

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ



TOM XXIV

ZESZYT 5

1973

ZARZĄD

Przewodniczący
Prof. dr WOJCIECH RUBINOWICZ
czł. rzecz. PAN

Wiceprzewodniczący
Prof. dr ALEKSANDER JABŁOŃSKI
czł. rzecz. PAN

Prof. dr ANDRZEJ TRAUTMAN
czł. koresp. PAN

Sekretarz
Doc. dr HALINA CHEĆCIŃSKA

Skarbnik
Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu
Prof. dr JULIAN AULEYTNER
Prof. dr KAROLINA LEIBLER
Prof. dr MACIEJ SUFFCZYŃSKI
Doc. dr JAN PETYKIEWICZ
Prof. dr PRZEMYSŁAW ZIELIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Prof. dr EUDOKIA OSTASZEWICZ (*Białystok*)
Doc. dr ALFONS KAWSKI (*Gdańsk*)
Doc. dr BOLESŁAW WYSŁOCKI (*Gliwice*)
Doc. dr ANDRZEJ PAWLIKOWSKI (*Katowice*)
Doc. dr JERZY JATCZAK (*Koszalin*)
Prof. dr JERZY RAYSKI (*Kraków*)
Doc. dr MAKSYMILIAN PIŁAT (*Lublin*)
Doc. dr HENRYK MAŁECKI (*Łódź*)
Dr JÓZEF KUSZ (*Opole*)
Doc. dr JERZY MAŁECKI (*Poznań*)
Doc. dr CZESŁAW JANKIEWICZ (*Rzeszów*)
Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)
Doc. dr STANISŁAW ŁĘGOWSKI (*Toruń*)
Doc. dr EDMUND IGRAS (*Warszawa*)
Doc. dr BOLESŁAW MAKIEJ (*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 XXIV, ZESZYT 5

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1973

RADA REDAKCYJNA

Przewodniczący — Szczepan Szczeniowski, czł. koresp. PAN (Warszawa)
Członkowie — Władysław Kapuściński (Warszawa), Ludwik Natanson (Warszawa), Wojciech Rubinowicz, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Leonard Sosnowski, czł. rzecz. PAN (Warszawa), Przemysław Zieliński (Warszawa)

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Przemysław Zieliński (Warszawa)
Członkowie Redakcji — Andrzej Kisiel (Kraków), Henryk Lizurej (Kraków), Jerzy Pietruszka (Kraków)

Adres Redakcji: ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

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 2758 + 97 egz. Ark. wyd. 8,5. Ark. druk. 7⁴/₁₆
Papier ilustr. sat. kl. III. 70 × 100, 80 g.
Oddano do składania w czerwcu 1973
Podpisano do druku w październiku 1973
Druk ukończono w październiku 1973
Zam. 681/73. B-10. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Czapskich 4

**Wspomnienie pośmiertne
o Profesorze Stanisławie Glücksmanie
(1904-1973)**



Dnia 25 lutego 1973 r. zmarł nagle przeżywszy 69 lat Prof. nadzw. dr hab. Stanisław Glücksman — nauczyciel akademicki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach. Przez przeszło czterdziestoletni okres Swej działalności był on związany nierozdzielnie ze śląskim szkolnictwem średnim i wyższym zapisując swym życiem piękną kartę w historii tego wielkoprzemysłowego regionu Polski.

Stanisław Glücksman urodził się dnia 7 listopada 1904 r. w Jaśle w woj. rzeszowskim. Po ukończeniu szkoły średniej w 1924 roku odbył studia wyższe na Wydziale Matematyczno-Fizycznym Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie i na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu, gdzie w 1929 r. uzyskał stopień magistra fizyki. W latach 1929-1930 odbył służbę wojskową w Szkole Podchorążych Rezerwy Piechoty Nr 5a w Cieszynie.

W 1930 r. rozpoczął pracę jako nauczyciel fizyki; początkowo w szkole średniej w Siemianowicach, a następnie w Gimnazjum Matematyczno-Fizycznym w Chorzowie. Tutaj do wybuchu drugiej wojny światowej prowadził Ośrodek Metodyczny Fizyki dla nauczycieli szkół średnich Okręgu Śląskiego.

W 1939 roku uczestniczył w kampanii wrześniowej. Po poddaniu się 6 Dywizji w dniu 21. IX. 1939 r. podzielił ciężki los żołnierzy września i do 31. I. 1945 r. przebywał w obozie jeńców wojennych Oflag II C w Woldenbergu. Tam prowadził tajne gimnazjum dla jeńców i przeprowadził trzy „duże” i trzy „małe” matury oraz brał czynny udział w popularyzacji wiedzy fizycznej wśród oficerów i szeregowych wspólnie z profesorem K. Rolińskim z Politechniki Warszawskiej i profesorem J. Karaskiewiczem z Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu.

Po oswobodzeniu Stanisław Glücksman wrócił w lutym 1945 r. do Kraju i ponownie podjął pracę w Gimnazjum Matematyczno-Fizycznym w Chorzowie. Jednocześnie zorganizował i prowadził do 1950 r. Ośrodek Metodyczny z Fizyki. W roku 1946 został mianowany dyrektorem Liceum dla Pracujących w Katowicach. Z dniem 1. IX. 1950 roku Minister Oświaty powołał St. Glücksmana do zorganizowania i prowadzenia Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Katowicach. Został jej pierwszym rektorem i pełnił tę funkcję przez 6 lat. Jako kontraktowy profesor nadzwyczajny, a następnie zastępca profesora prowadził równocześnie wykłady z fizyki doświadczalnej.

Stopień naukowy doktora nauk fizycznych uzyskał w 1959 roku na Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, na podstawie rozprawy: „Histereza termiczna i stosowność prawa Curie-Weisa w polikrystalicznych Ba Ti O₃”. Promotorem Jego pracy był prof. dr M. Jeżewski.

W 1963 r. ukończył pracę habilitacyjną i uzyskał stopień docenta fizyki na podstawie przeprowadzonego kolokwium habilitacyjnego na Uniwersytecie im. A. Mickiewicza w Poznaniu, u prof. dr A. Piekary. W pracy habilitacyjnej zajmował się własnościami elektrycznymi antyferroelektryka Pb Zr O₃.

W 1964 r. został powołany na stanowisko docenta etatowego WSP w Katowicach. W latach 1964-1968 Rada Wydziału Mat.-Fiz.-Chem. WSP powierzyła mu funkcję dziekana przez dwie kadencje. Równocześnie prowadził Katedrę Fizyki Doświadczalnej.

Po połączeniu w 1968 r. WSP z filią Uniwersytetu Jagiellońskiego kontynuował pracę dydaktyczną i naukową w nowo utworzonym Uniwersytecie Śląskim w Katowicach. W 1970 r. został mianowany profesorem nadzwyczajnym. Śmierć przerwała Jego pracę naukową w Instytucie Fizyki oraz zajęcia dydaktyczne ze studentami.

Profesora Stanisława Glücksmana znałem od 1950 roku. Był moim wykładowcą, kierował moją pracą naukową, w ostatnich latach byłem jednym z najbliższych współpracowników Profesora. W pamięci mojej oraz wszystkich Jego uczniów pozostanie Profesor wzorem gorącego patrioty nie szczędzącego Swych sił i zdrowia w pracy dla uczelni, dla młodzieży, dla Kraju. Niezwykle pracowity, aktywny, ofiarny i uczynny, brał udział w pracach wielu komisji, organizacji i towarzystw. I tak np.: od roku 1950 był kierownikiem sekcji fizyki w komisji programowej dla szkół wyższych, w latach 1946-1951 prowadził 8 centralnych kursów fizyki dla nauczycieli szkół średnich, w roku 1963 był współorganizatorem XVIII Zjazdu Fizyków Polskich w Katowicach, od 1960 roku był zastępcą przewodniczącego Zarządu Oddziału PTF w Gliwicach, w roku 1965 został powołany na Członka Rady Naukowej ZG TWP w Warszawie, a w latach 1953-1963 był członkiem Komitetu Wydawniczego „Fizyki w Szkole”.

Jako członek PZPR pełnił szereg funkcji partyjnych w ramach POP Wyższej Szkoły Pedagogicznej w Katowicach, przez cztery lata był radnym m. Katowic oraz Przewodniczącym Miejskiego Komitetu Frontu Jedności Narodu w Katowicach.

Działalność naukową rozpoczął w stosunkowo późnym okresie Swego życia i w bardzo trudnych warunkach. Pracował jednak z ogromną pasją i w stosunkowo krótkim czasie osiągnął szereg cennych wyników w badaniach nad zjawiskiem ferro- i anty-ferroelektrycyzmu. Problemowi temu poświęcił 20 publikacji naukowych. Pod Jego kierunkiem wykonano 150 prac magisterskich i 9 prac doktorskich poświęconych fizyce ciała stałego. W pracy naukowej cechowała Go ogromna intuicja i wyczucie, był bardzo dokładny, a prowadzony przez Niego eksperyment cechowała wysoka precyzja. Jako kierownik zespołu naukowego i przełożony charakteryzował się dużą skromnością. Umiał mobilizować innych do pracy naukowej i cieszył się sukcesami innych bardziej niż Swoimi własnymi.

Profesora Stanisława Glücksmana pamiętać jednak będziemy przede wszystkim jako wybitnego dydaktyka, nauczyciela, wychowawcę i popularyzatora wiedzy fizycznej. Praca z młodzieżą dawała Mu zawsze najwięcej satysfakcji i zadowolenia. Cieszył się więc wśród młodzieży ogromną sympatią i zaufaniem. W pełni zasłużył Sobie na najwyższe wyróżnienie jakie może spotkać wychowawcę, na tytuł: Zasłużony Nauczyciel Polski Ludowej.

Profesora Glücksmana zna większość nauczycieli fizyki województwa katowickiego. Służył im zawsze chętnie radą i pomocą. Był sam dumny z tego, że jest nauczycielem i wpajał tę dumę i umiłowanie zawodu Swoim studentom i współpracownikom.

W ramach TWP wygłosił szereg wykładów i odczytów z zakresu fizyki. O najtrudniejszych problemach umiał mówić prosto i jasno. Nazwisko Profesora jak magnes ściągało słuchaczy na odczyty do świetlic i zakładowych Domów Kultury. Serdeczny i życzliwy stosunek do ludzi otwierał Mu zawsze wszystkie drzwi i serca.

Jako wykładowca metodyki nauczania fizyki ogromny nacisk kładł zawsze na rolę eksperymentu w nauczaniu fizyki, na organizację pracowni fizycznych, na wykorzystanie środków audiowizualnych, na te wszystkie momenty, które rozbudzają zainteresowanie młodzieży fizyką. Problemom tym poświęcił 10 publikacji dydaktycznych oraz podręcznik „Technika demonstracji fizycznych”.

Napisane przez Niego podręczniki szkolne dla technikum spotkały się z bardzo życzliwym przyjęciem przez młodzież i nauczycieli

W uznaniu zasług za działalność naukową i dydaktyczną Rada Państwa nadała Prof. dr St. Glücksmanowi: Medal X-lecia PRL, Złoty Krzyż Zasługi, Krzyż Kawalerski Orderu Odrodzenia Polski oraz tytuł „Zasłużony Nauczyciel PRL”. Otrzymał również Złotą odznakę „Zasłużonemu w rozwoju województwa katowickiego”, Odznakę 1000-lecia Państwa Polskiego, Złotą Odznakę ZNP i wiele innych odznaczeń, dyplomów, nagród i wyróżnień.

W Zmarłym szkolnictwo polskie utraciło wybitnego nauczyciela i wychowawcę młodzieży, niestrudzonego organizatora oświaty, działacza partyjnego i społecznego.

Cześć Jego pamięci!

Z. Surowiak

Jerzy Kołodziejczak

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Wybrane zagadnienia fizyki półprzewodników z wąską przerwą energetyczną

Some Physical Aspects of the Small Gap Semiconductors

Abstract: Some fundamental problems associated with small gap semiconductors are discussed. Nonparabolicity of the energy bands as well as nonspherical shape of the energy surfaces are considered from the point of view of their influence on the electron dynamics in semiconductor crystals.

W dniach od 25 do 29 lipca 1972 r. odbyła się w Warszawie XI Międzynarodowa Konferencja Fizyki Półprzewodników. Stanowiła ona duże wydarzenie w życiu naukowym naszego kraju zarówno ze względu na ważność samej problematyki naukowej, jak i na udział w konferencji poważnej liczby fizyków zagranicznych, w tym wielu wybitnych uczonych o ustalonej sławie światowej. Konferencje tego typu, organizowane pod patronatem Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej, odbywają się co dwa lata, za każdym razem w innym kraju. I tak np. konferencja w 1970 r. odbywała się w Bostonie, w 1968 r. w Moskwie, natomiast następna konferencja w 1974 r. będzie organizowana przez NRF w Stuttgarcie. Wybór kraju, któremu powierza się zorganizowanie konferencji, nie jest sprawą przypadku. Decyduje o nim zawsze wysoki poziom fizyki półprzewodników przejawiający się w oryginalnym wkładzie naukowym, wniesionym do fizyki światowej przez naukowców kraju proponowanego na organizatora konferencji. Decyzja Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej o powierzeniu Polsce zorganizowania w 1972 r. XI Międzynarodowej Konferencji Fizyki Półprzewodników była zatem wyrazem uznania dla zasług naszych uczonych w rozwijaniu tej dyscypliny naukowej.

Polska fizyka półprzewodników, której rozwój datujący się od 1947 r. zapoczątkował prof. dr Leonard Sosnowski, osiągnęła w ostatnim dziesięcioleciu poziom stawiający nas w czołówce światowej. Wynika to zarówno z faktu, że wykształciliśmy w tym czasie wielu wybitnych naukowców, których prace

stanowią bardzo poważny wkład do nauki światowej, jak również z tego, że zdołaliśmy wytworzyć własną specjalizację w tej dziedzinie poprzez skoncentrowanie się na pewnych tylko ale za to fundamentalnych dla całej fizyki półprzewodników, zagadnieniach. Czymże zatem jest polska specjalność w fizyce półprzewodników i na czym ona polega? Odpowiadając bardzo ogólnie na to pytanie, stwierdzamy, że jest to problematyka dotycząca badania struktury pasm energetycznych głównie w półprzewodnikach z wąską przerwą energetyczną.

1. Dynamika elektronów w półprzewodnikach

Spośród wielu właściwości półprzewodników do najważniejszych należą te, które związane są z procesami elektronowymi. Wynika to z faktu, że te właśnie procesy decydują o specyficznych własnościach półprzewodników, wykorzystywanych do celów praktycznych w elektronice. Badanie zatem zjawisk związanych z różnymi procesami elektronowymi, poznawanie rządzących nimi praw fizycznych należy do fundamentalnych zagadnień w całokształcie badań półprzewodnikowych. Procesy elektronowe w półprzewodnikach związane są ze specyficznym „zachowaniem się” elektronów w kryształach półprzewodnikowych, z ich ruchem w ośrodku krystalicznym pod wpływem sił zewnętrznych, lub inaczej mówiąc, z ich dynamiką. Istnieją bowiem zupełnie zasadnicze różnice pomiędzy własnościami oraz dynamiką swobodnych elektronów w próżni a własnościami i dynamiką elektronów w kryształach półprzewodnikowych. Różnice te wynikają z całkowicie odmiennych właściwości fizycznych jakimi charakteryzuje się próżnia i wewnątrz kryształu półprzewodnikowego. Krystaliczna budowa półprzewodników oznacza, że atomy tworzące ich budulec rozmieszczone są w przestrzeni w pewien charakterystyczny sposób, którego głównymi cechami są periodyczność oraz określona symetria. Otrzymujemy w ten sposób model sieci krystalicznej, w której węzłach rozmieszczone są atomy składające się w obrazie makroskopowym na kryształ półprzewodnikowy. Mówiąc zatem o ruchu elektronów we wnętrzu kryształu półprzewodnikowego zdajemy sobie sprawę, że odbywa się on pomiędzy atomami tworzącymi sieć krystaliczną. Ruch ten nie jest więc zupełnie swobodny, ponieważ zachodzi tu oddziaływanie pomiędzy poruszającymi się elektronami a atomami sieci. Mówiąc innymi słowy, we wnętrzu kryształu istnieje potencjał elektrostatyczny pochodzący od poszczególnych atomów, który zakłóca swobodny ruch elektronów. Istnieje jednak pewna zasadnicza cecha potencjału, która pozwala na interpretację ruchu elektronu w kryształach jako ruchu elektronu swobodnego z pewnymi wszakże zmianami w jego właściwościach. Cechą tą jest periodyczność potencjału, wynikająca z periodycznego rozmieszczenia atomów w sieci krystalicznej. W sposób matematycznie ścisły można udowodnić, że prawa dynamiki elektronu poruszającego się w polu idealnie periodycznego potencjału pozostają niezmienione w stosunku do odpowiednich praw opisujących ruch elek-

tronu swobodnego w próżni, jeżeli tylko przypiszemy mu inną niż w przypadku swobodnym wartość masy. Ruch elektronu w kryształach półprzewodnikowych może być zatem rozpatrywany jako całkowicie swobodny ruch naładowanej elektrycznie cząstki materialnej o masie innej (z reguły mniejszej) niż masa cząstki zwanej elektronem. Stojąc na stanowisku formalnym należałoby więc stwierdzić, że elektron w kryształach nie jest elektronem, a po prostu inną cząstką o ściśle określonej masie i ładunku. Przyjęło się jednak, w fizyce półprzewodników, stosowanie do tej cząstki nazwy elektron tylko o zmienionej w stosunku do elektronu swobodnego wartości masy, którą w związku z tym nazwano masą efektywną. Mówimy więc np., że masa efektywna elektronów w germanie jest taka a taka. Wielkość masy efektywnej zależy od rodzaju półprzewodnika, tzn. od rodzaju atomów tworzących kryształ półprzewodnikowy. Półprzewodniki można podzielić na dwie główne klasy. Do pierwszej z nich należą tzw. półprzewodniki pierwiastkowe, jak np. german (Ge) czy krzem (Si), z których każdy zbudowany jest tylko z jednego rodzaju atomów, do drugiej zaś należą związki półprzewodnikowe, jak np. antymonek indu (InSb) czy tellurek rtęci (HgTe), z których każdy zbudowany jest z co najmniej dwóch rodzajów atomów. Wiadomo obecnie, że większość związków chemicznych pomiędzy pierwiastkami III i V grupy układu Mendelejewa, jak również związków pomiędzy pierwiastkami grupy II i VI, tworzy kryształy o własnościach półprzewodnikowych. Każdy z wymienionych wyżej półprzewodników pierwiastkowych czy związków półprzewodnikowych charakteryzuje się inną wartością masy efektywnej elektronów, ale podstawowe prawa dynamiki elektronów pozostają dla wszystkich półprzewodników wspólne. I tak, jeżeli chcemy opisać energię kinetyczną elektronu w kryształach półprzewodnikowych, posługujemy się w tym celu znanym wzorem:

$$\varepsilon = \frac{p^2}{2m^*} \quad (1)$$

w którym m^* oznacza masę efektywną elektronu. Powyższa formuła matematyczna opisuje ilościowy związek pomiędzy energią kinetyczną ε cząstki o masie m^* a jej pędem p . To, jakiej cząstki formuła ta dotyczy, zawarte jest w wielkości jej masy m^* . Również prawo fizyczne, znane jako druga zasada dynamiki Newtona, może być przeniesione na elektrony w kryształach półprzewodnikowych i być wyrażone przy pomocy formuły:

$$\vec{a} = \frac{1}{m^*} \vec{F}, \quad (2)$$

gdzie m^* jest masą cząstki, a dla przypadku elektronu w kryształach jego masą efektywną. Wzór (2) opisuje wielkość przyspieszenia, jakie nadawane jest cząstce o masie m^* na skutek działania na nią siły \vec{F} .

Reasumując powyższe stwierdzamy, że podstawowe prawa fizyki opisujące ruch elektronów w kryształach o idealnej periodyczności sieci są identyczne z prawami, które opisują ruch cząstek (elektronów) całkowicie swobodnych. Perio-

dyczność potencjału w kryształach przejawia się w zastąpieniu masy elektronu swobodnego poprzez masę efektywną m^* . Istnieć może wszakże jeszcze jedna cecha, która przestrzeń stanowiącą wewnątrz kryształu odróżnia od „przestrzeni swobodnej”. Cechą tą jest anizotropia. Podstawowe prawa sformułowane przy pomocy wzorów (1) i (2) są słuszne dla przestrzeni izotropowej, tj. takiej, w której przebieg zjawisk fizycznych nie zależy od kierunku w przestrzeni. Izotropowość przestrzeni sprawia, że i podstawowe prawa fizyki, a między innymi również wzory (1) i (2), są izotropowe. Oznacza to np., że przyspieszenie nadawane cząstce jest zawsze zgodne z kierunkiem działającej siły, a współczynnik oznaczony symbolem m^* jest jednakowy dla wszystkich możliwych kierunków, tzn. jest wielkością skalarną. Rozpatrując z tego punktu widzenia przestrzeń, jaką stanowi wewnątrz kryształu, okazuje się, że może ona być anizotropowa, a konsekwencją tego jest fakt, iż procesy fizyczne i podstawowe prawa fizyki wykazują tu wyraźne zależności kierunkowe. Oznacza to np., że aby nadać cząstce tę samą wartość przyspieszenia w różnych kierunkach przestrzeni, trzeba podzielać na nią za każdym razem z inną siłą. Druga zasada dynamiki nie może być zatem, tak jak poprzednio, wyrażona przy pomocy jednego równania (2) ze skalarnym współczynnikiem m^* . Musi być ona przeformułowana w ten sposób, aby zawierała w sobie właściwości kierunkowe. Możemy tego dokonać, jeżeli w miejsce jednej wielkości skalarnej m wprowadzimy większą liczbę odpowiednich wielkości skalarnych. Formalny opis matematyczny drugiej zasady dynamiki jest możliwy dzięki wykorzystaniu tzw. rachunku tensorowego. Jeżeli w miejsce skalarnego współczynnika $1/m^*$ w równaniu (2) wprowadzić tensor M^{-1} zwany odwrotnym tensorem masy efektywnej, to wówczas druga zasada dynamiki dla przestrzeni anizotropowej, a tym samym dla elektronów w kryształach, daje się sformułować przy pomocy następującego równania tensorowego:

$$\vec{a} = M^{-1} \cdot \vec{F}. \quad (3)$$

Otrzymujemy w ten sposób formalną analogię pomiędzy postacią równania (3) dla przestrzeni anizotropowej a postacią równania (2) dla przestrzeni izotropowej. Różnica polega tylko na tym, że wielkość M^{-1} nie jest pojedynczą liczbą, a stanowi specyficzny układ wielu różnych liczb, zwany tensorem. Z powyższego wynika bardzo istotny wniosek dotyczący ważności badań półprzewodnikowych nie tylko z punktu widzenia ich praktycznego wykorzystania, ale również ze względu na możliwość głębszego poznania praw fizyki. Cała klasyczna mechanika, której podstawy sformułowane zostały przez Newtona, a dotycząca zachowania się ciał i ich układów pod wpływem działania sił, sformułowana została dla przestrzeni izotropowej. Założenie izotropowości przestrzeni w mechanice klasycznej miało podbudowę empiryczną i wynikało z faktu, że otaczająca nas i zbadana do chwili obecnej przestrzeń makroświata nie wykazuje żadnych cech anizotropowych. Takie cechy posiada natomiast przestrzeń stanowiąca wewnątrz kryształu półprzewodnikowego. Anizotropia tej przestrzeni zwiększa ogromnie bogactwo występowania różnorodnych zjawisk fizycznych,

których eksperymentalne badanie stało się w pełni możliwe i stanowi ważną dziedzinę w fizyce półprzewodników. Uzyskiwane wyniki eksperymentalne stanowią podstawę weryfikacji i uogólnienia dotychczasowej teorii, która obecnie z natury rzeczy musi być sformułowana przy założeniu przestrzeni anizotropowej. Wiele zjawisk fizycznych obserwowanych w kryształach, w tym również w kryształach półprzewodnikowych, występuje wyłącznie na skutek istnienia anizotropii. Nie mogłyby one być w ogóle wykryte i przebadane, gdybyśmy nie dysponowali przestrzeniami anizotropowymi, których jedyną stwierdzoną dotychczas w przyrodzie formę stanowi wnętrze kryształów.

2. Elektrony i dziury w półprzewodnikach oraz struktura pasm energetycznych

Dotychczasowe rozważania dotyczące niektórych aspektów dynamiki elektronów w kryształach są słuszne nie tylko dla materiałów o własnościach półprzewodnikowych. Mogą one z równym powodzeniem stosować się do dowolnego materiału charakteryzującego się strukturą krystaliczną, jak np. do kryształów metali. Powstaje zatem pytanie co stanowi cechę wyróżniającą właśnie kryształy półprzewodnikowe. Mówiąc ogólnie, cechą tą są specyficzne własności elektryczne wynikające z faktu, że w półprzewodnikach mogą istnieć jednocześnie różne rodzaje cząstek obdarzonych ładunkiem elektrycznym oraz określoną masą efektywną, których ruch składa się na przepływ prądu elektrycznego. Oprócz omówionych poprzednio elektronów scharakteryzowanych masą efektywną oraz ujemnym ładunkiem elektrycznym istnieją jeszcze cząstki zwane „dziurami”. Różnią się one od elektronów nie tylko wartością masy efektywnej, ale również (a może i przede wszystkim) znakiem ładunku elektrycznego, który jest w tym wypadku dodatni. Stosując analogię z cząstkami elementarnymi można dziury w półprzewodnikach traktować jako pozytony ze zmienioną w stosunku do pozytonów swobodnych wartością masy (masa efektywna dziur). Omówione w poprzedniej części niniejszego artykułu zagadnienia dotyczące dynamiki elektronów w półprzewodnikach stosują się w pełni również i do dziur. Analogie związane z cząstkami elementarnymi są tutaj dalej idące niż wynikałoby to z formalnego wprowadzenia pojęcia „dziury”. Pozytony swobodne mogą być, jak wiadomo, interpretowane jako dziury w „morzu” elektronów znajdujących się w stanach energii ujemnej. Jeżeli w takim morzu elektronowym wszystkie stany energetyczne są obsadzone, wówczas nie istnieje możliwość eksperymentalnego wykrycia istnienia tego morza, a co za tym idzie, wykrycia elektronów o ujemnych stanach energetycznych. Eksperymentalna obserwacja polega bowiem zawsze na oddziaływaniach wzajemnych, w wyniku których zachodzi wymiana energii względnie pędu pomiędzy oddziałującymi obiektami. Jeżeli we wspomnianym morzu elektronowym nie ma pustych miejsc w dozwolonych stanach energii i pędu, wówczas wielkości te nie mogą ulec żadnej zmianie. Innymi słowy mówiąc,

energia oraz pęd każdego elektronu znajdującego się w morzu energii ujemnych musi pozostać niezmienny, a co za tym idzie elektron taki nie może być zaobserwowany. Sytuacja ulegnie zmianie, jeżeli przynajmniej jeden elektron zostanie wyrwany z morza energii ujemnych i przeniesiony do któregośkolwiek ze stanów o energii dodatniej. Po takim wyrwanym elektronie pozostaje puste miejsce (dziura), któremu przyporządkowana jest określona wartość energii i pędu. Jest to pusty stan, który może być zajęty przez jakikolwiek z elektronów znajdujących się w morzu energii ujemnych. Oznacza to, że możliwa jest teraz zmiana energii oraz pędu i w związku z tym ujemne stany energii elektronów stają się dostępne obserwacjom. Przejście elektronu z jakiegokolwiek ze stanów w morzu energii ujemnych do istniejącej w tym morzu dziury powoduje, że identyczna dziura pozostaje w stanie, który przez ten elektron został opuszczony. Ruch elektronu w określonym kierunku przestrzeni ujawnia się nam zatem jako ruch dziury w kierunku przeciwnym. Jeżeli ruch taki odbywa się na skutek działania pola elektrycznego, wówczas dziura przemieszcza się tak, jakby to czyniła cząstka o określonej masie oraz dodatnim ładunku elektrycznym.

W powyższych rozważaniach używaliśmy pojęcia „morze elektronowe”, względnie „morze energii ujemnych”. To obrazowe pojęcie zostało wprowadzone jeszcze przez Diraca w odniesieniu do elektronów całkowicie swobodnych. Można wprowadzić inne pojęcia, które stosowane są w odniesieniu do elektronów i dziur w półprzewodnikach. Są to tzw. pasma energetyczne. Zbiór dozwolonych stanów elektronowych w półprzewodniku, którym odpowiadają dodatnie wartości energii, nazywamy pasmem przewodnictwa, natomiast zbiór dozwolonych stanów o energiach ujemnych nazywa się pasmem walencyjnym.

Jaka jest natura tych stanów oraz jakie jest pochodzenie elektronów i dziur w półprzewodnikach?

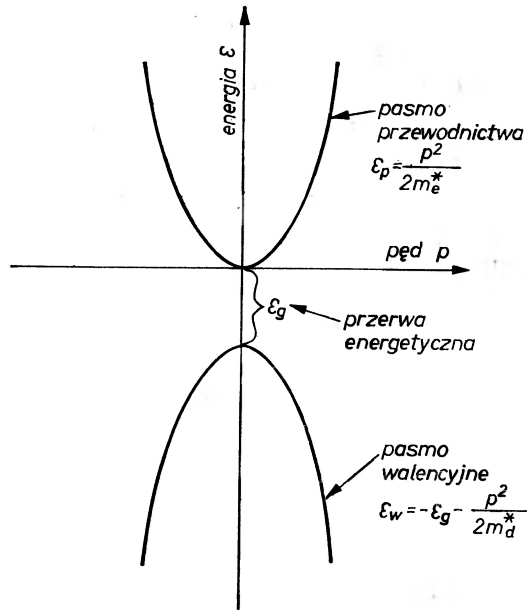
Jak już sobie wyjaśniliśmy poprzednio, półprzewodnik ma budowę krystaliczną. Atomy stanowiące budulec takiego kryształu rozmieszczone są w pewnych ściśle określonych miejscach przestrzeni, nazywanych węzłami sieci krystalicznej. Fakt, że atomy wbudowują się w te właśnie miejsca i w nich pozostają, wynika z oddziaływania między nimi. Siły tego oddziaływania odpowiedzialne są za trwałość całego układu jakim jest kryształ. Innymi słowy mówiąc, atomy w sieci krystalicznej są ze sobą wzajemnie powiązane, przy czym elementem wiążącym je są elektrony z ostatnich orbit atomowych (elektrony walencyjne). W kryształach idealnych, to jest takim, który charakteryzuje się nieskończonymi rozmiarami oraz brakiem jakichkolwiek defektów sieci krystalicznej, jak również nie jest poddany działaniu jakichkolwiek sił zewnętrznych, wszystkie elektrony walencyjne atomów są zlokalizowane przestrzennie w „wiązaniach” i nie mogą się swobodnie poruszać. Zbiór stanów energetycznych tych elektronów tworzy owe morze elektronowe lub używając nomenklatury półprzewodnikowej, pasmo walencyjne. Wszystkie dozwolone stany energetyczne tego pasma są zajęte przez elektrony i z wyłuszczonej wyżej powodów nie są obserwowalne. Ujawnienie się ich jest możliwe w przypadku powstania w pasmie walencyjnym dziury. Nastąpić to może, jeżeli zlokalizowanemu w wią-

zaniach międzyatomowych elektronowi walencyjnemu dostarczyć energii wystarczającej na to, aby elektron ten z wiązania wyrwać. Staje się on wówczas elektronem swobodnym, poruszającym się między atomami sieci krystalicznej, zgodnie z zasadami omówionymi w pierwszej części niniejszego artykułu. W modelu pasm energetycznych oznacza to, że elektron przeszedł z pasma energii ujemnych (pasmo walencyjne) do pasma energii dodatnich (pasmo przewodnictwa). W wyniku takiego przejścia powstają dwie niezależne cząstki, z których jedną jest ujemny elektron w pasmie przewodnictwa, drugą zaś dodatnia dziura w pasmie walencyjnym. Obie cząstki mogą różnić się wartością masy efektywnej i pod wpływem działania pola elektrycznego mogą poruszać się przez kryształ tworząc prąd elektryczny. Z powyższego wynika, że źródłem nośników prądu (elektronów i dziur) w idealnych kryształach półprzewodnikowych są elektrony pochodzące z wiązań międzyatomowych. Jak już było powiedziane, wyrwanie elektronu z takiego wiązania wymaga pokonania pewnej bariery energetycznej, dla której w fizyce półprzewodników przyjęto nazwę „pasmo energii wzbronionych” lub „przerwa energetyczna”. Dostarczanie elektronom związanym energii niezbędnej na pokonanie tej przerwy może się odbywać na różnych drogach i będzie nieco bliżej omówione w dalszej części artykułu.

Półprzewodniki, w których elektrony i dziury powstają wyłącznie na omówionej wyżej drodze, nazywane są samoistnymi w odróżnieniu od półprzewodników domieszkowanych, w których podstawowym źródłem dostarczającym swobodnych elektronów i dziur są domieszki obcych atomów wbudowane do podstawowej sieci krystalicznej półprzewodnika. I tak np. do kryształu germanu zbudowanego z atomów germanu mogą być wprowadzone atomy innych pierwiastków takich jak złoto (Au), miedź (Cu) itp., które są dodatkowym źródłem nośników prądu. W zależności od rodzaju wprowadzonej domieszki, możemy na tej drodze „tworzyć” w półprzewodniku elektrony lub dziury. Płóć wprowadzonych atomów domieszkowych decyduje o ilości powstałych w ten sposób elektronów i dziur. Jest kwestią opanowania odpowiednich procesów technologicznych możliwość wytwarzania kryształów półprzewodnikowych domieszkowanych w taki sposób, aby uzyskać w efekcie pożądane własności elektryczne. Możliwość jednoczesnego występowania w półprzewodniku elektronów i dziur o dowolnie regulowanej ilości jest cechą, która odróżnia półprzewodniki od innych materiałów i która zdecydowała o ogromnych możliwościach ich praktycznego wykorzystania.

Omówiony wyżej model pasmowy półprzewodników jest w znacznym stopniu uproszczony, ale zawiera wszystkie podstawowe cechy niezbędne dla wyjaśnienia obserwowanych w półprzewodnikach zasadniczych zjawisk fizycznych. Model ten wraz z objaśnieniami przedstawiony jest na rysunku.

Różne rodzaje półprzewodników opisywane na gruncie modelu pasmowego scharakteryzowane być mogą przez trzy podstawowe parametry, a mianowicie: masę efektywną elektronów w pasmie przewodnictwa, masę efektywną dziur w pasmie walencyjnym oraz wielkość przerwy energetycznej.



Pasma energetyczne w półprzewodnikach. ε_p — energia w pasmie przewodnictwa, ε_w — energia w pasmie walencyjnym, m_e^* — masa efektywna elektronów, m_d^* — masa efektywna dziur

Dokładniejsze badania półprzewodników wykazują, że przedstawiony tu uproszczony model pasmowy, pozostając wprawdzie generalnie słusznym, musi jednak ulec znacznym modyfikacjom. Okazuje się np., że może istnieć więcej niż jedno pasmo walencyjne, że pasma te, tak jak i zresztą pasmo przewodnictwa, mogą posiadać dość złożoną strukturę, że w przerwie energetycznej mogą istnieć dozwolone stany związane np. z wprowadzanymi domieszkami itd. itd.

Badanie realnej struktury pasm energetycznych należy do fundamentalnych zadań w całej fizyce półprzewodników. Ta właśnie problematyka naukowa stanowi specjalność polskiej fizyki i w tej dziedzinie nasi naukowcy wnieśli bardzo istotny wkład do całokształtu badań półprzewodnikowych na świecie.

3. Realna struktura pasm energetycznych w półprzewodnikach oraz metody jej badania

Dotychczasowe rozważania dotyczyły kryształów półprzewodnikowych o idealnej strukturze sieci krystalicznej, tj. takiej, która charakteryzuje się nieskończonymi rozmiarami, brakiem jakichkolwiek defektów oraz domieszek, jak również nieruchomością atomów zlokalizowanych w jej węzłach. Nawet w przypadku takiej idealnej sieci, omówiony powyżej i przedstawiony na rys. model struktury pasmowej zawiera cały szereg uproszczeń. Zakłada on bowiem, że istnieje tylko jedno pasmo przewodnictwa oraz jedno pasmo walen-

cyjne, w których energie opisane są przy pomocy formuły typu (1). Przeanalizujemy bliżej stosowalność tej formuły w przypadku półprzewodników. Jest ona przede wszystkim izotropowa lub innymi słowy mówiąc, nie wyróżnia żadnego kierunku w przestrzeni. Jeżeli czytelnik wyobrazi sobie prostokątny układ współrzędnych, którego osiami będą składowe wektora pędu p_x , p_y i p_z , to powierzchnie izoenergetyczne opisane formułą (1) przedstawione będą w tym układzie w postaci sfer. Mówimy, że mamy do czynienia z pasmami o symetrii sferycznej, dla której wszystkie kierunki przestrzeni są jednakowo uprawnione. Na gruncie takiego modelu wszystkie własności półprzewodnika związane z dynamiką elektronów muszą być z natury rzeczy izotropowe. Jak wykazują badania półprzewodników, w wielu przypadkach powierzchnie izoenergetyczne odbiegają znacznie od przypadku sferycznego. Mogą one być np. elipsoidami obrotowymi o różnym stosunku ich osi głównych, względnie też mogą być przedstawione przy pomocy sfer o tak znacznym zniekształceniu, że przypominają raczej sześcian z zaokrąglonymi brzegami. Niesferyczność pasm energetycznych decyduje o obserwowanej w półprzewodnikach anizotropii zjawisk elektronowych.

Innym wnioskiem wynikającym z eksperymentu jest stwierdzenie, że opisana przy pomocy formuły (1) kwadratowa zależność pomiędzy energią a pędem jest również tylko przybliżeniem. W rzeczywistości zależność ta ma inny charakter i w związku z tym mówimy często, że pasma energetyczne w półprzewodnikach są nieparaboliczne. Określenie to bierze się stąd, że kwadratowa zależność energii od pędu określona formułą (1) w swoim graficznym przedstawieniu jest parabolą. Bardzo często również mamy do czynienia z pasmami energetycznymi, w których nieparaboliczność i niesferyczność występują jednocześnie. Odstępstwo od kwadratowej zależności pomiędzy energią a pędem elektronów względnie dziur potwierdza omówione wcześniej analogie z cząstkami elementarnymi. Odpowiednia, ściślejsza formuła na energię ma bowiem w tym przypadku postać:

$$\varepsilon = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\varepsilon_g^2 + 4\varepsilon_g \frac{p^2}{2m}},$$

gdzie znak plus odpowiada energiom elektronów w pasmie przewodnictwa, natomiast znak minus energiom dziur w pasmie walencyjnym. Jeżeli dokonamy teraz w formule (3) następujących prostych podstawień:

$$\varepsilon_g = 2mc^2 \quad \text{oraz} \quad m^* = m$$

gdzie c jest prędkością światła w próżni, m — masą spoczynkową elektronu swobodnego w próżni oraz $2mc^2$ przerwą energetyczną pomiędzy pasmem energii elektronów oraz pozytonów całkowicie swobodnych, to otrzymamy znany wzór na energię elektronów i pozytonów:

$$\varepsilon = \pm c\sqrt{p^2 + m^2c^2}$$

wyprowadzony przez Diraca na gruncie teorii relatywistycznej. Analogia ta nie ogranicza się prawdopodobnie tylko do formalnego podobieństwa wzorów matematycznych, a ma swoje głębsze przyczyny tkwiące w podobieństwie modeli fizycznych (pasma energetyczne) dla przypadku elektronów i dziur w półprzewodniku oraz elektronów i pozytonów w próżni. Różnica pomiędzy próżnią, a półprzewodnikiem ujawnia się tu tylko w wielkości przerwy energetycznej między obu pasmami. O ile w przypadku próżni przerwa ta równa $2mc^2$ jest rzędu 10^6 eV, to w typowych półprzewodnikach ϵ_g jest rzędu 10^{-1} eV, a zatem o 7 rzędów wielkości mniejsza. Wynika stąd bardzo ważny wniosek, a mianowicie, że w półprzewodnikach istnieją niezwykle korzystne stosunki energetyczne, pozwalające na obserwowanie zjawisk relatywistycznych. Dodatkowym również czynnikiem jest fakt, że masy efektywne elektronów w półprzewodnikach są od 10 do 100 razy mniejsze od masy elektronu swobodnego. Do podstawowych efektów relatywistycznych wynikających ze szczególnej teorii względności Einsteina należy wzrost masy elektronu wraz ze wzrostem jego prędkości. Efekt ten dla przypadku elektronów swobodnych w próżni może być wyraźnie obserwowany dla prędkości elektronów bliskich prędkości światła, tj. $3 \cdot 10^{10}$ cm/sec. Odpowiednią graniczną prędkością elektronów w półprzewodnikach jest wartość rzędu 10^8 cm/sec. Jak wynika z obliczeń oraz weryfikacji eksperymentalnej, ta wartość maksymalnej prędkości elektronów w półprzewodnikach ma w pewnym sensie charakter uniwersalny, gdyż jest prawie dokładnie jednakowa dla wszystkich znanych półprzewodników. Z powyższego wynika, że w półprzewodnikach wzrost masy efektywnej elektronów wraz z ich prędkością powinien być obserwowany znacznie łatwiej niż odpowiedni efekt dla elektronów swobodnych w próżni. Wniosek ten znalazł pełne potwierdzenie eksperymentalne na początku lat sześćdziesiątych. Wraz z tym zaistniała konieczność weryfikacji oraz przebudowy teorii zjawisk elektronowych w półprzewodnikach. Istniejąca dotychczas teoria oparta była na przybliżeniu pasma parabolicznego opisanego formułą (2) i nie mogła wyjaśnić wielu obserwowanych w półprzewodnikach zjawisk. Porównywanie wyników eksperymentalnych z obliczeniami opartymi na starej teorii, prowadziło w wielu przypadkach do rażącej sprzeczności. Nowa teoria półprzewodników, uwzględniająca omówioną wyżej nieparaboliczność pasm energetycznych, powstała w Warszawie w Instytucie Fizyki PAN. Jej rozwój, obliczanie na jej gruncie konkretnych zjawisk fizycznych, porównywanie z wynikami eksperymentalnymi trwało przez blisko 10 lat. W chwili obecnej, jako potwierdzona i sprawdzona, teoria ta przyjęta jest przez cały świat naukowy zajmujący się fizyką półprzewodników. Cytowana jest ona w encyklopediach, monografiach i podręcznikach fizycznych, a poszczególne jej elementy i formuły matematyczne dotyczące konkretnych zjawisk wykorzystywane są powszechnie na całym świecie przez fizyków zajmujących się badaniem procesów elektronowych w półprzewodnikach. Nowa, uogólniona teoria półprzewodników, o której tu mowa, osiągnęła w swoim rozwoju wysoki stopień ogólności oraz sformalizowania matematycznego i dlatego omawianie jej szczegółów wykraczałoby

poza ramy niniejszego artykułu. Wspomnieć tylko jeszcze należy, że obejmuje ona w sobie zarówno efekt nieparaboliczności, jak i niesferyczności pasm energetycznych.

