

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

PTF

TOM XXI

ZESZYT 5

1970

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Sekretarz
Doc. dr HALINA CHECIŃSKA

Skarbnik
Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu
Prof. dr JULIAN AULEYTNER
Dr MIROŚŁAWA JASTRZĘBSKA
Prof. dr KAROLINA LEIBLER
Doc. dr JAN PETYKIEWICZ
Prof. dr JAN WEYSSENHOFF

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Doc. dr EMANUEL TREMBACZOWSKI (*Białystok*)
Prof. dr IGNACY ADAMCZEWSKI (*Gdańsk*)
Prof. dr WŁODZIMIERZ MOŚCICKI (*Głównice*)
Doc. dr DANUTA KUNISZ (*Kraków*)
Prof. dr MIECZYŚLAW SUBOTOWICZ (*Lublin*)
Doc. dr MARIAN KRYSZEWSKI (*Łódź*)
Dr MIECZYŚLAW PIRÓG (*Opole*)
Doc. dr ANTONI ŚLIWIŃSKI (*Poznań*)
Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)
Doc. dr STANISŁAW PRUSKI (*Toruń*)
Dr EDMUND IGRAS (*Warszawa*)
Doc. dr MIRON GAJ (*Wrocław*)

P O L S K I E T O W A R Z Y S T W O F I Z Y C Z N E

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM XXI, ZESZYT 5

P A Ń S T W O W E W Y D A W N I C T W O N A U K O W E
1970

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa),
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), Wojciech Rubiniowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Jan Weyssenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Jan Weyssenhoff, czł. rzecz. PAN (Kraków)
Członkowie Redakcji — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków), Jerzy Pietruszka (Kraków)

Adres Redakcji: Kraków, Reymonta 4
tel. 363-80, wewn. 442

Maszynopisy prac należy nadsyłać w 2 egzemplarzach pod adresem Redakcji. O przyjęciu do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

Państwowe Wydawnictwo Naukowe — Oddział w Krakowie, ul. Smoleńsk 14

Nakład 2326 + 99 egz. Ark. wyd. 6,75. Ark. druk. 6
Papier ilustr. kl. III. 70 × 100, 90 g.
Oddano do składania w czerwcu 1970
Podpisano do druku w październiku 1970
Druk ukończono w październiku 1970
Zam. 570/70. D-5. Cena zł 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

Stanisław Mrozowski

Czesław Białobrzewski *

Czesław Białobrzewski, Recollection

Pisanie artykułu na temat kogoś, kto był wielkim fizykiem i myślicielem, ale nie był osobą bliską, jest stosunkowo łatwym zadaniem, dlatego że można ograniczyć się do dyskusji wielkich prac i osiągnięć tego człowieka, niewiele mówiąc o życiu codziennym i osobistych kontaktach.

O wiele trudniej pisać o kimś, kogo się znało bardzo blisko, starając się być obiektywnym. Wiem, że tego nie potrafię. Ale te lata, które upłynęły od tego czasu, doświadczenia życiowe, które uzyskałem, niewątpliwie pozwalają mi lepiej widzieć i lepiej ocenić tę wyjątkową postać, która przeszła pozostawiając niezatarte ślady na moim życiu, jak i na życiu wielu innych. W tym artykule pragnę podzielić się z czytelnikami moimi osobistymi wspomnieniami o profesorze i opisać Go takim, jakim go pamiętam na przestrzeni lat 1921—1939.

Gdy zamykam oczy, widzę jego postać idącą ulicą; chodził wysuwając jedno ramię trochę do przodu, z parasolem w rękę, pociągając nogami. Była to sylwetka, którą można było rozpoznać z wielkiej odległości.

Niełatwo jest być wielkim uczonym. Ale o wiele trudniej jest połączyć to z wielkością w życiu codziennym. Profesor Białobrzewski zadość uczynił obu tym kryteriom.

Był ogromnie uprzejmy dla studentów. Pamiętam, kiedy po raz pierwszy przyszedłem do Niego z prośbą o podpisanie mojego indeksu. Było to na początku drugiego roku moich studiów. Wzbraniał się przekroczyć drzwi do swego gabinetu przede mną i zmusił mnie, bardzo zażenowanego, do wejścia jako pierwszy do jego gabinetu, gdzie podpisał mój indeks.

Zachowywał się zawsze z wielką godnością i spokojem, w sposób, który właściwie dziś na Uniwersytetach jest już rzadko spotykany. Toteż robił wrażenie człowieka starszego ponad swój wiek. Wtedy, kiedy Go poznałem, był właściwie młodym 43-letnim tylko człowiekiem, a mnie i moim kolegom wydawał się już bardzo, bardzo stary. Ale też nie zmienił się z biegiem czasu —

* Rozszerzony tekst przemówienia wygłoszonego na uroczystości ku czci prof. Cz. Białobrzewskiego, w Warszawie 14 kwietnia 1969 r.

takim, jakim był — właściwie pozostał do wojny. Nie wiem, jak to było później, bo pewnie przejścia wojenne musiały pozostawić ślady, ale w moich oczach na przestrzeni lat 1921—1939 nic, a nie się nie zmienił.

Wykłady miał doskonałe. Główny nacisk kładł zawsze na zrozumienie założeń i związku z rzeczywistością fizyczną; bardzo logiczne, zawsze opracowane, łatwo było je zrozumieć i łatwo zanotować. Wykłady, których słuchałem, zostały później opracowane i wydane w formie skryptów. W owym czasie, kiedyśmy ich słuchali, musieliśmy wszystko dokładnie notować. Bieg wykładu był dostatecznie powolny, abyśmy mogli spisać dobre notatki i mieć coś w rodzaju prywatnych skryptów. To nie był zwykły kurs fizyki teoretycznej, ściśnięty w dwa lata; kurs ten, a raczej seria różnych wykładów z fizyki teoretycznej, ciągnął się przez lat sześć. Pomimo to studenci, którzy rozpoczęli, prawie wszyscy kontynuowali do końca. Na seminarium czytaliśmy i dyskutowaliśmy przeważnie ostatnio wydane książki monograficzne na tematy związane z najnowszymi wynikami, jak np. książkę L. de Broglie'a, albo studiowaliśmy serie prac Smoluchowskiego lub Eddingtona. Była to niewielka grupa studiujących, ale przeważnie bardzo zapalona. Kiedy nastaly czasy mechaniki kwantowej, poza seminarium tworzyły się spontanicznie niezależne grupy dla studiowania bardziej specjalistycznych problemów. Do takiej grupy, która przetrwała kilka lat, należałem wraz z kolegami Kesslem, Piekara, Szczeniowskim i innymi.

W roku 1921 wstępowałem na Uniwersytet Warszawski ze szczerym zamiarem poświęcenia się astrofizyce. Astronomią, jak wielu młodych, interesowałem się od dłuższego czasu; praca w Obserwatorium Warszawskim jeszcze za czasów szkolnych przekonała mnie o niemożliwości uprawiania astrofizyki obserwacyjnej w Polsce. Zdecydowałem się więc na wstępie nauczyć się gruntownie spektroskopii. W rezultacie w latach 1925—1929 pracowałem w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej u prof. S. Pieńkowskiego nad pracą doktorską, której tematem, po dwóch nieudanych atakach w innych kierunkach, stały się zagadnienia z dziedziny fluorescencji. Jednakże zainteresowania moje rozciągały się na inne pola fizyki, a seminaria z fizyki teoretycznej i konwersatoria z fizyki doświadczalnej szybko kręgi te rozszerzały. Szczególnie silne wrażenie zrobiły na mnie prace prof. Białobrzeskiego i Eddingtona o równowadze gwiazd, jak również różnorodne zastosowania w fizyce teorii fluktuacyjnych Smoluchowskiego.

Dość wcześnie prof. Białobrzęski zwrócił na mnie uwagę na seminariach teoretycznych i zaproponował mi pracę u siebie. Jego miły stosunek do mnie i jego wiara w moje możliwości były tak ujmujące i dodające ducha, że bez wahania zdecydowałem się na zmianę, która jednakże nastąpiła w trzy lata później. Z wielu powodów ukończenie pracy doktorskiej u prof. Pieńkowskiego zajęło więcej czasu niż przewidywałem. Dopiero więc w roku 1929 mogłem zrezygnować z uczenia w gimnazjach warszawskich i rozpocząć pracę u prof. Białobrzeskiego. Tak się zaczął mój bezpośredni z nim kontakt, który miał trwać przez następnych lat dziesięć.

Odkładając zdawanie egzaminów doktorskich na później, rzuciłem się do pracy z zapalem. Prof. Białobrzeski, po detalicznym wysłuchaniu i przedyskutowaniu moich propozycji dotyczących gnębiącego mnie problemu spektroskopowego, postanowił wyposażyć laboratorium przy ul. Śniadeckich 8 (Warszawskie Towarzystwo Naukowe) we wszystkie przyrządy potrzebne do zaatakowania tego zagadnienia. Gdy po pół roku przybył z wizytą do Warszawy prof. P. Pringsheim, „oblał mnie zimną wodą“, wyrażając pogląd, że proponowane doświadczenia są niezwykle trudne i że sam ich by się nie podejmował. Jednakże po następnym pół roku okazało się, że eksperyment jest łatwiejszy niż mogłem tego w najśmielszych marzeniach oczekiwać. Tak więc intuicja profesora nie zawiodła — poważne wydatki z zasiłku Ministerstwa Oświaty zostały usprawiedliwione, a moje prace od tej chwili potoczyły się wartkim nurtem.

Byłem najbardziej zaawansowanym i w rezultacie najbliższym pracownikiem prof. Białobrzeskiego, miałem więc pełno okazji poznania Go jako szefa i jako opiekuna. Cenił obromnie niezależność umysłu i zawsze ją popierał. Podobnie, jak inni wielcy fizycy polscy (Smoluchowski, Natanson), nie stworzył on szkoły fizyki teoretycznej. Sądzę, że głównym powodem tego było przede wszystkim to, że interesowały go w fizyce teoretycznej zagadnienia podstawowe, zasadniczo zbyt trudne, aby można dawać takie problemy do opracowania mało przygotowanym adeptom jako tezy doktorskie, które stałyby się dyktandem raczej niż twórczą pracą pupila w takich warunkach. Jak podkreśliłem, cenił prof. Białobrzeski niezależność umysłu i nie chciał narzucać swoich poglądów współpracownikom. Z drugiej strony miał szereg interesujących pomysłów z dziedziny fizyki eksperymentalnej ciał stałych i cieczy, które świetnie nadawały się na tematy prac doktorskich; i tu więc spowodował utworzenie się grupy eksperymentalnej przy zakładzie teoretycznym.

Profesor opiekował się pracownikami właściwie po ojcowsku. Starał się uzyskać dla nich wszystko, czego potrzebowali, tak aby mogli pokazać, co mogą sami osiągnąć. Stosunek jego był bardzo serdeczny, ciepły i prostoliniorny. Wspomnę tutaj kilka faktów, które to uwypuklą. Niektórzy z czytelników pewnie pamiętają, że w roku 1931 nastąpiło załamanie finansowe w Polsce, wskutek czego rozmaite fundusze z Ministerstwa Oświaty zostały wstrzymane. Gdy to się tak nagle i niespodziewanie zdarzyło, prof. Białobrzeski przez kilka miesięcy płacił nam, tj. asystentom, pensje z własnej kieszeni. Czy te fundusze mu zwrócono i kiedy, tego nigdy się nie dowiedziałem.

Moje przejście z zakładu fizyki doświadczalnej do teoretycznej spowodowało sytuację dla niego trochę trudną; nie rozumiejąc prawdziwych powodów mojej decyzji stawiano mu różne zarzuty. Bolała mnie ta niesprawiedliwość ludzka, ale Profesor nigdy mi nie pozwalał myśleć o tym, ani się martwić, biorąc, et przykrości na własną odpowiedzialność.

Pracę habilitacyjną, którą napisałem w r. 1932, poprzedza podziękowanie, które czytelnik znający sytuację prawdopodobnie oceniłby jako raczej powściągliwe. W rzeczywistości podziękowanie napisane przeze mnie było o wiele

gorętsze; jednakże po przeczytaniu go, prof. Białobrzeski wezwał mnie do swego gabinetu i zdecydowanie stwierdził, że w tym podziękowaniu za dużo jest pochwał pod Jego adresem, że czytelnicy mogą pomyśleć, że to On poddał mi dużo idei, że tak nie było, itd., i że prosi o skreślenia. Walczyłem o utrzymanie pierwotnej formy podziękowania, ale prof. Białobrzeski zdecydowanie o zmianę prosił, twierdząc, że to musi być zrobione dla mego dobra. Tak więc w rezultacie podziękowanie to ukazało się bardzo skrócone. Patrząc z odległości 37 lat, które upłynęły, wciąż sądzę, że pierwsza forma podziękowania wcale nie była przesadna. Moją habilitacją cieszył się Profesor niemal tak bardzo, jak ja sam i moja rodzina.

Profesor Białobrzeski był, podobnie jak w ruchach, dosyć powolny w myśleniu i w formułowaniu swych myśli w słowach. Była to jego cecha charakterystyczna, która pochodziła częściowo z wrodzonej obawy, że odpowiedź źle sprecyzowana może spowodować błędne zrozumienie jego wypowiedzi. Toteż nigdy nie odpowiadał i nie dawał rad, dopóki się nie namyślił. Gdy się z nim rozmawiało, dyskutowało, czy przedstawiało sytuację, pytał o szczegóły, prosił o wyjaśnienia, robił mało znaczące uwagi, ale właściwie niczego zdecydowanego nie wypowiadał, o ile zagadnienia nie znał. Często następnego dnia, gdy przychodził do laboratorium, po przemyśleniu całego problemu formułował bardzo ciekawe uwagi czy idee i dyskutował detale. Wtedy dopiero ukazywał się szeroki zakres jego wiedzy i głębokie zrozumienie świata fizykalnego. Do tej Jego cechy charakterystycznej powrócę jeszcze później.

Od czasu prac wykonanych w pracowni Langewina interesował się problemami fizyki cieczy i ciał stałych i to właśnie spowodowało, jak wspominałem, poprzednio, utworzenie takiej grupy w Zakładzie Fizyki Teoretycznej. Jego zainteresowanie tymi działami udzieliło się mnie również i jeżeli po szeregu lat rozwinąłem działalność w dziedzinie fizyki węgla, to częściowo zawdzięczam to temu, że u prof. Białobrzeskiego zaznajomiłem się z fizyką ciała stałego.

Nie mam zamiaru tu dyskutować dorobku naukowego Profesora i wyjaśnić znaczenia dla nauki w ogólności, a dla terenu polskiego w szczególności. Zostało to już omówione obszernie przez innych autorów w kilku artykułach biograficznych opublikowanych po Jego śmierci. Ograniczę się tylko do kilku uwag, które mają charakter bardziej osobisty.

Jak wiadomo, prof. Białobrzeski był w astrofizyce pierwszym, który wskazał, jak bardzo ważnym czynnikiem jest ciśnienie promieniowania w równowadze gwiazd. Dziś jesteśmy już przyzwyczajeni, aby nie tylko w wypadku gwiazd, ale w ogóle w przypadku plazm i innych wysokotemperaturowych systemów to ciśnienie promieniowania uwzględniać. W owym czasie (rok 1913) był to olbrzymi krok naprzód; na nieszczęście dla fizyki polskiej było to akurat nie krótko przed wybuchem pierwszej wojny światowej. Praca opublikowana w biuletynie Polskiej Akademii Umiejętności nie rozeszła się więc szeroka wśród świata naukowego. W kilka lat później Eddington wpadł niezależnie na ten sam pomysł. Ze względu na dynamizm Eddingtona i dobrą reklamę idee Eddingtona zatoczyły szerokie kręgi i zaczęto wierzyć i wierzone przez

długi czas, że to Eddington był pierwszym, który zrozumiał podstawy mechanizmu równowagi gwiazd. Warto wspomnieć, że w czasie, gdy Eddington analizował równowagę gwiazd wprowadzając ciśnienie promieniowania, Einstein zastanawiał się nad wpływem zmiany pędu atomowego w aktach absorpcji i emisji na równowagę promieniowania i materii (słynna praca nad wymuszonym promieniowaniem). Problem więc w owym czasie był w stanie dojrzewania — Białobrzeski wyprzedził współczesnych o lat kilka. Praca Einsteina nie wyjaśniła jednakże procesu zamiany pracy ciśnienia promieniowania na energię cieplną — zrobił to dopiero Białobrzeski w latach dwudziestych.

Białobrzeski przesłał po ukończonej wojnie Eddingtonowi odbitkę pracy z 1913 r. W odpowiedzi prywatnej Eddington przyznał prof. Białobrzeskiemu pierwszeństwo; nie zrobił tego jednakże w swoich publikacjach, toteż w literaturze bardzo często omijano nazwisko prof. Białobrzeskiego. Bolał nad tym Chandrasekhar, uważając to za wielką niesprawiedliwość losu (i ludzi). Sporo lat temu podkreślił w rozmowie prywatnej ze mną, że w swojej książce o równowadze gwiazd postarał się skorygować tę niesprawiedliwość przez napisanie bardzo jasnej części, gdzie wyjaśnia wielką zasługę Białobrzeskiego, jako pierwszego, który nie tylko zwrócił uwagę na ciśnienie promieniowania, ale który wyprowadził zasadnicze równania ogólnej równowagi gwiazd.

W latach dwudziestych Białobrzeski kontynuował pracę nad równowagą gwiazd, zwracając uwagę na dodatkowy czynnik, mianowicie na fluktuacje termodynamiczne, które, jak wykazał, powodują zwiększenie przewodnictwa cieplnego, w rezultacie zwiększając promieniowanie gwiazdy i wpływając na równowagę wewnętrzną. Przypominam sobie, jak ciekawa i zacięta była dyskusja na ten temat na posiedzeniu Towarzystwa Fizycznego, gdzie prof. Białobrzeski te swoje idee przedstawił. Prof. M. Wolfke, niezaprzeczalnie jeden z czołowych fizyków polskich tego okresu, bardzo silnie zaatakował prof. Białobrzeskiego, odrzucając proponowany mechanizm. Właściwie cała ta dyskusja, zażarta, ale w tonie uprzejmym, polegała, wydaje mi się, na nieporozumieniu. Prof. Białobrzeski użył bowiem nieodpowiedniego, albo raczej nieuzasadnionego terminu, mówiąc, że fluktuacje są źródłami energii promienistej, na co prof. Wolfke reagował bardzo negatywnie. Ponieważ Białobrzeski był z natury dość powolny w formułowaniu odpowiedzi, dyskusja wyglądała tak, jak gdyby wygrywał ją prof. Wolfke. Ta pewna powolność prof. Białobrzeskiego powodowała, że świetnie mógł dyskutować na piśmie i często w artykułach był bardzo dowcipny, a nawet potrafił być złośliwy. Ale w dyskusjach na posiedzeniach, gdzie potrzeba szybkiej wymiany słów i odparowania ataków, trudno mu było górować nad przeciwnikiem. Błyskotliwość nie była Białobrzeskiego atrybutem. Patrząc z odległości wielu lat i mając informacje, których wtedy brakowało, zastanawiam się czasem, czy Białobrzeski używając terminu „źródła energii“ przewidywał, czy też przeczuwał możliwość reakcji termonuklearnych egzotermicznych, co do których tak niedługo później zdano sobie sprawę. Jakoś nigdy Go o to nie zapytałem.

Byłem także świadkiem ciekawej zmiany ustosunkowania się do teorii kwantów w latach 1924—1927, w związku z powstaniem mechaniki kwantowej. Białobrzeski nie ufał i nie umiał się przejąć tradycyjną teorią kwantów. Zawsze twierdził (miał on bardzo silne inklinacje filozoficzne od początku), że stara teoria kwantów nie może być prawdziwa, ponieważ z systemu opartego na sprzecznych założeniach można wszystko wydedukować, wskutek czego zgodność z doświadczeniem jest iluzoryczna. Prawdopodobnie praca nad czasem świecenia atomu z 1916 roku przekonała Go o słabości tradycyjnej teorii. Białobrzeski nie umiał bawić się w nielogiczności i dopasowywanie ich do rzeczywistości fizycznej. Teoria musiała mieć sens logiczny, zanim ją chciał używać. A więc przez lata 1917—1927 trzymał się na uboczu fizyki atomowej.

Z chwilą, gdy ukazały się pierwsze prace Schrödingera, a właściwie już nawet de Brogliego, otwierając nowe drogi ku zrozumieniu kwantowej struktury atomów, poczuł się jak ryba w wodzie. To było to, na co czekał; oto była teoria spójna wyprowadzona od początku z podstawowych niesprzecznych założeń. Starając się zrozumieć podstawy tej teorii i nadać zasadniczym wielkościom interpretację fizykalną coraz bardziej zagłębiał się w rozmyślenia nad jej sensem filozoficznym. Pracę tę kontynuował przez wiele lat następnych i do niej jeszcze powrócę. Starał się też znaleźć pomost między nauką ścisłą i religią. Był przekonany, że to jest możliwe. Czy i jak mu się to udawało, nie mnie jest o tym sądzić. Uważałem, że twierdzenia opierające się na tak różnych przesłankach pogodzić się nie dadzą; zdając sobie sprawę z mojego stanowiska cierpliwie swoje poglądy wyjaśniał. Były to bardzo ciekawe dla mnie rozmowy, które pozostawiły niezatarte wspomnienia.

Prof. Białobrzeski pozwolił mi rozwinąć także działalność typu administracyjno-organizatorską, dzięki czemu uzyskałem praktyczne wykształcenie, które okazało się nadzwyczaj cenne później w mej pracy na gruncie amerykańskim. A więc organizowaliśmy pod jego kierownictwem zjazd warszawski PTF-u w r. 1932 — prof. Białobrzeski był prezesem Komitetu Organizacyjnego, a ja jego sekretarzem. Oczywiście, inni członkowie Komitetu brali także gorący w tym udział — wprowadzaliśmy szereg innowacji związanych z wzrastającą liczbą referatów naukowych zgłaszanych na Zjazdy PTF-u. Także za czasów jego prezesury w PTF-ie byłem sekretarzem generalnym w latach 1934—38. Organizowanie przyjęć dla gości zagranicznych pod jego kierownictwem i przy współpracy z Ministerstwami Oświaty oraz Spraw Zagranicznych, wizyty w ambasadach itd. były cenną praktyką dla młodego naukowca. Niechże mi będzie wolno wspomnieć tu jeden zabawny szczegół, który się zdarzył w czasie wizyty L. de Brogliego; oficjalny obiad został przygotowany w Resursie Kupieckiej na około 30 osób. Wszyscy goście, ambasador francuski, wiceministrowie są zebrani, a de Broglie się spóźnia. Telefony, poszukiwania; wreszcie po 1/2 godz. główny gość przybywa przepaszając, że francuscy sekretarze wozili go po okolicach Warszawy, że zwiedzał jakieś forty nad Wisłą, ześliznął się i wpadł w błoto — musiał więc wrócić do hotelu. W półtorej godziny później obiad dobiega końca, prof. Białobrzeski wznosi toast, na który de Broglie

zaczyna odpowiadać, a tu wpada zaaferowany zarządzający i dyskretnie wywołuje mnie z sali. Jest telefon z Paryża do prof. de Brogliego — rodzina i prasa francuska proszą o detale wyratowania de Brogliego z nurtów Wisły i pytają o stan jego zdrowia. Zapewniłem ich, że topielec właśnie przemawia i że nie ma powodu do obaw o jego zdrowie ze względu na dobrze znane lecznicze właściwości szampana.

Bardzo interesujące były przygotowania organizacyjne, a jeszcze bardziej sama konferencja w 1938 r., na którą pod egidą Komisji Współpracy Intelktualnej Ligi Narodów zjechali do Warszawy wielcy uczeni, aby dyskutować zagadnienia interpretacji mechaniki kwantowej. Był to wielki sukces prof. Białobrzskiego; zjazd ten dał mi możność osobistego poznania niektórych, nieledwie legendarnych w fizyce postaci. Jedną z fotografii, ogromnie cenną dla mnie, ale która przepadła w czasie wojny (nie wiem nawet czy u kogoś taka odbitka się zachowała) była fotografia nas dwóch z Bohrem, Eddingtonem i Darwinem przed drzwiami wejściowymi do naszego Zakładu Fizyki Teoretycznej na Oczuki 3. Widok tych czterech uczonych dyskutujących w swoim laboratorium pozostawił niezatarte wrażenia. Niezatarte wrażenia z tej konferencji mieli i inni — wiele razy wspominaliśmy dawne czasy później w Ameryce z niektórymi z uczestników.

Prof. Białobrzski umożliwił mi wyjazdy zagranicę. Nie będę ich wyliczać, było ich cały szereg. Jeszcze gdy pracowałem nad pracą doktorską, pomógł mi w uzyskaniu zasiłku Ministerstwa na wyjazd do Berlina na wykłady Schrödingera i innych w lecie 1928 roku. Zawsze gorąco popierał projekty wyjazdów i starał się o odpowiednie zasiłki z różnych źródeł, wierząc w wartość edukacyjną podróży. Mój ostatni wyjazd nastąpił do Ameryki po uzyskaniu rocznego urlopu z Uniwersytetu. Profesor przyszedł na dworzec kolejowy pożegnać nas na początku sierpnia 1939 r., kiedyśmy z żoną wyjeżdżali do Gdyni. Ani ja, ani On nie przypuszczaliśmy, że już więcej się nie zobaczymy. Wyjeżdżałem z wiarą nieświadomego, że nic złego nikomu z nas się nie stanie.

Celem naszego wyjazdu było Berkeley w Kalifornii; ale zaledwie przybyliśmy na drugi kontynent Niemcy zaatakowały Polskę i wszelkie kontakty urwały się. Wiedziałem, że prof. Białobrzski był w Warszawie w czasie agresji wojsk niemieckich. Wiadomości, jakie nadchodziły do Ameryki, były albo oficjalnie dostarczane, lub w każdym razie kontrolowane przez rząd niemiecki — nie mieliśmy pojęcia, kto obronę Warszawy przeżył i co się stało z rodziną i przyjaciółmi. Dochodziły nas straszne wieści okólne o tym, jak Polacy byli traktowani i mordowani, jak z powietrza rozbijano Warszawę. Wiedzieliśmy z pierwszej wojny jakie były rządy niemieckie i nie mieliśmy powodu podejrzewać, że jakiegokolwiek złe wiadomości mogą być nieprawdziwe. Otóż w końcu listopada, czy też na początku grudnia pyta mnie Segré, czy widziałem notatkę we wczorajszym „New York Times’ie“ o rozstrzelaniu prof. Białobrzskiego. Pędzę więc do Faculty Clubu, biorę do ręki „New York Times“ i widzę na pierwszej stronie w najbardziej prawej kolumnie, wielkimi literami tytuł: „Słynny Profesor rozstrzelany przez Niemców“, a poniżej opis wyda-

rzenia: Prof. Białobrzeski, członek Akademii, przedstawiciel Polski w Komisji Ligi Narodów itd., itd. został rozstrzelany przez władze niemieckie za znalezione w jego laboratorium wabuchowe materiały.

Będąc adiunktem przez szereg lat dokładnie wiedziałem, co się znajdowało w laboratoriach Zakładu Fizyki Teoretycznej. Jedyne materiały wybuchowe tam się znajdujące, były to dwie puszki substancji używanej do moich doświadczeń, które w braku przewidywania wypadków wojennych zostawiłem na górnej półce w szafie w moim pokoju. Schowałem je w głębi, żeby ktoś w czasie mojej nieobecności nie dobrał się do nich przez omyłkę. A więc te puszki przy rewizji znalezione! Przez jakiś czas, który wydawał mi się niezmiernie długi i beznadziejny, jeśli chodzi o przyszłość, żyłem w poczuciu, że moją lekkomyślnością spowodowałem rozstrzelanie prof. Białobrzeskiego. Dopiero po dwóch miesiącach otrzymałem pierwszą wiadomość od moich rodziców — pocztówkę przesłaną przez Czerwony Krzyż, w której moja Matka wspomniała, że „...właśnie wczoraj graliśmy w brydza z Twoim Profesorem i rozmawialiśmy o Was...“. Kartka z grudnia o 2 tygodnie późniejsza od daty zawiadomienia w „New York Times“ o rozstrzelaniu. Zrozumiałem, że musiała zajść jakaś pomyłka — i odetchnąłem.

Od pierwszej chwili ukończenia wojny utrzymywaliśmy kontakt listowy, dowiadywałem się o wszystkich Jego poczynaniach. Pisał mi o tym wielkim dziele, którego dwa tomy zostały spalone i o pracy nad skróconym jednotomowym wydaniem. Zaproponowałem Mu przetłumaczenie tego skróconego wydania na angielski w Ameryce. Pomimo że wątpiłem czy potrafiłbym tak abstrakcyjną pracę przetłumaczyć, liczyłem na pomoc kolegów i znajomych fizyków i filozofów. Niestety, prof. Białobrzeski przedłożył rękopis wcześniej Akademii i nie mogło być mowy o tym, żeby uzyskać zezwolenie na drukowanie tłumaczenia zagranicą przed decyzją Akademii Nauk. Wobec tego sprawa chwilowo upadła i należało czekać, aż książka ta będzie opublikowana przez Akademię, co, jak wiadomo, stało się dopiero po Jego śmierci.

Przez krótki czas miałem nadzieję, że nareszcie po wielu latach zobaczymy się, bo prof. Białobrzeski jako wiceprezes IUPAP-u, tzw. Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej, powinien był wziąć udział w obradach tej Unii w Kanadzie. Niestety, nie mógł na ten zjazd przyjechać. Po Jego śmierci napisałem wspomnienie do „Physics Today“, które nieco później zostało opublikowane, ale znacznie okrojone (do 1/4) i które wobec tego nie zawierało tych wszystkich ważnych szczegółów o nim, z którymi chciałem moich kolegów amerykańskich zapoznać. Przede wszystkim chciałem to zrobić dlatego, że choć był niewątpliwie fizykiem i myślicielem na skalę światową, stosunkowo był mniej znany w świecie anglosaskim. Poza tym był kimś, kto zostawił niewymazalne piętno na fizyce polskiej w okresie międzywojennym, czego ja sam byłem świadkiem oraz na fizyce powojennej, o czym od wielu kolegów słyszałem. Ale jak podkreśliłem na wstępie, miarą Jego wielkości było coś więcej; był kimś, kogo jeśli się znało osobiście musiało się szanować i podziwiać, a jeśli się z nim pracowało, to trzeba było i kochać.

Aleksander Jabłoński

Czł. rzeczywisty PAN
Toruń

Polaryzacja fluorescencji roztworów izotropowych *

Polarization of Fluorescence of Isotropic Solutions

W referacie moim omówię zagadnienie wpływu ruchów termicznych drobin luminezujących na polaryzację fluorescencji roztworów izotropowych, oraz wnioski, które wyciągnąć można z łącznych pomiarów polaryzacji i czasów świecenia fluorescencji tych roztworów.

Na początku podam kilka uwag ogólnych. Jeżeli pole promieniowania luminescencyjnego nie jest polem izotropowym, mówimy, że luminescencja jest (przynajmniej częściowo) spolaryzowana. Polaryzacja fotoluminescencji roztworów izotropowych wystąpić może jedynie wtedy, gdy pole promieniowania wzbudzającego nie jest polem izotropowym. Dzięki anizotropii pola wzbudzającego rozkład orientacji drobin wzbudzonych staje się rozkładem anizotropowym, a co za tym idzie, emitowana jest przez te drobinę luminescencja spolaryzowana. Przy pomiarach polaryzacji najczęściej stosowanym sposobem wzbudzenia jest wzbudzenie wiązką równoległą światła spolaryzowanego liniowo. Wszystko o czym będzie mowa, dotyczyć będzie tego właśnie sposobu wzbudzenia. Rozciągnięcie wyników na inne sposoby wzbudzenia (np. na wzbudzenie wiązką równoległą światła naturalnego) nie następuje z trudności.

Do scharakteryzowania anizotropii pola promieniowania fotoluminescencyjnego roztworów izotropowych stosowana jest obecnie coraz częściej zamiast stopnia polaryzacji $P = (I'' - I^\perp)/(I'' + I^\perp)$ wielkość r , zwana anizotropią emisji (AE), której definicja dla przypadku wspomnianego sposobu wzbudzenia brzmi:

$$r = \frac{I'' - I^\perp}{I'' + 2I^\perp}, \quad (1)$$

* Referat wygłoszony na XXI Zjeździe Fizyków Polskich, Poznań, 8–13 września 1969 r.

gdzie I'' i I^\perp są natężeniami względnymi składowych luminescencji równoległej i prostopadłej do kierunku wektora elektrycznego światła wzbudzającego (dwie prostopadłe do siebie składowe I^\perp posiadają jednakowe natężenia ze względu na symetrię osiową pola promieniowania luminescencyjnego — osią symetrii jest kierunek wektora elektrycznego światła wzbudzającego).

Równ. (1) można zapisać w następujących postaciach:

$$r = \frac{I'' - I^\perp}{I} = \frac{3I'' - I}{2I} = \frac{I - 3I^\perp}{I}, \quad (1a)$$

gdzie $I = I'' + 2I^\perp$.

Ogólną definicję AE, mającą zastosowanie przy dowolnym sposobie wzbudzenia, znaleźć można np. w [10].

Na to, aby móc z doświadczeń uzyskać dokładniejsze informacje o wpływie czynników depolaryzujących (a więc i ruchów termicznych drobin luminezujących) na AE fotoluminescencji, konieczna jest znajomość tzw. AE podstawowej, czyli takiej, jaka byłaby obserwowana, gdyby w roztworze nie występowały żadne czynniki depolaryzujące. Ponieważ roztwory takie nie istnieją, nie jest możliwy bezpośredni pomiar AE podstawowej. Można ją jednak obliczyć dla różnych przypadków konkretnych (patrz np. [10]).

Teorii AE podstawowej nie będę tu referował, przytoczę jednak niektóre z założeń, na których się ona opiera, oraz te z wyników, które będą niżej potrzebne.

Podane w [10] założenia cytuję dosłownie: „1. Nie istnieją zależności fazowe pomiędzy światłem wzbudzającym fotoluminescencję roztworu i światłem emitowanym przez drobinę luminezującą (założenie na pewno słuszne w przypadku wzbudzenia światłem o niezbyt wielkim natężeniu, gdy występowanie emisji wymuszonej można pominąć), 2. nie istnieją również zależności fazowe pomiędzy światłem emitowanym przez różne drobinę — są to źródła niespójne, 3. kierunek (względem układu osi drobinę) momentu przejścia odpowiedzialnego za emisję nie zależy od sposobu wzbudzenia — kierunek ten zależy wyłącznie od stanów drobinę, pomiędzy którymi zachodzi przejście.“

Jeżeli stany te nie są stanami zwyrodniałymi, moment przejścia posiada określony kierunek względem układu współrzędnych, związanego sztywno z drobiną. Mówimy w tym przypadku o liniowych lub całkowicie anizotropowych, elektronowych oscylatorach wirtualnych. Gdy wchodzi w grę stany zwyrodniałe, temu samemu przejściu elektronowemu odpowiadać mogą różne kierunki momentu przejścia — oscylator liniowy winien być zastąpiony przez oscylator trójwymiarowy (oscylator przestrzenny), lub ew. przez oscylator dwuwymiarowy (oscylator płaski). Są one równoważne odpowiednio trzem lub dwóm prostopadłym do siebie oscylatorom liniowym, których kierunki w drobinie muszą być tak dobrane, aby dla jednego z nich natężenie oscylatora było maksymalne, a dla innego minimalne (patrz [10]). Ponieważ to samo pasmo fotoluminescencji może być wzbudzone w różnych elektronowych pasmach absorpcji, za absorpcję i za emisję odpowiedzialne są na ogół różne

oscylatory wirtualne. Przy wzbudzeniu do stanów elektronowych wyższych niż stan wyjściowy pasma fotoluminescencji, ten ostatni osiągany jest (dzięki przejściom bezpromienistym) w czasie bardzo krótkim w porównaniu z czasem świecenia fluorescencji. Wspomnę nawiasowo, że, w myśl reguły Kashy, emisja fotoluminescencji następuje z najniższego stanu wzbudzonego o danej multipletowości. Istnieją jednak odstępstwa od tej reguły.

AE podstawowa r_f zależy od anizotropii, odpowiedzialnych za absorpcję i za emisję, oscylatorów wirtualnych oraz od ich wzajemnej orientacji. Wartość bezwzględna r_f jest tym mniejsza, im mniejsza jest *ceteris paribus* anizotropia oscylatorów wirtualnych. $r_f = 0$, gdy przynajmniej jeden z wspomnianych oscylatorów jest oscylatorem izotropowym (o równym natężeniu trzech jego składowych). Przypadek taki nie został, jak mi się zdaje, dotychczas zaobserwowany.

Wszystkie możliwe wartości r_f zawarte są w granicach

$$-0,2 \leq r_f \leq 0,4. \quad (2)$$

Nie będę tu przytaczał ogólnego wyrażenia na r_f , jest ono raczej skomplikowane, podam jedynie wyrażenie dla przypadku najprostszego, gdy wchodzi w grę jedynie oscylatory liniowe:

$$r_f = 0,6(\cos^2 \beta - \frac{1}{3}), \quad (3)$$

gdzie β oznacza kąt pomiędzy kierunkami (w drobinie) oscylatora absorpcyjnego i emisyjnego. Równ. (3) zostało podane przez F. Perrina [13] w innej postaci (dla stopnia polaryzacji P , a nie dla AE r_f).

