanego i przestają być antyrównoległe, co prowadzi do powstania wypadkowego namagnesowania. Kąt między \vec{M}_A i \vec{M}_B jest wciąż jednak bardzo rozarty, tak że można mówić o wspólnym kierunku antyferromagnetycznego namagnesowania, tworzącym kąt ψ z pola H . Warunek równowagi ma postać:

$$\text{tg } 2\psi = \sin 2\beta / [\cos 2\beta - H^2 / 2\gamma K_1]. \quad (59)$$

Jeżeli średnia składowa namagnesowania prostopadła do H znika, to zdolność magnetyczna wynikająca z powyższego warunku jest:

$$\chi = \frac{1}{\gamma} \sin^2 \psi. \quad (60)$$

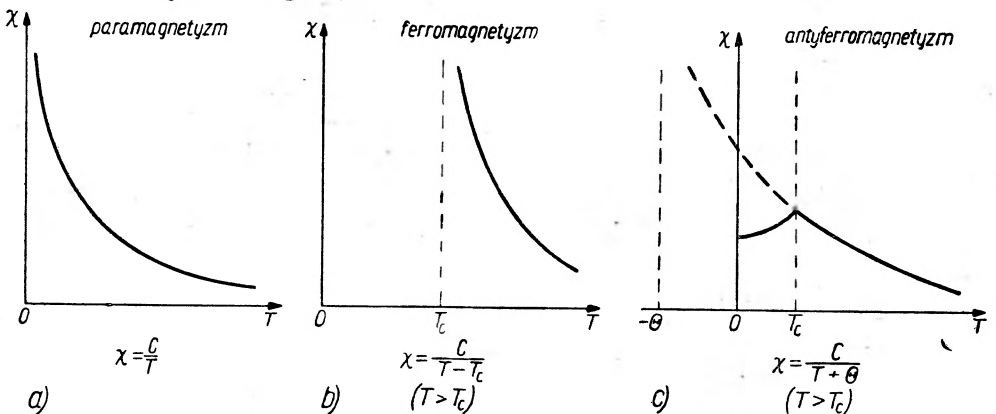
Dla pól $H \ll H_{kryt.} = \sqrt{2\gamma K_1}$ zostaje zachowany wyróżniony kierunek namagnesowania; dla pól silniejszych ψ dąży do $\frac{\pi}{2} \cdot H_{kryt.} \sim 10^4$ Oe ($K_1 = 10^5$ erg/cm³, $\gamma = 500$). χ_{max} dla H prostopadłego do Δ jest równe $1/\gamma$. Przy H prostopadłym do Δ energia anizotropii kryształu i namagnesowanie nie grają roli; należy więc oczekiwać niezależnej od temperatury wartości



Rys. 15

rys. 15 [76]. Przebieg ten jest charakterystyczny dla antyferromagnetyków.

Dla porównania podajemy na rys. 16 schematyczny przebieg zależności χ od temperatury dla polikrystalicznych paramagnetyków, ferromagnetyków i antyferromagnetyków.



Rys. 16

Bizette [8] badał zależność χ od T dla monokryształów FeCO_3 , MnF_2 , MnO_2 i MnO . Dla FeCO_3 (romboedryczny) oraz dla MnF_2 (tetragonalny)

$\chi = 1/\gamma$, co równa się, jak wynika z wzorów (11) i (12), wartości χ w punkcie Curie. Dla $H \parallel \Delta$ mamy $\chi = 0$ przy $T = 0$. Dla polikryształów mamy:

$$\chi_{pol.} = \frac{2\chi_{\perp} + \chi_{\parallel}}{3} \quad (61)$$

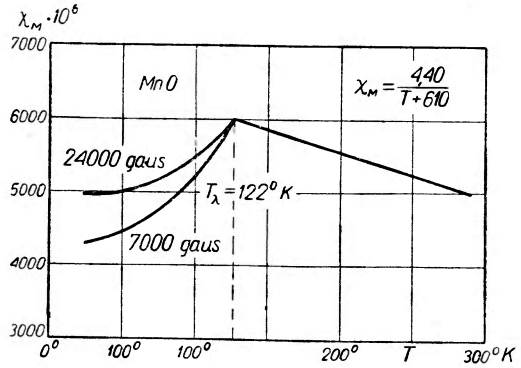
a zatem dla $T = 0$ mamy $\chi = \frac{2}{3\gamma}$.

χ_{\parallel} zależy od temperatury i dla $T = T_c$ osiąga też wartość $1/\gamma$. W bliskości $H_{kryt.}$ wartość χ zależy od H . Przebieg χ w zależności od temperatury dla kryształów MnSe w bliskości punktu Curie widzimy na

mamy jeden wyróżniony kierunek namagnesowania; dla $H \perp \Delta$ istotnie χ_{\perp} nie zależy od temperatury, χ_{\parallel} dąży do zera z temperaturą. W tetragonalnym MnO_2 mamy dwie osie wyróżnione a i b ; χ niezależne od temperatury mamy w kierunku osi c ; w kierunkach a i b mamy zawsze H równoległe do jednego z kierunków wyróżnionych i wobec tego spadek χ z temperaturą. MnO (siatka sześcienna) zachowuje się jak ciało izotropowe. Dla wszystkich tych ciał znajdujemy dający się przewidzieć teoretycznie wzrost χ ze wzrostem natężenia pola.

Na rys. 17 widzimy wyniki pomiarów B i z e t t e' a dla polikryształów MnO , o charakterze zgodnym z przewidywaniami teoretycznymi. Dla Cr aż do $1400^{\circ}C$ mamy wzrost χ , charakterystyczny dla antyferromagnetyków, choć neutronowe ugięcie nie wskazuje istnienia dwóch podsiatek w temperaturach powyżej $150^{\circ}C$. Rh daje do $300^{\circ}K$ wzrost χ z temperaturą, a Pd daje maksimum dla $80^{\circ}K$, co świadczyłoby o antyferromagnetycznym charakterze tych metali.

Z przeprowadzonych powyżej rozważań nad klasycznym obrazem fali spinowej w ferromagnetykach i antyferromagnetykach wynika nader istotna różnica w zachowaniu się tych ciał, jeśli chodzi o rezonans. W ferromagnetykach częstość rezonansowa pokrywa się z częstością larmorowską (oczywiście należy przy obliczeniu B_0 , występującego we wzorze (36)



Rys 17

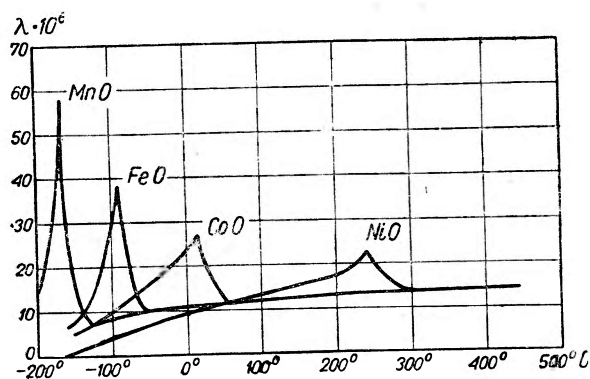
uwzględnić wpływ kształtu próbki, od którego zależy pole rozmagnesowujące). Nie wywiera tu żadnego wpływu energia wymiany, co wyraźnie widzieliśmy przy wyprowadzaniu wzoru (36). Inaczej wygląda sprawa dla antyferromagnetyków, w których spodziewać się należy występowania dwóch różnych częstości rezonansowych, zależnych od energii wymiany J (za pośrednictwem pola zastępczego H_E , i od energii anizotropii. Ale pole H_E , zależne od uporządkowania spinów, osiąga większe wartości dopiero poniżej punktu Curie; powyżej tego punktu, kiedy spiny nie wykazują wyraźnego uporządkowania, pole to można zaniedbać. Wynika stąd, że gdy temperatura próbki antyferromagnetycznej spada poniżej punktu Curie, spodziewać się należy nagłej zmiany częstości rezonansu. Stosuje się zwykle pola magnesujące o wartościach indukcji rzędu 10^3 gaussów, a częstości drgań rzędu 10^{10} hertzów; przy temperaturach rzędu $100^{\circ}K$ indukcja zastępczego pola wewnętrznego występującego we

wzorce (48) jest w MnF_2 rzędu 10^5 gaussów, co oznacza przesunięcie częstości rezonansowej o dwa rzędy wielkości. W rezultacie przy użyciu zwykłych metod pomiarowych punkt rezonansu przesuwa się przy obniżeniu temperatury antyferromagnetyku poniżej punktu Curie poza zakres pomiarowy: inaczej mówiąc, maksima absorpcji, charakteryzujące występowanie rezonansu, znikają nagle lub stopniowo poniżej punktu Curie.

Pomiary różnych autorów [61,85,6] wykonane na MnO , MnSe , Cr_2O_3 i MnF_2 oraz Fe_3O_4 dają istotnie poniżej temperatury Curie znikanie maksimum absorpcji.

Wyjątkową sytuację spotykamy dla $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dla którego $T_c = 4,3^\circ\text{K}$, co oznacza stosunkowo małą wartość Weissowskiej indukcji zastępczej; w tym przypadku, jak znaleźli Ubbink, Poullis, Gerritsen i Gorter (89) można obserwować absorpcję rezonansową i poniżej punktu Curie.

Ze względu na przejścia w punkcie Curie od nieporządku do porządku spinów, w antyferromagnetykach występują w tym punkcie anomalie ciepła właściwego i współczynnika rozszerzalności, zniekształcenie siatki



Rys. 18

MnO , FeO i NiO , które z sześciennych stają się poniżej T_c romboedrycznymi. CoO z sześciennego staje się tetragonalne, przy czym oś c jest o 0,5% krótsza od osi a . Nie zgadza się to z danymi z ugięć neutronowych, które wskazują na to, że rodzaj uporządkowania spinów dla CoO jest taki sam jak dla MnO , FeO i NiO . Foex [17] stwierdził istnienie maksimum współczynników rozszerzalności dla MnO , FeO , CoO i NiO (rys. 18).

W punkcie Curie dla NiO oraz CoO stwierdzili poza tym Street i Lewis [80] przy przejściu do temperatur powyżej 0°C wzgl. 220°C wzrost modułu sprężystości o 70% względnie 150%. Wszystkie te zagadnienia są jednak jeszcze bardzo mało zbadane.

krystalicznej i zmiana wartości modułu sprężystości, podobnie jak i w ferromagnetykach. Co do anomalii ciepła właściwego mamy mało danych — Shalyt [66] mierzył ją dla NiCl_2 , FeCl_2 i CoCl_2 , znajdując w punkcie Curie oczekiwane teoretycznie maksimum. Tombs i Rooksby [82, 83] oraz Greenwald i Smart [27, 28] badali siatki MnS ,

Wreszcie wspomnieć należy o pracy Corlissa, Delabarre'a i Elliota (12), którzy zajmowali się kryształami mieszanymi MnF_2 i ZnF_2 ; ze wzrostem zawartości ZnF_2 punkt Curie przesunął się tu w stronę zera bezwzględnego.

Zestawienie znanych dziś substancji antyferromagnetycznych zawiera poniższa tablica. Antyferromagnetyki stanowią grupę ciał wciąż jeszcze

Tablica I

Związek	T_c^0 K	$-T_c^0$ K	$\%_{mol} \cdot 10^3$ maks.	strukt. kryst.
Cr	420	610	1,8	
MnO	122	610	6	NaCl
FeO	198	570	8	NaCl
CoO	291	280	5,3	NaCl
NiO	647	2470		NaCl
MnS	165	528	6,0	NaCl
MnSe	247	740	19	NaCl
MnTe	307		4,6	NiAs
CrSb	700		1,9	NiAs
MnO_2	92		2,8	rutyl
V_2O_3	173		1,0	
Cr_2O_3	320			hexagon.
Fe_2O_3	950	2000		hexagon.
$FeCO_3$	57	14	48	hexagon
MnF_2	72	113	22	rutyl
FeF_2	79	117	22	rutyl
$CrCl_2$	70			
$FeCl_2$	24			
$CoCl_2$	25			
$NiCl_2$	50			
VCl_3	30			
$CuCl_2 \cdot 2H_2O$	4,3			romb.
$(SO_4)_2CrK \cdot 12H_2O$	0,004		$2 \cdot 10^6$	sześcienna
$(SO_4)_2FeNH_4 \cdot 12H_2O$	0,043		10^3	
$(SO_4)_2Mn(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,12			
$(SO_4)_2CuK_2 \cdot 6H_2O$	0,05			

stosunkowo mało zbadaną; dane dotyczące antyferromagnetyków są w dużej mierze ułamkowe i niekompletne. Teoria antyferromagnetyzmu stanowi bardzo ważne uzupełnienie i rozszerzenie teorii ferromagnetyzmu; posługuje się ona takimi samymi metodami, pozwala jednak zwrócić

uwagę na pewne zjawiska bardziej zatarte u ferromagnetyków. Należy jednak podkreślić niezadowolający i wciąż jeszcze niekompletny stan teorii. Metoda pola molekularnego stanowi nader grube przybliżenie i prowadzi do rezultatów raczej jakościowych niż ilościowych; zawodzi ona, gdy oddalamy się od punktu Curie w stronę temperatur niższych. Metoda fal spinowych teoretycznie jest o wiele bardziej uzasadniona; w metodzie tej traktujemy elektrony jako pewien kolektyw, co jest zasadniczo słuszne. I tu jednak posługujemy się przybliżeniami; bierzemy pod uwagę przede wszystkim tylko stany, w których wzbudzona jest niewielka liczba fal spinowych, a więc temperatura jest bliska zera bezwzględnego, i nie przekracza 0,1 temperatury punktu Curie — wtedy tylko możemy uważać, że energia wzbudzenia stanu jest sumą energii wzbudzenia poszczególnych fal. Dotychczasowe ujęcie teorii wprowadza energię anizotropową jedynie sumarycznie, nie uzasadniając jej teoretycznie. Tak więc teoretycznie zagadnienie antyferromagnetyzmu wymaga dalszej pracy; należałoby zbadać dokładniej wpływ oddziaływań dipolowo-dipolowych, z lekka tylko poruszony przez Z i m a n a [105, 106], zwłaszcza z uwagi na to, że w przypadku ferromagnetyzmu oddziaływania te prowadzą do energii anizotropii. Dokładniejszego zbadania wymaga również zagadnienie możliwości antyferromagnetycznych stanów w siatkach płaskich i rozszerzenie wyników osiągniętych przez A n d e r s o n a dla siatek sześciennych na bardziej złożone typy siatek.

Zagadnienie antyferromagnetyzmu blisko się wiąże z teorią ferromagnetyzmu żelazinów (tzw. ferrimagnetyzm według N é e l a). Słuszna jest krytyka W o n s o w s k i e g o [96], że podstawowe założenia N é e l a, wprowadzającego za B i t t e r e m [7] rozbitcie siatki krystalicznej na podsiatki złożone z jonów jednego typu, przy czym każdej z podsiatek przypisuje się pewne specjalne pole molekularne, nie jest właściwie uzasadnione. Liczby prawych i lewych spinów w atomach jednego rodzaju nie są stałymi ruchu dla kolektywu elektronów; podobną sytuację mamy zresztą i w antyferromagnetykach. Jednakże w tych ostatnich, jak wykazała przytoczona wyżej dyskusja przeprowadzona przez A n d e r s o n a [3], zmiany w uporządkowaniu spinów odbywają się stosunkowo powoli i model N é e l a jest w przybliżeniu słuszny. Zachodzi potrzeba przeprowadzenia podobnej dyskusji dla żelazinów i wyjaśnienie tego zagadnienia. Ponadto materiał doświadczalny dotyczący ferrytów jest również bardzo niekompletny i konieczne są systematyczne badania własności magnetycznych ferrytów jak również badania nad magnetycznymi właściwościami cienkich warstw związków ferromagnetycznych i antyferromagnetycznych, co pozwoli nawiązać do teoretycznie interesującego zagadnienia ferromagnetyzmu i antyferromagnetyzmu siatek płaskich.

Literatura

1. Anderson P. W., *Phys. Rev.*, **79**, 350 (1950).
2. — *Phys. Rev.*, **79**, 705 (1950).
3. — *Phys. Rev.*, **86**, 694 (1952).
4. Bethe H. A., *Z. Phys.*, **71**, 205 (1931).
5. — *Proc. Roy. Soc. (London) (A)*, **150**, 552 (1935).
6. Bickford L. R., *Phys. Rev.*, **54**, 449 (1950).
7. Bitter F., *Phys. Rev.*, **54**, 79 (1937).
8. Bizette H., *J. Phys. Rad.*, **12**, 13 (1951).
9. Bloch F., *Z. Phys.*, **61**, 206 (1930).
10. Brooks and Domb, *Proc. Roy. Soc. (London) (A)* **207**, 343 (1951).
11. Chevallier R., *J. Phys. Rad.* **12**, 24 (1951).
12. Corliss and Delabarre, Elliot, *J. chem. Phys.*, **18**, 1256 (1950).
13. Erikson R. A., *Phys. Rev.*, **85**, 745 (1952).
14. Erikson and Shull, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **26** nr 3, 17 (1921).
15. Fairweather, *Rep. Phys. Soc. Progr. Phys.*, **15**, 142 (1952).
16. Fine M. E., *Rev. of Mod. Phys.*, **25**, 158 (1953).
17. Foex G., *C. r. Acad. Sci. Paris*, **227**, 193 (1948).
18. — *J. Phys. Rad.*, **12**, 5 (1951).
19. Foex et Graff, *C. r. Acad. Sci. Paris* **209**, 160 (1939).
20. Foex et Wucher, *C. r. Acad. Sci. Paris*, **232**, 2193 (1951).
21. Garrett C. G. B., *J. chem. Phys.*, **19**, 1154 (1951).
22. — *J. Phys. Rad.*, **12**, 71 (1951).
23. Gorter C. J., *J. Phys. rad.*, **12**, 127 (1951).
24. — and Haantjes, *Physica*, **18**, 285 (1952).
25. — *Rev. of Mod. Phys.*, **25**, 277 (1953).
26. — *Rev. of Mod. Phys.*, **25**, 332 (1953).
27. Greenwald and Smart, *Phys. Rev.*, **82**, 113 (1951).
28. — *Nature*, **166**, 523 (1950).
29. Gordon D. I., *Rev. of Mod. Phys.*, **25**, 56 (1953).
30. Griffel and Stout, *J. chem. Phys.*, **18**, 1455 (1950).
31. Halpern O. and Johnson N. H., *Phys. Rev.*, **55**, 898 (1939).
32. Heisenberg W., *Z. Phys.*, **49**, 618 (1928).
33. Heller, Kramers, *Proc. Roy. Acad. Sci. Amsterdam*, **37**, 378 (1934).
34. Hoare and Matthews, *Proc. Roy. Soc. (London) (A)*, **212**, 137 (1952).
35. Honda and Sone, *Sci. Rep. Tohoku Univ.*, **3**, 223 (1914).
36. Hulthen L., *Arkiv Mat. Astr. Fys. (A)*, **26**, nr 11 (1938).
37. Kasteleijn P. W., *Physica*, **18**, 104 (1952).
38. Keffer, Kittel, *Phys. Rev.*, **85**, 329 (1952).
39. Keffer, Kaplan, Yafet, *Am. Journ. of Phys.*, **21**, 250 (1953).
40. Kittel Ch., *Introduction to Solid State Physics*. N. Y. (1953).
41. — *Phys. Rev.*, **82**, 565 (1951).
42. Kramers H. A., *Physica*, **1**, 182 (1934).
43. — *Physica*, **18**, 101 (1952).
44. Kramers and Wannier, *Phys. Rev.*, **60**, 252, 263 (1941).
45. Kurti N., *J. Phys. Rad.*, **12**, 133 (1951).
46. Labhart H., *Mitteilungen GFF*, **7**, 17 (1951).