Przedstawiony powyżej bardziej złożony model pasmowy półprzewodników opisuje wprawdzie bardzo dobrze wiele zjawisk, ale jest mimo to modelem w dalszym ciągu niepełnym. Jest on wystarczający tylko dla opisu i zrozumienia zjawisk związanych z dynamiką elektronów i dziur lub innymi słowy mówiąc tzw. zjawisk transportu. Przez zjawiska te rozumie się w fizyce półprzewodników całą klasę zjawisk związanych z przenoszeniem (transportem) elektronów i dziur w półprzewodnikach pod wpływem działania sił zewnętrznych. Transport elektronów i dziur związany jest nierozdzielnie z przenoszeniem ładunku z jednej strony oraz energii z drugiej. Ujawnia się to w obserwacjach eksperymentalnych, jako przepływ przez półprzewodnik prądu elektrycznego oraz strumienia ciepła, co prowadzi do podziału zjawisk transportu na dwie grupy, a mianowicie na zjawiska galwanomagnetyczne oraz termomagnetyczne. Badanie tych zjawisk, występujących w różnorodnych warunkach (np. pola magnetyczne, niskie temperatury, wysokie ciśnienia itp.) oraz w różnych materiałach półprzewodnikowych, stanowi jedną z głównych metod analizy struktury pasma przewodnictwa oraz walencyjnego. Sprawa ta wymaga jednak bliższego omówienia, ponieważ zjawiska transportu zależą nie tylko od struktury pasm energetycznych, ale od jednego jeszcze bardzo istotnego czynnika, który we wszystkich dotychczasowych rozważaniach był pomijany. Czynnikiem tym jest zespół zagadnień związanych z tzw. rozpraszaniem elektronów lub dziur w półprzewodnikach. Stwierdziliśmy już wcześniej, że ruch elektronów lub dziur w tzw. idealnej sieci krystalicznej jest ruchem swobodnym i całkowicie niezakłóconym przez sieć. W rzeczywistości jednak kryształy półprzewodnikowe charakteryzują się znacznymi zakłóceniami sieci, które mają decydujący wpływ na ruch elektronów. Do podstawowych zakłóceń tego typu należą drgania termiczne atomów tkwiących w węzłach sieci krystalicznej. W temperaturach wyższych od zera absolutnego sieć przestaje być idealnie sztywne, atomy w jej węzłach zaczynają drgać wokół położenia równowagi, co powoduje powstanie poważnych zakłóceń w idealnej dotychczasowy periodyczności potencjału sieci. Jeżeli potencjał ten przestaje być idealnie periodyczny, to ruch elektronów oraz dziur nie może być już interpretowany jako ruch idealnie swobodny. Mówiąc obrazowo, elektron i dziura poruszają się przez kryształ z pewnymi oporami. Jest to odpowiedzialne m. in. za występowanie znanego zjawiska oporu elektrycznego. Innymi słowy mówiąc, elektrony i dziury ulegają rozproszeniu na drgających atomach sieci krystalicznej. Podobny efekt zakłócenia swobodnego ruchu elektronów względnie dziur może być spowodowany wieloma innymi czynnikami, które powodują, iż sieć krystaliczna przestaje być idealna. Należą do nich atomy domieszkowe i różnego rodzaju defekty sieci krystalicznej. Powodują one dodatkowe zakłócenia ruchu elektronów i zwiększają opór elektryczny.

Z powyższego wynika, że aby z pomiarów zjawisk transportu móc wyciągnąć

jakiegokolwiek wnioski dotyczące struktury pasmowej, należy przedtem dokładnie rozpoznać występujące w półprzewodniku procesy rozproszeniowe. Badanie tych procesów stanowi zatem nieodłączny element badania struktury pasmowej. Stosowana do interpretacji wyników doświadczalnych teoria musi uwzględniać nie tylko nieparaboliczną oraz niesferyczną strukturę pasm, ale również całą różnorodność mechanizmów rozproszeniowych, które jak wykazały badania, mogą być przez tę strukturę modyfikowane. Ten właśnie kompleks zagadnień naukowych związany z badaniem wpływu struktury pasmowej oraz procesów rozproszeniowych na zjawiska transportu w półprzewodnikach stanowił przez wiele lat i jeszcze stanowi przedmiot specjalizacji polskich badań półprzewodnikowych i na tym właśnie polu nasi naukowcy wnieśli najistotniejszy wkład do fizyki półprzewodników zarówno w dziedzinie teorii, jak i prac eksperymentalnych. Od kilku już lat jednakże zarysowuje się wyraźna zmiana w badaniach, polegająca na stopniowym odchodzeniu od pomiarów zjawisk transportu i przesuwaniu się zainteresowań na badanie własności optycznych półprzewodników. Wynika to częściowo z dość znacznego wyeksploatowania dotychczasowego terenu badań, ale przede wszystkim spowodowane jest tym, że stosowane w badaniach zjawisk optycznych metody spektroskopowe odznaczają się znacznie większą precyzją pomiarów, możliwością uzyskiwania znacznie bardziej bezpośrednich informacji o strukturze pasmowej, jak również ogromnie poszerzają i wzbogacają zakres obserwowanych zjawisk.

Omówione wyżej pasma energetyczne przewodnictwa oraz walencyjne należą do najważniejszych, gdyż one właśnie decydują o wszystkich podstawowych własnościach elektrycznych półprzewodników. Pełne widmo energetyczne półprzewodnika jest jednak znacznie bogatsze i nie ogranicza się jedynie do tych dwu pasm. Istnieją bowiem pasma energetyczne, które położone są zarówno poniżej pasma walencyjnego, jak również powyżej pasma przewodnictwa. Istnieją również w widmie energetycznym realnego półprzewodnika różnego typu dyskretne poziomy związane z domieszkami oraz defektami sieci krystalicznej. Pasma te oraz poziomy mogą ponadto być zlokalizowane w różnych punktach przestrzeni pędów, w przeciwieństwie do omówionego wyżej pasma przewodnictwa oraz pasma walencyjnego, które swoje minimum oraz maksimum posiadają w punkcie zerowym przestrzeni pędów, tj. dla wartości $p = 0$. Ta cała złożoność i bogactwo struktury widma energetycznego półprzewodników może być dostępna badaniom tylko przy zastosowaniu metod spektroskopowych, pokrywających obszar widmowy od dalekiej podczerwieni do ultrafioletu. Wszystkie zjawiska obserwowane przy pomocy tych metod polegają na oddziaływaniu fotonów z elektronami. Jeżeli np. półprzewodnik oświetlony zostanie promieniowaniem monochromatycznym, którego fotony posiadają energię równą albo większą od szerokości przerwy energetycznej, wówczas energia fotonu przekazywana jest elektronowi, który przeniesiony zostaje w ten sposób z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W wyniku takiego procesu znika foton, a pojawia się w półprzewodniku elektron i dziura. W badaniach eksperymentalnych zjawisko to przejawia się z jednej

strony poprzez silne pochłanianie padającego na półprzewodnik promieniowania, z drugiej zaś poprzez znaczny wzrost przewodnictwa elektrycznego półprzewodnika na skutek pojawienia się w nim dodatkowych elektronów i dziur będących nośnikami prądu elektrycznego. Istnieje możliwość przerzucania na tej drodze elektronów pomiędzy dowolnymi pasmami energetycznymi, położonymi w różnych punktach przestrzeni pędów. Należy tylko dobrać w tym celu promieniowanie, którego fotony posiadają energie wystarczające do pokonania odpowiedniej przerwy energetycznej. Oddziaływanie fotonów z elektronami określa ogólny mechanizm wszystkich zjawisk optycznych obserwowanych w półprzewodnikach. Nie jest intencją niniejszego artykułu omawianie i analiza poszczególnych zjawisk optycznych, które do tej pory zostały wykryte i przebadane. Zjawisk tych jest bardzo wiele i zależą one nie tylko od tzw. samoistnej struktury energetycznej półprzewodników, ale również od wielu czynników zewnętrznych, które strukturę tę mogą modyfikować. Do czynników tych należy np. temperatura, pola magnetyczne i elektryczne, wysokie ciśnienia i inne. Powiązanie zatem metod spektroskopowych z technikami wytwarzania niskich temperatur, silnych pól magnetycznych i wysokich ciśnień pozwala na stworzenie nowych metod eksperymentalnych o ogromnej wszechstronności i zasięgu badawczym. W tym miejscu należy podkreślić, że same metody spektroskopowe znajdują się obecnie na etapie intensywnego rozwoju w związku z zastosowaniem do nich techniki laserowej, która otworzyła nowe możliwości badawcze i znacznie poszerzyła zakres zjawisk, które dotychczas obserwowane być nie mogły. Rozwinęła się dzięki temu całkowicie nowa dziedzina zwana optyką nieliniową, której podstawy teoretyczne w odniesieniu do półprzewodników opracowane zostały w latach 1967—69 właśnie w Polsce. Spektroskopia półprzewodników uwzględniająca stosowanie omówionych powyżej technik, włącznie z techniką laserową, stanowi obecnie główny nurt badań półprzewodnikowych zarówno na świecie, jak i w Polsce. Nasi pracownicy naukowi wnieśli do tej dziedziny bardzo poważny wkład, a w przypadku prac teoretycznych w wielu przypadkach uzyskali wyniki priorytetowe. W dziedzinie eksperymentu nie nadążamy niestety za światem ze względu na ciągle niedostateczne jeszcze wyposażenie aparaturowe. Rodzące się idee naukowe pozostają w formie opracowań teoretycznych, a jeżeli są realizowane eksperymentalnie, to z dużym opóźnieniem w stosunku do świata.

Historia nauki polskiej zna wiele przypadków, często nawet genialnych koncepcji naukowych, które pozostając w formie opracowań teoretycznych ulegały często zapomnieniu, a właściwy priorytet i rozgłos zdobywali ci, którzy dysponowali niezbędnymi technikami eksperymentalnymi i mogli koncepcje te natychmiast zrealizować w praktyce. Nie od rzeczy będzie w tym miejscu przytoczyć przykład wybitnego polskiego fizyka prof. Wolfke, który stworzył podstawy teoretyczne holografii. Realizacja praktyczna jego odkrycia nie mogła wprawdzie nastąpić za życia prof. Wolfkego, ponieważ technika ówczesna nie dysponowała jeszcze laserowymi źródłami światła. Niemniej jednak, po odkryciu laserów, można było nasycić nimi laboratoria badawcze, co spowodowało

wałoby, że nasi uczeni byłiby technicznie przygotowani do podjęcia natychmiastowych prac z chwilą pojawienia się tej nowej i perspektywicznej dziedziny jaką jest holografia. Idee i koncepcje naukowe naszych fizyków, ich oryginalne odkrycia i opracowania w dziedzinie teorii, stawiają nas niewątpliwie w czołówce światowej, ale droga do praktycznej realizacji tego wszystkiego pozostaje jeszcze ciągle niezmiernie długa. Spowodowane jest to przede wszystkim faktem, że dopiero w momencie pojawienia się pomysłu zaczyna się proces „zdobywania” aparatury i urządzeń, trwający niekiedy wiele lat prowadząc tym samym do dezaktualizacji problematyki. O tym, że nasi naukowcy potrafią tworzyć nie tylko nowe koncepcje naukowe i opracowywać teorie, ale są również utalentowanymi eksperymentatorami, świadczą ich wyniki uzyskiwane w zetknięciu się z najnowocześniejszymi technikami badawczymi podczas odbywania staży naukowych w najbardziej znanych laboratoriach świata. Ten właśnie talent polskich fizyków decyduje, że są oni tak bardzo zagranicą cenieni i chętnie tam zapraszani. Nie umniejszając roli i znaczenia wyjazdów zagranicznych i międzynarodowej współpracy naukowej, chciałoby się jednak dysponować w kraju takimi warunkami, w których oryginalne odkrycia teoretyczne naszych naukowców mogłoby być realizowane „natychmiast” w laboratoriach polskich, a nie zagranicznych, co wysoką dotychczas rangę naszej fizyki podniosłoby na najwyższy światowy poziom.

Przemysław Byszewski,

Krzysztof Szymborski

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Wytwarzanie i zastosowanie w fizyce półprzewodników silnych impulsowych pól magnetycznych

Pulsed Magnetic Field Generation and Its Application in Semiconductor Physics

Abstract: The method of producing pulsed magnetic fields of high intensity is described. Basic technical problems involved in the construction of a pulsed field generator are discussed together with some selected methods of measurements of electric properties of semiconducting samples. The authors concentrate their attention on systems using capacitor bank discharge and their application in studies of galvanomagnetic phenomena. In such a system working in the Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences in Warsaw a capacitor bank of 2500 μF (about 13 kJ of energy) is used and pulsed fields of 350 kGs and 5 msec duration are obtained.

1. Wstęp

W fizyce półprzewodników badania wpływu pola magnetycznego na własności materiału dostarczają szeregu podstawowych informacji o strukturze pasmowej, mechanizmach przewodzenia prądu elektrycznego i ciepła, własnościach magnetycznych i innych. Zastosowanie do tych badań pól magnetycznych o bardzo dużych natężeniach pozwala zaobserwować zjawiska nie występujące w ogóle w słabych polach. Pojawienie się tych nowych jakościowo zjawisk, takich jak oscylacje Schubnikowa-de Haasa [1], oscylacje magnетоfononowe [2] lub oscylacyjna magnетоabsorpcja, związane jest z ujawnieniem się kwantyzacji dozwolonych stanów energetycznych nośników. Nie można stwierdzić w sposób ogólny, jakie musi być natężenie pola magnetycznego, aby można było uznać je za „silne”; granica ta zależna jest od własności konkretnego materiału i w zależności od wartości masy efektywnej nośników może zmieniać się

w bardzo szerokich granicach. W wielu przypadkach celowe i korzystne jest rozszerzenie zakresu pomiarów na pola o natężeniu sięgającym setek kilogaussów.

Klasyczne metody wytwarzania pola magnetycznego przy użyciu magnesu rdzeniowego pozwalają na otrzymywanie pól o natężeniu do 4,0 T (4 Tesle; 10 KGs = 1 Tesla). Granica ta wyznaczona jest przenikalnością magnetyczną materiału rdzenia. Wyższe stacjonarne pola magnetyczne otrzymuje się w cewkach bezrdzeniowych. Najpotężniejszy z dotychczas skonstruowanych, unikalny elektromagnes o mocy 10 MW w Laboratorium im. Francisa Bittera w MIT, w USA, pozwala na wytwarzanie pól o natężeniu do 22,5 T [8].

Zwiększenie natężenia pola magnetycznego wytwarzanego przez stałe elektromagnesy powyżej wartości 25,0 T wydaje się praktycznie niewykonalne ze względów technicznych. Oprócz problemów związanych z chłodzeniem i konieczności stosowania źródeł prądu o ogromnych mocach, trzecim czynnikiem ograniczającym możliwość zwiększenia pola staje się mechaniczna wytrzymałość materiału, z którego wykonane są uzwojenia cewki.

Obok elektromagnesów bezrdzeniowych o uzwojeniach wykonanych ze zwykłego przewodnika do wytwarzania stałych pól magnetycznych używać można także cewek nadprzewodzących [4]. Niestety, własności materiałów nadprzewodzących nie pozwalają na wytwarzanie przy ich pomocy pól dowolnie silnych (obecnie osiąga się natężenie do 15 T), gdyż nadprzewodnik traci pod wpływem pola magnetycznego swe nadprzewodzące własności.

Tak przedstawiają się możliwości, jeśli chodzi o uzyskiwanie silnych stacjonarnych pól magnetycznych. Pola o natężeniu przekraczającym umowną granicą 25 T wytwarzać można jedynie metodami impulsowymi.

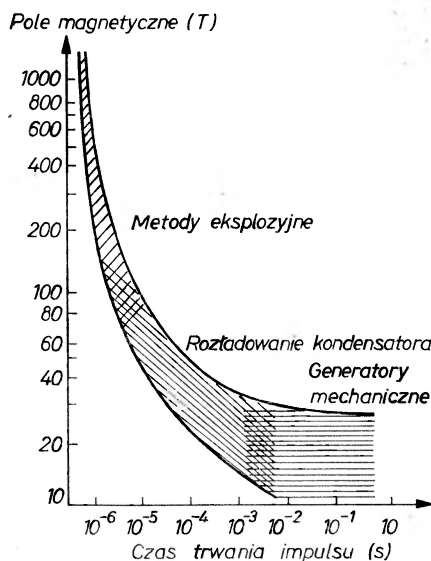
Stosowanie impulsowych pól magnetycznych do celów badawczych ma stosunkowo długą historię — zapoczątkowaną pracami Piotra Kapicy w latach dwudziestych [5] — jednakże dopiero rozwój nowoczesnej techniki doświadczalnej uczynił z nich w pełni sprawne i dość łatwo dostępne narzędzie badawcze.

Pola impulsowe wytwarza się przepuszczając przez solenoid silny, krótkotrwały prąd. Źródłem prądu jest generator prądu stałego pracujący w warunkach silnego przeciążenia [6], specjalny typ akumulatorów pozwalających na szybkie rozładowanie [7] lub bateria kondensatorów, które po naładowaniu do wysokiego napięcia rozładowuje się przez cewkę. Ta ostatnia metoda znalazła powszechne zastosowanie i obecnie służy do wytwarzania impulsowych pól magnetycznych w kilkudziesięciu laboratoriach na świecie [8]. Badania półprzewodników w impulsowych polach magnetycznych prowadzone są m. in. w Instytucie Półprzewodników AN ZSRR w Leningradzie [9], w Instytucie Fizyki Ciała Stałego Uniwersytetu w Tuluzie [10], na Uniwersytecie w Würzburgu [11] i w wielu innych laboratoriach fizycznych. W Polsce badania tego typu prowadzone są przez ośrodek w Poznaniu [12] oraz w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.

Metodą rozładowania baterii kondensatorów, którą zajmujemy się bardziej szczegółowo w dalszej części tego artykułu, uzyskiwać można pola magnetyczne,

których natężenie ogranicza, praktycznie biorąc, jedynie wytrzymałość materiału, z jakiego wykonana jest cewka. W tzw. cewkach bitterowskich wykonanych z brązu berylowego wytwarzano, bez zniszczenia cewki, pola o natężeniu dochodzącym do 70 T, jednak stosowanie typowych cewek z drutu miedzianego pozwala zwykle na prowadzenie pomiarów w polach nie przekraczających 50 T.

Należy jeszcze wspomnieć, że kilka ośrodków na świecie pracuje nad opanowaniem metody wytwarzania pól magnetycznych o natężeniach rzędu wielu megagaussów [13]. Metoda ta polega na gwałtownej, wybuchowej koncentracji pola magnetycznego wytworzonego wstępnie wewnątrz cewki. W wyniku eksplozji zarówno cewka, jak umieszczona w niej próbka ulega, rzecz jasna, zniszczeniu. Jakkolwiek udało się w ten sposób uzyskać pola magnetyczne o natężeniu do 250 T i czasie trwania 1 μ sek [14], jak dotychczas metoda ta nie znalazła większego zastosowania w fizyce półprzewodników i nie będziemy się nią interesować.

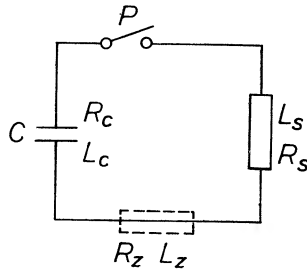


Rys. 1. Czas trwania i natężenie pola magnetycznego otrzymywanego różnymi metodami [15]

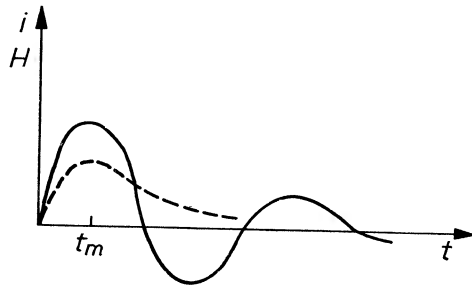
2. Technika otrzymywania impulsowych pól magnetycznych przez rozładowanie baterii kondensatorów

2.1. Ogólny opis układu

Układ służący do wytwarzania impulsowych pól magnetycznych przedstawić można schematycznie w postaci prostego obwodu zawierającego pojemność, indukcyjność i opór omowy (rys. 2 i 3).



Rys. 2. Schemat elektryczny obwodu służącego do otrzymywania impulsowych pól magnetycznych. C — bateria kondensatorów, $R_c L_c$ — opór i indukcyjność baterii kondensatorów, L_s — cewka impulsowa, R_s — opór omowy cewki impulsowej, $R_z L_z$ — opór omowy i indukcyjność montażowa, P — wyłącznik



Rys. 3. Zależność prądu płynącego przez cewkę od czasu (linia przerywana pokazuje ten sam przebieg, gdy $d \geq 1$)

Energia elektrostatyczna baterii kondensatorów o pojemności $C(F)$ naładowanych do napięcia $V_0(V)$ wynosi:

$$E = \frac{1}{2} C V_0^2 \cdot [J].$$

Po włączeniu przelącznika P kondensatory rozładują się przez opór R i cewkę o indukcyjności L wytwarzając w niej krótkotrwałe pole magnetyczne. Zależnie od stosunku wielkości R , L i C zmiana prądu w obwodzie może mieć charakter

gasnącej sinusoidy (jeśli $0 < d = \frac{R^2 C}{4L} < 1$) lub też rozładowanie może być aperiodyczne ($d > 1$). Gdy $d = 1$ mówimy, że opór ma wartość krytyczną

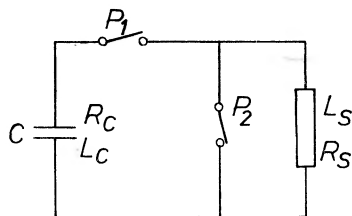
$$I = \frac{V_0}{L} e^{-\frac{R}{2L} t} \frac{\sin \omega t}{\omega}; \quad \omega = \sqrt{\frac{1-d}{LC}}.$$

Opór omowy w obwodzie cewki ogranicza prąd i zmniejsza wydajność zamiany energii kondensatorów na energię pola magnetycznego, jednak nie zawsze stanowi element niekorzystny. We wstępie wspomnieliśmy już, że czynnikiem ograniczającym maksymalną wielkość pola magnetycznego możliwą do otrzymania opisywaną metodą jest wytrzymałość cewki.

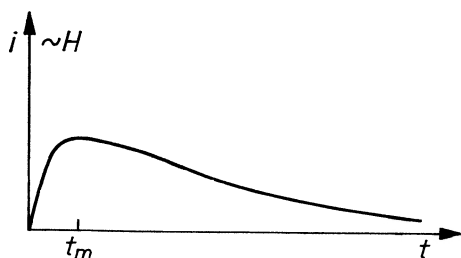
W czasie rozładowania oscylacyjnego cewka narażona jest na działanie

silnych wibracji wywołanych wielokrotnymi zmianami kierunku pola magnetycznego w jej wnętrzu. Powodują one szybkie zniszczenie cewki i dla przedłużenia jej żywotności umieszcza się niekiedy w obwodzie opór o krytycznej wartości. Spowodowane tym zmniejszenie maksymalnej wartości prądu w obwodzie skompensować można zwiększeniem pojemności baterii kondensatorów.

Wydajniejszą metodą pozwalającą na otrzymywanie w cewce impulsowej pól magnetycznych o stałym kierunku jest użycie systemu zwanego „crowbar” (rys. 4 i 5). Działanie jego polega na tym, że po włączeniu przełącznika P_1 , w chwili gdy prąd osiąga maksimum, włącza się drugi przełącznik, P_2 , który



Rys. 4. Schemat elektryczny obwodu jak na rys. 2 w systemie crowbar



Rys. 5. Zależność od czasu prądu płynącego przez cewkę w obwodzie rys. 4

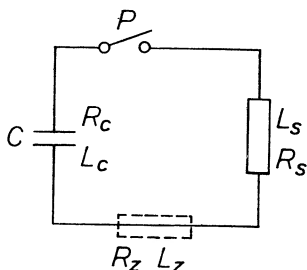
zawiera obwód cewki powodując dalszy wykładniczy zanik prądu. System ten zastosowany został w układzie skonstruowanym w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.

Omawiając ogólnie działanie generatora impulsowych pól magnetycznych warto poświęcić nieco uwagi stosunkom energetycznym. Energia pola magnetycznego zawartego w objętości V wyraża się całką objętościową

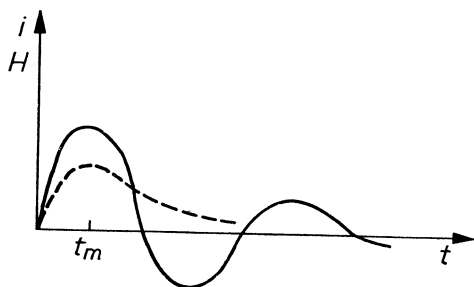
$$W = \frac{1}{2} \iiint_V \vec{B}\vec{H} \, dV .$$

Gęstość energii pola magnetycznego jest więc proporcjonalna do kwadratu jego natężenia i dla pola o natężeniu 10 T osiąga wartość 40 J/cm^3 . Gdy natężenie to wzrasta dziesięciokrotnie — do wartości 100 T — gęstość energii zwiększa się do 4000 J/cm^3 .

Właściwa pojemność energetyczna zwykle stosowanych kondensatorów impulsowych jest rzędu $0,02 \text{ J/cm}^3$, jak więc łatwo obliczyć dla uzyskiwania



Rys. 2. Schemat elektryczny obwodu służącego do otrzymywania impulsowych pól magnetycznych. C — bateria kondensatorów, $R_c L_c$ — opór i indukcyjność baterii kondensatorów, L_s — cewka impulsowa, R_s — opór omowy cewki impulsowej, $R_z L_z$ — opór omowy i indukcyjność montażowa, P — wyłącznik



Rys. 3. Zależność prądu płynącego przez cewkę od czasu (linia przerywana pokazuje ten sam przebieg, gdy $d \geq 1$)

Energia elektrostatyczna baterii kondensatorów o pojemności $C(F)$ naładowanych do napięcia $V_0(V)$ wynosi:

$$E = \frac{1}{2} CV_0^2 \cdot [J].$$

Po włączeniu przełącznika P kondensatory rozładują się przez opór R i cewkę o indukcyjności L wytwarzając w niej krótkotrwałe pole magnetyczne. Zależnie od stosunku wielkości R , L i C zmiana prądu w obwodzie może mieć charakter gasnącej sinusoidy (jeśli $0 < d = \frac{R^2 C}{4L} < 1$) lub też rozładowanie może być aperiodyczne ($d > 1$). Gdy $d = 1$ mówimy, że opór ma wartość krytyczną

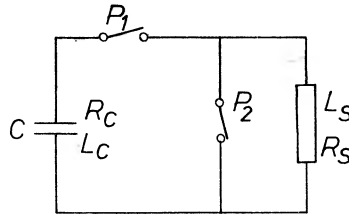
$$I = \frac{V_0}{L} e^{-\frac{R}{2L}t} \frac{\sin \omega t}{\omega}; \quad \omega = \sqrt{\frac{1-d}{LC}}.$$

Opór omowy w obwodzie cewki ogranicza prąd i zmniejsza wydajność zamiany energii kondensatorów na energię pola magnetycznego, jednak nie zawsze stanowi element niekorzystny. We wstępie wspomnieliśmy już, że czynnikiem ograniczającym maksymalną wielkość pola magnetycznego możliwą do otrzymania opisywaną metodą jest wytrzymałość cewki.

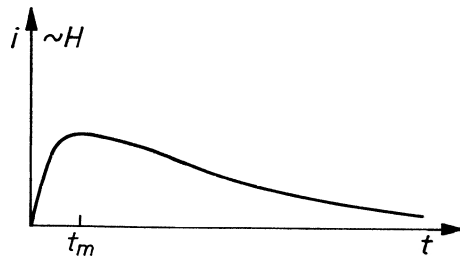
W czasie rozładowania oscylacyjnego cewka narażona jest na działanie

silnych wibracji wywołanych wielokrotnymi zmianami kierunku pola magnetycznego w jej wnętrzu. Powodują one szybkie zniszczenie cewki i dla przedłużenia jej żywotności umieszcza się niekiedy w obwodzie opór o krytycznej wartości. Spowodowane tym zmniejszenie maksymalnej wartości prądu w obwodzie skompensować można zwiększeniem pojemności baterii kondensatorów.

Wydajniejszą metodą pozwalającą na otrzymywanie w cewce impulsowej pól magnetycznych o stałym kierunku jest użycie systemu zwanego „crowbar” (rys. 4 i 5). Działanie jego polega na tym, że po włączeniu przełącznika P_1 , w chwili gdy prąd osiąga maksimum, włącza się drugi przełącznik, P_2 , który



Rys. 4. Schemat elektryczny obwodu jak na rys. 2 w systemie crowbar



Rys. 5. Zależność od czasu prądu płynącego przez cewkę w obwodzie rys. 4

zawiera obwód cewki powodując dalszy wykładniczy zanik prądu. System ten zastosowany został w układzie skonstruowanym w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie.

Omawiając ogólnie działanie generatora impulsowych pól magnetycznych warto poświęcić nieco uwagi stosunkom energetycznym. Energia pola magnetycznego zawartego w objętości V wyraża się całką objętościową

$$W = \frac{1}{2} \iiint_V \vec{B} \vec{H} \, dV .$$

Gęstość energii pola magnetycznego jest więc proporcjonalna do kwadratu jego natężenia i dla pola o natężeniu 10 T osiąga wartość 40 J/cm³. Gdy natężenie to wzrasta dziesięciokrotnie — do wartości 100 T — gęstość energii zwiększa się do 4000 J/cm³.

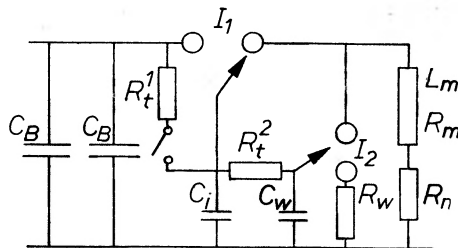
Właściwa pojemność energetyczna zwykle stosowanych kondensatorów impulsowych jest rzędu 0,02 J/cm³, jak więc łatwo obliczyć dla uzyskiwania

bardzo silnych pól w większych objętościach konieczne jest użycie baterii kondensatorów o dość dużych rozmiarach. Tym bardziej, że wydajność przemiany energii elektrostatycznej kondensatorów w energię pola magnetycznego rzadko przekracza 20% [17]. Z punktu widzenia pojemności energetycznej korzystne byłoby stosowanie kondensatorów ładowanych do bardzo wysokich napięć (obecnie buduje się kondensatory wytrzymujące napięcie nawet 250 kV), jednak praca z tak wysokimi napięciami stwarza wiele kłopotów. Jednym z nich jest znaczne zwiększenie niebezpieczeństwa zniszczenia cewki wskutek przebiecia, o czym mówić będziemy jeszcze w części poświęconej konstrukcji cewek.

2.2. Metoda wyzwalania impulsu

W typowych generatorach pól impulsowych prąd wytwarzany w obwodzie cewki w czasie rozładowania kondensatorów osiąga wartości sięgające dziesiątków, a nawet setek kiloamperów. Włączanie i wyłączanie tak wielkich prądów w ściśle określonej chwili czasu wymaga zastosowania specjalnych urządzeń. Wybór konkretnego rozwiązania uwarunkowany jest tu czasem trwania impulsu, wymaganą dokładnością momentu włączenia, amplitudą prądu, wysokością stosowanego napięcia i innymi podobnymi czynnikami. Stosuje się urządzenia wyzwalające przekaźnikowe oraz zawory elektryczne gazowane [18].

Przełączniki mechaniczne mogą być używane wówczas, gdy impuls jest długi, lub też gdy jest on krótki, jednak nie jest wymagane precyzyjne wyznaczenie momentu włączenia. Przy impulsach o czasie trwania rzędu 10^{-2} — 10^{-4} sek. stosuje się lampy rtęciowe dużej mocy zwane ignitronami. Ich pod-



Rys. 6. Schemat elektryczny obwodu cewki impulsowej w systemie crowbar zastosowany w Instytucie Fizyki PAN. C_B — bateria kondensatorów, $R_n L_m$ — opór omowy i indukcyjność cewki impulsowej, R_n — opór normalny, R_w — opór ograniczający prąd w czasie przepływu przez iskiernik I_2 , $R_t^1 R_t^2$ — opory przez które ładuje się kondensatory $C_i C_w$ dające iskrę inicjującą w I_1 i wygaszającą w I_2 . Odpowiednie dobranie $R_t^1 R_t^2 C_i C_w$ zapewnia iskrę w iskierniku I_2 w czasie maksymalnego prądu przez cewkę

stawową zaletą jest to, że dzięki swym własnościom prostującym zapobiegają oscylacyjnemu rozładowaniu i pozwalają na bardzo ekonomiczne wykorzystanie energii zmagazynowanej w kondensatorach. Mają one jednak także pewne wady, jakimi są stosunkowo duża indukcyjność własna i ograniczona amplituda maksymalnego prądu. Najtańszym, a jednocześnie dość niezawodnym i pra-

cującym przy bardzo wysokich prądach urządzeniem wyzwalającym, jest przerwa iskrowa. Składa się ona z dwóch głównych elektrod o kształcie półkul, wykonanych z miedzi lub stali oraz trzeciej elektrody inicjującej, którą może być np. świeca samochodowa. Elektroda inicjująca umieszczona jest centralnie w otworze wywierconym w jednej z półkul i oddzielona od niej warstwą izolacji. Urządzenie to, zwane niekiedy trigatronem, pracuje przy ciśnieniu atmosferycznym. Niewielka inicjująca iskra, powstająca pomiędzy elektrodą inicjującą a jedną z elektrod głównych, jonizuje powietrze w wystarczającym stopniu, by umożliwić wyładowanie pomiędzy półkulami. Elektrody trigatronu ulegają szybkiemu zużyciu i wymagają starannej konserwacji.

W układzie skonstruowanym w Instytucie Fizyki PAN, w którym zastosowano system crowbar, wykorzystywane są dwa iskrowe urządzenia wyzwalające (rys. 6).

2.3. Konstrukcja cewek impulsowych

Nateżenie pola magnetycznego, jakie otrzymać można w centrum cewki impulsowej przy wydzieleniu w jej uzwojeniach określonej mocy, zależy od kilku czynników: od oporności materiału cewki, jej promienia wewnętrznego, stałej wypełnienia, która określa jak duży procent objętości uzwojenia zajmuje przewodnik (po uwzględnieniu objętości izolacji i przestrzeni pomiędzy zwojami) oraz od czynników geometrycznych (grubości i długości cewki, a także radialnego rozkładu gęstości prądu). Wpływ geometrii cewki i rozkładu gęstości prądu w cewce na nateżenie pola magnetycznego opisuje stała, zdefiniowana za pośrednictwem zależności

$$H_0 = G \left[\frac{W\lambda}{\rho r_0} \right]^{\frac{1}{2}}$$

gdzie W — moc wydzielona w uzwojeniach, λ — współczynnik wypełnienia, ρ — opór właściwy materiału cewki, r_0 — promień wewnętrzny cewki, zaś G — wspomniana stała zwana „współczynnikiem Fabry” [19].

Przy jednorodnej gęstości prądu w cewce przy pewnej geometrii cewki współczynnik Fabry przyjmuje wartość maksymalną, wynoszącą w przypadku zwykłych, nawiniętych drutem cewek o prostokątnym przekroju podłużnym 0,179.

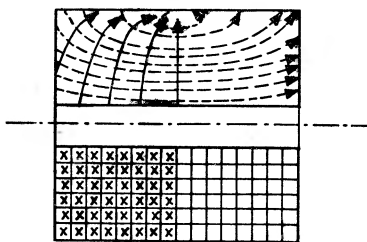
Spośród czynników ograniczających żywotność cewki i zagrażających jej zniszczeniem największe znaczenia mają trzy: występowanie ogromnych naprężeń mechanicznych, wzrost temperatury uzwojenia w wyniku wydzielenia energii (ciepło Joule'a) oraz niebezpieczeństwo przebicia elektrycznego pomiędzy zwojami. Zajmiemy się kolejno ich omówieniem.

a) Siły mechaniczne działające na uzwojenia cewki. Jak wiadomo prze-

wodnik z prądem umieszczony w polu magnetycznym poddany jest działaniu siły Lorentza

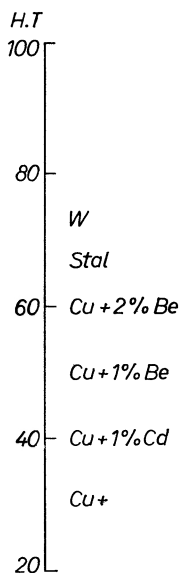
$$\vec{F} = \vec{i} \times \vec{H} .$$

W cewce magnetycznej rozkład tych sił jest taki, że w kierunku radialnym działają one na zewnątrz dążąc do jej rozerwania, zaś w kierunku osiowym skierowane są ku środkowi cewki powodując jej zginięcie. Rozkład gęstości sił Lorentza w przypadku cylindrycznej cewki nawiniętej drutem przedstawiony jest na rys. 7.



Rys. 7. Rozkład sił w cewce impulsowej [16]

W typowym przypadku naprężenia radialne są w przybliżeniu czterokrotnie większe od osiowych i dla pól magnetycznych o natężeniu kilkudziesięciu tesli osiągają wartość rzędu ton na cm^2 . Cewki zabezpiecza się przed rozerwaniem stosując najrozmaitsze rozwiązania techniczne. Przede wszystkim, uzwojenia zalewa się żywicą epoksydową, a następnie pokrywa warstwą włókna szklanego



Rys. 8. Doświadczalnie wyznaczone graniczne wytrzymałości materiałów użytych do konstrukcji cewek impulsowych [18]

o dużej wytrzymałości na zrywanie. Tak przygotowaną cewkę można jeszcze dodatkowo umieścić w masywnym, stalowym pancerzu. Skuteczność zewnętrznego wzmacniania uzwojenia cewki ma jednak swe granice określone właściwościami materiału, z którego jest ona wykonana. Przy pewnej wartości pola magnetycznego działające siły są tak duże, że następuje całkowita utrata przez metale wytrzymałości mechanicznej i ich płynięcie (patrz rys. 8).

Drugi sposób zwiększenia wytrzymałości cewki polega więc na wyborze takiego materiału, który łączyłby dobre przewodnictwo elektryczne z wysoką wytrzymałością. Szczególnie dobre parametry ma brąz berylowy ($\text{Cu}2\% \text{Be}$), którego dodatkową zaletę stanowi to, że zachowuje on wytrzymałość nawet po oziębieniu do bardzo niskich temperatur. Można także użyć stopów miedzi z kadmem, cyrkonem lub glinem, a także wolframu lub molibdenu, te ostatnie odznaczają się jednak dość dużym oporem właściwym i są trudne w obróbce.

Wytrzymałość cewki impulsowej zależy wreszcie w dużym stopniu od kształtu uzwojeń i tu dużą przewagę nad typowymi cewkami nawiniętymi drutem mają tzw. cewki typu bitterowskiego (od nazwiska amerykańskiego fizyka Francisca Bittera), skonstruowane z płaskich zgrzewnych z sobą krążków lub też mające postać heliksu (patrz rys. 9) wytoczonego z litego kawałka metalu.

Na pewną uwagę zasługują próby — jak dotychczas niezbyt udane — skonstruowania tzw. „cewki bezsiłowej” [20]. Jak wynika z teorii, istnieje taka konfiguracja rozkładu gęstości prądu i związanego z nim pola magnetycznego, że w każdym punkcie przestrzeni prąd jest równoległy do pola, a zatem na przewodnik nie działa siła Lorentza. Odpowiednie równania dają się jednak rozwiązać tylko dla układów nieograniczonych przestrzennie i w praktycznym wypadku siły koncentrują się na końcach cewki psując jej idealną konfigurację.

b) Wydzielenie ciepła w uzwojeniach. Czas trwania impulsu prądowego w obwodzie cewki jest zwykle tak krótki, że proces wydzielenia ciepła, jaki mu towarzyszy, uznać można za adiabatyczny. Wzrost temperatury zwojów w czasie dt opisany jest wzorem:

$$\frac{dT}{dt} = j^2(t) \rho \frac{(T, H)}{c(T)},$$

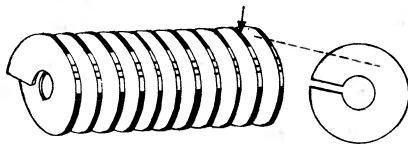
gdzie ρ jest oporem właściwym uzwojenia będącym funkcją temperatury i natężenia pola magnetycznego, j — gęstością prądu, zaś c — pojemnością cieplną materiału cewki. Wobec ogromnych prądów, jakie przepływają przez uzwojenia cewki, wydzielenie ciepła Joule'a grozi ich stopnieniem. Dla zabezpieczenia przed zniszczeniem cewki impulsowe zanurza się więc zwykle w czasie pracy w ciekłym azocie lub wodorze.