W dalszym ciągu mego referatu będę posługiwał się wyłącznie AE, nawet wtedy, gdy będę przytaczał wyrażenia otrzymane pierwotnie przy użyciu stopnia polaryzacji.

Jak już wspomniałem, obserwowana AE fotoluminescencji nie jest nigdy dokładnie równa AE podstawowej. Nie istnieją bowiem roztwory, w których nie występuje przynajmniej jeden z czynników depolaryzujących. Czynniki te są: 1. drgania torsyjne drobin luminezujących, 2. ich obroty termiczne, 3. migracja energii wzbudzenia pomiędzy nimi i 4. fluorescencja wtórna. Przez dobranie odpowiednich warunków doświadczenia można praktycznie wyeliminować trzy ostatnie czynniki, pozostanie jednak zawsze czynnik pierwszy — drgania torsyjne drobin luminezujących. Dwa pierwsze czynniki należą do kategorii ruchów termicznych drobin. Jedynie te czynniki będą uwzględnione w moim referacie.

Zajmę się przede wszystkim depolaryzacją fotoluminescencji przez obroty termiczne drobin. Wygodnie jest zacząć od przypadku idealnego, od wzbudzenia roztworu nieskończenie krótkim błyskiem w chwili $t = 0$. Dzięki obrotom termicznym rozkład orientacji drobin wzbudzonych będzie w czasie $t > 0$ dążył stopniowo do rozkładu izotropowego, a tym samym i AE $r(t)$, która staje się funkcją t , będzie dążyła do zera.

AE obserwowana przy ciągłym naświetlaniu światłem wzbudzającym o stałym natężeniu jest równa wartości średniej $r(t)$, uśrednionej na cały czas świecenia fotoluminescencji:

$$\langle r \rangle = \frac{1}{\tau} \int_0^{\infty} r(t) e^{-\frac{t}{\tau}} dt, \quad (4)$$

gdzie τ jest średnim czasem świecenia fotoluminescencji.

Dla uzyskania wyrażenia na $\langle r \rangle$ oprę się na zapoczątkowanej przez Lewszina [11], a rozwiniętej przez Perrina [13—15], teorii depolaryzacji fotoluminescencji przez ruchy obrotowe drobin luminezujących. Teoria ta oparta jest na założeniu, że ruchy obrotowe drobin wraz z ich otoczką solwatacyjną podlegają prawom brownowskiego ruchu obrotowego cząstek w zawiesinach. Perrin zajął się przede wszystkim uogólnieniem podanej przez Einsteina teorii brownowskich ruchów obrotowych przez uwzględnienie obrotów o dowolnie duże kąty (Einstein podał wyrażenie na średni kwadrat kąta obrotu w funkcji czasu jedynie dla kątów małych). W prostszej wersji swej teorii Perrin założył kulistą postać cząstek, w bardziej wyrafinowanej — elipsoidalną. Choć obie wersje zastosował on do teorii depolaryzacji przez ruchy obrotowe drobin luminezujących, omówię jedynie wersję prostszą, w której drobina luminezująca wraz z jej otoczką traktowana jest jako kulista cząstka brownowska. Dzięki obrotom tych „cząstek“ zmienia się wraz z czasem t orientacja oscylatora emisyjnego względem orientacji, którą posiadał oscylator absorpcyjny w chwili wzbudzenia drobin $t = 0$. Różne drobinę obróca się w tym samym czasie o różne kąty. Jednak rolę istotną w omawianym zagadnieniu grają jedynie wartości średnie kwadratów cosinusów tych kątów. W uwzględnionym przez Perrina [15] przypadku oscylatorów liniowych potrzebne jest wyrażenie na średni kwadrat cosinusa kąta (α), utworzonego przez kierunek oscylatora emisyjnego w chwili $t \geq 0$ z kierunkiem posiadanym przez oscylator absorpcyjny w chwili wzbudzenia $t = 0$:

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle = (\cos^2 \beta - \frac{1}{3}) e^{-\varphi t} + \frac{1}{3}, \quad (5)$$

gdzie β oznacza kąt pomiędzy kierunkami obu oscylatorów w drobinie, a więc w chwili $t = 0$ (patrz równ. (2)), zaś

$$\varphi = \frac{kT}{v\eta} \quad (6)$$

(v — objętość drobinę wraz z otoczką solwatacyjną, η — współczynnik lepkości roztworu).

Aby otrzymać AE $r(t)$ w funkcji t , wystarczy zastąpić w równ. (2) $\cos^2 \beta$ przez $\langle \cos^2 \alpha \rangle$:

$$r(t) = 0,6 [(\cos^2 \beta - \frac{1}{3}) e^{-\varphi t} + \frac{1}{3} - \frac{1}{3}] = r_0 e^{-\varphi t}. \quad (7)$$

Można wykazać [9], że ten sam wynik otrzymalibyśmy dla przypadku dowolnych oscylatorów wirtualnych (oscylatorów przestrzennych).

Podstawiając $r(t)$ z równ. (7) do równ. (4) otrzymujemy $\langle r \rangle$, czyli AE fotoluminescencji emitowanej przez roztwór przy ciągłym naświetlaniu światłem o stałym natężeniu:

$$\langle r \rangle = \frac{r_f}{1 + \varphi\tau}. \quad (8)$$

Jak się okazało, równ. (8) nie opisuje wyników doświadczeń dokładnie. Z równania tego wynikałoby m. in., że $\langle r \rangle = r_f$ dla roztworów sztywnych (o współczynniku lepkości praktycznie nieskończenie wielkim, a więc $\varphi \approx 0$), czego się nie obserwuje. Już z tego faktu wynika konieczność modyfikacji teorii Perrina. Do podobnego wniosku prowadzą wyniki badań roztworów o skończonej lepkości.

W zaproponowanej modyfikacji teorii [9] przyjęto założenie, że drobiny w cieczach wykonują na ogół drgania torsyjne dokoła orientacji równowagi (drgania takie występują również i w roztworach sztywnych), a tylko od czasu do czasu, gdy energia drgań i konfiguracja otoczenia na to pozwalają, zmieniają skokowo swą orientację równowagi. Obok depolaryzacji przez obrót drobin występuje więc zawsze depolaryzacja przez drgania torsyjne. Pełny efekt depolaryzacyjny przez nie wywołany zachodzi już w ciągu jednego okresu tych drgań¹, a więc w czasie o kilka rzędów krótszym od średniego czasu świecenia fluorescencji. Można więc go uważać za efekt natychmiastowy, osiągający swą pełną wartość praktycznie już w chwili wzbudzenia drobin. Jak można wykazać, efekt drgań torsyjnych prowadzi do zastąpienia r_f w równ. (7) i (8) przez inną wielkość. Wielkością tą jest tzw. AE graniczna r_0 , której wartość bezwzględna jest mniejsza od $|r_f|$ wyłącznie dzięki efektowi depolaryzacyjnemu drgań torsyjnych. Zamiast równ. (8) otrzymujemy więc

$$\langle r \rangle = \frac{r_0}{1 + \varphi\tau}. \quad (9)$$

Równ. (9) posłużyło za podstawę, na której opierają się badania doświadczalne, o których niżej będzie mowa.

Z wielkości występujących w tym równaniu $\langle r \rangle$ i τ dają się zmierzyć bezpośrednio. Na to, aby móc wyznaczyć dwie wielkości pozostałe, r_0 i φ , potrzebny jest jeszcze jeden związek, przynajmniej jednej z nich, z innymi wielkościami, dającymi się zmierzyć. Związek taki istnieje pomiędzy r_0 i średnimi czasami świecenia τ'' i τ^\perp składowych fluorescencji równoległej i prostopadłej do kierunku wektora elektrycznego światła wzbudzającego [8]

$$\tau'' = \tau \frac{r_0 + 2\langle r \rangle^2}{r_0 + 2r_0\langle r \rangle}, \quad (10)$$

i

$$\tau^\perp = \tau \frac{r_0 - \langle r \rangle^2}{r_0 - r_0\langle r \rangle}. \quad (11)$$

¹ Mowa tu jest oczywiście o średnim okresie z natury rzeczy nieregularnych drgań.

Równania te zostały otrzymane przy zastosowaniu tych samych założeń upraszczających, jakie zostały użyte przy wyprowadzeniu równ. (9).

Na podstawie pomiarów dwóch z trzech wielkości τ^{\parallel} , τ^{\perp} i τ oraz pomiarów $\langle r \rangle$ można wyznaczyć r_0 i φ dla określonego roztworu w określonej temperaturze. Pomiary takie zostały wykonane przez Bauera [1], [3], Heldta [6] i Grudzińskiego [5]. Otrzymane wartości r_0 spełniają zawsze nierówność $|r_0| < |r_f|$.

Ze znajomości r_0 i φ można uzyskać szereg wiadomości o zjawiskach „mikroskopowych”, zachodzących w roztworach luminescujących.

Zajmiemy się na początku AE graniczną r_0 . Przy założeniu upraszczającym izotropii drgań torsyjnych

$$r_0 = r_f(1 - 1,5u)^2, \quad (12)$$

gdzie $u = \langle \sin^2 \gamma \rangle$ jest dyspersją sinusa kąta γ wychylenia z orientacji równowagi drobin wykonującej drgania torsyjne. Na podstawie teoretycznie przewidzianej wartości r_f i wyznaczonej doświadczalnie wartości r_0 , można określić $u = \langle \sin^2 \gamma \rangle \approx \langle \gamma^2 \rangle$.

Dalsze rozważania ograniczymy dla prostoty do przypadku liniowych i identycznych oscylatorów absorpcyjnego i emisyjnego. Załóżmy, że mamy drobinę, w której moment przejścia posiada w drobinie kierunek jednej z głównych osi bezwładności, tak jak w przypadku drobin o symetrii V_h , D_{4h} , D_{6h} , oraz, że osie główne momentu kierującego zlewają się z głównymi osiami bezwładności. Dla małych amplitud drgań torsyjnych można je w przybliżeniu rozłożyć na trzy drgania składowe dokoła trzech osi bezwładności. Jedynie składowe drgania dokoła osi prostopadłych do kierunku momentu przejścia powodują depolaryzację fotoluminescencji. Występujące w równ. (12) u jest więc w przybliżeniu

$$u \approx \langle \gamma^2 \rangle = \langle \gamma_1^2 \rangle + \langle \gamma_2^2 \rangle. \quad (13)$$

Jeżeli jeszcze założymy dodatkowo, że te składowe drgania są drganiami harmonicznymi o określonych częstościach ω_i ($i = 1, 2$) (co jest na pewno przybliżeniem bardzo grubym), to, jak można wykazać [7], w stanie równowagi termicznej oscylatorów torsyjnych z otoczeniem o temperaturze T K jest dane przez

$$\langle \gamma_i^2 \rangle = \frac{1}{I_i \omega_i^2} \left(\frac{\hbar \omega_i}{2} + \frac{\hbar \omega_i}{e k T - 1} \right); \quad (14)$$

gdzie $\frac{\hbar \omega_i}{2}$ jest energią zerową drgań torsyjnych. I_i ($i = 1, 2$) oznaczają odpowiedni moment bezwładności, zaś ω_i częstość kołową drgań dokoła osi I_i .

Równ. (14) wiąże częstość ω_i z $\langle \gamma_i^2 \rangle$ i z wielkościami dającymi się albo zmierzyć, albo obliczyć. Wykonane dotychczas doświadczenia doprowadziły jednak (w oparciu o równ. (12)) jedynie do wyznaczenia $\langle \gamma^2 \rangle = \langle \gamma_1^2 \rangle + \langle \gamma_2^2 \rangle$, a nie oddzielnie $\langle \gamma_1^2 \rangle$ i $\langle \gamma_2^2 \rangle$. Nie można więc było wyznaczyć częstości każdej ze składowych oscylatora torsyjnego. Można jednak było z grubsza oszacować

rząd wielkości tych częstości, postępując w sposób następujący. Przyjmując kolejno $\langle \gamma^2 \rangle = 2 \langle \gamma_1^2 \rangle$ i $\langle \gamma^2 \rangle = 2 \langle \gamma_2^2 \rangle$ i obliczając częstość wynikającą z tych założeń, oszacowane zostały granice, wewnątrz których te częstości są zawarte. Wyznaczone w ten sposób szacunkowe wartości częstości zależą, jak się okazało, od rodzaju drobin luminezujących, od rodzaju rozpuszczalnika i od temperatury roztworu. Wszystkie otrzymane częstości zawarte są pomiędzy kilkoma i 100 cm^{-1} , a więc zbliżone do występujących w kryształach, choć, jak należało się spodziewać, na ogół nieco mniejsze. Na podstawie otrzymanych częstości zostały oszacowane momenty kierujące działające na drobinę $\mathfrak{M} = I\omega^2$ [6].

Podkreślić trzeba, że obliczenia zostały przeprowadzone przyjmując na I_t momenty bezwładności drobin bez otoczki solwatacyjnej, co jest równoważne założeniu, że wpływ istotny na r_0 wywierają drgania torsyjne drobin wewnątrz otoczki solwatacyjnej, a nie drgania drobin wraz z jej otoczką solwatacyjną. Zagadnienie wpływu na r_0 drgań torsyjnych drobin wraz z otoczką pozostaje na razie zagadnieniem otwartym. Wymaga ono niewątpliwie dalszych badań.

Jakie wnioski można wyciągnąć z wyznaczonych doświadczalnie wartości φ (prawdopodobieństwa na jednostkę czasu depolaryzacji przez ruch obrotowy)?

W pracach dotychczas ogłoszonych zaznaczyły się dwa podejścia do tego zagadnienia. Z jednej strony, przyjmując za Perrinem $\varphi = \frac{kT}{v\eta}$ (patrz. równ. (6)) wyznaczono objętość v drobin z otoczką solwatacyjną dla szeregu konkretnych przypadków [1], [3], [6] (wykonane przez Bauera [2] badania dyfuzji drobin luminezujących zdają się potwierdzać, wyznaczone w powyższy sposób, wartości v , z wyjątkiem przypadku, gdy za rozpuszczalnik służyła mieszanina glicerolu z wodą — omawiać tego przypadku nie będę). Z drugiej strony niektórzy autorzy [6], [5] kładą $\varphi = b \exp[-E/(kT)]$ (b stała, E „energia aktywacji ruchu obrotowego“) i wyznaczają na podstawie doświadczalnej zależności φ od T wartości E .

Przy opracowywaniu do druku treści mego referatu doszedłem do wniosku, że całe zagadnienie wpływu ruchów termicznych drobin luminezujących na polaryzację fotoluminescencji wymaga pogłębienia. W rozważaniach teoretycznych brano pod uwagę jedynie drgania torsyjne drobin wewnątrz otoczki solwatacyjnej. Obecnie wydaje mi się rzeczą prawdopodobną, że udział drgań torsyjnych drobin wraz z otoczką, zwłaszcza w temperaturach wyższych, nie jest do pominięcia. Trzeba też przyjąć, że obroty drobin luminezujących są wynikiem nałożenia się obrotów drobin wraz z otoczką solwatacyjną i obrotów wynikających ze skokowych zmian orientacji drobin wewnątrz otoczki solwatacyjnej.

Na zakończenie chcę wspomnieć o efekcie wywołanym przez tzw. „wstrząs początkowy“.

AE fluorescencji zależy na ogół od częstości światła wzbudzającego, nawet wtedy, gdy różnymi częstościami wzbudzane jest to samo przejście elektronowe

w drobinie luminezującej. Zależy więc od tej częstości efekt depolaryzacyjny ruchów termicznych drobin. Zależność jest słaba, ale obserwowalna (w pewnym przedziale lepkości roztworów).

Jeżeli częstość światła wzbudzającego ω różni się od częstości ω_{0-0} przejścia czysto elektronowego, ulega w chwili wzbudzenia naglej zmianie stan oscylacyjny drobin. Energia oscylacyjna zmienia się o $\hbar\omega - \hbar\omega_{0-0}$. Ten przyrost lub spadek energii oscylacyjnej rozdziela się w czasie bardzo krótkim pomiędzy wszystkie oscylacyjne stopnie swobody drobin, a częściowo nawet pomiędzy stopnie swobody sąsiednich drobin rozpuszczalnika. Równowaga termiczna centrów luminescencji (drobin luminezujących wraz z sąsiednimi drobinami rozpuszczalnika) z roztworem zostaje naruszona. „Lokalna temperatura“ centrum luminescencji ulega naglej zmianie, wywołanej tym, co nazwaliśmy wstrząsem początkowym.

Od lokalnej temperatury centrum zależy efekt depolaryzacyjny drgań torsyjnych i obrotów drobin luminezujących.

Wpływ zmiany temperatury lokalnej na AE jest podobny do wpływu zmian temperatury makroskopowej roztworu przy wzbudzaniu stałą częstością, np. częstością ω_{0-0} . Istnieją jednak pewne różnice, z których wspomnę tylko o jednej: zmieniona przez wstrząs początkowy temperatura lokalna nie zachowuje wartości stałej w trakcie gaśnięcia fluorescencji. Staje się ona funkcją czasu t , upływającego od chwili wzbudzenia drobin („statystycznej“). Przyjmujemy

$$\Delta T(t) = \Delta T(0) e^{-\frac{t}{\Theta}}, \quad (15)$$

gdzie Θ jest czasem relaksacji temperatury lokalnej, a $\Delta T(0)$ zmianą temperatury, osiągniętą w chwili wzbudzenia $t = 0$.

Po zastosowaniu pewnych, dopuszczalnych ze względu na małość efektu wstrząsu początkowego, przybliżeń, wyprowadzono wyrażenie na AE fluorescencji, będące modyfikacją równ. (9), uwzględniającą zależność $\Delta T(t)$ od czasu i $\Delta T(0)$ od częstości światła wzbudzającego (patrz równ. (15)).

Porównanie efektu wstrząsu początkowego z wpływem temperatury makroskopowej na AE pozwoliło oszacować czasy relaksacji temperatury lokalnej (rzędu od 10^{-11} do 10^{-10} s dla zbadanych roztworów) i pojemności cieplne centrów luminescencji. Okazało się, że czasy relaksacji drobin, różniących się jedynie podstawnikami, są tym dłuższe, im masy atomowe podstawników są większe. Pojemności cieplne centrów są tym większe, im większa jest liczba oscylacyjnych stopni swobody drobin luminezujących.

Otrzymane z pomiarów krzywe zależności AE fluorescencji od częstości światła wzbudzającego (przy wzbudzeniu tego samego przejścia elektronowego w drobinach luminezujących) zgadzają się dobrze z krzywymi teoretycznymi [12], [9], [4] i [5].

Przedstawione w mym referacie wyniki prac poświęconych zagadnieniu depolaryzacji fluorescencji przez ruchy termiczne drobin luminezujących nie mogą sobie rościć pretensji do wielkiej precyzji. Wydaje mi się jednak, że nie są one pozbawione znaczenia i mogą stanowić punkt wyjścia do dalszych badań.

Abstract: After some general remarks concerning polarization of photoluminescence of isotropic solutions a brief review is given of the existing theories of depolarization of fluorescence of solutions by thermal movements (torsional vibrations and thermal rotations) of luminescent molecules, and of the informations which can be gained on the "microscopic" properties of luminescent solutions on the basis of these theories from joint measurements of the emission anisotropy of fluorescence and the mean duration of its components. The influence of the initial shock on the emission anisotropy is also discussed.

Literatura

- [1] R. Bauer, *Z. Naturforsch.*, **18a**, 6 (1963).
- [2] R. Bauer, *Acta Phys. Polon.*, **33**, 441 (1968).
- [3] R. Bauer, *Acta Phys. Polon.*, **35**, 101 (1969).
- [4] R. Bauer, H. Grudziński, A. Jabłoński i E. Lisicki, *Acta Phys. Polon.*, **33**, 803 (1968).
- [5] H. Grudziński, *Acta Phys. Polon. A*, **37**, 49 (1970).
- [6] J. Heldt, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 3 (1966).
- [7] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.*, **10**, 33 (1950) i **10**, 193 (1950).
- [8] A. Jabłoński, *Z. Naturforsch.*, **16a**, 1 (1961), oraz artykuł w *Luminescence of Organic and Inorganic Materials* Kallmanna i Spruch, John Wiley and Sons, Inc. 1962.
- [9] A. Jabłoński, *Acta Phys. Polon.*, **28**, 717 (1965).
- [10] A. Jabłoński, *Postępy Fizyki*, **18**, 663 (1967).
- [11] W. L. Lewszin, *Z. Phys.*, **32**, 307 (1925).
- [12] E. Lisicki, *Bull. Acad. Polon. Sci., Sér. Sci. Math. Astron. Phys.*, **9**, 665 (1963); **7**, 417 (1966).
- [13] F. Perrin, *Ann. Phys. (France)*, **12**, 169 (1929).
- [14] F. Perrin, *J. Phys. (France)*, **5**, 497 (1934) i **7**, 1 (1936).
- [15] F. Perrin, *Acta Phys. Polon.*, **5**, 334 (1936).

*Witold Giriat*Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Struktura energetyczna chalcogenidków rtęci

Band Structure of Mercury Chalcogenides

Wstęp

Określenie struktury energetycznej jest ważnym celem w procesie poznania własności danego materiału. Znając strukturę energetyczną, tj. położenia poziomów energetycznych dla różnych wartości wektora falowego w strefie Brillouina, można przewidzieć oraz objaśnić obserwowane zjawiska. W przypadku półprzewodników jako pierwszą określono strukturę energetyczną dla germanu i krzemu, a później dla wielu innych półprzewodników. Obecnie najlepiej jest chyba znana struktura energetyczna InSb, jest też ona jedną z prostszych w porównaniu z innymi półprzewodnikami. W przeważającej większości poznanych dotychczas półprzewodników występuje struktura energetyczna w pewnym sensie podobna do struktury InSb lub Ge.

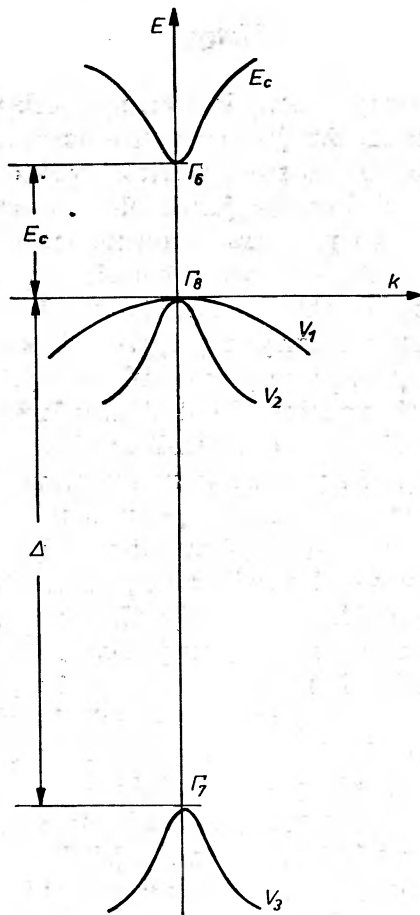
W ostatnich latach odkryto, że w chalcogenidkach rtęci (HgTe, HgSe) zachodzi odwrócenie kolejności poziomów energetycznych i w związku z tym mamy ujemną przerwę energetyczną. Występowanie odwrócenia poziomów energetycznych w chalcogenidkach rtęci ma silny wpływ na własności fizyczne tych materiałów. Chalcogenidki rtęci tworzą kryształy mieszane z chalcogenidkami kadmu i cynku (CdTe, CdSe, CdS, ZnTe, ZnSe, ZnS), które są półprzewodnikami o dużej przerwie energetycznej. Kryształy mieszane występują dla dowolnego składu molekularnego. Wraz ze zmianą składu przerwa energetyczna zmienia się w sposób ciągły od wartości ujemnej w chalcogenidkach rtęci poprzez zero do wartości dodatnich w chalcogenidkach kadmu i cynku. Daje to możliwość otrzymania półprzewodników o bardzo małej przerwie energetycznej. Półprzewodniki o małej przerwie energetycznej stanowią nową i ciekawą dziedzinę zarówno badań fizycznych jak i zastosowań technicznych.

W niniejszym artykule przedyskutowano zagadnienie struktury energetycznej chalcogenidków rtęci i kryształów mieszanych chalcogenidków rtęci z chalcogenidkami kadmu i cynku oraz kryształów mieszanych pomiędzy

chalkogenidkami rtęci. W chwili obecnej mamy sporo wiadomości, przynajmniej jakościowych, o strukturze energetycznej HgTe i kryształów mieszanych HgTe—CdTe. Dla innych materiałów zasób wiedzy jest znacznie uboższy, zaś dla niektórych istnieją jedynie przypuszczenia i sugestie czekające na skonfrontowanie z wynikami przyszłych badań.

Struktura energetyczna InSb

Struktura energetyczna dla InSb, w otoczeniu $k = 0$, przedstawiona jest na rys. 1. Oznaczenie poziomów jest podane dla podwójnej reprezentacji grupowej w strukturze T_d^2 . Odległość pomiędzy poziomami $\Gamma_6 - \Gamma_8 = E_G$ jest termiczną przerwą energetyczną. Dla InSb $E_G = 0,180$ eV w temperaturze pokojowej i 0,236 eV w temperaturze ciekłego helu. Pasmo walencyjne, które jest zdegenerowane dla $k = 0$, składa się z pasma dziur ciężkich (V_1) i pasm



Rys. 1. Struktura energetyczna InSb

dziur lekkich (V_2). Odległość między Γ_8 i Γ_7 , równa Δ , jest określona przez oddziaływanie spin-orbita i wynosi $\Delta = 0,98$ eV. Pomiędzy pasmami Γ_8 i Γ_6 występuje oddziaływanie, które określa kształt tych pasm, jest ono proporcjonalne do kwadratu elementu macierzowego P^2 . Kane [1, 2] podał analityczne zależności opisujące kształt pasm w InSb. Wzór opisujący kształt pasma przewodnictwa ma postać

$$E_c = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} + \frac{1}{2} \{ (E_G^2 + 8P^2 k^2/3)^{1/2} - E_G \}, \quad (1)$$

gdzie \hbar — stała Plancka, k — wektor falowy, m_e — masa elektronu. Przy wyprowadzeniu tego wzoru zostały zaniechane oddziaływania z wyższymi pasmami jak również przyjęto, że $\Delta \gg E_G$. Liczne doświadczenia wykazały, że te założenia są spełnione w przypadku InSb. W równaniu (1) drugi wyraz dla dostatecznie dużych k daje zależność różną od prostej zależności parabolicznej. Pasma przewodnictwa dla małych k jest prawie paraboliczne. Ze wzrostem k krzywizna E_c maleje, a więc masa efektywna rośnie.

Kształt pasma dziur ciężkich

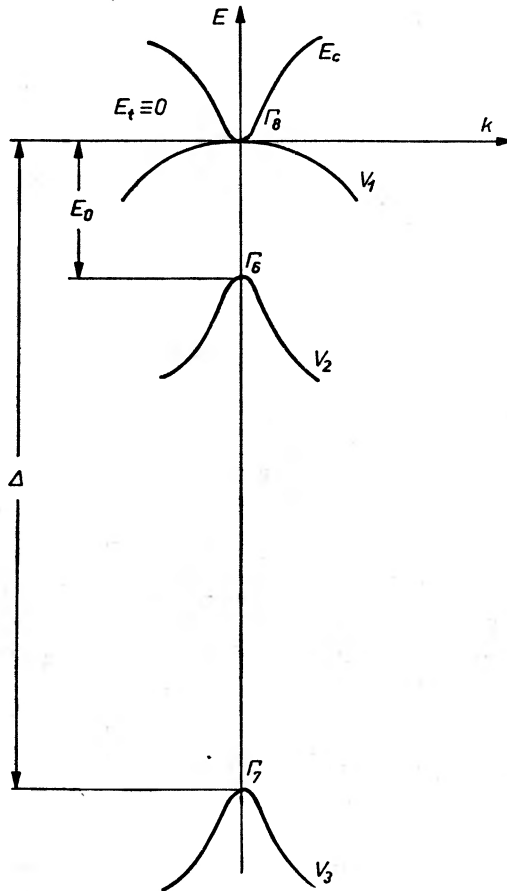
$$E_{V_1} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h} + ak \quad (2)$$

jest zbliżony do paraboli. Występowanie wyrazów liniowych z k powoduje to że wierzchołek pasma dziur ciężkich leży przy $k \neq 0$ na kierunkach [111] (nie pokazane na rys. 1). Wyrazy liniowe z k wynikają stąd, że dla sieci typu blendy cynkowej nie występuje inwersja symetrii, jak to ma miejsce dla sieci typu diamentu. Ze względu na spin nośników pasma energetyczne przedstawione na rys. 1 są dwukrotnie zdegenerowane.

Struktura energetyczna szarej cyny

W celu wyjaśnienia nietypowego zachowania się szarej cyny Groves i Paul [3, 4] wprowadzili tak zwany odwrócony model (model Grovesa-Paula; G-P). Model G-P pokazano na rys. 2. Występuje tutaj, w porównaniu do InSb, odwrócenie kolejności poziomów Γ_6 i Γ_8 . Poziom Γ_8 jest położony powyżej poziomu Γ_6 . Pasma lekkich dziur pełni teraz rolę pasma przewodnictwa. W punkcie Γ pasmo przewodnictwa i pasmo walencyjne są zdegenerowane niezależnie od temperatury i koncentracji nośników prądu; tak więc termiczna przerwa energetyczna E_t jest zawsze równa zero. Odległość pomiędzy poziomami Γ_6 i Γ_8 jest równa E_0 , tak zwana ujemna przerwa energetyczna określa jedynie kształt pasma przewodnictwa, gdyż poziom Γ_6 oddziaływa z poziomem Γ_8 . Wielkość E_0 wpływa na własności elektryczne i optyczne jedynie poprzez wpływ na nieparaboliczność pasma, decydującą rolę odgrywa tutaj termiczna przerwa energetyczna E_t . W przypadku InSb odległość między poziomami $\Gamma_6 - \Gamma_8$ jest równa termicznej przerwie energetycznej, tak więc E_G określa zarówno własności elektryczne i optyczne, jak i kształt pasma przewodnictwa

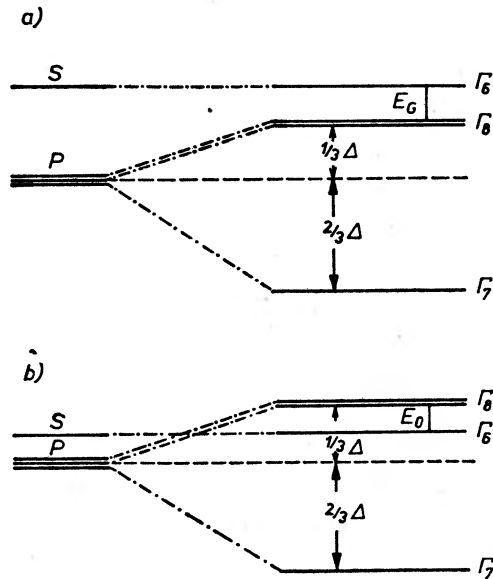
Tak jak i dla InSb, kształt pasm energetycznych w szarej cynie jest opisany przez te same wzory (1), (2), które były podane przez Kane [1] dla InSb. W przypadku szarej cyny we wzorze (1) zamiast przerwy energetycznej E_G należy wprowadzić bezwzględną wartość E_0 .



Rys. 2. Struktura energetyczna szarej cyny i HgTe

Aby uzmysłwić sobie występowanie tak istotnych różnic w strukturze energetycznej InSb i α -Sn rozpatrzmy, w dużym przybliżeniu, mechanizm powstawania pasm energetycznych. Na rys. 3 podano rozmieszczenie poziomów energetycznych dla InSb i α -Sn. W przypadku swobodnej cząstki InSb stany s i p są odpowiednio dwukrotnie i sześciokrotnie zdegenerowane. Tworząc kryształ stan s w punkcie Γ strefy Brillouina daje poziom pasma przewodnictwa Γ_6 dwukrotnie zdegenerowany ze względu na spin. Stan p rozszczepia się w punkcie Γ strefy Brillouina na czterokrotnie zdegenerowany poziom Γ_8 , dając pasmo dziur lekkich i dziur ciężkich, oraz dwukrotnie zdegenerowany ze względu na spin poziom Γ_7 . Odległość pomiędzy Γ_6 a czterokrotnie zdegenerowanym Γ_8 daje przerwę energetyczną E_G .

W przypadku α -Sn stany s i p są analogicznie zdegenerowane jak i w InSb, jedynie odległość między nimi jest mniejsza. Sytuacja jest jednak zasadniczo różna w kryształach. Tworząc kryształ stany s i p zachowują się analogicznie jak w InSb, jednak położenie względem siebie poziomów Γ_6 i Γ_8 jest różne



Rys. 3. Rozmieszczenie poziomów energetycznych w punkcie strefy Brillouina dla: a) InSb
b) α -Sn lub HgTe

od tego, jakie występuje w InSb. Poziom Γ_8 jest położony powyżej poziomu Γ_6 . Ze zdegenerowanego poziomu Γ_8 tworzy się pasmo przewodnictwa i pasmo dziur ciężkich. Poziom Γ_6 daje pasmo dziur lekkich. Termiczna przerwa energetyczna E_t — odległość pomiędzy pasmem przewodnictwa a pasmem dziur ciężkich — jest równa zero. Pasma dziur ciężkich α -Sn jest zdegenerowane z pasmem przewodnictwa we wszystkich temperaturach. Kształt pasma przewodnictwa jest określony przez E_0 . Wielkość E_0 przyjęto nazywać ujemną przerwą energetyczną. W rzeczywistości E_0 nie jest przerwą energetyczną w sensie przyjętym dla półprzewodników; E_0 jest parametrem (odległością pomiędzy poziomem dziur ciężkich i dziur lekkich), który w modelu Kane gra tę samą rolę co przerwa energetyczna E_G w InSb.

Struktura energetyczna HgTe

Wy tłumaczenie własności fizycznych HgTe napotykało na duże trudności. Wykonano wiele prac, których wyniki były sprzeczne ze sobą lub co najmniej niespójne, dopiero postęp technologii w otrzymywaniu tego materiału [5, 6] pozwolił otrzymać powtarzalne wyniki. Własności elektryczne HgTe są zbli-

żone do własności InSb. Sugerowało to, że struktura energetyczna HgTe jest zbliżona do InSb, własności optyczne HgTe ostro jednak temu przeczyły.

Z chwilą wprowadzenia modelu G-P dla α -Sn istniały pewne sugestie, że model ten może mieć miejsce dla HgTe. Z pomiarów [5, 7] współczynnika Halla R_H w dużym zakresie temperatury wynikało, że $R_H T^{3/2}$ jest wielkością stałą, niezależną od temperatury. To jednoznacznie wskazywało na to, że termiczna przerwa energetyczna jest równa zero. Na korzyść modelu G-P dla HgTe przemawiała także analiza własności układu kryształów mieszanych HgTe-CdTe [8]. Należało znaleźć doświadczalne potwierdzenie tych sugestii.

Zastosowanie wysokich ciśnień hydrostatycznych daje duże możliwości badania struktury energetycznej półprzewodników, zaś szczególnie korzystne jest dla materiałów o małej przerwie energetycznej. Współczynniki ciśnieniowe dla poziomów Γ_6 i Γ_8 są różne [9] i zależą tylko od symetrii funkcji falowych, nie zależą zaś od ich wzajemnego rozmieszczenia. Poziom Γ_6 przesuwa się szybciej z ciśnieniem niż poziom Γ_8 . W półprzewodnikach typu InSb przerwa energetyczna wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia. Współczynnik ciśnieniowy dE_G/dp jest rzędu 10^{-5} eV/atm.

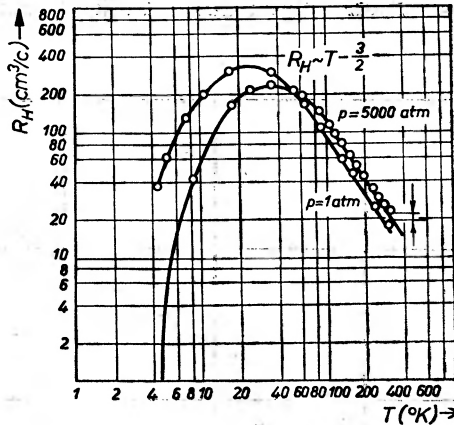
Pomiary siły termoelektrycznej przeprowadzono [10] dla silnie domieszko- wanych próbek HgTe typu n . Z tych pomiarów wynikało, że siła termoelektryczna maleje ze wzrostem ciśnienia, przy czym koncentracja nośników prądu nie zależy od ciśnienia. To zmniejszenie się siły termoelektrycznej może być spowodowane tylko zmniejszeniem się masy efektywnej na poziomie Fermiego. Ta zmiana masy efektywnej jest wywołana poprzez zmniejszenie się E_0 . Zmniejszenie się E_0 może nastąpić tylko wtedy, gdy poziom Γ_6 jest położony poniżej poziomu Γ_8 . Ten eksperyment był pierwszym bezpośrednim dowodem na występowanie odwróconego modelu G-P (rys. 2) w HgTe.