47. Labhart H., Z. für angewandte Math. u. Phys., **4**, 1 (1953).
48. La Blanchetais C. H., J. Phys. Rad., **12**, 765 (1951).
49. Li Y. Y., Phys. Rev., **80**, 457 (1951).
50. — Phys. Rev., **84**, 721 (1951).
51. Lindsay R., Phys. Rev., **84**, 569 (1951).
52. Lüttinger J. M., Phys. Rev., **81**, 1015 (1951).
53. Maxwell L. R., Amer. J. Phys., **20**, 80 (1952).
54. Maxwell and McGuire, Rev. of Mod. Phys., **25**, 327 (1953).
55. McGuire and Kriesman, Phys. Rev., **85**, 452 (1952).
56. Miyahara S., Proc. Phys. Math. Soc. Japan, **22**, 528 (1940).
57. Nagamiya T., Progr. Theor. Phys., **6**, 342, 350 (1951).
58. Néel L., Ann. Phys., **5**, 232 (1946).
59. — Ann. Phys., **3**, 137 (1948).
60. — Ann. Inst. Fourier, **1**, 163 (1949).
61. Okumara, Torizuĳka, Kojima, Phys. Rev., **82**, 285 (1951).
62. Озеров, Р. П. чсп. Физ. Наук, **47**, 445 (1952).
63. Poulis, vanden Handel, Ubbink, Poulis, Gorter, Phys. Rev., **82**, 552 (1951).
64. Ryogo Kubo, Rev. of Mod. Phys., **25**, 344 (1953).
65. Sato H., Sci. Rep. Tohoku Univ., (A), **1**, 71 (1949).
66. Shalyt S., Nature, **143**, 799 (1939).
67. Snull and Smart, Phys. Rev., **76**, 1256 (1949).
68. Shull, Strauser, Wollan, Phys. Rev., **83**, 333 (1951).
69. Shull and Wilkinson, Bull. Amer. Phys. Soc., **27**, nr **1**, 24 (1952).
70. Slater J. C., Phys. Rev., **36**, 57 (1930).
71. Slotnick M., Phys. Rev., **83**, 1226 (1951).
72. Smart J. S., Phys. Rev., **86**, 968 (1952).
73. — Phys. Rev., **86**, 968 (1952).
74. — Rev. of Mod. Phys., **25**, 327 (1953).
75. Snoek J. L., J. Phys. Rad. **12**, 80 (1951).
76. Snow A. L., Phys. Rev., **85**, 365 (1952).
77. Squire C. F., Phys. Rev. **56**, 922 (1937).
78. Starr, Bitter, Kaufmann, Phys. Rev. **58**, 977 (1940).
79. Street R., Sci. Progr. **39**, 258 (1951).
80. Street and Lewis, Nature, **168**, 1036 (1951).
81. Sturm W., Phys. Rev. **71**, 757 (1937).
82. Tombs and Rooksby, Acta cryst., **4**, 474 (1951).
83. Tombs and Rooksby, Nature, **165**, 442 (1950); **167**, 364 (1951).
84. Trombe M. F., J. Phys. Rad. **12**, 22 (1951).
85. Trounson, Bleil, Wangsness, Maxwell, Phys. Rev. **79**, 227 (1950).
86. Tsuya N., Sci. Rep. Tohoku Univ. (A) **1**, 387 (1949).
87. Tsuya and Ichikawa, Phys. Rev. **83**, 1065 (1951).
88. Ubbink J., Phys. Rev., **86**, 567 (1952) L.
89. Ubbink, Poulis, Gerritsen, Gorter, Physica **18**, 361 (1952).
90. Van Vleck J. H., J. chem. Phys., **9**, 85 (1941).
91. — Phys. Rad., **12**, 114 (1951).
92. Wakefield A. J., Proc. Cambridge Phil. Soc. **47**, 419 (1951).
93. Wangsness R. K., Phys. Rev., **86**, 146 (1952).
94. Wannier G. H., Phys. Rev., **79**, 357 (1950).

95. Weiss P. R., Phys. Rev. **74**, 1493 (1948).
96. Wonsowski S. W., Sowriemienne uczenie o magnietizmie, Moskwa 1952.
97. Yosida K., J. chem. Phys. **20**, 202 (1952).
98. — Progr. theor. Phys., **6**, 356 (1951).
99. — Physica, **17**, 794 (1951).
100. Zener C., Phys. Rev. **81**, 440 (1951).
101. — Phys. Rev., **82**, 403 (1951).
102. — Phys. Rev., **83**, 299 (1951).
103. — Phys. Rev., **85**, 324 (1952).
104. Ziman J. M., Proc. Phys. Soc. (London) (A) **64**, 1108 (1951).
105. — Proc. Phys. Soc. (London) (A) **65**, 540 (1952).
106. — Proc. Phys. Soc. (London) (A) **65**, 548 (1952).
107. Zinn W., Phys. Rev., **71**, 752 (1947).

Mieczysław Subotowicz

Zakład Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej

Stany powierzchniowe

Doświadczalne stwierdzenie istnienia stanów powierzchniowych, odkrytych w r. 1932 na drodze teoretycznej przez radzieckiego fizyka I. T a m m a [1], nastąpiło dopiero w ostatnich kilku latach. Od tego czasu rośnie stale zrozumienie znaczenia stanów powierzchniowych dla fizyki ciała stałego, szczególnie zaś dla fizyki półprzewodników. Do zjawisk, które można zinterpretować w oparciu o teorię stanów powierzchniowych w nowy i bardziej poprawny sposób, należą: zjawiska kontaktowe i (niektóre) fotoelektryczne, prostownicze i adsorpcyjne, przewodnictwa powierzchniowego i kinetyki reakcji chemicznych (w szczególności katalizy), ładunków powierzchniowych i przebicia elektrycznego, adhezji i emisji elektronów z ciał stałych oraz wiele innych.

Rolę stanów powierzchniowych w kontakcie metal — półprzewodnik omawiał krótko w *Postęпах Fizyki* L. S o s n o w s k i w związku ze zjawiskami kontaktowymi w półprzewodnikach [2]. Jest to pierwsza bodaj obszerniejsza wzmianka na temat stanów powierzchniowych w piśmiennictwie polskim.

Celem naszego artykułu jest omówienie problematyki stanów powierzchniowych w jej krótkim historycznym rozwoju, zreferować obecny stan badań oraz naszkicować możliwości dalszych postępów w interesującej nas dziedzinie. Warto wspomnieć, że istnieje uzasadniona opinia [3], aby badanie stanów powierzchniowych traktować jako samodzielny problem fizyki półprzewodników.

Uwagi ogólne. Idealna sieć krystaliczna i jej ograniczenie

Wiadomo, że sformułowanie jakiegokolwiek teorii ciała stałego w oparciu o mechanikę kwantową przedstawia szereg zasadniczych trudności, gdyż ciała stałe — metale, półprzewodniki lub izolatory — są układami bardzo złożonymi. Nieodzowne w tych warunkach uproszczenia, przy których i tak uzyskujemy jedynie przybliżone rozwiązania, modyfikują w znacznym stopniu rzeczywisty obraz ciała stałego. Do tych upraszcza-

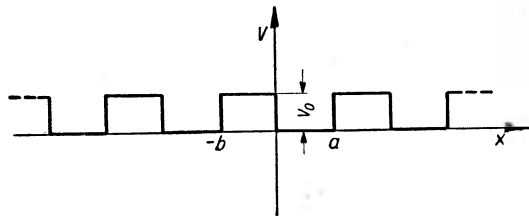
jących założeń należy przede wszystkim hipoteza doskonałej periodyczności sieci krystalicznej oraz jej nieograniczona rozciągłość.

Teoria ciała stałego, która ma wyjaśnić makroskopowe właściwości kryształów, to przede wszystkim teoria zachowywania się elektronów i jąder atomowych w kryształach. Trudności konsekwentnego przeprowadzenia kwantowo-mechanicznego opisu zmuszają do przyjęcia pewnych uproszczeń. Doskonały kryształ traktujemy jako zespół poruszających się niezależnie od siebie skolektywizowanych elektronów wartościowości, które znajdują się w pewnym uśrednionym polu elektronów oraz dodatnich nieruchomych jonów sieci (metoda *H a r t r e e - F o c k a*). Ten średni potencjał jest stacjonarny w całym nieograniczonym kryształ i periodyczny.

Podstawy teorii kwantowej ruchu elektronów w polu periodycznym stworzyli *B l o c h*, *P e i e r l s*, *N o r d h e i m*, *W i l s o n*, *B r i l l o u i n* i inni. Teoria ta prowadzi do pasmowego modelu ciała stałego. Nie będziemy tu bliżej wchodzić w kwantowo-mechaniczny opis ruchu elektronu w doskonałym kryształ. Czytelnik znajdzie szkic tego rozumowania w artykule *L. S o s n o w s k i e g o* [2a] i *B. B u r a s a* [2b]. Obszerne natomiast ujęcie zagadnienia podaje na przykład *F. W o l k e n s z t e j n* [4] w swojej monografii poświęconej półprzewodnikom.

Ponieważ jednak w dalszym ciągu będziemy odwoływać się do prostego, jednowymiarowego modelu kryształu, podanego przez *K r o n i g a - P e n n e y*,

streścimy krótko wyniki ich pracy [5]. Autorom tym udało się bardzo prosto pokazać pochodzenie dozwolonych i zabronionych pasm energetycznych w kryształach. *K r o n i g i P e n n e y* przyjmują jednowymiarowy i nieskończony kryształ; prze-



Rys. 1

bieg periodycznego (prostokątnego) potencjału o zadanej wysokości V_0 . przypomina kształt piły o prostokątnych zębach (rys. 1), których szerokość wynosi b , zaś odległość między nimi a . Stała siatki równa jest zatem $a + b$. Równanie Schrödingera w obszarach „ a ” ma kształt:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} E\psi = 0, \quad (1)$$

natomiast w obszarach „ b ”:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{8\pi^2m}{h^2} (E - V_0)\psi = 0. \quad (1a)$$

Przyjmujemy, że $E < V_0$. Niech

$$\beta^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} E, \quad \gamma^2 = \frac{8\pi^2 m}{h^2} (V_0 - E). \quad (2)$$

Wtedy (1) i (1a) zapiszemy odpowiednio:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \beta^2 \psi = 0 \quad (3)$$

oraz

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} - \gamma^2 \psi = 0 \quad (3a)$$

W obszarach „b“ (na przykład dla $-b \leq x \leq 0$) rozwiązanie równania (3a) jest:

$$\psi = Ae^{\gamma x} + Be^{-\gamma x}, \quad (4a)$$

w obszarach „a“ natomiast (na przykład dla $0 \leq x \leq a$) rozwiązanie równania (3) ma kształt:

$$\psi = Ce^{i\beta x} + De^{-i\beta x}. \quad (4)$$

Według twierdzenia Blocha powinno być:

$$\psi = u(x)e^{\frac{2\pi i k}{L} x} = u(x)e^{i a x}, \quad (5)$$

gdzie $a = \frac{2\pi k}{L}$, $L = G(a+b)$, k — liczba całkowita, $G^3 = N$ — duża liczba atomów w sześcianie, na jakie podzielono kryształ; L — krawędź sześcianu. Funkcja $u(x)$ musi być periodyczna z okresem siatki $(a+b)$, $\psi(x)$ i jej pochodna $d\psi(x)/dx$ muszą być ciągłe. W ten sposób uzyskujemy cztery warunki dla $x=0$ i $x=a$, z których określimy A, B, C, D . Warunek równości zeru wyznacznika otrzymanego układu równań prowadzi do wyrażenia

$$\frac{\gamma^2 - \beta^2}{2\beta\gamma} \sinh \gamma b \sin \beta a + \cosh \gamma b \cos \beta a = \cos a(a+b). \quad (6)$$

Równanie (6) służy do określenia energii E . Przyjmując przypadek graniczny $b \rightarrow 0$ oraz $V_0 \rightarrow \infty$ Kronig i Penney otrzymują

$$\lim \frac{\gamma^2 a b}{2} = P = \text{const.} \quad (7)$$

Wtedy (6) przechodzi w równanie

$$S(\zeta) = \frac{P \sin \zeta}{\zeta} + \cos \zeta = \cos \lambda, \quad (6a)$$

gdzie

$$\zeta = \beta a, \quad \lambda = a a.$$

W (6a) występuje tylko jedna niewiadoma ζ , do której wchodzi energia E . Wykres lewej strony równania (6a) jako funkcji ζ oraz prawej (przedstawiającej proste leżące między $+1$ i -1 , gdy α są rzeczywiste) pozwala znaleźć dopuszczalne wartości energii (po przyjęciu dla P pewnej wartości, różnej od 0 i ∞). Szerokość pasm dozwolonych i zabronionych zależy od wartości parametru P . Dla $P=0$ szerokość pasm zabronionych jest równa zeru; mamy do czynienia ze swobodnym ruchem elektronu. Dla $P=\infty$ krzywa lewej strony równania (6a) rozpada się na szereg prostych pionowych. Powstaje dyskretne widmo energii: $E = \frac{n^2 \hbar^2}{8ma^2} (n \cdot \pi - \text{odcięcie punktów przecięcia z osią } \zeta; n - \text{liczba całkowita})$. Omawiany przypadek odpowiada elektronowi związanemu. Im większe P , tym węższe są pasma dozwolone, a szersze zabronione. Wyliczenie prawdopodobieństwa przejść optycznych między stanami o różnych wektorach falowych wskazuje, że dozwolone są tylko przejścia między ściśle określonymi poziomami, należącymi do różnych pasm dozwolonych.

Zakłócenia sieci krystalicznej i poziomy lokalne

Zakłócenia macierzystej sieci krystalicznej — z czym mamy zawsze do czynienia w rzeczywistych kryształach — przez wprowadzenie domieszek obcych atomów lub istnienie odchyłek stechiometrycznych w kryształach i związanych z nimi defektów w budowie sieci, powoduje naruszenie periodyczności sieci krystalicznej. Model doskonałej sieci krystalicznej i oparty na nim pasmowy schemat energetyczny nie wystarcza do objaśnienia nawet nielicznych zjawisk elektronowych w półprzewodnikach; większość właściwości półprzewodników bowiem jest w sposób zasadniczy określona przez zakłócenia sieci.

Pojawieniu się centrów obcych w doskonałej sieci krystalicznej towarzyszy wystąpienie lokalnych poziomów energetycznych w pasmowo-energetycznym obrazie kryształu. Lokalne poziomy energetyczne powstają zwykle w obszarze strefy zabronionej, między pasmem podstawowym a pasmem przewodzenia. Funkcje falowe, charakteryzujące poziomy lokalne, mają w obszarze zakłócenia sieci krystalicznej mocno zaznaczone maksima, dalej zaś — szybko maleją. Dostający się na ten poziom elektron zostaje zlokalizowany na wąskim stosunkowo obszarze. A zatem lokalne poziomy energetyczne mogą grać rolę pułapek elektronowych.

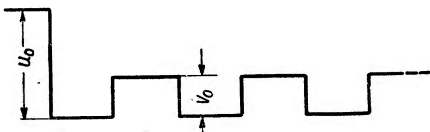
Mówiliśmy dotychczas o roli centrów obcych lub defektów sieci w utworzeniu poziomów lokalnych oraz o ich znaczeniu dla zachowania się elektronów w kryształach. Okazuje się jednak, że sam fakt obecności w sieci krystalicznej poruszającego się swobodnie elektronu prowadzi do lokalnej polaryzacji kryształu i pewnej jego deformacji, którą wywołuje pole elek-

tryczne samego elektronu. Tworzy się „dół“ potencjału i powstają dyskretne poziomy energetyczne elektronu. Przebywający na jednym z tych poziomów elektron może podtrzymywać swym polem lokalną polaryzację kryształu. Te stany kryształu z polaryzacyjną barierą potencjału wraz ze zlokalizowanym elektronem noszą nazwę polaronów. Mogą się one przemieszczać po kryształ i główny rzecznik tej teorii oraz jej współtwórca — P i e k a r (wraz z L a n d a u e m i F r e n k l e m) uważa tak zautolokalizowane elektrony za główne nośniki prądu w kryształach [6].

Poziomy Tamma — stany powierzchniowe

Do jednego z uproszczeń rzeczywistego obrazu ciała stałego, które przyjmują wspomniane dotychczas teorie przy badaniu funkcji falowych w kryształach, należy nieograniczona rozciągłość kryształu. Z formalizmu takiego wymyka się obszerna klasa zjawisk powierzchniowych, związanych z istotnym „zakłóceniem“, jakim są skończone rozmiary kryształu.

Pierwszą teorię ograniczonego kryształu dał W. P e n n e y [7], który badał zjawisko fotoelektryczne z cienkich warstewek metalicznych. Model potencjału przyjął tu taki sam, jak we wcześniejszej wspólnej pracy z K r o n i g i e m [5]; normalny przebieg potencjału jest jednak ograniczony z obu stron skokami energii potencjalnej, których wysokość przewyższa periodyczny potencjał



Rys. 2

wewnątrz kryształu $U_0 > V_0$ (rys. 2). Jednak z faktu ograniczenia rozmiarów kryształu P e n n e y nie wyciągnął żadnych wniosków co do możliwych poziomów energetycznych elektronu.

Dopiero I. T a m m [1] dostrzegł konsekwencje, wynikające z istnienia ograniczenia kryształu, rozpatrując przypadek jednowymiarowego kryształu, ograniczonego z jednej strony skokiem potencjału U_0 (rys. 2). T a m m posługiwał się w swym rachunku wspomnianym już modelem K r o n i g a P e n n e y a.

W równaniu (6a) przyjęliśmy poprzednio λ — rzeczywiste; dlatego $|\cos \lambda| \leq 1$. W obszarach zabronionych jest $|S(\zeta)| > 1$, a zatem λ przyjmuje wartości urojone. Kładąc przy $S > 1$ dla $\lambda = i\mu$, mamy $\cos \lambda = \cosh \mu$. Zamiast (6a) mamy więc

$$\varepsilon \cosh \mu = S(\zeta), \quad (6b)$$

gdzie $\varepsilon = \pm 1$, zależnie od znaku $S(\zeta)$.