Przy bardzo krótkich czasach impulsu pewną rolę odgrywać może także efekt naskórkowy, który powoduje, że druty uzwojenia nie nagrzewają się równomiernie na całym swym przekroju, a przede wszystkim na powierzchni. Zwiększa to możliwość przebicia oraz może przyspieszyć mechaniczne zniszczenie cewki.

c) Przebicie elektryczne. Znalezienie materiału izolacyjnego, który miałby dostateczną wytrzymałość mechaniczną, stanowi poważny problem. W przypadku cewek bitterowskich służących do otrzymywania pól o natężeniach przekraczających 50 T izolacja zwojów stanowi słaby punkt i pojawia się istotne niebezpieczeństwo wystąpienia przebicia elektrycznego pomiędzy nimi, prowadzące do zniszczenia cewki.

W generatorach impulsowych pól magnetycznych stosuje się zasadniczo trzy typy konstrukcji cewek. Zwyczajna cewka nawinięta przeważnie drutem z miedzi lub brązu berylowego umożliwia otrzymywanie pól o natężeniach nie przekraczających 50 T i czasach trwania impulsu od 0,1 do 100 msek. Cewki drutowe są szczególnie narażone na zniszczenie pod wpływem działania wszystkich wymienionych wyżej czynników. Współczynnik wypełnienia dla cewki nawiniętej drutem o przekroju kołowym jest mniejszy niż 0,7 i z tego względu korzystniejsze jest użycie drutów o przekroju kwadratowym lub prostokątnym, co zwiększa także wytrzymałość mechaniczną cewki. Cewki, w których wytwarza się pola o natężeniu 35-50 T, mają zawsze ograniczony czas życia i ulegają zniszczeniu po pewnej ilości strzałów. Ze względu na niebezpieczeństwo przebicia elektrycznego przy pracy z cewkami drutowymi nie stosuje się zasadniczo napięć przekraczających 5 kV [16].

Cewki typu bitterowskiego, które mogą być skonstruowane z pojedynczych płaskich krążków zgrzewanych ze sobą i oddzielonych odpowiednimi warstwami izolacyjnymi lub też wytoczone z jednego kawałka przewodnika w postaci heliksu pozwalają otrzymywać pola o natężeniach sięgających 60-70 T i czasach impulsu od 50 do 500 μ sek. Różnią się one zasadniczo od cewek drutowych, o jednorodnym rozkładzie gęstości prądu w całym uzwojeniu tym, że gęstość płynącego przez nie prądu maleje w miarę oddalania od osi cewki. Taki rozkład prądu jest korzystniejszy ze względów energetycznych (maksymalna wartość współczynnika Fabry wynosi 0,209). Cewki bitterowskie przeważnie z brązu berylowego są znacznie wytrzymałsze termicznie i mechanicznie od cewek drutowych i krytyczne znaczenie ma w nich wytrzymałość izolacji, do której stosuje się włókno szklane, mikię lub mylar. Ich wadę stanowi stosunkowo mała indukcyjność i wynikające stąd krótkie czasy trwania impulsów.



Rys. 9. Cewka bittera wytoczona w formie heliksu z przekładką izolującą

Cewki jednozwojowe zbudowane z masywnego bloku przewodnika umożliwiają wytwarzanie trwających od 1 do 10 μ sek impulsów pola magnetycznego o natężeniu dochodzącym do 300 T. Sama cewka ulega przy tym zniszczeniu. Ze względu na bardzo krótki czas impulsu cewki tego typu nie są praktycznie

biorąc stosowane w układach pomiarowych i służą głównie do badania własności materiałów, z których są skonstruowane.

Mimo pewnych niedogodności cewki drutowe są bardzo często używane w technice wytwarzania magnetycznych pól impulsowych. W tabeli podane są parametry kilku cewek używanych w różnych laboratoriach.

Tabela *

Miejsce	Rodzaj	H_{\max} (T)	N	Średnica		Dł. cewki (mm)	$T_{1/2}$	V_0 (KV)	C	Temp.
				wewn. (mm)	zewn. (mm)					
MIT [21]	Bittera	70	15	5	25	12,5	—	—	180 μ F	pok.
MIT [22]	Bittera	52	15	15,9	76,2	55	400 μ sek	—	55 kJ	pok.
Lauven Belgia	drut miedzia- ny	57	200	5	15	41	5 msek	3	4,25 mF	azot
Świerdłowski [23]	Bittera	70	20	4,5	30	—	300 μ sek	3	1,6 mF	pok.
Cambridge [24]	drutowa Cu	19	—	—	—	—	150 μ sek	2,5	4 mF	azot
Harwell	drut Cu	20	600	7	—	15	1 msek	2	130 μ F	He
Brunswick [26]	drut Cu	21	—	12,5	—	70	4,3 msek	2,5	1915 mF	N ₂
Warszawa	drut Cu	32	200	12	30	40	1,7 ms	3	2,7 mF	N ₂
		42	40	8	11,2	35	150 μ s	3	360 μ F	N ₂
Linden Holandia [27]	7 cewek	24	1200	8	25	35	40 msek	—	—	H ₂ lub Ne

* Magnetyczne pola impulsowe wykorzystywane są szeroko także w innych dziedzinach fizyki. Ponieważ konstrukcja używanych tam cewek różni się istotnie od stosowanych w fizyce ciała stałego, nie uwzględnione są one w tabeli.

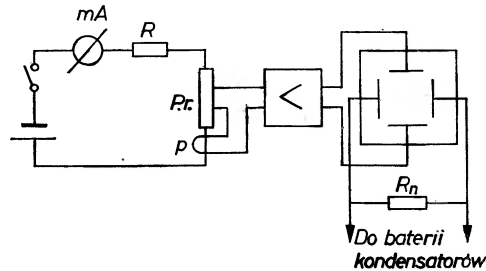
3. Metody pomiaru i rejestracji zjawisk fizycznych zachodzących w impulsowych polach magnetycznych

3.1. Pomiar w warunkach stałego prądu

Istotną trudność związaną ze stosowaniem w pomiarach fizycznych impulsowych pól magnetycznych powoduje ich krótki czas trwania, a co za tym idzie, duża wartość pochodnej strumienia pola magnetycznego po czasie. Konieczne jest użycie takiej techniki pomiaru interesujących wielkości fizycznych, która pozwala na możliwie skuteczne wyeliminowanie szkodliwych napięć indukujących się w obwodzie próbki oraz na zarejestrowanie przebiegu zależności tych

wielkości od natężenia pola magnetycznego. Proste układy pomiarowe stosowane do badania zależności polowej stałej Halla, R , lub magnetooporu, $\Delta\rho/\rho$, w stacjonarnych polach magnetycznych w przypadkach pól impulsowych na ogół zawodzą, gdyż szkodliwe (pasożytnicze) napięcia indukujące się w zapętleniach przewodów doprowadzających przekraczają niekiedy wielokrotnie wartości mierzonych sygnałów napięciowych.

Najprostszym sposobem zmniejszenia szkodliwego napięcia jest umieszczenie wewnątrz cewki pętli kompensacyjnej, która stanowić może część obwodu cewki lub też niezależny obwód kompensacyjny wytwarzający sygnał odejmowany następnie, po odpowiednim dopasowaniu, od mierzonego sygnału [26]. W układzie pomiarowym używanym w IF PAN jeden z przewodów doprowadzonej do próbki sondy napięciowej nawinięty jest na ramkę, której nachylenie względem kierunku pola magnetycznego w cewce daje się regulować. Kompensacji dokonuje się podając na cewkę sygnał zmienny z generatora RC i usta-



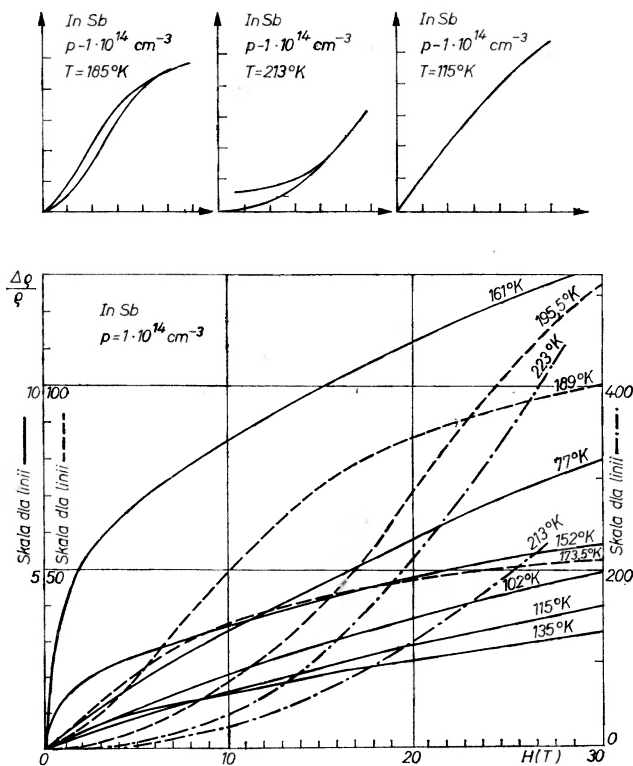
Rys. 10. Schemat elektryczny układu służącego do pomiaru oporności próbki Pr metodą stałego prądu. P — pętla kompensująca napięcie indukujące się w obwodzie próbki

wiając ramkę tak, by indukowane w obwodzie cewki napięcie osiągnęło wartość minimalną.

Rys. 10 przedstawia schemat najprostszego układu pomiarowego, w którym do rejestracji mierzonego sygnału użyto oscylografu.

Dokładność tej metody jest jednak ograniczona i nie może być ona stosowana do pomiarów wymagających dużej precyzji. Przykłady zarejestrowanych na oscylografie przebiegów zależności napięcia na próbce od natężenia pola magnetycznego dla próbek antymunku indu typu p o koncentracji akceptorów 10^{14} cm^{-3} dla różnych temperatur przedstawione są na rys. 11. Jak widać, stosunek mierzonego sygnału od wielkości szkodliwego napięcia pogarsza się w wyższych temperaturach, gdy opór próbki, a zatem wielkość napięcia maleje.

Rys. 11 przedstawia całą rodzinę krzywych $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}(H)$, gdzie parametrem jest temperatura. Interesująca jest tutaj zmiana charakteru krzywej. W niskich temperaturach jedynymi nośnikami prądu są dziury o małej ruchliwości.



Rys. 11. Przebiegi zmian napięcia na próbce w funkcji pola magnetycznego przerysowane z oscylografu w układzie rys. 10. I dz pozioma = 4,75 T. Dolny rysunek pokazuje przeliczone wartości $\Delta\varphi/\varphi_0$ dla tej samej próbki

Prosta teoria zjawiska [28] przewiduje w tym przypadku zależność kwadratową

$$\frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} = \frac{9\pi}{16} \left(1 - \frac{\pi}{4}\right) \left(\frac{\mu H}{c}\right)^2 \sin^2\alpha$$

gdzie μ jest ruchliwością nośników, a α kątem między polem magnetycznym i kierunkiem prądu aż do nasycenia w polu nieskończonym $\frac{\Delta\varphi}{\varphi_0} = \frac{32}{9\pi} - 1$.

W temperaturach wyższych w przewodnictwie oprócz dziur biorą udział również elektrony o znacznie wyższej ruchliwości. Dla elektronów warunek silnego pola jest spełniony przy znacznie słabszych polach magnetycznych niż dla dziur. Dlatego w temperaturze $T = 152^\circ\text{K}$ obserwuje się bardzo gwałtowny wzrost magnetooporu w słabych polach — jest to wygaszenie przewodnictwa elektronowego polem. W jeszcze wyższej temperaturze elektronów jest więcej i wygaszenie przewodnictwa elektronowego wymaga silniejszego pola. W temperaturze powyżej 223°K przewodnictwo elektronowe dominuje, można stosować model jedno-nośnikowy, nie osiąga się jednak nasycenia magnetooporu.

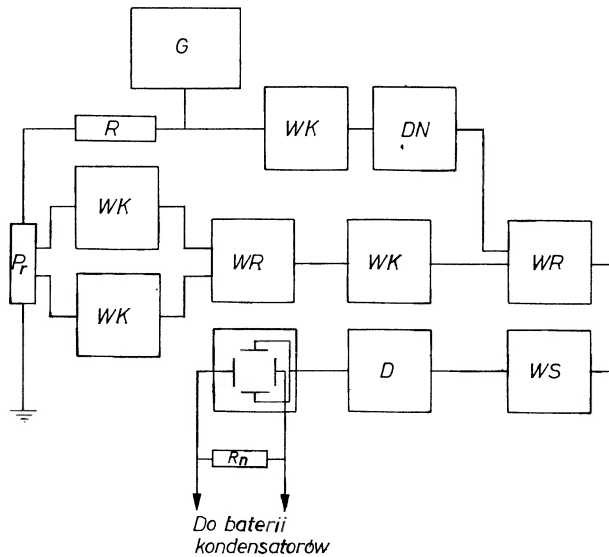
Teoria zjawiska w [28] stosuje się tylko do obszaru pól klasycznych, tzn. tam gdzie $\hbar\omega_e \ll K_0T$. Dokładna analiza magnetooporu dla stosowanych w doświadczeniu pól oparta na pracach [29] jest obecnie przygotowywana do druku.

3.2. Metoda pomiaru przy użyciu prądu zmiennego

Radykalną poprawę dokładności pomiaru osiągnąć można stosując układ, w którym w obwodzie próbki płynie prąd zmienny. Przy pomiarze używa się wówczas wzmacniacza selektywnego dostrojonego do częstotliwości tego prądu, co znacznie poprawia stosunek sygnału do szkodliwego napięcia. Prąd, którym zasilana jest próbka, ma stałą amplitudę i każda zmiana jej oporu moduluje amplitudę napięcia mierzonego na próbce. Wszystkie indukowane napięcia dodaje się do tego sygnału, tak że całkowite napięcie wyraża się sumą

$$VI \cdot RV_{\text{szkodliwe}} I_0 e^{i\omega_0 t} \sum_{n=0}^{\infty} R_n e^{\pm i\omega_n^r t} + \sum_{n=0}^{\infty} V_n^s e^{i\omega_n^H t},$$

gdzie $V_0 = I_0 \cdot R_0$ odpowiada amplitudzie sygnału w nieobecności pola magnetycznego, ω_0 jest częstotliwością prądu zasilającego próbkę. Zmiana magneto-



Rys. 12. Schemat elektryczny układu pomiarowego w zmiennym prądzie [30]. WK — wtórnik katodowy, WR — wzmacniacz różnicowy, DN — dzielnik napięcia i układ przesuwający fazę, WS — wzmacniacz selektywny, D — detektor, G — generator zasilający, R — opór ograniczający prąd w próbce

oporu próbki przedstawiona została w postaci nieskończonego — w przypadku silnie tłumionego rozładowania kondensatorów — szeregu, w którym amplituda kolejnych wyrazów wynosi R_n , zaś częstotliwość ω_n^r . W praktyce istotną rolę odgrywają jedynie pierwsze wyrazy tych szeregów odpowiadające często-

tliwości rozładowania baterii kondensatorów przez cewkę impulsową, ω_0^H . Warunkiem na skuteczne wyeliminowanie szkodliwych napięć jest więc dobranie częstotliwości prądu w obwodzie próbki spełniającej warunek

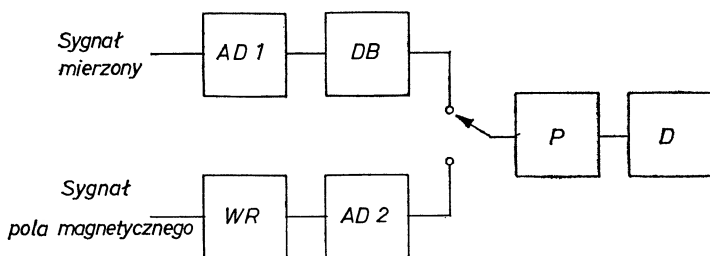
$$\omega_0 \geq \omega_0^H$$

i szerokości pasma przenoszenia wzmacniacza selektywnego równego w przybliżeniu $2\omega_1^r$.

W przypadku szczególnie małych wartości magnetooporu system ten (przedstawiony schematycznie na rys. 12) może być stosowany łącznie z wstępną kompensacją, której zasadę opisaliśmy wcześniej. Opisany w literaturze układ pomiarowy tego typu [30] pozwala na osiągnięcie czułości rzędu $5 \mu\text{V}$.

3.3. Rejestracja pojedynczych impulsów

Osobny problem techniczny stanowi właściwa rejestracja mierzonych, krótkotrwałych sygnałów. Do tego celu stosować można zwyczajny oscyloskop sprzężony z aparatem fotograficznym rejestrującym kształt przebiegu lub oscyloskop z pamięcią elektrostatyczną. Błąd odczytu jest jednak w tym przypadku stosunkowo duży, bo sięga 3-5 procent i dlatego coraz częściej do reje-



Rys. 13. Układ rejestracji napięć impulsowych [32] AD1, AD2 — przetworniki analogowe cyfrowe, WR — wzmacniacz różnicowy, DB — pamięć buforowa P — pamięć poj. 2048 słów 8 bitowych, D — drukarka

stracji pomiarów w polach impulsowych wykorzystuje się skomplikowane układy elektroniczne często z układem pamięci. Jedną z prostszych metod polega na użyciu detektora typu boxcar [31], który pozwala na otwarcie bramki wejściowej miernika na bardzo krótki okres czasu (rzędu mikrosekund) z dowolnym ustalonym z góry opóźnieniem w stosunku do początku impulsu. Pomiar odbywa się w tym przypadku punkt po punkcie i jest bardzo czasochłonny, szczególnie gdy chcemy uzyskać dużą rozdzielczość, gdyż po każdym kolejnym strzale cewka powinna chłodzić się przez kilkanaście minut. Jest to metoda niedogodna także ze względu na ograniczoną żywotność cewki.

Nowoczesny, w pełni zautomatyzowany układ pomiarowy opisany został w pracy Panousissa i Golda [32]. W układzie tym, przedstawionym schema-

tycznie na rys. 13, wykorzystuje się przetworniki analogowo-cyfrowe i układ pamięci, dzięki czemu wynik podawany jest w postaci numerycznej lub w formie zakodowanej nadającej się do bezpośredniego opracowania przez maszynę liczącą.

3.4. Pomiar natężenia pola magnetycznego

Pozostaje jeszcze do omówienia zagadnienie pomiaru natężenia pola magnetycznego. Na ogół stosuje się do tego celu jedną z dwóch metod wymagających wstępnego wycechowania albo cewki impulsowej, albo układu pomiarowego. Pierwsza opiera się na pomiarze prądu płynącego przez cewkę, którego natężenie — mierzone spadkiem napięcia na oporniku wzorcowym włączonym szeregowo z cewką — jest proporcjonalne do natężenia wytwarzanego w cewce pola magnetycznego. Współczynnik proporcjonalności zwany jest stałą cewki i dla każdej cewki może być wyznaczony przy użyciu prądu stałego.

W drugiej metodzie stosuje się wyskalowany układ całkujący, na który podawany jest sygnał z cewki próbnej umieszczonej wewnątrz cewki impulsowej. Obie metody dają takie same wyniki, pod warunkiem, że w czasie strzału cewka nie ulega deformacji powodującej zmianę wartości stałej cewki i zawyżenie wyniku pomiaru pola magnetycznego przy użyciu pierwszej z nich.

Najdokładniejsza metoda wykorzystuje zjawisko skręcania płaszczyzny polaryzacji światła w dielektryku umieszczonym w polu magnetycznym [33] lub rozszczepienie Zeemanowskie poziomów domieszkowych w kryształach [34]. Jest to jednak sposób skomplikowany wymagający budowy układu optycznego, jak również znajomości stałej Verdetta materiału użytego jako wzorec. Stałe Verdetta dla kilku materiałów podane są w artykule A. van Itterbeeka [33].

Literatura

- [1] A. H. Kahn, H. P. R. Frederikse, *Solid State Phys.*, **9**, 257 (1959); L. M. Bliet, G. Landwehr, M. V. Ortenberg, *IX Konferencja Fizyki Ciała Stałego*, Moskwa 1968, str. 710.
- [2] V. L. Gurewicz, Y. A. Firsov, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **40**, 199 (1961); V. L. Gurewicz, Y. A. Firsov, A. L. Efros, *Fiz. Tverdogo Tela*, **4**, 1813 (1962); referat R. A. Stradlinga wygłoszony na X Konferencji Fizyki Ciała Stałego, Warszawa 1972.
- [3] T. Maguire, *Electronics*, **36**, 56, 58 (1963).
- [4] P. S. Swartz, ISS, Würzburg 1972, oraz [15], [18] i [19].
- [5] P. L. Kapica, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **11**, 4, 533 (1931).
- [6] P. L. Kapica, *Proc. Roy. Soc.*, **A115**, 658 (1927).
- [7] P. L. Kapica, *Proc. Roy. Soc.*, **A105**, 691 (1924).
- [8] Zbiór streszczeń (1873-1968) w *Fizika i technika silnych magnitnych poliej*, Atomizdat, Moskwa 1970.
- [9] R. W. Parfienew, informacja prywatna.
- [10] S. Askenazy, A. Santouil, J. Cichosz, *CR Acad. Sci. (France)*, **264**, B 807 (1967); S. Askenazy, J. Leotin, J. P. Ulmet, *Phys. Letters*, **29A**, 9 (1969).
- [11] G. Landwehr, informacja prywatna.

- [12] A. Piekara, J. Małecki, *Acta Phys. Polon.*, **15**, 381 (1956); A. Piekara, J. Małecki, M. Surma, J. Gibalewicz, *Proc. Phys. Soc.*, **B70**, 432 (1957).
- [13] T. Erber, H. G. Latal, *Rep. Progr. Phys.*, **33**, 1069 (1970); *Proceedings of the Conference on Megagauss Field Generation by Explosive and Related Experiments*, wyd. H. Knoepfel i F. Herlach, Frascati 1965, Euratom Report EUR 2750.
- [14] A. D. Sacharow, *Uspekhi Fiz. Nauk*, **88**, 4, 725 (1966).
- [15] D. H. Parkinson, B. E. Mulhall, *The Generation of High Magnetic Fields*, Internat. Cryogenic Monograph Series, New York 1967.
- [16] D. Schneider, J. Salage, *Z. Angew. Phys.*, **31**, No 5-6 (1971).
- [17] I. G. Fakidow, E. A. Zawadskij, *Fiz. Metallov Metallovedenie*, **8**, 562 (1959).
- [18] W. R. Karasik, *Fizika i technika silnych magnitnych poliej*, Nauka, Moskwa 1964.
- [19] D. B. Montgomery, *Solenoid Magnet Design*, J. Wiley and Sons, 1969 (tłum. ros., Mir, Moskwa 1971, str. 28).
- [20] H. P. Furth, H. A. Levine, R. W. Waniek, *Sci. Amer.*, **198**, 28 (1958); G. L. Hand, M. A. Levine, *Phys. Rev.*, **127**, 1856 (1962).
- [21] S. Foner, H. Kolm, *Rev. Sci. Instrum.*, **28**, 799 (1957).
- [22] B. Howland, S. Foner, *Flux Concentration by Stationary Conductors*, High Magnetic Fields, 1962, str. 249.
- [23] A. van Itterbeek, W. van Driessche, I. de Grave, *Appl. Sci. Res.*, **18**, 105 (1967).
- [24] D. Schoenberg, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, **A255**, 85 (1962).
- [25] W. W. Runciman, *Physica*, **33**, 287 (1967).
- [26] D. Schneider, *Z. Naturforsch.*, **27a**, 250 (1972).
- [27] J. C. van der Sluijs, *High Magnetic Fields*, Wiley 1962, str. 290.
- [28] A. I. Anselm, *Wstęp do teorii półprzewodników*, PWN, Warszawa 1967.
- [29] E. N. Adams, T. D. Holstein, *J. Phys. Chem. Solids*, **10**, 254 (1959).
- [30] B. P. Zotev, K. N. Kot, W. J. Judajew, *Pribery Tekh. Eksper.*, **2**, 154 (1971).
- [31] N. Piślewski, informacja prywatna.
- [32] A. V. Gold, *Rev. Sci. Instrum.*, **40**, 1 (1960).
- [33] A. van Itterbeek, *Faraday Rotation in Solids*, w: *Physics of Solids in Intense Magnetic Fields*, Plenum Press 1969.
- [34] P. W. King, R. C. M. Learner, *Proc. Roy. Soc. (GB)*, **A323**, 431 (1971).

Andrzej Graja

Instytut Fizyki PAN
Zakład Fizyki Dielektryków
Poznań

Druga harmoniczna światła

The Second Harmonic of Light

Abstract: The theoretical bases of the generation of the second harmonic of light are given. The principal criterions of choice of materials useful in the non-linear optics are discussed. In the table the basic parameters of non-linear crystals most usually applied for doubling the frequency are gathered.

1. Wstęp

Zjawisko wytwarzania drugiej harmonicznej światła (WDH) jest jednym z najciekawszych zagadnień nowej optyki. Od czasu zaobserwowania go w roku 1961 przez Frankena i współpracowników [1] zainteresowanie tym efektem nie słabnie. Wynika to z jego przydatności zarówno w praktyce, jak i w badaniach naukowych. Dostarcza ono bowiem unikalnych informacji o różnorodnych materiałach stosowanych w optyce nieliniowej. Dielektryki, a zwłaszcza kryształy ferroelektryczne, zajmują szczególnie uprzywilejowaną pozycję wśród materiałów nadających się do generacji drugiej harmonicznej światła.

2. Zarys teorii wytwarzania drugiej harmonicznej światła

Z klasycznego punktu widzenia [2–7] wytwarzanie wyższych harmonicznych światła możliwe jest dzięki temu, że niektóre ośrodki ujawniają swe nieliniowe własności w dostatecznie silnych polach elektrycznych fali świetlnej. Dla anizotropowego dielektryka nieliniowego składowe wektora polaryzacji elektrycznej wyrażają się równaniami:

$$P_i = \alpha_{ij} E_j + \chi_{ijk} E_j E_k + \beta_{ijkl} E_j E_k E_l + \dots \quad (1)$$

gdzie i, j, k, l , równa się 1, 2, 3.

Symbole E_j , E_k i E_l oznaczają odpowiednie składowe wektora natężenia pola elektrycznego fali świetlnej, współczynnik α_{ij} oznacza elementy tensora liniowej podatności elektrycznej, a współczynniki χ_{ijk} i β_{ijkl} oznaczają elementy tensorów podatności wyższych rzędów.

W optyce liniowej, a z taką mieliśmy do czynienia przed zastosowaniem laserów, człony wyrażenia (1), zawierające natężenie pola elektrycznego w potęgach wyższych od jedności, zaniechano ze względu na ich małą wartość. W przypadku wiązek laserowych natężenie pola elektrycznego fali świetlnej jest jednak tak duże, że trzeba uwzględnić również dalsze wyrazy rozwinięcia. Za WDH w ośrodkach niecentrosymetrycznych odpowiedzialny jest człon $\chi_{ijk} E_j E_k$. Jeśli założymy, że pole elektryczne fali świetlnej lasera ma charakter sinusoidalny, to składowe nieliniowej polaryzacji optycznej P_i^{nl} , zależne od drugiej potęgi natężenia pola elektrycznego, wyrażają się wzorem

$$P_i^{nl} = \chi_{ijk} E_j E_k \sin^2 \omega t = \frac{1}{2} \chi_{ijk} E_j E_k - \frac{1}{2} \chi_{ijk} E_j E_k \cos 2\omega t. \quad (2)$$

Znaczy to, że pod wpływem fali świetlnej o częstotliwości ω , oprócz stałej polaryzacji ośrodka, powstaje polaryzacja zmieniająca się z częstotliwością 2ω czyli druga harmoniczna. Spolaryzowany w ten sposób ośrodek staje się źródłem światła o częstotliwości podwojonej w stosunku do tej, jaką ma wiązka laserowa, inaczej mówiąc generuje drugą harmoniczną światła. Zjawisko WDH możliwe jest jedynie w kryształach pozbawionych środka inwersji, ponieważ tylko w takich ośrodkach niektóre elementy tensora nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu $\chi_{ijk}^{2\omega}$ są różne od zera.

Fala polaryzacji elektrycznej ośrodka o częstotliwości podwojonej zachowuje stałą fazę w stosunku do fali świetlnej podstawowej, a więc można ją opisać wektorem falowym $\vec{2k}_1$. Fala świetlna drugiej harmonicznej rozchodzi się zazwyczaj z inną prędkością fazową i ma wektor falowy \vec{k}_2 . W ogólności $\vec{2k}_1 \neq \vec{k}_2$, co oznacza, że drugie harmoniczne fali polaryzacji i fali świetlnej nabywają różnicy faz podczas propagacji w kryształach. Rozfazowanie powoduje, że znak absorbowanej energii z pola polaryzacji elektrycznej o podwojonej częstotliwości zmienia się periodycznie wraz z przebytą drogą w ośrodku nieliniowym. Wynikiem tego jest efekt „interferencyjny” zaobserwowany doświadczalnie przez Terhune'a i współpracowników [8]. Natężenie drugiej harmonicznej światła w zależności od drogi x przebytej w kryształach, opisuje funkcja postaci $\sin^2 \frac{x \Delta k}{2} |(\Delta k)^2$, gdzie $\vec{\Delta k} = \vec{2k}_1 - \vec{k}_2$. Oscylacyjny charakter funkcji natężenia drugiej harmonicznej światła pozwala na zdefiniowanie charakterystycznej drogi w kryształach, zwanej niekiedy długością spójności. Równanie definiujące tę wielkość ma postać

$$\frac{l_{sp} \Delta k}{2} = \frac{\pi}{2}, \quad (3)$$

a zatem

$$l_{sp} = \frac{\lambda}{4(n_2 - n_1)} \quad (4)$$

W wypadku gdy $\Delta k = 0$, amplituda fali świetlnej o częstotliwości 2ω rośnie monotonicznie wraz z przebytą drogą w ośrodku nieliniowym; taki przypadek nazywamy dopasowaniem fazowym. Dopasowanie fazowe można zrealizować wykorzystując dwójłomność kryształów anizotropowych [8, 9], dyspersję anomalną [3, 10, 11] lub też używając układu odpowiednio wyciętych płytek krystalicznych [7], wykorzystując całkowite odbicie w kryształach [7] albo wreszcie stosując krystaliczne rezonatory typu falowodu [12].

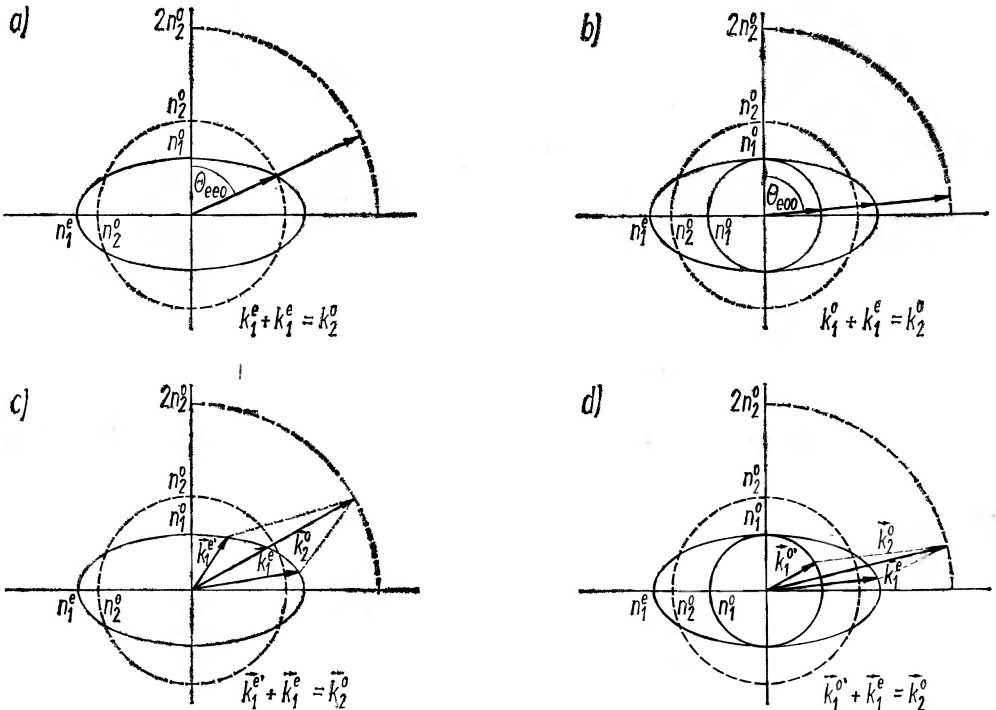
Warunek dopasowania fazowego $\Delta k = 0$ wyraża zasadę zachowania pędu fotonów $\hbar\omega_1$, $\hbar\omega_1'$ i $\hbar\omega_2$ i ma charakter wektorowy.

$$\vec{\Delta k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_1' - \vec{k}_2 = 0 \quad (5)$$

albo inaczej:

$$n(\omega_1, \vec{u})\vec{u} + n(\omega_1, \vec{u}')\vec{u}' = 2n(\omega_2, \vec{u}'')\vec{u}'', \quad (6)$$

gdzie \vec{u} , \vec{u}' i \vec{u}'' są wektorami jednostkowymi. Rozwiązania równania (6) podają kierunki propagacji fal podstawowych i drugiej harmonicznej wytwarzanej



Rys. 1. Przekroje powierzchni współczynników załamania dla kryształu jednoosiowego dodatniego. Cztery możliwe mechanizmy generacji drugiej harmonicznej światła w kierunku dopasowania

z zachowaniem dopasowania fazowego. Na rys. 1 przedstawiono schematycznie cztery rozwiązania omawianego równania dające drugą harmoniczną jako falę zwyczajną. Dla oddziaływań jednowymiarowych (rys. 1a i 1b) łatwo można wyrazić kąt dopasowania przez odpowiednie współczynniki załamania:

$$\sin^2 \Theta_{e eo} = \frac{(n_1^e)^2 [(n_1^o)^2 - (n_2^o)^2]}{(n_2^o)^2 [(n_1^o)^2 - (n_1^e)^2]} \quad (7)$$

$$\sin^2 \Theta_{e oo} = \frac{(n_1^e)^2 [(n_1^o)^2 - (2n_2^o - n_1^o)^2]}{(2n_2^o - n_1^o)^2 [(n_1^o)^2 - (n_1^e)^2]} \quad (8)$$

Kierunek propagacji fali drugiej harmoniczej wytwarzanej dzięki mechanizmowi dwuwymiarowemu (rys. 1c i 1d), nieznacznie odbiega od kierunku wyznaczonego równaniem (7). Znając wartości kątów dopasowania można wyciąć z badanego kryształu próbkę zorientowaną w ten sposób, by oś optyczna kryształu tworzyła kąt Θ z normalną do powierzchni próbki. Przy prostopadłym padaniu wiązki laserowej na tak wyciętą próbkę możliwe jest WDH z zachowaniem kierunku dopasowania wzdłuż całej drogi optycznej promienia. Prowadzi to do wzrostu mocy drugiej harmoniczej o kilka rzędów w porównaniu z tą, jaką otrzymuje się w kierunku różnym od dopasowania. Używając impulsów światła laserowego o mocy rzędu kilkudziesięciu kW można [13, 14] otrzymać efektywność przemiany częstotliwości rzędu 30% w odpowiednio wyciętych i dużych kryształach KDP. Ogniskując wiązki laserowe soczewkami cylindrycznymi i ściśle dobierając warunki generacji, Wołosow [15, 16] otrzymał wydajność procesu przemiany częstotliwości równą 65%. Całkowitą konwersję promieniotworzenia podstawowego w drugą harmoniczną otrzymało wielu autorów [17–20], umieszczając kryształ nieliniowy wewnątrz rezonatora laserowego. Ogniskowanie wiązki lasera na kryształ ustawionym w kierunku dopasowania prowadzi do wystąpienia dwóch konkurencyjnych procesów [21]. Przede wszystkim zmniejsza przekrój wiązki laserowej, a więc zwiększa jej gęstość mocy i tym samym zwiększa moc drugiej harmoniczej. Jednocześnie wynikiem zwiększenia rozbieżności wiązki laserowej jest utrata części promieni, które przebiegają w kierunku różnym od dopasowania, a tym samym wnoszą mniejszy wkład w wytwarzanie drugiej harmoniczej światła. Im krótsza ogniskowa soczewki, tym mniejszy przekrój ogniska i tym większa rozbieżność. Doświadczalne badania Kuczyńskiego [21] prowadzą do wniosku, że istnieje optymalna wartość ogniskowej soczewki, a położenie ogniska względem środka kryształu trzeba każdorazowo dobrać doświadczalnie. Soczewki cylindryczne dają większy zysk w sprawności WDH niż soczewki sferyczne.

Badanie zjawiska WDH klasyczną metodą w próbkach monokrystalicznych związane jest z pewnymi trudnościami technicznymi. W roku 1968 zaproponowano [22–24] nową metodę badania WDH w sproszkowanych kryształach. Metoda ta, przy całej swej prostocie, daje stosunkowo dużo informacji o badanej substancji.

Zjawisko generacji drugiej harmonicznej światła doczekało się kilku oryginalnych opracowań w języku polskim [25–30], w których to dokładniej omówiono mechanizm i prawa rządzące efektem.

3. Kryteria wyboru nieliniowych materiałów optycznych

Ogólne uwagi o mechanizmie fizycznym zjawiska wytwarzania drugiej harmonicznej światła oraz zasadnicze prawa opisujące ten efekt pozwalają nam na sprecyzowanie własności, jakie powinny posiadać materiały interesujące z punktu widzenia optyki nieliniowej. Wymagania te dotyczyć będą zarówno struktury krystalicznej, jak i ich własności optycznych.

Przede wszystkim kryształ winien być pozbawiony środka symetrii. Jest to warunek niezbędny, by tensor nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu $\chi_{ijk}^{2\omega}$, posiadał składowe różne od zera. W kryształach optycznie nieaktywnych i przezroczystych tensor ten, zgodnie z rozważaniami Kleinmana [2], jest symetryczny ze względu na wszystkie trzy wskaźniki, tzn.

$$\chi_{ijk}^{2\omega} = \chi_{jik}^{2\omega} = \chi_{kji}^{2\omega}. \quad (9)$$

Powoduje to zmniejszenie liczby niezależnych składowych tensora z 27 do 10. W połączeniu z warunkami symetrii kryształu otrzymujemy jeszcze dodatkową redukcję niezależnych elementów tensora nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu. Podobnie jak w fizyce kryształów [31], tak i w doświadczalnej optyce nieliniowej, używa się zazwyczaj zapisu macierzowego [3]. Tak więc zamiast tensora $\chi_{ijk}^{2\omega}$, gdzie i, j, k zmieniają się od 1 do 3, używać będziemy macierzy nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu d_{im} , gdzie $i = 1, 2, 3$ natomiast $m = 1, \dots, 6$. W zapisie macierzowym warunek Kleinmana [23] oznacza: $d_{12} = d_{26}$, $d_{13} = d_{35}$, $d_{14} = d_{25} = d_{36}$, $d_{15} = d_{31}$, $d_{16} = d_{21}$, $d_{23} = d_{34}$ i $d_{24} = d_{32}$. Niezerowe elementy macierzy dla różnych klas krystalograficznych przedstawia tabela I.

Z powyższej tabeli widać, że WDH poprzez mechanizm dipolowy elektryczny możliwe jest w 18 spośród 20 klas krystalograficznych pozbawionych środka symetrii. Warunek Kleinmana eliminuje dwie niecentrosymetryczne klasy, a mianowicie 422 i 622. W pozostałych 12 klasach krystalograficznych wszystkie elementy tensora nieliniowej polaryzowalności optycznej drugiego rzędu zerują się. Oznacza to, że w kryształach należących do tych klas zjawiska nieliniowe drugiego rzędu mogą zachodzić jedynie przy współudziale mechanizmu magnetyczno-dipolowego lub elektryczno-kwadrupolowego [7, 4, 33], a ich efektywność jest bez porównania mniejsza. W zakresie fal optycznych stosunek elektrycznej podatności kwadrupolowej $\chi_{ijkl}^{2\omega}$ do dipolowej $\chi_{ijk}^{2\omega}$ jest bowiem rzędu 10^{-3} .