Ciśnienie hydrostatyczne powoduje przesuwanie poziomów Γ_6 i Γ_8 , nie powoduje jednak zniesienia degeneracji poziomów. Było wiadomo [7], że termiczna przerwa energetyczna w HgTe jest równa zero ($R_H T^{3/2} = \text{const.}$). Przeprowadzone pomiary współczynnika Halla pod ciśnieniem 5 atm. wykazały [11], że ciśnienie nie powoduje rozsunęcia pasma przewodnictwa od pasma walencyjnego, czyli nie znosi degeneracji. Zarówno przy ciśnieniu atmosferycznym, jak przy ciśnieniu 5000 atm. $R_H T^{3/2} = \text{const.}$ (rys. 4). Taki wynik można zrozumieć tylko wtedy, jeżeli się przyjmie odwrócony model energetyczny. Tak więc pomiary siły termoelektrycznej i współczynnika Halla pod wysokim ciśnieniem hydrostatycznym pozwoliły jednoznacznie stwierdzić [10, 11], że w HgTe mamy do czynienia z odwróconym modelem energetycznym (rys. 2). W pracy [12] były przeprowadzone pomiary magnetoodbiccia dla czystych próbek HgTe w temperaturze ciekłego helu. Zaobserwowano międzypasmowe przejścia $\Gamma_6 \rightarrow \Gamma_8$ oraz $\Gamma_8 \rightarrow \Gamma_8$ i przeprowadzono bardzo szczegółową analizę otrzymanych wyników. Wyniki te dostarczyły dalszych mocnych argumentów na rzecz odwróconego modelu Grovesa-Paula (G-P).

Występowanie modelu G-P dla HgTe zostało potwierdzone za pomocą kilku, zupełnie niezależnych zjawisk fizycznych i w chwili obecnej słuszność

tego modelu dla HgTe nie może być kwestionowana. Natomiast wiele spraw jest tu niejasnych bądź zgoła nieopracowanych, jeżeli chodzi zarówno o parametry tego modelu, jak szczegóły, jak i konsekwencje z niego wypływające.

Określenie kształtu pasma przewodnictwa w HgTe pozwoliło określić niektóre parametry struktury energetycznej tego materiału. W pracy [13] zaobserwowano, że w HgTe występuje silna zależność masy efektywnej od koncentracji elektronów, tj. mamy tu do czynienia z nieparabolicznym pasmem przewodnictwa. Ten sam efekt został zaobserwowany przy badaniu odbicia



Rys. 4. Zależność współczynnika Halla od temperatury dla $p = 1$ atm i 5 katm [11]

plazmowego w temperaturze pokojowej [14]. Z pomiarów efektu Szubnikowa—de Haasa [15] określono nieparaboliczność pasma w temperaturze ciekłego helu. Badania magnetoplazmowego odbicia [16] pozwoliły określić masę efektywną dla 296°K i 85°K. Masę efektywną elektronów otrzymano także z pomiarów termomagnetycznych [17].

Jak było wspomniane powyżej, kształt pasma przewodnictwa dla HgTe jest opisany przez tę samą zależność (1) co dla InSb. Masa efektywna na poziomie Fermiego E_F jest dana przez równanie

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2 k_{EF}} \left| \frac{dE_c}{dk} \right|_{E_c = E_F} \quad (3)$$

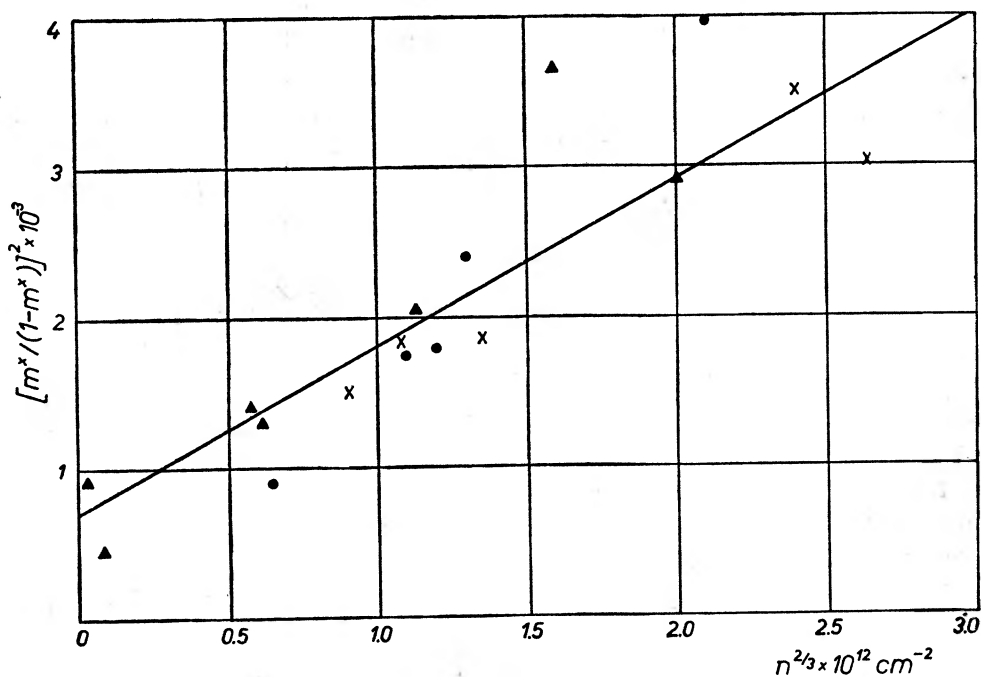
Koncentracje elektronów w zdegenerowanym półprzewodniku określa się iloczynem gęstości stanów w przestrzeni k i objętości zawartej wewnątrz strefy Fermiego

$$n = \frac{2}{(2\pi)^3} \frac{4\pi}{3} (k)^3 \quad (4)$$

Podstawiając do (3) wyrażenie na E_c z równania (1) i na k z równania (4) otrzymujemy zależność pomiędzy masą efektywną na poziomie Fermiego a koncentracją nośników n

$$\left(\frac{m^*}{1 - m^*} \right)^2 = 32,5 \times 10^{-32} \frac{E_0^2}{P^4} + 8,27 \times 10^{-20} \frac{n^{2/3}}{P^2}, \quad (5)$$

gdzie P wyrażono w eVcm, E_0 w eV i n w cm^{-3} . W wyrażeniu (5) zostały podstawione liczbowe wartości występujących stałych. Równanie (5) we współrzędnych $[m^*/(1-m^*)]^2 = f(n^{2/3})$ dla nieparaboliczności tego typu jak w InSb daje na wykresie linię prostą. Z nachylenia tej prostej i odciętej można wyznaczyć element macierzowy P oraz odległość pomiędzy poziomami Γ_6 i Γ_8 , tj. E_0 , jak również wartość masy efektywnej na dnie pasma przewodnictwa. Przy wyprowadzeniu wzoru (5) zostało przyjęte założenie, że $\Delta \gg |E_0|$. Z opublikowanych danych [18] wynika, że dla HgTe $\Delta \sim 1$ eV, a więc założenia wzoru (5) dla HgTe są spełnione. W zasadzie, mając pomiary masy efektywnej



Rys. 5. Zależność masy efektywnej dla HgTe od $n^{2/3}$

dla różnych koncentracji i przy różnych temperaturach można określić na podstawie wzoru (5) zasadnicze parametry struktury energetycznej HgTe.

Na rys. 5 zostały podane we współrzędnych $[m^*/(1-m^*)]^2 = f(n^{2/3})$ pomiary masy efektywnej dla HgTe, wykonane przez różnych autorów i różnymi metodami. Z rys. 5 widać, że dla poszczególnych wyników obserwuje się bardzo duże rozbieżności, które wielokrotnie przewyższają błędy wynikłe z wprowadzenia uproszczeń zrobionych przy wyprowadzeniu wzoru (5). Trzeba wziąć pod uwagę, że mogą występować błędy systematyczne przy każdej stosowanej metodzie pomiarowej. Na duży rozrzut może mieć wpływ także jakość badanego materiału; jest dosyć trudno otrzymać materiały jednorodne i o dużej

ruchliwości. Prócz stwierdzenia, że w HgTe mamy nieparaboliczne pasmo przewodnictwa nie dużo więcej można powiedzieć na podstawie rys. 5. Aby wyciągnąć stąd choćby przybliżone wartości na E_0 , P i m_n (m_n — masa efektywna na dnie pasma przewodnictwa) trzeba krytycznie przeanalizować poszczególne pomiary i zestawzić je z niezależnymi pomiarami E_0 i P . Wyniki takie w pewnym stopniu dają przeprowadzone dotychczas pomiary ciśnieniowe, a przede wszystkim pomiary magnetoodbicia [12]. Dokładne określenie kształtu pasma przewodnictwa dla HgTe jest zagadnieniem w dużym stopniu otwartym. Zanim przejdę do omówienia wyników dotyczących P i E_0 , kilka słów o temperaturowej zależności struktury energetycznej HgTe.

Z pomiarów w temperaturach helowych [12, 15] stwierdzono, że w $4,2^\circ\text{K}$ E_0 jest znacznie większe niż w temperaturze pokojowej. Bezpośrednie pomiary E_0 z elektromagnetoodbicia [19] w temperaturach 1,5, 30 i 77°K wykazały, że E_0 jest bardzo silnie zależne od temperatury. $dE_0/dT \sim 5 \times 10^{-4} \text{ eV}^\circ$. Ta wartość jest ponad 4 razy większa niż w InSb w tym obszarze temperatur, przy czym z obniżeniem temperatury bezwzględna wartość E_0 wzrasta, a więc przemieszczenie z temperaturą poziomów Γ_6 i Γ_8 wykazuje przeciwny kierunek do tego, z jakim mamy do czynienia w InSb.

W pracy [20] były przeprowadzone badania wpływu ciśnienia (do 15 katm) i temperatury (w obszarze $265\text{--}355^\circ\text{K}$) na siłę termoelektryczną. W pracy tej zostało pokazane, że dla samoistnych próbek HgTe siła termoelektryczna w dużym przedziale ciśnień słabo zależy od ciśnienia, wiadomo jest także [7], że siła termoelektryczna w HgTe nie zależy od temperatury. Zmniejszanie się masy efektywnej spowodowane zmniejszaniem E_0 jest kompensowane maleniem koncentracji samoistnej. Dla modelu Kane przeciwnie niż dla modelu G-P ze wzrostem ciśnienia wzrasta E_0 , a z tym związany jest wzrost masy efektywnej. Zarówno wzrost E_0 , jak i malenie koncentracji znacznie wpływają na wzrost siły termoelektrycznej. Zarówno ze wzrostem ciśnienia, jak i wzrostem temperatury w HgTe E_0 maleje. Przy odpowiednio wysokim ciśnieniu lub podwyższonej temperaturze można więc oczekiwać przejścia z odwróconego modelu G-P do normalnego (Kane). Takie zjawisko istotnie zostało zaobserwowane [20]. Otrzymano silny wzrost siły termoelektrycznej a dla dostatecznie wysokich ciśnień. Ciśnienie, przy którym występował wzrost siły termoelektrycznej, malało wraz ze wzrostem temperatury. Zaobserwowano silny wzrost a z temperaturą dla $T > 310^\circ\text{K}$, gdy próbka była umieszczona w stałym ciśnieniu 10,5 katm. Za pomocą tych pomiarów zostało pokazane, że przy dostatecznie wysokich ciśnieniach i temperaturach można osiągnąć w HgTe przejście z odwróconego modelu (G-P) do normalnego modelu (Kane) z realną przerwą energetyczną. Jest to pierwsza obserwacja takiego przejścia. Przy przejściu z odwróconego modelu G-P do normalnego modelu (Kane) siła termoelektryczna zmienia się w sposób płynny, nie obserwuje się żadnej nagłej zmiany. Przejście takie jest bardzo ciekawe m. in. z punktu widzenia wy tłumaczenia procesów zachodzących przy zmianie symetrii pasma przewodnictwa z Γ_8 na Γ_6 . Z analizy danych tego doświadczenia otrzymano: E_0 w temperaturze 295°K

równą $-0,18$ eV, $dE_0/dp = 1,6 \times 10^{-5}$ eV/atm oraz $dE_0/dT = 8,5 \times 10^{-4}$ eV/stop. Otrzymana wartość na dE_0/dT jest około dwukrotnie większa niż dla typowych półprzewodników.

Na podkreślenie zasługuje fakt, że w HgTe mamy dodatnią wartość dE_0/dT . We wszystkich półprzewodnikach o strukturze typu blendy cynkowej współczynnik ten ma wartość ujemną. dE_0/dT jest określony przez dwa czynniki: a) oddziaływanie fonon-elektron (składowa fononowa) oraz b) zmianę objętości (składowa dylatacyjna). Składowa fononowa na ogół wnosi większy wkład do dE_0/dT niż składowa dylatacyjna. W wysokich temperaturach dla InSb wzrost objętości z temperaturą daje składową dylatacyjną tego samego znaku co składowa fononowa. W niskich temperaturach struktura typu blendy cynkowej ma ujemny współczynnik rozszerzalności i w konsekwencji dla InSb składowa dylatacyjna odejmuje się od składowej fononowej. Dla HgTe w niskich temperaturach współczynnik rozszerzalności liniowej, który jest ujemny, jest około 3 razy większy w porównaniu z InSb. To w pewnym stopniu może tłumaczyć dlaczego w HgTe występuje duża wartość dE_0/dT w niskich temperaturach. Z analizy symetrii poziomów wynika [19], że wpływ temperatury powinien mieć taki sam wpływ na przesuwanie się poziomów jak ciśnienie, tj. z obniżeniem temperatury poziom Γ_6 powinien przesuwać się w kierunku wyższych energii. W HgTe, a także w wielu innych związkach rtęci, obserwuje się efekt odwrotny. Istnieją pewne sugestie, że może to być związane z występowaniem ciężkiego atomu rtęci. Tak więc wytłumaczenie dodatniej wartości dE_0/dT jest zagadnieniem otwartym.

Tablica I

Wartości E_0 i P dla HgTe przy różnych temperaturach

T (°K)	E_0 (eV)	p (eVcm)	Źródło
1,5	-0,303	$(8,3 \pm 0,45) \times 10^{-8}$	[12, 19]
4,2	$-0,29 \pm 0,02$	$(8,3 \pm 0,4) \times 10^{-8}$	[15]
77	-0,266	$(8,3 \pm 0,45) \times 10^{-8}$	[12, 19]
295	$-0,19 \pm 0,04$	$(8,8 \pm 1,4) \times 10^{-8}$	[10]
295	$-0,15 \pm 0,02$	$(7,2 \pm 0,3) \times 10^{-8}$	[14]
295	-0,21	$8,3 \times 10^{-8}$	[27]

W tablicy I zostały przedstawione wyniki niektórych prac, w których określano parametry struktury energetycznej HgTe. Analizując dane umieszczone w tablicy I można poczynić następujące uwagi. Wydaje się, że najbardziej pewne są dane odnośnie do wartości P i E_0 otrzymane z pomiarów magneto odbicia. Wartości E_0 otrzymane z interpretacji zależności masy efektywnej od koncentracji są mniej dokładne. Pomiar masy efektywnej z efektu cyklotronowego dałyby wartości P i m_n znacznie większej dokładności. Wszystkie dane dotyczące parametrów struktury energetycznej HgTe są obarczone błę-

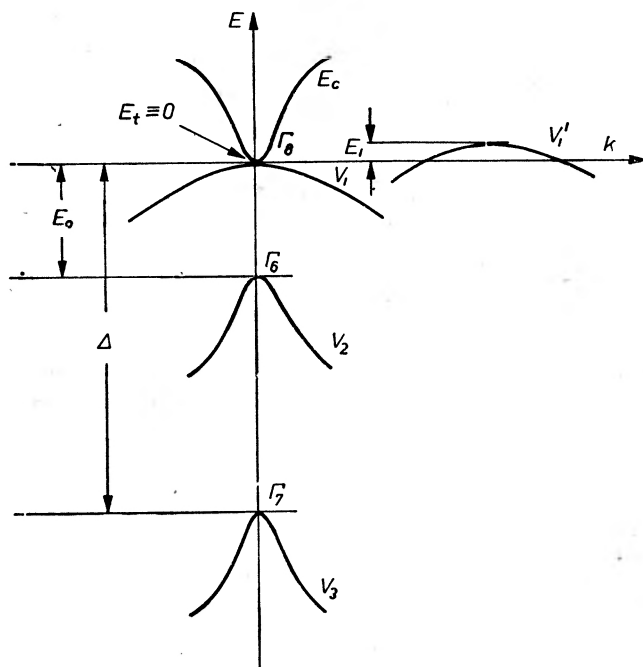
dami wynikającymi z nieznanego wpływu wyższych poziomów energetycznych oraz niedokładności w wyznaczaniu wartości rozszczepienia spin—orbita Δ . Wydaje się rozsądne, do czasu otrzymania bardziej pewnych wyników, przyjąć średnie wartości: $E_0 = -0,30$ eV w temperaturze $4,2^\circ\text{K}$, $E_0 = -0,27$ eV w 77°K i $E_0 = -0,18$ eV w 295°K , zaś element macierzowy $P = 8,0 \times 10^{-8}$ eVem i niezależny od temperatury. Przy powyższych wartościach E_0 i P masa efektywna na dnie pasma przewodnictwa w temperaturze ciekłego helu wynosi $m_n = 0,025m_0$. Z pomiarów oscylacji magnetooporu [21] w próbkach HgTe o koncentracji $1,7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ oszacowano współczynnik Landego $g = -40$. W pracy [22] podano $g = -42 \pm 2$. Obie te liczby należy traktować jako przybliżone, gdyż poczynione założenia przy ich określeniu nie są oczywiste. Korzystając z zależności, podanej w pracy [55], wiążącej g z m^* , E_0 i Δ , i przyjmując $E_0 = -0,30$, $m_n = 0,025m_0$ oraz $\Delta = 1$ eV otrzymujemy $g = -25$.

Struktura pasma walencyjnego w HgTe jest mniej znana niż dla pasma przewodnictwa. Badanie pasma walencyjnego napotyka znaczne trudności z tego powodu, że niełatwo jest zupełnie odseparować się od wpływu elektronów. Stosunek ruchliwości elektronów do ruchliwości dziur $b = \mu_n/\mu_p$ jest bardzo duży w HgTe. Wartość b jest szacowana na ponad 100. Dla przeważającej większości półprzewodników wartość masy efektywnej dziur zawiera się pomiędzy $0,3$ a $0,7m_0$. W tym przypadku HgTe nie stanowi wyjątku. Z pomiarów termomagnetycznych [17] wynika, że masa efektywna dziur w HgTe wynosi $0,55m_0$. Pasma walencyjne powinno być paraboliczne. Z ogólnych rozważań wynika, że wyrazy liniowe we wzorze Kane (2) dają wierzchołki pasma V_1 na kierunkach $[111]$ przy $k \neq 0$. Ponieważ dla $k = 0$ pasmo walencyjne jest zdegenerowane z pasmem przewodnictwa, więc można oczekiwać niedużego przekrycia, rzędu paru meV. Taki kształt pasma walencyjnego został zaobserwowany doświadczalnie dla InSb w rezonansie cyklotronowym. Badania struktury pasma walencyjnego były przeprowadzone przez Iwanowa-Omskiego i współpracowników [23, 24, 25]. W tych pracach zostało stwierdzone, że masa efektywna dziur wzrasta wraz z obniżeniem temperatury i wpływ wyrazów liniowych jest nie do zaniedbania. Zostało określone, że może wystąpić przekrycie z pasmem przewodnictwa; wartość tego przekrycia dla kierunku $[111]$ oszacowano na 4 meV [25]. Znajomość struktury energetycznej HgTe w głównej mierze ograniczą się do środka strefy Brillouina, tj. $k \sim 0$. Ostatnio opublikowano [26] obliczenia struktury energetycznej dla HgTe dla całej strefy Brillouina. Tam też są podane wyniki badań doświadczalnych dla $k \neq 0$.

Struktura energetyczna HgSe i β -HgS

Określenie struktury energetycznej HgSe nastęcało znaczne trudności. Własności HgSe w pewnym stopniu są podobne do własności HgTe, jednak występują także istotne różnice. Przewodnictwo elektryczne ma „metaliczny” przebieg temperaturowy; wzrasta wraz z obniżeniem temperatury, przy czym

nie można otrzymać materiału o koncentracji mniejszej od 10^{17} cm^{-3} , nie można także otrzymać materiału typu *p*. To są te cechy, które odróżniają HgSe od HgTe. Z badania struktury pasma przewodnictwa [28] było wiadomo, że odstęp $\Gamma_6 - \Gamma_8$ wynosi 0,24 eV w 4,2° K. Zastosowanie modelu struktury energetycznej słusznego dla HgTe nie dawało zadowalających wyników [29]. Ostatnio struktura energetyczna HgSe została określona [30] z pomiarów współczynnika Halla i przewodnictwa elektrycznego w funkcji ciśnienia hydrostatycznego. W pracy tej zaobserwowano duży wzrost koncentracji z ciśnieniem, które osiągnęło maksimum przy około 1,8 katm i malało przy dalszym wzroście ciśnienia. Silnemu wzrostowi koncentracji odpowiada wzrost przewodnictwa



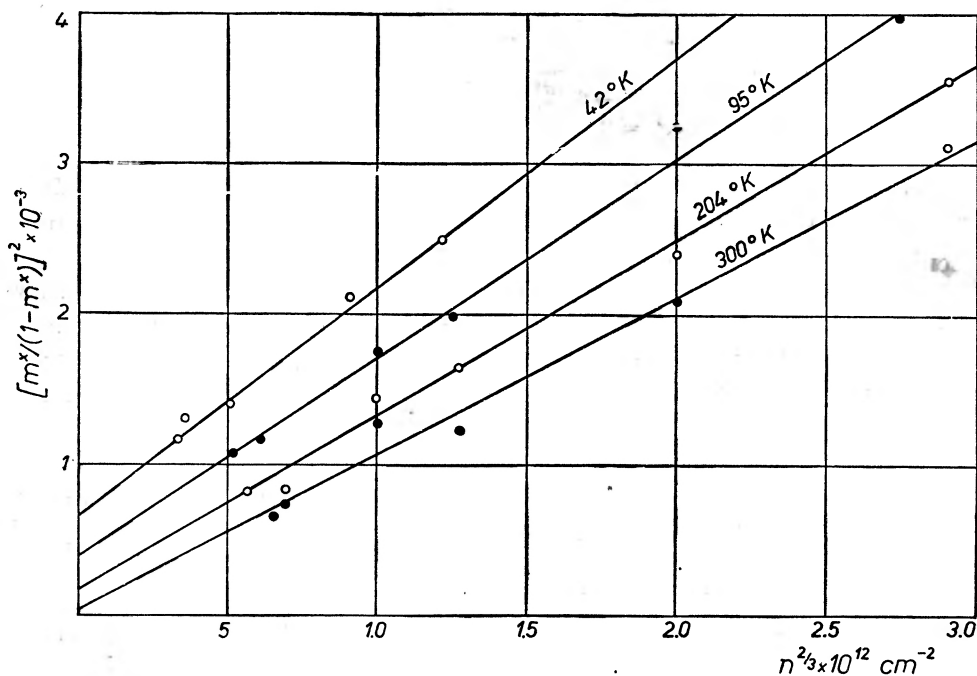
Rys. 6. Struktura energetyczna HgSe

elektrycznego z tym, że ruchliwość wzrastała ze wzrostem ciśnienia, osiąga maksimum i następnie maleje.

Interpretacja tych wyników pozwoliła określić strukturę energetyczną HgSe, która jest pokazana na rys. 6. Struktura energetyczna HgSe jest podobna do struktury HgTe z tym, że występuje tutaj boczne pasmo walencyjne V_1' , które powoduje przekrycie z pasmem przewodnictwa. Wielkość tego przekrycia E_1 została określona jako równa 0,007 eV. Położenie pasma bocznego V_1' nie jest sprecyzowane, prawdopodobnie leży w pobliżu punktu *L* strefy Brillouina. Przyjęty model struktury energetycznej HgSe w sposób spójny opisuje wszystkie znane dotychczas własności tego materiału. W HgSe kierunki przesuwania się poziomów Γ_6 i Γ_8 pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego są

takie same jak w HgTe z tym, że współczynnik ciśnieniowy $\gamma = dE_0/dp = 8 \times 10^{-5}$ eV/atm. Jest to wielkość kilkakrotnie większa niż dla innych półprzewodników, gdzie γ zawiera się w przedziale $(5-15) \times 10^{-6}$ eV/atm.

Dane dotyczące liczbowych wartości parametrów struktury HgSe są ubogie, trudno jest znaleźć określenie któregoś z parametrów z kilku niezależnych źródeł. E_0 i P były określone dla 4,2°K w pracy [28] z pomiarów masy efektywnej z temperaturowej zależności amplitudy oscylacji magnetooporu dla próbek o różnej koncentracji. Kształt pasma przewodnictwa był badany dla kilku temperatur [31, 32]. Do wyznaczenia masy efektywnej użyto tu pomiaru siły termoelektrycznej w silnym polu magnetycznym. Pomiary przeprowadzono

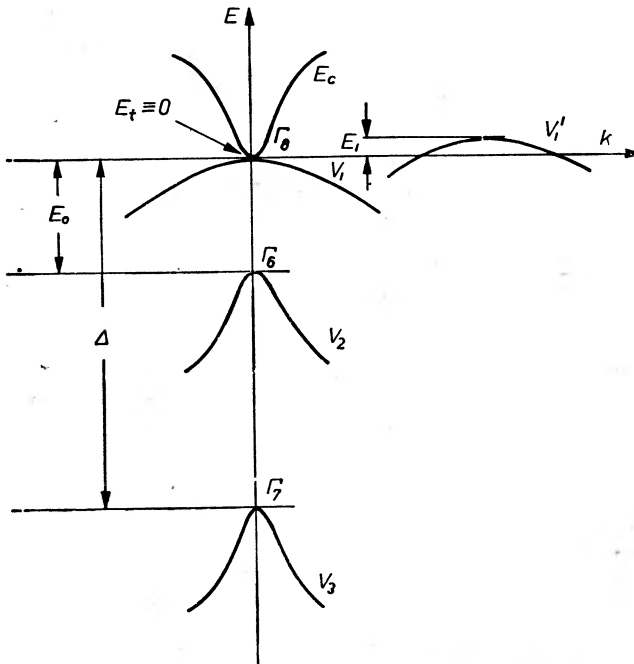


Rys. 7. Zestawienie wyników pomiarów masy efektywnej dla HgSe

dla temperatury 300, 200 i 90°K dla próbek o koncentracji od $3,7 \times 10^{17}$ do $4,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki tych pomiarów, jak również wyniki z pracy [28], zostały przedstawione na rys. 7. W układzie współrzędnych $[m^*/(1-m^*)]^2 = f(n^{2/3})$ punkty układają się na prostych, skąd wypływa wniosek, że w HgSe mamy do czynienia z tym samym typem nieparaboliczności co w InSb i można stosować wzór Kane do opisu pasma przewodnictwa. Z nachylenia i przecięcia prostych z osią rzędnych można określić P i E_0 ; obliczone wartości wraz z uwzględnieniem faktu, że w HgSe mamy odwróconą kolejność poziomów Γ_6 i Γ_8 [30] są przedstawione w tabelcy II.

W pierwszej kolumnie tabelcy II są podane dla różnych temperatur wartości E_0 i P , które zostały wyznaczone przy założeniu, że rozszczepienie spin-orbita

nie można otrzymać materiału o koncentracji mniejszej od 10^{17} cm^{-3} , nie można także otrzymać materiału typu *p*. To są te cechy, które odróżniają HgSe od HgTe. Z badania struktury pasma przewodnictwa [28] było wiadomo, że odstęp $\Gamma_6 - \Gamma_8$ wynosi 0,24 eV w 4,2°K. Zastosowanie modelu struktury energetycznej słusznego dla HgTe nie dawało zadowalających wyników [29]. Ostatnio struktura energetyczna HgSe została określona [30] z pomiarów współczynnika Halla i przewodnictwa elektrycznego w funkcji ciśnienia hydrostatycznego. W pracy tej zaobserwowano duży wzrost koncentracji z ciśnieniem, które osiągnęło maksimum przy około 1,8 katm i malało przy dalszym wzroście ciśnienia. Silnemu wzrostowi koncentracji odpowiada wzrost przewodnictwa



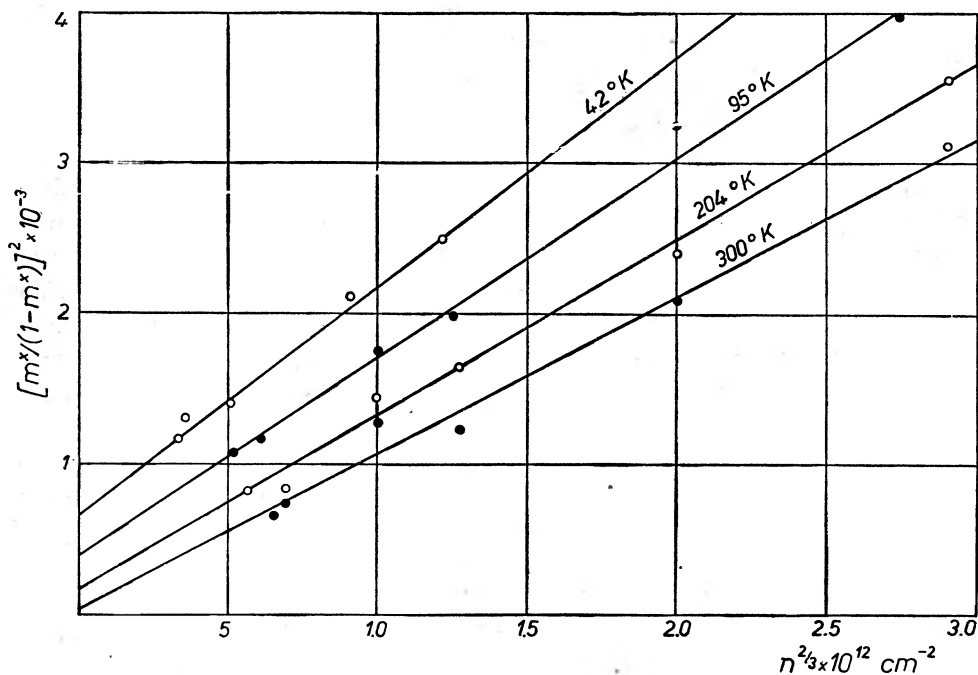
Rys. 6. Struktura energetyczna HgSe

elektrycznego z tym, że ruchliwość wzrastała ze wzrostem ciśnienia, osiąga maksimum i następnie maleje.

Interpretacja tych wyników pozwoliła określić strukturę energetyczną HgSe, która jest pokazana na rys. 6. Struktura energetyczna HgSe jest podobna do struktury HgTe z tym, że występuje tutaj boczne pasmo walencyjne V_1' , które powoduje przekrycie z pasmem przewodnictwa. Wielkość tego przekrycia E_1 została określona jako równa 0,007 eV. Położenie pasma bocznego V_1' nie jest sprecyzowane, prawdopodobnie leży w pobliżu punktu *L* strefy Brillouina. Przyjęty model struktury energetycznej HgSe w sposób spójny opisuje wszystkie znane dotychczas własności tego materiału. W HgSe kierunki przesuwania się poziomów Γ_6 i Γ_8 pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego są

takie same jak w HgTe z tym, że współczynnik ciśnieniowy $\gamma = dE_0/dp = 8 \times 10^{-5}$ eV/atm. Jest to wielkość kilkakrotnie większa niż dla innych półprzewodników, gdzie γ zawiera się w przedziale $(5-15) \times 10^{-6}$ eV/atm.

Dane dotyczące liczbowych wartości parametrów struktury HgSe są ubogie, trudno jest znaleźć określenie któregoś z parametrów z kilku niezależnych źródeł. E_0 i P były określone dla 4,2°K w pracy [28] z pomiarów masy efektywnej z temperaturowej zależności amplitudy oscylacji magnetooporu dla próbek o różnej koncentracji. Kształt pasma przewodnictwa był badany dla kilku temperatur [31, 32]. Do wyznaczenia masy efektywnej użyto tu pomiaru siły termoelektrycznej w silnym polu magnetycznym. Pomiar przeprowadzono



Rys. 7. Zestawienie wyników pomiarów masy efektywnej dla HgSe

dla temperatury 300, 200 i 90°K dla próbek o koncentracji od $3,7 \times 10^{17}$ do $4,8 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Wyniki tych pomiarów, jak również wyniki z pracy [28], zostały przedstawione na rys. 7. W układzie współrzędnych $[m^*/(1-m^*)]^2 = f(n^{2/3})$ punkty układają się na prostych, skąd wypływa wniosek, że w HgSe mamy do czynienia z tym samym typem nieparaboliczności co w InSb i można stosować wzór Kane do opisu pasma przewodnictwa. Z nachylenia i przecięcia prostych z osią rzędnych można określić P i E_0 ; obliczone wartości wraz z uwzględnieniem faktu, że w HgSe mamy odwróconą kolejność poziomów Γ_6 i Γ_8 [30] są przedstawione w tabelicy II.

W pierwszej kolumnie tabelicy II są podane dla różnych temperatur wartości E_0 i P , które zostały wyznaczone przy założeniu, że rozszczepienie spin-orbita

Tablica II

Wartość E_0 i P dla HgSe przy różnych temperaturach
(E_0 w eV, p w eVcm)

T (°K)	$\Delta = 1\text{eV}; \Delta \gg E_0 $	$\Delta = 0,38\text{eV}; \Delta > E_0 $
4,2	$E_0 = -0,24$ $P = 7,1 \times 10^{-8}$	$E_0 = -0,20$ $P = 6,6 \times 10^{-8}$
90	$E_0 = -0,225$ $P = 8,0 \times 10^{-8}$	$E_0 = -0,196$ $P = 7,5 \times 10^{-8}$
204	$E_0 = -0,15$ $P = 8,4 \times 10^{-8}$	$E_0 = -0,136$ $P = 8,0 \times 10^{-8}$
300	$E_0 = -0,05$ $P = 8,8 \times 10^{-8}$	$E_0 = -0,049$ $P = 8,7 \times 10^{-8}$

jest duże w porównaniu z E_0 . (Przyjmowano $\Delta = 1$ eV, tj. taką wartość jak w HgTe). Było pokazane [33], że dla HgSe $\Delta = 0,38$ eV, przy takiej wartości Δ założenie, że $\Delta \gg |E_0|$ nie jest spełnione i wzór (5) należy skorygować. W drugiej kolumnie tablicy II zostały podane wartości E_0 i P obliczone na podstawie skorygowanego wzoru (5). Przyjęto, że Δ nie zmienia się z temperaturą.

Do wartości liczbowych podanych w tablicy II nie można przywiązywać zbyt wielkiej wagi, niemniej ogólny charakter zmian z temperaturą wydaje się prawdziwy.

Z tablicy II wynika, że wartość E_0 zależy od temperatury i, podobnie jak w HgTe, mamy do czynienia z dodatnim współczynnikiem temperaturowym. Wartość współczynnika temperaturowego w HgSe jest zbliżona do tej, jaka jest dla HgTe.

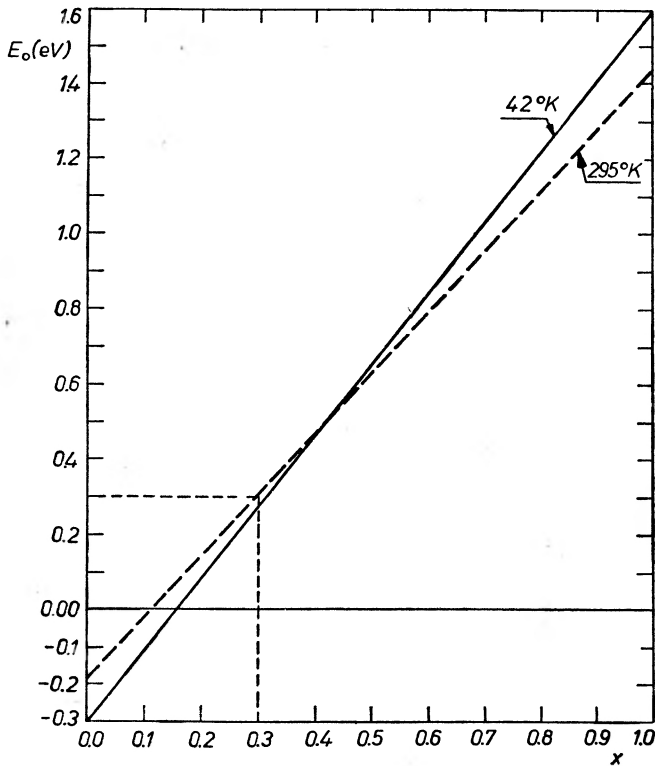
Nie ma pewnych informacji odnośnie do kształtu pasma walencyjnego w HgSe. Zostały przeprowadzone badania teoretyczne [26] dotyczące kształtu pasm dla całej strefy Brillouina.