Dla kryształu ograniczonego od ujemnej strony osi x mamy w obszarze zewnętrznym ($x < 0$) przy $E < U_0$:

$$\psi = A e^{\sqrt{q^2 - \zeta^2} \cdot \frac{x}{a}}, \quad (8)$$

gdzie $q = \sqrt{\frac{8\pi^2 m}{h^2} U_0}$. Wewnątrz kryształu ψ dane jest przez wyrażenia (4) i (5). Korzystając z warunków ciągłości ψ i $\frac{d\psi}{dx}$ przy $x=0$, oraz z wartości współczynników C i D w (4), mamy po łatwych przeliczeniach

$$\sqrt{q^2 - \zeta^2} \cdot \frac{\sin \zeta}{\zeta} + \cos \zeta = \varepsilon \cdot e^{-\mu}. \quad (9)$$

Odejmując (6b) od (9) otrzymujemy ostatecznie równanie:

$$(P - \sqrt{q^2 - \zeta^2}) \cdot \frac{\sin \zeta}{\zeta} = \varepsilon \cdot \sinh \mu. \quad (10)$$

Przyjmując $\mu > 0$, $\sqrt{q^2 - \zeta^2} > 0$, widzimy, że funkcja falowa maleje wykładniczo zarówno dla $x > 0$ (w głąb kryształu), jak i dla $x < 0$ (na zewnątrz). Przy tych założeniach można określić wartość ζ , a więc i energii odpowiadającej funkcji malejącej w obie strony od powierzchni kryształu. Są to poziomy powierzchniowe; elektrony przebywające w tych stanach są związane z powierzchnią kryształu. Z (10) można łatwo przejść do równania:

$$\zeta \operatorname{ctg} \zeta = \frac{q^2}{2P} - \sqrt{q^2 - \zeta^2}, \quad (11)$$

które przy $\zeta < q$ ma po jednym pierwiastku ζ_n w każdym przedziale $n\pi < \zeta < (n+1)\pi$, tj. w każdym pasmie zabronionym. Widać stąd, że elektron, znajdujący się wewnątrz kryształu, nie może mieć energii odpowiadającej poziomom powierzchniowym.

Pomysły Tamm'a zostały rozwinięte w pracach szeregu autorów [10—17]. Tak np. Fowler [10] oraz Sokółow [12] zauważyli, że poziomy powierzchniowe powinny występować parami ze względu na dwie strony kryształu. Sokółow przyjął znowu jednowymiarowy model Kroniga-Penney, założył jednak ograniczenie potencjału skokiem z obu stron $U_0 > V_0$. Dzięki temu można było dla znalezienia rozwiązania równania Schrödingera zrezygnować z twierdzenia Blocha, poprzestając na słabszym warunku ciągłości ψ oraz $\frac{d\psi}{dx}$ na brzegach. Otrzymane przez Sokółowa równanie na określenie energii ma kształt:

$$\zeta^2 - P^2 - 2P\zeta \operatorname{ctg} \zeta = (\sqrt{q^2 - \zeta^2} - P)^2 \operatorname{ctg}^2 \frac{n+1}{2} \lambda, \quad (12)$$

oraz podobne drugie równanie, gdzie zamiast funkcji ctg występuje tg .

Z graficznego rozwiązania równania (12) widać, że w pasmach dozwolonych (λ — rzeczywiste) znajduje się duża liczba ($n+1$) blisko siebie po-

łożonych poziomów, zaś w pasmach zabronionych (λ — urojone) istnieją tylko po dwa poziomy; odpowiadająca im funkcja ψ szybko maleje w miarę oddalania się od powierzchni kryształu, zarówno w głąb, jak i na zewnątrz. W pracy [15] Sokołowa uogólnił swe wyniki na przypadek trójwymiarowy (wtedy zamiast poziomów pojawiają się pasma powierzchniowe).

Poziomy powierzchniowe mogą być także związane z niedokładnościami powierzchni kryształu lub z obecnością obcych atomów na jego powierzchni.

W pracy Sokołowa i Hachałowej [16] zbadano niejednorodności kryształu w postaci pęknięć, które w modelu Kroniga-Penney znajdują wyraz jako miejsca o większym potencjale niż dla macierzystej sieci krystalicznej. Okazało się, że poziom energetyczny odpowiadający pęknięciu ma wszelkie cechy poziomu powierzchniowego (wykładniczy spadek w obie strony, elektron związany z pęknięciem). Dla dużych pęknięć odpowiednie poziomy są identyczne z powierzchniowymi, dla bardzo wąskich natomiast — leżą bardzo blisko poziomów powierzchniowych. Obecność wielu mikropęknięć prowadzi do rozszczępienia pasm dozwolonych na blisko siebie położone grupy poziomów dozwolonych. Natomiast w obszarach zabronionych pojawiają się dodatkowe poziomy energetyczne o charakterze stanów powierzchniowych, zlokalizowane właśnie w pęknięciach. Gdy potencjał szczeliny V_1 jest większy niż E , pojawiają się w niej dwa poziomy lokalne, jeden w pobliżu górnego, drugi w pobliżu dolnego pasma. Dla przypadku $V_1 < E$ pojawia się dużo położonych blisko siebie poziomów w pasmie zabronionym, zlokalizowanych w szczelinie (pęknięciu). Fakt ten stoi w bliskim związku ze zjawiskiem przebiccia elektrycznego kryształu. Prócz tego wydaje się, że teoretycznego rozwiązania ważnej z praktycznego punktu widzenia (katody tlenkowe) sprawy przewodnictwa szczelinowego (*Porenleitung*) należy szukać w stanach powierzchniowych [8, 9].

Dalszy istotny postęp w teorii stanów powierzchniowych stanowi praca Shockleya [17]. Poza wnioskiem, że stany powierzchniowe występują parami, i rozszerzeniem teorii na trzy wymiary (pojawienie się pasm powierzchniowych oraz możliwość dyskretnego i ciągłego rozkładu poziomów i pasm powierzchniowych) Shockley wykazał, że poziomy (pasma) powierzchniowe są na przykład w diamencie obsadzone do połowy oraz że istnieją we wszystkich metalach i są też obsadzone do połowy (prócz metali jednowartościowych). Zjawisko to należy w przypadku metali wielowartościowych brać pod uwagę, gdyż wpływa ono na rozkład ładunku w pobliżu powierzchni.

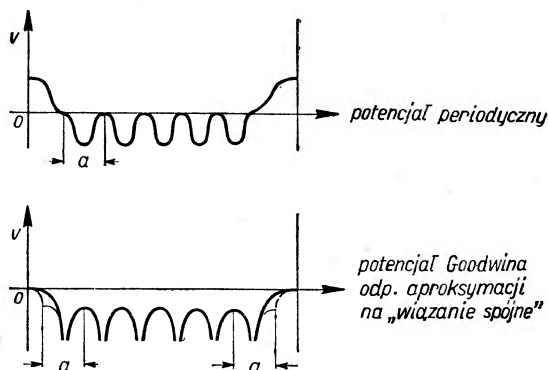
Shockley porównuje model potencjału Goodwina [14], odpowiadającego przybliżeniu na wiązanie spójne (*tight binding*), z potencja-

łem periodycznym (rys. 2a). Poprawienie potencjału Goodwina na brzegach (linie przerywane, rys. 2a) daje w rezultacie widmo energetyczne jednowymiarowej sieci, takie jak przy potencjale periodycznym. Poprawiając następnie energie tych funkcji falowych przez potraktowanie różnicy między potencjałem periodycznym a potencjałem Goodwina jako perturbacji Shockley pokazuje, że dwie spośród funkcji falowych uzyskują energie powyżej energii brzegowych w poszczególnych pasmach. Te dwie funkcje odpowiadają właśnie stanom powierzchniowym. Ich funkcje falowe szybko maleją zarówno w głąb kryształu jak i na zewnątrz.

Warto zauważyć, że na ogół stosunek liczby stanów powierzchniowych do liczby atomów na powierzchni bywa znacznie większy niż stosunek liczby poziomów lokalnych do liczby atomów wewnątrz kryształu. To podkreśla istotną rolę tych stanów w wywołaniu określonych właściwości powierzchniowych kryształu.

Shockley mimochodem zwraca uwagę na rolę stanów powierzchniowych w badaniu właściwości powierzchniowych metalu. Obszerna praca Pollarda [18] stanowi próbę wyjaśnienia adsorpcji aktywowanej [19] w oparciu o stany powierzchniowe. Autor rozbudowuje teorię w przypadku adsorpcji H_2 , uważa jednak, że mechanizm zjawiska nie ulega istotnym zmianom dla innych molekuł. Przy dostatecznym zbliżeniu molekuly H_2 do powierzchni oddziaływanie atomu wodoru i stanu powierzchniowego ciała stałego lokalizuje stan powierzchniowy, czyniąc go stabilnym. W odległości krytycznej od powierzchni atom oddaje (dla zachowania stabilności) swój elektron stanowi powierzchniowemu; układ przechodzi przy tym w stan najniższej energii. Przy dostatecznym zbliżeniu molekuly H_2 do powierzchni może skutkiem oddziaływania atomów ze stanami powierzchniowymi nastąpić rozszczepienie cząsteczki na atomy; molekula zostaje wtedy zaadsorbowana jako dwa oddzielne atomy. Autor pokazuje przy tym, że teoria prowadzi do zgodnego z doświadczeniem ciepła adsorpcji aktywowanej wodoru.

Obraz, jakiego używa Wolkenstejn [19] w swym niedawnym przeglądzie kwantowo-mechanicznych teorii adsorpcji aktywowanej, jakościowo nie odbiega zbyt od naszkicowanego wyżej rozu-



Rys. 2a

mowania Pollarda. Do prac Wolkenstejna dotyczących adsorpcji i katalizy, traktowanych od strony stanów powierzchniowych, powrócimy jeszcze w dalszym ciągu artykułu.

Aby nie zajmować się w dalszym ciągu ogólnymi metodami rachunkowymi, związanymi ze stanami powierzchniowymi, wspomnimy tylko krótko serię prac Hoffmanna z teorii ciała stałego, opublikowanych ostatnio w *Acta Physica Hungarica* (1951—53), szczególnie zaś na ostatnią [20], poświęconą zjawiskom adsorpcji i stanom powierzchniowym. Autor korzysta z metody orbit molekularnych, wywodzącej się z chemii kwantowej; metoda ta zdała egzamin przy matematycznym ujęciu budowy łańcuchowych molekuł związków organicznych. Modelem wyjściowym jest tu liniowy łańcuch jednakowych (lub kilku różnych, pojawiających się periodycznie w określonym porządku) atomów, które autor bada za pomocą aproksymacji „liniowej kombinacji orbit atomowych“. Przybliżenie to odpowiada aproksymacji dla dużej energii w teorii Blocha. Wyniki dla metali i stopów są te same, co rezultaty Wignera-Seitza. Omawiane przybliżenie prowadzi m. in. do znanego już wyniku, że stany powierzchniowe pojawiają się parami, po obu stronach pasma dozwolonego.

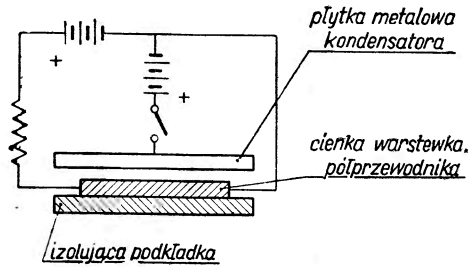
Zjawiska kontaktowe i tranzystorowe a stany powierzchniowe

Postępujące w ostatnich latach zrozumienie wielu zjawisk kontaktowych i tranzystorowych idzie coraz częściej w parze z odkryciem istotnej roli stanów powierzchniowych. Należałoby tego zresztą oczekiwać, szczególnie tam, gdzie zjawiska mają charakter „powierzchniowy“ na przykład we wszelkich zjawiskach kontaktowych.

Na wstępie określimy, jakie stany lokalne będziemy uważać za stany powierzchniowe, jakie zaś za objętościowe; inaczej mówiąc, jaką głębokość kryształu możemy jeszcze uważać za jego powierzchnię. Otóż przyjmuje się zwykle długość drogi swobodnej elektronu w przewodzącym kryształcie za głębokość, w której zachodzące zjawiska traktujemy jako powierzchniowe; wynosi ona kilka średnic atomowych, jest rzędu 10^{-7} cm. Widzimy zatem, że koncepcja stanu powierzchniowego została nieco rozszerzona w porównaniu z omawianymi wcześniej lokalnymi poziomami powierzchniowymi, które zasadniczo wiązaliśmy z zakłóceniem periodycznej sieci krystalicznej na ograniczeniu kryształu. Stany zlokalizowane trójwymiarowo, donory i akceptory mogą istnieć zarówno na powierzchni, jak i w głębi kryształu. Wszelkie naruszenia periodyczności sieci krystalicznej w warstwie powierzchniowej kryształu (a warstwa powierzchniowa może znacznie różnić się swymi właściwościami fizycznymi od reszty kryształu) prowadzą do pojawienia się lokalnych stanów powierzchniowych.

Jak wiadomo, pomysł tranzystora zrodził się w bezpośrednim powiązaniu z teoretycznymi i eksperymentalnymi pracami nad właściwościami stanów powierzchniowych. W związku ze stanami powierzchniowymi pozostaje pewien efekt, nazwany przez Shockleya [21] „twierdzeniem o istnieniu“ tranzystora; doświadczenie to wykazało bowiem, że wzmacniacz półprzewodnikowy jest w ogóle możliwy. Stwierdzono mianowicie [21a], że przewodnictwo półprzewodnika może być modulowane elektrycznie przez ładunki powierzchniowe

drogą zmiany potencjału przykładanego do płytki kondensatora (rys. 3). Okazało się jednak, że stopień modulacji był znacznie mniejszy, niż oczekiwano: zaledwie 10% indukowanych na powierzchni półprzewodnika ładunków było czynnych przy zmianie jego przewodnictwa. Bardeen

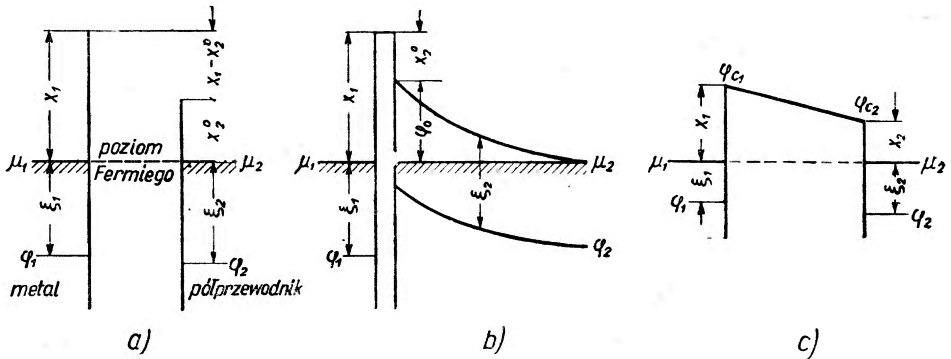


Rys. 3

pokazał, że reszta nośników elektryczności (elektronów lub dziur) została zlokalizowana na powierzchni półprzewodnika przechodząc do stanów powierzchniowych. Swą teorię stanów powierzchniowych, którą krótko dalej omówimy, rozwinął Bardeen w związku ze zjawiskami na kontakcie metalu z półprzewodnikiem [22]. Do innych nieobjaśnionych zjawisk należała zbyt mała różnica potencjałów między obszarami n i p krzemu [23] oraz — sprzeczna na pozór z dotychczasową interpretacją — niezależność prostowniczych właściwości prostowników punktowych od pracy wyjścia elektronów z metalu. Doświadczenia te sugerowały myśl, że w obszarze swobodnej powierzchni półprzewodnika (Ge, Si) znajduje się bariera ładunku przestrzennego, niezależna od kontaktu z metalem. Koncepcję tę, opracowaną teoretycznie przez Bardeena [22], potwierdziły dwa eksperymenty: jeden dotyczył zależności potencjału kontaktowego od koncentracji zakłóceń sieci w pobliżu powierzchni [24], drugi zaś [25] — zmiany potencjału kontaktowego po oświetleniu powierzchni półprzewodnika. Eksperyment ten powtórzono zanurzając kryształ krzemu do cieczy. Znalaziono, że gęstość ładunku powierzchniowego oraz pole w obszarze ładunku przestrzennego może ulegać zmianie wraz z potencjałem przyłożonym do elektrolitu, kontaktującego z powierzchnią krzemu. Badając wpływ przyłożonego do elektrolitu potencjału na charakterystyki prądowo-napięciowe prostownika germanowego Bardeen-Brattain [26] doszli do wniosku, że część prądu jest przenoszona przez dziury, poruszające się w pobliżu powierzchni. Zastąpienie elektrolitu przez kontakt metaliczny stanowiło wynalazek tranzystora, będącego największym dotychczas sukcesem fizyki

ciała stałego i jedną z najbardziej efektywnych i ważnych zdobyczy fizyki lat ostatnich.

Próbie rewizji dotychczasowych teorii prostowania na granicy metal-półprzewodnik podjął *Barddeen* [22] na skutek negatywnego wyniku pomiarów *W. Meyerhofa* [23, 23a], dotyczących potencjałów kontaktowych na granicy metal-półprzewodnik. *Meyerhof* pokazał, że rozkład potencjału i gęstości nośników prądu elektrycznego (elektronów lub dziur) faktycznie nie zależy od rodzaju metalu. Przyjmowany dotychczas pasmo-energetyczny model kontaktu metal-półprzewodnik (rys. 4a, b) oparty



Rys. 4

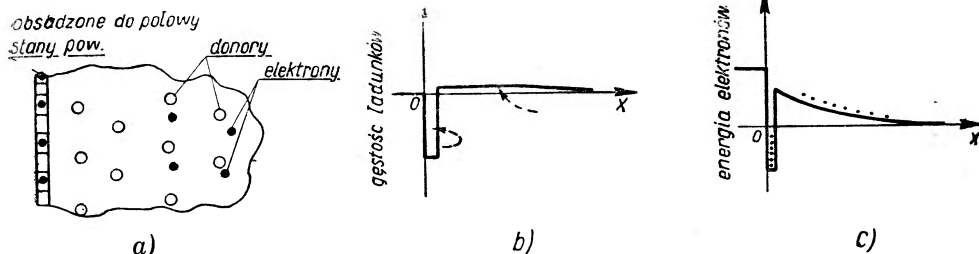
był na dyfuzyjnej teorii *Motta-Schottky* [por. np. 27]; model ten nie uwzględniał stanów powierzchniowych. Teoria *Motta-Schottky* znacznie lepiej objaśnia prostowanie, gdy obszar kontaktu metal-półprzewodnik jest duży (prostowniki kuprytowe i selenowe), niż w przypadku prostowników stykowych z ostrzem (prostowniki germanowe i krzemowe). Do prostowników stykowych stosuje się lepiej teoria diodowa *Bethgo* (1942). Jak widać z rysunku, własności prostownicze układu: metal-półprzewodnik zależą od wysokości bariery potencjału ϕ_0 , a więc i od χ_1 — pracy wyjścia elektronu z metalu. Tymczasem pomiary *Meyerhofa* nie wykazały korelacji między kontaktową różnicą potencjałów a różnicą prac wyjścia z półprzewodnika i z metalu. Sprzeczność tę rozwiązał *Barddeen* dzięki uwzględnieniu stanów elektronowych na powierzchni półprzewodnika i wpływu ich na ϕ_0 .

Przy stosunkowo dużej gęstości stanów powierzchniowych powstaje na swobodnej powierzchni neutralnego półprzewodnika warstwa podwójna, utworzona na powierzchni z elektronów, obsadzających poziomy powierzchniowe, oraz z ładunku objętościowego (o przeciwnym znaku), sięgającego w głąb kryształu na 10^{-6} — 10^{-4} cm (rys. 5a,b,c). Dzięki tej właśnie warstwie podwójnej praca wyjścia nie zależy od domieszek wewnątrz kryształu. Przy zetknięciu z metalem kontaktowa różnica potencjałów zo-

staje w znacznej mierze skompensowana raczej przez ładunek powierzchniowy aniżeli przez ładunek przestrzenny; w ten sposób wysokość bariery w znacznej mierze nie zależy od metalu.