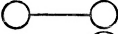
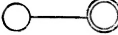
Elementy tensora nieliniowej podatności elektrycznej drugiego rzędu trudno jest dokładnie powiązać z liniowymi parametrami kryształu. Niemniej jednak doświadczalna reguła Millera [34] poprawnie wskazuje (dla kilku klas krystalograficznych) rząd wielkości $\chi_{ijk}^{2\omega}$, operując się na empirycznym związku,

$$\chi_{ijk}^{2\omega} = \alpha_{ii}(2\omega)\alpha_{jj}(\omega)\alpha_{kk}(\omega)\delta_{ijk}^{2\omega}, \quad (10)$$

Układ	Klasa		Macierz	Liczba niezerowych elementów
	nazwa	symbol		
Trójskośny	jednościanu	1		10
Jednoskośny	sfenoidu	2		4
	daszka	m		6
Ortorombowy	czworościanu rombowego	222		1
	piramidy rombowej	mm2		3
Tetragonalny	piramidy tetragonalnej	4		2
	czworościanu tetragonal- nego	$\bar{4}$		2
	trapezoedru tetragonal- nego	422		0
	piramidy dytetrago- nalnej	4mm		2
	skalenoedru trygonalnego	$\bar{4}2m$		1

gdzie κ oznacza liniowe podatności elektryczne, a $\delta_{ijk}^{2\omega}$ stała o wartości zbliżonej do $(4\pi)^3 \cdot 10^{-9}$. Ponieważ podatności elektryczne liniowe κ_{ii} są proporcjonalne do $(n_i^2 - 1)$, gdzie n_i jest współczynnikiem załamania, więc z (10) widać, że przydatniejsze w optyce nieliniowej są te materiały, które mają duży współczynnik załamania. To ostatnie stwierdzenie jest więc kolejnym wymaga-

Układ	Klasa		Macierz	Liczba niezerowych elementów
	nazwa	symbol		
Trygonalny	piramidy trygonalnej	3	$\begin{matrix} d_{11} & d_{12} & 0 & 0 & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & 0 & d_{24} & 0 & d_{26} \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	4
	trapezoedru trygonalnego	32	$\begin{matrix} d_{11} & d_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	1
	piramidy dytrygonalnej	3m	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	3
Heksagonalny	piramidy heksagonalnej	6	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	2
	podwójnej piramidy trygonalnej	$\bar{6}$	$\begin{matrix} d_{11} & d_{12} & 0 & 0 & 0 & d_{16} \\ d_{21} & d_{22} & 0 & 0 & 0 & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	2
	trapezoedru heksagonalnego	622	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	0
	piramidy dyheksagonalnej	6mm	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & 0 & d_{15} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & d_{24} & 0 & 0 \\ d_{31} & d_{32} & d_{33} & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	2
	podwójnej piramidy dytrygonalnej	$\bar{6}m2$	$\begin{matrix} d_{11} & d_{12} & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{26} \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix}$	1
	Kubiczny	czworoscianu poszostnego	43m	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & d_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{matrix}$
dwunastosciannu tetraedrycznego pentagonalnego		23	$\begin{matrix} 0 & 0 & 0 & d_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d_{25} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & d_{36} \end{matrix}$	1

Oznaczenia:  elementy macierzy równe sobie
 elementy macierzy o równych wartościach liczbowych, lecz o przeciwnych znakach

Przeгляд kryształów stosowanych w optyce nieliniowej

Układ krystalograficzny	Klasa	Nazwa kryształu	Wzór chemiczny kryształu	Długość fali podstawowej λ_1	Współczynniki załamania dla λ_1	Długość spójności l_{sp}	Kąt dopasowania fazowego Θ_{00e}	Najważniejsze elementy macierzy podatności elektrycznej drugiego rzędu KDP	Temperatura
				nm		μm	$^\circ$	d_{im}/d_{3e}	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
jedno-skośny	2	siarczan trójglicyny (TGS)	$(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$	694,3	$n_\alpha = 1,49;$ $n_\beta = 1,56$ $n_\gamma = 1,59$	4	$\Theta_{00e} = 48^\circ$ $\Theta_{00e} = 64^\circ$ $\Theta_{00e} = 32^\circ$	$d_{14} = 3,6 \cdot 10^{-3};$ $d_{25} = 3 \cdot 10^{-3}$ $d_{36} = 4 \cdot 10^{-4};$ $d_{23} = 3 \cdot 10^{-3}$ $d_{34} = 2,7 \cdot 10^{-3};$ $d_{22} = 7,5 \cdot 10^{-3}$ $d_{14} = 10,2$	[35] [36] [37] [38]
orto-rhombowy	222	kwasi α -jodowy	HJO_3	1152,6	$n_\alpha = 1,8101;$ $n_\beta = 1,9245$ $n_\gamma = 1,9460$				[35]
		sól Seignete'a	$\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	694,3	$n_\alpha = 1,4900$ $n_\beta = 1,4920$ $n_\gamma = 1,4954$				[35]
	mm2	pentaboran amonu niobian barowo-sodowy kwaśny fosforan potasu (KDP) $T < -150^\circ\text{C}$	$\text{NH}_4\text{B}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ KH_2PO_4	694,3 1064	$n_\alpha = 2,1694;$ $n_\beta = 2,2568$ $n_\gamma = 2,2577$		90°	$d_{33} = 33;$ $d_{15} = 29;$ $d_{24} = 31$ $d_{15} = 1,20;$ $d_{24} = 0,80;$ $d_{31} = 1,23;$ $d_{32} = 0,83$	[22] [39] [32]

tetrago- nalny	4 mm	tytanium baru	BaTiO ₃	1058,2	$n_{\alpha}^* = 2,395;$ $n_{\beta}^* = 2,401$ $n_{\gamma}^* = 2,406$	$l_{15} = 1,57$ $l_{31} = 2,90$ $l_{33} = 2,07$		$d_{15} = 36;$ $d_{31} = 38;$ $d_{33} = 14$	[40] [41]	
		tytanium ołowiu	PbTiO ₃	1064			$d_{31} = 120; d_{33} = 24;$ $d_{15} = 118$	[42]		
	42 m	kwaśny fos- foran amon- nu (ADP)	NH ₄ H ₂ PO ₄	694,3	$n_o = 1,5174;$ $n_e = 1,4732$	$l_{36} = 8,85$	51,9°	$d_{14} = 1,02; d_{36} = 1,03$	[41]	
				1058,2	$n_o = 1,5073;$ $n_e = 1,4686$	$l_{36} = 10,5$	41,9°	$d_{14} = 1,17; d_{36} = 1,18$	[41]	
		kwaśny arse- nian potasu (KDA)	KH ₂ AsO ₄	1064	$n_o = 1,562;$ $n_e = 1,5613$	$l_{36} = 10,59$ $l_{36} = 13,8$		59°	$d_{36} = 1,21$ $d_{14} = 0,86; d_{36} = 1,0$	[43] [32, 44, 45]
				694,3				$d_{14} = 1,16; d_{36} = 1,10$ $d_{14} = 0,95; d_{36} = 1,00$	[34]	
		kwaśny fos- foran pota- su (KDP)	KH ₂ PO ₄	1058,2	$n_o = 1,5034;$ $n_e = 1,4639$	$l_{36} = 9,25$		50,4°		[41, 43]
				1064	$n_o = 1,4937;$ $n_e = 1,4598$	$l_{36} = 11,43$		40,3°	$d_{14} = 1,03; d_{36} = 1,00$	[41, 43]
	kwaśny arse- nian rubidu (RDA)	RbH ₂ AsO ₄	694,3		$l_{36} = 158$		80°	$d_{36} = 0,64$	[45]	
	kwaśny fos- foran rubi- du (RDP)	RbH ₂ PO ₄	694,3	$n_o = 1,5017;$ $n_e = 1,4733$	$l_{36} = 32,7$		66°	$d_{36} = 1,04$	[45]	
trygo- nalny	32	kwarc α	SiO ₂	1058,2	$n_o = 1,5418;$ $n_e = 1,5332$	$l_{11} = 20,6$		$d_{11} = 0,85$	[34]	
		selen	Se	1064		$l_{11} = 20,65$		$d_{11} = 0,77$	[43]	
				10600	$n_o = 2,870;$ $n_e = 3,644$	$l_{11} = 400$		6°30'	$d_{11} = 400$	[46]
	telur	Te	10600	$n_o = 4,794;$ $n_e = 6,244$	$l_{11} = 40$		14°50'	$d_{11} = 12700$	[47]	
	3 m	niobian litu	LiNbO ₃	1058,2	$n_o = 2,2372;$ $n_e = 2,1550$			$d_{15} = 12,3; d_{22} = 6,5;$	[34]	
tantalitan litu		LiTaO ₃	1058,2	$n_o = 2,1474;$ $n_e = 2,1365$			$d_{31} = 12,3; d_{33} = 86$ $d_{15} = 2,7; d_{33} = 41$	[34]		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
heksagonalny	6 mm	jodan litu	LiJO_3	1064	$n_o = 1,860;$ $n_e = 1,719$	$l_{33} = 8,0$ $l_{31} = 2,1$	28,9°	$d_{31} = 10,1;$ $d_{33} = 8,2$	[48, 49]
		selenek kadmu	CdSe	10600		$l_{15} = 152$ $l_{31} = 64$ $l_{33} = 120$		$d_{15} = 74;$ $d_{31} = 68;$ $d_{33} = 130$	[50]
		siarczek kadmu	CdS	10600	$n_o^* = 2,506;$ $n_e^* = 2,529$	$l_{15} = 73$ $l_{31} = 50$ $l_{33} = 67$		$d_{15} = 69;$ $d_{31} = 63;$ $d_{33} = 105$	[50]
kubiczny	23	bromian sodu	NaBrO_3	694,3	$n_o = 1,611$			$d_{14} = 0,4$	[51]
		chloran sodu	NaClO_3	694,3	$n_o = 1,513$			$d_{14} = 1$	[51]
	43 m	antymonek galu	GaSb	1064	$n_o = 3,82;$ $n_e = 3,80$			$d_{14} = 1000$	[52]
				10600	$n_o = 3,54;$ $n_e = 3,49$	$l_{14} = 134$			[53]
		arsenek galu	GaAs	1058,2	$n_o = 3,30;$ $n_e = 3,27$			$d_{14} = 580$	[34]
				10600		$l_{14} = 104$			[53]
		antymonek indu	InSb	1060				$d_{14} = 1100$	[34]
		arsenek indu	InAs	10600	$n_o = 3,54;$ $n_e = 3,49$	$l_{14} = 53$		$d_{14} = 780$	[54, 53]
		chlorek miedzi	CuCl	1060	$n^* = 1,973$	$l_{14} = 4,5$		$d_{14} = 20$	[55]
		bromek miedzi	CuBr	1060	$n^* = 2,116$	$l_{14} = 2,4$		$d_{14} = 33,3$	[55]
jodek miedzi	CuJ	1060	$n^* = 2,345$	$l_{14} = 2,2$		$d_{14} = 66,6$	[55]		

* współczynnik załamania dla fali $\lambda = 589,6$ nm.

niem stawianym przed materiałem nieliniowym. Warto podkreślić, że ten właśnie warunek skierował zainteresowania badaczy na półprzewodniki.

Wydajność wytwarzania drugiej harmonicznej jest szczególnie duża w kierunku, w którym spełniony jest warunek dopasowania fazowego (5). Dlatego też celowe jest poszukiwanie kryształów dwójłomnych obdarzonych słabą dyspersją współczynnika załamania, tzn. takich, w których możliwe jest skompensowanie dyspersji przez dwójłomność czyli znalezienie kierunku dopasowania. Warunkiem istnienia kierunku dopasowania w kryształach jednoosiowych ujemnych jest spełnienie nierówności $n_2^o - n_2^e \geq n_2^o - n_1^o$, natomiast w kryształach jednoosiowych dodatnich warunek ten przybiera postać: $n_1^e - n_1^o \geq n_2^o - n_1^o$. W wypadku, gdy powyższe nierówności stają się równościami, kierunek dopasowania jest prostopadły do osi kryształu, a szczególny przypadek dopasowania nazywamy wówczas dopasowaniem 90-stopniowym. Taka sytuacja jest niezwykle korzystna, ponieważ odpowiada to poważnemu wzrostowi szerokościątowej centralnego maksimum drugiej harmonicznej. Innymi słowy, w kierunku dopasowania prostopadłym do osi kryształu można zrealizować przemianę częstotliwości promieniowania podstawowego zawartego w szerokim kącie bryłowym.

Wskazane jest również, by materiał nieliniowy słabo pochłaniał zarówno falę promieniowania podstawowego jak i falę drugiej harmonicznej. Innymi słowy, winien być przezroczysty dla obu częstotliwości.

Powyższe wymagania stawiane przed materiałem nieliniowym są istotne, gdy obserwujemy WDH w świetle przechodzącym; tracą one natomiast ważność w przypadku obserwacji harmonicznych w wiązce odbitej.

Kryształy, stosowane w optyce nieliniowej muszą oprócz tego odznaczać się najwyższą jakością optyczną, dać łatwo się hodować i umożliwić precyzyjną obróbkę. Te warunki, czysto techniczne, straciły ostatnio nieco na ważności ze względu na opracowanie metody badania WDH w proszkach krystalicznych [22, 23].

4. Podstawowe parametry kryształów używanych do generacji harmonicznych światła

Badania zjawiska WDH w kryształach są intensywnie prowadzone w laboratoriach całego świata od momentu zaobserwowania efektu przez Frankena i wsp. [1] w roku 1961. Minęło już wystarczająco dużo czasu, by przebadać dziesiątki kryształów pod kątem przydatności w optyce nieliniowej. Szczególnie dużo, bo około 100 kryształów przebadał Kurtz [23], stosując wspomnianą metodę proszkową. Najważniejsze lub najciekawsze kryształy nieliniowe oraz ich charakterystyczne parametry zestawiono w tabeli II. Ze względu na ograniczoną objętość pracy podano w powyższej tabeli tylko niektóre parametry charakteryzujące nieliniowe własności cytowanych kryształów. Ważne informacje można wyciągnąć na podstawie znajomości charakterystyk dyspersyj-

nych kryształów oraz wpływu temperatury na te charakterystyki. Często stosowanym parametrem kryształu jest kąt anizotropii, który to kąt daje pewne wskazówki o efektywności przemiany częstości fal świetlnych.

5. Zakończenie

Celem niniejszej pracy było zebranie podstawowych wiadomości o zjawisku WDH, omówienie głównych kryteriów wyboru nieliniowych materiałów optycznych i stabelaryzowanie ich parametrów. Wiadomości te traktujemy jako bazę, na której opierać się będzie druga część pracy [32] traktująca o możliwościach zastosowania metody wytwarzania drugiej harmonicznej światła w fizyce dielektryków.

Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi dr hab. St. Kielichowi za udostępnienie niektórych materiałów i dyskusje przeprowadzone podczas pobytu w Bordeaux.

Panu Profesorowi dr hab. J. Małeckiemu i p. mgr W. Kuczyńskiemu gorąco dziękuję za ogromny trud przejrzenia rękopisu i cenne uwagi.

Literatura

- [1] P. A. Franken, A. E. Hill, C. W. Peters, G. Weinreich, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 118 (1961).
- [2] D. A. Kleinman, *Phys. Rev.*, **126**, 1977 (1962).
- [3] P. A. Franken, J. F. Ward, *Rev. Mod. Phys.*, **35**, 23 (1963).
- [4] N. Bloembergen, *Nonlinear Optics*, New York 1965.
- [5] S. A. Achmanow, R. W. Chochłow, *Problemy nieliniowej optiki*, Moskwa 1964.
- [6] N. Bloembergen, P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, **128**, 606 (1962).
- [7] J. A. Armstrong, N. Bloembergen, J. Ducuing, P. S. Pershan, *Phys. Rev.*, **127**, 1918 (1962).
- [8] P. D. Maker, R. Terhune, M. Nisenoff, C. Savage, *Phys. Rev. Letters*, **8**, 21 (1962).
- [9] J. A. Giordmaine, *Phys. Rev. Letters*, **7**, 19 (1962).
- [10] P. D. Maker, R. W. Terhune, C. M. Savage, *Proc. 3rd Conf. on Quantum Electronics*, Paris 1963, New York; Columbia University Press 1964, str. 1559.
- [11] P. P. Bey, J. F. Giuliani, H. Rabin, *Phys. Rev. Letters*, **19**, 819 (1967).
- [12] A. Ashkin, G. D. Boyd, D. A. Kleinman, *Appl. Phys. Letters*, **6**, 179 (1965).
- [13] S. A. Achmanow, A. I. Kowrigin, A. S. Piskarskas, R. W. Chochłow, *Zh. Eksper. Teor. Fiz. Pis'ma*, **5**, 223 (1965).
- [14] T. M. Barchudarowa, A. Graja, T. T. Uruzabajew, *Zh. Priklad. Spektrosk. (USSR)*, **10**, 33 (1969).
- [15] W. D. Wołosow, M. I. Raszjektajewa, *Komunikat na IV Wszechzwiązkowym Sympozjum z Optyki Nieliniowej*, Kijów, październik 1968.
- [16] W. D. Wołosow, M. I. Raszjektajewa, *Optika i Spektrosk.*, **28**, 105 (1970).
- [17] R. G. Smith, K. Nassau, M. F. Galvin, *Appl. Phys. Letters*, **7**, 256 (1965).
- [18] J. E. Geusic, H. J. Levinstein, S. Singh, R. G. Smith, L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Letters*, **12**, 306 (1968).
- [19] M. W. Dowley, E. B. Hodges, *IEEE J. Quant. Electron.*, **4**, 552 (1968).
- [20] U. Deserno, G. Nath, *Phys. Letters*, **30A**, 483 (1969).
- [21] W. Kuczyński, *Fiz. Dielektryków i Radiospektroskopia* (w druku).

- [22] A. Graja, *Phys. Status Solidi*, **27**, K 93 (1968).
- [23] S. K. Kurtz, T. T. Perry, *J. Appl. Phys.*, **39**, 3798 (1968).
- [24] A. A. Filimonow, W. S. Suworow, J. S. Rez, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **56**, 1519 (1969).
- [25] F. Kaczmarek, *Problemy Elektr. i Telekom.*, **12**, 146 (1966).
- [26] A. Graja, *Postępy Fizyki*, **18**, 539 (1967).
- [27] A. H. Piekara, *Nowe oblicze optyki*, PWN, W-wa 1968.
- [28] S. Kielich, *Postępy Fizyki*, **22**, 181 (1971).
- [29] S. Kielich, *Postępy Fizyki*, **22**, 349 (1971).
- [30] J. Stankowski, A. Graja, *Wstęp do elektroniki kwantowej*, WKŁ, W-wa 1972.
- [31] J. F. Ney, *Własności fizyczne kryształów*, PWN, W-wa 1968.
- [32] A. Graja, *Postępy Fizyki*, w przygotowaniu.
- [33] J. E. Bjorkholm, A. E. Siegman, *Phys. Rev.*, **154**, 851 (1967).
- [34] R. C. Miller, *Appl. Phys. Letters*, **5**, 17 (1964).
- [35] A. Savage, R. C. Miller, *Appl. Optics*, **1**, 661 (1962).
- [36] A. S. Sonin, W. S. Suworow, *Fiz. Tverdogo Tela*, **10**, 1031 (1968).
- [37] W. S. Suworow, A. S. Sonin, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **54**, 1044 (1968).
- [38] J. E. Bjorkholm, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-4**, 970 (1968) i errata: *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-5**, 260 (1969).
- [39] J. E. Geusic, H. J. Levistein, J. J. Rubin, S. Singh, L. G. Van Uitert, *Appl. Phys. Letters*, **11**, 269 (1967).
- [40] R. C. Miller, *Phys. Rev.*, **134**, A 1313 (1964).
- [41] R. C. Miller, D. A. Kleinman, A. Savage, *Phys. Rev. Letters*, **11**, 146 (1963).
- [42] S. Singh, J. P. Remeika, J. R. Potopowicz, *J. Opt. Soc. Amer.*, **61**, 669 (1971).
- [43] J. Jerphagnon, S. K. Kurtz, *Phys. Rev.*, **B1**, 1739 (1970).
- [44] J. P. Van der Ziel, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **135**, A 1662 (1964).
- [45] W. S. Suworow, A. S. Sonin, J. S. Rez, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **53**, 49 (1967).
- [46] J. Jerphagnon, E. Batifol, M. Sourbe, *CR Acad. Sci. (France)*, **265**, 400 (1967).
- [47] C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 1027 (1965).
- [48] G. Nath, S. Haussühl, *Appl. Phys. Letters*, **14**, 154 (1969).
- [49] F. R. Nash, J. G. Bergman, G. D. Boyd, E. H. Turner, *J. Appl. Phys.*, **40**, 5201 (1969).
- [50] C. K. N. Patel, *Phys. Rev. Letters*, **16**, 613 (1966).
- [51] H. J. Simon, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **171**, 1104 (1968).
- [52] S. S. Jha, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **171**, 891 (1968).
- [53] J. J. Wynne, N. Bloembergen, *Phys. Rev.*, **188**, 1211 (1969).
- [54] R. K. Chang, J. Ducuing, N. Bloembergen, *Phys. Rev. Letters*, **15**, 415 (1965).
- [55] D. Chemla, P. Kupecek, C. Schwartz, C. Schwab, A. Goltzene, *IEEE J. Quantum Electron.*, **QE-7**, 126 (1971).

Jan Kalinowski

Instytut Fizyki
Politechnika Gdańska

Ekscytony, dziury i elektrony w kryształach organicznych

Excitons, Holes and Electrons in Organic Crystals

Abstract: A review of some optical, electrical and photomagneto-electrical properties of the organic crystals is given.

A part of the review is devoted to the exciton-exciton and exciton-charge carrier interaction phenomena in the crystals.

The role of these phenomena in the understanding of the above mentioned properties of the organic crystals is pointed out.

1. Wstęp

Poszukiwania nowych rozwiązań technologicznych coraz częściej zwracają się ku podpatrywaniu naturalnych mikroprocesów biologicznych. Obecny etap poszukiwań to próby zrozumienia tych mikroprocesów i stworzenia konsekwentnego modelu transportu energii i ładunku elektrycznego. Złożoność białek i ich kompleksowych struktur powoduje, że jak dotychczas większość prac podstawowych opiera się na układach prostszych.

Grupą związków organicznych, które przy stosunkowo nieskomplikowanych drobinach lecz strukturalnie zbliżonych do bardziej złożonych układów drobinowych są organiczne kryształy molekularne.

Oczekuje się, że zbudowanie spójnej teorii transportu energii i ładunku elektrycznego w tych kryształach pozwoli na jej odpowiednią ekstrapolację do układów bardziej złożonych. Badania procesów transportu energii i ładunku elektrycznego w kryształach molekularnych mają już ok. 30-letnią tradycję. Tendencje ostatnich lat wskazują, że wzrasta zainteresowanie wzajemną współ-

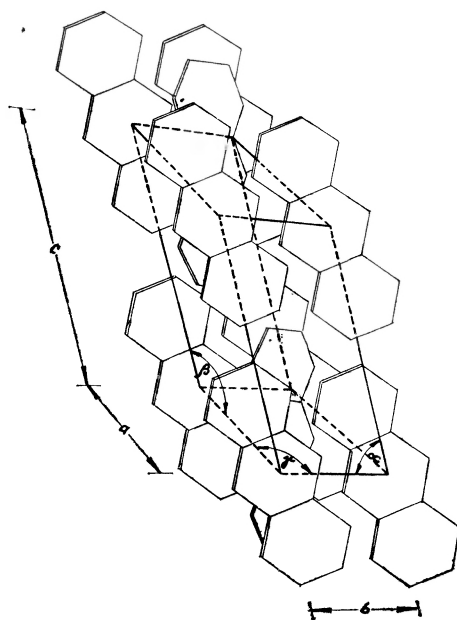
zależnością tych dwóch procesów — oddziaływaniem ekscytonów z nośnikami ładunku w stanie stacjonarnym i dynamicznym.

Celem tego opracowania jest przedstawienie aktualnego stanu badań tych zjawisk na tle niektórych optycznych (głównie luminescencyjnych) i elektrycznych właściwości organicznych kryształów molekularnych.

2. Kryształy molekularne

Pojęcie kryształu molekularnego definicyjnie wiąże się z regularną strukturą przestrzenną drobin związanych słabymi siłami van der Waalsa.

Jedną z najintensywniej badanych grup organicznych kryształów molekularnych są węglowodory aromatyczne, a wśród nich antracen. Antracen o wzorze sumarycznym $C_{14}H_{10}$ tworzy strukturę krystaliczną przedstawioną na rys. 1 [1].



Rys. 1. Krystaliczna struktura antracenu [1]



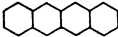
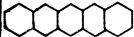
Rysunek przedstawia podstawową komórkę z zaznaczonymi osiami a , b , c i kątami α , β , γ dla kryształu antracenu, a tabela I porównuje te dane dla różnych kryształów grupy liniowych węglowodorów aromatycznych.

Jest rzeczą istotną zwrócić uwagę na nieco odmienne usytuowanie dwóch drobin wewnątrz komórki kryształu. Ma to istotne znaczenie dla klasyfikacji

stanów wzbudzenia kryształu jak i jego pewnych właściwości w polu magnetycznym, o których mowa w dalszej części artykułu.

Tabela I

Porównanie danych strukturalnych naftalenu, antracenu, tetracenu i pentacenu [13]



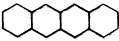
				
	Naftalen	Antracenu	Tetracenu	Pentacenu
Układ krystalizacji	Jednoskośny	Jednoskośny	Trójskośny	Trójskośny
a [Å]	8,24	8,56	7,98	7,93
b [Å]	6,00	6,04	6,14	6,14
c [Å]	8,66	11,16	13,57	16,03
α [°]	90,00	90,00	101,30	101,90
β [°]	122,90	124,70	113,20	112,60
γ [°]	90,00	90,00	87,50	85,60

3. Luminescencja. Ekscytony

Luminescencyjne właściwości kryształów organicznych wykazują daleko idące różnice, jeśli odnosić je do drobin izolowanych i zróżnicowanie, gdy porównywać różne kryształy między sobą. Spójrzmy na kwantowe wydajności luminescencji grupy tzw. węglowodorów „cata-condensed” o ogólnym wzorze sumarycznym $C_{4n+2}H_{2n+4}$ (n — liczba pierścieni benzenowych w drobinie) [5].

Tabela II

Kwantowe wydajności luminescencji węglowodorów typu $C_{4n+2}H_{2n+4}$ w stanie izolowanych molekuł i w stanie krystalicznym

		Drobina *	Kryształ
Naftalen	- $C_{10}H_8$ 	0,23	0,85 [3]
Antracenu	- $C_{14}H_{10}$ 	0,36	0,99 [4]
Tetracenu	- $C_{18}H_{12}$ 	0,21	0,0022 [3]

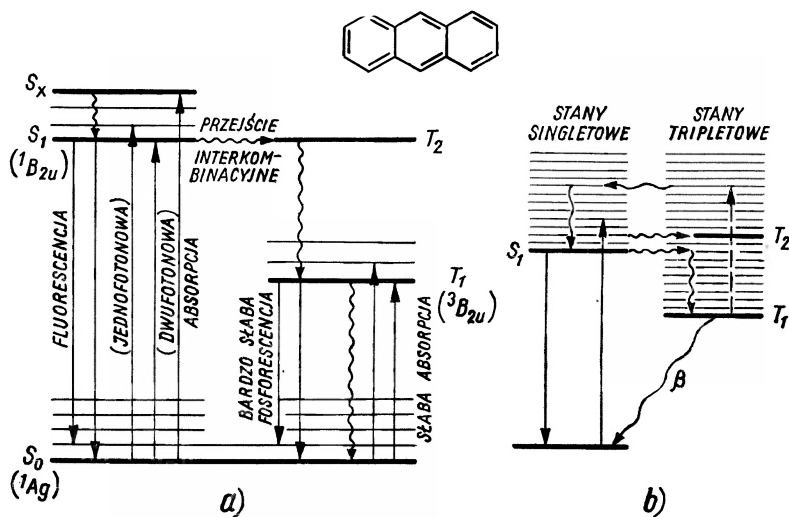
* Dane wzięte z [2].

Dwa pierwsze związki przy przejściu od izolowanej drobinie do stanu krystalicznego wykazują więcej niż 100%-owy wzrost wydajności. W przypadku

tetracenu w tej samej sytuacji następuje natomiast gwałtowny spadek wydajności fluorescencji. W dodatku wydajność fluorescencji krystalicznego tetracenu w odróżnieniu od dwóch pozostałych kryształów, jest silnie dezaktywowana termicznie zbliżając się do nasycenia począwszy od ok. 160°K w kierunku dalszego obniżania temperatury [6, 18, 23].

Innym interesującym zjawiskiem optycznym, zaobserwowanym w wielu organicznych kryształach molekularnych, jest luminescencja opóźniona (p. np. [5, 7]). Jej skład widmowy jest identyczny z widmem fluorescencji bezpośredniej, a wydajność i czas zaniku zmieniają się od kryształu do kryształu.

Wiele z naszkicowanych efektów da się wyjaśnić w oparciu o przesunięcia poziomów energetycznych drobin w kryształach na skutek oddziaływań dipol-dipolowych i elektronowo-wymiennych.



Rys. 2. Poziomy energetyczne drobin (a) i kryształu antracenu (b)

W drobinach izolowanych drugi stan tripletowy leży na poziomie pierwszego singletu stwarzając konkurencyjny do fluorescencji proces zaniku tych stanów w przejściach interkombinacyjnych. Oddziaływania van der Waalsowskie w kryształach przesuwają poziomy tak, że S_1 przechodzi poniżej T_2 . Prawdopodobieństwo przejść interkombinacyjnych maleje. Wzrasta prawdopodobieństwo emisji spontanicznej z pierwszego poziomu singletowego, wzrasta wydajność fluorescencji. Wyjątek od tej zasady stanowi tetracen.

Jak zdarzało się to już poprzednio, wyjątek naprowadził na niedawne odkrycie nowego zjawiska, które jest niejako odwróceniem zjawiska opóźnionej fluorescencji w antracenie i innych kryształach molekularnych [6, 8]. Obydwa zjawiska związane są z pojęciem frenklowskiego ekscytonu tripletowego i mo-

żliwości jego migracji w objętości kryształu (zestawienie stanów energetycznych antracenu i tetracenu, p. tabela III).

Tabela III

Stany energetyczne antracenu i tetracenu

Rodzaj stanu	Energia [eV]	
	Antracenen	Tetracenen
Energia jonizacji drobiny w fazie gazowej	7,5	6,9
Praca wyjścia z kryształu	5,65	5,25
Pasmo przewodnictwa (górne)	4,1	3,5
Pasmo przewodnictwa (dolne)	3,7	3,1
Ekscyton typu charge-transfer	3,45	2,9
Ekscyton singletowy	3,15	2,4
Ekscyton tripletowy	1,8	1,3

Kryształy molekularne są wyjątkowo dobrym przykładem tworzenia się tzw. ekscytonów małych (frenklowskich), co jest konsekwencją słabych oddziaływań międzydrobinowych (o ekscytonach Motta-Wanniera w kryształach organicznych patrz § 6). Gdy w zerowym przybliżeniu kryształ molekularny traktujemy jako zorientowany gaz, przejście wzbudzenia jednej drobiny na sąsiednią nie zmieni energii układu. Jeśli więc układ zawiera N drobin, możemy mówić o N -krotnej degeneracji jego stanu.

W rzeczywistym kryształe wzbudzona drobina oddziałuje z drobinami niewzbudzonymi poprzez oddziaływanie dipol-dipol i elektronowo-wymienne. Jeżeli ΔW jest energią oddziaływania, to zgodnie z zasadą nieoznaczoności czas życia wzbudzenia drobinowego przed zmianą miejsca (czas przeskoku) jest rzędu $h/\Delta W$.

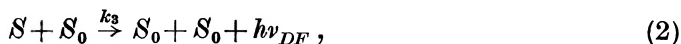
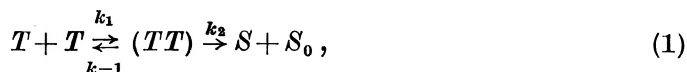
Miarą ΔW jest tzw. rozszczepienie Dawydowa [9, 10, 11, 12]. Ma ono sens różnicy energii pomiędzy stanami wzbudzenia dwóch nierównoważnych translacyjnie drobin w jednostkowej komórce kryształu (p. § 2).

Tak więc ΔW można otrzymać z danych spektralnych. Dla ekscytonów singletowych $\Delta W = 300 \text{ cm}^{-1} \cong 0.03 \text{ eV}$, dla tripletów $\Delta W = 10 \text{ cm}^{-1} \cong 1.24 \times 10^{-3} \text{ eV}$. Stąd czas zmiany miejsca dla ekscytonu singletowego $t_s \cong 10^{-13} \text{ s}$ i tripletowego $t \cong 3 \times 10^{-12} \text{ s}$.

W kryształach poliacenów energia fononów w temperaturze pokojowej jest rzędu $20 \text{ cm}^{-1} \cong 2.48 \times 10^{-3} \text{ eV}$, a więc okres drgań sieci krystalicznej $t \cong 2 \times 10^{-12} \text{ s}$. Widać więc, że okres drgań siatki jest tego samego rzędu jak czas hoppingu dla ekscytonów tripletowych, lecz dłuższy niż czas hoppingu dla ekscytonów singletowych. Stąd triplety są silniej sprzężone z fononami siatki niż singlety i stąd też oczekuje się, że odległość przeskoku dla tripletów jest

znacznie krótsza (od drobiny do drobiny) niż dla singletów. Jednak tzw. „długość dyfuzji” ($L = (2D\tau)^{1/2}$) jest większa dla tripletów ze względu na ich dłuższy czas życia (w antracenie $\tau = \beta^{-1} \cong 25$ ms).

Tak więc przy odpowiedniej koncentracji ekscytonów tripletowych dochodzi do procesu ich anihilacji:



gdzie S , T — oznaczają odpowiednio ekscyton singletowy i tripletowy, S_0 — stan podstawowy drobiny i $h\nu_{DF}$ — kwant opóźnionej fluorescencji.

Uzyskane świecenie ma identyczny skład widmowy jak fluorescencja bezpośrednia. Jest ono jednak przesunięte w czasie o średni czas niezbędny do zderzenia ekscytonów tripletowych [19].

Zasada zachowania spinu wskazuje, że anihilacja tripletów wg reakcji (1) nastąpi wtedy, gdy będą one miały spiny przeciwne. Stąd nie każdy akt zderzenia ekscytonów tripletowych prowadzi do ich anihilacji. W języku mechaniki kwantowej oznacza to, że stała k_2 zależy od singletowej amplitudy funkcji stanu (TT). Para zderzających się tripletów może znaleźć się w dziewięciu możliwych stanach spinowych. Prawdopodobieństwo wystąpienia tych stanów jest jednakowe i stała tworzenia każdego z nich wynosi $k_1 n^2/9$ [14] (n — koncentracja ekscytonów tripletowych).

Z wystarczającym przybliżeniem dla rozważanego problemu funkcje tych stanów określone są hamiltonianem [16]

$$\mathcal{H}_P = D(\hat{S}_{1z}^2 + \hat{S}_{2z}^2) + E[\hat{S}_{1x}^2 + \hat{S}_{2x}^2 - \hat{S}_{1y}^2 - \hat{S}_{2y}^2] - \frac{1}{3}D(\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2), \quad (3)$$

który jest sumą hamiltonianów stanu tripletowego każdego z ekscytonów [15, 22],

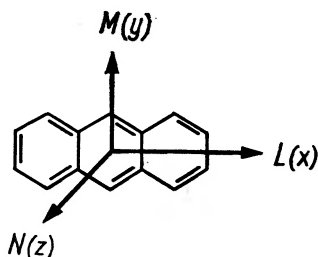
$$\hat{\mathcal{H}}_D = D\hat{S}_z^2 + E(\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2) - \frac{1}{3}D\hat{S}^2. \quad (4)$$

Taka postać hamiltonianu dla tripletu uwarunkowana jest magnetycznym oddziaływaniem dipol-dipol dwóch elektronów w drobinie, przy czym \hat{S}^2 jest operatorem spinu całkowitego, \hat{S}_x , \hat{S}_y , \hat{S}_z — składowymi tego operatora na główne osie drobiny (p. rys. 3), a D i E są parametrami tzw. rozszczepienia zerowego.

Powyższe oddziaływanie znosi degenerację trzech funkcji własnych tripletu i stąd hamiltonian (4) nazywa się hamiltonianem rozszczepienia zerowego [15].

Funkcjami diagonalizującymi hamiltonian rozszczepienia zerowego są trzy funkcje $|x\rangle$, $|y\rangle$, $|z\rangle$ przyporządkowane trzem kierunkom (x , y , z) kwantowania spinu. Formalna kombinacja tych funkcji prowadzi do dziewięciu zdegenerowanych stanów pary tripletów: $|x, x\rangle$, $|y, y\rangle$, ... $|j, i\rangle$ ($i, j = x, y, z$).

Słabe oddziaływanie między spinami tripletów usuwa degenerację i prowadzi do dziewięciu nowych funkcji stanu, które są kombinacjami stanów

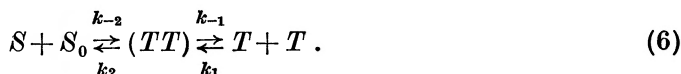


Rys. 3. Główne osie drobiny antracenu

zdegenerowanych. Jedynie trzy spośród tych funkcji, które mają charakter singletowy, mogą dawać wkład do procesu anihilacji. Jeżeli więc $S_l = |\langle S|\psi_l\rangle|$ jest amplitudą singletowej składowej l -tego stanu, to prawdopodobieństwo jego anihilacji równa się $k_2 S_l^2 / (k_{-1} + k_2 S_l^2)$, a stała szybkości anihilacji γ będąca iloczynem stałej częstości zderzeń i całkowitego prawdopodobieństwa anihilacji wynosi [14]:

$$\gamma = \frac{1}{9} k_1 \sum_{l=1}^9 \frac{k_2 S_l^2}{k_{-1} + k_2 S_l^2} = \frac{1}{9} \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + \frac{1}{3} k_2} \quad (5)$$

Powyższe rozważania nasuwają wniosek, że jeśli spełniony będzie warunek energetyczny $E_s \cong 2E_T$, to może nastąpić proces odwrotny do anihilacji — proces rozszczepienia ekscytonu singletowego na dwa ekscytony tripletowe:



Warunek ten jest spełniony począwszy od tetracenu idąc w kierunku wzrostu liczby pierścieni benzenowych w drobinie.

Ponieważ dla tetracenu $2E_T - E_s \cong 0.2$ eV [6], proces (6) powinien być aktywowany termicznie i zanikać przy spadku temperatury z energią aktywacji ~ 0.2 eV. Oczywiście rozszczepienie singletu jest mechanizmem konkurencyjnym do fluorescencji i wobec tego jego obecność obniża wydajność fluorescencji. Ten właśnie proces uczynił Swenberg i Stacy [17] odpowiedzialnym za niską wydajność fluorescencji tetracenu w temperaturze pokojowej i jej silny wzrost z obniżeniem temperatury. Należy również wnioskować, że w pentacenie, dla którego $E_s > 2E_T$, rozszczepienie singletu eliminuje fluorescencję w ogóle, nawet w temperaturach niskich.

Jest zrozumiałe, że kwantowo-mechaniczne rozważania przeprowadzone dla anihilacji dwóch tripletów mogą być bez przeszkód zastosowane do procesu rozszczepienia singletu.

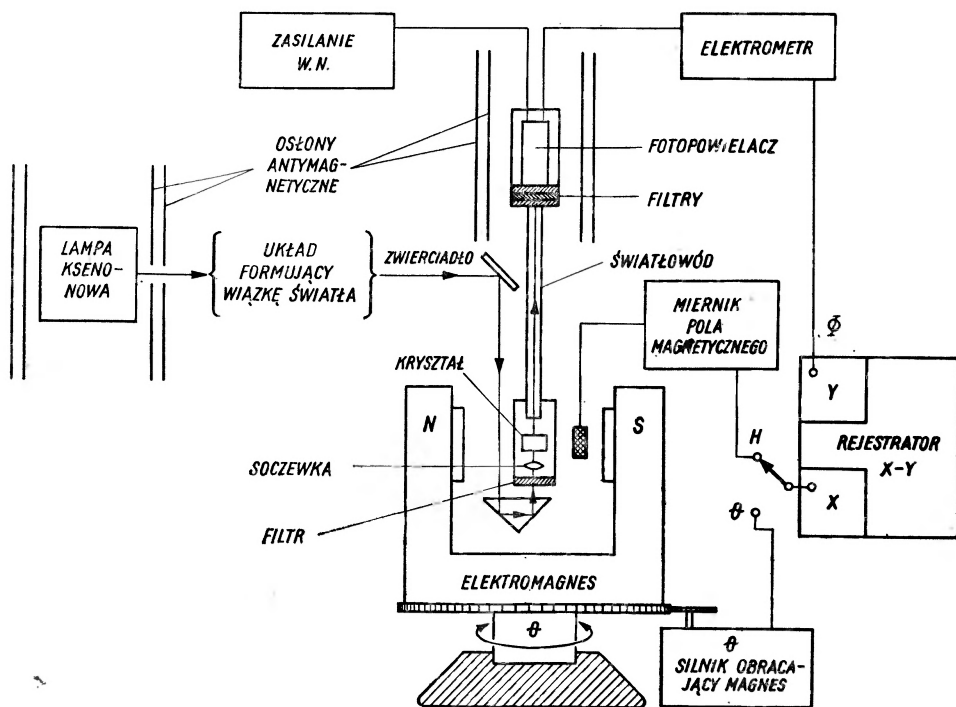
W zakończeniu tego paragrafu należy zwrócić uwagę, że pominięto w nim problemy natury stanów emitujących i związanych z tym badań widmowych, jak również szczegóły dotyczące migracji energii. Problematyka ta zostanie przedstawiona w jednym z kolejnych artykułów poświęconych kryształom organicznym.

4. Efekty fotomagnetyczne

Zjawiska (1) i (6) nasuwają myśl o możliwości wpływania na fluorescencję opóźnioną czy też fluorescencję bezpośrednią w przypadku tetracenu poprzez modyfikację stanów tripletowych, a więc w efekcie poprzez zmianę prawdopodobieństwa anihilacji tripletów lub rozszczepienia singletu.