β -HgS jak dotychczas był bardzo mało badany. O strukturze energetycznej β -HgS wnioskuje się jedynie z jego podobieństwa krystalograficznego do HgTe i HgSe oraz z pomiarów [34] własności elektrycznych mieszanych kryształów HgTe— β HgS i HgSe— β HgS. Przyjmuje się [35], że struktura energetyczna β -HgS jest podobna do struktury HgSe z tym, że występuje większe przekrycie E_1 . Na poparcie tej tezy niedużo jest argumentów i po otrzymaniu większej ilości danych doświadczalnych być może trzeba będzie skorygować ten pogląd.

Struktura energetyczna kryształów mieszanych $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ (HgTe—CdTe)

Od czasu opublikowania pierwszej pracy [36] dotyczącej mieszanych kryształów $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, pomimo licznych prób, nie można było wyjaśnić unikalnych własności tego układu. W obszarze dużych wartości x ($x > 0,3$) było wszystko

zrozumiałe; przerwa energetyczna zmienia się ze składem, a wraz z nią i własności fizyczne. Trudności wystąpiły dla $x < 0,3$. Dla $0,10 \leq x \leq 0,20$ zaobserwowano duży wzrost ruchliwości elektronów, obserwowano ruchliwość o rząd wielkości większą od tej, jaka występuje w HgTe. Ruchliwość elektronów w CdTe jest mniejsza niż w HgTe. Z drugiej strony wiadomo, że struktura krystalograficzna kryształów mieszanych ma znacznie więcej niedoskonałości niż kryształów składowych. Tak więc dla kryształów mieszanych należałoby



Rys. 8. Zależność przerwy energetycznej E_0 od składu dla $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ dla temperatury 295°K i $4,2^\circ\text{K}$

się spodziewać raczej zmalenia ruchliwości, zaś nigdy wzrostu. Obserwowane własności nie mogły znaleźć objaśnienia.

Trudność ta praktycznie automatycznie została usunięta z chwilą określenia struktury energetycznej HgTe [10]. Struktura energetyczna drugiego elementu składowego tego układu — CdTe — była już znana. CdTe jest typowym półprzewodnikiem z dużą przerwą energetyczną. Na rys. 8 podano dla $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ zależności przerwy energetycznej E_0 od składu x dla temperatury 295°K i $4,2^\circ\text{K}$. Aby uniknąć zamazania rysunku, nie podano punktów doświadczalnych, których jest bardzo dużo z pomiarów różnych autorów [8, 37, 38, 39, 40, 41]. W obszarze większych x ($x > 0,2$) przerwę energetyczną wyznaczono zarówno

z pomiarów krawędzi absorpcji, jak i z położenia maksimum fotoprzewodnictwa. Dla małych wartości x ($x < 0,20$) E_0 określono z analizy kształtu pasma przewodnictwa [37, 38]. Z dokładnością pomiarów, E_0 zmienia się liniowo ze składem.

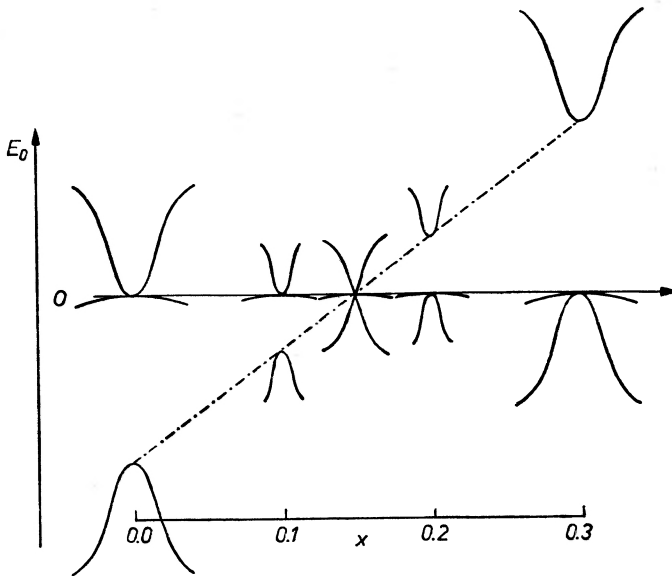
Cechą unikalną tego układu jest fakt, że przerwa energetyczna od wartości ujemnej dla HgTe ($-0,30$ eV) wzrasta wraz ze składem, osiąga zero i przechodzi do wartości dodatniej (1,60 eV dla CdTe). Dla $x > 0,3$ mamy półprzewodniki o przerwie energetycznej takiej jak w InSb lub większej. Spotykamy wiele półprzewodników, których przerwy energetyczne leżą w tym obszarze. Interesujący obszar jest dla $x < 0,3$, gdzie występuje zarówno bardzo mała przerwa (zarówno ujemna, jak i dodatnia) oraz obszar, gdzie występuje przejście E_0 z wartości ujemnej na dodatnią. Zmieniając x możemy otrzymać z góry zadane półprzewodniki o małej przerwie. To czyni te materiały bardzo ciekawymi zarówno z punktu widzenia poznawczego, jak i zastosowań technicznych. W dalszym ciągu będzie mowa tylko o tych składach, dla których $x < 0,3$.

Z dotychczas otrzymanych danych wynika, że w całym zakresie interesujących nas wartości x materiały te mogą być opisane poprzez równanie Kane (1, 2). Tak więc znając zmiany E_0 ze składem i wiedząc, że równanie Kane może być zastosowane niejako automatycznie, zostaje określona struktura energetyczna w funkcji składu w otoczeniu $k = 0$. Oczywiście, trzeba znać jeszcze element macierzowy P . Dotychczasowe raczej ubogie dane pozwalają założyć, że na P dla całego obszaru może być przyjęta taka sama wartość jak dla HgTe, tj. 8×10^{-8} eVcm. Element macierzowy P dla $x = 0,17$ był określony [41] z pomiarów magnetoodbicia; podana wartość wynosi 8×10^{-8} eVcm dla $T = 4,2^\circ\text{K}$. Z pomiarów efektu Szubnikowa—de Haasa [37] określono dla $x = 0,15$ $P = (8,1 \pm 0,4) \times 10^{-8}$ eVcm w temperaturze $4,2^\circ\text{K}$. Dla $x = 0,10$ [38] $P = 8,3 \times 10^{-8}$ eVcm w temperaturze 295°K . Rozszczepienie spin-orbita nie jest znane, przyjmuje się wartość około 1 eV, zanedbując oddziaływanie z wyższymi pasmami można stosować uproszczony wzór Kane (1). W oparciu o powyższe dane można określić strukturę energetyczną dla dowolnego składu x , w otoczeniu $k = 0$. Otrzymane w ten sposób wyniki dla temperatury $4,2^\circ\text{K}$ przedstawione są schematycznie na rys. 9. Pasma walencyjne zostało przedstawione w prostej parabolicznej formie. Ewentualny wpływ wyrazów liniowych nie został uwzględniony. Do chwili obecnej brak danych doświadczalnych na ten temat.

W miarę zmniejszania E_0 maleje masa efektywna elektronów w paśmie przewodnictwa i gdy E_0 dąży do zera, m^* także dąży do zera. Bardzo małe masy efektywne w $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ były zaobserwowane w jednych z pierwszych prac poświęconych temu materiałowi. W pracy [42] była obserwowana $m^* = 0,003m_0$ i ruchliwość $\mu = 1,1 \times 10^6$ cm²/Vsek. W pracy [41] z pomiarów magnetoodbicia znaleziono, że dla $x = 0,17$ w $4,2^\circ\text{K}$ $E_0 = 0,006$ eV, zaś $m^* = 0,0004m_0$. Korzystając ze wzoru (5) oraz zależności E_0 od x (rys. 7) można obliczyć masę efektywną jako funkcję składu dla różnych koncentracji elektronów w paśmie przewodnictwa. Wyniki tych obliczeń dla temperatury

4,2°K są przedstawione na rys. 10. Przy obliczeniach przyjęto element macierzowy stały w całym zakresie, równy $P = 8,0 \times 10^{-8}$ eV/cm. Na wykresie podano masę efektywną na dnie pasma oraz dla koncentracji $n = 10^{14}, 10^{15}, 10^{16}, 10^{17}$ i 10^{18} cm⁻³. Dla materiałów o małej koncentracji domieszek obszar mas efektywnych mniejszych niż w InSb rozciąga się w obszarze $0,08 \leq x \leq 0,23$.

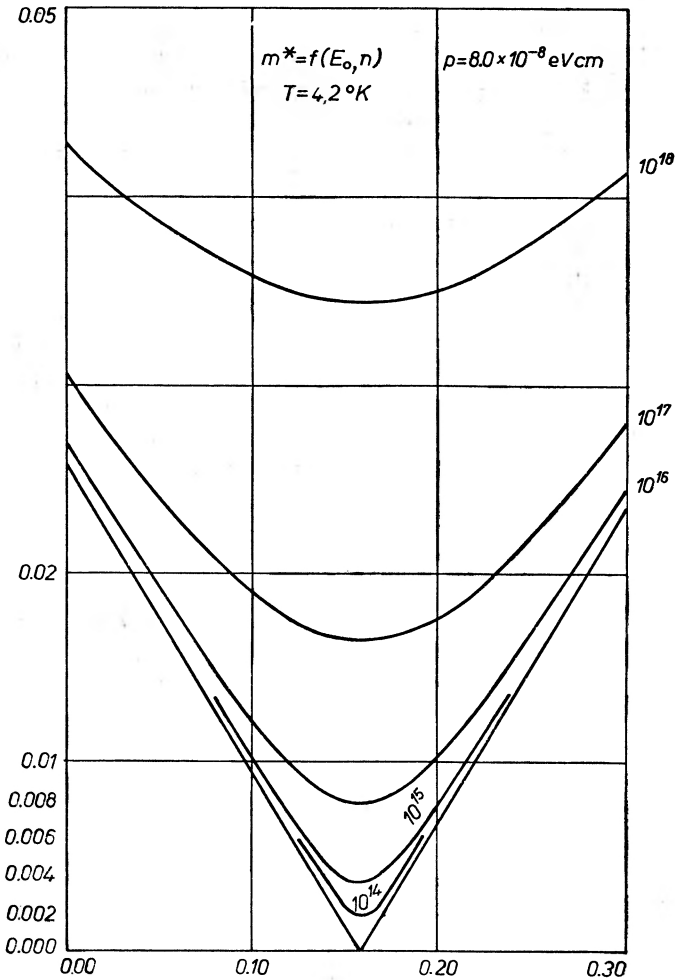
Z rysunku 8 widać, że przerwa energetyczna w Cd_xHg_{1-x}Te zależy od temperatury, przy czym dla $x < 0,5$ ma miejsce dodatni współczynnik temperaturowy, którego wartość maleje wraz ze wzrostem x . Dla $x > 0,5$ dE_0/dT ma



Rys. 9. Schematyczne przedstawienie struktury energetycznej dla Cd_xHg_{1-x}Te, $x \leq 0,3$ w temperaturze 4,2°K

wartość ujemną. Dla x w obszarze 0,5 E_0 nie zależy od temperatury [43], co jest dotychczas nie spotykanym zjawiskiem wśród półprzewodników. Dotychczas, tak jak i dla HgTe, nie ma zadowalającego wytłumaczenia dodatniej wartości współczynnika dE_0/dT . Wartość x_0 , dla której E_0 ma wartość zerową zależy od temperatury; wraz z obniżeniem temperatury x_0 przesuwa się w kierunku wyższych wartości. W temperaturze 295°K $x_0 = 0,11$, zaś w 4,2°K, $x_0 = 0,16$.

Badaniu kształtu pasma przewodnictwa dla różnych wartości x było poświęcone kilka prac. Kształt pasma przewodnictwa dla $x = 0,10$ był wyznaczony [38,44] z pomiarów siły termoelektrycznej w silnych polach magnetycznych. Z analizy otrzymanych wyników stwierdzono, że dla temperatury pokojowej $E_0 = 0$, zaś element macierzowy $P = 8,3 \times 10^{-8}$ eVcm. Z efektu Szubownikowa—de Haasa [37] znaleziono zależność m^* od koncentracji $x = 0,15$ dla temperatury 4,2°K. Otrzymano $E_0 = 0,00 \pm 0,04$ eV, zaś $P = (8,1 \pm 0,4) \times 10^{-8}$ eVcm. Stosując technikę fal helikonowych oraz nierezo-

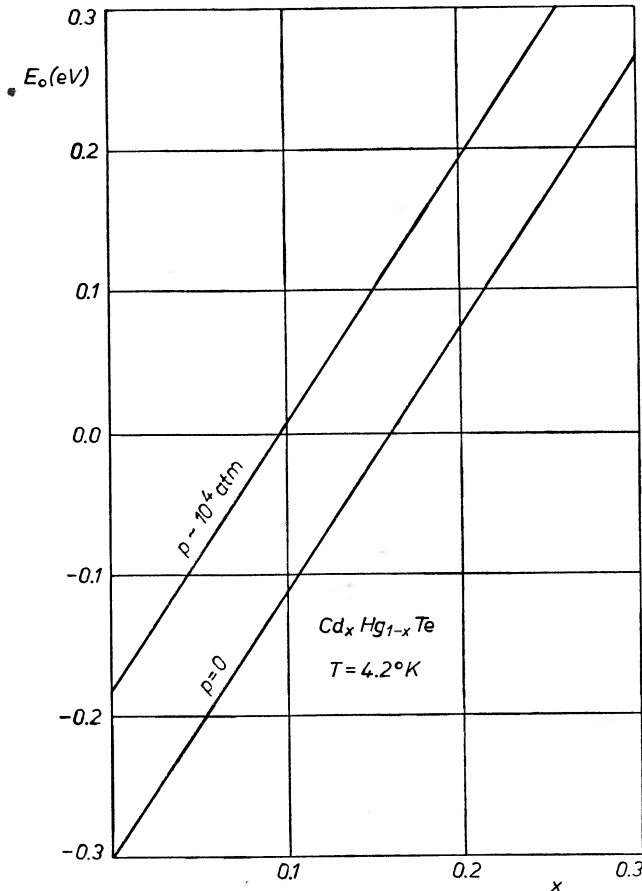


Rys. 10. Zależność masy efektywnej dla $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ dla różnych koncentracji elektronów

nansowej absorpcji cyklotronowej [45] przeprowadzono pomiary ruchliwości i masy efektywnej dla $0,135 \leq x \leq 0,203$. Koncentracja nośników w mieszanych próbkach była dostatecznie niska ($8 \times 10^{14} - 2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), tak że można było wyznaczyć m^* zbliżone do masy efektywnej na dnie pasma. Stwierdzono, że otrzymane wartości mas efektywnych są w zasadzie zgodne z przewidywaniami teorii, gdy się przyjmie E_0 i P wyznaczone w poprzednich pracach. Badano także zależność masy efektywnej od temperatury dla $x = 0,149$ dla 1,3, 77 i 185°K . Z tych badań otrzymano dodatkowe potwierdzenie przyjętego modelu energetycznego. Z danych, którymi dysponujemy w tej chwili, wynika, że dla $x < 0,3$ element macierzowy jest niezależny od składu i temperatury i wynosi w przybliżeniu $8 \times 10^{-8} \text{ eVcm}$, pasmo przewodnictwa zaś jest nieparaboliczne i opisuje się wzorem Kane (5). Była badana [46] zależność masy

efektywnej od x dla silnie domieszkowanych próbek ($n > 10^{18} \text{ cm}^{-3}$). Jak należało się spodziewać (patrz rys. 10), zmiany masy efektywnej ze zmianą x są małe.

Z danych, którymi dysponujemy w tej chwili, wynika, że dla $x < 0,3$ element macierzowy jest niezależny od składu i temperatury i wynosi w przybliżeniu $8 \times 10^{-8} \text{ eVcm}$; pasmo przewodnictwa jest nieparaboliczne i można je opisać wzorem Kane (5). Bardziej szczegółowe badania mogą wprowadzić

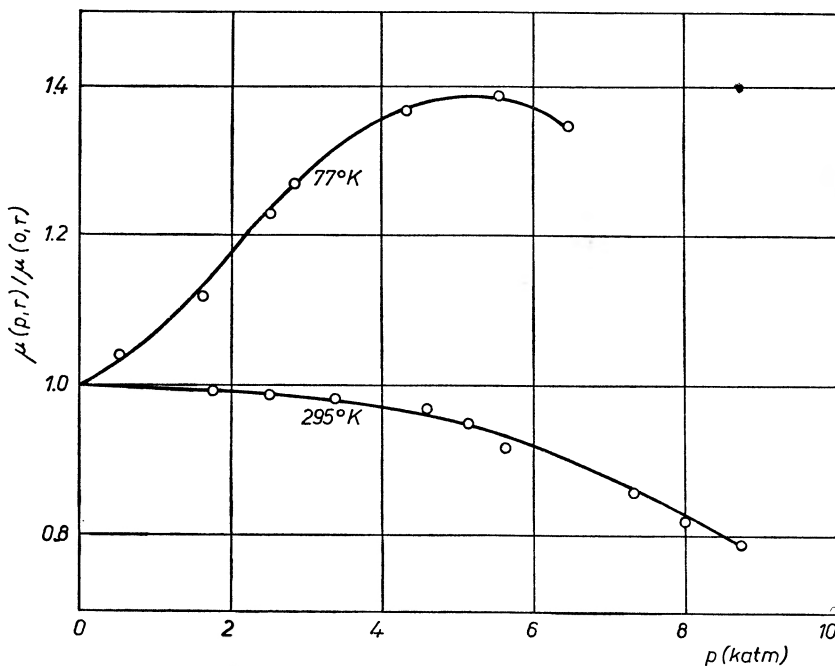


Rys. 11. Schematyczne przedstawienie zmiany przerwy energetycznej w $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ wywołane ciśnieniem hydrostatycznym $p = 10 \text{ katm}$

poprawki do obecnych wyników, jednak ogólny charakter nie powinien ulec zasadniczej zmianie.

$\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$ silnie zmieniają swe własności pod wpływem wysokich ciśnień hydrostatycznych. Współczynniki ciśnieniowe są rzędu 10^{-5} eV/atm , tak więc przy ciśnieniu 10 katm otrzymuje się zmianę E_0 o około 0,1 eV. Zmiany o 0,1 eV dla półprzewodników z dużą przerwą energetyczną (gdzie także $dE_0/dp \sim \sim 10^{-5} \text{ eV/atm}$) są efektem kilku- lub kilkunastoprocentowym, zaś dla małych

przerw energetycznych zmiany E_0 spowodowane ciśnieniem mogą być kilkukrotne. Na rys. 11 przedstawiono schematycznie wpływ ciśnienia na E_0 dla 4,2°K. Z rys. 11 widać, że stosując ciśnienia hydrostatyczne można przechodzić z ujemnej przerwy energetycznej do dodatniej. Regulując ciśnieniem E_0 można zmieniać masę efektywną w szerokim zakresie (rys. 10). Otwiera to duże możliwości przeprowadzenia ciekawych badań, a w szczególności badań zależności różnych efektów od wielkości masy efektywnej. Daje to także



Rys. 12. Zależność ruchliwości elektronów od ciśnienia dla $x = 0,125$ dla temperatury 295°K i 77°K [48]

możliwości doświadczalnego określenia parametrów struktury energetycznej kryształów $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$, które są zależne od składu x , temperatury i ciśnienia.

W pracy [47] były przeprowadzone w temperaturze 295°K pomiary wpływu wysokiego ciśnienia na współczynnik Halla i przewodnictwo elektryczne. Stwierdzono, że dla $x \leq 0,07$ ruchliwość wzrasta wraz ze wzrostem ciśnienia, zaś dla $x \geq 0,12$ ruchliwość maleje ze wzrostem ciśnienia. Fakty te są w zgodności z wyżej podanym modelem struktury $\text{Cd}_x\text{Hg}_{1-x}\text{Te}$. Współczynnik ciśnieniowy $\gamma = dE_0/dp$ był oszacowany na $\gamma = 12 \pm 2 \times 10^{-6}$ eV/atm $_x$ dla wszystkich $x < 0,3$.

Badano [48] zależność ruchliwości od ciśnienia dla $x = 0,125$ w temperaturach 295° i 77°K. Wyniki tych pomiarów dobrze ilustrują zależność E_0 od ciśnienia i temperatury (rys. 8 i 11). Dla $x = 0,125$ w temperaturze pokojowej E_0 ma wartość dodatnią, zaś w temperaturze ciekłego azotu E_0 ma wartość

ujemną. W temperaturze pokojowej wraz ze wzrostem ciśnienia dodatnia przerwa energetyczna wzrasta. Ze wzrostem E_0 wzrasta masa efektywna a ruchliwość maleje. W temperaturze ciekłego azotu dla $x = 0,125$ E_0 ma wartość ujemną. Ze wzrostem ciśnienia bezwzględna wartość E_0 maleje, przechodzi przez zero i przy dalszym wzroście ciśnienia pojawia się dodatnia przerwa, która wzrasta z ciśnieniem. Dla ujemnego zakresu E_0 masa efektywna maleje z ciśnieniem, dla dodatniego zaś — masa wzrasta i odpowiednio wzrasta ruchliwość, osiąga maksimum i zaczyna maleć. Wyniki przeprowadzonych pomiarów (rys. 12) ruchliwości w całej rozciągłości potwierdzają ten obraz.

Badania struktury pasma walencyjnego dla $x > 0$ napotykać jeszcze większe trudności niż w HgTe, gdyż $b = \mu_n/\mu_p$ jest tu jeszcze większa niż w HgTe. Przy badaniu pasma walencyjnego trzeba wielką uwagę zwrócić na wyizolowanie wpływu elektronów. Należy się spodziewać, że pasmo walencyjne będzie mało zależało od x i w dużym stopniu powinno być zbliżone do pasma walencyjnego HgTe. W pracy [49] przeprowadzono pomiary siły termoelektrycznej, współczynnika Halla i przewodnictwa elektrycznego dla $x = 0,10$ typu p . Z analizy tych wyników określono wartość masy efektywnej dziur przyjmując różne mechanizmy rozpraszania.

Dotychczasowe badania struktury energetycznej $Cd_xHg_{1-x}Te$ w zasadzie sprowadzają się do punktu Γ . Informacje dotyczące innych punktów strefy Brillouina są bardzo skąpe. Ostatnio przeprowadzone pomiary odbicia światła w obszarze od 1,5 do 4 eV pozwoliły otrzymać pierwsze informacje [56]. Na uwagę zasługują zaobserwowane w tej pracy anomalie dla małych wartości x , które to anomalie należy wiązać z występowaniem odwrócenia poziomów energetycznych.

Struktura energetyczna mieszanych kryształów $Zn_mHg_{1-m}Te$, $Mn_kHg_{1-k}Te$, $Cd_vHg_{1-v}Se$ i $Cd_wHg_{1-w}Se$

Dla wszystkich tych mieszanych kryształów jest charakterystyczne to, że jeden ze składników jest półprzewodnikiem o dużej (dodatniej) przerwie, drugi zaś — o przerwie ujemnej. Tak więc są to analogi układu kryształów mieszanych $Cd_xHg_{1-x}Te$. Ten ostatni układ został dosyć szczegółowo zbadany i znane są podstawowe elementy jego struktury energetycznej. Dotychczasowa wiedza o wyżej wymienionych układach jest bardzo fragmentaryczna, jednak można zrobić kilka ogólnych uwag.

Układowi kryształów mieszanych $Zn_mHg_{1-m}Te$ poświęcone jest kilka prac [50—53]. Własności tego układu są zbliżone do $Cd_xHg_{1-x}Te$. Mamy tutaj charakterystyczny wzrost ruchliwości ze składem (dla małych wartości m), co dobitnie świadczy o przejściu E_0 z wartości ujemnej na dodatnią. W odróżnieniu od liniowej zależności E_0 od składu występującej dla $Cd_xHg_{1-x}Te$ występuje tutaj odstępstwo od liniowości [51]. Brak jest dostatecznie pewnych liczbowych danych odnośnie do parametrów struktury energetycznej dla punktu Γ . Z po-

miarów odbicia [53] w obszarze 1,5 do 5,5 eV zaproponowano rozmieszczenie poziomów energetycznych dla charakterystycznych punktów strefy Brillouina.

Układ kryształów mieszanych $Mn_kHg_{1-k}Te$ wyróżnia się tym, że jeden z jego składników (MnTe) nie jest półprzewodnikiem z grupy II—VI. Jedynie jedna praca [54] została wykonana dla składów $k \leq 0,15$ na monokrystalicznych próbkach. Otrzymane wyniki są bardzo interesujące, zaobserwowano ciekawe zjawiska, między innymi efekt „magnetycznego wyparowywania”. Niewątpliwie mamy tutaj do czynienia ze strukturą energetyczną zbliżoną do tej, jaka występuje w $Cd_xHg_{1-x}Te$. Co prawda nie można podać wartości k , dla której zachodzi przejście E_0 z ujemnej wartości na dodatnią i jak się zmienia z temperaturą, tym niemniej z analizy elektrycznych własności zbadanych próbek można sugerować, że przejście E_0 z wartości ujemnej na dodatnią powinno mieć miejsce około $k \leq 0,20$.

Z dotychczasowych, raczej wstępnych, badań układu kryształów mieszanych $Cd_vHg_{1-v}Te$ wynika [48], że własności tego układu znacznie się różnią od $Cd_xHg_{1-x}Te$. W szerokim zakresie v ($v \leq 0,40$) jego własności elektryczne niezbyt silnie różnią się od własności HgSe. Zachowanie się pod wpływem wysokiego ciśnienia jest jakościowo różne od tego, jakie obserwuje się dla $Cd_xHg_{1-x}Te$. Należy się spodziewać, że dla tego układu struktura energetyczna jest bardziej skomplikowana. Odnośnie do ostatniego układu $Cd_wHg_{1-w}Se$, prócz tego, że taki układ tworzy kryształy mieszane, nie więcej nie jest wiadome.

Struktura energetyczna mieszanych kryształów $HgSe_yTe_{1-y}$, HgS_zSe_{1-z} , HgS_uTe_{1-u}

Kryształy mieszane pomiędzy chalcogenidkami rtęci można otrzymać o dowolnym składzie. Z dotychczas dostępnych danych wynika, że własności tych kryształów mieszanych zmieniają się w sposób płynny wraz ze zmianą składu.

Najwięcej informacji jest dla układu $HgSe_yTe_{1-y}$. Struktura energetyczna jest znana dla obu składników, tj. HgTe i HgSe. Ostatnio przeprowadzone szczegółowe badania ciśnieniowe dla tego układu wykazują [48], że struktura energetyczna zmienia się w sposób ciągły ze składem. Dla $y = 0,25$ i $0,50$ struktura energetyczna jest zbliżona do struktury HgTe. Dla wartości $y = 0,75$ występuje już wpływ bocznego pasma, który wzrasta w miarę przesuwania się do HgSe.

Struktura energetyczna mieszanych kryształów HgS_zSe_{1-z} i HgS_uTe_{1-u} jest bardzo słabo zbadana i opiera się na analizie własności elektrycznych tych kryształów [34, 35] oraz założeniu, że wszystkie chalcogenidki rtęci mają podobną strukturę energetyczną. Najślabszym ogniwem jest tutaj β -HgS, gdyż brak jakichkolwiek bezpośrednich danych doświadczalnych. Przyjmuje się, że przy wzroście z (tj. przechodzeniu od HgSe do β -HgS) przekrycie pasm wzrasta, przy czym struktura energetyczna różni się tylko wielkością przekrycia. Takie samo zjawisko zachodzi przy przejściu od HgTe do β -HgS z tym, że

zmiany przekrycia są większe ze zmianą składu niż HgSe — β -HgS. Sugestie odnośnie do struktury tych kryształów mieszanych opierają się na niewielkiej liczbie faktów i powinny być zweryfikowane przez szczegółowe badania.

Abstract: Comprehensive review of the band structure of mercury telluride, mercury selenide, mercury sulphide and its mixed crystals is given. The influence of high hydrostatic pressure on the band structure of mercury chalcogenides is also discussed.

Literatura

- [1] E. O. Kane, *J. Phys. Chem. Solids*, **1**, 249 (1957).
- [2] E. O. Kane, *Semiconductors and Semimetals*, Vol. 1, str. 75, Academic Press, N. Y. 1966.
- [3] S. H. Groves, W. Paul, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 505 (1963).
- [4] S. H. Groves, W. Paul, *Proc. Internat. Conf. Semiconducting Physics*, Paris 1964, str. 41.
- [5] W. Giriati, *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 151 (1964).
- [6] Z. Dziuba, *Acta Phys. Polon.*, **26**, 897 (1964).
- [7] Z. Dziuba, T. Zakrzewski, *Phys. Status Solidi*, **7**, 1019 (1964).
- [8] T. C. Harman, W. H. Kleiner, A. J. Strauss, G. B. Wright, J. G. Mavroides, J. M. Honig, D. H. Dickey, *Solid State Commun.*, **2**, 305 (1964).
- [9] W. Paul, H. Brook, *Progress in Semiconductors*, **7**, 135 (1963).
- [10] R. Piotrkowski, S. Porowski, Z. Dziuba, J. Ginter, W. Giriati, L. Sosnowski, *Phys. Status Solidi*, **8**, K 135 (1965).
- [11] S. Porowski, T. Zakrzewski, *Phys. Status Solidi*, **11**, K 39 (1965).
- [12] S. H. Groves, R. N. Brown, C. R. Pidgeon, *Phys. Rev.*, **161**, 779 (1967).
- [13] W. Szymańska, L. Śniadower, W. Giriati, *Phys. Status Solidi*, **10**, K 11 (1965).
- [14] C. Verie, E. Decamps, *Phys. Status Solidi*, **9**, 797 (1965).
- [15] W. Giriati, *Phys. Letters*, **24A**, 515 (1967).
- [16] L. Śniadower, R. Kowalczyk, *Phys. Status Solidi*, **25**, 233 (1968).
- [17] A. Jędrzejczak, *Phys. Status Solidi* (w druku).
- [18] M. Cardona, D. L. Greenaway, *Phys. Rev.*, **125**, 1291 (1962).
- [19] C. R. Pidgeon, S. H. Groves, *Proc. Internat. Conf. II—VI Compounds*, Providence 1967, str. 1080.
- [20] R. Piotrkowski, S. Porowski, *Proc. Internat. Conf. II—VI Compounds*, Providence 1967, str. 1090.
- [21] R. A. Stradling, G. A. Anticiffie, *Proc. Internat. Conf. Phys. Semiconductors*, Kyoto 1966, str. 374.
- [22] I. M. Tsidilkovskiy, A. I. Ponomarev, *Fiz. Tverdogo Tela*, **10**, 1085 (1968).
- [23] V. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kołomic, Ju. F. Markow, A. Sz. Machtiev, K. L. Seze-kałova, *Fiz. Techn. Polprowod.*, **1**, 1442 (1967).
- [24] V. I. Ivanov-Omskij, F. P. Kesamalny, B. T. Kolomiets, A. Sz. Machtiev, V. A. Skripkin, *Phys. Status Solidi*, **27**, K 169 (1968).
- [25] V. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kolomiets, A. A. Malkova, A. Sz. Machtiev, *Phys. Status Solidi*, **32**, K 83 (1969).
- [26] F. Herman, *Proc. Internat. Conf. II—VI Compounds*, Providence 1967, str. 503.
- [27] W. Szymańska, *Phys. Status Solidi*, **23**, 69 (1967).
- [28] C. R. Whittset, *Phys. Rev.*, **138**, A 829 (1965).
- [29] W. Giriati, *Prace ITE*, **27**, 1 (1969).
- [30] J. Stankiewicz, W. Giriati, L. Sosnowski, *Propriétés Physiques des Solides Sous Pression*, Grenoble 1969, Ed. CNRS, Paris 1970, str. 235.

- [31] S. S. Szalyt, S. A. Aliev, *Fiz. Tverdogo Tela*, **7**, 1673 (1965).
- [32] S. A. Aliev, L. L. Korembli, S. S. Szalyt, *Fiz. Tverdogo Tela*, **7**, 1673 (1965).
- [33] L. M. Blied, G. Landwehr, *Phys. Status Solidi*, **33**, K 67 (1969).
- [34] W. Giriati, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **13**, 484 (1968).
- [35] W. Giriati, *Phys. Letters*, **26A**, 639 (1968).
- [36] W. D. Lawson, S. Nielsen, E. H. Putley, A. S. Young, *J. Phys. Chem. Solids*, **9**, 325 (1959).
- [37] W. Giriati, *Proc. Internat. Conf. II—VI Compounds*, Providence 1967, str. 1058.
- [38] R. R. Gałazka, L. Sosnowski, *Phys. Status Solidi*, **20**, 113 (1967).
- [39] C. Verie, J. Ayas, *Appl. Phys. Letters*, **10**, 241 (1967).
- [40] C. Verie, *Proc. Internat. Conf. II—VI Compounds*, Providence 1967, str. 1124.
- [41] A. J. Strauss, T. C. Harman, J. G. Mavroides, D. H. Dickey, M. S. Dresselhaus, *Proc. Internat. Conf. Physics of Semiconductors*, Exeter 1969, str. 703.
- [42] T. C. Harman, A. J. Strauss, D. H. Dickey, M. S. Dresselhaus, G. B. Wright, J. G. Mavroides, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 403 (1961).
- [43] L. Gonzales, W. Giriati, praca nie opublikowana.
- [44] L. Sosnowski, R. R. Gałazka, *Proc. Internat. Conf. II—VI Compounds*, Providence 1967, str. 888.
- [45] J. D. Wiley, R. N. Dexter, *Phys. Rev.*, **181**, 1181 (1969).
- [46] M. Mali, *Phys. Status Solidi*, **13**, 215 (1966).
- [47] G. Wiell, C. Verie, *C. R. Acad. Sci. (Paris)*, **263B**, 463 (1966).
- [48] J. Stankiewicz, W. Giriati, praca nie publikowana.
- [49] R. R. Gałazka, T. Zakrzewski, *Phys. Status Solidi*, **23**, K 39 (1967).
- [50] E. Cruceanu, D. Niculescu, J. Stomatescu, N. Nestor, C. Jonescu-Buzor, *Fiz. Tverdogo Tela*, **7**, 2039 (1965).
- [51] E. Z. Dziuba, D. Niculescu, N. Niculescu, *Phys. Status Solidi*, **29**, 813 (1968).
- [52] D. Niculescu, E. Z. Dziuba, *Phys. Status Solidi*, **31**, 465 (1969).
- [53] D. Niculescu, *J. Phys. C. Ser. 2*, **1**, 804 (1968).
- [54] R. T. Deleves, *Proc. Phys. Soc.*, **87**, 809 (1966).
- [55] W. Zawadzki, *Phys. Letters*, **4**, 190 (1963).
- [56] R. R. Gałazka, A. Kisiel, *Phys. Status Solidi*, **34**, 63 (1969).

Kazimierz Brudzewski

Instytut Fizyki
Politechniki Warszawskiej

Dwójłomność wymuszona

Induced Birefringence

1. Wstęp

Większość ciał krystalicznych * wykazuje własności rozdzielania promienia padającego na dwa promienie załamane. Zjawisko to wykryte trzysta lat temu (1669 r.) przez Erazma Bartholinusa nazwane zostało podwójnym załamaniem (dwójłomnością).

Dzisiaj wiemy doskonale, że nie tylko ciała krystaliczne wykazują dwójłomność, bowiem podwójne załamanie można wywołać sztucznie, nawet w ciałach izotropowych, poddając je działaniu czynnika zewnętrznego (naprężenia lub pola elektrycznego). W związku z tym rozróżnia się dwójłomność naturalną, związaną z naturalną anizotropią kryształu, od dwójłomności wymuszonej polem elektrycznym (zjawisko elektrooptyczne) bądź naprężeniem (zjawisko elastooptyczne).

Zjawisko powstania anizotropii optycznej w ciałach poddanych działaniu napięć sprężystych znalazło szerokie zastosowanie w technice (w elastometrii). Niektóre dwójłomne kryształy mają własność bardzo silnego, selektywnego pochłaniania jednej z dwóch wiązek powstałych w wyniku podwójnego załamania. Własność tę nazywamy dichroizmem. Asymetria pochłaniania (dichroizm) występuje zarówno w szeregu kryształów z naturalną dwójłomnością, jak i kryształów z wymuszonym podwójnym załamaniem. Burzliwy rozwój fizyki półprzewodników, który datuje się od około dwudziestu lat, spowodował ponowne zainteresowanie się fizyków zjawiskami podwójnego załamania i dichroizmu w kryształach. Badanie zjawisk dwójłomności wymuszonej i dichroizmu w podstawowych materiałach półprzewodnikowych (Ge, Si) jest źródłem cennych danych o strukturze i parametrach pasm energetycznych [1]—[3], pozwala w prosty sposób określić stałe potencjału deformacyjnego [4].

* Wyjątek stanowią ciała krystalizujące w układzie regularnym, które zachowują się pod względem optycznym jak ciała izotropowe.

Znajomość powyższych stałych ma szczególne znaczenie dla ogólnej teorii rozpraszania nośników na drganiach sieci w kryształach atomowych o złożonej strukturze pasmowej [5]—[8]. Celem niniejszego artykułu jest krótkie przedstawienie teorii i metod pomiarowych wykorzystujących zjawisko dwójłomności wymuszonej w kryształach o symetrii kubicznej, do których zaliczamy podstawowe materiały półprzewodzące german i krzem.