Obecnie zanim przejdziemy do nowego, „powierzchniowego“ ujęcia prostowania na granicy metal-półprzewodnik, musimy opisać krótko warstwę podwójną na kontakcie metal-półprzewodnik (rys. 4c).

Wiadomo, że w stanie równowagi termicznej po zetknięciu dwóch przewodników elektronowych muszą wyrównać się potencjały elektroche-

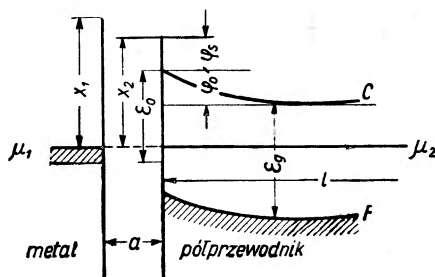


Rys. 5a, b, c

miczne μ_1 i μ_2 niezależnie od mechanizmu, dzięki któremu ta równowaga nastąpiła. Jak wiadomo, $\mu = \frac{\partial}{\partial n} (U - TS)$ gdzie n — liczba elektronów w danym obszarze. φ_e jest energią potencjalną elektronu tuż ponad powierzchnią przewodnika. Praca wyjścia elektronu z powierzchni wynosi: $\chi_s = \varphi_e - \mu$. Praca wyjścia zależy od charakterystyk warstwy podwójnej przy powierzchni. Napięcie warstwy podwójnej na kontakcie $\varphi_1 - \varphi_2$ jest równe różnicy potencjałów chemicznych $\zeta_2 - \zeta_1$, która zależy tylko od wewnętrznej struktury dwóch przewodników. Tak więc warstwa podwójna nie zależy od prac wyjścia obu powierzchni przed ich zetknięciem.

Zwykły obraz prostowania na granicy metal-półprzewodnik przyjmuje, że po zetknięciu metalu i półprzewodnika nie pojawia się ładunek powierzchniowy, lecz formuje się ładunek objętościowy, sięgający na 10^{-6} — 10^{-4} cm w głąb półprzewodnika. Ładunek objętościowy podnosi energię elektronu w pobliżu powierzchni półprzewodnika o $\varphi_0 = \chi_1 - \chi_2^0$ (rys. 4b). W tym ujęciu wysokość bariery potencjału musi być równa różnicy prac wyjścia. Model ten ma następujące braki: a) kontakt może być tak bliski, że określenie udziału powierzchni metalu, półprzewodnika i ładunku przestrzennego w utworzeniu warstwy podwójnej jest niemożliwe; można jedynie z grubsza powiedzieć, że obie prace wyjścia zostały przez kontakt zmodyfikowane. Przy ścisłym kontakcie jednak nie ma sensu rozdzielać prac wyjścia; b) mogą istnieć elektronowe stany powierzchniowe na półprzewodniku, dzięki czemu atomy na powierzchni stają się naładowane. W szczelinie istnieje wtedy znaczne pole. Cały spadek potencjału

między metalem a półprzewodnikiem zachodzi wtedy częściowo w poprzek szczeliny, częściowo zaś w poprzek obszaru ładunku przestrzennego. Gdy gęstość stanów powierzchniowych jest dostatecznie duża, część warstwy podwójnej na swobodnej powierzchni półprzewodnika może być utworzona



Rys. 6

przez ładunek stanów powierzchniowych, skompensowany przez ładunek przestrzenny. Wysokość bariery potencjału prostownika byłaby wtedy wyznaczona częściowo przez normalny ładunek przestrzenny swobodnego półprzewodnika, częściowo zaś przez pracę wyjścia metalu.

Ze względu więc na istotną rolę stanów powierzchniowych w zjawiskach powierzchniowych, musimy zmienić nieco obraz półprzewodnika (rys. 6). W dalszym ciągu będziemy używali następujących oznaczeń:

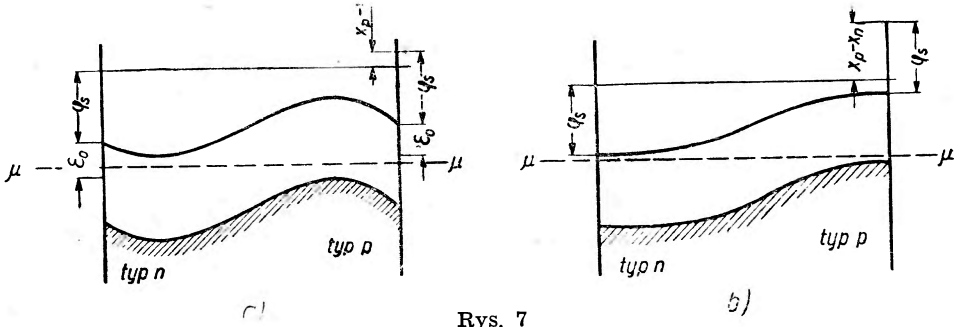
- ε_g — odległość między górnym brzegiem pasma obsadzonego F i dolnym brzegiem pasma przewodzenia C ,
- ε_0 — energia mierzona względem pasma przewodnictwa taka, że skoro do tej energii są obsadzone stany powierzchniowe, to nie dają one ściśle powierzchniowego ładunku („ściśle pow.“ — dla odróżnienia od całkowitego ładunku, włącznie z ładunkiem przestrzennym w warstwie pow., który nazywamy „ładunkiem powierzchniowym“). Energia ε_0 charakteryzuje rozkład i stopień obsadzenia stanów powierzchniowych. Skoro poziom Fermiego przecina powierzchnię ponad poziomem ε_0 , powierzchnia będzie naładowana ujemnie. Ładunek ten pochodzi od elektronów w stanach między ε_0 a poziomem Fermiego (półprzewodnik nadmiarowy, typu n). Inaczej mówiąc: skoro ε_0 pokrywa się z poziomem Fermiego, ładunek ściśle pow. jest równy zero. Gdy ε_0 leży poniżej poziomu Fermiego, ładunek ściśle pow. jest ujemny.
- ζ — odległość (w sensie energet.) poziomu Fermiego półprzewodnika od pasma przewodzenia,
- l — głębokość (liniowa), na jaką sięga ładunek przestrzenny w półprzewodniku,
- φ_0 — wzrost energii potencjalnej na skutek obecności ładunku przestrzennego,
- φ_s — energia potrzebna dla wyprowadzenia elektronu z dolnego brzegu pasma przewodzenia do miejsca tuż poza półprzewodnikiem,
- χ_1, χ_2 — praca wyjścia badanego metalu i półprzewodnika,
- χ_2^0 — wartość χ_2 odpowiadająca zerowej wartości pola.

Wielkość i zasięg ładunku przestrzennego wewnątrz swobodnej powierzchni są określone przez gęstość poziomów powierzchniowych. Przy zerowym polu zewnętrznym dodatni ładunek przestrzenny podnosi potencjał przy powierzchni o wielkość wystarczającą dla skompensowania ujemnego ładunku powierzchniowego. Dla bardzo dużych gęstości stanów powierzchniowych zachodzi $\chi_2 = \varphi_s + \varepsilon_0$. Natomiast dla znikomo małych ładunków stanów powierzchniowych zachodzi:

$$\chi_2 = \varphi_s + \zeta$$

Wtedy praca wyjścia zależy od położenia poziomu Fermiego w głębi półprzewodnika.

Można tak sporządzić pojedyncze próbki Si lub Ge, że z jednej strony stanowiąc będą półprzewodnik typu *n*, z drugiej — typu *p*. Dla półprzewodnika typu *n* mamy ζ — małe, dla typu *p* natomiast $\zeta \rightarrow \varepsilon_g$, jest więc rzędu 1 eV. Przy małej gęstości stanów powierzchniowych pojawi się duża



Rys. 7

różnica prac wyjścia w półprzewodnikach typu *n* i *p*; różnica ta jest prawie równa szerokości obszaru zabronionego ε_g (rys. 7b). Dla dużych gęstości stanów powierzchniowych różnice w pracach wyjścia są małe (rys. 7a). Dla utworzenia dostrzegalnej warstwy ładunku przestrzennego na swobodnej powierzchni półprzewodnika potrzeba około jednego stanu powierzchniowego na tysiąc atomów powierzchniowych (około 10^{12} stanów/cm²).

Przejdziemy z kolei do omówienia wpływu stanów powierzchniowych na zjawiska związane z kontaktem metal-półprzewodnik. Przy zbliżaniu powierzchni metalu do powierzchni półprzewodnika (na rys. 6 odległość ta wynosi *a*) wzrasta pole elektrostatyczne między nimi. W przypadku metalu ładunki powierzchniowe w małym tylko stopniu zmieniają pracę wyjścia, gdy tymczasem ładunek na półprzewodniku może spowodować dostrzegalne zmiany jego pracy wyjścia. Toteż χ_2 może znacznie różnić się od χ_2^0 — odpowiadającego zerowej wartości pola. Jeżeli gęstość poziomów powierzchniowych jest znaczna, to $\varphi_0 \sim \varepsilon_0 - \zeta$ i praktycznie jest niezależne od pracy wyjścia z metalu. Ten paradoksalny na pozór rezultat objaś-

nimy w sposób następujący: w stanie równowagi termicznej liczba elektronów w stanach powierzchniowych pozostaje zawsze taka, aby wytworzyć ustalony potencjał w obszarze powierzchni półprzewodnika. Wymiana elektronów może zachodzić zarówno z wnętrzem półprzewodnika, jak i z metalem. Po naruszeniu równowagi przez przyłożenie napięcia do kontaktującego ostrza wymiana taka zachodzi między metalem a stanami powierzchniowymi, które zachowują względem metalu ten sam potencjał, jaki miały w stanie równowagi. Powierzchnia półprzewodnika zatem uzyskuje względem metalu potencjał niezależny od pracy wyjścia z metalu. Ta różnica potencjałów pozostaje ustalona dzięki temu, że powierzchnia półprzewodnika naśladuje zmiany potencjału przyłożonego do metalu (Shockley). Wynik ten objaśnia rezultaty eksperymentów Meyerhofa [23, 23a], który pokazał, że φ_0 dla kontaktu ostrza metalu i krzemu w małym tylko stopniu zależy od użytego metalu. Tak na przykład, gdy mamy znacznie więcej stanów powierzchniowych niż jeden na sto atomów powierzchniowych, praca wyjścia wywiera mały wpływ na φ_0 .

W przypadku znikomej gęstości ładunku powierzchniowego zachodzi $\varphi_0 \sim \chi_1 - \varphi_s - \zeta$ i wtedy stosujemy zwykły obraz kontaktu metal-półprzewodnik.

Podsumujemy zasadnicze wyniki pracy Bardeena: przy odpowiedniej gęstości poziomów powierzchniowych utworzy się w obszarze swobodnej powierzchni półprzewodnika warstwa podwójna, na którą składa się ładunek zlokalizowany w stanach powierzchniowych oraz ładunek przestrzenny o przeciwnym znaku, sięgający w głąb półprzewodnika (poglądowy obraz sytuacji przedstawiają rys. 5a,b,c). Napięcie warstwy podwójnej nie zależy od prac wyjścia, jest określone natomiast przez różnicę potencjałów chemicznych metalu i półprzewodnika, zależy więc od własności materiałowych tych substancji.

Warstwę podwójną tworzą:

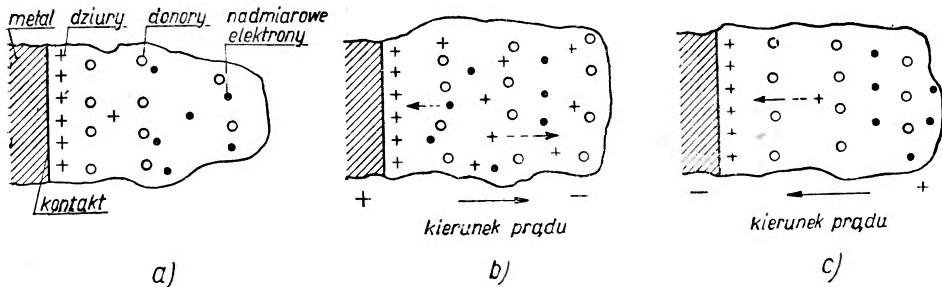
- (a) — atomowych rozmiarów warstewka podwójna przy powierzchni metalu.
- (β) — atomowych rozmiarów warstewka podwójna przy powierzchni półprzewodnika
- (γ) — atomowych rozmiarów warstewka podwójna, utworzona przez ładunki powierzchniowe metalu i półprzewodnika
- (δ) — warstewka podwójna utworzona przez ładunek ściśle powierzchniowy i ładunek przestrzenny, sięgający w głąb na 10^{-6} — 10^{-4} cm.

Napięcie warstwy podwójnej może być określone w różnych przypadkach w sposób następujący:

- a) Przy dużej gęstości stanów powierzchniowych ($>10^{13}$ na cm^2) warstwa podwójna (δ) nie zależy od metalu i jest taka, jak dla swobodnej powierzchni półprzewodnika. Własności prostownicze nie zależą w znacznej mierze od pracy wyjścia z metalu. Różnica potencjałów kontaktowych jest skompensowana przez (γ).

- b) Przy małej gęstości stanów powierzchniowych ($<10^{13}$ na cm^2) warstwa podwójna (γ) jest mała i (δ) jest określona w przybliżeniu przez różnicę prac wyjścia.
- c) Gdy kontakt między metalem a półprzewodnikiem jest bardzo ścisły, niesposób odróżnić warstwy (α), (β) i (γ). Stany powierzchniowe tak silnie stabilizują potencjał powierzchniowy, że pole wytworzone przez kontaktową różnicę potencjałów powoduje bardzo małe zmiany potencjału wewnątrz półprzewodnika nawet wtedy, gdy odległość metalu od półprzewodnika jest równa jednej lub dwóm średnicom atomowym. Tym bardziej że półprzewodnik (np. german) jest prawdopodobnie pokryty jedno- lub dwuatomową warstewką tlenku lub zaadsorbowanych atomów.
- Jeżeli poszerzenie stanów pow. przez metal jest małe w porównaniu z rozmiarami obszaru zabronionego, spełniony jest przypadek a).
- d) Jeżeli poszerzenie stanów pow. przez metal jest duże, nie można wyciągać żadnych wniosków o ładunku przestrzennym z pomiarów kontaktowej różnicy potencjałów.

Objasnimy jeszcze krótko działanie półprzewodnikowego prostownika stykowego, uwzględniając rolę stanów powierzchniowych. Jak widać ze schematycznego rysunku (5a,b), duża gęstość elektronów obsadzających stany powierzchniowe prowadzi do wytworzenia się pola elektrostatycznego, odpychającego od powierzchni nie tylko elektrony nadmiarowe, ale również walencyjne. Pole to zwiększa zarazem koncentrację dziur w ob-



Rys. 8

szarze kontaktu metalu z półprzewodnikiem, tak że schematyczny obraz kontaktu nadmiarowego półprzewodnika z metalem w stanie równowagi przyjmie postać jak na rys. 8a. Sytuacja jest analogiczna jak w kontakcie $p-n$; rolę warstwy p spełnia tu obszar powierzchniowy półprzewodnika, warstwy n — jego wnętrze. Prostowanie objaśnimy znaną, dwuprądową teorią kontaktu [28]. Spolaryzowanie kontaktu metal-półprzewodnik w kierunku do półprzewodnika sprawi, że prąd będzie przenoszony w przeważającej mierze przez dziury (rys. 8b). Przyłożenie napięcia w kierunku

przeciwnym wzmocni tylko proces elektrostatycznego odpychania elektronów od powierzchni (rys. 8c). Prąd przenoszą te elektrony, które pobudzone termicznie przeszły z metalu do pasma przewodzenia, a następnie — w głąb półprzewodnika. Inną porcję prądu przenoszą dziury pobudzone termicznie wewnątrz półprzewodnika lub w pobliżu powierzchni. Płynące do metalu dziury ułatwiają elektronom, przyciągając je, pokonanie bariery potencjału, którą stanowi praca wyjścia.

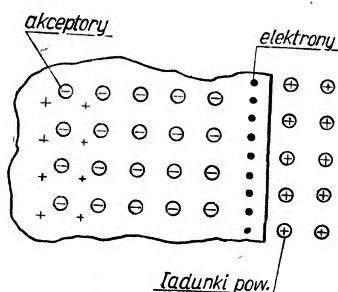
Prace, w których autorzy zajmują się stanami powierzchniowymi przede wszystkim ze względu na zjawiska kontaktowe i przewodnictwo półprzewodników, są typowe dla szkoły amerykańskiej. Stanami powierzchniowymi zainteresowano się w Ameryce przede wszystkim ze względu na ich rolę w mechanizmie procesów tranzystorowych. W dal-

szym ciągu zobaczymy, że nieco odmienny i bardziej wszechstronny kierunek reprezentuje w tej dziedzinie szkoła radziecka.

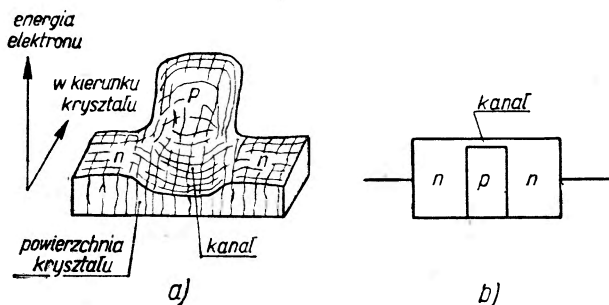
Interesującym potwierdzeniem badań Bardeena i Shockleya nad stanami powierzchniowymi jest praca Browna [29]. Autor ten wykazał eksperymentalnie, że na próbce germanu typu *p* istnieje warstewka powierzchniowa o typie przewodnictwa *n*, znajdująca się bezpośrednio pod powierzchnią próbki. Taką warstewkę wykryto na obszarze typu *p* tranzystora warstwowego *n-p-n*.

W układzie *n-p-n* warstwa elektronów pojawia się jako dodatkowo przewodząca ścieżka — „kanał” — w poprzek materiału typu *p*, łącząc w ten sposób dwie warstwy *n* tranzystora. Zmniejsza to oczywista jakość tranzystora. Wykonane przez

Browna doświadczenia mogą być zinterpretowane jedynie w oparciu o prosty model przewodnictwa elektronowego wzdłuż powierzchni warstwy typu *p*. Dodatni ładunek na powierzchni obojętnej elektrycznie próbki typu *p* wymaga braku ładunków dodatnich wewnątrz kryształu, tuż pod powierzchnią (rys. 9). Ten ujemny ładunek przestrzenny wewnątrz półprzewodnika tworzą ujemne ładunki akceptorów i nadmiarowych elektronów. W ten sposób w poje-



Rys. 9



Rys. 10

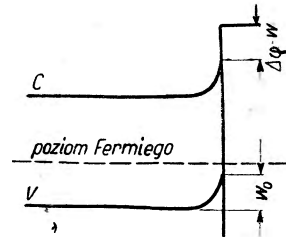
W układzie *n-p-n* warstwa elektronów pojawia się jako dodatkowo przewodząca ścieżka — „kanał” — w poprzek materiału typu *p*, łącząc w ten sposób dwie warstwy *n* tranzystora. Zmniejsza to oczywista jakość tranzystora. Wykonane przez Browna doświadczenia mogą być zinterpretowane jedynie w oparciu o prosty model przewodnictwa elektronowego wzdłuż powierzchni warstwy typu *p*. Dodatni ładunek na powierzchni obojętnej elektrycznie próbki typu *p* wymaga braku ładunków dodatnich wewnątrz kryształu, tuż pod powierzchnią (rys. 9). Ten ujemny ładunek przestrzenny wewnątrz półprzewodnika tworzą ujemne ładunki akceptorów i nadmiarowych elektronów. W ten sposób w poje-

dynczym monokryształe o zróżnicowanej budowie $n-p-n$ istnieje na powierzchni ciągiły obszar typu n dzięki „kanałowi“ w poprzek warstwy p (rys. 10a,b). Praca *Brown*a stanowi jeszcze jedno bezpośrednie potwierdzenie istnienia stanów powierzchniowych oraz doskonałą ilustrację ich roli, tym razem szkodliwej, w pracy tranzystora.