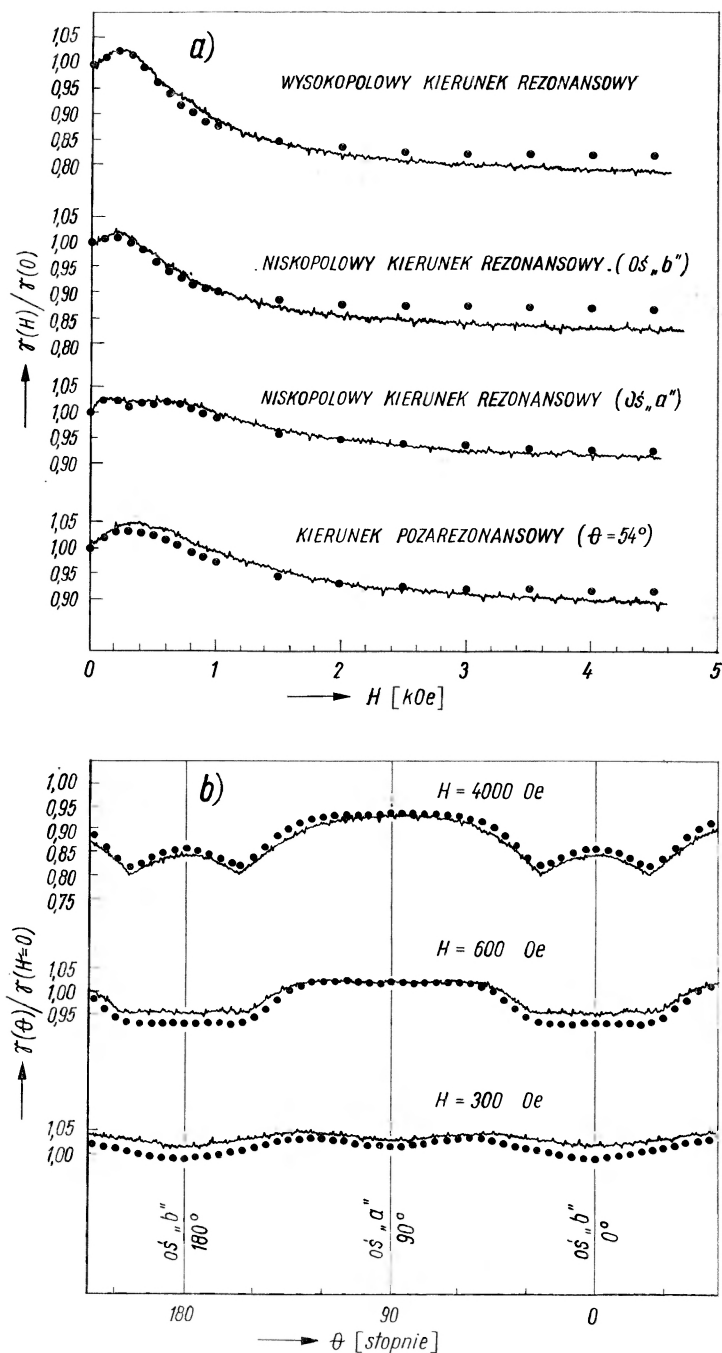
Jednym z czynników modyfikujących stany tripletowe może być zewnętrzne pole magnetyczne [15]. Eksperymenty przeprowadzone z fluorescencją opóźnioną antracenu [20] jak i z bezpośrednią fluorescencją tetracenu [8] wykazały silny wpływ stosunkowo niewysokich pól magnetycznych (nie przekraczających 5000 Gs) na wydajność fluorescencji i jej zależność od kierunku pola magnetycznego ze względu na jedną z wybranych osi kryształu.

Schemat aparatury pomiarowej stosowanej w pierwszej z cytowanych prac przedstawia rys. 4, a wyniki eksperymentu rys. 5.



Rys. 4. Schemat aparatury do badań wpływu natężenia i kierunku pola magnetycznego na opóźnioną fluorescencję antracenu [20]

Teoria tych efektów podana została przez Merrifielda [14, 20, 21]. Uwzględnia ona zastosowanie spinowych reguł wyboru przy procesie anihilacji ekscytonów tripletowych z jednoczesnym uwzględnieniem wpływu pola magnetycznego na stany tripletowe.

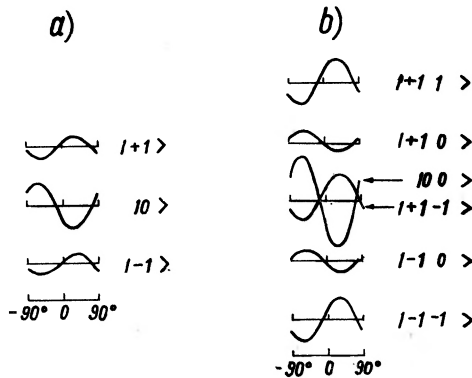


Rys. 5. Wpływ pola magnetycznego na fluorescencję opóźnioną w monokryształe antracenu; a — zależność od natężenia pola magnetycznego dla różnych kątów θ liczonych względem osi „b” kryształu w płaszczyźnie „ab”; b — zależność od kąta θ dla różnych natężeń pól magnetycznych (punkty na krzywych — wyniki teoretyczne)

W obecności zewnętrznego pola magnetycznego o natężeniu \vec{H} do hamiltonianu (3) dochodzi składnik zeemanowski

$$\hat{\mathcal{H}}_p = g\beta\vec{H}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + D(\hat{S}_{z1} + \hat{S}_{z2}) + \\ + E(\hat{S}_{x1}^2 + \hat{S}_{x2}^2 - \hat{S}_{y1}^2 - \hat{S}_{y2}^2) - \frac{1}{3}D(\hat{S}_1^2 + \hat{S}_2^2). \quad (7)$$

Gdy składnik zeemanowski $\hat{\mathcal{H}}_z = g\beta\vec{H}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2)$ jest dużo większy od składnika rozszczepienia pola zerowego $\hat{\mathcal{H}}_D$, wtedy ten ostatni można traktować jak zaburzenie $\Delta\hat{\mathcal{H}}$ w stosunku do stanu, w którym poszczególne ekscytony kwantowane są wzdłuż kierunku zewnętrznego pola magnetycznego. W tym tzw. przypadku wysokiego pola funkcje własne stanów tripletowych związane są z trzema rzutami ich spinu na kierunek pola \vec{H} i można je zapisać jako $|+1\rangle$, $|0\rangle$, $|-1\rangle$. Dla pary ekscytonów tripletowych uzyskujemy układ nowych dziewięciu funkcji własnych: $|+1+1\rangle$, $|-1-1\rangle$, ..., $|ij\rangle$ ($i, j = +1, 0, -1$). Teraz $\hat{\mathcal{H}}_D = \Delta\hat{\mathcal{H}}$ działa jak zaburzenie. Jego wpływ przejawia się w usunięciu degeneracji stanów i w anizotropii ich energii względem kierunku pola magnetycznego odnieszonego do osi głównych drobin, a stąd i do osi kryształu. Zależności te przedstawia rys. 6.



Rys. 6. Anizotropia energii dla przypadku wysokiego pola \vec{H} dla pary (b) i pojedynczego tripletu (a). Odkładane na osi odciętych kąty zawarte są między kierunkiem pola magnetycznego \vec{H} i osią \vec{a} monokryształu antracenu [21]

W ogólności spośród dziewięciu funkcji stanu pary tripletów mamy teraz dwa stany z charakterem singletowym: 1) — $|00\rangle$ i 2) — $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1-1\rangle + |-1+1\rangle)$.

Stan $\frac{1}{\sqrt{2}}(|+1-1\rangle - |-1+1\rangle)$ ma charakter czysto tripletowy. Taka sytuacja możliwa jest dzięki usunięciu, przez słabe oddziaływanie między tripletami, degeneracji stanów $|+1-1\rangle$ i $|-1+1\rangle$.

Dla pewnych szczególnych orientacji pola magnetycznego (tzw. „pozycji

rezonansowych”), (p. rys. 6) wszystkie trzy stany $|0\ 0\rangle$, $|+1\ -1\rangle$ i $|-1\ +1\rangle$ będą zdegenerowane i dla tych orientacji wystąpi tylko jeden stan o charakterze singletowym $\frac{1}{\sqrt{3}}(|0\ 0\rangle - |+1\ -1\rangle - |-1\ +1\rangle)$. Stała anihilacji maleje więc

jeszcze bardziej i pojawia się dla tych kątów „rezonansowy” spadek opóźnionej fluorescencji. Celem ilościowego ujęcia zjawiska Merrifield i inni [20] analizują równanie wyrażające zmianę w czasie macierzy gęstości stanów pary tripletów przyjmując za bazę dziewięć spinowych stanów tego układu.

W celu oszacowania potrzebnych elementów tej macierzy przechodzi się zwykle do bazy stanów par tripletowych diagonalizującej hamiltonian a nie operator całkowitego spinu [20].

Odpowiednia procedura matematyczna prowadzi do równania, które posiada rozwiązania analityczne tylko w dwóch przypadkach granicznych:

a) Nie istnieją dwa poziomy energetyczne, których odległość $(E_m - E_n)$ byłaby porównywalna z ich naturalną szerokością (k_{-1}) , i w nieobecności pola magnetycznego $(\vec{H} = 0)$ istnieją 3 stany z charakterem singletowym, których amplitudy singletowe równe są $3^{-1/2}$. Wtedy $\gamma(0)$ pokrywa się z (5).

b) Wielkość zewnętrznego pola magnetycznego jest taka, że składnik zeemanski hamiltonianu znacznie przewyższa składnik rozszczepienia pola zerowego. Spośród funkcji własnych takiego hamiltonianu tylko dwie posiadają składowe singletowe. Są to stany $|0\ 0\rangle$ i $2^{-1/2}(|+1\ -1\rangle + |-1\ +1\rangle)$.

Energie tych stanów są funkcjami kątów (α, β, γ) pomiędzy kierunkiem pola magnetycznego \vec{H} i osiami głównymi drobiny (x, y, z) , (p. rys. 3).

$$E_0 = 2(D - E) \cos^2 \alpha + 2(D + E) \cos^2 \beta, \quad (8)$$

$$E_1 = D(1 + \cos^2 \gamma) + E(\cos^2 \alpha - \cos^2 \beta).$$

W tej sytuacji wyróżnia się trzy możliwości:

$E_0 = E_1$ — przypadek rezonansowy,

$E_0 \neq E_1$ (różnica duża) — daleko od rezonansu,

$E_0 \neq E_1$ (różnica niewielka) — przypadek bliskorezonansowy.

Pierwszy z tych trzech przypadków daje degenerację powyższych stanów i liczba stanów o charakterze singletowym spada do jednego. Do porównania teorii z doświadczeniem wygodnie jest zanalizować stosunek $\gamma(H)$ otrzymany dla przypadku „daleko od rezonansu” do $\gamma(0)$, ((5)). Stosunek ten przedstawia się następująco:

$$\frac{\gamma(H)}{\gamma(0)} = \frac{1 + \frac{4}{9} \frac{k_2}{k_{-1}}}{1 + \frac{2}{3} \frac{k_2}{k_{-1}}}. \quad (9)$$

Z kolei ponieważ fluorescencja opóźniona kryształu dana jest wyrażeniem $\Phi = \frac{1}{2} \gamma \int_V n^2 dV$ (całkowanie odbywa się po objętości kryształu, a n oznacza kon-

centrację swobodnych ekscytonów), stosunek $\Phi(H)/\Phi(0)$ jest równoważny stosunkowi $\gamma(H)/\gamma(0)$ i stąd na podstawie odpowiedniej krzywej z rys. 5a wyznacza się jego wartość (0,93), a następnie na mocy (9) $k_2/k_{-1} = 0.4 \pm 0.04$.

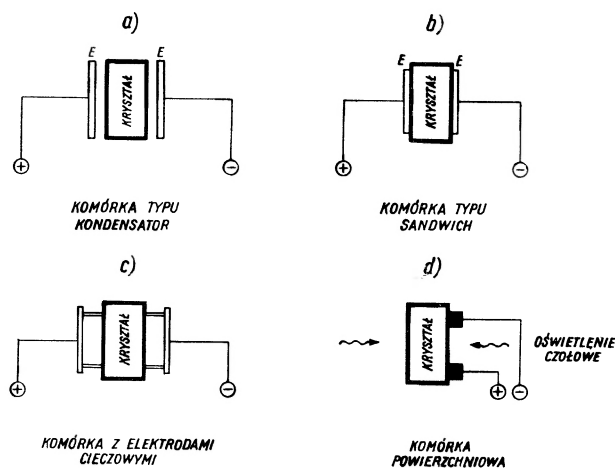
Korzystając z tego, że parametry rozszczepienia zerowego D i E znane są z pomiarów widm ESR ekscytonów tripletowych [24, 25] oraz z warunku rezonansu $E_0 = E_1$ (p. zależności (8)) można wyznaczyć położenia rezonansów. Uzyskana zgodność z doświadczeniem jest bardzo dobra (p. rys. 5b).

Obserwowane małe odchylenia przebiegu krzywych doświadczalnych i teoretycznych wiąże się z pewnymi przybliżeniami teorii. Chodzi tu głównie o nieuwzględnienie przestrzennych i spinowych stopni swobody ekscytonów tripletowych.

5. Fotoprzewodnictwo. Rola dziur i elektronów

Przewodnictwo kryształów organicznych było przedmiotem wielu prac oryginalnych i opracowań przeglądowych tak w literaturze obcej (np. [26]-[45]), jak polskiej (np. [46]-[49]). Paragraf niniejszy ma za zadanie zwrócić uwagę na pewne aspekty tej problematyki wynikające ze specyfiki podjętego tematu z jednoczesnym uwzględnieniem nowych danych nie ujętych dotychczas w opracowaniach przeglądowych.

Wygodne jest rozpatrywanie zjawisk fotoprzewodnictwa w dwóch aspektach, z których pierwszy związany jest z generacją nośników ładunku elektrycznego, drugi z ich transportem. Okazję do takiego spojrzenia dają próby interpretacji różnic między wynikami pomiarów fotoprzewodnictwa w różnych układach kontaktów elektrodowych. Na rys. 7 przedstawione są stosowane zestawy układów elektrodowych.

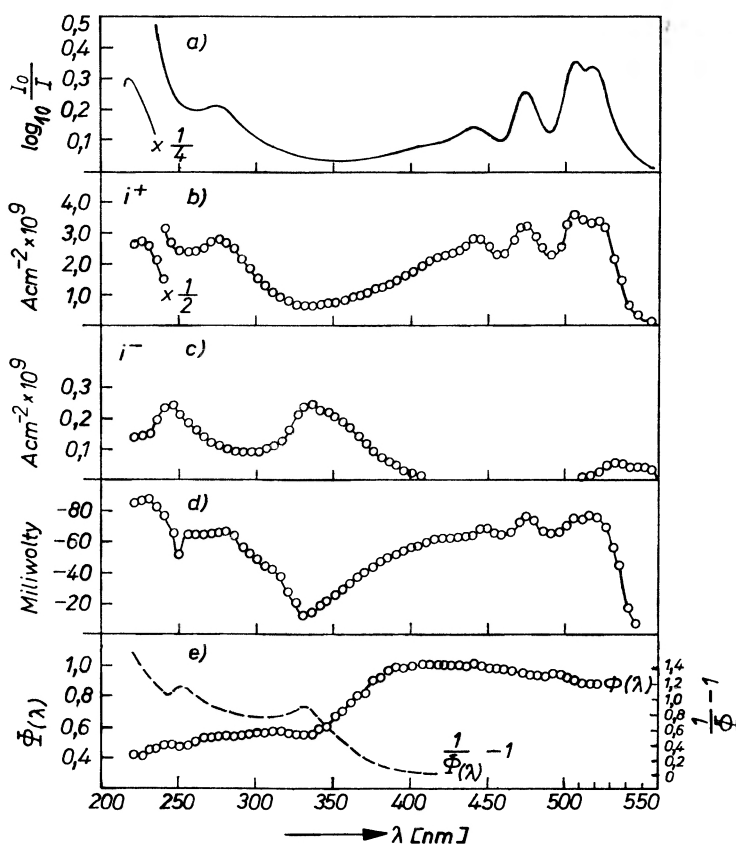


Rys. 7. Różne zestawy elektrod w komórkach do pomiaru zjawisk fotoprzewodnictwa w kryształach organicznych [35]

Zestaw typu kondensator (a) charakteryzuje się brakiem bezpośrednich kontaktów kryształ — elektrody. Przestrzeń pomiędzy tymi elementami jest próżnią lub wypełnia ją materiał formujący elektrody blokujące. Układ taki wykorzystuje się, gdy podejmowany problem dotyczy wewnętrznych właściwości kryształu, jak np. ruchliwości nośników ładunku elektrycznego [50] czy objętościowego mechanizmu ich generacji [51].

Komórka powierzchniowa (d) umożliwia pomiary z względnie dużymi odległościami elektrod, a widmowe charakterystyki fotoprądu nie wykazują zróżnicowania przy zmianie polaryzacji elektrod [30, 52]. W pomiarach fotoprądów objętościowych stosuje się zestawy elektrod w bezpośrednim kontakcie z kryształem (komórka typu „sandwich”). Mogą to być elektrody cieczowe elektrolityczne (c) [53] lub stałe (często metalowe), (b). Elektrody elektrolityczne są na ogół łatwe w przygotowaniu [28] i wiele z nich bez trudności daje kontakty omowe. Stąd często wykorzystuje się je w badaniach rekombinacyjnej elektroluminescencji w kryształach organicznych (p. np. [54]-[57]).

Elektroluminescencji poświęcony będzie jeden z kolejnych artykułów



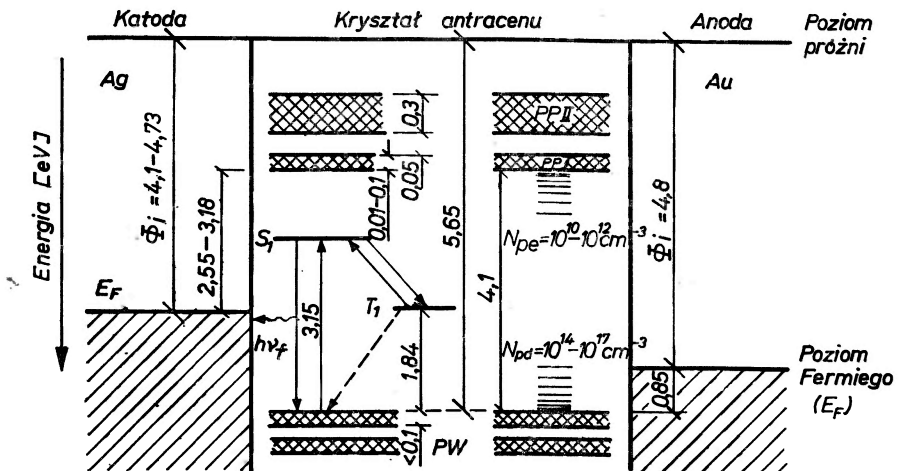
Rys. 8. Zestawienie charakterystyk widmowych: absorpcja (a), fotoprąd (b, c), napięcie w zjawisku fotowoltaicznym (d) i wydajność fluorescencji (e) w tetracenie [40] (p. również [58])

o kryształach organicznych, natomiast tu zatrzymać się warto nad wynikami badań fotoprzewodnictwa z komórką typu „sandwich”. Jedną z najbardziej charakterystycznych cech takiego układu jest wpływ polaryzacji elektrody oświetlonej na przebieg charakterystyki widmowej i wartość fotoprądu. Tę sytuację dobrze ilustrują wyniki otrzymane na monokryształe tetracenu (rys. 8). Widać z rysunku, że i^+ (dodatnia elektroda oświetlona) podąża dokładnie za widmem absorpcji, natomiast i^- (ujemna elektroda oświetlona) jest średnio o rząd wielkości mniejsza i wykazuje maksima dla przedziałów λ z minimalną absorpcją. Warto też może podkreślić, że dla maksimów i^- pojawiają się słabe minima na krzywej wydajności fluorescencji w funkcji długości fali światła wzbudzającego i silne minima w tych samych miejscach dla napięcia w zjawisku fotowoltaicznym. Wszystkie te fakty tłumaczy różnica w mechanizmach generacji nośników ładunku, w zależności od polaryzacji elektrody oświetlonej [40].

Przyjmuje się obecnie powszechnie, że nieosiągający nasycenia fotoprąd, przy ujemnej polaryzacji i nieomowej elektrodzie oświetlonej, związany jest z generacją par elektron-dziura w objętości kryształu [51].

Wydajność tego procesu uwarunkowana rekombinacją początkową i wynosząca ok. 5×10^{-3} (dla $\lambda = 330$ nm, 3,7 eV) [40] jest dużo mniejsza od wydajności generacji nośników na oświetlonej elektrodzie dodatniej, gdzie osiąga wartość rzędu 0,1. Mechanizm generacji w tym przypadku polega na ekstrakcji elektronu z pasma ekscytonowego kryształu lub inaczej iniekcji dziury do kryształu wskutek dysocjacji ekscytonu na elektrodzie [28, 59].

Nieco inaczej wygląda sytuacja, gdy elektrody tworzą kontakt omowy bez oświetlenia (p. np. [57]). Rola ekscytonów w fotoprzewodnictwie polega wówczas przede wszystkim na wyzwolaniu dziur lub elektronów z pułapek,



Rys. 9. Schemat poziomów energetycznych antracenu i elektrod. Au — omowa anoda, Ag — katoda — brak kontaktu omowego. Podane są koncentracje pułapek elektronowych (N_{pe}) i dziurowych (N_{pd})

podnoszeniu stosunku koncentracji nośników swobodnych do spulapkowanych, z czym wiąże się wzrost prądu. Przykładem dziurowego kontaktu omowego w stosunku do antracenu jak i tetracenu jest elektroda złota (rys. 9). Różnica potencjałów jonizacyjnych antracenu i złota ($I_A - \Phi_i$) jest rzędu dziesiątych części elektronowolta, co pozwala na termiczną iniekcję dziur do kryształu. Natomiast energetyczna różnica pomiędzy poziomem Fermiego elektrody srebrnej i najniższym pasmem przewodnictwa kryształu (PPI) jest zbyt duża dla zauważalnej termicznej iniekcji elektronów (zestawienie znanych pasm przewodnictwa w antracenie i tetracenie przedstawione jest w tabeli III).

Z typowych wartości Φ_i dla metali wynika, że znacznie łatwiej uzyskać kontakt omowy dla dziur niż dla elektronów [62]. Ten ostatni uzyskuje się z uciążliwymi w użyciu metalami alkalicznymi [63, 64, 65, 66] czy też ujemnymi jonami substancji krystalicznej w odpowiednim roztworze ciekłym [54, 57] lub stałym [67]. Wyniki przedstawione na rys. 8 uzyskane były z elektrodami wodnymi, a więc w sytuacji, gdy pod nieobecność światła brak jest kontaktu omowego. Część z wytworzonych podczas oświetlenia kryształu ekscytonów osiąga w procesie dyfuzji oświetloną elektrodę i w przypadku, gdy jest ona anodą, wytwarza przy dysocjacji dziury. Kształt widmowej charakterystyki prądowej w tym przypadku (i^+) wskazuje, że długość dyfuzji ekscytonów jest porównywalna z głębokością penetracji światła, a wartość fotoprądu związana jest z ilością ekscytonów osiagających anodę. Gdy elektrodą oświetloną jest katoda, warunki energetyczne na kontakcie nie pozwalają na iniekcję elektronów mimo dysocjacji ekscytonu. Stąd też w obszarze silnej absorpcji nie obserwuje się prądu, a pojawiające się maksimum i^- w obszarze słabej absorpcji w kierunku większych energii fotonów wskazuje na mechanizm bezpośredniej iniekcji elektronów z pasma walencyjnego do najniższego pasma przewodnictwa. Oczywiście, jest to efekt konkurencyjny do fluorescencji i ze względu na stosunkowo dużą głębokość penetracji światła, do zjawiska fotowoltaicznego. Stąd dla maksimum i^- pojawiają się minima fotonapięcia i wydajności fluorescencji. Przewyższająca zdolność wstrzykiwania dziur przez odpowiednie kontakty omowe, jak również fakt większej ich ruchliwości w stosunku do elektronów [30] powoduje, że dają one duży wkład do przewodnictwa elektrycznego omawianych kryształów. Ponadto dzięki względnie dużej wydajności dziurowych kontaktów omowych i dużym koncentracjom pułapek dziurowych (p. rys. 9) można uzyskać w kryształach dużą koncentrację dziur. Ma to zasadnicze znaczenie we wszystkich zjawiskach, gdzie wchodzi w grę oddziaływanie nośników ładunku z ekscytonami.

6. Efekty fotomagnetoelektryczne

Przez efekty fotomagnetoelektryczne rozumie się tutaj wpływ pola magnetycznego na wszelkie procesy związane z fotogeneracją i transportem tą drogą uzyskanych nośników ładunku w kryształach. Jednym z tak rozumianych efektów fotomagnetoelektrycznych jest efekt Halla uzyskany na elektronach i dziurach

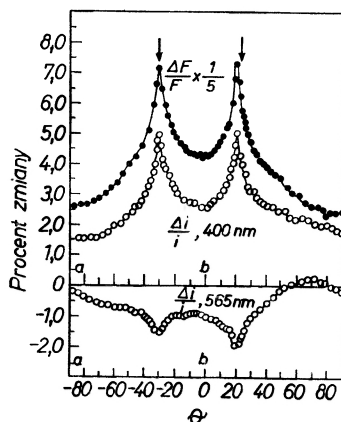
wytworzonych przez naświetlanie kryształu światłem o odpowiedniej długości fali [68, 69, 70, 60]. Oczekiwano, że efekt ten dobrze znany i rozpracowany dla metali i półprzewodników nieorganicznych o szerokich pasmach przewodnictwa, w przypadku wąskopasmowych kryształów organicznych powinien wykazywać szereg anomalii [60, 71].

I tak np. ze względu na wspomnianą małą szerokość pasma przewodnictwa (rys. 9) mogą być obsadzone wszystkie jego stany. W konsekwencji elektrony w górnej części tego pasma zyskują ujemną masę efektywną, a więc poruszają się w kierunku przeciwnym do elektronów z dolnej części pasma.

Jeżeli więc w górnej części pasma przewodnictwa znajduje się przeważająca część elektronów, to znak stałej Halla będzie taki, jak dla nośników dodatnich. Podobne rozumowanie można przeprowadzić dla dziur. Tak rozumiany anomalny efekt Halla był obserwowany w pewnych określonych kierunkach pola magnetycznego [69], jak też w szczególnych kierunkach przepływu prądu [69, 72]. Jest jednak kilka prac, w których zjawiska takiego nie obserwowano [70, 73]. Przyczyn rozbieżności należy szukać w dużej czułości efektu na zmiany w szerokości odpowiednich pasm [71], a stąd dużej podatności zarówno na niewielkie różnice w strukturze kryształów, jak i temperaturowe warunki eksperymentu.

Tocząc się dyskusję nad efektem Halla przesłaniają ostatnio inne problemy związane z wpływem pola magnetycznego na fotoprzewodnictwo. Chodzi mianowicie o zaobserwowane w latach 1965-66 przez Frankiewicza i współpracowników zmiany fotoprądu w kryształach antracenu oraz w polikrystalicznych warstwach antracenu i tetracenu pod wpływem zewnętrznego pola magnetycznego [74, 75, 76, 77, 78, 79, 80].

Wielkość i znak efektu zależy od długości fali światła wzbudzającego, natężenia światła i napięcia na próbce, a ponadto dla monokryształów tych związków obserwuje się wyraźną anizotropię kierunkową.

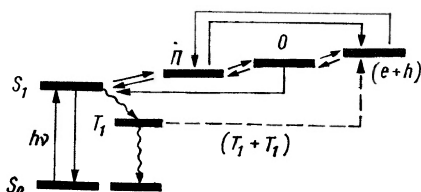


Rys. 10. Anizotropia efektu pola magnetycznego na luminescencję (●) i fotoprąd (○) dla monokryształu tetracenu [82]

Przykład względnych zmian fotoprądu i luminescencji w monokryształe tetracenu jako funkcji kąta pomiędzy kierunkiem pola magnetycznego i osią b w płaszczyźnie ab kryształu przedstawia rys. 10.

Doświadczenie wykazało, że nie chodzi tu o wpływ pola magnetycznego na ruch nośników ładunku ani też na współczynnik absorpcji światła. Przyczyny tego efektu należy więc poszukiwać we wpływie pola magnetycznego na procesy fotogeneracji ładunku swobodnego.

Koncepcja reprezentowana przez Frankiewicza i współpracowników oparta jest na założeniu, że czułym na pole magnetyczne jest proces generacji par elektron-dziura z tzw. ekscytonów z przeniesieniem ładunku [80]. Ekscytony z przeniesieniem ładunku (ekscytony „charge-transfer”), których istnienie w kryształach molekularnych postulował Lyons [84], a doświadczalnie odkrył Pope i współpracownicy [1, 85], tworzą stadium pośrednie pomiędzy ekscytonem typu Frenkla a swobodną parą dziura-elektron (porównaj tabela III). Zgodnie z koncepcją Frankiewicza [80], singletowe ekscytony charge-transfer (typu — para —) mogą powstawać z singletowych ekscytonów frenklowskich, a następnie przez oddziaływanie z fononami sieci krystalicznej przechodzić w tripletowe ekscytony charge-transfer (typu — orto —). (Schemat przejść pomiędzy poszczególnymi stanami w kryształach przedstawia rys. 11). Pole



Rys. 11. Schemat przejść pomiędzy różnymi stanami wzbudzenia w kryształach molekularnych według Frankiewicza [80]. II — ekscyton charge-transfer typu para — (singletowy), O — ekscyton charge-transfer typu orto — (tripletowy), $(e+h)$ — para elektron — dziura, $(T_1 + T_1)$ — generacja pary elektron — dziura przez anihilację tripletów

magnetyczne znosząc degenerację „ortoekscytonów” i mieszając stany para — ze stanami orto — o magnetycznej liczbie kwantowej zero, zmienia całkowitą koncentrację ekscytonów typu charge-transfer, a stąd i ilość swobodnych nośników ładunków. Efekt obserwuje się w odpowiedniej zmianie fotoprądu.

Model ten chociaż w sposób zadowalający tłumaczy zależność zmian fotoprądu w funkcji natężenia pola magnetycznego, to jednak wprowadza dodatkowe założenia, które w świetle wielu danych doświadczalnych mogą naruślać wątpliwości co do całości modelu.

I tak np. warunkiem koniecznym zmiany koncentracji ekscytonów charge-transfer w polu magnetycznym jest istnienie różnicy w stacjonarnej koncentracji ekscytonów typu — para — i ekscytonów typu — orto — z magnetyczną liczbą kwantową $m = 0$. Wymaga to z kolei założenia dodatkowego mechanizmu generacji ekscytonów — orto —, którym wg omawianej koncepcji jest rekombinacja swobodnych nośników wytworzonych wcześniej przez dysocjację single-

towego ekscytonu frenklowskiego, bądź też przez anihilację frenklowskich ekscytonów tripletowych (linia kreskowana na rys. 11).

Pierwszy z mechanizmów aktywny w antracenie, w obecności odpowiedniej elektrody (p. § 5), wytwarzałby prąd znacznie przewyższający prąd generowany *via* ekscytony charge-transfer i mała zmiana ich koncentracji pod wpływem pola magnetycznego byłaby niezauważalna na natężeniu fotoprądu. Drugi mechanizm prowadzi do nieliniowej zależności fotoprądu od natężenia światła wzbudzającego, co nie jest zgodne z danymi doświadczalnymi cytowanej pracy [80]. Ponadto do wyjaśnienia efektów anizotropii (p. rys. 10) zakłada się anizotropię masy efektywnej nośników ładunku w kryształach.

Wszystkie te trudności omija druga z koncepcji reprezentowana przez Pope'a i współpracowników [82, 81, 83]. Przyjmuje ona, że koncentracja swobodnych nośników ładunku w kryształach (tylko te nośniki określają wartość prądu) jest bezpośrednio określona koncentracją ekscytonów niezależnie od tego czy powodują one iniekcję na elektrodzie, czy też uwalnianie wcześniej wprowadzonych do kryształu nośników ładunku z pułapek (p. § 5). Zarówno koncentracja ekscytonów singletowych, jak i ekscytonów tripletowych jest funkcją pola magnetycznego (p. § 4). Wobec tego koncentracja nośników ładunku, a więc i fotoprąd będą zmieniały się z wartością i kierunkiem pola magnetycznego identycznie jak natężenie luminescencji (p. rys. 10).

Jednak w pewnych przypadkach (np. w tetracenie przy dużej głębokości penetracji światła wzbudzającego [81]) zależność zmian natężenia luminescencji i fotoprądu w funkcji natężenia pola magnetycznego przebiegają różnie. Mianowicie w przypadku fotoprądu nie występuje dla pola $B < 500$ Gs charakterystyczna zmiana znaku efektu.

Fotoprąd maleje w polu magnetycznym dla każdej wartości natężenia pola. Efekt ten tłumaczony jest wpływem pola magnetycznego na stałą oddziaływania ekscyton — nośnik ładunku.

7. Oddziaływanie ekscytony — nośniki ładunku elektrycznego

Jednoczesna obecność w kryształach ekscytonów i nadmiarowych nośników ładunku elektrycznego w połączeniu z możliwością ruchu przynajmniej jednego rodzaju z tych cząstek stwarza warunki do ich wzajemnego oddziaływania na bardzo małych odległościach.

W zależności od tego, która z cząstek jest swobodna, można przewidywać trzy warianty oddziaływań: spulapkowany nośnik ładunku — ekscyton swobodny, swobodny nośnik ładunku — ekscyton swobodny, swobodny nośnik ładunku — ekscyton spulapkowany.

Zaobserwowane dotychczas pod wpływem nadmiarowego ładunku elektrycznego efekty zmiany czasu życia ekscytonów tripletowych [57, 91, 92, 93], zmiany natężenia luminescencji w polu elektrycznym [86-91], a także niektóre wypadki zmian fotoprzewodnictwa w polu magnetycznym, wspomniane w po-

przednim paragrafie, interpretowane są głównie w oparciu o pierwszy z wymienionych wariantów. Oddziaływanie to przebiega zgodnie z następującym schematem:

$$T + \begin{cases} \rightarrow e_t \\ \rightarrow h_t \end{cases} \begin{matrix} \xrightarrow{K_{T1}} \\ \xleftarrow{K_{-T1}} \end{matrix} \begin{cases} \rightarrow (Te_t) \\ \rightarrow (Th_t) \end{cases} \begin{matrix} \xrightarrow{K_{T2}} \\ \xrightarrow{K_{T2}} \end{matrix} \begin{cases} \rightarrow S_0 + e_f \\ \rightarrow S_0 + h_f \end{cases}, \quad (10)$$

$$S + \begin{cases} \rightarrow e_t \\ \rightarrow h_t \end{cases} \begin{matrix} \xrightarrow{K_{s1}} \\ \xleftarrow{K_{-s1}} \end{matrix} \begin{cases} \rightarrow (Se_t) \\ \rightarrow (Sh_t) \end{cases} \begin{matrix} \xrightarrow{K_{s2}} \\ \xrightarrow{K_{s2}} \end{matrix} \begin{cases} \rightarrow T + e_f \\ \rightarrow T + h_f \end{cases}, \quad (11)$$

$$S + \begin{cases} \rightarrow e_t \\ \rightarrow h_t \end{cases} \begin{matrix} \xrightarrow{K_{s1}} \\ \xleftarrow{K_{-s1}} \end{matrix} \begin{cases} \rightarrow (Se_t) \\ \rightarrow (Sh_t) \end{cases} \begin{matrix} \xrightarrow{K_s} \\ \xrightarrow{K_s} \end{matrix} \begin{cases} \rightarrow S_0 + e_f \\ \rightarrow S_0 + h_f \end{cases}. \quad (12)$$

Wyrażenia w nawiasach oznaczają stany przejściowe odpowiednich ekscytonów ze spulapkowanymi elektronami (e_t) i dziurami (h_t) a K_T i K_s — stałe poszczególnych przejść dla ekscytonu tripletowego i singletowego.

Wpływ pola magnetycznego na stałe K_{T2} i K_{s2} może być uzasadniony teoretycznie analogicznie do rozważań § 4. Na przykład hamiltonian pary triplet — nośnik ładunku lub ogólnie triplet — cząstka o spinie $\frac{1}{2}$ w polu magnetycznym \vec{H} przyjmuje postać:

$$\hat{\mathcal{H}}_{T,1/2} = g\beta\vec{H}(\hat{S}_1 + \hat{S}_2) + D\hat{S}_{1z}^2 - \frac{1}{3}D\hat{S}_1^2 + E(\hat{S}_{1x}^2 - \hat{S}_{1y}^2). \quad (13)$$

Sześć możliwych stanów własnych tego hamiltonianu posiada w ogólności charakter dubletowo-kwartetowy.

Prawdopodobieństwo anihilacji ekscytonu zależy od liczby stanów o charakterze dubletowym, która zmienia się z wielkością i kierunkiem pola magnetycznego. Jest to zawarte pośrednio w wyrażeniu na stałą szybkości anihilacji [81],

$$\gamma_{T,1/2} = \frac{K_{T2}K_{T1}}{6K_{-T1}} \sum_{l=1}^6 \frac{|D_l|^2}{1 - \frac{K_{T2}}{K_{-T1}} |D_l|^2}, \quad (14)$$

gdzie $D_l = \langle \psi_l | D \rangle_{D=\pm 1/2}$ oznacza dubletową amplitudę l -tego stanu pary, a $|D\rangle$ jest stanem dubletowym powstałym w wyniku połączenia cząstki o spinie 1 i cząstki o spinie $\frac{1}{2}$. (Zauważmy, że $\sum_{l=1}^6 |D_l|^2 = 1$.) Dla $\vec{H} = 0$, wszystkie sześć kwadratów $|D_l|^2$ mają równą wartość $\frac{1}{6}$ i $\gamma_{T,1/2}$ przyjmuje wartość maksymalną. Gdy \vec{H} jest tak duże, że składnik zeemanowski w (13) jest dużo większy w porównaniu ze składnikiem rozszczepienia zerowego, to w ogólności istnieją tylko cztery stany o charakterze dubletowym. Ponadto dla pewnego szczególnego kierunku \vec{H} te dwie pary stanów ulegają degeneracji i wystąpią wtedy tylko dwa stany o charakterze dubletowym.

Występuje spadek szybkości anihilacji i pojawia się „rezonansowy” spadek fotoprądu (spadek $\gamma_{T,1/2}$ oznacza spadek koncentracji swobodnych nośników ładunku).

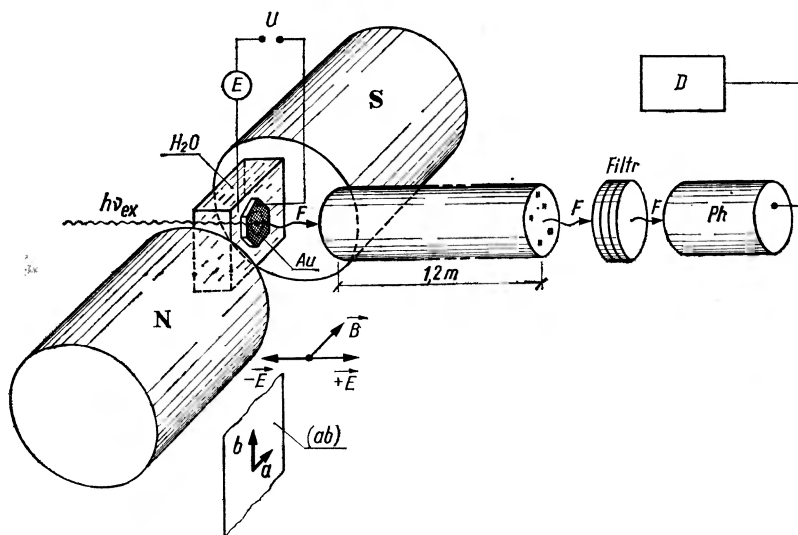
Tak więc proces (10) może tłumaczyć spadek fotoprądu w polu magnetycznym, a jednocześnie spadek natężenia czy też czas zaniku opóźnionej fluorescencji kryształu.

Modulacja fluorescencji bezpośredniej może być spowodowana anihilacją ekscytonów singletowych (11) i (12). Jednakowoż poważne rozbieżności pomiędzy stałymi oddziaływania singlet — nośnik ładunku, wyznaczonymi przez różnych autorów [86, 87, 89, 90] wskazują, że za oddziaływanie ze spulapkowanymi nośnikami ładunku może być odpowiedzialny stan pośredni oddziaływających tripletów lub też może mieć zastosowanie trzeci z wymienionych na wstępie wariantów.

Problem ten podobnie jak zagadnienie doświadczalnej weryfikacji procesu (11) jest aktualnie w centrum uwagi wielu ośrodków badawczych.

Na zakończenie warto wspomnieć, że w tej ostatniej kwestii osiągnięty został niedawno pewien postęp dzięki badaniom zmian fluorescencji kryształów czystych i mieszanych, wywołanych polem elektrycznym w obecności pola magnetycznego [86, 94].

Poglądowy schemat układu pomiarowego przedstawia rys. 12. Obserwowane zmniejszenie efektu pola elektrycznego na luminescencję, gdy badany układ umieścić w polu magnetycznym, może być interpretowany jako wynik obniżenia polem magnetycznym wartości stałej K_{s2} .



Rys. 12. Układ do badania jednoczesnego wpływu pola elektrycznego i magnetycznego na luminescencję kryształów [94]. Płaszczyzna kryształu ab leży w płaszczyźnie pola magnetycznego, ($l = 1,2\text{ m}$) — światłowód suprasilowy, Ph — fotopowielacz, D — detektor prądu fotopowielacza, Au — półprzezroczysta złota elektroda, $h\nu_{ex}$ — światło wzбудzające, F — fluorescencja, H_2O — elektroda wodna, E — elektrometr

Ostateczne potwierdzenie tej szczególnej hipotezy, a przede wszystkim określenie warunków w jakich zachodzą poszczególne procesy oddziaływania ekscytonów z nośnikami ładunku, wymaga jednak dalszych badań.