2. Dwójłomność

Dielektryczne własności ośrodka anizotropowego określone są w obszarze częstości optycznych wzorami:

$$D_i = \varepsilon_{ij} E_j \quad \text{lub} \quad D_i = \varepsilon_0 e_{ij} E_j, \quad (1)$$

gdzie: ε_{ij} — składowe tensora przenikalności dielektrycznej ośrodka, ε_0 — przenikalność dielektryczna próżni, e_{ij} — składowe tensora stałej dielektrycznej.

Z równań Maxwella przy uwzględnieniu związków (1) wynika, że w ośrodku anizotropowym (kryształ) rozprzestrzenia się nie jedna, lecz dwie fale o różnych prędkościach, odpowiadające danemu wektorowi falowemu. Fale te są liniowo spolaryzowane w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Wartości współczynników załamania tych dwóch fal są funkcjami kierunku ich wspólnego wektora falowego. Zazwyczaj przedstawiamy to graficznie rysując elipsoidę współczynników załamania, którą wyznacza równanie:

$$\frac{x_1^2}{n_1^2} + \frac{x_2^2}{n_2^2} + \frac{x_3^2}{n_3^2} = 1 \quad \text{lub bardziej ogólne} \quad B_{ij} x_i x_j = 1, \quad (2)$$

gdzie: $B_{ij} = \frac{\varepsilon_0 \partial E_i}{\partial D_j}$ — (z definicji), n_1, n_2, n_3 — współczynniki załamania w kierunku osi głównych elipsoidy współczynników załamania, tzw. główne współczynniki załamania.

Z własności symetrii wynika, że elipsoida współczynników załamania przechodzi w kulę dla kryształów o symetrii kubicznej, zatem kryształy te są optycznie izotropowe.

3. Anizotropia optyczna w kryształach o symetrii kubicznej wywołana jednoosiowym ciśnieniem

Działanie jednoosiowego ciśnienia na kryształ o symetrii kubicznej wyróżnia kierunek, w którym ono działa, obniżając symetrię kryształu i powodując jego optyczną anizotropię. Jednym z przejawów takiej wymuszonej anizotropii jest podwójne załamanie. Zmianę współczynnika załamania wywołaną naprężeniem wyznacza się jako niewielką zmianę wymiarów i orientacji elipsoidy współczynników załamania, a więc zmianę współczynników B_{ij} (patrz równa-

nie 2). Po rozwinięciu na szereg względem naprężenia (σ) współczynników B_{ij} pomijając wyrazy wyższego rzędu niż pierwszy otrzymuje się [9]

$$\Delta B_{ij} = \pi_{ijkl} \sigma_{kl}, \quad (3)$$

gdzie: π_{ijkl} — współczynniki piezooptyczne (tensor $\hat{\pi}$ jest tensorem czwartego rzędu opisującym efekt elastooptyczny), σ_{kl} — składowe tensora naprężenia.

Dla kryształów germanu i krzemu liczba niezależnych współczynników π_{ijkl} redukuje się do trzech: π_{11} , π_{12} , π_{44} (ponieważ $\pi_{ijkl} = \pi_{jikl}$ oraz $\pi_{ijkl} = \pi_{ijlk}$, wprowadza się dla uproszczenia zapis dwuwskaźnikowy [9]). Wykazuje się, że jednoosiowe rozciąganie wzdłuż krawędzi sześciangu [100] kryształu regularnego powoduje zmianę trzech głównych współczynników załamania:

$$\begin{aligned} \Delta n_1 &= -\frac{1}{2}(n_0)^3 \pi_{11} \sigma \\ \Delta n_2 &= -\frac{1}{2}(n_0)^3 \pi_{13} \sigma \\ \Delta n_3 &= -\frac{1}{2}(n_0)^3 \pi_{12} \sigma, \end{aligned} \quad (4)$$

gdzie: n_0 — współczynnik załamania kryształu, σ — naprężenie.

Dla kryształów germanu i krzemu $\pi_{13} = \pi_{12}$, a więc $\Delta n_2 = \Delta n_3$ i kryształ staje się jednoosiowym. Jeśli wiązka światła biegnie wzdłuż osi [010], pojawiającą się dwójłomność możemy opisać wzorem:

$$n_{||} - n_{\perp} = \Delta n_1 - \Delta n_3 = -\frac{1}{2}(n_0)^3 (\pi_{11} - \pi_{12}) \sigma, \quad (5)$$

gdzie: $n_{||}$, n_{\perp} — współczynniki załamania się światła spolaryzowanego równoległe i prostopadłe do kierunku działania zewnętrznej siły.

Jeśli ten sam kryształ ściśniemy wzdłuż kierunku [111], to dwójłomność można wyrazić tylko przez jeden współczynnik piezooptyczny π_{44} :

$$n_{||} - n_{\perp} = -\frac{1}{2}(n_0)^3 \pi_{44} \sigma. \quad (6)$$

W kryształach odznaczających się podwójnym załamaniem światło spolaryzowane rozchodzi się w postaci dwóch wiązek spolaryzowanych liniowo w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych. Wobec tego, że prędkość rozchodzenia się światła w obu wiązkach jest różna po przejściu światła przez kryształ, powstaje różnica faz:

$$\Delta = \frac{2\pi t}{\lambda} (n_{||} - n_{\perp}), \quad (7)$$

gdzie: t — grubość kryształu mierzona wzdłuż biegu wiązki światła, λ — długość fali świetlnej w próżni.

W kryształach germanu i krzemu dla długości fal leżących w pobliżu krawędzi absorpcji podstawowej dwójłomność jest spowodowana anizotropią dwóch składowych współczynnika załamania. Jedna ze składowych pochodzi od związanych w sieci krystalicznej nośników ładunku (tzw. część sieciowa

współczynnika załamania), druga — od nośników swobodnych [10]. Tak więc różnica faz (7) jest sumą dwu składników

$$\Delta = \Delta_L + \Delta_F = \left(\frac{W_L}{\lambda} - \lambda W_F \right) \sigma t, \quad (8)$$

gdzie: W_L — stała opisująca wkład nośników związanych, W_F — stała opisująca przyczynę od nośników swobodnych.

Do tej pory nie jest opracowana szczegółowo teoria podwójnego załamania wywołanego anizotropią „części sieciowej“ współczynnika załamania. Natomiast dobrze jest opracowana teoria dwójłomności „na swobodnych nośnikach“. Różnica faz powstająca przy podwójnym załamaniu „na swobodnych nośnikach“ dla kryształu germanu n -typu ściskanego wzdłuż kierunku [111] wyraża się wzorem [11, 12]:

$$\Delta_F = - \frac{5Ne^2\lambda}{\pi^2 c^2 \epsilon_0 n_0 m_0} \cdot \frac{\mathcal{E}_u S_{44} \sigma}{kT} \left(\frac{1}{m_{\perp}} - \frac{1}{m_{\parallel}} \right), \quad (9)$$

gdzie: N — koncentracja elektronów w paśmie przewodnictwa, e — ładunek elektronu, c — prędkość światła w próżni, n_0 — współczynnik załamania germanu, m_0 — masa swobodnego elektronu, S_{44} — stała sprężysta germanu, k — stała Boltzmana, \mathcal{E}_u — stała potencjału deformacyjnego, T — temperatura, m_{\perp} , m_{\parallel} — „poprzeczna“ i „podłużna“ masa efektywna, σ — wielkość jednoosiowego napięcia.

Pomiar dwójłomności wymuszonej daje możliwość określenia stałej potencjału deformacyjnego \mathcal{E}_u ze związku (9), jeśli tylko znana jest anizotropia masy efektywnej, tzn. m_{\perp} , m_{\parallel} , co dla kryształu germanu jest wielkością znaną, choćby z pomiarów rezonansu cyklotronowego.

4. Metody pomiaru dwójłomności wymuszonej

Metody pomiaru dwójłomności wymuszonej można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Pierwszą grupę stanowią metody pomiarowe, w których kryształ jest poddany jednorodnemu i stałemu w czasie naprężaniu. Do drugiej grupy zaliczamy wszystkie pomiary dwójłomności wymuszonej przy użyciu wolnozmiennego w czasie, jednorodnego naprężenia. Dlatego też pierwszą grupę metod można określić mianem pomiarów statycznych, drugą — dynamicznych.

I. Pomiar statyczny

Układ pomiarowy jest przedstawiony na rys. 1. Badany kryształ umieszcza się między skrzyżowanymi polaryzatorami i poddaje jednoosiowemu ciśnieniu (na rys. 1 kierunek ciśnienia jednoosiowego zaznaczono strzałką). Oświetla się wiązką równoległą w kierunku prostopadłym do kierunku działania jednoosiowego ciśnienia. Kierunek drgań wektora elektrycznego światła przechodzącego przez polaryzator tworzy z osią ciśnienia kąt 45° .

Jeśli światło o dowolnej długości fali λ_0 spełnia równanie

$$p\lambda_0 = t(n_{\parallel} - n_{\perp}), \quad (10)$$

gdzie: p — liczba całkowita, t — grubość kryształu, λ_0 — długość fali świetlnej, to nie przejdzie przez analizator. Jeżeli przez próbkę przechodzi światło białe, to zawsze znajdzie się liczba fal $\lambda_0, \lambda_1, \dots, \lambda_m \dots$ takich, że

$$p\lambda_0 = (p+1)\lambda_1 = \dots = (p+m)\lambda_m = \dots \quad (11)$$

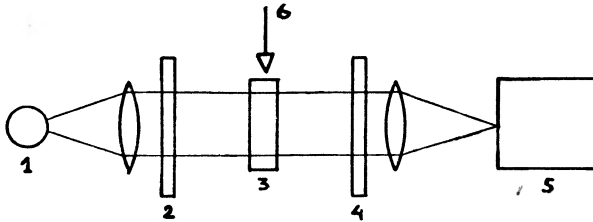
Dla wszystkich tych długości fal światło będzie wygaszane. Ze związku (11) wynika zależność:

$$p = \frac{m\lambda_m}{\lambda_0 - \lambda_m}. \quad (12)$$

Wstawiając wyrażenie (12) do wzoru (10) otrzymuje się

$$n_{\parallel} - n_{\perp} = \frac{p\lambda_0}{t}. \quad (13)$$

Zwykle wyznaczona w ten sposób wartość p nie jest liczbą całkowitą. Związane jest to z błędami doświadczalnego wyznaczania długości fal oraz z tym, że



Rys. 1. 1 — źródło światła, 2 — polaryzator, 3 — badana próbka, 4 — analizator, 5 — spektrofotometr z rejestratorem, 6 — kierunek działania zewnętrznego ciśnienia

nie uwzględnia się dyspersji współczynnika załamania. A zatem aby zwiększyć dokładność pomiaru, należy uwzględnić dyspersję [13].

Inny sposób pomiaru dwójłomności [14] polega na tym, że badaną próbkę oświetla się światłem spolaryzowanym kołowo, które po przejściu przez kryształ staje się spolaryzowane eliptycznie.

Porównując następnie amplitudy sygnałów dla dwóch prostopadłych położeń analizatora ($E_{\parallel\sigma}$ i $E_{\perp\sigma}$) z amplitudą sygnału odniesienia (mierzonego dla kryształu wolnego od naprężeń), znajduje się różnicę faz. Przy czym opisany układ powinien być uprzednio wycechowany, np. za pomocą kompensatora Babinet'a i Soleil'a.

II. Pomiar dynamiczny

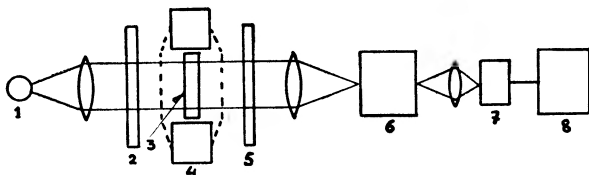
Badaną próbkę umieszcza się między skrzyżowanym polaryzatorem i analizatorem. Polaryzator jest zorientowany pod kątem 45° względem osi ciśnienia. Próbkę ściska się jednoosiowo za pomocą specjalnego mechanizmu [12], który

pozwała wprowadzać do kryształu naprężenie zmieniające się liniowo w czasie. Schemat układu pomiarowego przedstawiony jest na rys. 2.

Światło spolaryzowane liniowo po przejściu przez ścisną próbkę staje się eliptycznie spolaryzowane. Natężenie światła przechodzącego przez układ: polaryzator, próbka, analizator — dane jest wyrażeniem:

$$I = \frac{1}{2} I_0 \left[\frac{1}{2} (A_{\parallel} + A_{\perp}) - (A_{\parallel} \cdot A_{\perp})^{\frac{1}{2}} \cos \Delta \right], \quad (14)$$

gdzie: I_0 — natężenie światła padającego na układ, $\frac{1}{2} I_0 A_{\parallel}$ — natężenie światła wychodzącego z próbki, spolaryzowanego równoległe do osi ciśnienia, $\frac{1}{2} I_0 A_{\perp}$ —



Rys. 2. 1 — źródło światła, 2 — polaryzator, 3 — badana próbka, 4 — mechanizm do ściskania próbek, 5 — analizator, 6 — monochromator, 7 — detektor, 8 — rejestrator

natężenie światła wychodzącego z próbki, spolaryzowanego prostopadle do osi ciśnienia.

Z wyrażenia (14) wynika, że sygnał wyjściowy zależy od naprężenia (ponieważ różnica faz Δ jest proporcjonalna do σ). Zależność tę opisuje funkcja typu sinus. W rzeczywistości jej przebieg jest trochę zniekształcony na skutek dichroizmu i niejednorodności naprężeń w próbce. Z wykresu zależności I od σ określa się różnicę faz Δ . Znając wartości Δ przy danych naprężeniach σ łatwo znajduje się dwójłomność ($n_{\parallel} - n_{\perp}$).

5. Zakończenie

Artykuł ten nie wyczerpuje wszystkich zagadnień związanych ze zjawiskiem dwójłomności wymuszonej w kryształach. Ogranicza się jedynie do kryształów o symetrii kubicznej, ponieważ w tej strukturze krystalizują podstawowe półprzewodniki. Celem tego artykułu było pokazanie, że chociaż zjawisko dwójłomności zostało odkryte trzysta lat temu, to nadal leży w kręgu zainteresowań fizyków. Badanie dwójłomności wymuszonej wzbogaca zrozumienie zjawisk zachodzących w kryształach. To zrozumienie ma ogromne znaczenie, jeśli mamy w pełni wykorzystać wszelkie możliwości, jakie dają nam kryształy. W dobie rozwoju fizyki i techniki półprzewodników znaczenie badań kryształów niesłychanie wzrosło.

Abstract: In this review a short theory of induced birefringence and the basic experimental methods of its determination in cubic crystals are presented. The application of these methods in semiconductor's investigations is presented as well.

Literatura

- [1] M. D. Sturge, *Phys. Rev.*, **127**, 768 (1962).
- [2] D. G. Thomas, *J. APPL. Phys.*, **32S**, 2998 (1961).
- [3] E. F. Gross, A. A. Kaplański, W. T. Agekjan, *F.T.T.*, **4**, 1009 (1962).
- [4] I. Bardeen, W. Shockley, *Phys. Rev.*, **80**, 72 (1950).
- [5] G. L. Bir, G. E. Pikus, *F.T.T.*, **2**, 2287 (1960).
- [6] M. Tiersten, *J. Phys. Chem. Solids*, **25**, 1151 (1964).
- [7] G. D. Mahan, *J. Phys. Chem. Solids*, **26**, 751 (1965).
- [8] J. G. Ferreira, *Phys. Rev.*, **137**, A 1601 (1965).
- [9] J. F. Nye, *Własności fizyczne kryształów*.
- [10] M. Born, E. Wolf, *Principles of Optics*.
- [11] K. J. Schmidt-Tiedeman, *Z. Naturforsch.*, **16a**, 639 (1961).
- [12] A. Feldman, *Phys. Rev.*, **150**, 748 (1966).
- [13] W. A. Wooster, *Doświadczalna fizyka kryształów*.
- [14] A. D. Remenjuk, I. I. Uchanow, W. M. Tuczkiwicz, I. W. Szmarcew, *F. i T. P.*, t. 1, 7, 113 (1967).

Piotr Jakubowski

Instytut Fizyki
Uniwersytetu Śląskiego

O możliwościach zwiększenia czułości rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej

About the Possibilities of Increasing the Sensitivity of X-Ray Fluorescence Analysis

1. Wstęp

Zagadnieniom ustalenia i zwiększenia czułości rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej (raf) poświęca się dużą uwagę w pracach teoretycznych i eksperymentalnych dotyczących spektroskopii rentgenowskiej.

Pojęcie czułości analizy można traktować dwojako. Z jednej strony, dla każdej wielkości fizycznej, mierzonej określoną metodą w określonym układzie pomiarowym, istnieje graniczna wartość tej wielkości, poza którą nie można wyjść posługując się tą metodą i tym układem pomiarowym. Z drugiej strony, dla każdego pomiaru istnieje wartość mierzona wielkości mierzonej najbardziej zbliżona do wartości prawdziwej tej wielkości. Różnica między wartością mierzona a wartością prawdziwą tej wielkości mierzonej jest wtedy najmniejsza spośród wszystkich możliwych do osiągnięcia w danych warunkach analizy. W związku z tym wprowadza się ostatnio dla tych granicznych wartości odpowiednio pojęcia granicy wykrycia i granicy określenia [1].

Dla oceny czułości analizy stosuje się zwykle kryteria opracowane przez Kaisera [2—3] i Smitha [4]. Ogólne kryterium Kaisera orzeka, że wartość mierzona na granicy wykrycia, czyli dla danej metody i danych warunków analizy, najmniejsza prawidłowa wartość mierzona wynosi

$$\underline{X} = \bar{X} + 3\sigma, \quad (1)$$

gdzie \bar{X} jest średnią statystyczną wartości wszelkiego rodzaju szumów i zakłóceń analizy, σ jest odchyleniem standardowym tych wartości lub pewną wielokrotnością tej wielkości zależnie od metody analizy. W skrócie kryterium to nazywane jest kryterium 3σ . Stężenie odpowiadające wartości mierzony na granicy wykrycia nazywa się często czułością wykrycia. A więc czułość wykrycia jest to minimalne stężenie C_{gr} , które można ustalić z zadaną pewno-

ścią statystyczną przy występującym w czasie pracy poziomie tła i szumów aparaturowych. Granica określenia natomiast jest to takie najmniejsze stężenie, od którego począwszy współczynnik wariacji V nie będzie przewyższał zadanej wielkości. Współczynnik wariacji [5] określony jest stosunkiem

$$V = \sigma/C, \quad (2)$$

gdzie C — stężenie badanego pierwiastka, σ — odchylenie standardowe. W tym przypadku można stosować również kryterium Smitha.

2. Czulość pośrednich i bezpośrednich metod raf

a. Pośrednie metody raf

Ustalenie granicznych czulości ma szczególne znaczenie przy analizie bardzo małych próbek i analizie śladów pierwiastków. W pracy Lawrentiewa i Wajnsztejna [6] szczegółowo omówiono osiągnięcia raf w tym zakresie. Jedną z najbardziej efektywnych metod zwiększenia czulości oznaczania śladów pierwiastków jest połączenie raf z różnymi metodami wzbogacania chemicznego. Metoda raf charakteryzuje się dostatecznie dużą czulością określenia absolutnych ilości substancji przy wysokiej dokładności tego określenia. Dlatego też wstępne wydzielenie badanych pierwiastków z dużej masy próbki oraz ich koncentrowanie pozwala osiągnąć wysoką względną czulość określenia lub znacznie zwiększyć dokładność analizy w porównaniu z metodami bezpośrednimi. Analizując próbki otrzymane przez odparowywanie roztworu naniesionego na cienką octanową błonkę Barstad i Refsdal [7] osiągnęli dla niklu czulość wykrycia odpowiadającą zawartości w próbce $6 \cdot 10^{-10}$ g niklu. Dla uwzględnienia strat i uniknięcia błędów związanych z niejednorodnością próbek przygotowanych metodami wzbogacania chemicznego do próbki analizowanej wprowadza się zwykle standard wewnętrzny. Osiągana przy tym granica określenia dla pierwiastków o liczbach atomowych z przedziału 23—29 (od wanadu do miedzi) wynosi $(1-5) \cdot 10^{-6}\%$.

Duże perspektywy rozwoju ma metoda analizy rentgenowskiej na wykrywanie i oznaczanie lekkich pierwiastków polegająca na ich osadzaniu odpowiednim reagentem zawierającym jeden z cięższych pierwiastków. Następnie oznacza się w osadzie zawartość tego cięższego, i dlatego łatwiej wykrywalnego metodami raf, pierwiastka. Zawartość pierwiastka lekkiego wyznacza się następnie na podstawie rachunku stechiometrycznego [8—10].

b. Bezpośrednie metody raf

Rozważmy obecnie z punktu widzenia zwiększenia czulości bezpośrednio metody analizy fluorescencyjnej śladów pierwiastków. Największą czulość w metodach bezpośrednich osiągnięto dla cynku i niklu — $6 \cdot 10^{-5}\%$.

Ogólny statystyczny rachunek czułości rał [5] pokazuje, że czułość wykrycia, przy pracy metodą stałego czasu zliczeń, związana jest z tzw. stężeniem tła

$$C_t = I_t/I_1 \quad (3)$$

wyrażeniem następującym

$$C_{gr} = 2^{3/2} C_t (1/I_t \cdot t + v^2)^{1/2}, \quad (4)$$

gdzie I_t — natężenie tła, I_1 — natężenie jednostkowe (natężenie linii analitycznej przypadające na jednostkę stężenia), t — czas zliczeń, v — błąd aparaturowy. Jak widać z wyrażenia (4), czułość wykrycia określona jest błędem statystycznym oraz błędem aparaturowym. Wynika z tego, że nie można nieograniczenie zwiększać czułości przez zwiększanie czasu zliczeń. Błąd aparaturowy stosunkowo słabo zależy od czasu zliczeń, dążąc wraz z jego wzrostem do pewnej granicy. Czas zliczeń opłaca się zwiększać tylko do wielkości określonej równaniem

$$I_t/t = v^2(t) I_t^2. \quad (5)$$

Dla dalszego podwyższenia czułości należy zwiększyć liczbę analizowanych próbek.

Przy racjonalnym wyborze czasu zliczeń czułość wykrycia jest określona przez stężenie tła C_t

$$C_{gr} = 4vC_t. \quad (6)$$

Z wyrażenia (6) wynika, że zwiększenie natężenia nie prowadzi do poprawienia czułości, jeśli nie zmienia się przy tym kontrastowość widma. Kontrastowością linii nazywamy stosunek

$$K = N_l/N_t, \quad (7)$$

gdzie N_l — szybkość zliczeń impulsów zarejestrowanych w położeniu licznika odpowiadającym długości fali linii analitycznej badanego pierwiastka, N_t — szybkość zliczeń impulsów na tle.

Tak więc z jednej strony, w celu zwiększenia czułości wykrycia należy jednocześnie zmniejszyć błąd aparaturowy oraz zwiększyć kontrastowość widma lub jednocześnie zmniejszyć błąd aparaturowy i zwiększyć natężenie promieniowania docierającego do detektora bez zmniejszenia kontrastowości widma. Z drugiej strony, trudności związane z pomiarem tła powodują, że zmniejszenie błędu aparaturowego do wielkości dużo mniejszych niż 0,1% jest mało prawdopodobne. Znaczy to, że graniczna czułość bezpośredniej rał, na podstawie (6) w najlepszych osiągalnych warunkach analizy — przy $C_t \approx 10^{-3}\%$, może być oceniona na około $4 \cdot 10^{-6}\%$. Osiągnięcie tych teoretycznych czułości wymaga oczywiście spełnienia szeregu technicznych warunków; ulepszeń stosowanej aparatury, automatyzacji niektórych procesów i etapów analizy. W następnym rozdziale omówimy z tego punktu widzenia niektóre węzły rentgenowskiej aparatury spektrometrycznej oraz niektóre etapy analizy (głównie pierwiastków o małych liczbach atomowych).

3. Zależność czułości raf od doboru aparatury i metody analizy

a. Wzbudzanie fluorescencji

Jak już powiedzieliśmy, wzrost czułości wykrycia można osiągnąć przez zwiększenie natężenia promieniowania pierwotnego (więc i fluorescencyjnego) drogą zwiększenia mocy prądu zasilającego lampę rentgenowską. Jednak osiągnane obecnie obciążenia anody lampy rentgenowskiej są już bliskie granicznym. Bardzo duże moce aparatów rentgenowskich utrudniają stabilizację pracy lampy oraz ekranowanie detektora od promieniowania rozproszonego. Okazuje się, że korzystne jest z tego względu stosowanie prądu stałego zamiast prądu pulsującego [11—12]. Duże znaczenie dla czułości analizy rentgenowskiej ma również wybór optymalnego promieniowania pierwotnego. Przy prawidłowym wyborze anody natężenie fluorescencji wielu pierwiastków wzrasta przynajmniej 1,5—2 razy w porównaniu z natężeniem otrzymanym przy pracy z anodą wolframową.

Pierwiastki o małych liczbach atomowych cechuje niska wydajność kwantowa [13—14], a emitowana przez nie fluorescencja rentgenowska ma słabą zdolność przenikania. Te dwa czynniki przez długi czas hamowały praktyczne wykorzystanie rentgenowskich widm wtórnych do analizy pierwiastków o liczbach atomowych mniejszych od 22; tytanu. Sytuacja zmieniła się po rozwiązaniu szeregu problemów metodycznych i aparaturowych.

Jak wynika z ogólnych prac metodycznych [15—17], wzbudzenie serii K pierwiastków ^{11}Na — ^{20}Ca promieniowaniem pierwotnym anody chromowej w porównaniu z anodą wolframową pozwala zwiększyć natężenie linii $K_{\alpha 1}$ tych pierwiastków odpowiednio o 5—2 razy.

Badano [18—22] wpływ materiału anody i filtracji wiązki pierwotnej promieni rentgenowskich w berylowym oknie lampy na natężenie fluorescencji długofalowej. Wyniki badań pokazują, że przy grubości okna berylowego 0,3—1 mm najlepsze wzbudzenie pierwiastków od ^{14}Si do ^{23}V daje lampa z anodą chromową. Przy grubości okna berylowego nie przekraczającej 0,1 mm, kiedy znacznie zmniejsza się filtracja długofalowej składowej widma pierwotnego, bardziej efektywne wzbudzenie pierwiastków ^{12}Mg , ^{13}Al , ^{14}Si daje promieniowanie anody palladowej lub srebrowej. W przypadku konieczności otrzymania optymalnego wzbudzenia całej grupy pierwiastków z przedziału liczb atomowych 12—26 lepsze będą anody z platyny lub złota.

Okazało się również, że rozbieralne lampy rentgenowskie [23—26] w połączeniu ze współczesną aparaturą próżniową są wysoko wydajnymi źródłami miękkiego promieniowania rentgenowskiego [27—28], pozwalającymi w poszczególnych przypadkach otrzymać 10—20-krotny zysk na natężeniu linii analitycznych określanych pierwiastków w porównaniu z lampami nierozbieralnymi [20], [29].

Zwiększenie czułości określenia pierwiastków o małych liczbach atomowych osiąga się również przez stosowanie lamp rentgenowskich bez okien [23], [30].

W takich lampach część elektronów rozproszonych na anodzie pada na próbkę i dodatkowo wzbudza jej atomy. W wyniku tego silnie wzrasta natężenie linii analitycznych. Na przykład dla linii Al K_α natężenie wzrasta 100 razy w stosunku do wielkości otrzymanej przy wykorzystaniu tylko promieniowania pierwotnego z lampy z cienkim oknem.

Z jednej strony, wydajność wzbudzenia atomów pierwiastka o małej liczbie atomowej wiązką elektronów jest stosunkowo duża. Pozwala to wykorzystywać przy analizie takich pierwiastków widma pierwotne wzbudzone strumieniem elektronów. Taka analiza [31] zapewnia granicę wykrycia dla krzemu, magnezu i sodu odpowiednio $7 \cdot 10^{-5}\%$; $1 \cdot 10^{-4}\%$; $2,5 \cdot 10^{-3}\%$.

Z drugiej strony, rozwój chemii analitycznej pierwiastków pierwszych okresów układu okresowego a także znane wady wzbudzenia elektronami, w szczególności duże natężenie promieniowania hamowania, spowodowały poszukiwania nowych wydajnych źródeł wzbudzenia widma rentgenowskiego. Okazało się, że przy stosowaniu powolnych protonów dla wzbudzenia promieniowania rentgenowskiego, wielkość przekroju czynnego na jonizację ostro rośnie wraz ze zmniejszeniem liczby atomowej pierwiastka wzbudzanego. Dla długości fal promieniowania rentgenowskiego większych od 10 Å wydajność wzbudzenia protonami jest już większa niż w przypadku wzbudzenia elektronami [32—43]. Protony, mając dużą masę, są słabo hamowane i odchylane przy przenikaniu w głąb substancji. Dlatego w widmie rentgenowskim wzbudzonym protonami praktycznie nie występuje promieniowanie hamowania, co zapewnia dużą kontrastowość widma. Nieznaczne tło związane jest tylko z promieniowaniem hamowania elektronów wtórnych [42]. Otrzymane wyniki wskazują na szerokie perspektywy metody protonowej przy analizie pierwiastków o najmniejszych liczbach atomowych. Na płytkach aluminium dla linii Al K_α wzbudzonej protonami ustalono granicę czułości równą $5 \cdot 10^{-9}$ g/cm² [44].

Na uwagę zasługuje również fakt, że wykorzystywanie silnych linii charakterystycznych jako promieniowania pierwotnego pozwala obniżyć wielkość tła, które powstaje przy rozpraszaniu promieniowania hamowania anody i zwiększyć w ten sposób kontrastowość rejestrowanego widma.

Zwiększenie czułości określenia pierwiastków grupy ziem rzadkich można osiągnąć przechodząc od analizy serii L widma do analizy serii K tych pierwiastków [45].

b. Otrzymywanie widma fluorescencji

Do najpoważniejszych wad analizatorów krystalicznych należą: poszerzenie linii spektralnej, pojawienie się dodatkowego tła oraz odbijanie tylko niewielkiej części promieniowania wysyłanego przez próbkę. Pełniejsze wykorzystanie użytecznego promieniowania powinno być niewątpliwie główną drogą ujawnienia rezerw czułości raf. Napotyka się przy tym jednak na znaczne trudności. Praktyczne znaczenie zachowały jedynie metody ogniskowania

poziomego (przy pracy z wygiętym kryształem) i kolimatora Sollera (dla płaskiego kryształu). Zwiększenie czułości mogą dać przedsięwzięcia pozwalające bardziej racjonalnie, z punktu widzenia spektroskopii rentgenowskiej i określania śladów pierwiastków, wykorzystać geometryczne warunki ogniskowania i zmniejszyć tło spektrogramu.

Wygięty kryształ analizator używany jest w celu rozłożenia promieniowania wtórnego w widmo w metodzie ogniskowania „na odbicie”. W metodzie tej źródło promieni wtórnych, kryształ analizujący i ognisko, w którym skupiają się promienie odbite od kryształu, leżą na jednym okręgu zwanym okręgiem ogniskowania. Jeżeli promień tego okręgu wynosi $R/2$, to dla spełnienia warunku ogniskowania promień krzywizny płaszczyzn odbijających kryształu musi być równy R .

Istnieją dwa warianty metody „na odbicie”. W pierwszym z nich (metoda Johanna [46]) kryształ jest tylko wygięty tak, że jego płaszczyzny odbijające uzyskują krzywiznę o promieniu R . Na okręgu ogniskowania leży wtedy punkt styczności kryształu z okręgiem. Drugim wariantem jest metoda Du Monda i Kirkpatricka [47], praktycznie zastosowana po raz pierwszy przez Johanssona [48]. W tej metodzie kryształ, po wygięciu jak poprzednio, jest zeszlifowany w ten sposób, aby jego powierzchnia była styczna do okręgu ogniskowania na całej długości kryształu. Taka obróbka kryształu jest oczywiście trudniejsza, jednak ogniskowanie, uzyskane za pomocą takiego kryształu, jest o wiele lepsze niż w pierwszym wariantcie metody „na odbicie”.

Inną metodą, w której w celu otrzymania widma promieniowania wtórnego stosuje się wygięty kryształ, jest metoda Cauchois [49]. W tej metodzie cienki kryształ wycięty jest w ten sposób, by płaszczyzny odbijające były prostopadłe do jego dłuższego boku. Następnie kryształ jest wygięty tak, że promień jego krzywizny wynosi R . Zbieżna wiązka promieni wtórnych przechodzi przez ten cylindrycznie wygięty kryształ. Kryształ jest styczny do okręgu ogniskowania o promieniu $R/2$ w jednym punkcie. Na okręgu ogniskowania leży poza tym ognisko oraz pozorne źródło promieni wtórnych będące punktem przecięcia się przedłużeń promieni padających na kryształ. Metoda Cauchois ma tę istotną wadę, że wiązka promieni rentgenowskich przy przechodzeniu przez kryształ ulega znacznemu osłabieniu. Dlatego metoda ta nie powinna być stosowana, jeżeli należy otrzymać widmo promieni rentgenowskich o dużej długości fali, niezależnie od ich natężenia, z wyjątkiem natężeń bardzo dużych. Nie powinno się również stosować tej metody przy określaniu śladów pierwiastków, kiedy natężenia są małe nawet w najlepszych warunkach analizy. Oprócz tego w metodzie Cauchois, podobnie jak w metodzie ogniskowania „na odbicie”, promieniowanie fluorescencyjne próbki i rozproszone na niej promieniowanie pierwotne jest źródłem dużego tła z powodu rozproszenia promieniowania na częściach metalowych spektrometru oraz dyfuzyjnego rozproszenia na kryształach. W niektórych przypadkach promieniowanie próbki może wywoływać fluorescencję w kryształach. Promieniowanie to będzie rejestrowane jako tło.

Opisane wyżej efekty możemy jednak znacznie zmniejszyć, jeżeli zamiast metody Cauchois będziemy stosować, w celu rozłożenia promieniowania w widmo, metodę Du Monda. W rezultacie takiej zmiany geometrii przyrządu wzrośnie kontrastowość widma i będzie możliwe stosowanie w analizie małych próbek. Metoda Du Monda ma bezsporne zalety w porównaniu z dwoma pozostałymi metodami, jeżeli tylko jesteśmy w stanie przygotować odpowiednio dobry kryształ. Wstępna informacja o zastosowaniu w raf spektrometru Du Monda podana jest w pracy Lawrentiewa i innych [50].

Ostatecznie wybór kryształu analizującego uwarunkowany jest więc zarówno przedziałem długości fal używanych do analizy, jak i kompromisem między natężeniem promieniowania odbijanego i zdolnością rozdzielczą. Duże znaczenie ma także, jak już zaznaczono, dostępność i prostota obróbki kryształu.

Rejestrację widm pierwiastków ^{11}Na — ^{22}Ti należy prowadzić koniecznie za pomocą przepływowych liczników proporcjonalnych [51—54] na spektrometrze próżniowym. Dla otrzymania widm magnezu, glinu i krzemu, fosforu, siarki i chloru, zaleca się stosowanie kryształów odpowiednio ADP, EDDT, germanu i chlorku sodu [55]; w pozostałych przypadkach lepsze wyniki daje kryształ fluorku litu.

Na zwiększenie czułości analizy wpływa również możliwość ustalenia optymalnej szerokości szczeliny wejściowej detektora. Z rozważań teoretycznych [56—57] wynika, że prawidłowy wybór szerokości szczeliny wejściowej ma największy wpływ na czułość analizy przy małym tle własnym detektora i przy dużej wartości stosunku błędu aparaturowego do statystycznego błędu pomiaru tła.

c. Metody zmniejszenia błędu aparaturowego

Błąd aparaturowy można przedstawić jako sumę dwóch składowych: czasowej i stałej [58]. Składowa czasowa związana jest z niestabilnością pracy aparatury wysokonapięciowej i elektronowej i zasadniczo może być zmniejszona do bardzo małej wielkości. Maksymalna dokładność osiągnana na współczesnych przyrządach wynosi około 0,02% [59]. Głównymi przyczynami pojawienia się drugiej składowej są: jakość przygotowania próbek i błędy ich ustawienia w przyrządzie. Te źródła błędów są zwykle znacznie trudniejsze do usunięcia.

Zwiększenie czułości raf można więc osiągnąć albo przez stabilizację pracy lampy rentgenowskiej, albo przez uniezależnienie wyników analizy od fluktuacji wartości napięcia i natężenia prądu zasilającego lampę rentgenowską. Fluktuacje te będziemy w dalszym ciągu nazywać w skrócie fluktuacjami prądu lampy.

W celu obniżenia wymaganego poziomu stabilizacji pracy lampy rentgenowskiej stosuje się metodę monitora. Metoda ta może być zastosowana w spektrometrach dwu- lub wielokanałowych. Źródłem promieniowania pierwotnego dla obu kanałów jest ta sama lampa rentgenowska. Każdy kanał ma oddzielny układ zliczający składający się z detektora, wzmacniacza, przełącznika i urządzenia rejestrującego.