Zjawiska adsorpcyjne, fotoelektryczne, kinetyka reakcji chemicznych, kataliza itp. a stany powierzchniowe oraz metody ich pomiaru

Szkoła radziecka, prowadząca od dawna prace nad stanami powierzchniowymi, grupuje się obecnie wokół *Łaszkariewa* w Kijowie i *Wolkensztejna* w Moskwie. Obok omawianej wcześniej tematyki, poświęconej przede wszystkim zjawiskom kontaktowym i prostowniczym, współczesna szkoła radziecka bada w związku ze stanami powierzchniowymi takie zagadnienia, jak efekt *Schottky* z półprzewodników [31], wpływ pola zewnętrznego na wielkość siły fotoelektromotorycznej w izolowanym półprzewodniku [32], rolę elektronowych stanów powierzchniowych w zjawiskach adsorpcji i katalizy [33—36, 41—48], pracę fotoelementów z warstwą zaporową oraz szereg innych. Wśród nich istotne miejsce zajmuje problematyka, mająca na celu wypracowanie metod eksperymentalnego i teoretycznego badania stanów powierzchniowych [35—37, 40—48].

Morgulis [31] pokazał jeszcze w 1946 r., jak wpływa obecność stanów powierzchniowych w półprzewodniku dziurowym na wzrost pracy wyjścia elektronu (rys. 11). W braku ładunku powierzchniowego pasma energetyczne są poziome, zaś praca wyjścia wynosi ϕ . Obecność ujemnego ładunku powierzchniowego odkształca pasma do góry, zwiększając pracę wyjścia o $\Delta\phi = W_0$. Zbliżenie pasma podstawowego do poziomu Fermiego oznacza pojawienie się dodatkowych dziur, kompensujących ładunek powierzchniowy w celu zachowania elektrycznej obojętności kryształu. Zmiana liczby stanów powierzchniowych o $\Delta n = 5 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-2}$ powoduje zmianę pracy wyjścia próbki o $\Delta\phi = 10^{-2} \text{ eV}$. Warto zauważyć, że warstwa podwójna, utworzona przez zlokalizowane dipole, na przykład wody, potrzebowałyby koncentracji dipoli równej 10^{12} cm^{-2} , aby zmienić pracę wyjścia próbki o 10^{-2} eV . Widzimy więc, że taki sam efekt pochodzący od stanów powierzchniowych wymaga wielokrotnie mniejszej koncentracji. Dlatego *Morgulis* traktuje ładunek powierzchniowy i ekranujący jego pole ładunek przestrzenny o przeciwnym znaku (a więc warstwę podwójną) jako zbiór dipoli o dużym ramieniu, równym głębokości ekranowania dzielonej



Rys. 11

przez ϵ — stałą dielektryczną. Wraz ze wzrostem ładunku powierzchniowego maleje ramię dipola. Tak na przykład dla $\Delta\varphi=0,15$ eV stosunek długości ramienia dipola do długości l_0 (dla $\Delta\varphi=0$) wynosi $l/l_0=0,3$. Otóż jeden z ładunków makrodipola, związany z powierzchnią, może być albo zlokalizowany na powierzchniowych poziomach lokalnych, albo też bierze udział w przewodnictwie powierzchniowym [35]. Drugi ładunek makrodipola (rys. 5a) bierze udział w objętościowym przewodnictwie półprzewodnika; może on jednak być także zlokalizowany w pułapkach wewnątrz półprzewodnika.

Zmiana potencjału kontaktowego towarzysząca zmianie ładunku powierzchniowego półprzewodnika może stanowić jedną z metod badania gęstości stanów powierzchniowych.

Inna metoda pomiaru stanów powierzchniowych związana jest z przewodnictwem powierzchniowym [36]. Wspomnieliśmy już wcześniej, że ładunek przestrzenny, utworzony przez dziury dla skompensowania ujemnego pola ładunków powierzchniowych, podnosi przewodnictwo warstwy powierzchniowej półprzewodnika, której grubość jest określona głębokością ekranowania. Jednak eksperymentalne oddzielenie przewodnictwa warstwy o grubości równej średnicy atomu od przewodnictwa warstwy na przykład $1\ \mu$ jest trudne. Faktycznie bowiem, mierząc przewodnictwo „powierzchniowe“, dokonujemy pomiaru przewodnictwa warstwy quasipowierzchniowej. Otóż biorąc warstwę o grubości równej głębokości ekranowania eliminujemy przewodnictwo „objętościowe“, mierząc w istocie tylko przewodnictwo quasipowierzchniowe.

Niech

N — oznacza całkowitą liczbę ujemnych ładunków powierzchniowych po obu stronach półprzewodnika,

P — stosunek całkowitej liczby dziur do liczby dziur swobodnych (w wyższych temp. $P\approx 1$),

k — przewodnictwo próbki przy ładunku pow. N ,

Δk — zmiana przewodnictwa na skutek zmiany N o ΔN ,

n_e — pełna liczba nośników prądu, przechodzących przez $1\ \text{cm}^2$ powierzchni próbki (n_e można wyznaczyć z pomiaru stałej Halla).

Przy tych oznaczeniach spełniony jest według [36] następujący związek:

$$\Delta k/k = \Delta N/(n_e \cdot P).$$

Z zależności tej możemy eksperymentalnie wyznaczyć ΔN .

Trzecia metoda pomiaru stanów powierzchniowych stoi w bezpośrednim związku z ekranowaniem pola zewnętrznego przez ładunki powierzchniowe. Badając kontakt półprzewodnika dziurowego z metalem zauważono, że wielkość oporu kontaktowego jest (przy dużej różnicy potencjałów) o wiele mniejsza, niż przewidywała teoria D a w y d o w a. Zjawisko

to objaśniają autorzy ekranowaniem przez ładunki związane ze stanami powierzchniowymi. Stopień obsadzenia poziomów jest związany z ich energetyczną wysokością względem poziomu potencjału chemicznego. Wraz ze zmniejszeniem się potencjału w szczelinie, wysokość ta się zmienia. Ale zmienia się przy tym także stopień obsadzenia poziomów pow. i ekranowanie pola kontaktowego rośnie. Istnienie podobnego mechanizmu założyli także Shockley i Pearson [21a]. Wynik ten potwierdza jeszcze raz skuteczność rozumowania Bardena [22].

Prosty układ eksperymentalny do pomiaru ekranowania pola zewnętrznego przez ładunki powierzchniowe przedstawia rys. 12 a, b. Gdy

D — grubość dielektryka,

V — napięcie między metalem a półprzewodnikiem,

ϵ — stała dielektryczna półprzewodnika,

n_e^0 — liczba dziurowych nośników prądu,

to — jak pokazali Łaszkariew i Laszenko [36] — zachodzi:

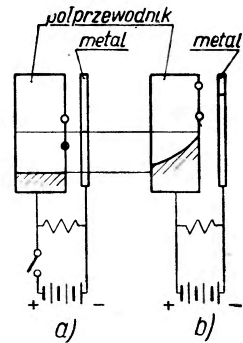
$$\frac{\Delta k}{k} = \frac{\epsilon V}{4\pi e D} - \Delta N$$

$$P \cdot n_e^0$$

Autorzy [36] otrzymali dla warstewki Cu_2O o grubości $0,1 \mu$ i koncentracji dziur 10^{15} cm^{-3} oraz oporze właściwym próbki $10^2 \text{ om}\cdot\text{cm}$ przy polach rzędu 10^4 V/cm wartość $\Delta N = 10^{11} \text{ cm}^{-2}$. Przy grubości szczeliny między metalem a półprzewodnikiem 10^{-7} cm i jej $\epsilon = 1$ ekranowanie jednego wolta zachodzi przez zmianę ładunku powierzchniowego o $\Delta N = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$.

Wszelkie zjawiska, na które wpływa w sposób dostrzegalny zewnętrzne pole elektryczne, muszą być czułe na pole wytwarzane przez ładunki powierzchniowe. Podobnie jest z siłą fotoelektromotoryczną, która wykazuje zmiany odpowiednio do zmian pola zewnętrznego. Na granicy badanego przez autorów [36] Cu_2O z powietrzem powinna istnieć warstwa antyzaporna, co związane jest z ujemnym ładunkiem na powierzchni półprzewodnika [38]. To powoduje, że powstająca przy oświetleniu siła fotoelektromotoryczna w obecności ładunków powierzchniowych jest mniejsza niż wtedy, gdy ich nie ma. Pole związane ze stanami powierzchniowymi może być przy dostatecznie wysokim napięciu dodatnim, przyłożonym do kondensatora, całkowicie skompensowane. Otóż badanie zależności stosunku

$\frac{E}{E_m}$ — (aktualnej siły fotoel. E do maksymalnej E_m) od przyłożonego napięcia V może dostarczyć informacji zarówno o gęstości ładunków powierzchniowych, jak i pewnych danych o rozmieszczeniu poziomów po-



Rys. 12 a, b,

wierzchniowych. W miejscu, gdzie $2E = E_m$ dla napięcia $V_{1/2}$, pole w półprzewodniku jest równe zeru. Autorzy [36] pokazują, że wtedy $N = \frac{\epsilon_1 \cdot V_{1/2}}{4\pi eD}$; tutaj ϵ_1 — stała dielektryczna izolatora użytego w metodzie kondensatorowej.

Cztery omawiane zjawiska: zmiana potencjału kontaktowego, przewodnictwa powierzchniowego, zewnętrznego pola ekranującego oraz efektu fotowoltaicznego, które towarzyszą zmianom obsadzenia stanów powierzchniowych, mogą stanowić — odpowiednio do badanego przypadku — niezależną zasadę metody pomiaru stanów powierzchniowych.

Ponieważ zmiany pracy wyjścia oraz przewodnictwa próbki są związane ze zmianami ładunku powierzchniowego, musi istnieć określona korelacja między tymi zmianami. Łaszkariw [35] ustawia tabelkę, określającą znak zmiany pracy wyjścia $\Delta\phi$ oraz przewodnictwa Δk w zależności od znaku zmiany ładunku powierzchniowego $\Delta\sigma$ dla półprzewodnika dziurowego i elektronowego. Łaszkariw i Laszenko [36] przeprowadzili szereg pomiarów, które empirycznie potwierdziły paralelizm wspomnianych zjawisk zgodnie z teoretycznymi przewidywaniami. W cytowanej pracy dokonano pomiarów na powierzchni Cu_2O odsorbując parę wodną i alkohol. Istnienie korelacji między $\Delta\phi$, Δk , oraz $\Delta\sigma$ (wg rys. 13) wskazywałoby, że zmiana ładunku powierzchniowego przy adsorpcji molekuł polarnych na półprzewodniku wpływa co najmniej na zasadniczą część zmiany pracy wyjścia i przewodnictwa półprzewodnika. Z grubsza według [35] przy zjawiskach adsorpcji mamy do czynienia ze zmianami ładunku powierzchniowego o 10^{10} — 10^{12} cm^{-2} .

Laszenko i Stiepkow [34] dokonali podobnych badań przy użyciu szerszego asortymentu półprzewodników: Cu_2O , CuO , ZnO , CdO , MnO_2 ; jako substancji adsorbowanych użyto: CO_2 , CO , O_2 , C_6H_6 , CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, H_2O i innych, a więc reprezentowane były zarówno molekuły polarne, jak i niepolarne. Stwierdzono znaczne zmiany pracy wyjścia w obecności molekuł polarnych; wpływ molekuł niepolarnych był znikomy. Duża zależność pracy wyjścia od ciśnienia adsorbowanej substancji jest dodatkowym „odczynnikiem“ na powierzchniowy charakter zjawiska. Raz jeszcze potwierdzono korelacje przewidziane przez Łaszkariw (rys. 13). Objasnienie tego faktu widzą autorzy — po krytycznej analizie kilku innych możliwości — tylko w zmianie stopnia obsadzenia stanów powierzchniowych na skutek częściowego ich zajęcia przez zaadsorbowane molekuły.

Wpływem adsorpcji gazu (tlenu) na przewodnictwo powierzchniowe germanu zajmuje się Clarke w niedawno opublikowanej pracy [30]. Aby uwypuklić rolę efektów powierzchniowych, autor badał bardzo cienkie (setne części mm) i wysokoprzewodzące monokryształy germanu. Po

starannym przygotowaniu powierzchni obniżono ciśnienie gazu w naczyniu z badaną próbką do $5 \cdot 10^{-8}$ mm Hg i wygrzewano kryształ. Po zmianie ciśnienia do 10^{-3} mm Hg stwierdzono mały wpływ argonu na przewodnictwo powierzchniowe germanu; natomiast suchy tlen powodował dziesięciokrotny wzrost przewodnictwa powierzchniowego. Pomiary wykazały obecność 10^{13} nośników prądu na cm^2 powierzchni. Efekt adsorpcji i jej wpływu na przewodnictwo powierzchniowe okazał się do pewnego stopnia odwracalny (nieodwracalność po wielokrotnym wygrzewaniu mogła być spowodowana obecnością cieniutkiej warstewki tlenku na powierzchni germanu). Wyniki pomiarów dają się zinterpretować wprowadzaniem akceptorowych poziomów energetycznych na powierzchnię germanu przez zaadsorbowane atomy tlenu, co wyraża się w dziurowym przewodnictwie powierzchniowym próbki po adsorpcji. Eksperymenty te potwierdzają wcześniejszą sugestię M o t t a, że tlen wprowadza akceptorowe poziomy energetyczne na powierzchnię germanu.

Stopień obsadzenia stanów powierzchniowych wywiera wpływ zarówno na przewodnictwo „ciemne“, jak i na fotoprzewodnictwo [39], przy czym zachodzi korelacja w omawiany poprzednio sposób (rys. 13). Czynniki zmieniającymi na drodze adsorpcji elektronowej stan powierzchni były: $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Obserwowany efekt jest odwracalny: usunięcie adsorbowanych molekuł przywraca pierwotny charakter fotoprzewodnictwa. Zjawisko zależy od prężności pary substancji adsorbowanej i da się objaśnić tylko rolą stanów powierzchniowych.

Interesujące badania wpływu adsorpcji elektroujemnych gazów na siłę fotoelektromotoryczną ZnO, nieuczulonego i uczulonego chlorofilem, przeprowadziła niedawno E. P u c i e j k o [40]. Jak wiadomo, istnieje stwierdzony uprzednio wpływ adsorpcji gazów elektroujemnych na fluorescencję ZnO zarówno w próżni, jak i w roztworach. Autorka pokazała, że obecność zaadsorbowanych gazów elektroujemnych, na przykład tlenu, podnosi siłę fotoelektromotoryczną ZnO, ich brak natomiast — obniża. Efekt jest przy tym do pewnych granic odwracalny. Adsorpcja H_2 , CO_2 , par H_2O nie powoduje zmiany siły fotoelektromotorycznej, podwyższa ją natomiast adsorpcja par chinonu (cząsteczka chinonu — silnego utleniacza — ma duże powinowactwo elektronowe).

Wpływ atomów (cząsteczek) o dużym powinowactwie elektronowym na efekt fotowoltaiczny w ZnO można objaśnić tym, że zaadsorbowane, tworzą one powierzchniowe poziomy energetyczne, spełniające rolę pułapek elektronowych. W ten sposób czas życia fotoelektronów w pasmie przewodzenia wydłuża się do około $5 \cdot 10^{-3}$ sek. Ta zmiana elektronowego składu powierzchniowego ZnO wpływa na przebieg zjawiska w półprzewodniku nieuczulonym i uczulonym. Mechanizm uczulenia ZnO chlorofilem można by zinterpretować w sposób następujący: energię kwantu

promieniowania pochłania cząsteczka barwnika zaadsorbowanego na powierzchni, przekazuje ją pułapkom elektronowym i elektron przechodzi z nich do pasma przewodzenia.

Obecność stanów powierzchniowych spełnia ważną rolę w termoemisji elektronowej z katod półprzewodnikowych. Fakt ten związany jest z głębokością przenikania zewnętrznego pola elektrycznego w głąb półprzewodnika.

Niech n_0 oznacza koncentrację elektronów w metalu lub półprzewodniku w braku pola zewnętrznego. Otóż przyjmując dla metali $n_0 \sim 10^{22} \text{ cm}^{-3}$, otrzymujemy na głębokość przenikania pola x_k — wartość: $x_k \sim 10^{-8} \text{ cm}$. Tymczasem dla półprzewodników przy $n_0 \sim 10^{14} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ mamy $x_k \sim 10^{-4} - 10^{-6} \text{ cm}$. Widzimy więc, że w przypadku metalu możemy zaniedbać atomową strukturę ciała, badając wpływ pola zewn. na termoemisję elektronową; nie możemy natomiast uczynić tego w przypadku półprzewodników, gdzie głębokość przenikania zewnętrznego pola elektrycznego stanowi grubość 100—10 000 warstw atomowych.

Okazuje się jednak, że założenie istnienia stanów powierzchniowych w półprzewodnikach, pozwala w znacznej mierze zachować istotne rysy teorii Schottky, dotyczącej wpływu zewnętrznego pola elektrycznego na emisję termiczną elektronów z metali. Omawiając zjawisko prostowania na granicy: ostrze metalu — krzem, wspomnieliśmy, że dzięki możliwości wymiany elektronów między metalem a stanami powierzchniowymi — powierzchnia półprzewodnika naśladuje zmiany potencjału przyłożonego do metalu. W ten sposób zewn. pole elektryczne wpływa raczej na ładunek powierzchniowy półprzewodnika niż na ładunek przestrzenny, sięgający w głąb półprzewodnika na $10^{-4} - 10^{-6} \text{ cm}$.

Podobnie badając wpływ pola elektrycznego na termoemisję elektronów musimy pamiętać, że w obecności stanów powierzchniowych zmiany przebiegu potencjału wewnątrz półprzewodnika w pobliżu powierzchni — będą znacznie mniejsze, niż wtedy kiedy nie byłoby stanów powierzchniowych. Obecność elektronów w stanach powierzchniowych kompensuje zewnętrzne pole elektryczne wewnątrz półprzewodnika. W ten sposób gęstość powierzchniowa naboju na metalu i na półprzewodniku nie będą zbyt różnić. Fakt ten pozwala opisać wpływ pola wewnętrzznego na pracę wyjścia i na prąd termoemisji elektronów z półprzewodnika — przy użyciu podobnych metod jak i dla metali. Bliższe szczegóły na ten temat można znaleźć w monografii L. Dobrecowa [49], poświęconej zagadnieniom emisji.