Literatura

- [1] M. Pope, *Sci. Amer.*, **216**, 86 (1967).
- [2] I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, Inc., New York 1965.
- [3] E. J. Bowen, E. Mikiewicz, F. W. Smith, *Proc. Phys. Soc. (GB)* **A62**, 26 (1949).
- [4] R. E. Kellog, *J. Chem. Phys.*, **44**, 411 (1966).
- [5] J. B. Birks, *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley — Interscience, John Wiley & Sons Ltd., London—New York—Sydney—Toronto 1970.
- [6] M. Pope, N. E. Geacintov, F. Vogel, *Molecul. Cryst. Liquid Cryst.*, **6**, 83 (1969).
- [7] P. Avakian, R. E. Merrifield, *Molecul. Cryst.*, **5**, 37 (1968).
- [8] N. Geacintov, M. Pope, F. Vogel, *Phys. Rev. Letters*, **22**, 593 (1969).
- [9] A. S. Davydov, *Theory of Molecular Excitons*, Mc Graw — Hill Book Comp., Inc., New York 1962.
- [10] D. P. Craig, S. H. Walmsley, *Excitons in Molecular Crystals*, W. A. Benjamin, Inc., New York, Amsterdam 1968.
- [11] D. P. Craig, S. H. Walmsley, *Visible and Ultraviolet Absorption by Molecular Crystals, w Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, vol. I, 586, D. Fox, Interscience Publishers, New York, London 1963.
- [12] H. C. Wolf, *Energy Transfer in Organic Molecular Crystals: A Survey of Experiments, w Advances in Atomic and Molecular Physics*, vol. 3, 119, D. R. Bates, Academic Press, New York—London 1967.
- [13] J. M. Robertson, V. C. Sinclair, J. Trotter, *Acta Cryst.*, **14**, 697 (1961).
- [14] R. E. Merrifield, *J. Chem. Phys.*, **48**, 4318 (1968).
- [15] A. Carrington, A. D. McLachlan, *Introduction to Magnetic Resonance with Applications to Chemistry and Chemical Physics*, Harper and Row, New York 1967.
- [16] A. Suna, *Phys. Rev.*, **B1**, 1716 (1970).
- [17] C. E. Swenberg, W. T. Stacy, *Chem. Phys. Letters*, **2**, 327 (1968).
- [18] A. A. Kazzaz, A. B. Zahlan, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1242 (1968).
- [19] C. E. Swenberg, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1753 (1969).
- [20] R. C. Johnson, R. E. Merrifield, *Phys. Rev.*, **B1**, 896 (1970).
- [21] R. E. Merrifield, *Acts. Chem. Res.*, **1**, 129 (1968).
- [22] E. Wasserman, L. C. Snyder, W. A. Yager, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1763 (1964).
- [23] G. Vaubel, H. Baessler, *Molecul. Cryst. Liquid Cryst.*, **15**, 15 (1971).
- [24] D. Haarer, D. Schmidt, H. C. Wolf, *Phys. Status Solidi*, **23**, 633 (1967).
- [25] D. Haarer, H. C. Wolf, *Molecul. Cryst. Liquid Cryst.*, **10**, 359 (1970).
- [26] H. Kallmann, M. Pope, w *Symposium on Electrical Conductivity in Organic Solids*, J. Wiley, New York 1961, str. 1.
- [27] O. Simpson, jak w [26], str. 27.
- [28] M. Pope, H. Kallmann, jak w [26], str. 83.
- [29] H. Boroffka, jak w [26], str. 395.
- [30] F. Gutmann, L. E. Lyons, *Organic Semiconductors*, J. Wiley, New York 1967.
- [31] J. Kommandeur, w *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, vol. II, J. Wiley, New York 1965, str. 19.
- [32] S. Choi, S. A. Rice, *J. Chem. Phys.*, **38**, 366 (1963).

- [33] P. Holzman, R. Morris, R. C. Jarnagin, H. Silver, *Phys. Rev. Letters*, **19**, 506 (1967).
- [34] D. L. Hug, *Ionic States in Molecular Crystals*, Praca doktorska, The University of Chicago 1970.
- [35] D. R. Kearns, w *Advances in Chemical Physics*, vol. VII, J. Wiley, New York 1963, str. 282.
- [36] L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, **4**, 5001 (1957).
- [37] N. E. Geacintov, M. Pope, w *Proc. Third Int. Photoconductivity Conf.*, Stanford, Pergamon Press 1969, str. 293.
- [38] M. Pope, H. Kallmann, *Disc. Faraday Soc.*, **51**, 7 (1971).
- [39] B. J. Mulder, *Philips Res. Rep.*, **22**, 553 (1967).
- [40] N. Geacintov, M. Pope, H. Kallmann, *J. Chem. Phys.*, **45**, 2639 (1966).
- [41] N. Geacintov, M. Pope, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3884 (1966).
- [42] R. F. Chaiken, D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **45**, 3966 (1966).
- [43] R. F. Chaiken, D. R. Kearns, *J. Chem. Phys.*, **49**, 2846 (1968).
- [44] J. Kommandeur, *J. Phys. Chem. Solids*, **22**, 339 (1961).
- [45] K. Pigoń, H. Chojnacki, *J. Chem. Phys.*, **31**, 272 (1959).
- [46] K. Pigoń, K. Gumiński, J. Vetulani, *Półprzewodniki Organiczne*, Wyd. Nauk.-Techn., Warszawa 1964.
- [47] H. Kryszewski, *Półprzewodniki Wielkocząsteczkowe*, PWN, Warszawa 1968.
- [48] H. Chojnacki, *Wiad. Chem.*, **18**, 91 (1964).
- [49] K. Pigoń, *Wiad. Chem.*, **10**, 454 (1956).
- [50] R. G. Kepler, *Phys. Rev.*, **119**, 1226 (1960).
- [51] G. Castro, J. F. Hornig, *J. Chem. Phys.*, **42**, 1459 (1965).
- [52] D. M. J. Compton, W. G. Schneider, T. C. Waddington, *J. Chem. Phys.*, **27**, 160 (1957).
- [53] H. Kallmann, M. Pope, *Rev. Sci. Instrum.*, **30**, 44 (1959).
- [54] W. Helfrich, W. G. Schneider, *Phys. Rev. Letters*, **14**, 229 (1965).
- [55] W. Mehl, W. Büchner, *Z. Phys. Chem. (NF)* **47**, 76 (1965).
- [56] F. Lohmann, W. Mehl, *J. Chem. Phys.*, **50**, 500 (1969).
- [57] W. Helfrich, w: D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger, *Physics and Chemistry of the Organic Solid State*, t. III, J. Wiley, New York 1967, str. 2.
- [58] N. Geacintov, M. Pope, H. Kallmann, *Proc. Int. Conf. Lum.*, Budapeszt 1966, str. 260.
- [59] B. J. Mulder, *Diffusion and Surface Reactions of Singlet Excitons in Anthracene*, Praca doktorska, Eindhoven 1967.
- [60] O. H. Le Blanc, w: D. Fox, M. M. Labes, A. Weissberger, *Phys. and Chem. Solid State*, t. III, J. Wiley, New York 1967, str. 133.
- [61] S. A. Rice, J. Jortner, jak w [60], str. 201.
- [62] J. M. Caywood, *Molecul. Cryst. Liq. Cryst.*, **12**, 1 (1970).
- [63] G. Vaubel, *Phys. Status Solidi*, **35**, K67 (1969).
- [64] H. Baessler, G. Herrman, N. Riehl, G. Vaubel, *J. Phys. Chem. Solids*, **30**, 1579 (1969).
- [65] J. Dresner, *RCA Rev.*, **30**, 322 (1969).
- [66] A. Many, J. Levinson, I. Teucher, *Phys. Rev. Letters*, **20**, 1161 (1968).
- [67] G. T. Pott, D. F. Williams, *J. Chem. Phys.*, **51**, 1901 (1969).
- [68] J. Dresner, *Phys. Rev.*, **143**, 558 (1966).
- [69] A. J. Korn, R. A. Arndt, A. C. Damask, *Phys. Rev.*, **186**, 938 (1969).
- [70] J. Dresner, *J. Chem. Phys.*, **52**, 6343 (1970).
- [71] L. Friedman, *Phys. Rev.*, **133**, A1668 (1964).
- [72] G. Dolacote, M. Schott, *Solid State Commun.*, **4**, 177 (1966).
- [73] G. C. Smith, *Phys. Rev.*, **185**, 1133 (1969).
- [74] E. L. Frankiewicz, E. I. Bałabanow, *Fiz. Tverdogo Tela*, **8**, 855 (1966).
- [75] E. L. Frankiewicz, E. I. Bałabanow, G. B. Wsielubskaja, *Fiz. Tverdogo Tela*, **8**, 1970 (1966).

- [76] E. L. Frankiewicz, I. A. Sokolik, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **52**, 1189 (1967).
- [77] B. A. Rusin, E. L. Frankiewicz, *Phys. Status Solidi*, **33**, 885 (1969).
- [78] B. A. Rusin, B. S. Jakowlew, E. L. Frankiewicz, *Optika i Spektrosk.* **28**, 926 (1970).
- [79] E. L. Frankiewicz, E. I. Bałabanow, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.*, **1**, 33 (1965).
- [80] E. L. Frankiewicz, *Zh. Eksper. Teor. Fiz.* **50**, 1226 (1966).
- [81] S. J. Fox, *Photoconductivity and Photomagnetic Effects in Organic Crystals*, Praca doktorska, New York University 1970.
- [82] N. E. Geacintov, M. Pope, S. Fox, *J. Phys. Chem. Solids*, **31**, 1375 (1970).
- [83] J. Kalinowski, M. Pope, Y. Solowiejczyk, *J. Chem. Phys.*, w przygotowaniu do druku.
- [84] L. E. Lyons, *J. Chem. Soc.*, 5001 (1957).
- [85] M. Pope, J. Burgos, J. Giachino, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3367 (1965).
- [86] J. Kalinowski, J. Godlewski, *Luminescencja molekularnych kryształów organicznych w polu elektrycznym i magnetycznym*, I Ogólnopolska Konferencja Luminescencyjna, Toruń 1972.
- [87] L. Peter, G. Vaubel, *Phys. Status Solidi*, **48**, 587 (1971).
- [88] N. Wotherspoon, M. Pope, J. Burgos, *Chem. Phys. Letters*, **5**, 453 (1970).
- [89] N. Wakayama, D. F. Williams, *Chem. Phys. Letters*, **9**, 45 (1971).
- [90] M. Pope, J. Burgos, N. Wotherspoon, *Chem. Phys. Letters*, **12**, 140 (1971).
- [91] M. Pope, H. Kallmann, *J. Israel Soc.*, 10 (1972).
- [92] S. Z. Weisz, J. Levinson, A. Cobas, w *Proc. Third Photoconductivity Conference*, Stanford, August 12-15, 1969, Ed. by E. M. Pell, Pergamon—Oxford 1971.
- [93] V. Ern, H. Bouchriha, J. Fourny, G. Delacote, *Solid State Commun.*, **9**, 1201 (1971).
- [94] J. Kalinowski, J. Godlewski, w przygotowaniu do druku.

N O W A A P A R A T U R A

Zygmunt Surowiak

Uniwersytet Śląski
Katowice

Wpływ procesów technologicznych na strukturę cienkich warstw ferro- i antyferroelektrycznych

The Technological Treatment Effect on the Structure of the Ferroelectric and Antiferroelectric Thin-Films

Abstract: The paper contains detailed description of the technological treatment procedures resulting in ferroelectric and antiferroelectric thin-films, thickness of which is ranging from $0,4 \mu$ to 120μ .

The structure and ferroelectric behaviour of these thin-films are thickness and treatment procedure dependent.

1. Wstęp

W ostatnich latach wielu badaczy podejmuje zadanie otrzymania, a następnie poznania własności cienkich warstw ferro- i antyferroelektrycznych. Warstwy takie pozwalają, m. in., na uzyskanie nieliniowych elementów elektronicznych oraz kondensatorów o dużej pojemności, które przy małej grubości dielektryka (rzędu 1μ) wymagają małych mocy i elektrycznych napięć roboczych. Oprócz ściśle praktycznych i technicznych aspektów, wyniki badań nad własnościami elektrycznymi cienkich warstw ferroelektrycznych rzucają nowe światło na zjawiska, których poznanie jest trudne przy prowadzeniu eksperymentu na grubych próbkach ceramicznych względnie monokrystalicznych. I tak, badania nad cienkimi warstwami dają bogate informacje dotyczące np. wpływu słabo przenikalnych napromieniowań na ciała ferro- i antyferroelektryczne, mechanizmu przewodnictwa elektrycznego, zjawisk kontaktowych, histerezy elektrycznej, objętościowego ładunku elektrycznego w pobliżu powierzchni ferroelektryka, wpływu elektrycznego pola mierniczego oraz zmiennych i stałych pól elektrycznych na własności ferroelektrycznego, procesu przepolaryzacji, itd.

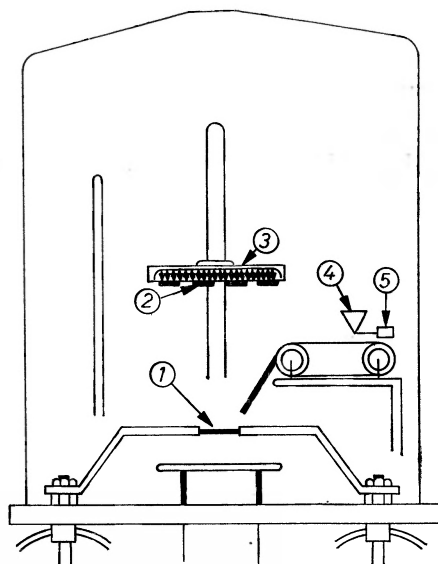
Materiał eksperymentalny dotyczący cienkich warstw ferroelektrycznych jest jeszcze stale zbyt skromny, aby można było wyciągnąć jakieś uogólnione wnioski. Duże trudności napotyka się w dziedzinie samej technologii otrzymywania cienkich warstw. Niemniej jednak uzyskane dotychczas rezultaty uzasadniają w zupełności tak duże zainteresowanie tą dziedziną badań.

2. Metody otrzymywania cienkich warstw ferro- i antyferroelektrycznych

Cienkie warstwy materiałów ferro- i antyferroelektrycznych otrzymywane są w oparciu o szereg różnych procesów technologicznych. Ze względu na to, że zarówno grubość cienkich warstw, ich struktura, własności mechaniczne i elektryczne zależą bardzo silnie od stosowanej metody otrzymywania, celowe będzie przedstawienie podstawowych założeń poszczególnych procesów technologicznych.

2.1. Metoda naporowywania w próżni

Jest to najbardziej rozpowszechniona metoda otrzymywania cienkich warstw z różnych materiałów. Feldman [1–2] jako pierwszy zastosował ją dla otrzymywania warstw ferroelektrycznych $BaTiO_3$. Udoskonalili tę metodę Moll [3] i inni badacze [4–8], lecz podstawowe założenia procesu technologicznego są u wszystkich wspólne.



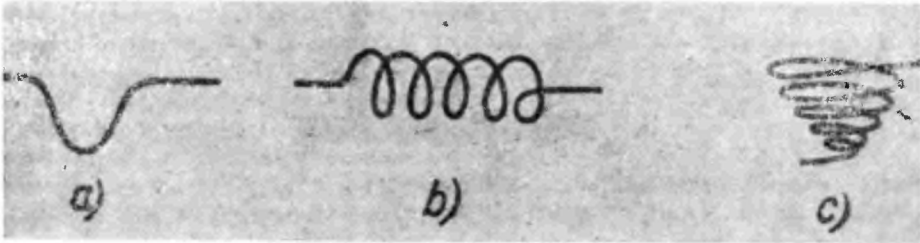
Rys. 1. Schemat aparatury do naporowywania: 1 — grzejnik elektryczny (taśma wolframowa), 2 — podłoże do naporowywania, 3 — spirala grzejąca podłoże, 4 — proszek $BaTiO_3$, 5 — wibrator

Na rys. 1 przedstawiony jest schemat aparatury do naporowywania w próżni [6]. W metalowym lub szklanym kloszu w kształcie dzwonu z dnem o średnicy 40 cm znajduje się wolframowa taśma, a nad nią podkład, np. folia platynowa, na którą naporowywana jest cienka warstwa. Z boku, nad grzejnikiem umieszczony jest elektromagnetyczny wibrator zsypany z małego lejka równomierne ilości ferroelektrycznego proszku, który podawany jest z kolei przez pas transmisyjny na rozgrzaną taśmę wolframową. Ilość zsypanych materiału jest regulowana przez prędkość przesuwania się pasa transmisyjnego oraz poprzez zmianę wartości amplitudy drgań wibratora. Ciśnienie w pojemniku jest rzędu 10^{-5} mm Hg. Dodatkowe urządzenie zapewnia stałą temperaturę podkładu, na który nanoszona jest cienka warstwa. Jako podkład można stosować poza platyną: nikiel, szkło, kwarc i inne materiały. Taśma wolframowa (elektroda grzejnika) zastępowana jest często spiralą, wygiętym drutem lub specjalną łódeczką (rys. 2). W miejsce wolframu można stosować molibden, platynę lub tantal, a odpowiedni dobór kształtu materiału elektrody grzejnej ma również duży wpływ na własności naporowywanej warstwy. Grzejnik może być zasilany z transformatora regulowanego, który daje w uzwojeniu

wtórny napięcia 0–15 V oraz prąd do 60 A. Sam proces naporowywania może przebiegać w dwojaki sposób:

a. temperatura wolframowego grzejnika podnosi się od 2000–2200°C w przeciągu 5 minut od chwili naniesienia proszku;

b. proszek jest dostarczany małymi porcjami, a temperatura grzejnika jest stała i wynosi ok. 2200°C.



Rys. 2. Kształtki służące do naporowywania w próżni

W pierwszym przypadku umieszczony na elemencie grzejnym np. BaTiO_3 , odparowuje stosunkowo wolno, zaś w drugim odparowywanie jest gwałtowne. Jak się okazało, wybór sposobu naporowywania decyduje o strukturze cienkiej warstwy, a tym samym o jej własnościach elektrycznych. Grubość otrzymywanych tą metodą cienkich warstw mieści się w granicach od 100 Å do 5 μ .

2.2. Metoda rozpylania katodowego

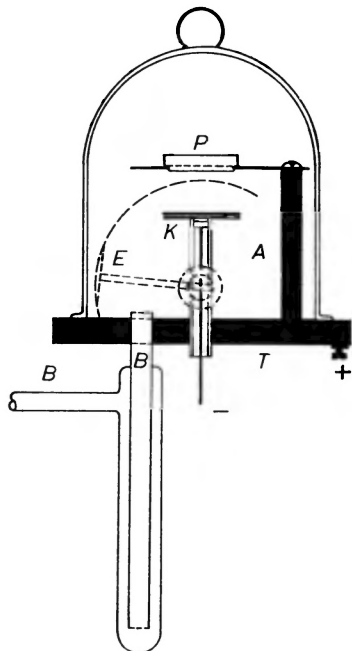
Metodę rozpylania katodowego stosuje się przede wszystkim w celu otrzymywania cienkich warstw metalicznych i półprzewodnikowych [9], lecz również przeprowadzone próby nad otrzymywaniem warstw ferroelektrycznych dały pozytywne rezultaty [10–12].

Metoda ta w zasadzie nie nadaje się do otrzymywania cienkich warstw dielektrycznych, bo sporządzenie katody z dielektryka nie prowadzi do wyładowań elektrycznych. Dopiero zwiększenie się wartości przewodnictwa elektrycznego BaTiO_3 wraz z wzrostem temperatury pozwoliło przystosować metodę rozpylania katodowego do nanoszenia cienkich warstw ferroelektrycznych.

Rozpylanie katodowe odbywa się podczas wyładowania jarzeniowego wskutek bombardowania katody jonami dodatnimi. Do tego celu stosuje się specjalną aparaturę [13]. W zbiorniku, w którym wytworzono próżnię rzędu od 0,1 do 1 Tr, znajduje się elektroda (katoda), a na niej materiał naporowywany (np. BaTiO_3) na podkład. Anoda może znajdować się w dowolnym miejscu. I tak np. jako anoda może służyć pokrywa zbiornika, o ile jest metalowa. Tuż za obszarem spadku napięcia katodowego unieszcza się podkład, na którym ma być osadzona warstwa. Wówczas ciemnia Hittorfa zajmuje około połowy do dwóch trzecich odległości między katodą a podkładem. W czasie wyładowań wymagane jest napięcie od 1–3 kV.

Na rys. 3 przedstawiony jest schemat typowego urządzenia do rozpylania katodowego. Przez *T* oznaczono talerz zbiornika, na którym stoi klosz; talerz ten jest równocześnie anodą. Do talerza przyśrubowana jest z boku kolumna *A* izolowana za pomocą rury szklanej. Na kolumnie oparte są okulary wykonane z blachy mosiężnej, na których umieszczona jest napyłana płytką *P* — pokrywaną powierzchnią w dół. Mosiężne pierścienie służą jednocześnie jako anoda.

Katodę *K* stanowi blacha w kształcie koła o średnicy około 50 mm chroniona od spodu przez płytkę mikową. Katoda izolowana jest od talerza za pomocą rury szklanej. *E* oznacza ekran, który może być wprowadzony między katodę i napyłaną płytkę (za pomocą szlif szklanego umieszczonego w pobliżu brzegu zbiornika). W przewodzie próżniowym BB umieszczono tzw. wymrażarkę służącą do kondensacji par rtęci.

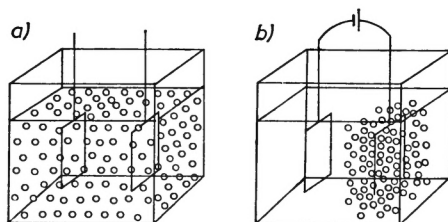


Rys 3. Schemat aparatury do rozpylania katodowego: *T* — talerz zbiornika, *A* — anoda, *K* — katoda, *E* — ruchomy ekran, *BB* — przewód próżniowy, *P* — podłoże

Przebieg rozpylania zależy od ciepła parowania materiału oraz stałej dyfuzji i zastosowanej atmosfery [14]. Czystość chemiczna warstwy oraz jej identyczność z materiałem wyjściowym zapewnia tylko wyładowanie w gazie obojętnym chemicznie (N_2 , H_2 , Ar). Jeśli rozpylanie przeprowadzane jest w gazie nieobojętnym, wówczas mogą powstać dodatkowe związki na przykład tlenki lub siarczki.

2.3. Metoda elektroforezy

Proces elektroforezy jest od wielu lat wykorzystywany do otrzymywania cienkich powłok izolacyjnych lub warstw półprzewodnikowych [15]. W oparciu o zjawisko elektroforezy uzyskano również cienkie warstwy ferroelektryczne $BaTiO_3$, [16–18], $Ba-Sr/TiO_3$, [19], $PbZrO_3$, [20–23] oraz $PbTiO_3$, [24].



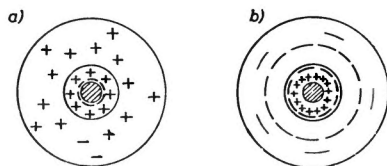
Rys. 4. Proces elektroforezy. Zachowanie się cząstek fazy rozproszonej przy: a) $E = 0$; b) $E \neq 0$

Aparatura do elektroforezy jest bardzo prosta (rys. 4). Zasadniczą część stanowi wanieńka, do której wlewa się zawiesinę o odpowiednim składzie ilościowym i jakościowym. W zawiesinie zanurza się dwie elektrody, płaskie lub cylindryczne. Mieszadłko magnetyczne utrzymuje

jednakowe stężenie zawiesiny, a specjalny stabilizator zapewnia jej stałą, pokojową temperaturę. Jako faza rozpraszająca najczęściej stosowane są aceton, różne rodzaje alkoholu, octan metylu oraz woda destylowana. Ceramiczne próbki materiału ferroelektrycznego miele się w specjalnym młynie uzyskując proszek o średnicy ziaren ok. $0,5\text{--}1\ \mu$. Do zawiesiny dodaje się małe ilości lepiszcza, np. nitrocelulozy, kolodium 4% lub polimetakrylenu metylu, a to w celu silniejszego powiązania osadu z metalicznym podkładem. W zawieszynie na granicy cząstek fazy rozproszonej i cieczy tworzy się podwójna warstwa elektryczna.

Cząstki ciała stałego zyskują ładunek i wraz z ruchomą warstwą zewnętrzną tworzą komórki zwane micelami. W komórce takiej wyróżnia się jądro miceli (nieruchoma powłoka ładunków zewnętrznych) i dyfuzyjną warstwę ładunków zewnętrznych. Po przyłożeniu do elektrod stałego pola elektrycznego (od $50\text{--}150\ \text{V/cm}$) micela zostaje rozerwana wzdłuż tzw. granicy poślizgu i jądro miceli, mające ładunki na swej powierzchni, porusza się wzdłuż linii sił pola elektrycznego, a następnie osadza się na elektrodzie (rys. 5).

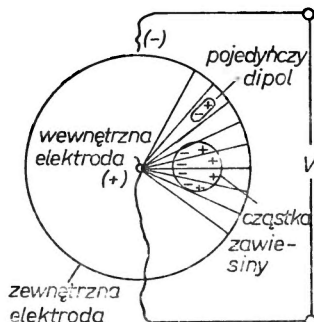
Masa cienkiej warstwy osadzonej na elektrodzie jest wprost proporcjonalna do stężenia zawiesiny, natężenia pola elektrycznego, stałej dielektrycznej ośrodka rozpraszającego, czasu trwania elektroforezy oraz do wartości potencjału elektrokinetycznego, natomiast odwrotnie proporcjonalna do współczynnika lepkości fazy rozpraszającej. Przez odpowiedni dobór wartości tych parametrów można otrzymać cienkie warstwy o grubości od $1\text{--}120\ \mu$. Jako podkład stosowana jest najczęściej platyna, a to ze względu na konieczność wyprężania warstwy w temperaturze $1200\text{--}1300^\circ\text{C}$.



Rys. 5 Budowa miceli utworzonej w wyniku selektywnej adsorpcji jonów na powierzchni cząstki fazy rozproszonej: a) cząstka naładowana dodatnio, b) cząstka naładowana ujemnie

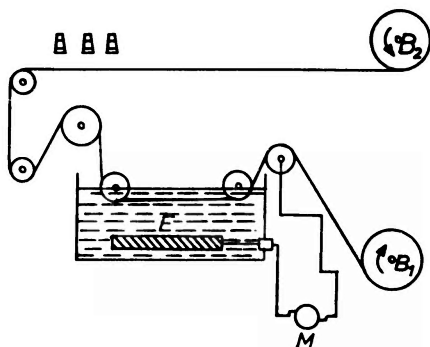
2.4. Metoda dielektroforezy

Mechanizm zjawiska dielektroforezy podał Pohl [25]. W przypadku dielektroforezy w słabych stałych polach elektrycznych występuje ruch rozerwanych wzdłuż powierzchni poślizgu naładowanych miceli. Dielektroforeza natomiast to ruch cząstek fazy stałej w ciekłym ośrodku rozpraszającym pod wpływem sił kulombowych, pojawiających się w obecności niejednorodnego silnego pola elektrycznego (rzędu $10\ \text{kV/cm}$), a w pewnych warunkach również zmiennego, wywołującego polaryzację tych cząstek (rys. 6).



Rys. 6. Schemat przebiegu procesu dielektroforezy

Zjawisko to wykorzystano [26] do otrzymania cienkich warstw PbZrO_3 . W tym celu sporządza się zawieszinę proszku PbZrO_3 w ośrodku niepolarnym, o dużej elektrycznej oporności właściwej, np. w benzenie, w którym umieszcza się dwie elektrody różniące się wielkością powierzchni, np. elektrody koncentryczne. Po przyłożeniu dostatecznie wysokiego napięcia elektrycznego stałego, cząstki fazy rozproszonej spolaryzują się indukcyjnie. Z powodu niejednorodności pola elektrycznego zawsze jeden kraniec cząstki — dipola znajduje się w części pola elektrycznego o mniejszym natężeniu w porównaniu z końcem przeciwnym, w którym zgromadził się ładunek o znaku przeciwnym. Tak więc każda spolaryzowana cząstka fazy rozproszonej jest przyciągana przez obie elektrody, ale siła wypadkowa skierowuje je do elektrody o mniejszej powierzchni, gdyż tam większą wartość ma natężenie niejednorodnego pola elektrycznego. Nie należy jednak zapomnieć, że podatność na polaryzację elektryczną może wykazywać także faza rozpraszająca. Z tych względów należy tak dobrać warunki doświadczenia, aby ośrodek rozpraszający miał mniejszą stałą dielektryczną w porównaniu ze stałą dielektryczną



Rys 7. Schemat urządzenia do elektroforetycznego pokrywania taśmy metalicznej powłoką izolacyjną: M — generator prądu stałego, E — elektroda dodatnia (katodą jest taśma B_1 , B_2)

fazy rozproszonej. Zasadniczym również warunkiem wystąpienia dielektroforezy jest różnica polarności fazy rozproszonej i rozpraszającej. Wykazały to badania przeprowadzone nad zawiesziną BaTiO_3 , lub PbZrO_3 w różnych fazach rozpraszających (benzen, aceton, ksylen, alkohol metylowy i inne). Okazało się, że w przypadku użycia jako fazy rozproszonej proszku z materiału ferroelektrycznego np. BaTiO_3 [18] można otrzymać zjawisko dielektroforezy w o wiele słabszych polach (1 kV/cm) niż w zawieszinie z proszkiem dielektryka, np. TiO_2 (3,5 kV/cm) lub antyferroelektryka, np. PbZrO_3 (1,5 kV/cm).

Poddając ferroelektryczny proszek BaTiO_3 , przed wprowadzeniem do ośrodka rozpraszającego, wstępnej polaryzacji w stałym polu elektrycznym (5 kV/cm w czasie 1 godziny) uzyskano dielektroforetyczne osadzanie się cienkiej warstwy na elektrodzie wewnętrznej układu cylindrycznego w polu stosunkowo bardzo słabym, bo ok. 600 V/cm.

Dobierając odpowiednio warunki przebiegu dielektroforezy można uzyskać cienkie warstwy o grubości od 1–100 μ . Dodatek lepszycza do zawiesziny oraz wyprażenie osadu w temperaturze 1300°C zwiększa trwałość mechaniczną cienkiej warstwy oraz jej powiązanie z podkładem.

2.5. Metoda sedymentacji

Można również otrzymać cienką warstwę w następujący sposób [19]: na dnie naczynia układa się platynową folię o grubości 10 μ przyklejając ją dla usztywnienia do grubego papierowego kartonu. Następnie do naczynia wlewa się zawieszinę sproszkowanego materiału ferroelektrycznego w odpowiednio dobranej cieczy jako ośrodku rozpraszającym i pozostawia na kilka godzin. Po wyparowaniu cieczy otrzymuje się na platynie warstwę o grubości zależnej od ilości fazy stałej rozproszonej w zawieszynie. Po oddzieleniu platynowego podkładu od tektury

nakłada się na zewnętrzną stronę warstwy drugą folię platynową i poddaje się prasowaniu pod ciśnieniem kilku atmosfer. Obydwie folie platynowe stanowią elektrody otrzymanego w ten sposób kondensatora.

W tej metodzie problemem najistotniejszym jest jednolite sprasowanie otrzymanej cienkiej warstwy oraz odpowiedni skład procentowy zawiesiny. Dobre wyniki uzyskuje się stosując następujący skład zawiesiny: 50 g proszku BaTiO_3 lub innego materiału ferroelektrycznego, 50 cm^3 octanu metylu i mała ilość oleju lnianego.

Otrzymane kondensatory poddaje się w końcu wyprażaniu w temperaturze 1300—1400°C w czasie 1 godziny.

2.6. Metoda lania szlikieru

Niekrasow [27] do otrzymania cienkich warstw ferroelektrycznych zastosował bardzo prostą, znaną już, a po raz pierwszy wprowadzoną przez Bogorodickiego [28] dla warstw dielektrycznych, metodę lania tzw. szlikieru na dowolny podkład. Ceramiczne materiały np. BaTiO_3 , $\text{Ba}(\text{TiSnZr})\text{O}_3$ lub $\text{Ba}(\text{TiSn})\text{O}_3$ po stopieniu z pewnymi organicznymi, wiążącymi i plastycznymi domieszkami tworzą gęstą, ciekłą substancję, która po rozlaniu na podkładzie platynowym czy organicznym oziębiając się krystalizuje i tworzy cienką warstwę o grubości od 10 do 100 μ . Warstwy te są jednorodne pod względem struktury, bez rys i por, a ich rozmiary powierzchniowe można dowolnie regulować.

2.7. Metoda topnienia na metalicznym podkładzie

Bursjan i Smirnowa [29] jako pierwsi otrzymali cienkie warstwy ferroelektryczne metodą topnienia materiału wyjściowego. Proces jest prosty, a otrzymanie warstwy trwa kilka minut (nie wliczając czasu rozgrzania pieca). Na platynową folię nanosi się warstwę proszku, np. BaTiO_3 , i wkłada do pieca, gdzie następuje stopienie w temperaturze 1600—1700°C w atmosferze tlenu lub powietrza pod normalnym ciśnieniem. W czasie topnienia BaTiO_3 zwilża folię i rozplywa się tworząc cienką warstwę. Grubość warstwy po skrzepnięciu waha się w granicach od 5 do 50 μ i jest zależna od ilości stopionego proszku. Przy zbyt małych ilościach proszku w warstwie tworzą się pory i prześwitły. Platynowa folia może być zastąpiona platynowanym trudno-
topliwym materiałem np. kwarem.

2.8. Metoda osadzania chemicznego

Najbardziej znane są obecnie dwie metody wytwarzania cienkich warstw ferroelektrycznych na drodze reakcji chemicznych.

Jedna z nich oparta jest na strącaniu z roztworów, przy czym cienkie warstwy mogą osadzać się na ściankach naczyń lub na specjalnym podkładzie (jeżeli szybkość reakcji nie jest zbyt wielka). Powolny przebieg reakcji uzyskuje się przy przejściu w stadium pośrednim przez związek kompleksowy, który rozkłada się stopniowo. Druga metoda oparta jest na reakcjach chemicznych w fazie gazowej.

Kompilacją obydwu metod jest proces technologiczny opracowany przez Lurię [30–31]. Celem otrzymywania cienkich warstw o składzie $\text{Pb}(\text{Ti Zr Sn})\text{O}_3$ miesza się dwutlenek tytanu, cyrkonu i cyny w odpowiednim stosunku stechiometrycznym, a następnie osadza na platynowej folii lub platynowym podłożu ceramicznym drogą hydrolizy z roztworu odpowiednich tetrachlorydów. Otrzymywany osad poddaje się z kolei wyprażaniu w atmosferze par tlenu ołowiu w temperaturze ok. 1300°C.

Bardzo dobre rezultaty daje metoda opracowana przez Arenda [32]. Z korundowych naczyń odparowuje BaCO_3 i TiO_2 stopione w temperaturze ponad 1300°C. Na odpowiednim podkładzie następuje krystalizacja i synteza tych dwóch związków dając BaTiO_3 . Szybkość odparowywania, a tym samym grubość cienkiej warstwy, można kontrolować poprzez regulację temperatury roboczej, wielkość powierzchni odparowującej, wielkość podkładu, na którym krystalizuje BaTiO_3 oraz przez wytworzenie przewiewu nad powierzchnią parującą.

2.9. Metoda trawienia monokryształów

Metoda chemicznego trawienia kryształów jest bardzo szeroko stosowana dla otrzymania cienkich warstw TGS i soli Seignette'a [33] oraz BaTiO_3 [34–35].

Sól Seignette'a oraz TGS trawi się w wodzie otrzymując cienkie płytki o grubości rzędu 1μ . Natomiast trudniejszy jest proces trawienia BaTiO_3 . W tym celu kryształ o grubości $0,2\text{--}0,4 \text{ mm}$ umieszcza się w kwasie ortofosforowym w temperaturze 160°C . Początkowo kryształ pogrąża się całkowicie w kwasie i trawi się z obu stron, a następnie jednostronnie po umocowaniu monokryształu na powierzchni folii platynowej. Grubość otrzymanej cienkiej warstwy zależy od czasu trawienia oraz od temperatury kwasu ortofosforowego.

Wytrawiony kryształ BaTiO_3 o grubości $1\text{--}50 \mu$ wyławia się z kąpieli ortofosforowej mikrosiatką miedzianą, a następnie przemywa w wodzie destylowanej i alkoholu etylowym.

3. Struktura cienkich warstw ferroelektrycznych

Budowa strukturalna cienkich warstw jest ściśle uzależniona od procesu technologicznego wykorzystanego do ich otrzymania oraz od obróbki termicznej, której poddaje się cienkie warstwy naniesione na odpowiednie podłoże.

Monokrystaliczne warstwy z ferroelektrycznych materiałów wyjściowych można otrzymać wyłącznie z fazy gazowej, poprzez topnienie proszku ferroelektrycznego na platynowym podkładzie w atmosferze tlenu oraz metodą wytrawienia monokryształów.

Inne metody pozwalają uzyskać wyłącznie cienkie warstwy o polikrystalicznej strukturze, przy czym ich jednorodność fizyczną i chemiczną zapewnia tylko metoda elektroforezy, dielektroforezy oraz sedymentacji.

Pomimo iż materiał wyjściowy (np. ceramika BaTiO_3) wykazuje własności ferroelektryczne, to nie zawsze takie własności posiada cienka warstwa utworzona z tego materiału. Składa się na to szereg przyczyn, z których cztery można uznać za zasadnicze:

a) Drobnziarnistość materiału cienkiej warstwy. Badania heterogenicznych systemów bakielit — BaTiO_3 [36] oraz cienkich warstw o składzie PbZrO_3 — silikon [21] wykazały, że decydujący wpływ na własności ferroelektryczne względnie antyferroelektryczne tych układów ma wielkość ziarna rozdrobnionego BaTiO_3 , względnie PbZrO_3 . Również własności dielektryczne ceramicznego BaTiO_3 zależą od rozmiarów ziaren proszku, z którego formuje się i spieka próbki. Wykazano, że w przypadku użycia proszku o średnicy ziaren mniejszej od 1μ , niemal zanika, np. dla ceramiki BaTiO_3 , typowa pętla histerezy termicznej, a wartości przenikalności dielektrycznej są bardzo niskie. Wpływ wielkości ziarna na własności polikrystalicznych cienkich warstw jest jeszcze silniejszy.

Stąd też w przypadku osadzania cienkich warstw, np. metodą elektroforezy, poddaje się je wyprażaniu w temperaturze powyżej 900°C . Proces ten bardzo wyraźnie zmniejsza porowatość, powoduje kurczenie się warstwy, a przede wszystkim wpływa na wzrost ziaren polikrystalicznych warstwy na drodze łączenia i scalania się sąsiednich kryształitów, co wykazały obserwacje mikroskopowe [37].

Wpływ wielkości ziarna będzie bardzo silnie zauważalny również przy badaniach własności dielektrycznych cienkich warstw otrzymanych metodą lania szlikeru utworzonego z ciekłej mieszaniny ferroelektrycznego proszku i stopionych organicznych substancji wiążących [27].

b) Niejednorodność chemiczna cienkiej warstwy. W wypadku stosowania metod nanoszenia cienkich warstw wymagających poddania ferroelektrycznego materiału działaniu wysokich temperatur należy się zawsze liczyć z tym, że skład chemiczny warstwy będzie albo zupełnie różny od składu ceramiki, względnie że w cienkiej warstwie pojawią się obok związku podstawowego inne domieszki pokrewne, ale wykluczające stan ferroelektryczny.

Już Rase i Roy [38] wykazali, badając fazy równowagi w układzie $\text{BaO}\text{--}\text{TiO}_2$, że zależnie od temperatury oraz od atmosfery spiekania tych tlenków można otrzymać obok BaTiO_3 , inne nieferroelektryczne związki typu $\text{Ba}_m\text{Ti}_n\text{O}_{(m+2n)}$. Te tlenki baro-tytanowe różnią się, między innymi, temperaturą topnienia. I tak np. BaTiO_3 topi się w 1618°C , BaTi_2O_6 w tem-

peraturze 1322°C daje BaTiO_3 , i ciekłe BaTi_2O_6 , a BaTi_4O_9 , w temperaturze 1428°C daje TiO_2 i ciecz.

Feldman [1] otrzymał wprawdzie metodą naporowywania cienkie warstwy złożone z jednako zorientowanych krystalitów BaTiO_3 , o strukturze perowskitu w heksagonalnym układzie, lecz stwierdził, że skład stechiometryczny nie jest jednorodny. W czasie naporowywania w wysokiej temperaturze następuje rozpad BaTiO_3 , a ze względu na różnicę ciśnień par BaO i TiO_2 obok BaTiO_3 znalazły się w warstwie dosyć liczne domieszki, a między innymi BaO_2 .

Moll [3], który drogą naporowywania w próżni otrzymał monokrystaliczne warstwy $\text{BaTiO}_3 + \text{SrTiO}_3$, uważa, że o budowie ciała stałego powstającego z fazy gazowej decydują następujące zjawiska: przebieg kondensacji molekuł, wędrówka cząsteczek na powierzchni tworzących się monokryształów i wreszcie wnikanie cząsteczek w głąb rosnącego monokryształu. W naporowywanych cienkich warstwach $\text{BaSr}(\text{TiO}_3)$ stwierdził obecność domieszki metalicznej pochodzącej z grzejnika i parowniczkę, a skład stechiometryczny również nie był zachowany.

Tworzeniem się struktury krystalicznych warstw BaTiO_3 w procesie naporowywania w próżni zajmował się również Roder [4], którego badania wykazały, że przyłożone zewnętrzne pole elektryczne rzędu 8 kV/cm, prostopadłe do kierunku ruchu unoszących się w próżni odparowywanych cząsteczek, wymusza w temperaturze powyżej 1000°C krystalizację BaTiO_3 w układzie tetragonalnym. Krystaliczne własności cienkiej warstwy nie zależą przy tym od rodzaju podkładu, lecz od wartości natężenia stałego pola elektrycznego oraz temperatury wyprażania. Obserwowany czarny nalot TiO na powierzchni cienkich warstw BaTiO_3 powstaje wobec niedostatku tlenu w próżni rzędu 10^{-5} mmHg. Po wyprażaniu cienkiej warstwy w atmosferze tlenu czarny nalot znika, gdyż TiO utlenia się na biały TiO_2 . Taki nalot tlenków tytanu na próbkach ceramicznych można usunąć w sposób mechaniczny, natomiast nie jest to możliwe w przypadku cienkich warstw. Stąd też przy zbyt dużej grubości tego nalotu cienka warstwa BaTiO_3 nie wykazuje własności ferroelektrycznych.