Założenia metody monitora są następujące. Zliczanie impulsów w kanale pomiarowym zostaje przerwane automatycznie po zliczeniu w kanale monitora pewnej, z góry ustalonej, liczby impulsów. Taki cykl pracy spektrometru zapewnia dostosowanie, w pewnym sensie, czasu pomiaru do fluktuacji prądu lampy. W pewnym sensie, tzn., że czas ten jest albo wydłużany, albo skracany w zależności od wielkości i znaku tych fluktuacji. Zastanówmy się czy metoda monitora zapewnia niezależność od fluktuacji prądu lampy również wartości natężeń otrzymanych z pomiarów. Inaczej mówiąc, pomiary natężenia fluorescencji przeprowadzone przy jednakowych parametrach pomiaru powinny dawać wyniki niezależne od chwilowych zmian wartości prądu zasilającego lampę. Parametrami pomiaru w tym przypadku są: rodzaj próbki, zadana wartość napięcia i natężenia prądu zasilającego lampę rentgenowską, położenie detektora, ustawienie próbki w uchwycie i uchwytu w kanale, szerokość szczeliny wejściowej oraz wszystkie parametry układu zliczającego. Aby ta niezależność natężeń od fluktuacji prądu lampy była istotnie zapewniona, fluktuacje te muszą w jednakowy sposób wpływać na wyniki pomiarów w obu kanałach. Pociąga to za sobą konieczność identyczności próbek w obu kanałach oraz identyczności ustawień obu kanałów.

Wykażemy to na podstawie następującego przykładu. Niech przy napięciu U_1 zasilającym lampę rentgenowską natężenie zmierzone w kanale pomiarowym wynosi I_{11} , a w kanale monitora I_{21} . Jeśli w pewnym momencie napięcie zasilające wzrośnie od wartości U_1 do U_2 , to oczywiście natężenie promieniowania pierwotnego wzrośnie również. W związku z tym w kanale pomiarowym natężenie fluorescencji wzrośnie do pewnej wartości I_{12} , a w kanale monitora do wartości I_{22} . Oznaczmy stosunek I_{12}/I_{11} przez k_1 , a stosunek I_{22}/I_{21} przez k_2 . Następnie kanał pomiarowy przesuwamy w położenie odpowiadające innej długości fali. Kanał monitorowy z założenia pozostaje w tym samym miejscu. Niech w pewnej chwili napięcie prądu zasilającego lampę wynosi znowu U_1 . Natężenia zmierzone w kanałach pomiarowym i monitorowym będą teraz odpowiednio równe I'_{11} oraz I_{21} . Niech napięcie wzrośnie znowu od U_1 do U_2 . W kanale pomiarowym zostanie zmierzone wtedy pewne natężenie I'_{12} , natomiast w kanale monitora znowu natężenie I_{22} . Oznaczmy stosunek I'_{12}/I'_{11} przez k'_1 . Na ogół k'_1 będzie różne od k_1 , ponieważ wydajność procesu wzbudzenia fluorescencji zależy od długości fali, i to zależy nieliniowo. Jak widać z powyższego przykładu, jednakowe fluktuacje prądu lampy wpływają niejednakowo na wyniki pomiarów w kanale pomiarowym nawet przy zachowaniu całkowitej niezmienności warunków w kanale monitora. Ponieważ nie jest możliwe osiągnięcie równości stosunków k'_1 i k_1 , więc aby rzeczywiście uniknąć wpływu fluktuacji prądu lampy na wyniki pomiarów, trzeba by stosować w kanale monitora próbki identyczne z próbkami mierzonymi i ustawiać oba kanały w położenia odpowiadające tej samej długości fali. Praktycznie jest to niemożliwe i dlatego metoda monitora pozwala jedynie zmniejszyć zależność wyników pomiarów natężeń od fluktuacji prądu lampy. Wydaje się, że rozstrzygnięcie o tym czy metoda monitora daje zwiększenie czułości i dokładności

analizy w porównaniu z innymi metodami może być dokonane jedynie drogą doświadczalną dla każdego przypadku oddzielnie.

Poza tym stosowane jako detektory promieni rentgenowskich gazowane liczniki G-M, a szczególnie liczniki scyntylicyjne i proporcjonalne, mają niestabilne parametry, co prowadzi do znacznych błędów pomiaru natężenia. Błędy pomiaru, których źródłem jest detektor, jeszcze bardziej wzrastają przy stosowaniu metody monitora, ponieważ parametry dwóch detektorów mogą zmieniać się niejednakowo w czasie. Oprócz tego przy stosowaniu metody monitora pozostają duże wymagania co do stabilizacji całego układu zliczającego.

Korzyści wynikające ze stosowania metody monitora są więc problematyczne. Istotne korzyści daje natomiast stosowanie metody zaproponowanej przez Owczarenkę [60]. Jest to tzw. metoda sparowanego kanału. Pozwala ona zmniejszyć nie tylko błędy pomiaru związane z niestabilnością promieniowania lampy rentgenowskiej, ale także radykalnie zmniejszyć błędy pomiaru związane z niestabilnością parametrów i charakterystyk detektora i układu zliczającego. Metoda ta oparta jest na przemiennej rejestracji tym samym detektorem w krótkich odstępach czasu albo linii analitycznej próbki i linii analitycznej wzorca — tzw. wymiana próbek, albo linii analitycznej próbki i linii wewnętrznego wzorca — tzw. wymiana widma. Opiszemy dokładniej pierwszą wersję metody.

Zasada metody polega na tym, że na jeden detektor wielokrotnie w czasie pomiaru (z częstością np. 50 Hz) pada kolejno promieniowanie fluorescencyjne emitowane albo z próbki analizowanej, albo z próbki wzorcowej. Fluorescencja obu próbek wzbudzona jest promieniowaniem pierwotnym tej samej lampy rentgenowskiej. Rozdzielenia strumieni promieniowania próbki analizowanej i wzorcowej dokonuje się za pomocą odpowiedniej przesłony. W wariacie metody zrealizowanym przez Owczarenkę i jego współpracowników, próbki analizowaną i wzorcową ustawia się razem, nieruchomo obok siebie, a wiązki ich promieniowania fluorescencyjnego są kolejno przesłaniane specjalną przesłoną ustawioną między kolimatorem płytkowym a kryształem analizatorem. Przesłoną tą może być tarcza obracająca się w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny przechodzącej przez obie wiązki. W tarczy tej muszą być wycięte dwa półpierścieniowe otwory leżące naprzeciw siebie względem osi obrotu tarczy. Promień jednego półpierścienia musi być równy odległości próbki wzorcowej od osi obrotu tarczy, a promień drugiego — odległości próbki analizowanej od tej osi.

Wiązka promieniowania fluorescencyjnego wychodząca z odpowiedniej próbki przechodzi więc kolejno przez kolimator, otwór w tarczy, kryształ analizator, po czym zostaje zogniskowana na szczeliny wejściowej detektora. Impulsy elektryczne detektora są wzmacniane i po przejściu przez analizator amplitudy docierają do układu komutującego. Komutator ten, w zależności od położenia tarczy przesłaniającej, przepuszcza impulsy albo na urządzenie rejestrujące impulsy pochodzące od próbki analizowanej, albo na urządzenie

rejestrujące impulsy pochodzące od próbki wzorcowej. Jeżeli stosunek przedziałów czasu pracy przeliczników jest stały, to stosunek wskazań tych przeliczników zależy tylko nieznacznie od natężenia promieniowania lampy rentgenowskiej, od zmian własności optycznych scyntylatora, od współczynnika wzmocnienia fotopowielacza i wzmacniacza impulsów, a także od progu dyskryminacji. Musi być jedynie zapewniona odpowiednia częstość obrotów tarczy przesłaniającej.

Na wyniki pomiarów nie będą także wpływać błędy związane z niedokładnym ustawieniem szczeliny detektora na maksimum linii widmowej lub z odchyleniem detektora od położenia odpowiadającego temu maksimum w trakcie pomiaru. Stosunek wskazań przeliczników zależy, jak powiedzieliśmy, od stabilności stosunku czasów pomiaru sygnałów pochodzących od próbki wzorcowej i próbki analizowanej. Dlatego konstrukcja przesłony i układu komutującego powinna zapewniać to, że włączanie i wyłączanie układów przeliczających będzie następowało przy ściśle ustalonym położeniu tarczy przesłaniającej.

Druga wersja metody sparowanego kanału opiera się na podobnych zasadach, z tym że specjalna przesłona umieszczona jest bezpośrednio przed detektorem. Jej zadaniem jest dopuszczanie do detektora tylko części widma, odpowiadającej albo linii analitycznej próbki analizowanej, albo linii wewnętrznego wzorca. Pociąga to za sobą konieczność stosowania stosunkowo dużych kryształów scyntylatorów.

Metoda sparowanego kanału dzięki istnieniu korelacji między parami pomiarów następujących po sobie w krótkim odstępie czasu pozwala znacznie zwiększyć dokładność pomiaru stosunku natężeń dwóch porównywanych linii i doprowadzić wielkość błędu pomiaru tego stosunku do ułamka procenta. W przypadku wymiany próbek korelacja ta obniża czasową składową błędu aparaturowego i stosowanie tej metody jest celowe tylko przy dostatecznie jednorodnych i łatwych do przygotowania próbkach. Wymiana widma pozwala dodatkowo obniżyć również składową stałą błędu aparaturowego, ponieważ czynniki wpływające na tę składową w dostatecznie równym stopniu wpływają na osłabienie obu linii.

Na zakończenie powiemy jeszcze kilka słów o wpływie wielkości ziarn próbki proszkowej na natężenie linii i tła fluorescencji. Istnieją dwie różne przyczyny tego wpływu. Jedna z nich jest związana z tzw. absorpcyjną niejednorodnością i uwarunkowana jest tym, że pochłanianie promieniowania pierwotnego i wtórnego przez oddzielne ziarno próbki jest inne niż średnie dla próbki [61—62]. Druga związana jest z tzw. efektem cieniowym, który polega na ekranowaniu promieniowania pierwotnego i wtórnego przez cząstki próbki. Ilościowe uwzględnienie tych efektów jest obecnie niemożliwe.

Badanie wpływu wielkości ziarn próbki proszkowej na natężenie fluorescencji wykazuje, że analizowany materiał powinien należeć do klasy drobnych proszków. Proszek uważamy za drobny, jeśli warstwa o grubości jednego ziarna pochłania mniej niż 1% promieniowania wtórnego, tj. $\mu D < 0,01$, gdzie D — rozmiary ziarna. W przeciwnym przypadku możliwe jest powstanie systema-

tycznych błędów analizy. Jeden i ten sam proszek może być drobny w pewnym obszarze długości fal i gruby w drugim. W wyniku tego istnieją w różnych obszarach widma różne wymagania co do sposobu przygotowania próbek dla analizy. Przy pracy z promieniowaniem długofalowym konieczne jest np. specjalne preparowanie próbek skierowane na polepszenie ich jednorodności absorpcyjnej. Może to być np. stapianie próbek lub przeprowadzanie ich w roztwór.

Dla zmniejszenia stałej składowej błędu aparaturowego można polecić następujące praktycznie zbadane metody: dokładne mielenie i następnie brykietowanie próbek z substancją wiążącą celem otrzymania gładkiej powierzchni, zwiększenie kątów padania i wyjścia promieniowania rentgenowskiego z środkowej części próbki (ponieważ jakość brzegów jest zwykle gorsza), i na koniec, dokładne ustawianie próbki w uchwycie. Dla próbek mających jakiegokolwiek defekty celowe jest niekiedy stosowanie specjalnych masek pochłaniających fluorescencję zdefektowanych części próbki.

Abstract: A short description of the sensitivity of the indirect and direct methods of X-ray fluorescence analysis is discussed in the first part of this paper. There are also presented the various possibilities of increasing this sensitivity. In the second part we consider the dependence of the sensitivity on the choice of the apparatus and the method of the analysis. Some methods of decreasing the errors of the analysis are described.

Literatura

- [1] A. N. Smagunova, N. F. Losev, V. I. Lipskaya, *Zav. Lab.*, **2**, 166 (1965).
- [2] H. Kaiser, *Z. Analyt. Chem.*, **B. 209**, **1**, 1 (1965).
- [3] H. Kaiser, *Z. Analyt. Chem.*, **B. 216**, **1**, 80 (1966).
- [4] D. H. Smith, *Brit. J. Appl. Phys.*, v. **15**, July (1964).
- [5] J. G. Lavrentev, E. Y. Vaynschteyn, *Zh. Analit. Chim.*, **20**, 918 (1965).
- [6] J. G. Lavrentev, E. Y. Vaynschteyn, *Zh. Analit. Chim.*, **21**, 463 (1966).
- [7] *Rev. Sci. Instrum.*, **29**, 343 (1958).
- [8] H. Siemens, *Z. Analyt. Chem.*, **B. 199**, **5**, 321 (1964).
- [9] J. S. Rudolph, R. I. Nadalin, *Analyt. Chem.*, **36**, 1815 (1964).
- [10] J. S. Rudolph, O. H. Krieger, R. I. Nadalin, *Develop. Appl. Spectrosc.*, **4**, 57 (1965).
- [11] H. Pfundt, *Metall*, **B. 18**, **10**, 1067 (1964).
- [12] A. K. Baird, B. L. Henke, *Analyt. Chem.*, **37**, 727 (1965).
- [13] R. W. Fink, R. C. Jopson, H. Mark, C. D. Swift, *Rev. Mod. Phys.*, **38**, 513 (1966).
- [14] B. A. Cooke, E. A. Stewardson, *Brit. J. Appl. Phys.*, **15**, 1315 (1964).
- [15] H. Pfundt, *Rev. Univers. Mines*, **17**, 9 Serie, 291 (1961).
- [16] G. F. Caster, *Appl. Spectrosc.*, **15**, 121 (1961).
- [17] H. J. Rose, J. Adler, F. J. Flangan, *Appl. Spectrosc.*, **17**, 81 (1963).
- [18] H. Spielberg, *J. Appl. Phys.*, **33**, 2033 (1962).
- [19] H. J. Schreiber, *Adv. X-Ray Anal.*, **5**, 370 (1962).
- [20] J. W. Thatcher, W. J. Campbell, *Adv. X-Ray Anal.*, **7**, 512 (1964).
- [21] H. J. Dryer, *Adv. X-Ray Anal.*, **7**, 615 (1964).
- [22] N. F. Losev, W. P. Afonin, A. G. Revenko, *Zav. Lab.*, **4**, 418 (1966).

- [23] R. Wikoff, F. Dewidson, *Pribory Nautch. Issled.*, **35**, 122 (1964).
- [24] R. A. Mattson, *Adv. X-Ray Anal.*, **8**, 333 (1965).
- [25] B. L. Henke, *Adv. X-Ray Anal.*, **7**, 460 (1964).
- [26] A. K. Baird, D. B. McIntyre, E. E. Welday, *Adv. X-Ray Anal.*, **6**, 377 (1963).
- [27] A. I. Karuzo, W. M. Nupert, *Pribory Nautch. Issled.*, **36**, 147 (1965).
- [28] W. D. Deslattes, W. G. Simson, *Pribory Nautch. Issled.*, **37**, 61 (1966).
- [29] J. W. Thatcher, W. J. Campbell, *U. S. Bur. Mines, Rep. Invest.*, **6689** (1965).
- [30] R. Vikoff, F. Devidson, *Pribory Nautch. Issled.*, **34**, 111 (1963).
- [31] C. J. Thoussaint, G. Vos, *Analyt. Chem.*, **38**, 711 (1966).
- [32] J. M. Khan, D. L. Potter, *Phys. Rev.*, **133**, A 890 (1964).
- [33] J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley, *Phys. Rev.*, **134**, A 316 (1964).
- [34] W. T. Ogier, G. J. Lucas, J. S. Murray, T. E. Holzer, *Phys. Rev.*, **134**, A 1070 (1964).
- [35] J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley, *Phys. Rev.*, **135**, A 511 (1964).
- [36] J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley, *Phys. Rev.*, **136**, A 108 (1964).
- [37] J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley, *Phys. Rev.*, **139**, A 1735 (1965).
- [38] G. Peach, *Proc. Phys. Soc.*, **87**, 375 (1966).
- [39] J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley, *Phys. Rev.*, **145**, 23 (1966).
- [40] J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley, P. Harold, *Phys. Rev.*, **148**, 1157 (1966).
- [41] R. P. Sharma, B. V. Thosar, K. G. Prasad, *Phys. Rev.*, **140**, A 1084 (1965).
- [42] W. T. Ogier, R. D. Carlson, J. Knoche, *Phys. Rev.*, **142**, 50 (1966).
- [43] A. A. Sterk, *Adv. X-Ray Anal.*, **8**, 189 (1965).
- [44] J. M. Khan, D. L. Potter, R. D. Worley, *J. Appl. Phys.*, **37**, 564 (1966).
- [45] G. V. Bondarenko, M. A. Blohin, *Zav. Lab.* **11**, 1337 (1964).
- [46] H. H. Johann, *Z. Phys.*, **69**, 185 (1931).
- [47] J. W. Du Mond, H. A. Kirkpatrick, *Rev. Sci. Instrum.*, **1**, 88 (1930).
- [48] T. I. Johansson, *Z. Phys.*, **82**, 507 (1933).
- [49] I. Cauchois, *J. Phys. Radium*, **7**, 3, 320 (1932).
- [50] J. G. Lavrentev, A. P. Sadovskii, *Primenenie rentgenovskikh lutchey k issledovanu materialov. VIII Nautchno-Tehnitch. Soveshtchanie, Leningrad, Nauka, M. 1964.*
- [51] N. Spielberg, *Adv. X-Ray Anal.*, **10**, 534 (1967).
- [52] *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.*, **27**, 430 (1963).
- [53] *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.*, **27**, 438 (1963).
- [54] *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Fiz.*, **27**, 446 (1963).
- [55] N. F. Losev, A. N. Smagunova, J. I. Stakcheyev, *Zav. Lab.*, **30**, 420 (1964).
- [56] P. Druz, *Zav. Lab.*, 1078 (1963).
- [57] J. G. Lavrentev, E. Y. Vaynschteyn, *Zav. Lab.*, 688 (1965).
- [58] J. G. Lavrentev, E. Y. Vaynschteyn, *Zh. Analit. Chim.*, **20**, 1033 (1965).
- [59] H. A. Liebchafski, G. G. Pfeiffer, E. G. Winslow, P. D. Zemany, *Primenenie pogloshtchenia rentgenovskikh lutchey. Rentgenovskii spektrokhimicheskii analiz. Metallurgia, M. 1964.*
- [60] M. A. Blokchin, E. J. Ovtcharenko i in., *Zav. Lab.*, **31**, 423 (1965).
- [61] F. Claisse, C. Samson, *Adv. X-Ray Anal.*, **5**, 335 (1962).
- [62] N. F. Losev, A. N. Glotova, W. P. Afonin, *Zav. Lab.*, **21**, 421 (1963).

Zbigniew Romaszewski

Institut Fizyki PAN
Zakład Fizyki Fal Ultrakrótkich

Pomiar przewodnictwa półprzewodników metodami mikrofalowymi

Measurement of Semiconductor Conductivity by Microwave Methods

Przewodnictwo mikrofalowe, definicja i modele

W badaniach nad własnościami materiałów półprzewodnikowych jednym z podstawowych mierzonych parametrów jest przewodnictwo. Wśród szeregu metod pomiaru przewodnictwa półprzewodników, od dawna już, bo od początku lat pięćdziesiątych zwrócono uwagę na mikrofalowe metody pomiaru [1—5]. Na to zainteresowanie składają się zasadniczo dwie przyczyny:

1. Pomiar przewodnictwa metodami mikrofalowymi można prowadzić bez użycia kontaktów, co pozwala na uniknięcie związanych z nimi zakłóceń.

2. Czas charakteryzujący procesy relaksacyjne w półprzewodnikach jest rzędu okresu drgań fali elektromagnetycznej użytej do pomiaru (tak np. dla *n*-germanu [6] w temperaturze 77°K $\frac{1}{\tau}$ wynosi około 75 GHz, która to częstotliwość leży w klasycznym pasmie mikrofalowym *E* (60—90 GHz)). Tak więc pomiary przewodnictwa w zakresie mikrofal mogą dostarczyć pewnych danych dotyczących mechanizmu rozproszenia nośników:

W rozważaniach mikrofalowych przewodnictwo definiujemy podobnie jak w przypadku stałoprądowym, a mianowicie:

$$\vec{j} = \sum_a n_a e \vec{v}_a = \hat{\sigma} \vec{E}; \quad (1)$$

we wzorze tym: \vec{j} — gęstość prądu przewodzenia, *e* — ładunek elektronu, n_a — gęstość nośników w stanie *a*, \vec{v}_a — prędkość nośników w stanie *a*, $\hat{\sigma}$ — przewodnictwo, \vec{E} — natężenie pola elektrycznego.

Jednakże ponieważ pole jest tym razem szybkozmiennie, a czas relaksacji prądowej nośników jest wielkością skończoną, to da się zaobserwować pewne opóźnienie w reagowaniu układu na przyłożone pole.

Jeżeli przyjmiemy przedstawienie pola w postaci zespolonej $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t}$, to znaczy to, że pojawi się składowa prądu przewodzenia, przesunięta w fazie o $\frac{\pi}{2}$ w stosunku do pola, czyli przewodnictwo σ stanie się teraz wielkością zespoloną.

$$\hat{\sigma} = \sigma' + i\sigma'' \quad (2)$$

W ten sposób pomiar przewodnictwa metodami mikrofalowymi już poprzez fakt podawania dwóch parametrów σ' i σ'' dostarcza więcej informacji o materiale niż odpowiedni pomiar stałoprądowy.

Punktem wyjścia do rozważań nad przewodnictwem półprzewodników w zakresie słabych pól mikrofalowych są powszechnie stosowane modele przewodnictwa stała prądowego [7]. Najprostszym spośród nich jest model Drudego-Zenera, zakładający dla nośników jednakową masę efektywną m^* oraz charakteryzujący oddziaływanie nośników z siecią poprzez stały czas relaksacji τ . W modelu tym oddziaływanie elektronu z polem padającej fali elektromagnetycznej opisywane jest przez równanie ruchu elektronu:

$$m^* \frac{d\vec{v}}{dt} = e\vec{E}_0 e^{i\omega t} - \frac{m^* \vec{v}}{\tau} \quad (3)$$

Oddziaływanie z polem magnetycznym fali padającej zaniedbujemy jako człon wyższego rzędu. Rozwiązaniem szczególnym tego równania jest:

$$\vec{v} = \frac{\tau e}{m^*(1+i\omega\tau)} \vec{E}_0 e^{i\omega t}, \quad (4)$$

stąd na podstawie (1)

$$\hat{\sigma} = \frac{ne^2\tau}{m^*} \frac{1}{1+i\omega\tau} \quad (5)$$

Pamiętając, że dla modelu Drudego-Zenera:

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m^*} \quad (6)$$

mamy:

$$\hat{\sigma} = \sigma_0 \frac{1}{1+i\omega\tau}, \quad (7)$$

czyli

$$\sigma' = \sigma_0 \frac{1}{1+\omega^2\tau^2}, \quad (8)$$

i

$$\sigma'' = -\sigma_0 \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \quad (9)$$

W konsekwencji (8) i (9)

$$\frac{\sigma'^2 + \sigma''^2}{\sigma'} = \sigma_0 \quad (10)$$

oraz

$$\frac{\sigma'}{\sigma''} = -\frac{1}{\omega\tau} \quad (11)$$

Tak więc pomiar przewodnictwa mikrofalowego pozwala nam wyznaczyć nie tylko wielkość przewodnictwa stałoprądowego, ale również wielkość czasu relaksacji w rozważanym modelu.

Porównując (5) i (6) łatwo można zauważyć, że wielkości mikrofalowe możemy otrzymać z wielkości stałoprądowych zastępując τ przez $\frac{\tau}{1+i\omega\tau}$.

Otrzymany wynik na podstawie równania Boltzmana zależnego od czasu [8] daje się uogólnić również na przypadek czasu relaksacji zależnego od energii $\varepsilon - \tau(\varepsilon)$, a także w przypadku wystąpienia anizotropii $\tau(\varepsilon)$.

Rozważając jednopasmowy model przewodnictwa w półprzewodniku z kulistosymetrycznymi powierzchniami stałej energii [7] mamy

$$\sigma_0 = \frac{ne^2 \langle \tau(\varepsilon) \rangle}{m^*}, \quad (12)$$

gdzie $\langle \tau(\varepsilon) \rangle$ — czas relaksacji uśredniony z wagą ε w oparciu o znaną funkcję rozkładu nośników

$$\langle \tau(\varepsilon) \rangle = \frac{\int_0^\infty \tau(\varepsilon) f_0(1-f_0) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon}{\int_0^\infty f_0(1-f_0) \varepsilon^{3/2} d\varepsilon}, \quad (13)$$

w ten sposób na przewodnictwo mikrofalowe $\hat{\sigma}$ otrzymujemy:

$$\hat{\sigma} = \frac{ne^2}{m^*} \left\langle \frac{\tau(\varepsilon)}{1+i\omega\tau(\varepsilon)} \right\rangle \quad (14)$$

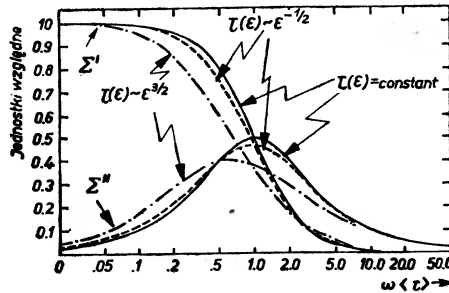
oznaczając stosunek $\frac{\hat{\sigma}}{\sigma_0}$ przez $\hat{\Sigma}$ na część rzeczywistą Σ' i urojoną Σ'' mamy

$$\Sigma' = \frac{\sigma'}{\sigma_0} = \frac{\left\langle \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau(\varepsilon)^2} \right\rangle}{\langle \omega\tau(\varepsilon) \rangle}, \quad (15)$$

$$\Sigma'' = \frac{\sigma''}{\sigma_0} = -\frac{\left\langle \frac{\omega^2\tau(\varepsilon)^2}{1+\omega^2\tau(\varepsilon)^2} \right\rangle}{\langle \omega\tau(\varepsilon) \rangle}, \quad (16)$$

we wzorach (15), (16) licznik i mianownik pomnożono przez ω — w celu uzyskania zależności Σ' , Σ'' od wielkości bezwymiarowej $\omega\tau$. Uzyskany wynik jest o tyle wygodny, że na Σ' i Σ'' zależne od $\omega\tau$, ma wpływ charakter za-

leżności $\tau(\epsilon)$, a nie sama wartość τ . Uniwersalność zależności pozwala nam na to, że przyjmując *a priori* pewien model rozpraszania nośników, a tym samym zakładając charakter zależności $\tau(\epsilon)$ możemy prowadząc numerycznie uśrednianie we wzorach (15) i (16) znaleźć krzywe $\Sigma'(\omega\langle\tau\rangle)$ i $\Sigma''(\omega\langle\tau\rangle)$. Rachunki przeprowadzone w grupie Champlina [9] dały następujący wynik¹.



Rys. 1. Krzywe zależności Σ' i Σ'' od $\omega\langle\tau\rangle$, policzone przy założeniu stałego czasu relaksacji (krzywa ciągła), rozpraszania nośników na zjonizowanych domieszkach (krzywa punktowana), rozpraszanie na drganiach sieci (krzywa przerywana). Zacytowane z pracy C. S. Champlina [9]

Krzywe takie policzone dla interesującego nas modelu dają dalej możliwość znalezienia krzywej teoretycznej zależności stosunku $\frac{\sigma''}{\sigma'}$ od $\omega\langle\tau\rangle$ ($\frac{\sigma''}{\sigma'} = \frac{\Sigma''}{\Sigma'}$). W oparciu o zmierzone wartości σ' i σ'' z krzywej tej możemy wyznaczyć $\omega\langle\tau\rangle$, a tym samym $\langle\tau\rangle$ dla przyjętego przez nas modelu rozpraszania. Oczywiście, dla różnych założonych modeli otrzymujemy różne wartości $\langle\tau\rangle$. Tak znaleziona wartość $\langle\tau\rangle$ pozwala znowu w oparciu o zmierzone σ' i σ'' oraz krzywe teoretyczne $\frac{\sigma'}{\sigma_0}(\omega\langle\tau\rangle)$ i $\frac{\sigma''}{\sigma_0}(\omega\langle\tau\rangle)$ znaleźć wartość σ_0 . Poprzez porównanie tej wartości z wartością stałoprądową możemy zweryfikować przyjęty model.

¹ Korzystając z argumentów fenomenologicznych [7, 10] można wykazać, że gęstość prądu w kryształach kubicznych z dokładnością do wyrazów drugiego rzędu względem pól \vec{E} i \vec{B} można opisać wzorem

$$\vec{j} = \sigma\vec{E} + \alpha(\vec{E} \times \vec{B}) + \beta(\vec{B} \cdot \vec{B})\vec{E} + \gamma(\vec{E} \cdot \vec{B})\vec{B} + \delta(E_x B_x^2 \vec{i} + E_y B_y^2 \vec{j} + E_z B_z^2 \vec{k}),$$

gdzie σ , α , β , γ , δ — pewne współczynniki fenomenologiczne, przy czym współczynnik σ jest po prostu przewodnictwem stałoprądowym. W przypadku pola wysokiej częstotliwości wszystkie te współczynniki stają się wielkościami zespolonymi. Jak pokazuje rys. 1 widoczne jest, że na zależności $\frac{\sigma'}{\sigma_0}$ oraz $\frac{\sigma''}{\sigma_0}$ od $\omega\langle\tau\rangle$ wyraźny wpływ posiada przyjęty model rozpraszania. Dla

wyższych współczynników wpływ modelu rozpraszania na charakter zależności $\frac{\text{Re}\hat{\alpha}}{a_0}$, $\frac{\text{Im}\hat{\alpha}}{a_0}$,

$\frac{\text{Re}\hat{\beta}}{\beta_0}$ itd od $\omega\langle\tau\rangle$ jest jeszcze bardziej wyraźny [9]. Tak więc badanie współczynników galwanomagnetycznych w szerokim pasmie częstotliwości może stanowić sposób weryfikacji przyjętego modelu rozpraszania.

Zupełnie analogicznie przedstawia się sprawa w przypadku występowania anizotropii. Korzystając z modelu Herringa-Vogta [11] mamy na przewodnictwo stałoprądowe wyrażenie [11]

$$\sigma_0 = \frac{ne^2}{3} \left\langle \frac{2\tau_{\perp}(\varepsilon)}{m_{\perp}^*} + \frac{\tau_{\parallel}(\varepsilon)}{m_{\parallel}^*} \right\rangle. \quad (17)$$

Chcąc zastosować tę samą procedurę co poprzednio, staramy się wyrażenie nasze doprowadzić do postaci (12). Wprowadzamy w tym celu dla nośników pojęcie efektywnej masy przewodnictwa

$$m_c^* = \left(\frac{m_{\perp}^* + 2m_{\parallel}^*}{3m_{\perp}^* m_{\parallel}^*} \right)^{-1} \quad (18)$$

oraz efektywnego czasu relaksacji

$$\tau^* = \frac{2\tau_{\perp} \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*} + \tau_{\parallel}}{2 \frac{m_{\parallel}^*}{m_{\perp}^*} + 1}. \quad (14)$$

Zastępując τ_{\perp} przez $\frac{\tau_{\perp}}{1+i\omega\tau_{\perp}}$ oraz τ_{\parallel} przez $\frac{1}{1+i\omega\tau_{\parallel}}$ i podstawiając do wzoru (17) otrzymujemy wzór na $\hat{\sigma}$, a po rozseparowaniu wyrażenia na Σ' i Σ'' [12]. Jednakże do przeprowadzenia uśredniania zawartego w tych wzorach konieczne jest już nie tylko założenie charakteru zależności $\tau(\varepsilon)$, ale również znajomość parametrów charakteryzujących anizotropię tensorów m^* oraz τ . Jeśli parametry te znane są z innych źródeł, to prowadząc uśrednienie otrzymujemy $\Sigma'(\omega\langle\tau^*\rangle)$ oraz $\Sigma''(\omega\langle\tau^*\rangle)$ i dalsza procedura jest taka sama jak poprzednio.

Reasumując powyższe, widzimy, że zakładając *a priori* pewien model relaksacji w półprzewodniku ($\tau = \text{const}$ — model Drudego-Zenera, $\tau \sim \varepsilon^{3/2}$ — rozpraszanie na zjonizowanych domieszkach, $\tau \sim \varepsilon^{-1/2}$ — rozpraszanie na drganiach sieci, czy wreszcie przyjmując jakiś złożony model rozpraszania) jesteśmy w stanie wyznaczyć wielkość $\langle\tau\rangle$ dla tak przyjętego modelu. Wyznaczenie σ_0 z pomiarów mikrofalowych i porównanie go z wynikami stałoprądowymi, a także badanie temperaturowej zależności $\tau(T)$ oraz $\hat{\sigma}(T)$ pozwala na zweryfikowanie przyjętego *a priori* modelu.

Mikrofalowe pomiary przewodnictwa

Punktem wyjścia wszystkich mikrofalowych metod pomiarowych jest wyznaczanie zespolonej przenikalności dielektrycznej. Wychodząc z drugiego prawa Maxwella mamy

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{j}, \quad (20)$$

gdzie człon $\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_l \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}$ reprezentuje prądy przesunięć w dielektryku, zaś $\vec{j} = \hat{\sigma} \vec{E}$ prądy przewodzenia. Zakładając harmoniczną zależność od czasu E oraz H otrzymujemy:

$$\text{rot } \vec{H} = i\omega\varepsilon_0 \hat{\varepsilon}_l \vec{E} + \hat{\sigma} \vec{E} = i\omega\varepsilon_0 \left(\hat{\varepsilon}_l + \frac{\hat{\sigma}}{i\omega\varepsilon_0} \right) \vec{E}, \quad (21)$$

człon:

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' = \hat{\varepsilon}_l + \frac{\hat{\sigma}}{i\omega\varepsilon_0} = \varepsilon'_l + \frac{\sigma''}{\omega\varepsilon_0} + i \left(\varepsilon''_l - \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0} \right) \cong \varepsilon_l + \frac{\sigma''}{\omega\varepsilon_0} - i \frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0} \quad (22)$$

nazywamy zespoloną dielektryczną przenikalności półprzewodnika. Składa się na nią przenikalność dielektryczna sieci $\hat{\varepsilon}_l$ oraz człon $\frac{\hat{\sigma}}{i\omega\varepsilon_0}$ związany z nośnikami prądu.

Tak więc znalezienie wielkości przewodnictwa wymaga znajomości stałej dielektrycznej sieci oraz jej zależności od częstotliwości. Jednakże badania przeprowadzone nad nieprzewodzącymi kryształami o wiązaniu walencyjnym lub jonowym, typowym dla półprzewodników, wykazały, że w interesującym nas obszarze częstotliwości $\nu < 10^{12}$, rzeczywista część stałej dielektrycznej sieci ε'_l praktycznie nie zależy od częstotliwości i może być zastąpiona przez wartość stałoprądową ε_l . Dla tych samych materiałów (diament, NaCl) $\text{tg } \delta = \frac{\varepsilon''_l}{\varepsilon'_l}$ jest rzędu 10^{-3} — 10^{-4} , tak więc ε''_l — część urojona stałej sieci jest do zaniedbania w porównaniu z członem $\frac{\sigma'}{\omega\varepsilon_0}$ dla półprzewodników o przewodnictwie rzędu 10^{-1} — 10^{-2} (Ωm)⁻¹. Tak więc w badaniach naszych występuje tylko jeden dodatkowy parametr niewiadomy ε_l , który możemy wyznaczyć bądź innymi metodami, bądź też badając zależność ε' od częstotliwości czy temperatury.

Techniki pomiarowe stosowane w dziedzinie mikrofal można podzielić z grubsza na trzy grupy.

1. Pomiary wykorzystujące wolnoprzestrzenną propagację fal,
2. Metody rezonansowe,
3. Metody wykorzystujące propagację fal wewnątrz falowodów.

Metody wykorzystujące wolnoprzestrzenną propagację fal stosowane głównie dla fal milimetrowych i submilimetrowych stanowią pewnego rodzaju ekstrakcję metod stosowanych klasycznie w podczerwieni i opierają się głównie na pomiarach współczynnika załamania oraz współczynnika ekstynkcji. Badanie odbicia, przechodzenia, wreszcie rozproszenie fal elektromagnetycznych dostarcza nam potrzebnych danych [13]. Na uwagę zasługuje tu również możliwość zastosowania metod interferometrycznych. Podstawowa trudność wiąże się tu z faktem, że długość użytej fali jest rzędu wielkości badanej próbki. Tak więc niezależnie od stosowanej metody, efekty dyfrakcyjne zaczynają odgrywać rolę pierwszorzędą i ich zadowalający opis matematyczny nastęrcza

poważne kłopoty. Osobnym zagadnieniem jest tu problem czy w ogóle przewodnictwo jako takie dobrze opisuje własności materiału półprzewodzącego dla tych częstotliwości, dla których (22) rozróżnienie oddziaływania fali elektromagnetycznej z siecią (ϵ_1) i nośnikami prądu następuje zasadnicze wątpliwości. Trudności te są naturalną konsekwencją przechodzenia z obszaru, w którym zadowalający jest klasyczny opis fali elektromagnetycznej, do obszaru, w którym oddziaływanie elektron—fala—sieć ma już charakter zdecydowanie kwantowy. Nasuwające się wątpliwości oraz trudności eksperymentalne są przyczyną, dla której zagadnienie przewodnictwa w dziedzinie fal milimetrowych i submilimetrowych nie znajduje szerszego odbicia w literaturze.