Zjawiska adsorpcyjne w powiązaniu ze stanami powierzchniowymi badane są w różny sposób nie tylko — jak to widzieliśmy — eksperymentalnie; są w toku obszerne prace teoretyczne nad ujęciem tych skomplikowanych zjawisk w języku formalizmu kwantowo-mechanicznego. Prace te

proceedzi od szeregu lat *Wolkenstejn* (od 1947 r.) wraz ze swymi uczniami, na przykład *Boncz-Brujewiczem*.

Dwie prace *Wolkenstejna* [41], opublikowane w r. 1953, stanowią próbę teorii adsorpcji aktywowanej. Centrami adsorpcji na kryształach jonowych są swobodne elektrony na powierzchni kryształu (elektrony z powierzchniowego pasma przewodnictwa). Elektrony te wiążą się z adsorbowanym atomem i trzymają go na powierzchni kryształu. Adsorpcja chemiczna bez udziału tych elektronów byłaby na przykład niemożliwa. Specyficzne własności tych elektronów prowadzą do praw, które nie mieszczą się w klasycznym obrazie *Langmuira*: a) liczba centrów adsorpcji rośnie wraz z temperaturą; przy zadanej temperaturze całkowita liczba tych centrów rośnie w miarę obsadzania powierzchni, b) ciepło adsorpcji jest funkcją obsadzenia powierzchni, c) oświetlenie kryształu odpowiednią długością fali podnosi zdolność adsorpcyjną powierzchni i przyspiesza adsorpcję, d) domieszki w powierzchniowej warstwie kryształu wpływają na koncentrację centrów adsorpcji i zmieniają szybkość adsorpcji. Domieszki typu donorowego i akceptorowego działają w kierunkach przeciwnych.

Inne prace *Wolkenstejna* [42] i *Boncz-Brujewicza* [43] poświęcone są poziomom elektronowym atomów adsorbowanych na powierzchni kryształu. Autorzy traktują adsorbowany atom i sieć krystaliczną adsorbenta jako łączny układ kwantowo-mechaniczny. Chodzi o przypadek adsorpcji chemicznej i związku adsorbowanej molekuly z siatką adsorbenta. Celem autorów jest zbadanie roli efektów wymiennych w zjawiskach adsorpcji. W swoich rozważaniach autorzy posługują się metodą *Blocha*, wychodząc z modelu kryształu jonowego typu MR (M^+ i R^-), na którym adsorbowany jest jednowartościowy atom A . Metoda *Blocha* — jak wiadomo — sprowadza problem wieloelektronowy do zagadnienia jednoelektronowego (elektron w polu dodatnich jonów M^+ , ujemnych — R^- oraz jonu dodatniego A^+). Wybierając odpowiednio komórkę elementarną kryształu zagadnienie trójwymiarowe można sprowadzić do zadania jednowymiarowego. Autorzy przyjmują, że fakt ograniczenia sieci krystalicznej wpływa tylko na pierwszą (powierzchniową) warstwę atomów, czyli poczynając od drugiej warstwy traktuje się potencjał jako ściśle periodyczny. Wpływ obcego atomu A na powierzchni jest rejestrowany tylko przez najbliższy atom sieci. Inne atomy sieci — zarówno na powierzchni, jak i wewnątrz kryształu — zachowują się tak, jakby atomu A w ogóle nie było. Okazuje się, że widmo energetyczne takiego układu stanowią: pasmo powierzchniowe i dwa dyskretne poziomy, pochodzące z poziomu powierzchniowego typu *Tamm* a i poziomu własnego zaadsorbowanego atomu. W pasmie elektron może wędrować po całym kryształach,

na obu poziomach zaś jest lokalizowany w pobliżu adsorbowanego atomu. W obu wypadkach jednak elektron „należy“ do całego kryształu i atomu A.

Jak pokazał B o n c z - B r u j e w i c z [43] czyniąc pewne specjalne założenia dotyczące miejsca adsorpcji na powierzchni kryształu, atom, który odda choćby „częściowo“ swój elektron pasmu powierzchniowemu, stanowiącemu analogon pasma G o o d w i n a [14], ulega natychmiastowej desorpcji. Trwała adsorpcja zachodzi tylko w przypadkach, gdy poziom lokalny leży niżej niż pasmo powierzchniowe.

Przy takich założeniach W o l k e n s z t e j n dochodzi po dłuższych rachunkach do następującego wyniku: jeżeli poziom własny atomu A leży ponad poziomem powierzchniowym sieci, to mamy do czynienia z adsorbcją fizyczną; jeżeli natomiast poziom własny adsorbowanego atomu leży poniżej stanu powierzchniowego, zachodzi adsorpcja chemiczna. Widzimy więc, że w tym obrazie adsorpcja fizyczna i chemiczna odpowiada dwóm różnym stanom elektronowym układu.

W przypadku adsorpcji nie elektrododatniego atomu A, lecz elektroujemnego atomu B obraz zmieni się o tyle, że więź wymienna z siecią będzie zachodziła nie drogą wciągania elektronu z atomu A na metaliczny jon sieci M^+ , lecz przez wciąganie elektronu z sieci (z jonu metaloidu R^-) na atom B. To „wciąganie“ elektronu z atomu A do sieci prowadzi do częściowej jonizacji adsorbowanego atomu, a w konsekwencji — do pojawienia się u niego momentu dipolowego pochodzenia czysto kwantowego. W całym omawianym modelu zaniedbuje się współdziałanie zaadsorbowanych atomów między sobą.

Warto dodać, że istnienie poziomów lokalnych zaadsorbowanych atomów wykazali niedawno eksperymentalnie P u c j e j k o i T i e r i e n i n [44].

Omawiany uprzednio przypadek stanowi przykład więzi jednoelektro nowej. Może jednak istnieć i więź dwuelektronowa (jak w cząsteczce wodoru H_2). Wyliczony przez W o l k e n s z t e j n a problem dwuelektronowej więzi adsorbowanego atomu prowadzi do następujących wniosków:

a) w miarę przybliżania się atomu A do powierzchni kryształu typu (MR) tworzy się w odpowiednich warunkach lokalny poziom energetyczny — pułapka dla swobodnego elektronu sieci,

b) w miarę oddalania się atomu A od powierzchni kryształu, poziom ten jest podciągany do pasma przewodzenia i w granicy zlewa się z pasmem przewodzenia,

c) skoro elektron sieci dostanie się z pasma przewodzenia na poziom lokalny, przechodzi ze stanu swobodnego w związany; inaczej mówiąc — lokalizuje się dokoła atomu A. Ta lokalizacja prowadzi do adsorpcji atomu A, czyli do wytworzenia wymiennej (homeopolarnej) więzi między atomem A i kryształem. Bierze w niej udział elektron walencyjny atomu A i elektron sieci krystalicznej. W tym przypadku więc adsorpcja za-

chodzi na swobodnym elektronie sieci („centrum adsorpcyjne“ przy adsorpcji chemicznej), który ulega zlokalizowaniu.

Szczegółowy rachunek niższych elektronowych poziomów energetycznych atomów z jednym lub dwoma elektronami walencyjnymi, adsorbowanych na powierzchni kryształu (o dowolnym układzie krystalograficznym), przeprowadził metodą masy efektywnej i pola fononowego (dla uwzględnienia drgań termicznych) *Boncz-Brujewicz* [46]. Ten sam autor pokazał [47], że dowolne dodatnio naładowane defekty powierzchniowe (byleby trwałe na powierzchni) w zasadzie przedstawiają aktywne centra chemisorpcji atomów wodoropodobnych. W określonych warunkach liczba aktywnych centrów zależy od temperatury. Właściwości zaadsorbowanych chemicznie atomów i molekuł nie są identyczne z ich właściwościami w fazie gazowej. Jednym z wniosków rachunków *Boncz-Brujewicza* [47] jest znany rezultat pracy *Pollarda* [18], że cząsteczka H_2 ulegając adsorpcji dysocjuje na dwa atomy, z których każdy przyłącza się do jednego defektu.

Teoria stanów powierzchniowych rzuca sporo światła na tak ważne w skali przemysłowej zjawisko, jak kataliza. Praca teoretyczna *Wolkenstejna* [48], dotycząca aktywowania i zatruwania katalizatorów jonowych, wychodzi ze znanych faktów empirycznych, że wprowadzenie określonych domieszek powoduje gwałtowny wzrost aktywności katalizatora i w miarę podnoszenia koncentracji aktywatora aktywność osiąga maksimum, a następnie szybko opada. Z reguły maksimum aktywności przypada przy koncentracjach 10^{-2} — 10^{-4} , czyli jeden atom domieszki na 100—10 000 atomów warstwy powierzchniowej sieci. Ze wzrostem temperatury krzywa aktywności katalizatora przesuwana się (równolegle) w kierunku większych aktywności. Na ogół energia aktywacji zmienia się z przejściem przez pewną krytyczną temperaturę. Okazuje się, że doprowadzenie takiej samej ilości określonej domieszki raz w jednej, drugi — w innej temperaturze może działać raz w kierunku uaktywnienia katalizatora, drugi zaś — w kierunku jego zatrucia. Te wszystkie fakty wyjaśnia *Wolkenstejn* [48] łącznie, traktując warstwę powierzchniową jonowego katalizatora jako dwuwymiarowy półprzewodnik, w którym zaadsorbowane atomy i molekuły grają rolę domieszek (defektów), naruszających ściśle periodyczną strukturę sieci. W obrazie tym nie lokalizuje się ściśle cząstek adsorbowanych; mogą one „pełzać“ po powierzchni siatki. Mechanizm zjawiska jest — jak wszelkiego procesu chemicznego — elektronowy.

Model energetyczny wspomnianej dwuwymiarowej warstwy powierzchniowej stanowi zbiór dwóch pasm (przewodnictwa i normalnego) oraz rozmieszczonych między nimi poziomów lokalnych: akceptorowych i donorowych. Pasma pochodzą z rozmycia dyskretnych poziomów *Tamm* a,

co jest rezultatem przekrywania się funkcji falowych atomów warstwy powierzchniowej sieci. Poziomy lokalne — akceptorowe i donorowe — odpowiadają defektom na powierzchni sieci.

Wolkensztejn rozpatruje reakcję typu $A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$ na powierzchni kryształu jonowego, zakładając, że dysocjacja adsorbowanych molekuł A_2 i B_2 na atomy przedstawia przejściowe stadium badanej reakcji. Wspomniane defekty na powierzchni sieci katalizatora mogą stanowić molekuły A_2 , B_2 , AB i atomy A , B , będące przejściowymi produktami naszej reakcji. Defekty A_2 , A wykazują powinowactwo elektronowe (akceptory), defekty B_2 , B — powinowactwo dziurowe (donory), natomiast defekty AB rozpraszają elektrony i dziury przewodnictwa.

Adsorbowane molekuły wraz z siatką katalizatora tworzą jeden łączny układ. Dysocjacja adsorbowanej molekuły zachodzi jako rezultat współdziałania molekuły z elektronami i dziurami poziomów powierzchniowych sieci. Wolkensztejn wylicza prędkość reakcji jako funkcję liczby elektronów n_1 i dziur n_2 w stanach powierzchniowych, określając następnie zależność liczb n_1 i n_2 od liczby Z atomów obcej domieszki, znajdującej się w warstwie powierzchniowej kryształu. Końcowy wzór na aktywność katalizatora, wyrażony jako funkcja Z i temperatury T , wykazuje jakościową zgodność z danymi empirycznymi. Wpływ domieszek na aktywację lub zatrucie katalizatora nie wyraża się w ich bezpośrednim kontakcie z adsorbowanymi molekułami; przeciwnie — wyklucza się bezpośrednio współdziałanie między nimi. Cząsteczki biorące udział w reakcji siedzą na „czystej“ powierzchni. Wpływ domieszek na przebieg reakcji przekazywany jest natomiast poprzez dziury i gaz elektronowy, którego koncentrację regulują domieszki.

Osobne miejsce zajmuje interesująca praca teoretyczna G. Pikusa (50), gdzie autor bada wpływ stanów powierzchniowych na potencjał chemiczny i pracę wyjścia półprzewodnika. Wpływ stanów powierzchniowych na pracę wyjścia w obszarze temperatur, kiedy poziomy donorowe są praktycznie puste, zaś liczba dziur w pasmie obsadzonym jest o wiele mniejsza od liczby poziomów donorowych, badali J. Markham i P. Miller oraz A. Smith (51, 52). Autorzy ci zaniedbują fakt rozszczepienia poziomów powierzchniowych — w pasmo, wychodząc przy tym z założenia, że w obojętnej elektrycznie powierzchni poziomy te są obsadzone do połowy. Rezultaty uzyskane w pracy (50) zgadzają się jakościowo z wynikami pracy Markhama—Millera.

Pikus (50) przyjmuje, że stany powierzchniowe tworzą pasmo powierzchniowe, przy czym liczba poziomów w pasmie jest tego samego rzędu co liczba powierzchniowych komórek kryształu. Przy tym założeniach określono wpływ pasma powierzchniowego na zależność potencjału chemicznego od temperatury i rozmiarów kryształu oraz na pracę wyjścia,

zjawiska kontaktowe, przewodnictwo i zależność pracy wyjścia od zewnętrznego pola elektrycznego. W pracy autor zakłada, że obojętnej elektrycznie powierzchni odpowiada nieobsadzone przez elektrony pasmo powierzchniowe. Wyniki jednak można uogólnić na przypadek obsadzenia pasma powierzchniowego przez elektrony do połowy lub całkowicie.

Zakończenie

Sformułowana przez Ł a s z k a r i e w a [3] opinia, że badanie stanów powierzchniowych może stanowić samodzielny problem fizyki półprzewodników, wydaje się w pełni uzasadniona w świetle przedstawionych tu prac i zarysowujących się możliwości badań zarówno eksperymentalnych, jak i teoretycznych. Te wszystkie zjawiska, w których istotną rolę odgrywa powierzchnia kryształu, muszą z natury rzeczy być w bezpośrednim związku ze stanami powierzchniowymi.

Dlatego interpretacja bogatego materiału eksperymentalnego, zgromadzonego w wieloletnich badaniach zjawisk prostowniczych, powinna być zweryfikowana pod kątem widzenia stanów powierzchniowych.

Nowe ujęcie zjawisk kontaktowych sugerowałoby określenie ról stanów powierzchniowych w procesach fotoelektrycznych (efekt warstwy zaporowej oraz efekt zewnętrzny), termoelektrycznych, kontaktu ciała stałego i cieczy (wyjaśnienie tak „zastarzałego“ w fizyce zagadnienia, jak siły adhezji); wydaje się, że nasuwa się możliwość zbudowania mikro-teorii tych zjawisk, które były traktowane przeważnie w sposób fenomenologiczny.

Zrozumienie wpływu zmian w warstwie powierzchniowej na własności makroskopowe kryształu może rzucić nowe światło na procesy zmiany fazy ciała stałego, kinetykę tego procesu oraz zjawiska na granicy faz.

Zacytowane w niniejszym przeglądzie wyniki teoretycznych publikacji W o l k e n s z t e j n a i jego uczniów oraz szeregu prac eksperymentalnych, dotyczących zjawisk adsorpcyjnych, mogą stanowić bardzo ogólną informację o tym, w jakim kierunku należy szukać zrozumienia i wyjaśnienia tych skomplikowanych procesów. W każdym razie można być pewnym, że stany powierzchniowe pozwolą lepiej zrozumieć całą mnogość faktów empirycznych, będących przedmiotem badań chemii fizycznej, a przynajmniej tych faktów, które dotyczą zjawisk na powierzchni ciał stałych, pozostających w kontakcie z otoczeniem.

Fizyka stanów powierzchniowych powinna w nowy sposób oświetlić tak ważne z przemysłowego punktu widzenia zjawiska katalizy i przebiegu reakcji chemicznych, tam gdzie przynajmniej jednym z reagujących ciał jest ciało stałe (kryształ). Praca W o l k e n s z t e j n a [48] może być wskazówką, w jakim kierunku pójść badania własności katalitycznych

ciał stałych. Własności te powinny być przewidziane, a nie wyszukiwane empirycznie; w ten sposób są bowiem znajdowane przypadkowo.

Jak pokazał Tamm, stany powierzchniowe pojawiają się wtedy, kiedy mamy do czynienia z ograniczeniem pewnej struktury periodycznej. Ciało stałe realizuje określony porządek „dalekiego dystansu“. Okazuje się jednak, że nie ma zasadniczej różnicy między wieloma właściwościami elektrycznymi ciał stałych i ciekłych; w obu wypadkach obserwujemy bowiem zarówno metaliczne, jak i półprzewodnikowe charakterystyki ciał (Блюм, Мокровский, Регель Изв. АН СССР, 16, 139 (1952)). Ciecze realizują — w przeciwieństwie do ciał stałych — porządek „bliskiego dystansu“. Joffe sądzi, że istnienie porządku dalekiego dystansu nie jest czynnikiem niezbędnym dla przejścia elektronu w stan „swobodny“, w którym może on brać udział w przewodnictwie elektrycznym.

Otóż nasuwa się pewna analogia między sposobem powstawania poziomów powierzchniowych w ciele stałym (ograniczenie struktury dalekiego dystansu) a możliwą formą tworzenia się poziomów (pasem) energetycznych elektronów swobodnych w cieczach. Forma ta polegałaby na ograniczaniu struktury periodycznej na małych odległościach, kiedy istnieją agregaty utworzone z kilku czy kilkudziesięciu atomów lub cząsteczek (obraz cieczy). Powstające w ten sposób z ograniczenia struktury bliskiego dystansu poziomy energetyczne mogłyby określać szereg właściwości elektrycznych cieczy.

Literatura

1. I. Tamm, Sow. Phys. 1, 733 (1932).
Z. f. Ph. 76, 849 (1932).
2. L. Sosnowski, Postępy Fizyki, 4, 53 (1953).
- 2^a. L. Sosnowski, Postępy Fizyki, 1, 125, 137 (1950).
- 2^b. B. Buras, Postępy Fizyki, 3, 437 (1952).
3. В. Лашкарев, Изв. АН СССР, сер. Физ 16, 203 (1952).
4. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, М-Л 1947.
5. R. Kronig, W. Penney, Proc. Roy. Soc. (A) 130, 499 (1931).
6. С. Пекар, Исследования по электронной теории кристаллов, М-Л 1951.
7. W. Penney, Proc. Roy. Soc. (A), 133, 407 (1931).
8. P. Görlich, Photozellen, 1951.
9. R. Loosjes — H. Vink, J. Appl. Phys., 20, 884 (1949).
Philips Techn. Rundschau, 11, 275 (1950).
10. R. Fowler, Proc. Roy. Soc. (A), 141, 56 (1953).
11. S. Ryżanow, Z. f. Ph., 89, 806 (1934).
12. A. Sokołow, Z. f. Ph., 90, 520 (1934).
13. A. Maue, Z. f. Ph., 94, 717 (1935).
14. E. Goodwin, Proc. Cambr. Phil. Soc., 35, 205 (1939).
15. А. Соколов, ЖЭТФ, 6, 807 (1936).