Na strukturę krystaliczną cienkiej warstwy wpływa również szybkość odparowywania rozżarzonego BaTiO_3 w próżni [6]. Jeśli odparowywanie zachodzi zbyt wolno, to następuje częściowy rozpad BaTiO_3 na BaO i TiO_2 , a po wyjęciu naniesionej warstwy z próżni następuje reakcja BaO z atmosferycznym CO_2 i powstaje BaCO_3 , a warstwa nie wykazuje własności typowych dla ceramiki BaTiO_3 .

Tak więc w wyniku osadzania BaTiO_3 z fazy gazowej można otrzymać cienką warstwę o tak różnym składzie chemicznym i różnej strukturze, że trudno jest na razie mówić o powtarzalnych własnościach i powtarzalnych wynikach badań.

Nie można nawet w chwili obecnej jednoznacznie odpowiedzieć na pytanie czy BaTiO_3 , lub SrTiO_3 w fazie gazowej występuje w postaci wolnych cząsteczek?

c) Redukcja chemiczna i faza heksagonalna BaTiO_3 . Jak już podano, BaTiO_3 i TiO_2 nie wytrzymują wysokich temperatur (ponad 1000°C). Następuje rozkład BaTiO_3 , a przy naporowywaniu w próżni tlen gwałtownie zanika, co prowadzi do osadzania się warstw o metalicznym blasku, a nawet metalicznej przewodności. Napylenie BaTiO_3 w temperaturze ok. 500°C pozwala na częściowe zachowanie tlenu, lecz stechiometryczny skład nie jest zachowany. Wprowadzenie tlenu do zniekształconych komórek krystalicznych poprzez wyprażanie warstwy w atmosferze tlenu nie jest już w stanie odbudować struktury krystalicznej właściwej dla ferroelektrycznego stanu BaTiO_3 .

To niezachowanie stechiometrii prowadzi, jak wykazał Bursjan [39], do otrzymania nieferroelektrycznej, heksagonalnej, fazy systemu $\text{BaO}-\text{TiO}_2$. Fazę taką otrzymać można nie tylko przy naporowywaniu cienkich warstw w próżni, ale również przy stosowaniu metody topnienia na platynowym podkładzie bez dostępu tlenu. Jeśli topnienie i krystalizacja BaTiO_3 zachodzą w atmosferze tlenu, to otrzymujemy warstwę monokrystaliczną o strukturze kubicznej, która przy ochłodzeniu niżej temperatury Curie prowadzi do przekształtowania BaTiO_3 w modyfikację tetragonalną, charakteryzującą się własnościami ferroelektrycznymi.

Tak więc, aby otrzymać fazę ferroelektryczną w cienkich warstwach BaTiO_3 , stosując metody związane z koniecznością wykorzystania wysokich temperatur, należy usunąć między

innymi równocześnie dwie przeszkody, a mianowicie: redukcję chemiczną i fazę heksagonalną. Te dwie przeszkody pozostają w ścisłym związku ze sobą. Jak wykazano [38], przejście BaTiO_3 z fazy kubicznej do heksagonalnej zachodzi w zasadzie w temperaturze 1460°C i przejście to jest odwracalne. Temperatura ta wzrasta przy zbyt małym procencie TiO_2 . Natomiast w atmosferze redukcyjnej przejście to może zachodzić w niższej temperaturze [6].

W czasie naporowywania czy topnienia w próżni pojawia się faza heksagonalna. Przejście do fazy kubicznej udaje się uzyskać poprzez kilkugodzinne wyprażanie w atmosferze tlenu w temperaturze powyżej 1200°C . Również dodatek do BaTiO_3 5% Sr w stosunku molowym zapobiega powstawaniu fazy heksagonalnej w temperaturach niższych od 1460°C .

d) Powierzchniowa warstwa ładunku przestrzennego. Badania własności dielektrycznych wykazały, że w miarę zmniejszania się grubości cienkich warstw maleje wartość przenikalności dielektrycznej, a własności ferroelektryczne cienkiej warstwy zanikają [27, 30, 31, 37, 39]. W większości prac ten zanik własności ferroelektrycznych jest związany z obecnością silnie spolaryzowanej warstwy powierzchniowej z mniejszą przenikalnością dielektryczną w porównaniu z podstawową wewnętrzną objętością ceramiki. Otóż w przypadku zmniejszania się grubości cienkiej warstwy do wymiarów warstwy powierzchniowej (ok. 1μ) własności dielektryczne tych warstw będą bardzo silnie różniły się od odpowiednich własności próbek ceramicznych. Istnienie warstwy powierzchniowej w BaTiO_3 o anomalnych własnościach elektrycznych nie jest kwestionowane przez nikogo, ale istnieją dwa poglądy na ich strukturę. Część autorów [35, 36, 40] uważa, że bliżej powierzchni stopień tetragonalności zmniejsza się i zanika spontaniczna polaryzacja. W innych pracach na odwrót twierdzi się, że warstwa powierzchniowa posiada tetragonalną strukturę, a spontaniczna polaryzacja zachowuje się do temperatur znacznie przewyższających temperaturę Curie [7, 41, 42, 43].

Badania własności cienkich warstw BaTiO_3 dowiodły, że do grubości ok. 1μ nie tracą one całkowicie zdolności do ferroelektrycznej przepolaryzowalności. Przy mniejszych grubościach pole koercji posiada większą wartość od pola przebicia i następuje przejście do klasy pieroelektryków [39].

Na zakończenie rozważań o strukturze cienkich warstw ferroelektrycznych wspomnieć należy o ciekawej pracy teoretycznej Riedla [44], który uzasadnia niektóre zjawiska z dziedziny struktury cienkich warstw naporowywanych w próżni nadmiarem energii swobodnej tych warstw. Wychodzi on przy tym z założenia, że cząsteczki budujące cienką warstwę mogą w całości należeć do omawianej warstwy powierzchniowej. Z pracy tej wynika między innymi, że struktura wyspowa cienkich warstw jest prawidłowością termodynamiczną; zasób energii swobodnej krystalitów o większym promieniu jest mianowicie mniejszy, niż gdyby ta sama ilość materii była rozdzielona równomiernie.

Przybliżone obliczenie wielkości zarodków tworzących się cienkich warstw drogą naporowywania w próżni oraz wpływanie na ich wielkość i liczbę są ważnymi elementami do przewidywania i regulowania struktury cienkich warstw, a tym samym ich własności. Powiązanie struktury z warunkami technologicznymi jest zatem zagadnieniem pierwszorzędnej wagi ze względów ściśle praktycznych np. dla elektroniki.

4. Zakończenie

Metoda elektroforezy [45–46], dielektroforezy [15] i sedymentacji [15] są szeroko stosowane w przemyśle dla otrzymania cienkich powłok elektroizolacyjnych przy użyciu takich materiałów jak TiO_2 , czy CaTiO_3 . Prowadzone są również próby nad wykorzystaniem w produkcji przemysłowej BaTiO_3 , PbTiO_3 , PbZrO_3 oraz SrTiO_3 , [7]. Również pozostałe metody wykorzystywane są szeroko w technice kondensatorowej i przy budowie różnych mikroelementów elektronicznych opartych na materiałach ferroelektrycznych.

Prowadzone są w związku z tym wielokierunkowe badania podstawowe w zakresie poznania własności elektrycznych, mechanicznych i optycznych cienkich warstw ferroelektrycznych. Stan tych badań zostanie przedstawiony w oddzielnym artykule.

Literatura

- [1] Ch. Feldman, *Rev. Sci. Instrum.*, **26**, 463 (1955).
- [2] Ch. Feldman, *J. Appl. Phys.*, **27**, 870 (1956).
- [3] A. Moll, *Z. Angew. Phys.*, **10**, 410 (1958).
- [4] O. Roder, *Z. Angew. Phys.*, **12**, 323 (1960).
- [5] J. Nolta, N. W. Schubring, R. A. Dork, *Ferroelectricity*, General Motors Research Laboratories Warren, Michigan (USA) 1967, str. 269.
- [6] T. Sekine, H. Toyoda, *J. Vacuum Soc. Japan*, **5**, 8, 310 (1962).
- [7] H. Shibata, H. Toyoda, *J. Phys. Soc. Japan*, **17**, 404, 1962.
- [8] M. M. Serge Masson, *CR Acad. Sc. (France)*, **268**, 25, 1668B (1969).
- [9] J. Groszkowski, *Technika wysokiej próżni*, PWT, W-wa 1955.
- [10] R. Vu. Huy Dat, C. Baumberger, *Phys. Status Solidi*, **22**, K 67 (1967).
- [11] L. Kalisz, *Acta Phys. Polon.*, **33** 381 (1968).
- [12] N. F. Foster, *J. Appl. Phys.*, **40**, 420 (1969).
- [13] C. Fritsche, *Technologia materiałów półprzewodnikowych*, PWN, W-wa 1963.
- [14] S. Methfessel, *Dünne Schichten*, Halle 1953.
- [15] J. B. Birks, *Progr. Dielectr.* (London), **1**, 251 (1959).
- [16] S. Yamanaka, *Electrotech. J.* (Tokyo), **4**, 132 (1958).
- [17] G. Mesnard, H. Immediato, *Acta Phys. Polon.*, **34**, 847 (1968).
- [18] S. Yamanaka, T. Inokuma, M. Hosokai, *Electrotech. J.* (Tokyo), **7**, 30 (1962).
- [19] S. Glücksman, Z. Surowiak, *Zesz. Nauk. Polít. Śląskiej*, Seria Mat.-fiz., **17**, 39 (1972).
- [20] S. Glücksman, Z. Surowiak, *Zesz. Nauk. WSP*, Seria fiz. (Katowice), **6**, 7 (1968).
- [21] S. Glücksman, Z. Surowiak, *Zesz. Nauk. WSP*, Sekcja Fizyki (Katowice), **6**, 187 (1968).
- [22] Z. Surowiak, *Materiały XIX Zjazdu Fizyków Polskich*, PTF, Kraków 1965, s. 78.
- [23] Z. Surowiak, *Acta Phys. Polon.*, **30**, 731 (1966).
- [24] Z. Surowiak, *Acta Phys. Polon.* **A43**, 543 (1973).
- [25] H. Pohl, *J. Appl. Phys.*, **29**, 1182 (1958).
- [26] Z. Surowiak, *Przemysł Chemiczny*, **2**, 99 (1968).
- [27] M. Niekraśow, W. A. Chraszczewska, *Izw. AN ZSRR*, **29**, 11 (1965).
- [28] H. P. Bogorodicki i in., *Radiokieramika Moskwa 1963*, str. 359.
- [29] E. Bursjan, N. Smirnowa *Fiz. Tverdogo Tela*, **4**, 1675 (1962).
- [30] M. S. Lurie, *Dokl. AN ZSRR*, **128**, 73 (1959).
- [31] M. S. Lurie, E. I. Wasiliewa, J. W. Ignatiewa, *Izw. AN ZSRR*, **21**, 1376 (1960).
- [32] H. Arend, *Czech. J. Phys.* **10**, 971 (1960).
- [33] W. Borodin, *Ukrayin. Fiz. Zh.*, **14**, 179 (1969).
- [34] W. Szakmanow, T. Spiwak, S. Jakunin, *Fiz. Tverdogo Tela*, **12**, 2286 (1970).
- [35] M. Tanaka, G. Honjo, *J. Phys. Soc.* (Japan), **19**, 954 (1964).
- [36] A. Ł. Chodakow, *Fiz. Tverdogo Tela*, **2**, 2126 (1960).
- [37] E. W. Bursjan, N. P. Smirnowa, *Fiz. Tverdogo Tela*, **6**, 1818 (1964).
- [38] D. Rase, R. Roy, *J. Amer. Cer. Soc.*, **38**, 102 (1955).
- [39] E. W. Bursjan, N. P. Smirnowa, **29**, 1016 (1965).
- [40] M. Schoijet, *Brit., J. Appl. Phys.*, **15**, 719 (1964).
- [41] W. Känzig, *Phys. Rev.*, **98**, 549 (1955).
- [42] P. Glogar, V. Janovec, *Czech. J. Phys.*, **13**, 261 (1963).
- [43] W. Liesk, *Appl. Phys. Lett.*, **5**, 69 (1964).
- [44] W. Riedl, *Prace Inst. Tele Radiotech.*, **1**, 30 (1965).
- [45] C. Hill, *Trans Faraday Soc.*, **36**, 192 (1940).
- [46] H. Hamaker, *Trans Faraday Soc.*, **36**, 279 (1940).
- [47] E. Angerer, *Technische Kunstgriffe bei physikalischen Untersuchungen*, Braunschweig 1959.

Andrzej Gałęzewski

Zakład Radiospektroskopii
Instytut Fizyki PAN, Poznań

Wykorzystanie przejścia fazowego bizmutu I-II do skalowania wysokociśnieniowych manganinowych manometrów oporowych

Bismuth Phase Transition I—II as State Point for Calibration of Manganin Resistance Manometers

Abstract: The resistances of bismuth sample and manganin manometers have measured from 0 to 26 kbars. At 25.4 kbar bismuth I—II transition was observed. The pressure coefficients of resistance for two manganin resistance manometers have been found.

Najlepszym i najłatwiejszym w użyciu miernikiem ciśnienia hydrostatycznego w zakresie ciśnień od 0 do 30 kbar jest manganinowy manometr oporowy [1]. Jest to cewka z cienkiego drutu manganinowego, którego oporność właściwa wynosi w warunkach normalnych $38,8 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$. Średnica zewnętrzna cewki używanej przez nas wynosi ok. $6 \div 8$ mm, a oporność całkowita jest rzędu 70Ω w warunkach normalnych.

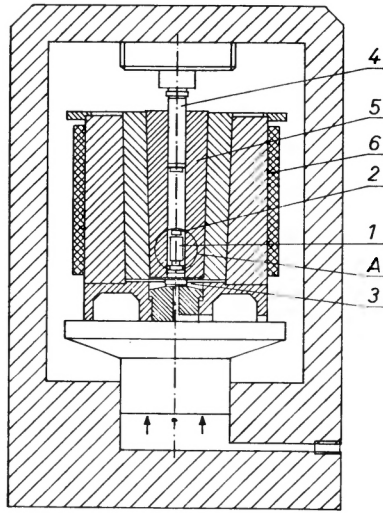
Oporność drutu manganinowego R_p zmienia się z ciśnieniem p według zależności:

$$R_p = R_0(1 + \kappa \cdot p) \quad (1)$$

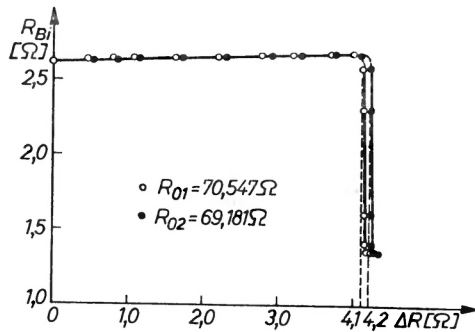
gdzie R_0 jest opornością początkową, a κ jest ciśnieniowym współczynnikiem oporu.

Dla ciśnień powyżej 10 kbar κ nie jest stałą i zależność $R_p(p)$ wykazuje odchylenie od liniowości, w związku z tym pomiar ciśnień powyżej 20 kbar jest obarczony największym błędem. Ponieważ w Zakładzie Radiospektroskopii wykonywano pomiary dielektryczne [2] w ciśnieniach powyżej 20 kbar, niezbędne było uzyskanie możliwie dużej dokładności pomiaru ciśnienia w tym zakresie. W tym celu wykonano pomiary porównawcze zmiany oporności dwóch manganinowych manometrów oporowych oraz bizmutu w zakresie ciśnień od 0 do 26 kbar, tj. powyżej ciśnienia przemiany fazowej bizmutu (Bi I-II) wynoszącego $(25,40 \pm 0,08)$ kbar w temperaturze 20°C [3]. Oporność właściwa bizmutu wynosi $1,2 \cdot 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$, tak więc, aby otrzymać oporność próbki powyżej 1Ω wyżłobiono w tekstolitowym wałku o wymiarach $\varnothing = 12$ mm; $l = 4$ cm rowek o łącznej długości ok. 30 cm i przekroju $\sim 0,25$ mm², który zalano stopionym bizmutem. Otrzymano w ten sposób próbkę bizmutu o oporności $1,5 \Omega$. Pomiary wykonano w trójplaszczowej komorze stalowej [4] (rys. 1), a oporności mierzono z dokładnością do $0,001 \Omega$. Na rys. 2 pokazano wykresy oporności próbki bizmutowej (wraz z doprowadzeniami) i manganinowych manometrów oporowych.

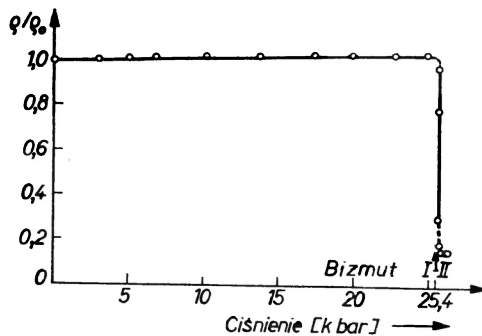
Oporność bizmutu nieznacznie rośnie, po czym w punkcie przemiany fazowej następuje gwałtowny spadek oporności do $1/6$ wartości początkowej. Dla ciśnienia, w którym następuje ten skok, przyjęto wartość 25,4 kbar [3]. Odczytane w tym ciśnieniu wartości oporności mano-



Rys. 1. Schemat urządzenia ciśnieniowego do pomiarów elektrycznych: 1 — walec z drutem bizmutowym, 2 — cewki manganinowe, 3 — przepust, 4 — blok stalowy, 5 — cylinder trójplaszczowy, 6 — grzejnik komory



Rys. 2. Wykres oporności próbki bizmutowej i manganinowych manometrów oporowych



Rys. 3. Zależność oporności względnej bizmutu od ciśnienia

metrów manganinowych pozwalają wyznaczyć ciśnieniowy współczynnik oporu κ , przy założeniu liniowej zmiany oporności drutu manganinowego w całym zakresie ciśnień. Po wyznaczeniu κ_1 i κ_2 dla obu manometrów wykreślono zależności bizmutu od ciśnienia (rys. 3). Wyniki pomiarów i obliczeń zestawiono w tabeli. Ostatni pomiar wykonano dla ciśnienia 26,10 kbar.

Tabela

	R_0 Ω	$R_{Bi \max}$ Ω	$R_{Bi \text{ I-II}}$ Ω	$R_{Bi \min}$ Ω	Ostatni pomiar Ω	κ^* kbar ⁻¹
Manganinowy manometr I	71,764	75,742	75,870	75,930	75,983	$2,29 \cdot 10^{-6}$
Manganinowy manometr II	70,398	74,475	74,590	74,660	74,710	$2,38 \cdot 10^{-6}$
Bizmut	1,502	1,550	1,460	0,2275	0,2776	—
Ciśnienie	0 kbar	24,650 *	25,4 **	25,850 *	26,100 *	

* — wartości obliczeniowe, ** — wartość literaturowa [3].

Literatura

- [1] C. C. Bradley, *High Pressure Methods in Solid State Research*, London Butterworths 1969.
- [2] J. Stankowski, *Ferroelectrics*, w przygotowaniu do druku.
- [3] G. C. Kennedy, P. N. La Mori, *J. Geophys. Res.*, **67**, 851 (1962).
- [4] D. S., Tsiklis, *Handbook of Techniques in High-Pressure Research and Engineering*, Plenum Press, New York 1968, tłumaczenie z j. rosyjskiego.

N. Piślewski, O. K. Daszkiewicz,
W. Leszczyński, W. Buksiński,
M. Latanowicz*

Środowiskowe Laboratorium Badań Radiospektroskopowych
Instytut Fizyki PAN, Oddział w Poznaniu

* Biuro Rozwojowe „POLON”, Kraków

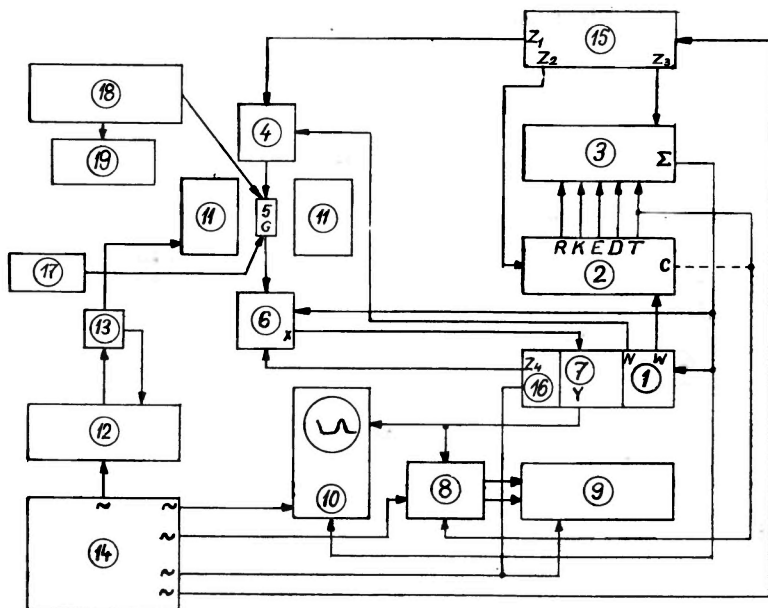
Impulsowy spektrometr NMR do badania cieczy

Spin-Echo Spectrometer

Abstract: Operating principles of the spin-echo spectrometer type OKDP-3 and detailed schemes of the power supply for the electromagnet are described. The magnetic field stability obtains the order of magnitude of $10^{-6}/10$ min.

Od czasów odkrycia w 1950 roku zjawiska echa spinowego przez E. L. Hahna [1] spektroskopia impulsowa zrobiła bardzo znaczne postępy. Technika impulsowa uczyniła z radio-spektroskopii NMR jedną z najsilniejszych metod badań strukturalnych ciał stałych i cieczy. W zależności od mocy stosowanych impulsów pola wysokiej częstości zwykle się rozróżniać spektrometry impulsowe przystosowane do badania ciał stałych (moce rzędu kilowata) oraz do badania cieczy (moce rzędu dziesiątek i setek watów). Ze względu na trudności elektroniczne, związane z nadawaniem i odbiorem bardzo krótkich impulsów stosowanych w spektrometrach NMR do badań ciał stałych, częściej spotykane są budowane we własnym zakresie prostsze spektrometry małej i średniej mocy, przystosowane do badania czasów relaksacji podłużnej i poprzecznej oraz współczynników samodyfuzji w cieczach.

Do klasy spektrometrów małej mocy należy uruchomiony w Instytucie Fizyki PAN w Poznaniu spektrometr impulsowy NMR typu OKDP3 [2]. Pracuje on w systemie cyfrowym z tzw. podwójną koherencją. Schemat blokowy wymienionego spektrometru przedstawia rys. 1. Generator (1) wytwarza napięcie o częstości 1 MHz, które podzielone steruje pracą „timera” (2) oraz odpowiednio pomnożone podawane jest na wejście wzmacniacza mocy (4). Czas trwania impulsu oraz ich sekwencje i częstość repetycji uzyskuje się za pomocą impulsatora (3), który sterowany timerem wytwarza również impulsy blokujące odbiornik (6), otwierające wyjście N nadajnika (1) oraz sterujące oscylograf katodowy (10). Sygnały echa spinowego uzyskiwane z próbki znajdującej się w głowicy (5), wzmacniane we wzmacniaczu (6), są poddawane detekcji amplitudowej i fazowej (7) i po dodatkowym wzmocnieniu mogą być obserwowane za pomocą oscyloskopu dwukanałowego lub rejestrowane na ekranie oscyloskopu z pamięcią termiczną (10). Do pomiaru amplitudy szczególnie przy pomiarach czasu relaksacji T_1 lub współczynnika dyfuzji używa się jednokanałowego analizatora amplitudy (8) („boxcar”) z odczytem cyfrowym (9). Głowica ze skrzyżowanymi cewkami umożliwia wykonywanie pomiarów czasów relaksacji T_1 , T_2 oraz współczynnika samodyfuzji w zakresie temperatur od



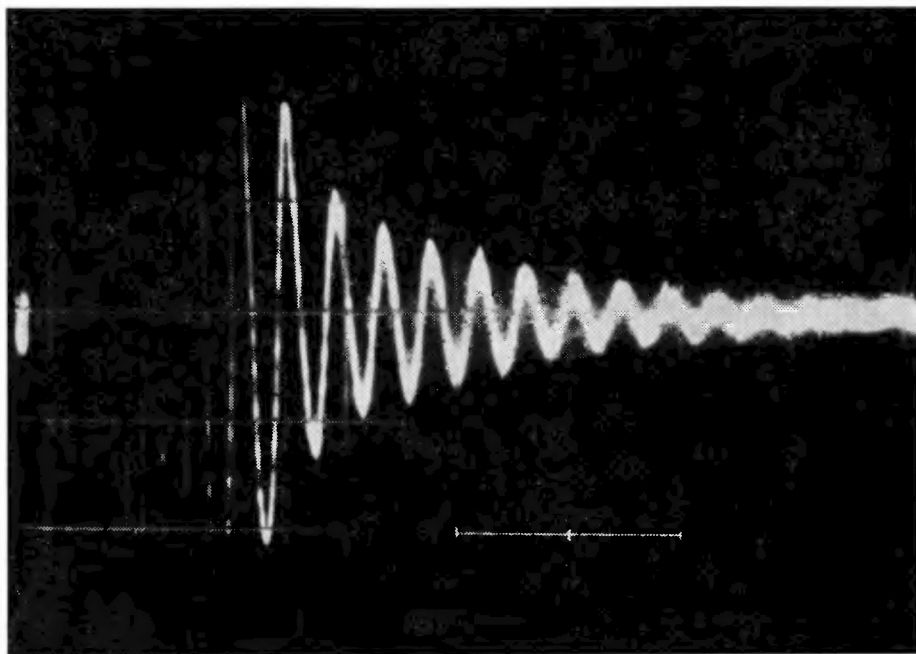
Rys. 1. Schemat blokowy spektrometru echa spinowego typu OKDP-3

173° do 400° K. Pomiary temperatury wykonuje się za pomocą termopary i kompensatora fotoelektrycznego (18) z odczytem za pomocą woltomierza cyfrowego (19), a jej regulację i stabilizację uzyskuje się za pomocą przedmuchiwania zimnych par azotu, podgrzanego powietrza lub przepompowywania cieczy termostatującej z ultratermostatu (17). Wybór odpowiedniej metody pomiaru T_1 lub T_2 oraz odczyt na poszczególnych odcinkach czasowych w spektrometrze typu OKDP-3 jest bardzo prosty i polega na nastawieniu odpowiedniej pozycji przełączników timera i impulsatora [3, 4].

W opisywanym urządzeniu zaprogramowane zostały trzy metody pomiarów T_2 (Hahna, Carra-Purcella, Meibooma-Gilla) oraz cztery metody pomiarów T_1 (metoda zerowa, ciągła Carra-Purcella, Holcomba-Norberga i metoda echa wzbudzonego).

Pole magnetyczne odpowiadające częstotści roboczej spektrometru wynoszącej 19,2 MHz wytwarzane jest w 45 mm szczelinie elektromagnesu laboratoryjnego (11) typu EP-240. Cztery cewki wzbudzające nawinięte drutem miedzianym o średnicy 3 mm umożliwiają ciągłą pracę elektromagnesu z chłodzeniem wodnym przy wytwarzaniu pól magnetycznych o indukcji 1,3 T. Rdzeń elektromagnesu składa się z trzech części: rdzenia właściwego wpuszczanego w jarmo na głębokość 20 mm i umocowanego trzema śrubami ibusowymi, nabiegownika mocowanego za pomocą jednej śruby przechodzącej centralnie przez rdzeń właściwy oraz z płytki korekcyjnej. Mocowanie nabiegownika umożliwia jego ustawienie płaskorównoległe za pomocą podkładek z dokładnością do $\pm 0,01$ mm. Na nabiegownik nakręcony jest mosiężny pierścień oporowy służący do mocowania płytki korekcyjnej [5]. Płytki korekcyjna o grubości 15 mm jest bardzo dokładnie obrobiona powierzchniowo. Jej obydwie powierzchnie są względem siebie równoległe z dokładnością 0,001 mm, a gładkość jednej z nich jest klasy 9. Powierzchnia ta przed zniszczeniem zabezpieczona jest warstwą plastyku. Ustawienie wzajemne dwóch płytek korekcyjnych może być zmieniane za pomocą ośmiu śrub odpychających i ośmiu śrub przyciągających rozłożonych symetrycznie w pierścieniu mocującym każdej z nich. Przez odpowiednie dobieranie wzajemnego ustawienia płytek korekcyjnych można uzyskać dobrą jednorodność pola magnetycznego. Rys. 2. przedstawia zdjęcie sygnału swobodnej precesji w glicerynie, uzyskanego z detektora fazowego przy niewielkim odstrojeniu pola magnetycznego

od warunków rezonansu. Szybkość podstawy czasu oscyloskopu wynosiła 2 ms/cm. Na podstawie rys. 2. można określić czas T_2^* , po którym sygnał precesji zanika. Wynosi on 16 ms. Czas trwania sygnału swobodnej precesji T_2^* bardzo silnie zależy od jednorodności pola magnetycznego (przy założeniu, że czas T_2 jest długi) i może być wykorzystany przy badaniu zmian jednorodności w trakcie ustawiania płytek korekcyjnych.



Rys. 2. Sygnał swobodnej precesji w glicerynie po detekcji fazowej. Szybkość podstawy czasu 2 ms/cm

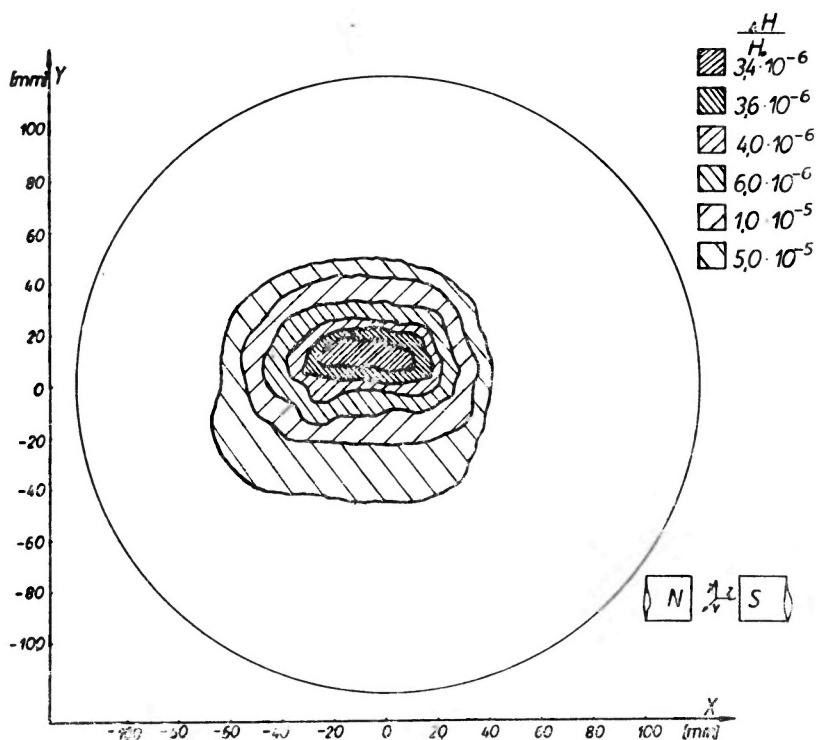
Zakładając, że obserwowany zanik sygnału swobodnej precesji spowodowany jest jedynie niejednorodnością pola magnetycznego, można na podstawie znajomości T_2^* oszacować niejednorodność pola wg wzoru:

$$\frac{\Delta B}{B_0} = \frac{1}{\nu_0 T_2^*}$$

Uwzględniając zmierzoną wartość T_2^* oraz częstość rezonansową $\nu_0 = 19,2$ MHz otrzymujemy dla naszego elektromagnesu następującą liczbę określającą jego niejednorodność w objętości $0,5 \text{ cm}^3$

$$\frac{\Delta B}{B_0} = 3,3 \cdot 10^{-6}.$$

Na rys. 3. przedstawiono topografię pola magnetycznego wykonaną metodą pomiarów czasów T_2^* . Odpowiednie pola na rys. 3. odpowiadają następującym średnim wartościom niejednorodności: $3,4 \cdot 10^{-6}$, $3,6 \cdot 10^{-6}$, $4,0 \cdot 10^{-6}$, $6,0 \cdot 10^{-6}$, $1,0 \cdot 10^{-5}$, $5,0 \cdot 10^{-5}$. Duży obszar pola o niejednorodności $4 \cdot 10^{-6}$ czyni elektromagnes typu EP-240 szczególnie przydatnym do pomiarów współczynnika samodyfuzji [6]. Charakterystykę prądową elektromagnesu EP-240 przedstawia rys. 4. Wartości indukcji pola magnetycznego zmierzono przy dwu różnych szcze-

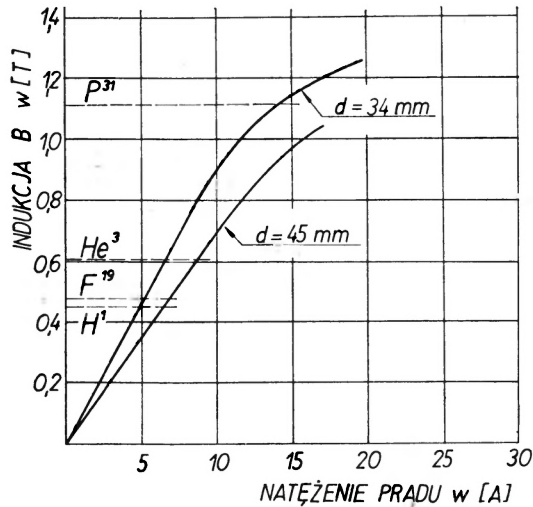


Rys. 3. Topografia pola magnetycznego w środku 45 mm szczeliny elektromagnesu EP-240

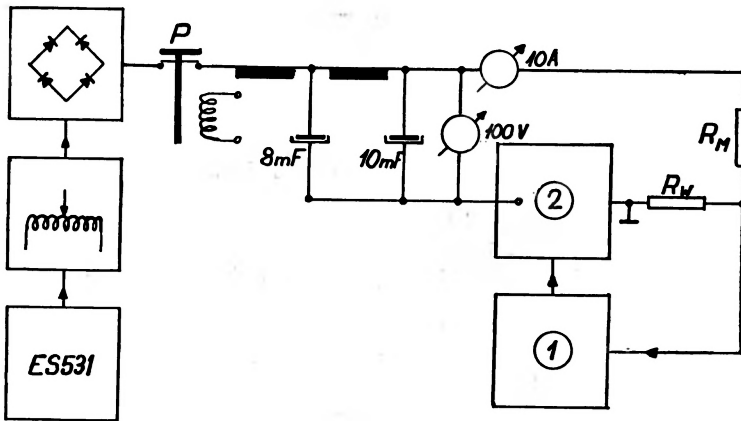
linach za pomocą teslomierza. Z przedstawionych charakterystyk wynika możliwość obserwacji NMR jąder wodoru, fluoru i fosforu za pomocą tego spektrometru, którego częstość jest równa 19,2 MHz.

Elektromagnes zasilany jest prądem ze stabilizowanego od strony wejścia (14) i wyjścia (13) źródła prądu (12). Schemat blokowy zasilacza prądu elektromagnesu przedstawia rys. 5. Grubą regulację prądu elektromagnesu umożliwia autotransformator zasilany z jednofazowego stabilizatora napięcia sieci typu ES-531. Prąd po wyprostowaniu i odpowiednim odfiltrowaniu jest podawany do uzwojeń elektromagnesu R_M poprzez układ tranzystorów mocy i oporu wzorcowego R_W z drutu chromonikielinowego. Napięcie błędu zbierane z oporu R_W wzmocnione przez wzmacniacz sygnału błędu (1) wpływa na oporność tranzystorów mocy poprzez wzmacniacz dopasowujący stabilizatora prądu (2).

Schemat ideowy wzmacniacza sygnału błędu przedstawiono na rys. 6. Napięcie zbierane z oporu wzorcowego R_W jest porównywane w kompensatorze z napięciem dwóch baterii 1,2 V (ogniwa rtęciowe MR-7). Zmiany napięcia wypadkowego jako sygnały błędu są podawane poprzez opór 1,2 k Ω na układ wejściowy. Układ wejściowy zbudowany na tranzystorach T_1 i T_2 pracuje jako przetwornik symetryczny. Sygnał użyteczny doprowadzony jest do tranzystora T_1 , natomiast sygnały przypadkowe oraz szumy termiczne ulegają kompensacji. Układ wejściowy doprowadzony jest do symetrii za pomocą opornika nastawnego o zakresie zmian 680 Ω . Z przetwornika symetrycznego poprzez kondensator elektrolityczny 20 μF sygnał podawany jest do wzmacniacza prądu zmiennego zbudowanego na tranzystorach $T_3 \div T_6$. Na wyjściu wzmacniacza znajduje się kontrolny przyrząd wychyłowy $\pm 50 \mu A$. Po detekcji sygnał po scałkowaniu podawany jest na wejście wzmacniacza dopasowującego stabilizatora prądu. Wzmacniacz dopasowujący stabilizatora prądu (rys. 7) składa się z dwóch równoległe

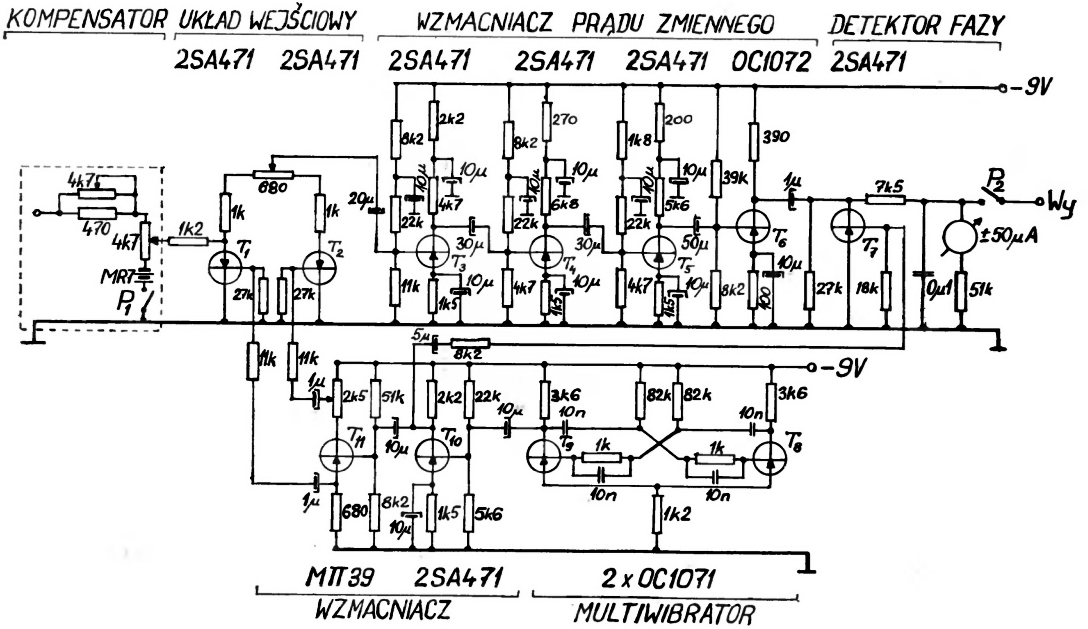


Rys. 4. Charakterystyka prądowa elektromagnesu laboratoryjnego EP-240

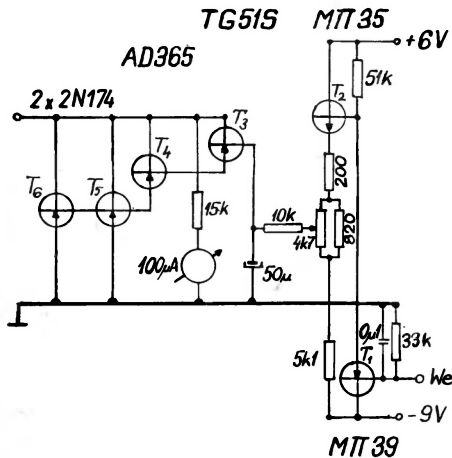


Rys. 5. Schemat blokowy zasilacza do elektromagnesu

połączonych tranzystorów mocy (T_5 i T_6) włączonych szeregowo w obwód zasilający elektromagnes. Bazy tych tranzystorów sterowane są za pomocą wzmacniacza zbudowanego na tranzystorach $T_1 \div T_4$. Napięcie odniesienia pochodzące ze wzmacniacza sygnału błędów podawane jest na bazę tranzystora T_1 , skąd dalej na bazę tranzystora T_2 , bezpośrednio sprzężonego z tranzystorem T_1 . Tranzystory T_1 i T_2 stanowią parę tranzystorów komplementarnych małej mocy. W obwodzie emitera tranzystora T_2 znajduje się dzielnik napięcia, przy pomocy którego steruje się poprzez tranzystory T_3 i T_4 pracą tranzystorów mocy T_5 i T_6 . Stabilność pola magnetycznego wytworzonego za pomocą opisanego wyżej zasilacza oceniono obserwując na ekranie oscylografu sygnał swobodnej precesji oraz echa spinowego po detekcji fazowej. Oceniona tą metodą stabilność pola jest rzędu $10^{-6}/10 \text{ min}$. Krótkoczasowa stabilność jest znacznie lepsza.