Metoda pomiaru przewodnictwa w rezonatorze mikrofalowym jest bezpośrednim uogólnieniem dobrze znanej z fizyki dielektryków metody, opierającej się na wyznaczeniu ϵ oraz $\text{tg} \delta$ w oparciu o przestrojenie wnęki rezonansowej oraz zmianę jej dobroci na skutek umieszczenia w niej badanej próbki. Umieszczenie wewnątrz wnęki rezonansowej próbki o $\epsilon \neq 1$ powoduje wzrost objętości elektrycznej wnęki, a tym samym przesunięcie się jej częstotliwości własnej w kierunku częstotliwości niższych. Jednocześnie powstające w próbce prądy przesunięć oraz, jak w przypadku półprzewodników, prądy przewodzenia powodują zamianę energii fali elektromagnetycznej na ciepło Joula-Lenza, a tym samym obniżają dobroć wnęki. Przez dobroć rozumiemy tu stosunek energii magazynowanej we wnęce do energii traconej we wnęce w ciągu jednego okresu. Najprostszą ilościową metodą opisanego zachodzącego procesu jest rachunek zaburzeń [13, str. 90], który w pierwszym przybliżeniu na wielkość przestrojenia rezonatora $\delta\omega_0$ daje:

$$\frac{\delta\omega_0}{\omega_0} = \frac{\int_V (\epsilon' - 1) \vec{E} \vec{E}^* dV}{2 \int_V \vec{E} \vec{E}^* dV} = \frac{\Delta W}{W}, \quad (23)$$

zmianę zaś dobroci wnęki znajdujemy jako:

$$\left(\frac{1}{Q_1} - \frac{1}{Q_0} \right) = \frac{\int_V \epsilon'' \vec{E} \vec{E}^* dV}{\omega_0 2 \int_V \vec{E} \vec{E}^* dV}. \quad (24)$$

We wzorach tych ω_0 — częstość własna wnęki bez próbki, $\delta\omega_0$ — przestrojenie wywołane wprowadzeniem próbki, Q_0 — dobroć wnęki bez próbki, Q_1 — dobroć wnęki z próbką, W — moc magazynowana w pustej wnęce, ΔW — moc magazynowana wewnątrz próbki; V i V_ϵ oznaczają granice całkowania, obszar całej wnęki i obszar próbki odpowiednio.

Z powyższych wzorów, znając rozkład pola \vec{E} wewnątrz wnęki oraz mierząc ω_0 , $\delta\omega_0$, Q_0 i Q_1 , możemy wyznaczyć interesujące nas wielkości ϵ' i ϵ'' .

Przytoczone powyżej wzory są słuszne dla dowolnego rodzaju wnęki i dowolnego kształtu próbki, przy ograniczeniach wynikających ze stosowania metody perturbacyjnej w 1 rzędzie. Sprowadza się to do założenia, że:

1. Objętość próbki V_ϵ jest znacznie mniejsza od objętości rezonatora,

2. że jej obecność nie zakłóca w sposób zasadniczy pola panującego we wnęce bez próbki (tak np. występowanie ostrych krawędzi w próbce zniekształca pole, w sposób nie dający się zbadać metodami perturbacyjnymi),

$$3. \frac{\delta\omega_0}{\omega_0} \ll 1 \text{ — odstrojenie wnęki jest niewielkie,}$$

$$4. \frac{\delta W}{W} \ll 1 \text{ — zmiana mocy magazynowanej we wnęce również mała.}$$

Przytoczone powyżej warunki prowadzą do tego, że metoda ta może być z powodzeniem stosowana do materiałów o ϵ' mniejszym niż 15—20 i $\frac{\sigma'}{\omega\epsilon_0\epsilon'} < 0,5$ [13, str. 123], co w zakresie częstotliwości $3 \cdot 10^9$ — $3 \cdot 10^{10}$ odpowiada wartościom σ' odpowiednio 1 i 10 $(\Omega m)^{-1}$.

Problem badania półprzewodników w rezonatorach został postawiony przez Hsi-Tech-Hsieh'a, Goldeya i Browna [14] w roku 1954; stosowność metody została tu przedyskutowana w oparciu o ściśle rozwiązanie problemu półprzewodzącego walca umieszczonego osiowo w cylindrycznym rezonatorze pobudzonym rodzajem TH_{010} . W pracy tej rozwiązywano ściśle równanie falowe w obszarze wnęki nie zajmowanym przez próbkę i wewnątrz próbki. Zszyście rozwiązań na powierzchni próbki prowadziło do otrzymania równania transcendentnego dla funkcji Besla, dającego częstotliwość własną (zespoloną) w zależności od $\hat{\epsilon}$ wprowadzonej próbki. Graficzna i numeryczna analiza równania pozwoliła stwierdzić, że wraz ze wzrostem przewodnictwa badanej próbki obserwujemy przejście od rodzajów pola wnęki cylindrycznej do rodzajów pola wnęki koaksjalnej². Obszar ten rozciąga się w granicach $10,5 < \frac{\sigma'}{\omega\epsilon_0} < 8000$, co dla częstotliwości 10^{10} GHz odpowiada przewodnictwom $5,6 < \sigma < 4500$ $(\Omega m)^{-1}$. W obszarze tym rachunek zaburzeń stosowany być nie może. Poniżej dolnej granicy rachunek zaburzeń należy stosować traktując wnękę jako cylindryczną i oczekiwać zmniejszenia się częstotliwości własnej, powyżej górnej granicy rachunek zaburzeń również możemy stosować, lecz tym razem do wnęki koaksjalnej, w której nieskończenie przewodzący rdzeń zastąpiono rdzeniem o skończonym przewodnictwie σ .

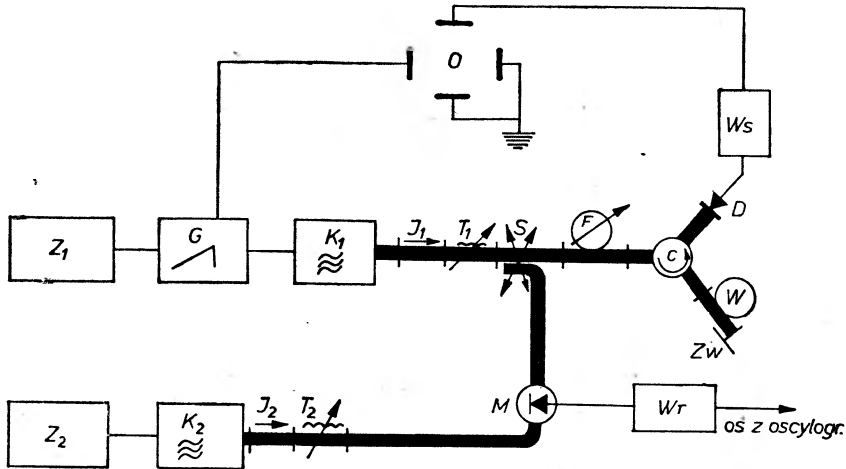
Oczywiście, ograniczenia nałożone na przewodnictwo umieszczonych próbek zależą od rodzaju pobudzonego we wnęce, kształtu próbki, a także wymaganej dokładności i były różnie traktowane w różnych pracach [14]—[18].

Na ogół jednak panuje przekonanie, że wartość 10 $(\Omega m)^{-1}$ stanowi górną granicę przewodnictwa mierzalną we wnęce rezonansowej z zastosowaniem rachunku zaburzeń. W wypadku stosowania ścisłego rachunku granicę tę można niewątpliwie przesunąć w kierunku wyższego przewodnictwa. I tak

² Czyli wraz ze wzrostem przewodnictwa przytoczone rozumowanie dotyczące wzrostu objętości elektrycznej wnęki jest niesuszne, bo fala przestaje do próbki wnikać, a wobec tego objętość maleje czyli częstotliwość własna wnęki rośnie. W tej sytuacji łatwo sobie wyobrazić próbkę, o takim σ , której włożenie nie powoduje przestrojenia wnęki. Tak więc pomiary $\epsilon'(\delta\omega_0)$ i $\epsilon''(Q)$ nie dają się teraz rozseparować, tak jak to było poprzednio.

Fukuroi i Yamagata prowadząc pomiary germanu we wnęce prostokątnej pobudzonej rodzajem TE_{104} (próbka zakrywała dno wnęki; uwzględniano również pewną poprawkę eksper.) uzyskali dla próbek o przewodnictwie stałoprądowym do $100 (\Omega m)^{-1} \epsilon$ w granicach 14—15, co pozostaje w zgodności z innymi eksperymentami. Wynik dla próbki o $\sigma \sim 10^3 (\Omega m)^{-1}$, $\epsilon = 20,4$ już poważnie odbiega od powszechnie przyjmowanych wartości.

W metodach pomiaru przewodnictwa za pomocą wnęki rezonansowej główną trudność stanowi pomiar dobroci wnęki obarezony znacznym błędem. W pracach



Rys. 2. Układ do pomiaru przewodnictwa metodą rezonansową. Z_1 i Z_2 — zasilacze; G — generator piły; K_1 i K_2 — klistrony na pasmo X (K_2 stabilizowany w kąpeli olejowej); I_1 , I_2 — izolatory ferrytowe; T_1 , T_2 — tłumiki regulowane; S — sprzęgacz kierunkowy; F — falomierz; C — cyrkulator ferrytowy; W — wnęka pomiarowa; Zw — zwieracz; D — detektor; Ws — wzmacniacz szerokopasmowy; M — mieszacz; Wr — wzmacniacz rezonansowy, O — oscylograf

prowadzonych w Zakładzie Fizyki Fal Ultrakrótkich IF PAN [19] mierzono w pasmie X przewodnictwo prętów boru umieszczonych współosiowo we wnęce pobudzonej rodzajem TE_{011} . Rys. 2 podaje schemat stanowiska pomiarowego.

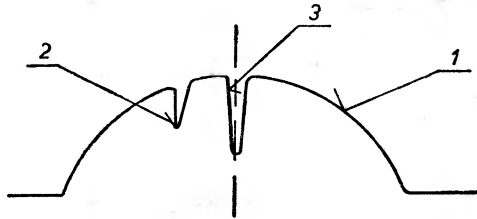
Klistron 1 o częstotliwości regulowanej w takt drgań generatora piły generuje moc mikrofalową. Moc ta poprzez trakt falowodowy jest przesyłana do falomierza i wnęki pomiarowej. Na oscylografie, którego podstawa czasu sterowana jest generatorem piły, obserwujemy zależność mocy absorbowanej we wnękach od częstotliwości.

Przez odpowiednie zestrojenie falomierza z maksimum absorpcji wnęki pomiarowej możemy pomierzyć częstotliwość własną wnęki. Dostrajając falomierz do punktów leżących w połowie krzywej rezonansu wnęki pomiarowej możemy wyznaczyć jej szerokość połowkową, a tym samym Q .

$$Q \sim \frac{\Delta_{1/2}}{\omega_0}, \quad (25)$$

gdzie $\Delta_{1/2}$ — szerokość połówkowa krzywej rezonansu. Ponieważ jednak dobroć falomierza i dobroć wnęki były tego samego rzędu ~ 5000 , a tym samym szerokości połówkowe ich krzywych rezonansowych były bardzo zbliżone, to dokładność wyznaczenia Q była rzędu 5—10%. W tej sytuacji przewodnictwo σ zależne od Q_1 — Q_2 było obciążone błędem dochodzącym dla małostratnych próbek do 50%.

W celu polepszenia dokładności zastosowano układ znacznika częstotliwości. Drgania klistronu 2 o stabilnej częstotliwości były mieszane z drganiami klistronu 1 i wypadkowy sygnał był podawany na falomierz heterodynowy użyty jako wzmacniacz wąskopasmowy. Sygnał z wyjścia wzmacniacza wy-



Rys. 3. Obraz trybu klistronu (1) oraz krzywych rezonansowych, falomierza (2) i wnęki pomiarowej (3) obserwowany na oscylografie

gaszał płamkę na oscylografie. Tak więc np. w wypadku nastrojenia wzmacniacza rezonansowego na częstotliwość np. 10 MHz na oscylografie obserwowano wygaszanie płamki, gdy częstotliwość klistronu 1 różniła się o 10, 20 itd. MHz od częstotliwości klistronu 2. Zastosowana metoda niewątpliwie poprawiła dokładność, jednakże uzyskane wyniki trudno uznać za w pełni zadowalające. Tak więc przy obecnej technice pomiaru Q stosowność metody musimy uznać za ograniczoną. Wydaje się, że mogłaby ona znaleźć szersze zastosowanie w stosunku do materiałów, w których pomiar przewodnictwa napotyka na poważne trudności w związku z ich aktywnością chemiczną, gdyż metoda ta nie wymaga bezpośredniego kontaktu z materiałem i przypuszczalnie można by prowadzić pomiary materiałów umieszczonych w pewnych zestandaryzowanych hermetycznie zamkniętych ampułkach.

Metody falowodo we. W metodach falowodowych próbka półprzewodnika jest wprowadzona bezpośrednio do falowodu i w przeważającej części prac wypełnia cały jego przekrój. Pomiar przewodnictwa opiera się na wyznaczeniu stałej propagacji γ_1 , wewnątrz falowodu wypełnionego badanym materiałem. Jeśli równanie rozchodzącej się fali zapiszemy w postaci

$$\psi = X(x) Y(y) e^{i(\gamma z - \omega t)}, \quad (26)$$

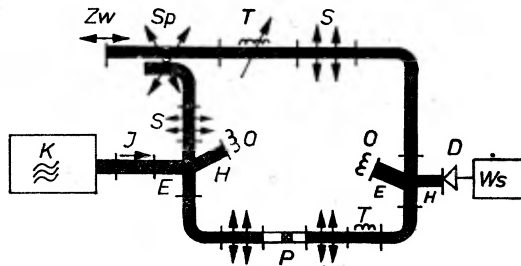
to

$$\sigma' = \frac{2a\beta}{\omega\mu_0}, \quad (27)$$

$$\epsilon_1 + \frac{\sigma''}{\omega\epsilon_0} - 1 = \frac{\beta^2 - a^2 - \gamma_0^2}{\omega^2\mu_0\epsilon_0}, \quad (28)$$

gdzie $\gamma_1 = \alpha + i\beta$ — stała propagacji w falowodzie wypełnionym próbką, γ_0 — stała propagacji tego samego rodzaju wewnątrz pustego falowodu. Stałą propagacji γ_1 wyznaczamy czy to metodą pomiaru współczynnika fali stojącej, powstającej w falowodzie zwartym na końcu wypełnionym próbką badanego materiału [1, 20, 24], czy też w układach mostkowych poprzez pomiar współczynnika transmisji [4, 5, 25—30] lub współczynnika odbicia dla próbki wypełniającej falowód [12, 31—33].

Metody opierające się na pomiarze współczynnika fali stojącej pozwalają mierzyć przewodnictwo [1, 20, 23] w granicach do $20 (\Omega m)^{-1}$. Powyżej tej granicy silne rozmycie minimów oraz duży współczynnik fali stojącej utrudniają pomiar i obarczają go dużym błędem ograniczając stosowalność metody. Próby



Rys. 4. Układ mostka służącego do pomiaru współczynnika transmisji wg [30]. *K* — klistron; *I* — izolator; *E—H* — magiczne *T* z odpowiednio zaznaczonymi ramionami; *S* — strojnik; *Sp* — sprzęgacz kierunkowy; *Zw* — zwieracz precyzyjny; *T* — tłumik; *O* — obciążenie dopasowane; *P* — odcinek falowodu pomiarowego; *D* — detektor, *Ws* — wskaźnik zera

rozszerzenia metody na półprzewodniki o wyższym przewodnictwie, prowadzone w pracach grupy hinduskiej [1, 34], poszły w kierunku zmniejszenia próbki i nie wypełniania nią całego falowodu. Wagner [24] w pomiarach teluru na częstotliwości 9,4 oraz 35,6 GHz poprzedził badaną próbkę ćwierćfalowym transformatorem kwarcowym, co pozwoliło mu zmierzyć σ rzędu $10^2 (\Omega m)^{-1}$ z dokładnością 5—10%.

Do najwcześniejszych metod należy metoda użyta po raz pierwszy przez Benedicta i Schockleya [4] oraz Benedicta [5] do wyznaczania czasu relaksacji oraz masy efektywnej nośników w germanie. Metoda ta opierała się na wyznaczaniu zespolonego współczynnika transmisji mierzonego za pomocą układu interferencyjnego. Schemat tego typu układu daje rys. 4 [30].

Współczynnik transmisji rozumiemy jako stosunek natężenia fali przechodzącej do padającej wyraża się poprzez współczynnik propagacji następującym wzorem

$$\hat{T} = \frac{\hat{E}_t}{\hat{E}_i} = 4 \frac{\hat{\gamma}_0 \hat{\gamma}_1}{(\hat{\gamma}_0^2 + \hat{\gamma}_1^2) e^{i\hat{\gamma}_1 d} - (\hat{\gamma}_0^2 - \hat{\gamma}_1^2) e^{-i\hat{\gamma}_1 d}} = A e^{i\varphi} \quad (29)$$

Pomiar prowadzony jest w ten sposób, że najpierw za pomocą regulowanego tłumika i zwarcia doprowadzamy układ do stanu równowagi bez próbki, a następnie powtarzamy procedurę po umieszczeniu próbki. Różnica wskazań

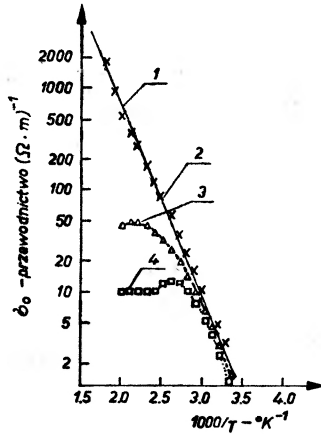
tłumika w neperach jest wtedy równa A , zaś podwojone wskazanie zwieracza w radianach plus $\gamma_0 d$ — odpowiada wielkości Φ ze wzoru (29). W pomiarach tego typu wykorzystywano na ogół falowód prostokątny pobudzony rodzajem TE_{10} .

Metoda ta zastosowana przez Benedicta i Schockleya [4] pozwoliła na oszacowanie masy efektywnej elektronów w n -germanie na $0,6m_e$. Analogiczne pomiary przeprowadzone przez Goldeya i Browna [29] dały wyniki $0,09m_e$, a więc różniący się prawie o rząd wielkości. Również Champlin i jego współpracownicy [33] prowadząc pomiary temperaturowej zależności przewodnictwa oraz masy efektywnej dziur w germanie uzyskali wyniki poważnie odbiegające od przewidywań teoretycznych. Analiza eksperymentu przeprowadzona w grupie Champlina doprowadziła do wniosku, że przyczyną tych rozbieżności jest nieuwzględnienie warstwy kontaktowej półprzewodnik—falowód. W rozważaniach tych [35] założono, że pomiędzy półprzewodnikiem o stałej dielektrycznej $\hat{\epsilon}_1$ i falowodem (pobudzonym rodzajem TE_{01}) występuje warstwa, której własności można opisać stałą dielektryczną $\hat{\epsilon}_2$, na którą składają się przerwa powietrzna, warstwa tlenków pokrywająca półprzewodnik, a także powierzchniowa warstwa półprzewodnika, której własności poważnie odbiegają od własności samego materiału. Rachunki prowadzone w oparciu o (29) zakładają, że półprzewodnik wypełnia cały przekrój falowodu, tak więc mierzona wartość $\hat{\epsilon}$ jest pewną wypadkową $\hat{\epsilon}_1$ i $\hat{\epsilon}_2$. Analiza oparta na metodzie zaburzeń doprowadziła autorów do wniosku, że dla dużych wartości $\hat{\sigma}_1$ przewodnictwa badanej próbki, mierzone $\hat{\sigma}_{ef}$ praktycznie nie zależy od $\hat{\sigma}_1$. Wykazano ponadto, czego zresztą należało oczekiwać, że zakłócenie wyników powodowane jest przez warstwę znajdującą się przy szerokiej ścianie w nieznikającym prostopadłym polu \vec{E} . Wpływ przerwy powietrznej na mierzoną $\hat{\sigma}_{ef}$ został sprawdzony eksperymentalnie i potwierdził przewidywania teorii. Badając wzrost przewodnictwa z temperaturą w samoistnym germanie stwierdzono, że mimo dalszego wzrostu przewodnictwa mierzonego stało-prądowo powyżej pewnej wartości σ przewodnictwo mierzone mikrofalowo zaczyna się wysycać (rys. 5, krzywe 1, 3, 4).

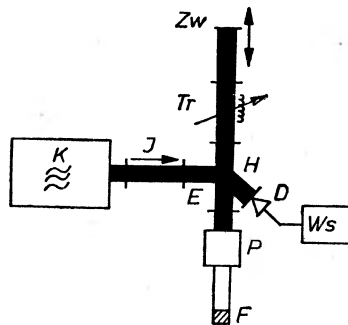
Stwierdzono ponadto, że wraz ze wzrostem przerwy pomiędzy półprzewodnikiem i falowodem wysycanie się przewodnictwa następuje przy coraz niższych jego wartościach. Przykładowo: dla ściśle dopasowanej próbki wysycenie następowało przy $\sigma \cong 50 (\Omega m)^{-1}$ (rys. 5, krzywa 3), powstanie między próbką a falowodem luki 170μ powodowało wysycenie się już przy $\sigma \cong 15 (\Omega m)^{-1}$ (rys. 5, krzywa 4).

Otrzymane wyniki skłoniły autorów do poszukiwania innej metody. Ponieważ występowanie warstwy granicznej jest nieuniknione, naturalne było wybranie takiego rodzaju fali elektromagnetycznej, która w obszarze zakłócającym znika. Takim rodzajem okazał się rodzaj TE_{01}^o w falowodzie cylindrycznym [36]. Próbkę półprzewodnika wypełniającą cały przekrój falowodu cylindrycznego pobudzanego rodzajem TE_{01}^o umieszczano przed zwarcie i mierzono współczynnik odbicia [12, 32]. Schemat stosowanego mostka odbiciowego

przedstawia rys. 6. Pomiar prowadzono następująco. Umieszczano zwarcie w płaszczyźnie $z = 0$. Mostek doprowadzano do równowagi. Do falowodu wprowadzano próbkę półprzewodnika o grubości d_1 i umieszczano ją tak, aby



Rys. 5. Krzywe zależności przewodnictwa samoistnego germanu od temperatury na podstawie [32]. Krzywa 1 — przewodnictwo stałoprądowe policzone w oparciu o (6), 2 — wyniki pomiaru prowadzonego metodą odbiciową na częstotliwości 48 GHz, 3 — wyniki pomiarów uzyskane na częstotliwości 9,5 GHz metodą transmisyjną dla ściśle dopasowanej próbki, 4 — analogiczne wyniki dla próbki zeszlifowanej o 17μ



Rys. 6. Schemat mostka do pomiaru współczynnika odbicia w eksperymencie K. S. Champlina i innych [32]. K — klistron stabilizowany; I — izolator, $E-H$ — magiczne T ; Tr — precyzyjny tłumik regulowany; Zw — precyzyjny zwieracz regulowany; P — przejście z falowodu prostokątnego pobudzanego rodzajem TE_{10} na falowód cylindryczny z rodzajem TE_{01} ; F — cylindryczny falowód pomiarowy; D — detektor; Ws — wskaźnik zera

przednia płaszczyzna pokrywała się z płaszczyzną $z = 0$. Zwarcie przesuwano siłą faktu do punktu $z = d$. Regulując tłumienie oraz zmieniając położenie zwarcia w ramieniu porównawczym układ doprowadzono ponownie do równowagi. W tej sytuacji współczynnik odbicia od próbki w płaszczyźnie $z = 0$ wynosił

$$\hat{R} = \frac{(\hat{\gamma}_1 - \hat{\gamma}_0) \exp(i\hat{\gamma}_1 d) + (\hat{\gamma}_0 + \hat{\gamma}_1) \exp(-i\hat{\gamma}_1 d)}{(\hat{\gamma}_0 + \hat{\gamma}_1) \exp(i\hat{\gamma}_1 d) + (\hat{\gamma}_1 - \hat{\gamma}_0) \exp(-i\hat{\gamma}_1 d)} = Ae^{i\varphi} \quad (30)$$

Literatura

- [1] J. N. Bhara, *Proc. IEEE*, **51**, 1623 (1963).
- [2] K. S. Champlin, D. B. Armstrong, P. D. Gunderson, *Proc. IEEE*, **52**, 677 (1964).
- [3] J. Zagroździński, Materiały Konf. ITE *Mikrofalowa Elektronika Ciąła Stałego*, tom III, str. 185, 1968.
- [4] T. S. Benedict, W. Schockley, *Phys. Rev.*, **89**, 1152 (1953).
- [5] T. S. Benedict, *Phys. Rev.*, **91**, 1565 (1953).
- [6] F. J. Morin, J. P. Maita, *Phys. Rev.*, **94**, 1525 (1954).
- [7] R. A. Smith, *Półprzewodniki*, PWN, Warszawa 1966.
- [8] B. Donovan, W. H. March, *Proc. Phys. Soc.*, **B 69**, 528 (1956).
- [9] K. S. Champlin, *Phys. Rev.*, **130**, 1374 (1963).
- [10] F. Seitz, *Phys. Rev.*, **79**, 372 (1950).
- [11] C. Herring, E. Vogt, *Phys. Rev.*, **101**, 944 (1956).
- [12] J. D. Holm, K. S. Champlin, *J. Appl. Phys.*, **39**, 275 (1968).
- [13] A. A. Brandt, *Issliedowanie dielektrikow na swierchawysokich czastotach*, Moskwa 1963.
- [14] Hsieh-Hsi-Teh, J. M. Goldey, S. C. Brown, *J. Appl. Phys.*, **25**, 302 (1954).
- [15] J. G. Linhart, J. M. Tempelton, R. Dausmuir, *Brit. J. Appl. Phys.*, **7**, 36 (1956).
- [16] Fukuroi, Yamagata, *Sci. Rep. Tohoku*, **A 11**, 285 (1959).
- [17] Watanabe, *Rev. Elect. Commun. Lab. Japan.* **8**, 256 (1960).
- [18] K. S. Champlin, R. R. Korngard, *Trans. IRE MTT*, **9**, 545 (1961).
- [19] J. Golka, praca magisterska 1969.
- [20] B. R. Nag, S. K. Roy, *Proc. TRF*, **50**, 2515 (1962).
- [21] B. R. Nag, P. Das, *Trans. of IEEE, MTT*, **10**, 564 (1962).
- [22] B. R. Nag, S. K. Roy, C. K. Chatterji, *Proc. IEEE*, **51**, 962 (1963).
- [23] F. K. Reinhart, *Experimental Beiträge zur Dispersion der elektrischen Leitfähigkeit... von Germanium*, Dissertation Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich 1962.
- [24] H. Wagner, *Z. Phys.*, **193**, 218 (1966).
- [25] F. A. D'Altroy, *Phys. Rev.*, **94**, 1415 (1954).
- [26] F. A. D'Altroy, H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **98**, 1561 (1955).
- [27] F. A. D'Altroy, H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **100**, 1260 (1956).
- [28] F. A. D'Altroy, H. Y. Fan, *Phys. Rev.*, **103**, 1671 (1956).
- [29] J. M. Goldey, S. C. Brown, *Phys. Rev.*, **98**, 1761 (1955).
- [30] K. S. Champlin, D. B. Armstrong, *Trans. IEEE, MTT*, **11**, 73 (1963).
- [31] K. S. Champlin, D. B. Armstrong, *Proc. IRE*, **50**, 232 (1961).
- [32] K. S. Champlin, J. D. Holm, G. H. Glover, *J. Appl. Phys.*, **38**, 96 (1967).
- [33] Tong Lu, G. H. Glover, K. S. Champlin, *Appl. Phys. Letters*, **13**, 404 (1968).
- [34] S. Dab, S. K. Roy, *J. Phys. Soc. Japan*, **20**, 879 (1965).
- [35] K. S. Champlin, G. H. Glover, *J. Appl. Phys.*, **37**, 2355 (1966).
- [36] Ginston, *Miernictwo mikrofalowe*, PWT, Warszawa.
- [37] J. D. Holm, D. L. Johnson, K. S. Champlin, *Trans. IEEE, MTT*, **15**, 123 (1967).
- [38] K. S. Champlin, J. D. Holm, D. B. Armstrong, *Trans. IEEE, MTT*, **15**, 477 (1967).
- [39] D. A. Holm, D. L. Feucht, H. Jacobs, *Solid St. Elektr.*, **7**, 267 (1964).
- [40] F. Seifert, *Proc. IEEE*, **53**, 752 (1965).

Halina Chęcińska

Instytut Fizyki
Politechniki Warszawskiej

Superplastyczność, czyli czy grozi nam rewolucja w metalurgii?

Superplasticity, could we expect a revolution in metallurgy?

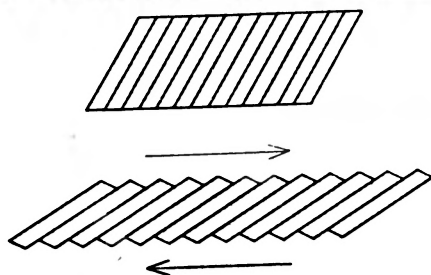
Pomimo tego, że współczesna chemia dostarcza coraz to nowych tworzyw syntetycznych, metale i ich stopy są dotychczas bezkonkurencyjne. Świadczy o tym stały wzrost światowej produkcji stali i innych metali. Oprócz wielu cennych zalet metale posiadają odpowiednią twardość, sprężystość, wytrzymałość na działania mechaniczne oraz odporność na zmiany temperatury. Konkurują z innymi materiałami także pod względem ekonomicznym.

Jak wiadomo, wszystkie te zalety wypływają ze struktury. Metale mają strukturę polikrystaliczną. Stanowią one mozaikę drobnych kryształków kształtem ściśle do siebie dopasowanych. Poszczególne kryształki zaś złożone są z regularnie ułożonych płaszczyzn atomów, związanych w regularną sieć wiązaniami typu metalicznego. W pewnym przybliżeniu siatka jonów metalicznych połączona jest w trwały system poprzez chmurę elektronów walencyjnych. W pewnych warunkach więzy metaliczne pozwalają na sprężyste odkształcanie sieci, określone prawem Hooke'a, w innych zaś wykazują pewną płynność i pozwalają na przesuwanie się płaszczyzn atomów pod wpływem sił zewnętrznych, zjawisko znane jako odkształcenie plastyczne.

Jak wykazują badania mikroskopowe, odkształcenie plastyczne metali polega głównie na ślizganiu się całych warstw atomowych w poszczególnych ziarnach. Poślizg warstw odbywa się podobnie, jak przesuwanie kart w talii. Zmienia się kształt całej talii, ale równoległe ułożenie kart pozostaje niezmiennione. Ilustruje to rys. 1. Normalne metale wykazują jednak ograniczone możliwości plastycznego odkształcania. Z reguły np. wydłużenie nie przekracza 50%.

Już od dawna zauważono, że istnieją wyjątki od tej reguły. W r. 1934 C. Pearson [1] otrzymał stop cyny z ołowiem, który można było wydłużyć plastycznie o 2000%. W r. 1945 Bochner z ZSRR otrzymał stop cyny i aluminium o równie dużej rozciągliwości i właśnie Rosjanie zasugerowali nazwę dla tego zjawiska — superplastyczność metali. Były to jednak wówczas przypadki sporadyczne.

W ostatnim 10-leciu systematyczne badania superplastyczności i poszukiwania nowych stopów zrobiły duże postępy. W chwili obecnej znajdujemy w literaturze fachowej [2—4] wzmianki o kilkudziesięciu stopach metalicznych, wykazujących zadziwiającą superplastyczność. Chociaż natura i mechanizm



Rys. 1. Deformacja plastyczna kryształów aluminium polegająca na poślizgu całych płaszczyzn wewnątrz ziaren. Równoległe linie w poszczególnych ziarnach wskazują na ślady przesunięć. Rysunek poniżej wskazuje na analogię z przesuwaniem kart w talii. Wg *Sci. American* 219 (1967). Powiększenie 60 ×

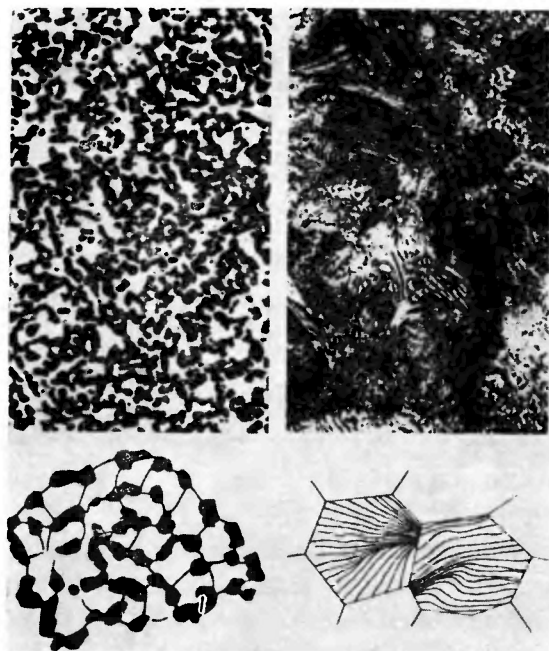
zjawiska nie zostały jeszcze w dostatecznym stopniu wyjaśnione, już dziś możemy powiedzieć, jakie cechy charakteryzują stopy czy metale (bo są i czyste metale!) superplastyczne.

1. Stop lub metal można uważać za superplastyczny, jeśli w pewnych warunkach da się odkształcić, np. wydłużyć, o więcej niż 100% pierwotnej długości. Oczywiście, opracowano szereg stopów metalicznych dających się

łatwo wydłużyć o 2000% i wydmuchiwać jak szkło w różne skomplikowane kształty.

2. Superplastyczność metali występuje w ściśle określonej temperaturze, przeważnie w temperaturze równej połowie bezwzględnej temperatury topnienia.

3. Stop metaliczny superplastyczny, ostudzony poniżej tej temperatury, zachowuje inne właściwości metalu tak ważne dla konstruktora, jak wytrzymałość, odporność na korozję itp. W wielu stopach superplastycznych notowano poprawę niektórych właściwości. Np. stop superplastyczny berylu i aluminium,



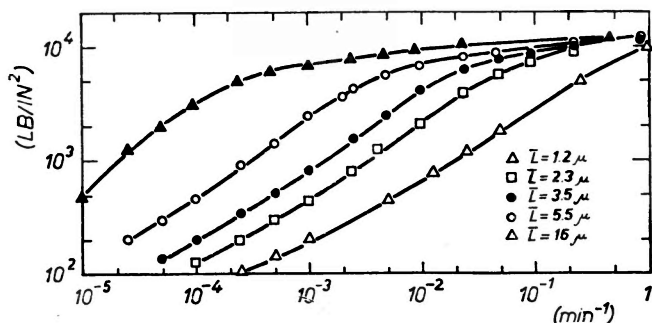
Rys. 2. Z prawej strony gruboziarnista struktura zwykłego stopu cyny z aluminium, z lewej — struktura mikroduplex. U dołu schematyczny rysunek przedstawiający to samo co fotografie. Wg *Sci. American* 220 (1969). Powiększenie 1500 ×

opracowany przez firmę Lockheed, występujący pod handlową nazwą Lockalloy, wykazuje 3 razy większą wytrzymałość i 4 razy większą ciągliwość niż normalne stopy tych metali o tym samym składzie.

4. Metale superplastyczne odznaczają się wyjątkowo drobnoziarnistą budową. Podczas gdy zwykle metale mają ziarna o średnicy od 25 μ do 2500 μ , superplastyczne — o średnicach od 5 μ do 2 μ . Stop superplastyczny najczęściej składa się z dwóch lub więcej składników: drobne ziarna jednego z nich są rozmieszczone pośród mikrokryształków drugiego. Struktura taka otrzymała nazwę „mikroduplex“. Rys. 2 przedstawia strukturę gruboziarnistą zwykłego stopu i strukturę „mikroduplex“ tego samego materiału.