16. A. Sokołow, N. Machałowa, *Z. f. Ph.*, **99**, 503 (1936).
17. W. Shockley, *Phys. Rev.*, **56**, 317 (1939).
18. W. Pollard, *Phys. Rev.*, **56**, 324 (1939).
19. Ф. Волькенштейн, *УФН*, **40**, 253 (1953).
20. P. Hofmann, *Acta Phys. Hung.*, **2**, 195 (1953).
21. W. Shockley, *Electrons and Holes in Semiconductors*, 1953.
- 21a. W. Shockley, G. Pearson, *Phys. Rev.*, **74**, 232 (1948).
22. J. Bardeen, *Phys. Rev.*, **71**, 717 (1947).
23. W. Meyerhof, *Phys. Rev.*, **71**, 727 (1947).
- 23a. W. Meyerhof, *Techn. Rep. Nr 5, Univ. Pa*, 1946 (Dissert).
24. W. Brattain, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **72**, 345 (1947).
25. W. Brattain, *Phys. Rev.*, **72**, 345 (1945).
26. J. Bardeen, W. Brattain, *Phys. Rev.*, **75**, 1208 (1948).
27. H. Henish, *Metal rectifiers*, 1949, т. рос. 1951.
28. L. Sosnowski, J. Starkiewicz, O. Simpson, *Nature*, **159**, 818 (1947).
L. Sosnowski, *Phys. Rev.*, **72**, 641 (1947).
29. W. Brown, *Phys. Rev.*, **91**, 518 (1953).
30. E. Clarke, *Phys. Rev.*, **91**, 756 (1953).
31. Н. Моргулис, *ЖЭТФ*, **16**, 959 (1946).
32. В. Лашкарев, *ДАН СССР*, **70**, 813 (1950).
33. Ф. Волькенштейн, *Ж. Физ. Хим.*, **22**, 311 (1948).
34. В. Ляшенко, И. Степко, *Изв. АН СССР*, **16**, 203 (1952).
35. В. Лашкарев, *Изв. АН СССР*, **16**, 203 (1952).
36. В. Лашкарев, В. Ляшенко, *Сборник посв. ак. А. Ф. Иоффе*, Издат. АН СССР, 1950.
37. В. Ляшенко, А. Павленко, *ЖЭТФ*, **20**, 854 (1950).
38. В. Лашкарев, И. Косоногова, *ЖЭТФ*, **18**, 927 (1948).
39. В. Ляшенко, *ДАН СССР*, **87**, 33 (1952).
40. Э. Пуцейко, *ДАН СССР*, **91**, 1071 (1953).
41. Ф. Волькенштейн, *Ж. Физ. Хим.*, **27**, 159 (1953), **27**, 167 (1953).
42. Ф. Волькенштейн, *Ж. Физ. Хим.*, **21**, 1317 (1947).
43. В. Бонч-Бруевич, *Ж. Физ. Хим.*, **25**, 1033 (1951).
44. Э. Пуцейко, А. Теренин, *ДАН СССР*, **70**, 401 (1950).
45. Ф. Волькенштейн, *Ж. Физ. Хим.*, **26**, 1462 (1952).
46. В. Бонч-Бруевич, *Ж. Физ. Хим.*, **27**, 662 (1953).
47. В. Бонч-Бруевич, *Ж. Физ. Хим.*, **27**, 960 (1953).
48. Ф. Волькенштейн, *Ж. Физ. Хим.*, **22**, 311 (1948).
49. Л. Н. Добрецов, *Электронная и йонная эмисия*, Москва — Ленинград, 1952
50. Г. Е. Пикус, *ЖЭТФ*, **21**, 1227 (1951).
51. J. Markham, P. Miller, *Phys. Rev.*, **75**, 959 (1949).
52. A. H. Saith, *Phys. Rev.*, **76**, 953 (1949).

Zdzisław Pająk

Zakład Ferromagnetyzmu i Ferroelektryczności
Instytutu Fizyki PAN, PoznańSynteza ferroelektryków typu $BaTiO_3$

Tytanian baru jest najważniejszym przedstawicielem poznanej niedawno grupy ferroelektryków, które wzbudziły duże zainteresowanie swymi niezwykleymi własnościami fizycznymi. Własności tej grupy ferroelektryków są interesujące nie tylko dlatego, że przedstawiają bardzo bogaty materiał dla doświadczalnych i teoretycznych badań fizyków, ale również ze względu na możliwość szerokiego wykorzystania ich w elektro- i teletechnice.

Grupę tę stanowią niektóre tytaniany, cyrkoniany, niobiany i tantalany, jak $BaTiO_3$, $PbTiO_3$, $CdTiO_3$, $PbZrO_3$, $KNbO_3$, $NaNbO_3$, $KTaO_3$, $RbTaO_3$, oraz szereg ich roztworów stałych, na przykład typu tytanian A + tytanian B, tytanian + cyrkonian czy też cyrkonian A + cyrkonian B. Można przypuszczać, że do grupy tej należą również inne związki typu ATO_3 o strukturze krystalograficznej perowskitu, mało zbadane pod względem własności dielektrycznych. Warunkiem istnienia struktury perowskitu dla związków typu ATO_3 jest spełnienie zależności:

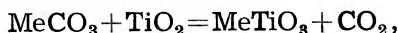
$$R_A + R_O = t\sqrt{2} (R_T + R_O),$$

gdzie R_A , R_T i R_O oznaczają promienie odpowiednich jonów związku ATO_3 , a t jest współczynnikiem tolerancji, zależnym od liczby koordynacyjnej jonu A i wynoszącym ok. 0,9—1,1 (Hoffmann [1]).

Własności ferroelektryczne tytanianu baru odkryli niezależnie fizycy radzieccy B. M. Wuł i J. M. Goldman [2], pracujący w Instytucie Fizycznym Akademii Nauk ZSRR, oraz A. von Hippel ze współpracownikami [3], pracujący w Stanach Zjednoczonych. W ciągu ostatnich lat wiele prac poświęcano w różnych krajach badaniom własności fizycznych, a szczególnie dielektrycznych tytanianu baru [4] oraz innych tytanianów ferroelektrycznych. Stwierdzono, że własności te w dużym stopniu są uzależnione od warunków syntezy badanego materiału. Z tego względu przeprowadzono również badania mające na celu ustalenie tych warunków dla tytanianów i innych ferroelektryków typu tytanianu barowego — zarówno dla materiałów polikrystalicznych (ceramicznych) jak i dla monokryształów.

Synteza materiałów polikrystalicznych

Synteza otrzymywanych na drodze termicznej tytanianów przebiega zazwyczaj zgodnie z sumarycznym równaniem:



gdzie Me oznacza dwuwartościowy jon metalu ziem alkalicznych: Ba⁺⁺, Sr⁺⁺, Ca⁺⁺. Reakcja między dwiema fazami stałymi, którymi są dwutlenek tytanu i węglan dwuwartościowego metalu, zachodzi z dostateczną prędkością dopiero w temperaturach leżących powyżej 1000°C. W przebiegu reakcji tego typu zasadniczą rolę odgrywa szybkość dyfuzji reagujących materiałów, ewentualne przemiany polimorficzne oraz temperatura dysocjacji termicznej węglanów.

Proces syntezy polikrystalicznych tytanianów można ująć w następujący schemat:

- 1) analiza materiałów wyjściowych,
- 2) przygotowanie substratów syntezy,
- 3) reakcja wstępna,
- 4) reakcja syntezy,
- 5) analiza produktów reakcji.

1. Analiza materiałów wyjściowych

Zwykle wykonywana jest analiza chemiczna, mająca na celu jakościowe i ilościowe oznaczenie zanieczyszczeń. Czasami wykonywane są również analizy rentgenowskie dla ustalenia struktury krystalograficznej materiałów wyjściowych. Materiałami wyjściowymi są najczęściej substraty reakcji, rzadziej substancje służące do ich otrzymania na drodze prostej reakcji (na przykład chlorek baru BaCl₂ i czterochlorek tytanu TiCl₄ dla otrzymania węglanu baru i dwutlenku tytanu). Przeważnie używane są materiały chemicznie czyste, przy czym główne ich zanieczyszczenia stanowią najczęściej: SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ i SO₃ — dla dwutlenku tytanu, oraz Na₂O, K₂O, Cl i Fe₂O₃ — dla węglanów.

Wydaje się możliwe, że nieznaczne nawet ilości pewnych zanieczyszczeń mogą wpływać poważnie na niektóre własności dielektryczne syntetyzowanych materiałów ferroelektrycznych. Na razie brak jest jeszcze wyczerpujących badań na ten temat, choć stwierdzono na przykład, że nieznaczne domieszki niektórych tlenków (1,25% mol. CaO), dodane do dwutlenku tytanu, powodowały występowanie zjawisk (polaryzacja relaksacyjna) nie obserwowanych zupełnie w czystym materiale (Skaniński [5]).

2. Przygotowanie substratów syntezy

Substraty reakcji, czasami dodatkowo oczyszczane od nadmiaru zanieczyszczeń, często poddawane są pewnym wstępnym przygotowaniom, mającym za zadanie polepszyć warunki syntezy. Tak więc substraty są wyprażane do 800^o—900^oC (Trzebiatowski i inni [6]), rozdrabniane na przykład do średnicy ziarna 15—20 μ , a nawet 3—5 μ (Smoleński [7]) czy przesiewane przez sita o kilku tysiącach oczek na cm².

3. Reakcja wstępna

Stechiometryczne ilości wysuszonych substratów są starannie mieszane w agatowych lub porcelanowych moździerzach. Stosuje się również mieszanie substratów syntezy na mokro (w wodzie destylowanej) używając do tego celu wysokoobrotowych mieszadeł mechanicznych (Bunting i inni [8]). W tym ostatnim przypadku wysuszona mieszanina jest ponownie przesiewana przez sito. Zmieszane substraty formowane są w pastylki ciśnieniem kilkuset, a czasem i więcej kG/cm². Tak przygotowany materiał zostaje poddany wstępnemu spiekaniu w temperaturze około 1000^o—1200^oC. W ciągu jednej, a czasem kilku godzin prowadzona jest wstępna reakcja, której towarzyszy dysocjacja termiczna stosowanego w syntezie węglanu, przy czym temperaturę dysocjacji znacznie obniża obecność dwutlenku tytanu. Otrzymany materiał o dużej porowatości jest mielony i po ewentualnym przesianiu służy do właściwej syntezy.

4. Reakcja syntezy

Otrzymany w reakcji wstępnej półprodukt jest formowany ponownie w kształtki, najczęściej pastylki o grubości 1—3 mm i średnicy 10—30 mm, ciśnieniem od jednego do kilku tysięcy kG/cm². Niekiedy dla uzyskania lepszego formowania kształtek stosuje się jako dodatek do półproduktu niewielkie ilości lepika takiego, jak wodny roztwór agar-agaru, zawiesina skrobi itp. Lepik ten ulega w wyższych temperaturach spaleniowi albo wyparowaniu. Uformowane pastylki są spiekane w atmosferze utleniającej, zwykle w piecach silitowych lub platynowych. Spiekanie prowadzi się początkowo w temperaturze około 1000^oC w ciągu kilku godzin, po czym dopiero temperaturę podwyższa się do 1250^o—1450^oC utrzymując ją w ciągu 1—5 godzin.

W podanych wyżej warunkach następuje właściwa reakcja syntezy, prowadząca do otrzymania polikrystalicznego (ceramicznego) materiału ferroelektrycznego o małej porowatości, dobrze nadającego się zarówno

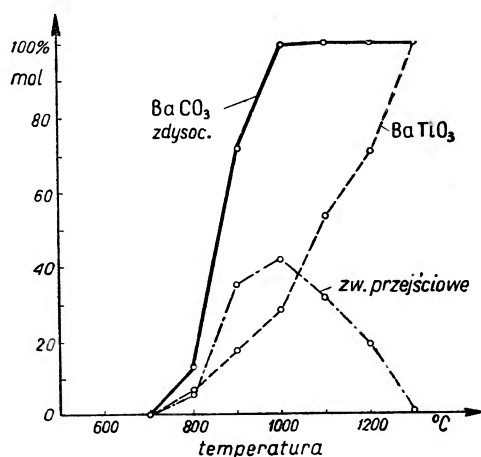
do badań własności dielektrycznych, jak i do wielu zastosowań praktycznych. By służyć do tego ostatniego celu, materiały ferroelektryczne muszą mieć pewne dodatkowe cechy, jak na przykład duża wytrzymałość mechaniczna, mała stratność, mała absorpcja wody itp., które można uzyskać bądź przez dodatki odpowiednich substancji do substratów reakcji, bądź przez modyfikacje warunków prowadzonej syntezy.

Próbki w czasie spiekania umieszczane są na platynie, topionym korundzie lub innych materiałach dość odpornych na działanie wysokich temperatur oraz możliwie wolno reagujących ze spiekaną mieszaniną. Materiał podłoża jest również czynnikiem, który może wpływać na własności otrzymanego produktu syntezy.

5. Analiza produktów reakcji

Celem analizy chemicznej produktów reakcji jest określenie stopnia przereagowania substratów oraz oznaczenie ilości zanieczyszczeń wprowadzonych do nich w czasie procesu syntezy (na przykład z materiału podłoża, na którym spiekano próbki). Badania rentgenowskie pozwalają określić, czy w warunkach reakcji otrzymano materiał polikrystaliczny o żądanej strukturze krystalograficznej typu perowskitu. W przypadkach nie przestrzegania podanych wyżej temperatur spiekania jak również obecności pewnych domieszek może powstać produkt syntezy o innej strukturze sieci przestrzennej (układ heksagonalny), który nie ma własności ferroelektrycznych.

Badania mechanizmu syntezy tytanianu barowego, oparte na chemicznej, termicznej i rentgenowskiej analizie procesu, przeprowadzone przez Trzebiatowskiego, Wojciechowską i Damma [6] pozwoliły stwierdzić, że reakcja przebiega w sposób złożony, podobnie jak reakcje analogicznych układów, takich jak na przykład $CaCO_3 + TiO_2$ czy $BaCO_3 + SiO_2$. Stwierdzono, że przy użyciu równomolarnej mieszaniny substratów reakcja biegnie przez związki przejściowe, których ilość zależy od temperatury i czasu spiekania. Rys. 1 przedstawia wyniki analizy produktów reakcji, prowadzonej w ciągu 3 godzin, w zależności od temperatury spiekania:



Rys. 1. Postęp reakcji w zależności od temperatury spiekania (Trzebiatowski i inni [6])

Na osi rzędnych odłożono w procentach molowych ilości zdysocjowanego węglanu baru oraz tlenku baru związanego w sposób trwały (BaTiO_3) i nietrwały (związki przejściowe) z dwutlenkiem tytanu. Synteza prowadzona w 1300°C w ciągu 3 godzin prowadzi — jak widać — do otrzymania tytanianu baru praktycznie wolnego od związków przejściowych. W przebiegu syntezy przejawia się również wpływ polimorficznych przemian węglanu baru, które zachodzą w temperaturze 811°C (układ rombowy — układ heksagonalny) i 982°C (układ heksagonalny — układ regularny). Przy użyciu jako substratu reakcji dwutlenku tytanu w postaci brukitu lub anatazu można by się spodziewać, że na przebieg zachodzącej reakcji wywierają wpływ także przemiany tych dwóch modyfikacji w postaci rutyli, gdyż powyżej 820°C ta postać jest trwałą modyfikacją dwutlenku tytanu.

Jako związki przejściowe, powstające w toku reakcji, zdefiniowano: $\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$, $\text{BaO}\cdot 2\text{TiO}_2$, $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ i $3\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$. Nie są one połączeniami trwałymi i w podanych wyżej warunkach reakcji przechodzą w produkt końcowy, którym jest metatytanian barowy BaTiO_3 . Istnienie związków $\text{BaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ i $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ potwierdzono również w badaniach układu $\text{BaO} - \text{TiO}_2$ o zmiennym składzie ilościowym, oznaczając między innymi ich temperatury topnienia (1315°C i 1820°C). Stwierdzono jednocześnie, że związki takie, jak $2\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ i $\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ oraz $\text{BaO}\cdot\text{TiO}_2$ i $\text{BaO}\cdot 2\text{TiO}_2$ tworzą między sobą eutektyki o temperaturach 1585°C i 1310°C (T r z e b i a t o w s k i i i n n i [9]).

Ogrzewanie produktu reakcji o strukturze krystalograficznej typu perowskitu powyżej temperatury 1450°C powoduje przemianę polimorficzną metatytanianu barowego w odmianę heksagonalną, nieferroelektryczną (T r z e b i a t o w s k i i i n n i [9]), której istnienie zaobserwowano również przy otrzymywaniu monokryształów BaTiO_3 (B u r b a n k i E v a n s [10]). Poznanie szczegółów mechanizmu syntezy tytanianu barowego pozwala na stosowanie takich warunków reakcji, które decydują o otrzymaniu produktu o odpowiednim składzie i strukturze krystalograficznej, z którą związane jest występowanie własności ferroelektrycznych.

Synteza polikrystalicznych cyrkonianów jak również niobianów czy tantalánów krystalizujących w układzie typu perowskitu jest w zasadzie podobna do omówionej wyżej syntezy tytanianów [7, 11]. Jednakże wiadomości na temat szczegółów syntezy tych ceramicznych materiałów są na razie skąpe, choć badania ich własności ferroelektrycznych rozpoczęto kilka lat temu. Otrzymanie trwale polaryzowalnych polikrystalicznych ferroelektryków, takich jak tantalany czy niobiany, które nadawałyby się do pewnych zastosowań praktycznych, jest jeszcze często sprawą bardzo trudną (M a t t h i a s i R e m e i k a [11]).

Prostszym zagadnieniem jest synteza wielu stałych dwu- lub czteroskładnikowych roztworów, jakie tworzą ze sobą niektóre tytaniany, cyrkoniany czy cyniany, mające sieć krystaliczną typu perowskitu. Roztwory te, otrzymywane w podobny sposób jak ferroelektryczne tytaniany (przy odpowiednio zmodyfikowanych parametrach syntezy), są również przynajmniej w pewnych przedziałach stężeń — typowymi ferroelektrykami, mimo że jeden ze składników może nie mieć własności ferroelektrycznych (BaZrO₃, BaSnO₃). Spośród takich roztworów syntetyzowano i badano szereg materiałów o zmiennym składzie ilościowym jak na przykład:

- tytanium baru + tytanium strontu (Ba—Sr)TiO₃ [8, 12, 13],
- tytanium strontu + tytanium ołowiu (Sr—Pb)TiO₃ [14],
- cyrkonian baru + cyrkonian ołowiu (Ba—Pb)ZrO₃ [15],
- cyrkonian strontu + cyrkonian ołowiu (Sr—Pb)ZrO₃ [15],
- tytanium baru + cyrkonian baru Ba(Ti—Zr)O₃ [13],
- tytanium ołowiu + cyrkonian ołowiu Pb(Ti—Zr)O₃ [15],
- tytanium baru + cynian baru Ba(Ti—Sn)O₃ [13],
- tytanium baru + cyrkonian ołowiu (Ba—Pb)(Ti—Zr)O₃ [14].

Należy przypuszczać, że wiele niezbadanych dotychczas roztworów stałych tego typu może mieć również własności ferroelektryczne, nadające się do wykorzystania w praktyce. Materiały te mogą stanowić wdzięczne pole dla badania zależności własności ferroelektrycznych od rodzaju jonów czy ich ugrupowań w sieci krystalicznej.

Synteza kryształów ferroelektrycznych

Otrzymywanie monokryształów ferroelektrycznych jest zagadnieniem ważnym ze względu na możliwości wykorzystania ich do niektórych układów elektronowych jak również z tego względu, że badania ich własności pozwalają na wnikliwsze poznanie mechanizmu zjawisk ferroelektrycznych w warunkach fizycznie czystszych.

Otrzymanie monokryształów tytanianu barowego, głównego przedstawiciela omawianej grupy ferroelektryków, nie jest zagadnieniem zbyt łatwym i już ostatecznie opracowanym. Z roztworów wodnych kryształy wyosobnić się nie dadzą, gdyż tytaniany bardzo łatwo ulegają hydrolyzie, w produktach której powstają wodziany dwutlenku tytanu. Niezłe kryształy tytanianu barowego otrzymało kilka grup badaczy pracujących w Szwajcarii, Związku Radzieckim i Stanach Zjednoczonych [16, 17, 18]. Na ogół stosowano metodę krystalizacji BaTiO₃ z rozpuszczalnych stopów. Jako stopu używano przy tym chlorku baru (BaCl₂) albo mieszaniny węglanów potasu i sodu (K₂CO₃+Na₂CO₃). Czasem jako topnik stosowano trójtlenek boru (B₂O₃) — dla otrzymania w stopie kryształów jednoobszarowych. Mieszaninę substratów reakcji i składników stopu ogrze-

wano do temperatury topnienia (ok. 1200—1300°C) i następnie chłodzono, przy czym warunki chłodzenia w decydujący sposób wpływały na rodzaj otrzymanych monokryształów. Najlepsze rezultaty otrzymano przy powolnym studzeniu, trwającym kilka czy kilkanaście godzin. W stopie powstawały wówczas czyste, nieprzerosłe kryształy o strukturze typu perowskitu, regularne w temperaturze powyżej 120°C (punkt Curie), a tetragonalne w temperaturze pokojowej. Kryształy te miały postać niemal bezbarwnych płytek, kostek czy ośmiościanów o paromilimetrowej długości krawędzi. Wyosobnienie kryształów następowało przez rozpuszczenie stopu w rozcieńczonym kwasie mineralnym i ewentualną analizą szlamową nie rozpuszczonej pozostałości (BaTiO_3 , TiO_2 , BaO).

Stwierdzono, że warunki krystalizacji prócz wpływu na postać otrzymanych kryształów wykazywały również wpływ na ich własności. Stosując różne warunki krystalizacji tytanianu barowego otrzymano na przykład kryształy o różnym stopniu tetragonalności (stosunku osi c/a), a w związku z tym o różnych własnościach dielektrycznych (B i e l a j e w i inni [19]). Badania warunków krystalizacji tytanianu baru są jeszcze w toku, ale można sądzić, że już niedługo technika ich otrzymywania zostanie całkowicie opanowana.

Prowadzone równocześnie prace nad otrzymywaniem innych monokryształów z omawianej grupy ferroelektryków dają także pozytywne wyniki. Matthias i Remeika [11] otrzymali już ferroelektryczne kryształy niobionów sodu i potasu (NaNbO_3 i KNbO_3) ze stopu fluorku sodu albo potasu i stechiometrycznych ilości pięcioletku niobu i węglanu sodu bądź potasu ($\text{Nb}_2\text{O}_5 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ lub K_2CO_3).

Prace nad otrzymywaniem ferroelektrycznych monokryształów, zwłaszcza jednoobszarowych, poza swą doniosłością dla zastosowań praktycznych dostarczyć mogą bardzo dogodnego materiału do badań nad współzależnością własności ferroelektrycznych z optycznymi czy strukturalnymi własnościami tego rodzaju stałych dielektryków.

Literatura

1. A. Hoffmann, Z. Phys. Chem. B., 28, 65 (1935).
2. Б. М. Вул, И. М. Голдман, ДАН, 46, 154 (1945).
3. A. von Hippel i inn., NDRC Reports 300 (1944) — (cytowane wg A. von Hippela [4]).
4. A. von Hippel, Rev. Mod. Phys., 22, 221 (1950).
5. Г. И. Сканиви, А.И. Демешина, С. В. Богданов, ЖЭТФ, 21, 684 (1951).
6. W. Trzebiatowski, J. Wojciechowska, J. Damm, Roczniki Chemii 26, 12 (1952).
7. Г. А. Смоленский, ЖЭТФ, 20, 137 (1950), 22, 3 (1952).

8. E. N. Bunting, G. R. Shelton, A. S. Creamer, *J. Am. Ceram. Soc.*, **30**, 114 (1947).
9. W. Trzebiatowski, M. Bryś, J. Berak, *Roczniki Chemii* **28**, 21 (1954).
10. R. D. Burbank, H. T. Evans Jr., *Acta Cryst.*, **1**, 330 (1948).
11. B. T. Matthias, J. P. Remeika, *Phys. Rev.*, **82**, 727 (1951).
12. W. Jackson, W. Reddish, *Nature*, **156**, 717 (1945).
13. Г. А. Смоленский, М. А. Карамышев, К. И. Розгачев, *ДАН*, **79**, 53 (1951).
14. Г. А. Смоленский, А. И. Аграновская, Н. Н. Крайник, *ДАН*, **91**, 55 (1953).
15. G. Shirane, A. Takeda, *Phys. Rev.*, **84**, 854 (1951).
16. И. Н. Беляев, Н. С. Новосильцев, А. Л. Ходаков, Е. Г. Фесенко, *ДАН* **78**, 875 (1951).
17. H. Blattner, W. Känzig, W. Merz, *Helv. Phys. Acta*, **22**, 25 (1949).
18. B. T. Matthias, R. G. Breckenridge, D. W. Beaumont, *Phys. Rev.*, **72**, 532 (1947).
19. И. Н. Беляев, Н. С. Новосильцев, Е. Г. Фесенко, А. Л. Ходаков, *ДАН*, **83**, 675 (1952).

Procesy elektronowe w ciele stałym

Konferencja robocza w Poznaniu

Polskie Towarzystwo Fizyczne na zlecenie Komitetu Fizyki Polskiej Akademii Nauk zorganizowało w dniach 28—30 września ub. r. w Poznaniu konferencję roboczą pt. „Procesy elektronowe w ciele stałym“. Przygotował i zorganizował bezpośrednio konferencję specjalny komitet pod przewodnictwem prof. dra A. P i e k a r y; w skład komitetu weszli m. in. prof. dr S. L o r i a i prof. dr S. S z c z e n i o w s k i. Myśl zwołania tej konferencji zrodziła się w związku ze stale rosnącym znaczeniem elektroniki ciała stałego zarówno w zespole różnych dziedzin fizyki, jak i nauk technicznych, oraz ich praktycznych zastosowań. Z tego też względu z inicjatywy Polskiego Towarzystwa Fizycznego w konferencji tej obok fizyków wzięli również czynny udział przedstawiciele świata techniki, bezpośrednio zainteresowani w postępach fizyki procesów elektronowych w ciele stałym. Ten czynny udział techników w konferencji fizyków zasługuje na specjalne podkreślenie. Trzeba bowiem wyraźnie stwierdzić, że dotychczasowe kontakty fizyków i techników były raczej sporadyczne, były bądź osobistymi kontaktami poszczególnych naukowców, bądź też dotyczyły wspólnego rozwiązywania jakiegoś pojedynczego, wyrwanego z całości, drobnego zagadnienia. Na konferencji w Poznaniu fizycy i technicy spotkali się na szerokim froncie dużego, bujnie rozwijającego się działu zarówno techniki, jak i fizyki: elektroniki ciała stałego. Zadzierzgnięta na kilka miesięcy przed tą konferencją współpraca między fizykami i technikami w ramach prac przygotowawczych do sesji elektroniki ciała stałego, organizowanej przez Polską Akademię Nauk, mogła się już w Poznaniu uzewnętrznić w postaci referatów zarówno fizyków, jak i techników, referatów dotyczących tych samych zagadnień, lecz ujmowanych z różnych punktów widzenia: badań podstawowych i zastosowań praktycznych. Współpraca ta trwa obecnie w dalszym ciągu i coraz bardziej się zacieśnia w związku z bardzo już zaawansowanymi przygotowawczymi do wspomnianej poprzednio sesji naukowej PAN. Należy mieć nadzieję, że współpraca ta, mająca obecnie głównie charakter wymiany informacji, bardzo szybko odbije się echem w pracowniach naukowych, pozwoli badania fizyczne bardziej powiązać z potrzebami naszej techniki,

a badania techniczne jeszcze pełniej oprzeć na mocnej podstawie naukowej.

W omawianej konferencji fizycy wzięli na siebie trud syntetycznego przedstawienia aktualnych problemów fizycznych dotyczących elektroniki ciała stałego, natomiast technikom przypadła rola zapoznania swoich kolegów-fizyków z aktualnymi pracami naukowo-technicznymi z dziedziny będącej tematem konferencji. Obrady trwały trzy dni i każdy z tych dni był poświęcony innej gałęzi elektroniki ciała stałego. Tak więc pierwszego dnia obrady dotyczyły fizyki i techniki półprzewodników, drugiego — ferromagnetyków, trzeciego — ferroelektryków.

Tematykę „półprzewodnikową“ zapoczątkował referat prof. B. B u r a s a (Warszawa) pt. „Przegląd aktualnych zagadnień fizyki półprzewodników“. Referent przypomniał charakterystyczne właściwości półprzewodników i ich zastosowania w technice, zwracając specjalną uwagę na zagadnienie poziomów lokalnych i nową metodę ich wytwarzania oraz przedyskutował znaczenie dyslokacji. Więcej nieco czasu poświęcił zjawiskom fotoelektrycznym w półprzewodnikach, intensywnie badanych przez Zakład Elektroniki i Radiologii Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dra L. S o s n o w s k i e g o. Następnie referent krótko omówił problematykę teoretyczną, związaną z fizyką półprzewodników, a w zakończeniu wysunął do dyskusji szereg zagadnień związanych z aktualną problematyką fizyki półprzewodników w Polsce.

Po referacie wywiązała się ożywiona dyskusja, a po krótkiej przerwie zebrani zapoznali się z pracami wykonywanymi w Zakładzie Elektroniki PAN pod kierunkiem prof. dra J. G r o s z k o w s k i e g o. Grupa prof. dra J. G r o s z k o w s k i e g o (A. B r o c h o c k i, A. G a j d a, K. L e w e n s t e i n, T. L i p o w i e c k i, Z. M a j e w s k i, K. M i k i k e, B. P a s z k o w s k i, W. R o s i ń s k i, B. S c h m i d t, Z. S o ł t y s) referowała prace związane z badaniem współczynnika temperaturowego oporu, metodyką badań zjawisk na powierzchni styku metal-półprzewodnik w wysokich temperaturach, sprawy związane z wytopem próżniowym, badaniem charakterystyk specjalnych diod oraz innymi zagadnieniami techniki półprzewodników.

Po przerwie obiadowej prof. dr L. S o s n o w s k i (Warszawa) wygłosił referat pt. „Stan badań nad PbS“. Referent, będący jednym z współtwórców teorii kontaktowej zjawisk fotoelektrycznych w półprzewodnikach (zwłaszcza PbS), przypomniał nasamprzód istniejące fakty doświadczalne dotyczące badań PbS, a następnie na podstawie ostatnich badań doświadczalnych (dotyczących zwłaszcza widma fotoczułości i widma absorpcji) oraz wyników prac teoretycznych związanych z wyznaczeniem poziomów energetycznych w PbS uzasadnił wysuwaną od dawna przez

siebie tezę, że w zjawisku fotoelektrycznym w PbS elektrony są wyrzucane z pasma podstawowego, przy czym szerokość pasma wzbronionego wynosi około 0,3 eV. Następnie referent omówił właściwości półprzewodnikowe grupy PbS i ich powinowactwo z półprzewodnikami grupy germanu. Ożywiona dyskusja po referacie wskazywała na duże zainteresowanie poruszonymi zagadnieniami.

Po krótkiej przerwie prof. dr W. Łaniewski (Gliwice) i prof. dr W. Majewski (Warszawa) zreferowali swoje prace nad suchymi prostownikami.

Drugi dzień konferencji, poświęcony ferromagnetykom, zapoczątkował referat prof. dra S. Lorii (Poznań) na temat magnetoptycznych zjawisk Kerra i Faradaya w ciałach ferromagnetycznych. Referent omówił stosunek współczesnych badań nad ferromagnetyzmem do zjawisk magnetoptycznych w ferromagnetykach oraz zwrócił uwagę na niewyzyskane możliwości użytkowania magnetoptycznego zjawiska Kerra w praktyce. Następnie scharakteryzował dawniejsze prace z referowanej dziedziny w świetle kwantowo-mechanicznej teorii ferromagnetyzmu. Na zakończenie zapoznał zebranych z problematyką prac rozpoczętych pod jego kierunkiem. Poruszona przez prof. Lorie tematyka, słabo na ogół znana nie tylko wśród techników, ale również wśród fizyków, wywołała żywe zainteresowanie.

Po dwóch krótkich komunikatach naukowych dra L. Kozłowskiego o jego własnej pracy i pracy z J. Siewierskim (obie prace wykonane w Instytucie Metalurgii w Gliwicach) na temat badania koercji magnesów anizotropowych oraz wagi do analiz magnetycznych doc. dr. M. Kwiek (Poznań) wygłosił referat pt. „Zjawisko magnetostrykcji i jego związki z teorią elastyczności i termodynamiką“. Po doświadczalnym opisie zjawiska magnetostrykcji referent omówił magnetostrykcję spontaniczną wewnątrz obszaru, liniową i objętościową oraz uśrednianie na wiele obszarów, a następnie wprowadzając podstawowe energie i potencjały termodynamiczne ciała ferromagnetycznego omówił rodzaje współczynników istotnych dla zjawisk elastomechanicznych oraz zwrócił uwagę na odwracalność zjawisk elastomechanicznych na gruncie ujęcia termodynamicznego. W zakończeniu referatu autor przeprowadził krytykę przyjętych współczynników magnetostrykcji.

Na sesji popołudniowej prof. dr S. Szczeniowski (Poznań) omówił w obszernym referacie zagadnienia teorii antyferromagnetyków. Zapoznał przy tym zebranych w poglądowy sposób z metodą pola molekularnego oraz metodą fal spinowych, a następnie omówił właściwości magnetyczne antyferromagnetyków. W zakończeniu referent krytycznie omówił obecny stan badań i teorii oraz przedstawił zamierzoną problematykę prac. Po referacie wywiązała się dyskusja.

W ramach komunikatów z prac własnych prof. dr W. Trzebiatowski (Wrocław) zreferował pracę wykonaną wspólnie z mgrem B. Stalińskim, dotyczącą właściwości magnetycznych niektórych wodorków metalicznych. Następnie zaś prof. dr A. Smoliński (Warszawa) przedstawił pracę pt. „Ciepłne rozmagnesowanie miękkich materiałów magnetycznych“. W zakończeniu tego dnia zostały przedstawione dwie prace z Instytutu Metalurgii w Gliwicach (prof. W. Rutkowski i mgr H. Rutkowska oraz inż. M. Markuszewicz i J. Grojecki) z dziedziny proszków magnetycznych i zagadnień dyfuzyjnych przy obróbce cieplnej żelaza.

W trzecim dniu obrad, poświęconym głównie ferroelektrykom, prof. dr A. Piekara (Poznań) omówił nieliniowość polaryzacji ferroelektryków typu $BaTiO_3$. W obszernym referacie, opartym w dużej mierze na pracach własnych lub kierowanego przez siebie zespołu, autor omówił podstawowe fakty i niektóre teorie oraz przeprowadził krytykę teorii Masona i Matthiasa. Dłużej nieco zatrzymał się nad zagadnieniem polaryzowalności elektronowej i dipolowej, aby następnie wprowadzić anizotropową polaryzowalność jon-siatka. Nakreślony dalej szkic własnej nieliniowej teorii i jej zastosowań wzbudził bardzo duże zainteresowanie i ożywioną dyskusję.

Interesującym zakończeniem części referatowej konferencji był referat mgra M. Suffczyńskiego (Warszawa) pt. „Metody teorii pola w fizyce ciała stałego“. Autor omówił nasamprzód uzasadnienie niektórych wniosków teorii jednoelektronowej na gruncie teorii wieloelektronowej ujmowanej przy użyciu operatora statystycznego gęstości, a następnie wskazał na coraz szersze stosowanie metod drugiej kwantyzacji do wieloelektronowego zagadnienia teorii. Specjalny ustęp poświęcił współdziałaniu elektronów z drganiami siatki i efektowi izotopowemu w nadprzewodnictwie. W zakończeniu została w zwartej formie przedstawiona teoria polaronów S. I. Piekara. Na marginesie tego referatu trzeba z radością podkreślić, że w Instytucie Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego zaczyna się pomyślnie rozwijać grupa młodych teoretyków zajmujących się teorią ciała stałego, działem do niedawna dość mało jeszcze popularnym wśród naszych teoretyków.

Po przerwie obiadowej wobec spóźnionej pory bardzo już krótko zostały przedstawione dwie prace mgra Z. Bojarskiego (Gliwice) i mgra L. Badiana (Wrocław), dotyczące związku budowy strukturalnej mas steatytowych i ich właściwości oraz przygotowania dielektryków dla potrzeb przemysłu telekomunikacyjnego. Następnie zaś profesorowie A. Piekara, L. Sosnowski i S. Szczeniowski podzielili się z zebranymi wrażeniami z wycieczki naukowej do NRD i Węgier.

Interesującego podsumowania prac konferencji dokonał prof. dr S. L o r i a. Mówca specjalnie gorąco podkreślił znaczenie współpracy między fizykami i Technikami; wyraził nadzieję, że konferencja robocza „Procesy elektronowe w ciele stałym“ zapoczątkuje następne dalsze wspólne konferencje i pozwoli coraz bardziej zacieśnić więź współpracy między techniką i fizyką dla dobra nauki polskiej w służbie narodu.

B. B.

POSTĘPY FIZYKI TOM V ZESZYT 1

Errata

str.	wiersz		jest	winno być
	od góry	od dołu		
17	7, 8		Czerienkowa	Czerenkowa
44		6	nieniejszego	niniejszego
91		18	(β^- – komora jonizac.) $=4 \cdot 10^{-9}$	$\eta(\beta^-$ – komora jonizac.) $=4 \cdot 10^{-9}$
94	19		1 meV	1 MeV
113		10	Błochincow	Błochincew
spis treści			A. A. Fock	W. A. Fock

POLSKIE TOWARZYSTWO FIZYCZNE

ZARZĄD

Przewodniczący

Prof. dr ANDRZEJ SOŁTAN, czł. koresp. PAN .

Wiceprzewodniczący

Prof. dr LEONARD SOSNOWSKI

Sekretarz

Prof. mgr TADEUSZ SKALINSKI

Skarbnik

Prof. dr JERZY PNIEWSKI

Członek Zarządu

Prof. dr LUDWIK NATANSON

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Gdańsk — PROF. DR IGNACY ADAMCZEWSKI

Głiwice — PROF. DR KAZIMIERZ GOSTKOWSKI

Kraków — PROF. DR ALEKSY JAGIELSKI

Lublin — PROF. DR STANISŁAW ZIEMECKI

Łódź — PROF. DR FELIKS J. WIŚNIEWSKI

Poznań — PROF. DR STANISŁAW LORIA

Toruń — PROF. DR JERZY RAYSKI

Warszawa — PROF. DR WŁODZIMIERZ ŚCISŁOWSKI

Wrocław — PROF. DR JAN RZEWUSKI

ADRES ZARZĄDU: WARSZAWA, UL. HOŻA 69.