5. Superplastyczność jest pewnym ustalonym stanem rozciągliwości, w którym materiał wykazuje specyficzną zależność naprężeń σ (siła przyłożona na

jednostkę powierzchni) wywołujących „płynięcie“, od prędkości wydłużania $\dot{\epsilon}$ (pochodna czasowa wydłużenia względnego). Krzywa $\log \sigma / \log \dot{\epsilon}$ ma w przybliżeniu kształt spłaszczonego znaku całki. Kształt ten zależy od wielkości ziaren. Rys. 3 przedstawia serię takich krzywych dla stopu Sn+Bi 5%, z pracy Aldena [2]. Dla stopu o średnicy ziaren 1,2 μ obserwowano wydłużenie około 1000%, przy prędkości wydłużania 0,5 cm na min., która w połowie próby została powiększona do 1,2 cm na min. Napężenie płynięcia w stanie superplastyczności zależy od prędkości wydłużania, nie zależy zaś od całkowitego wydłużenia. Metal superplastyczny płynie, lub jak mówią metalurzy,



Rys. 3. Krzywe przedstawiające zależności $\log \sigma / \log \dot{\epsilon}$ dla stopu Sn+Bi 5% przy różnej wielkości ziaren \bar{L} . Wg Aldena

pełza, podobnie jak guma do zucia lub smoła: gdy płynie powoli może wydłużyć się znacznie, lecz gdy nagle szarpniemy — zrywa się.

6. Dadzą się wyróżnić co najmniej dwa rodzaje superplastyczności. Transformacyjna — głównie u metali występujących w kilku odmianach alotropowych. Ten rodzaj superplastyczności pojawia się przy poddawaniu próbki, obciążonej pewnym ciężarem rozciągającym, cyklicznym zmianom temperatury — nieco powyżej i nieco poniżej temperatury, w której występuje transformacja. Po kilku takich zabiegach próbka nabiera własności superplastycznych. Drugi rodzaj superplastyczności zwanej izotermiczną nie wymaga stosowania cyklicznych zmian temperatury, lecz innych zabiegów, które ogólnie określamy nazwą: obróbka termomechaniczna. Większość opracowanych receptur stanowi tajemnice firm produkcyjnych, jednakże niektóre z nich zostały ujawnione.

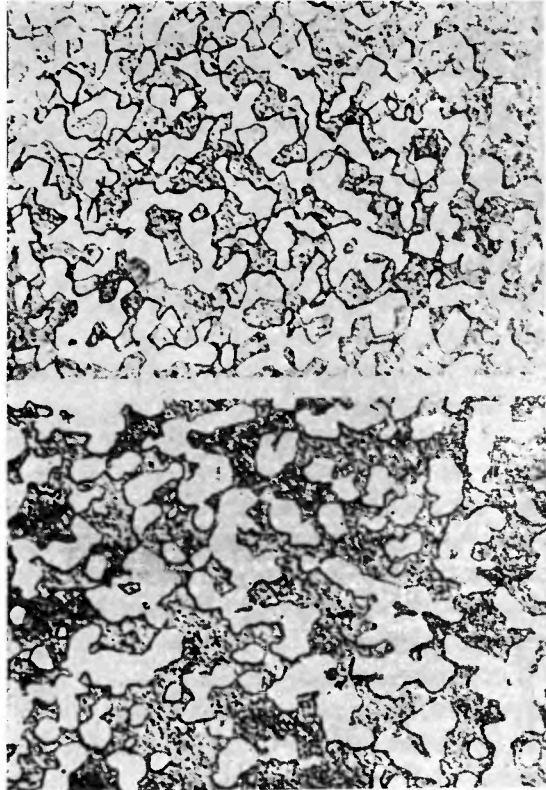
Jedną z metod uzyskania własności superplastycznych jest tzw. „wyciskanie“. Zabieg ten ma na celu rozdrobnienie ziaren krystalicznych. Stosujemy go do stopów dwuskładnikowych, w których każdy składnik krystalizuje w różnej temperaturze. W czasie krystalizacji składnika o niższej temperaturze krystalizacji, która następuje w otoczeniu uformowanych już kryształów drugiego składnika, powstające kryształki naciskają na ziarna, powodując ich wydłużenie

$$^1 \epsilon = \frac{\Delta l}{l_0}, \quad \dot{\epsilon} = \frac{d\left(\frac{\Delta l}{l_0}\right)}{dt}, \quad l_0 \text{ — długość początkowa, } \Delta l \text{ — przyrost długości.}$$

w kształcie igieł. Igły te następnie pękają, tworząc rozdrobnione kryształki struktury mikroduplex. Proces ten jest podobny do wyciskania pasty do zębów z tuby. Różnica polega jednak na tym, że w tym przypadku „pasta“ jest twarda i siły wyciskania muszą być większe.

7. Superplastyczność występuje głównie wśród stopów, przy czym często, ale nie zawsze — o składzie eutektycznym.

8. Zaskakującą cechą metali superplastycznych jest fakt, że nawet w próbkach nienormalnie wydłużonych, powyżej 1000%, nie obserwuje się wydłużenia samych ziaren. Rys. 4 ilustruje to.



Rys. 4. U góry mikrofotogram superplastycznego stopu Zn+Al przed wydłużeniem, u dołu ta sama próbka po wydłużeniu 1300%. Wg *Science J.* 5, 76 (1959)

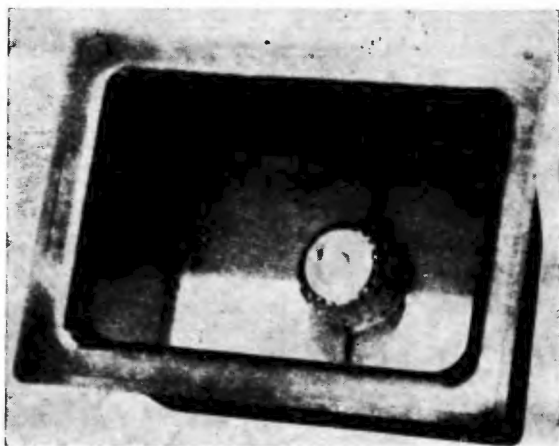
9. Dalszą własnością stopów superplastycznych, mającą specjalne znaczenie dla technologii wyrobów metalowych, jest odwracalność stanu superplastyczności. Aby wywołać ten stan, stosujemy pewne specjalne zabiegi. Jeśli podwyższymy temperaturę materiału superplastycznego lub gotowego wyrobu z tego materiału, do odpowiedniej wysokości i pozwolimy mu ostygnąć bez stosowania zabiegów — stop utraci własności superplastyczne. Własność ta może być wykorzystana w procesach technologicznych, w których zależy nam na twardości stopu w wyższych temperaturach. Po odpowiednim ukształtowaniu próbki w stanie superplastycznym, powracamy do stanu zwykłego.

Wymienione w punktach 1—9 cechy materiałów superplastycznych, a w szczególności łatwość nadawania kształtu, prostota i taniać procesów obróbki, zainteresowały technologów i przemysłowców. W ostatnich trzech



Rys. 5. Hełm wydmuchany z kawałka płaskiej blachy spl. stopu Zn+Al przez Holta i in. z MIT. *Sci American* (1969)

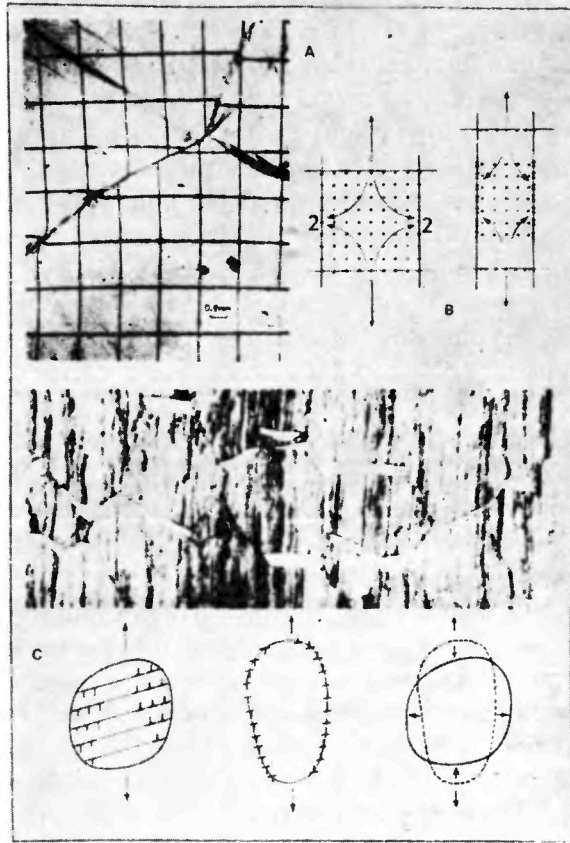
latach niektóre metale superplastyczne zaczęto wytwarzać na skalę przemysłową. Dotyczy to zwłaszcza stali superplastycznych, których powstało kilka odmian. Jednym ze szczegółowiej opracowanych jest stop Ni—Cr—Fe, który jest produkowany w blokach o wadze od 10 kg do 10 ton. Wykorzystano



Rys. 6. Ten kształt został uformowany pod próżnią z kawałka płaskiej blachy ze stopu spl. Al+Zn przy zastosowaniu techniki próżniowej, wliczając do tego także detal w formie okrągłego, ząbkowanego guzika. Wg *Science J.* 6 (1969)

superplastyczność do kształtowania elementów mechanicznych pod próżnią. Na rys. 5 widzimy hełm otrzymany z jednego kawałka płaskiej blachy, prostym sposobem „dmuchania“. Podobno wytrzymałość takich wyrobów nie ustępuje przedmiotom sporządzonym w tradycyjny sposób. Rys. 6 przedstawia element o skomplikowanych kształtach, otrzymany za pomocą prostej operacji kształtowania pod próżnią, wykonany z jednego kawałka blachy, ze stopu Zn+Al.

Superplastyczne metale okazały się w pewnych warunkach wytrzymalsze niż zwykłe stopy. Np. stwierdzono, że pręty ze zwykłej stali używane w reaktorach jądrowych są bardzo nietrwałe. Pod wpływem bombardowania neutro-



Rys. 7. Fotografie i schematy trzech mechanizmów odpowiedzialnych za płynięcie superplastyczne. A — poślizg ziaren wzdłuż granic pod wpływem naprężeń ścinających. B — dyfuzja atomów i wakansów. C — poślizg i spiętrzanie dyslokacji; przesunięcia na granicach ziaren przywracają im kształt pierwotny

nami stal po paru dniach staje się krucha i pęka. D. Weinstein z Stanford University przeprowadził doświadczenia, umieszczając w reaktorze raz pręty ze zwykłej stali, drugi raz — ze stali superplastycznej. Zwykłe pręty po próbie były tak kruche, że dały się wydłużyć tylko o 5%, podczas gdy superplastyczne pozwalały się rozciągnąć do 100%.

Superplastyczne stopy metali są na razie nowością. Podobno są one najbardziej lansowane przez ekonomików, gdyż dostarczają nowych, prostszych i tańszych metod produkcji. Podczas gdy coraz bardziej rozszerza się ich stosowanie w przemyśle, trwają jednocześnie prace nad interpretacją i wyjaśnieniem mechanizmu tych zjawisk. Na tym polu osiągnięcia są raczej skromniejsze. Problem, a właściwie to szereg problemów, czeka na rozwiązanie. Istnieje wiele poglądów. Metalurzy i mechanicy starają się wyjaśnić, jakie zmiany wprowadza obróbka termomechaniczna. Fizycy starają się wyjaśnić superplastyczność na gruncie teorii ciała stałego i tworzą modele oparte na roli defektów sieci polikrystalicznej. W strukturze mikrodupleks wydaje się tkwić

główna tajemnica. Podwyższona temperatura i istnienie naprężeń wskazywałoby, że pewną rolę może tu odgrywać ukierunkowana dyfuzja atomów i wakansów. Wobec dużo większej powierzchni przypadającej na granice ziaren w strukturze mikroduplex, w porównaniu ze zwykłymi gruboziarnistymi metalami, dużo większą rolę przypisuje się zjawiskom zachodzącym na granicach ziaren. Proponowane modele uwzględniają głównie trzy mechanizmy: A. przesuwanie się a właściwie poślizg ziaren w stosunku do siebie pod wpływem naprężeń ścinających, B. migracja atomów i wakansów, C. ślizganie się i spiętrzanie dyslokacji na granicach ziaren. Schemat tych modeli przedstawia rys. 7.

Słabą stroną tych modeli jest nieuwzględnienie faktu doświadczalnego — czułości na prędkość wydłużania. Mechanizm pełzania superplastycznego dla stopu Sn+Bi 5% został dość wnikliwie przebadany przez Aldena [2]. Szereg fotogramów mikrostruktury w zależności od prędkości wydłużania próbek wskazywałoby, iż głównym mechanizmem jest wzajemne przesuwanie się ziaren. Przy dużych prędkościach odkształcania dominujący staje się inny mechanizm — poślizg płaszczyzn wewnątrz ziaren, ten sam który odpowiada za zwykłe, plastyczne odkształcenia. Alden nie wspomina o roli dyslokacji i wakansów, co wydaje się słabą stroną jego wywodów.

Podczas gdy wśród naukowców trwają dyskusje na temat interpretacji superplastyczności, metodą doświadczalną powstają wciąż nowe i coraz to lepsze materiały superplastyczne, szczególnie stale o zadziwiających własnościach. Niektóre wytwórnie przemysłowe zaczynają już stosować obróbkę plastyczną, z powodzeniem konkurując na rynku z tymi, które jeszcze z tej innowacji nie korzystają.

Trudno w tej chwili powiedzieć, jaki będzie dalszy rozwój badań nad superplastycznym płynięciem metali. Jedno jest pewne: przemysł czeka na nowe, tanie sposoby masowej produkcji. Należy wierzyć, że wspólny wysiłek mechaników, metalurgów i fizyków wkrótce takie sposoby opracuje. Jedną z dróg prowadzących do tego celu są badania nad superplastycznym pełzaniem metali i stopów.

Abstract: Superplastic metal alloys are made up a very fine crystalline grains of the diameter between 5—2 μ . This structure is called "microduplex". In a special temperature range superplastic alloy, under tensile stress, can be elongated more than 1500%. Spl. alloy even elongated enormously is no evidence of directionality in the microstructure. Another characteristic of spl. is an unusual relation between stress and the strain rate. Several detailed explanations of the mechanism of spl. have been proposed, no one of them is satisfactory.

Literatura

- [1] C. E. Pearson, *J. Inst. Metals*, **54**, 111 (1934).
- [2] T. H. Alden, *Acta Metallurgica*, **15**, 481 (1967).
- [3] O. D. Sherby, *Science J.*, **5**, 76 (1969).
- [4] H. W. Hayden, R. C. Gibson and J. H. Brophy, *Sci. American*, **220**, 28 (1969).

Józef Wojas

Katedra Fizyki „C”
Politechniki Warszawskiej

Aparatura do łupania orientowanych próbek półprzewodników

A Device for Cleaving the Oriented Samples of Semiconductors

W Katedrze Fizyki „C” Politechniki Warszawskiej prowadzi się badania zewnętrznego zjawiska fotoelektrycznego w ciele stałym. Do dokładnego wyznaczenia pracy wyjścia z badanych materiałów należy uzyskać bardzo czyste powierzchnie. Można je otrzymywać przez elektronowe lub jonowe bombardowanie w bardzo wysokiej próżni. Metoda ta jednak nie wyklucza całkowicie możliwości uszkodzenia siatki krystalicznej badanej powierzchni. Toteż najlepszym sposobem uzyskania powierzchni atomowo czystej [1] jest łupanie badanych monokryształów w ultrawysokiej próżni. Do tego celu zaprojektowano i wykonano (po raz pierwszy w kraju) wysokopróżniową aparaturę do łupania monokryształów niektórych półprzewodników¹.

Opis aparatury do łupania orientowanych próbek półprzewodników

Realizację koncepcji funkcjonalnego urządzenia do łupania kryształów w warunkach wysokiej próżni oparto na dostępnych u nas materiałach i możliwościach wykonawczych.

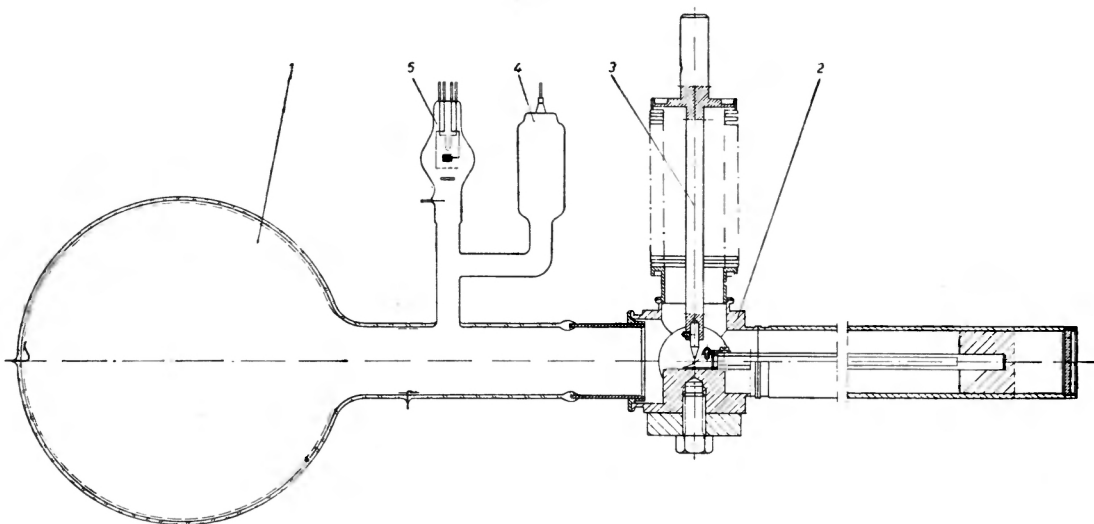
Zaprojektowano urządzenie (rys. 1) pozwalające na łupanie próbek w określonych warunkach krystalograficznych w zestawie próżniowym, lecz poza sferycznym kondensatorem pomiarowym służącym do przeprowadzenia pomiarów, z których między innymi wyznacza się fotoelektryczną pracę wyjścia.

Głównym elementem łączącym jest wydrążona „kostka”. Na przeciwległych ścianach kostki wykonano połączenia z głównym przewodem szklanym i metalowym wodzikiem. Na górnej podstawie kostki znajduje się trzpień z mieszkiem. Gdy kryształ przymocowany do końca wodzika znajduje się już wewnątrz kostki na tzw. „stoliku”, patrząc przez wziernik ustawiamy ostrze na kryształ i naciskając trzpień odłupujemy część kryształu.

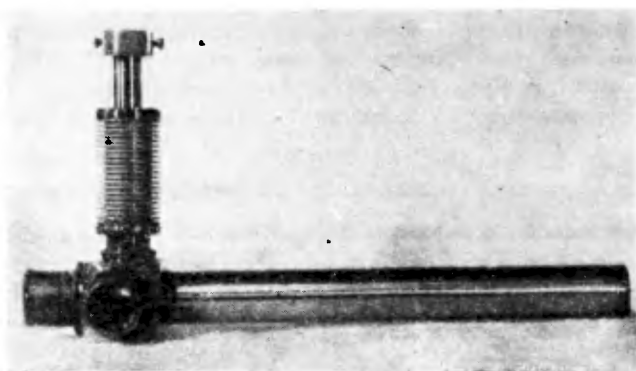
Po odsłonięciu żądanej powierzchni, próbkę przesuwamy do środka kondensatora pomiarowego.

Wykonane urządzenie służy do łupania kryształów w warunkach wysokiej próżni rzędu 10^{-7} — 10^{-8} Tr. Zbudowane jest głównie z wysokogatunkowej stali austenitycznej stabilizowanej tytanem (1H18N9T). Materiał ten wykazuje więc własności diamagnetyczne. Powierzchnie wewnętrzne urządzenia wykonano z dokładnością 7—8%, co umożliwia stosunkowo łatwe odgazowanie.

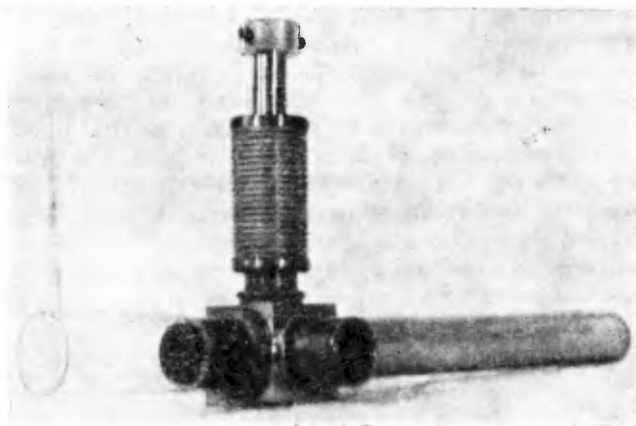
¹ Aparatura do łupania kryształów w wysokiej próżni, lecz o innym rozwiązaniu konstrukcyjnym została opisana w pracy [*Phys. Rev.*, **119**, 563 (1960)].



Rys. 1. Aparatura do lupania orientowanych próbek półprzewodników i badania fotoemisji. 1 — kondensator sferyczny, 2 — urządzenie do lupania, 3 — urządzenie przesuwne próbek, 4 — sonda z zimną katodą próżniomierza Picolog, 5 — pompa jonowo-sorpcyjna P'TJ-4/A



a



b

Rys. 2a, b

Wszystkie materiały zastosowane w urządzeniu są odporne na działanie temperatury do 400°C. Poszczególne części metalowe połączone metodą spawania (znaną pod nazwą „WIG“) w atmosferze ochronnej bez użycia jakiegokolwiek lutów i topników. Złącza szkło—metal wykonano za pomocą kowaru typu vacon 10 (NRF) i szkła K-50-A.

Wykonano sprawdzenie, że osłona próżni pozostaje szczelna przy dokonywaniu operacji łupania.

Po zaprojektowaniu urządzenia i zebraniu potrzebnych materiałów, wykonywanie pewnych elementów zlecono innym pracownikom, które wykonywały je pod kierownictwem autora.

Po wykonaniu całości (rys. 2a i b) przeprowadzono próby: szczelności próżniowej łupania kryształów i magnetycznego przesuwania wodzika z próbką.

Uznano urządzenie za odpowiadające założonym warunkom i nadające się do eksploatacji, tzn. przeprowadzania pomiarów fotoelektrycznych.

Zestawienie czynności urządzenia do łupania w wysokiej próżni

- 1) Otwarcie urządzenia do łupania próbek półprzewodnikowych (odcięcie głównego przewodu szklanego), umieszczenie próbki na wysuniętym na zewnątrz wodziku i umocowanie jej za pomocą specjalnego uchwytu.
- 2) Połączenie przewodu szklanego (palnikiem szklarskim) z kondensatorem pomiarowym.
- 3) Przytopienie urządzenia do stanowiska pompowego.
- 4) Odpompowanie do próżni wstępnej rzędu 10^{-2} Tr (trwające ca 20 minut).
- 5) Włączenie pompy dyfuzyjnej i odpompowanie do próżni $1,10^{-5}$ Tr.
- 6) Odgazowanie za pomocą pieca oporowego do temperatury 380°C aż do uzyskania próżni końcowej odpowiadającej ciśnieniu końcowemu pompy dyfuzyjnej.
- 7) Zdjęcie pieca i odtopienie rurki pompowej.
- 8) Ponowne odpompowanie zestawu pompą tytanową.
- 9) Ustawienie próbki za pomocą magnesu na „stoliku“ adiustując wzornikiem.
- 10) Odciągnięcie zewnętrznym magnesem pierścieniowym trzpienia z mieszkiem i ustawienie ostrza w miejscu przeznaczonym do odłupania. Kryształ odłupuje się przez naciśnięcie trzpienia.
- 11) Przesunięcie wodzika z próbką do środka kondensatora sferycznego.
- 12) Przeprowadzanie pomiarów fotoelektrycznych.
- 13) Cofnięcie wodzika z próbką na miejsce „stolika“ i ponowne działanie jak w punkcie 10, 11 i 12.

Składam serdeczne podziękowanie Panu mgr inż. Henrykowi Kunatkowskiemu za wykonanie fragmentów konstrukcji urządzenia do łupania próbek.

Abstract: A device for cleaving the semiconductor samples along the predetermined crystallographic directions is described. The cleaving of samples and measurements are done in two separate parts of the same high-vacuum system. After exposing the surface a sample is transferred magnetically in the center of a spherical glass capacitor. The capacitor is used for taking the current-voltage characteristics which are used for e.g. determination of the work function of the surface. In the last section the experimental procedure is described in detail.

Literatura

- [1] J. Wojas, *Postepy Fizyki*, **19**, 291 (1968).

Nominacje

Rada Państwa zatwierdziła dokonany przez Zgromadzenie Ogólne Polskiej Akademii Nauk wybór 33 członków rzeczywistych PAN i nadała tytuły naukowe profesorów zwyczajnych 25 osobom i profesorów nadzwyczajnych 62 osobom.

Członkami rzeczywistymi PAN zostali: Marian Danysz, profesor zwyczajny Uniwersytetu Warszawskiego, Leonard Sosnowski, profesor zwyczajny Uniwersytetu Warszawskiego i Instytutu Fizyki PAN.

Rada Państwa nadała tytuł profesora zwyczajnego: Teodorowi Kopcewiczowi, profesorowi nadzwyczajnemu Uniwersytetu Warszawskiego; profesora nadzwyczajnego: Bohdanowi Jerzemu Karczewskiemu, docentowi Politechniki Warszawskiej i Tadeuszowi Stefanowi Tietzowi, docentowi Uniwersytetu Łódzkiego.

Chłodzenie rubinem

Temperaturę rzędu 1°K osiąga się zwykle przez rozmagnesowywanie cezowo-magnezowego azotanu. Można jednak użyć innego materiału, a mianowicie rubinu. J. W. Bakker, H. Van Kempen i P. Wyder odkryli, że użycie niewielkiego pola magnetycznego rzędu 12 kGs chłodzi próbkę z przemysłowego rubinu do temperatury niższej niż $0,1^{\circ}\text{K}$. Temperatura została wyznaczona z tunelowej charakterystyki złącza między nadprzewodnikiem, izolatorem i normalnym metalem.

Milistopniowa temperatura jest często niezbędnym luksusem, szczególnie dla chłodzenia nadprzewodzących materiałów z względnie wysoką temperaturą przejścia. Chłodziwo takie jak rubin jest często korzystniejsze. Można go dobrze wypolerować i napylić na niego warstwę nadprzewodnika. Jego wysokie przewodnictwo cieplne zapewnia,

że w eksperymentach tunelowania nadprzewodzącego będzie istniał dobry kontakt cieplny między cienką warstwą i rubinem.

Nowe pierwiastki nadprzewodzące

W ostatnich latach odkryto, że prąd nadprzewodzący może powstać w lantanie znajdującym się pod wysokim ciśnieniem. Ciekawe jest również, co się dzieje z innymi metalami z tego miejsca układu okresowego. J. Wittig pokazał, że cez i itr także tracą swój opór elektryczny, gdy stosuje się wysokie ciśnienie, i że temperatura przejścia w stan nadprzewodzący, chociaż ciągle niska, jest wyższa niż przewidywano.

Zmiana w cecie jest spowodowana przejściem przy zwiększonym ciśnieniu do innej struktury krystalicznej. Wittig wykazał, że jest to zgodne z ogólną ideą indukowania pod ciśnieniem elektronowego przejścia w cecie, w którym koncentracja d -elektronów wzrasta, dając coś podobnego do metalu przejściowego. Te same argumenty można stosować do cezu i lantanu.

Tajemnicą w lantanie jest rola elektronów $4f$ w mechanizmie nadprzewodnictwa. Wittig zauważył, że efekt nadprzewodnictwa w itrze wywołany ciśnieniem, rozбивa wyobrażenia o tym, że elektrony $4f$ grają istotną rolę w nadprzewodnictwie. Sugeruje również możliwość zmiany stałej siatki, która powoduje, że itr staje się nadprzewodnikiem i podejrzewa, że pierwiastek lutet może także wykazywać własności nadprzewodzące przy dużych ciśnieniach.

Interesującą propozycją jest możliwość produkowania pewnych nowych materiałów nadprzewodzących poprzez stopienie metalu z itrem. Najwyższa temperatura przejścia tej grupy metali jest 12°K dla lantanu, w którym tak wysoka temperatura jest spowodowana specjalnym kształtem potencjału

rdzenia. Istnieje szansa znalezienia nadprzewodzącej fazy przy wyższych temperaturach przy zastosowaniu właściwego ciśnienia i stopu.

Inny efekt sugerują B. Hillenbrand i M. Wilhelm: stop cezu, terbu i rubidu może posiadać jednocześnie własności nadprzewodzące i ferromagnetyczne. Jest to na pierwszy rzut oka niezwykła propozycja, ponieważ pole magnetyczne niszczy nadprzewodzące własności. Wymienieni fizycy przeprowadzili pomiary podatności i oporu i znaleźli obszar około 4°K , gdzie oba stany mogą współistnieć. Wyjaśnienie tego zjawiska różni się od wyjaśnienia dla nadprzewodnika drugiego typu, w którym pole magnetyczne może penetrować w pewien sposób próbkę. Atomy terbu działają jak pewien rodzaj osłony, pozwalając płynąć prądowi nadprzewodzącemu mimo obecności pola od uporządkowanych momentów magnetycznych. Choć jest to śmiała interpretacja, jednak możliwość koegzystencji ferromagnetyzmu i nadprzewodnictwa może pomóc wyjaśnić, dlaczego pewne materiały mogą wytrzymać niezwykle silne pola zewnętrzne bez znikania ich nadprzewodnictwa.

Termojądrowy reaktor plazmowy

W 1950 r. grupa naukowców Fizycznego Laboratorium Akademii Nauk ZSRR, kierowana przez P. L. Kapicę, zbudowała „planotron“ (wysokoczęstotliwościowy generator dużej i ciągłej mocy). Gdy przepuszczono jego promieniowanie poprzez kulę kwarcową o średnicy 10 cm napełnioną helem, w kuli powstało wyładowanie mające ostre granice. Całe zjawisko obserwowano tylko kilka sekund, ponieważ ściany kuli się rozgrzały i stopiły. Zjawisko to naprowadziło na myśl, że pioruny kuliste są wyładowaniami, które wywołuje promieniowanie wysokiej częstotliwości powstające w chmurach burzowych po zwykłych wyładowaniach. W ten sposób odkryto źródło energii konieczne do podtrzymania długotrwałego świecenia towarzyszącego piorunom kulistym.

W kilka lat później (1958 r.), gdy zbudowano nowy, o większej mocy wysokoczęstotliwościowy generator, w kulistym rezonatorze wypełnionym helem udało się otrzymać szy-

bujące wyładowanie owalnej formy. Okazało się jednak, że w gazach o dużej czystości wyładowanie przyjmuje postać sznura. W szczególności, gdy rezonator był napełniony deuterem, to wyładowanie miało formę sznurka o długości dochodzącej do 10 cm. Jego położenie w rezonatorze stabilizowano obracaniem gazu i istniał on w nieograniczonym czasie. Spektrometryczne badania i teoretyczna interpretacja prowadzą do wniosku, że wyładowanie składało się z wewnętrznej cylindrycznego obszaru zapełnionego gorącą plazmą o temperaturze elektronów rzędu $10^6\text{ }^{\circ}\text{K}$ i otaczającej chmury częściowo zjonizowanej plazmy o temperaturze $7 \cdot 10^8\text{ }^{\circ}\text{K}$. Tak wysoka temperatura może istnieć dzięki izolującym ciepło własnościom otaczającej plazmy podwójnej warstwy, ponieważ przy swoich ruchach ciepłych elektrony odbijają się od niej elastycznie.

W ostatniej pracy P. L. Kapica (*Zh. Teor. Fiz.*, 58, 377 (1970)) rozważa możliwość wykorzystania plazmy takiego wyładowania sznurowego dla urzeczywistnienia kierowanego termojądrowego reaktora i szacuje rozmiary, które powinien posiadać reaktor, aby być źródłem pożytecznej energii elektrycznej. Możliwość zbudowania reaktora dużej mocy opiera się na następujących przesłankach: wytwarzana w reaktorze moc będzie proporcjonalna do objętości wyładowania sznurowego, a straty energii do jego powierzchni, dlatego zwiększając rozmiary sznura można osiągnąć taki stan, w którym wytwarzana moc w pełni skompensuje traconą. Oczywiście, tylko reaktor większych rozmiarów może dawać pożyteczną energię. Posiadane wiadomości o plazmie w sznurze są wystarczające, aby przeprowadzić szacunkowe obliczenia takiego reaktora.

Dzięki dobrym izolującym własnościom podwójnej granicznej warstwy sznurka plazmowego, nawet przy dużych gęstościach elektronów, ich temperatura może być wyższa niż milion stopni. W ten sposób pokona się jedną z podstawowych trudności urzeczywistnienia kierowanej reakcji termojądrowej—odprowadzenia ciepła z plazmy poprzez ciepłoprzewodnictwo elektronów. Druga trudność, to ogrzewanie do wysokiej temperatury samych jonów deuteru. Autor uważa, że trudność tę można przezwyciężyć izolując termicznie gorące jony polem magnetycznym.

Rozważany termojądrowy reaktor będzie się składać z wysokoczęstotliwościowego wyładowania sznurowego, umieszczonego w stałym podłużnym polu magnetycznym. W nim będą wzbudzać się radialne magnetoakustyczne drgania. Należy uwzględnić, że obliczenie takiego reaktora bazuje na eksperymentalnych danych otrzymanych dotychczas, a objętość otrzymanego wyładowania sznurowego nie była większa niż 10 cm^3 i zachodzące w nim procesy plazmowe ekstrapoluje się do objętości kilku metrów sześciennych plazmy.

Konstrukcja takiego reaktora wygląda następująco: wyładowanie sznurowe o długości 650 cm i średnicy 130 cm zachodzi w środku cylindrycznego zbiornika reaktora, który napełniony jest deuterem pod ciśnieniem 30 atm. Dla stabilności rozładowania sznurowego deuter w zbiorniku znajduje się w ciągłym ruchu kołowym. Zakłada się, że oszacowana temperatura jonów $3 \cdot 10^8$ jest dostatecznie wysoka do powstania reakcji termojądrowej. W tej reakcji będzie wytwarzane ciepło o mocy 21 MW. Moc ta w całości jest zużywana na podgrzanie deuteru, ponieważ

przy tak dużym ciśnieniu 30 atm. i dostatecznie dużym rozmiarze zbiornika wypromieniowane przez plazmę neutrony nie uciekają ze zbiornika, tylko oddają swoją energię drobinom gazu otaczającego sznur. Ogrzany deuter o temperaturze 600°K napędza turbinę gazową, gdzie adiabatycznie się rozpręża. Dalej gaz przechodzi do izotermicznego kompresora chłodzonego wodą i znowu pod ciśnieniem 30 atm., ale o temperaturze 300°K , wchodzi do zbiornika reaktora. Moc turbiny, z której odjęto moc konieczną do napędzania kompresora, jest równa 9 MW. Do podtrzymania temperatury plazmy służy wysokoczęstotliwościowy generator, który pobiera moc z prądnicy sprzężonej z turbiną. Oprócz tego ta sama prądnica zasila cewkę generującą magnetoakustyczne drgania i cewkę tworzącą stałe osiowe pole magnetyczne.

Autor uważa, że możliwa jest praktyczna realizacja reaktora termojądrowego dużej mocy na bazie wyładowania sznurowego. Praktyczne walory tego kierunku można jednak wyjaśnić tylko w trakcie dalszego rozwoju teoretycznych i doświadczalnych badań rozładowania sznurowego.

POSTĘPY FIZYKI
(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

Prenumeratę na kraj przyjmują urzędy pocztowe, listonosze oraz Oddziały i Delegatura „Ruch“.

Można również dokonywać wpłat na konto PKO nr 4-6-77, Przedsiębiorstwo Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, Al. Pokoju 5.

Prenumeraty przyjmowane są do 15 dnia miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—
rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych „Ruch“, Warszawa, ul. Wronia 23, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w Przedsiębiorstwie Upowszechnienia Prasy i Książki „Ruch“ w Krakowie, Al. Pokoju 5, konto PKO nr 4-6-777.

Bieżące numery można nabywać lub zamówić w księgarniach „Domu Książki“ oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma

TREŚĆ

S. Mrozowski — Czesław Białobrzęski	573
A. Jabłoński — Polaryzacja fluorescencji roztworów izotropowych	581
W. Giriat — Struktura energetyczna chalcogenidków rtęci	591
K. Brudzewski — Dwójłomność wymuszona	615
P. Jakubowski — O możliwościach zwiększenia czułości rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej	623
Z. Romaszewski — Pomiar przewodnictwa półprzewodników metodami mikrofalowymi	635
H. Chęcińska — Superelastyczność, czyli czy grozi nam rewolucja w metalurgii?	651
NOWA APARATURA	
J. Wojas — Aparatura do łupania orientowanych próbek półprzewodników . .	659
KRONIKA	

CONTENTS

S. Mrozowski — Czesław Białobrzęski, Recollection	573
A. Jabłoński — Polarization of Fluorescence of Isotropic Solutions	581
W. Giriat — Band Structure of Mercury Chalcogenides	591
K. Brudzewski — Induced Birefringence	615
P. Jakubowski — About the Possibilities of Increasing the Sensitivity of X-Ray Fluorescence Analysis	623
Z. Romaszewski — Measurement of Semiconductor Conductivity by Microwave Methods	635
H. Chęcińska — Superplasticity, could we Expect a Revolution in Metallurgy?	651
LABORATORY EQUIPMENT AND TECHNIQUES	
J. Wojas — A Device for Cleaving the Oriented Samples of Semiconductors	659
CHRONICLE	