Rys. 6. Schemat ideowy wzmacniacza sygnału błędny



Rys. 7 Schemat ideowy wzmacniacza dopasowującego stabilizatora prądu

Autorzy serdecznie dziękują doc. dr J. Stankowskiemu za stałą opiekę i pomoc w przygotowaniu tej pracy. Dziękują również doc. dr J. Małeckiemu za zainteresowanie i częste dyskusje w czasie konstrukcji i uruchamiania spektrometru oraz mgr A. Kwecińskiemu za trud włożony przy opracowaniu i konstrukcji pierwszej wersji zasilacza elektromagnesu.

Literatura

- [1] E. L. Hahn, *Phys. Rev.*, **77**, 297 (1950); **77**, 746 (1950); **80**, 580 (1950).
- [2] N. Piślewski, O. K. Daszkiewicz, W. Leszczyński, W. Buksiński, M. Latanowicz, *Materiały V Ogólnopolskiej Konferencji REK*, Poznań 1972, str. 309.
- [3] O. K. Daszkiewicz, *Raport* Nr 698/PL, IFJ, Kraków 1970 r.
- [4] N. Piślewski, T. Janikowska, P. Pierański, *Raport* Nr 698/PL, IFJ, Kraków 1970.
- [5] N. Piślewski, świadectwo autorskie UPPRL nr 16999.
- [6] N. Piślewski, W. Leszczyński, W. Buksiński, M. Latanowicz, *Raport* IFJ, Kraków (w druku).

ZAGADNIENIA DYDAKTYKI FIZYKI W SZKOŁACH WYŻSZYCH

Jerzy Hubert

Akademia Górniczo-Hutnicza
Kraków

Propozycja nowoczesnego wykładu II zasady termodynamiki

The Second Law of Thermodynamics — A Proposition of the Modern Didactic Approach

Abstract: Thermodynamics traditionally taught in colleges and technical schools has very little in common with the physical phenomena which students can observe in lecture rooms or in every day life. An approach presented here is based on the thermodynamics of irreversible processes and directly relates these phenomena to the second law of thermodynamics. To illustrate the concept of coupling of thermodynamical flows and forces the working principle of an electric power plant has been analysed. From the formula describing production of entropy, Kelvin's equation has been derived.

Od Redakcji: Autor artykułu przedstawia swój pogląd na sposób wykładania II zasady termodynamiki w wyższych uczelniach technicznych. Redakcja zamieszcza artykuł jako materiał dyskusyjny.

1. O co chodzi?

U większości wykładowców fizyki termin „nowoczesność” w odniesieniu do termodynamiki kojarzy się na ogół z termodynamiką statystyczną. Wydaje się, iż nadszedł już czas, aby zrewidować to stanowisko. Nie chodzi mi tu bynajmniej o rezygnowanie z wykładu termodynamiki statystycznej (a właściwie to z wykładu tylko jej podstawowych elementów — bo na tyle tylko jest czas w wyższej szkole technicznej). Pragnąłbym jedynie zauważyć, że podwaliny pod tę piękną i ważną dziedzinę fizyki zostały już położone w zeszłym stuleciu, a termin nowoczesność byłoby słuszniej stosować do takiej termodynamiki jak była — i jest nadal — rozwijana w ostatnich latach. Mam tu na myśli termodynamikę procesów nieodwracalnych (jej rozwój datuje się właściwie od II wojny światowej).

Proponuję nie tylko uzupełnienie wykładanej obecnie termodynamiki tymi nowymi osiągnięciami, ale wprost zastąpienie jej, odpowiednio dydaktycznie opracowanym wykładem termodynamiki procesów nieodwracalnych.

Co ta zmiana może przynieść? Czy chodzi tylko o „wprowadzenie nowoczesności”? Czy też po jej wprowadzeniu można będzie się spodziewać lepszego powiązania w wykładzie elementów teoretycznych z elementami doświadczalnymi, lepszego zrozumienia sensu podstawowych zjawisk fizycznych, takich jakie student fizyki może obserwować w laboratorium, na stole demonstracyjnym czy też po prostu w życiu codziennym?

2. Argumenty przemawiające za dokonaniem zmiany

Można by je właściwie streścić w jednym zdaniu: wykładana jest druga zasada termodynamiki, a nie termodynamiki. Ponieważ większość zjawisk fizycznych ma charakter dynamiczny, cała druga zasada wisi więc właściwie w powietrzu — nie stanowi w żadnym stopniu uogólnienia konkretnych zjawisk szczegółowych. Tę skondensowaną bardzo krytykę można by rozwinąć w paru podpunktach:

a. ilościowe obliczenia — oparte na pojęciu entropii — możliwe są właściwie tylko dla procesów odwracalnych. Pierwszą logiczną trudność stanowi przeniesienie wniosków z tych obliczeń na — rzeczywiście interesujące — procesy nieodwracalne;

b. formułę na przyrost entropii (dQ/T) wyprowadza się na ogół stosując cykl Carnota. Nie mówiąc już o takich drobnych nieścisłościach, jak np. nierozróżnianie między różniczką zupełną a formą Pfaffa, metoda ta ma bardzo wątpliwą wartość dydaktyczną. Rozumowanie jej opiera się na „idealizacji do kwadratu” — nie tylko mianowicie sam cykl jest przedstawiony jako odwracalny, ale również ciało robocze cyklu jest gazem idealnym;

c. praktycznie formułę tę stosuje się tylko do gazu idealnego (poza przepływem ciepła). Brak zupełnie nawiązania do innych poznanych w kursie fizyki zjawisk, jak dyfuzja, przepływ prądu, lepkość itd.;

d. w podejściu statystyczno-molekularnym uogólniony mechanizm opisujący te zjawiska (tzn. dyfuzję, przepływ prądu itd.) podany jest studentom przy okazji omawiania ogólnego równania transportu, przy wyprowadzeniu prawa Ohma, Joula-Lenza, Wiedemana-Franza, przy analizie zjawiska termoelektrycznego. Podanie uogólnienia tych zjawisk również w podejściu fenomenologicznym (makroskopowym) byłoby logicznym i uzasadnionym krokiem naprzód.

Poniżej przedstawiam szkic II zasady termodynamiki — w podejściu makroskopowym. Oparty jest on na następujących pozycjach źródłowych:

S. R. de Groot, *Thermodynamics of Irreversible Processes*, North-Holland P. C. Amsterdam, 1952;

K. Gumiński, *Elementy chemii teoretycznej*, Cz. III, PWN, Łódź-Warszawa-Kraków 1960;

R. Haase, *Tiermodinamika nieobratimych procesow*, Mir, Moskwa 1967 (tłumaczenie z niemieckiego: tyt. oryg. *Thermodynamik der irreversiblen Prozesse*, Darmstadt 1963);

I. Prigogine, R. Defay, *Thermodynamique chimique*, Edition Desoer, Liège 1950;

K. Zalewski, *Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej*, PWN, Warszawa 1966.

Uwaga: Punktem wyjściowym do wyprowadzenia matematycznej formy bodźców termodynamicznych jest na ogół równanie Gibbsa. Z tej drogi zrezygnowałem z dwu powodów: 1) równanie Gibbsa nie wchodzi do podstawowego kursu fizyki; 2) równanie to zawiera już pojęcie entropii — moim zdaniem bardziej naturalną drogą jest wprowadzenie bodźców i przepływów jako pojęć pierwotnych, (opartych bezpośrednio na doświadczeniu), z których dopiero buduje się pojęcie entropii.

II ZASADA TERMODYNAMIKI

1. Bodźce i przepływy — określenie fizyczne

Zestawmy znane ogólnie prawa opisujące zjawiska transportu różnych wielkości fizycznych. Mamy więc wyrażenia opisujące: przepływ naboju elektrycznego q (prawo Ohma):

$$\frac{dq}{dt} = (1/E)U = (A/e) \frac{\Delta\varphi}{|\Delta x|}, \quad (1)$$

przepływ masy m (wywołany zjawiskiem dyfuzji) — prawo Ficka:

$$\frac{dm}{dt} = (-DA) \frac{\Delta C}{\Delta x}, \quad (2)$$

przepływ ciepła Q (albo poprawniej, energii na sposób ciepła) — prawo Fouriera:

$$\frac{dQ}{dt} = (-\lambda A) \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (3)$$

przepływ pędu (związany ze zjawiskiem lepkości) — prawo Newtona:

$$\frac{dp}{dt} = (-\eta A) \frac{\Delta v}{\Delta x}. \quad (4)$$

W zapisie tych praw ograniczyliśmy się do wypadku jednowymiarowego: transport wzdłuż osi x przez powierzchnię A prostopadłą do tej osi.

Oznaczenia symboli: R — opór elektryczny, ρ — opór właściwy, φ — potencjał elektryczny, D , λ , η — współczynniki dyfuzji, przewodnictwa cieplnego i lepkości, v — prędkość.

Prawa te celowo zostały zapisane w pewien charakterystyczny sposób: po lewej stronie mamy przepływ danej wielkości, po prawej za nawiasem, umieszczona jest wielkość, która ten przepływ powoduje. O ile te dwie wielkości mogą być określone jednocześnie dla całego świata fizycznego, o tyle ta trzecia wielkość — w nawiasie — jest charakterystyczna dla wymiarów geometrycznych (powierzchnia przepływu A) i własności fizycznych różnych środowisk.

Umówmy się, aby wielkość transportowaną, występującą po lewej stronie równań (1)–(4), nazwać ogólnie przepływem J . Mamy więc przepływ ładunku J_q , przepływ masy J_m , przepływ ciepła J_Q i przepływ pędu J_p . Przyczyny powodujące przepływ okreśmy ogólnie mianem sił termodynamicznych lub bodźców X . Odpowiednim przepływom będą więc odpowiadać bodźce: elektryczny X_q , dyfuzyjny X_m , termiczny X_Q i bodziec gradientu pędu X_p .

2. Produkcja entropii

Przepływ jest wielkością skierowaną. Jak uczy doświadczenie, odbywa się w takim kierunku, aby zmniejszyć przyczynę, która go wywołuje.

Jeżeli np. okładki naładowanego kondensatora zewrzymy jakimś oporem, to prąd, jaki popłynie, doprowadzi po pewnym czasie do zniknięcia napięcia (różnicy potencjałów) między okładkami.

Wywołany gradientem koncentracji $\Delta c/\Delta x$ przepływ masy — np. esencji herbacianej w szklance wody — odbywa się w takim kierunku, aby niwelować ten gradient (po pewnym czasie esencja równomiernie rozchodzi się po całej objętości szklanki).

Podobnie przepływ ciepła niweluje gradient temperatury $\Delta T/\Delta x$, a przepływ pędu gradient prędkości $\Delta v/\Delta x$. Umówmy się teraz, że przepływy niwelujące bodźce mają ten sam znak co bodźce — jest to zgodne z zapisem równań (1)–(4). Iloczyn bodźca i przepływu $J \cdot X$ będzie więc dla prostych przepływów wielkością zawsze dodatnią.

Równania (1)–(4) opisują — każde z osobna — sytuację, w której w układzie działa jeden bodziec wywołujący jeden przepływ. Często w układach zachodzą jednak zjawiska bardziej skomplikowane. Np. przepływająca w wyniku różnicy stężeń masa (zjawisko dyfuzji) może być jednocześnie nośnikiem naboju elektrycznego. Mówimy wtedy, że przepływ masy jest sprzężony z przepływem ładunku. Działanie lodówki jest natomiast przykładem sprzężenia przepływu prądu z przepływem ciepła (przepływu ciepła od chłodnicy do otoczenia).

Ostatni przykład stanowi również ilustrację jeszcze jednego, ważnego zjawiska: przepływ sprzężony do danego powoduje powstanie a nie niwelację odpowiadającego mu bodźca. W lodówkach więc przepływ ciepła powoduje powstanie — a nie niwelację gradientu temperatury. Iloczyn $J_Q X_Q$ ma więc tu wartość ujemną. Czy ujemna może być również wyrażenie: $J_q X_q + J_Q X_Q$?

Można się zapytać ogólniej: przypuśćmy, że w danym zamkniętym układzie fizycznym działa n różnych bodźców termodynamicznych: utwórzmy sumę złożoną z iloczynów tych bodźców i odpowiadających im przepływów; oznaczając tę sumę literą P mamy więc:

$$P = \sum_{i=1}^n X_i J_i \quad (5)$$

Jakie wartości może przyjmować P ? Odpowiedź na to daje — oparta na doświadczeniu — II zasada termodynamiki.

Oto jedno z jej możliwych sformułowań: w rzeczywistości zachodzących procesach suma (5) jest zawsze nieujemna.

Oznacza to, że zawsze przeważają procesy powodujące wyrównanie istniejących w układzie różnic. W układzie zamkniętym stan równowagi trwałej jest osiągnięty wtedy, gdy wszystkie: $J_i = 0$ i $X_i = 0$. W ramach układu zamkniętego od tego stanu nie ma już odwrotu — oto istota nieodwracalności zjawisk fizycznych.

Określoną równaniem (5) wielkość P nazywa się produkcją entropii.

Oprócz produkcji entropii — wielkości charakteryzującej dynamikę przemian układu — wygodnie jest wprowadzić również wielkość charakteryzującą poszczególne przebywane stany. Wielkość tą nazywamy entropią S_i .

Dla układów zamkniętych można entropię zdefiniować następująco:

$$\frac{dS_i}{dt} = P. \quad (6)$$

Korzystając z równania (5) możemy teraz napisać wyrażenie na przyrost entropii w czasie t :

$$S_i(t) - S_i(0) = \int_0^t P dt = \int_0^t J_i X_i dt. \quad (7)$$

Ponieważ P jest zawsze większe od zera, w realnie zachodzących procesach, entropia zawsze musi wzrastać. W stanie równowagi osiąga więc ona wartość maksymalną.

3. Bodźce i przepływy — postulaty formy matematycznej

Aby móc praktycznie obliczać źródło entropii w każdym procesie fizycznym, należy znać wszystkie zachodzące w układzie przepływy, a także określić wszystkie wywołujące je bodźce.

Określenie przepływu jest stosunkowo proste i zawsze jednoznaczne.

Przepływ wielkości u definiujemy mianowicie następująco:

$$J_u = \frac{du}{dt} \quad (8)$$

du jest ilością wielkości u , która przepłynęła w czasie dt przez powierzchnię prostopadłą do kierunku przepływu.

W jaki sposób zdefiniować jednak dokładną matematyczną formę bodźców termodynamicznych? Wypiszmy postulaty, które powinna ona spełniać:

1) Wielkość przepływu w danym ośrodku powinna być proporcjonalna do wielkości bodźca:

$$J_u = L_u X_u \quad (9)$$

L_u jest współczynnikiem proporcjonalności charakteryzującym dane środowisko fizyczne, ale niezależnym od wielkości bodźca. Postulat (9) jest prostym uogólnieniem fenomenologicznych równań transportu.

Porównując równanie (9) z którymkolwiek z równań (1)–(4) widzimy, że L_u powinno wyrażać się — w zależności od przepływu — poprzez któryś z współczynników tych równań

(współczynnik przewodnictwa cieplnego, dyfuzji itd.), a natomiast bodziec termodynamiczny winien być proporcjonalny do gradientów: potencjału, temperatury, koncentracji itd.

2) Zgodnie z wzorem (5) iloczyn bodźca i przepływu powinien mieć zawsze ten sam wymiar — mianowicie wymiar produkcji entropii P . Przyjęcie więc jakiejś formy jednego z bodźców ustala wymiar i kształt wszystkich pozostałych. W dalszym ciągu rozpatrzmy szczegółowo formę bodźca elektrycznego i termicznego.

4. Przepływ prądu

Postać bodźca elektrycznego definiuje się następująco:

$$X_q = \frac{U}{T}. \quad (10)$$

Definicja ta jest zgodna z pierwszym postulatem — bodziec jest proporcjonalny do różnicy potencjałów.

Jaką konsekwencję jednak ma pomnożenie napięcia przez odwrotność temperatury?

Wiadomo, że opór przewodników maleje wraz z temperaturą. Oznacza to, że bardzo małe gradienty potencjałów wywołują bardzo duże prądy. Sytuacja ta ma odbicie w formule (10): dla bardzo małych wartości T bodziec elektryczny X_q jest bardzo duży.

Obliczmy teraz źródło entropii powstające w wyniku przepływu prądu. Z wzorów (5), (6), (10) mamy

$$P = \frac{dq}{dt} \left(\frac{U}{T} \right). \quad (11)$$

Podstawiając teraz za dq/dt wyrażenie dane wzorem (1) otrzymujemy:

$$P = \frac{A}{\varrho |\Delta x| T} (U)^2. \quad (12)$$

Ponieważ opór właściwy ϱ jest wielkością nieujemną wyrażoną wzorem (12) — produkcja entropii też nie może być ujemna. Przykład ten uwypukla sens II zasady termodynamiki (zastosowanej do zjawisk przepływu prądu): przepływ elektronów odbywa się zawsze tylko w jedną stronę, „od minusa do plusa”, tak aby niwelować wywołującą ten przepływ różnicę potencjałów.

Ze wzoru (12) określić możemy jaka jest jednostka P w układzie SI:

$$[P] = \frac{m^2 V^2}{\Omega m \cdot m^\circ K} = \frac{V A \Omega}{^\circ K} = \frac{W}{^\circ K}. \quad (13)$$

Korzystając ze wzoru (6) lub (7) możemy określić też jednostkę entropii:

$$[S_i] = \frac{J}{^\circ K}. \quad (14)$$

5. Przepływ ciepła

Wyobraźmy sobie dwa kontaktujące się ze sobą ciała o różnorodnych temperaturach. Nazwijmy ciało bardziej gorące źródłem ciepła, a ciało zimniejsze chłodnicą. Oznaczmy temperaturę pierwszego przez T_1 , a drugiego przez T_2 . Używając tych oznaczeń wzór (3) można przepisać w postaci:

$$\frac{dQ}{dt} = (-\lambda A / \Delta x) (T_1 - T_2). \quad (15)$$

Równanie to opisuje sytuację, w której źródło jest oddzielone od chłodnicy warstwą jednorodnego materiału o grubości Δx , powierzchni A i współczynniku przewodnictwa cieplnego λ .

Porównując równania (9) i (15) widzimy, że bodziec termiczny powinien być proporcjonalny do różnicy temperatur między źródłem a chłodnicą.

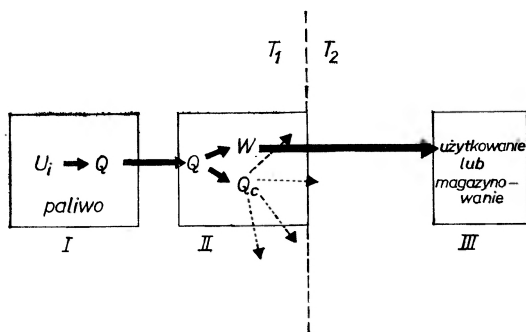
O tym, jaką mu konkretnie należy dać formę, przekona nas poniższe rozumowanie.

6. Przepływy sprzężone — maszyna cieplna

Rozważmy działanie jakiegokolwiek maszyny cieplnej. Może to być maszyna parowa, silnik spalinowy czy też reaktor jądrowy.

We wszystkich tych maszynach można wyróżnić część gorącą — utrzymywaną w wysokiej temperaturze kosztem spalania węgla, benzyny czy też rozpadu jąder uranu — oraz część zimną, kontaktującą się bezpośrednio z otoczeniem.

Niech temperatura części pierwszej będzie T_1 a drugiej T_2 . Na rys. 1 przedstawiono ideowy schemat maszyny cieplnej: Maszyna taka składa się z trzech zasadniczych podukładów. W podukładzie pierwszym, w procesie spalania, energia wewnętrzna U_W paliwa zmienia się na ciepło Q .



Rys. 1. Schemat ideowy maszyny cieplnej. W bloku II — przetwarzającym energię cieplną Q na energię mechaniczną W — następuje spadek temperatury od T_1 (temperatura źródła) do T_2 (temperatura chłodnicy)

W podukładzie drugim energia cieplna częściowo zamienia się na pracę W , a częściowo rozprasza się bezużytecznie do otoczenia. Z prawa zachowania energii (I zasada termodynamiki) ilość rozproszonego ciepła Q_C :

$$Q_C = Q - W . \quad (16)$$

W podukładzie trzecim praca jest albo bezpośrednio zużytkowana albo też przetwarzana i magazynowana pod postacią np. energii elektrycznej.

Zajmijmy się teraz bardziej szczegółowo tym drugim przypadkiem. Przypuśćmy, że mamy do czynienia np. z konwencjonalną elektrownią spalającą węgiel. Turbiny napędzają prądnice. Przypuśćmy w dalszym ciągu, że w godzinach małego obciążenia prądnice przełączane są na ładowanie akumulatorów.

Narysujmy schemat takiej elektrowni z uwzględnieniem tylko podukładu II z rysunku poprzedniego oraz ostatniej części składowej podukładu III: akumulatora.

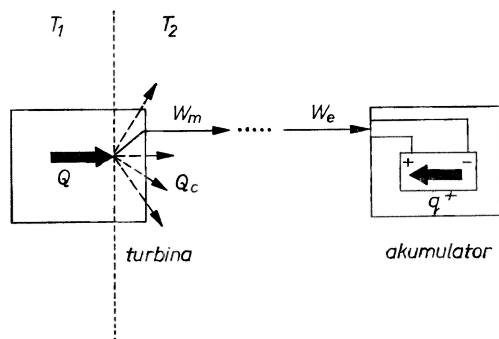
Praca mechaniczna W , po przekształceniu przez prądnicę w energię elektryczną, zostaje magazynowana w akumulatorze. Przypuśćmy, że w pewnym momencie czasu przez akumulator przepływa prąd ładowania i . Aby to było możliwe, musi być przyłożone z zewnątrz napięcie co najmniej równe i przeciwnie skierowane do napięcia U , do którego akumulator w tym momencie jest naładowany. Zgodnie z zasadami elektrostatyki praca dW wykonana przez ładunek $dq = i \cdot dt$, pokonujący różnicę potencjałów U , wynosi:

$$dW = U \cdot dq . \quad (17)$$

Z punktu widzenia II zasady termodynamiki mamy do czynienia z sytuacją, w której w podukładzie II (rys. 2) zachodzi przepływ ciepła wywołany działaniem bodźca termicznego, natomiast w podukładzie III przepływ ładunku wywołujący powstanie bodźca elektrycznego. Oba te przepływy są ze sobą sprzężone. Produkcja entropii w podukładach II i III ma postać:

$$P = -\frac{dq}{dt} \frac{U}{T_2} + \frac{dQ_c}{dt} X_Q \quad (18)$$

X_Q jest bodźcem termicznym, a U/T_2 elektrycznym (akumulator znajduje się w temperaturze T_2). Minus przed pierwszym składnikiem sumy oznacza, że powstanie bodźca elektrycznego jest wynikiem przepływu ładunku.



Rys. 2. Energia mechaniczna W_m — po przetworzeniu na energię elektryczną W_e — może być magazynowana np. w akumulatorach. Dzięki sprzężeniu przepływów pierwotny bodziec termiczny (proporcjonalny do $T_1 - T_2$) zostaje zamieniony na bodziec elektryczny (proporcjonalny do napięcia na akumulatorach)

Zgodnie z II zasadą P jest zawsze większe lub równe zero:

$$-\frac{dq}{dt} \frac{U}{T_2} + \frac{dQ_c}{dt} X_Q \geq 0. \quad (19)$$

Równość zachodzi wtedy, gdy bezwzględna wartość pierwszego składnika jest możliwie największa, a drugiego najmniejsza. Z punktu widzenia użytkownika elektrowni jest to wypadek najkorzystniejszy: z najmniejszej ilości zużytego ciepła otrzymujemy bowiem najwięcej energii elektrycznej.

Równanie (19) możemy przepisać w postaci (korzystając z równania (17)):

$$\frac{dW}{dQ_c} \leq T_2 X_Q. \quad (20)$$

Zgodnie z równaniem (15) X_Q powinno być proporcjonalne do $(T_1 - T_2)$. Z drugiej strony (dW/dQ_c) jako stosunek pracy i ciepła powinien być wielkością bezwymiarową.

Oba te wymagania zostaną spełnione postulując bodziec termiczny w postaci:

$$X_Q = \frac{T_1 - T_2}{T_2^2}. \quad (21)$$

Jako jedną z konsekwencji przyjęcia bodźca termicznego w postaci danej wzorem (21) obliczymy sprawność maszyny cieplnej. Zgodnie z definicją sprawności:

$$\eta = \frac{dW}{Q_d}. \quad (22)$$

Z równania (16) mamy:

$$\frac{dW}{dQ} = \frac{dW}{dW + dQ_c} = \frac{1}{1 + \frac{dQ_c}{dW}}. \quad (23)$$

Nierówność (20) możemy przy pomocy wyrażenia (21) zapisać w postaci:

$$\frac{dQ_c}{dW} \geq \frac{T_2}{T_1 - T_2}. \quad (24)$$

Podstawiając prawą stronę nierówności (24) do wyrażenia (23) na sprawność otrzymujemy:

$$\frac{dW}{dQ_c} \leq \frac{1}{1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2}} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Ostatecznie dostajemy:

$$\eta \leq \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (25)$$

Zgodnie z pojęciem sprawności ułamek po prawej stronie ma wartość zawsze mniejszą od jeden. Dla $T_2 \approx 0$ (chłodziwa w temperaturze zera bezwzględnego) lub dla $T_1 \gg T_2$ $\eta \approx 1$.

Formułą na sprawność możemy posłużyć się jako eksperymentalnym kryterium oceny innych — niż wyrażona wzorem (21) — możliwych wzorów na bodziec termiczny. Przez słowo „możliwy” rozumiemy — zgodny z postulatami zamieszczonymi wyżej (w punkcie 3).

Wyrażając np. bodziec termiczny formułą: $(T_1 - T_2)/T_1 T_2$ otrzymalibyśmy wzór na sprawność $\eta^* \leq (T_1 - T_2)/(2T_1 - T_2)$. Jak można łatwo sprawdzić, η^* przyjmuje maksymalną wartość równą 0,5 (dla $T_2/T_1 \rightarrow 0$), a nie 1, jak sprawność określona wzorem (25). Powyższą formułę można więc odrzucić.

Marian Wiertel

Zespół Fizyki
Wyższa Szkoła Inżynierska
Lublin

Demonstracja interferencji fal głosowych w otwartych obszarach ośrodka

Demonstration of the Wave Sound Interference in Open Space

Abstract: A description of an experimental set up is given. It concerns sound interference, production of standing acoustic waves, acoustic coherence phenomena and their methods of display in lecture room.

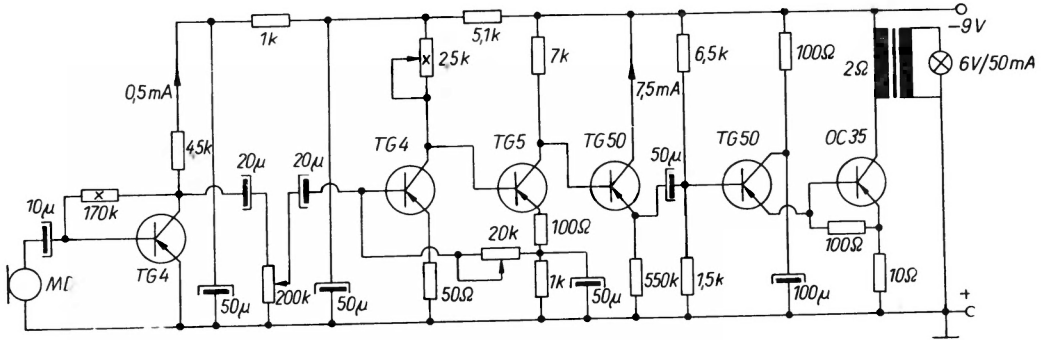
Najczęściej demonstruje się interferencję fal głosowych w procesie nauczania fizyki w szkole zarówno średniej, jak i wyższej w zamkniętych obszarach powietrza lub prętach — strunach ciała stałego. Jako przykład mogą służyć: interferencja fal w rurze Kundta oraz w przyrządzie Quincego. Rzadziej natomiast demonstruje się interferencję fal głosowych w większych obszarach ośrodka, np. salach audytoryjnych czy otwartych przestrzeniach. Do demonstracji fal głosowych w sali audytoryjnej należy mieć do dyspozycji:

a) salę o dobrym tłumieniu fal głosowych dochodzących do ścian, sufitu i podłogi. W salach dużych efekty spowodowane falami odbitymi będą małe w porównaniu z interferencją fal bezpośrednio idących ze źródeł;

b) elektroniczne generatory sinusoidalnych drgań akustycznych, lub generatory sygnałowe i wzmacniacze akustyczne (np. Ampli-75);

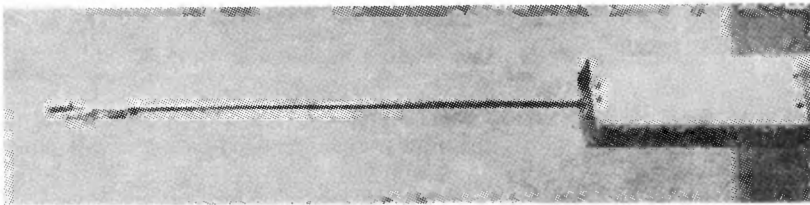
c) dwa głośniki wiernie odtwarzające drgania sinusoidalne o mocy około 2 VA. Głośniki należy odpowiednio osłonić grubą warstwą waty, aby wysyłały fale w kąt bryłowy około $1,5 \pi$ srđ;

d) detektory natężenia fali akustycznej. Do badania wielkości natężenia fali akustycznej w poszczególnych punktach pola akustycznego bardzo dobrze nadają się czujniki-detektory, których schemat elektroniczny podaje rys. 1. Wygląd zewnętrzny takiego czujnika pokazuje rys. 2. Detektorem jest bardzo małych rozmiarów mikrofon dynamiczny MD, do membrany którego dociera strumień fali akustycznej przez otworek o średnicy około 1,5 mm. Odebrany przez mikrofon sygnał akustyczny jest przetworzony na prąd indukcyjny, który po wzmocnieniu przez wzmacniacz tranzystorowy steruje świeceniem żaróweczki sygnalizacyjnej 50 mA/6V. Mikrofon i żaróweczka ekranowane elektrycznie znajdują się obok siebie na końcu mosiężnej rurki o średnicy 5 mm i długości 0,5 m przymocowanej do obudowy czujnika, wewnątrz której znajduje się wzmacniacz i baterie zasilania. Czułość detektora reguluje się potencjometrem (200 k Ω). Przy długości fali akustycznej kilkudziesięciu centymetrów można uważać, że natężenie świecenia żaróweczki pokazuje w przybliżeniu natężenie fali akustycznej w danym punkcie (w którym znajduje się otworek w osłonie mikrofonu). Zniekształcenia pola akustycznego, wywołane wprowadzeniem do niego czujnika-detektora, są nieznaczne;

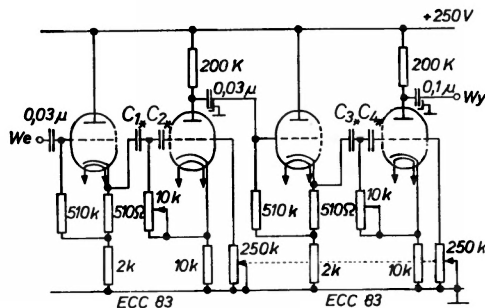


Schemat wskaźnika natężenia fali akustycznej

Rys. 1



Rys. 2



Rys. 3

e) przesuwnik fazowy. W celu zmiany fazy drgań sygnału wyjściowego względem wejściowego zbudowano specjalne przesuwniki fazowe. O zastosowaniu przesuwnika będzie mowa w dalszej części artykułu. Schemat takiego przesuwnika pokazuje rys. 3, gdzie pojemności C_1 , C_2 , C_3 i C_4 należy odpowiednio dobrać do częstości drgań sinusoidalnych, których fazę chcemy przesuwać. Na przykład dla częstości $\nu = 2000$ Hz, aby można było przesuwać fazę o $\Delta\varphi = 2\pi$, należy przyjąć $C_1 = 0,02 \mu\text{F}$, $C_2 = 0,02 \mu\text{F}$, $C_3 = 0,02 \mu\text{F}$ i $C_4 = 0,1 \mu\text{F}$.

Przy pomocy opisanej wyżej aparatury można zademonstrować następujące zjawiska:

1. Zależność natężenia fali głosowej od odległości od źródła. Zastaniamy okna i przy bardzo słabo oświetlonej sali (łatwo to uczynić, gdy żarówki zasilane są z autotransformatora) ustawiamy czułość detektora, aby żaróweczka świeciła już (czerwno) przy bardzo małym natężeniu fali głosowej wysyłanej z głośnika. Następnie zwiększamy moc fali wysyłanej i oddalając detektor od głośnika obserwujemy przygasanie żaróweczki.

2. Powstawanie fal stojących i badanie ich długości w zależności od częstości źródła dźwięku. Ustawiamy dwa jednakowe głośniki naprzeciw siebie w odległości około 2,4 m, na wysokości 2 m od podłogi. Zamiast drugiego głośnika możemy użyć płyty tekstolitową o grubości 20-30 mm i powierzchni 1 m².

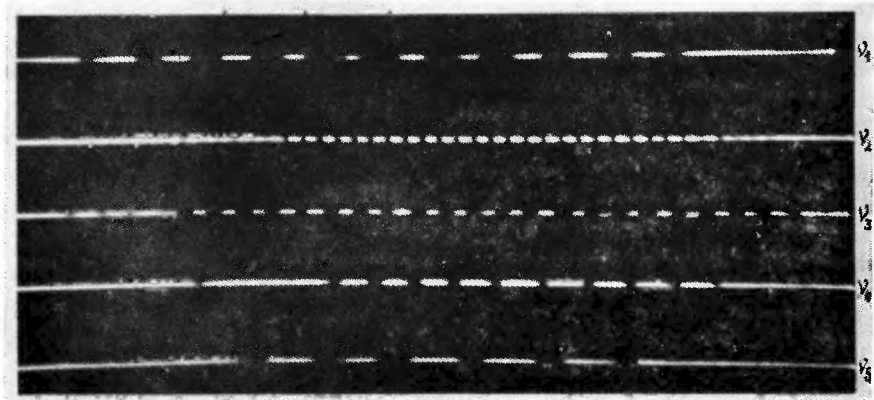
Fale spójne wysyłane z dwu głośników zasilanych z jednego generatora drgań akustycznych i mające przeciwne kierunki interferując ze sobą tworzą fale stojące. Podobne fale stojące obserwujemy w pobliżu płyty tekstolitowej. Są one wynikiem interferencji fali biegnącej z odbitą od płyty. Położenie węzłów i strzałek fali stojącej wyznaczamy przy pomocy czujnika. Na rys. 4 pokazana jest taka fala stojąca, wytworzona między dwoma głośnikami drgającymi



Rys. 4

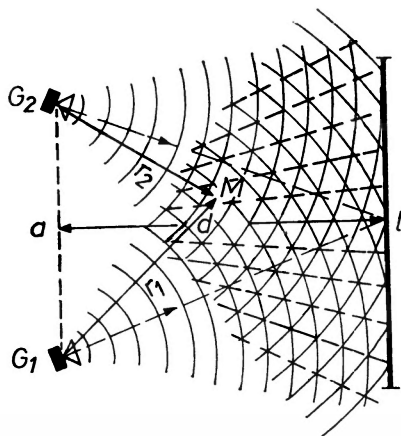
z częstością 3000 Hz. Zdjęcie zostało wykonane w zupełnie zaciemnionej sali przy otwartej migawce aparatu fotograficznego przez cały czas przesuwania czujnika w polu akustycznym. Na zdjęciu widać, że blisko głośników żaróweczka detektora-czujnika nie wygasa całkowicie, ponieważ w tym miejscu amplitudy fal różnią się znacznie wartością. Na rys. 5 pokazane są fale stojące wytworzone z dwóch głośników, gdy ich częstości drgań były odpowiednio równe: $\nu_1 = 1000$ Hz, $\nu_2 = 2000$ Hz, $\nu_3 = 3000$ Hz, $\nu_4 = 4000$ Hz i $\nu_5 = 1500$ Hz. Długość odcinka, na którym badano fale stojące odpowiadającego długości zdjęcia, wynosi około 2 m, a głośniki znajdowały się w odległości 2,4 m. Gdy będziemy zmieniać różnicę faz drgań głośników lub zmieniać położenie jednego z głośników, to przesuwaniu będą ulegać strzałki i węzły, a więc cały obraz interferencyjny. Natomiast przy zasilaniu głośników z dwu różnych generatorów różnymi częstościami drgań sinusoidalnych zaobserwujemy ciągłe rozbłyski i przygasania żaróweczki detektora nieruchomego, lub przy jego ruchu w odpowiednim kierunku z odpowiednią prędkością wzdłuż linii łączącej głośniki możemy obserwować ciągłe świecenie albo wygaszenie żarówki. Taka prędkość przesuwania czujnika jest prędkością przesuwania się w przestrzeni stałej różnicy faz drgań w czasie.

3. Przekrój poprzeczny pola akustycznego wytworzonego w wyniku nałożenia się na siebie dwu fal akustycznych kulistych. Ustawiamy głośniki, jak pokazuje rys. 6, w odległości a od

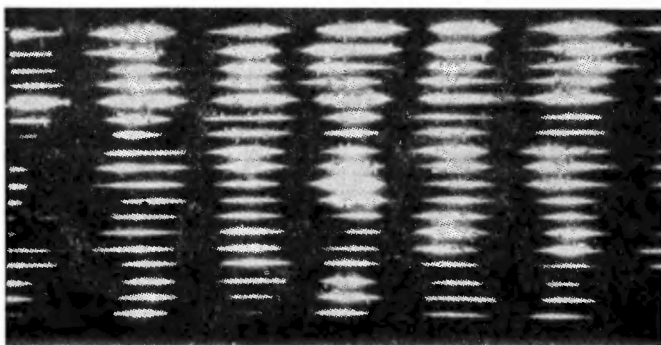


Rys. 5

siebie. W płaszczyźnie odległej o d od osi łączącej oba głośniki przesuwamy czujnik o odcinek l obniżając lub podwyższając jego położenie po każdym wierszu, np.: o 4 cm. Powtarzamy ten ruch kilkanaście lub kilkadziesiąt razy. W ten sposób, podobnie jak wiązka elektronów po ekranie telewizora, czujnik zakreśli pewną pionową płaszczyznę w kształcie prostokąta



Rys. 6

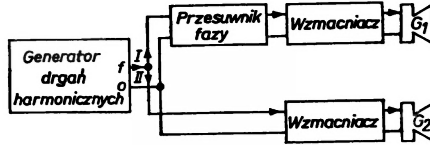


Rys. 7

o bokach l i h . Ponieważ natężenie świecenia żarówki będzie proporcjonalne do natężenia fali głosowej w poszczególnych punktach prostokąta ($l \times h$), więc w taki sposób możemy uzyskać przekrój poprzeczny pola akustycznego. Rys. 7 przedstawia zdjęcie takiego przekroju pola akustycznego przy $a = 1$ m, $d = 1,3$ m, $l = 1,3$ m i $h = 0,72$ m dla częstotliwości drgań fal wysyłanych z głośników $\nu = 1900$ Hz. Widoczne zniekształcenia pochodzą od fal odbitych od sufitu i ścian sali. Doświadczenie powyższe przypomina doświadczenie Younga z optyki.

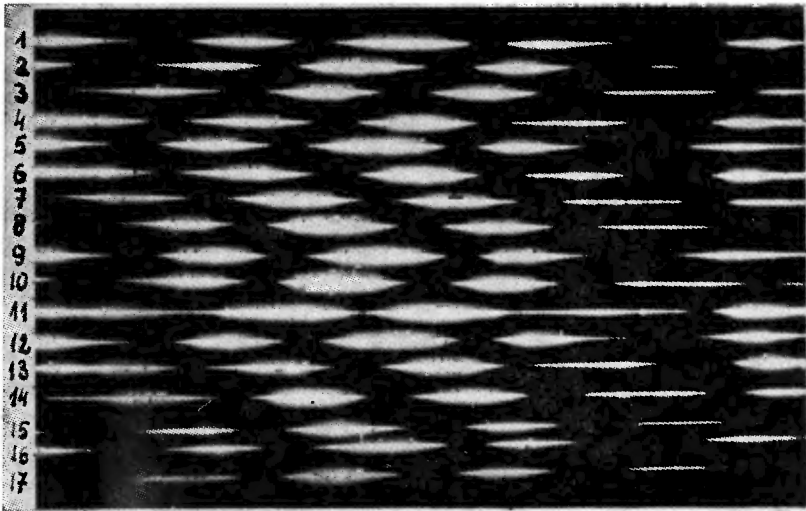
4. Demonstracja fal akustycznych niespójnych. Ustawiamy głośniki tak, jak w punkcie 3, rys. 6. Zasilamy je z jednego generatora drgań sinusoidalnych (np. TP-621), dzieląc sygnał na dwie części. Schemat zasilania pokazuje rys. 8. Pierwsza część sygnału I przechodzi przez przesuwnik fazy (rys. 3) i po wzmocnieniu pobudza do drgań membranę głośnika G_1 . Natomiast II część sygnału wzmocniona zasila głośnik G_2 .

Po uzyskaniu z głośników fal o identycznej amplitudzie wyjściowej, badamy wynik nałożenia się ich na siebie. Przy różnicy faz fal wychodzących z głośników G_1 i G_2 $\Delta\varphi = 0$ otrzymujemy w przekroju wzdłuż prostej l świecenie żarówki czujnika pokazane na rys. 9, wiersz 1.



Rys. 8

Po przesunięciu aparatu fotograficznego pionowo do góry o odcinek 5 cm badamy położenie maksimów i minimów amplitudy drgań cząsteczek ośrodka, gdy głośniki emitują fale, których drgania są przesunięte w fazie o $\Delta\varphi = \frac{\pi}{2}$. Pokazuje to wiersz 2 na rys. 9. Następne wiersze

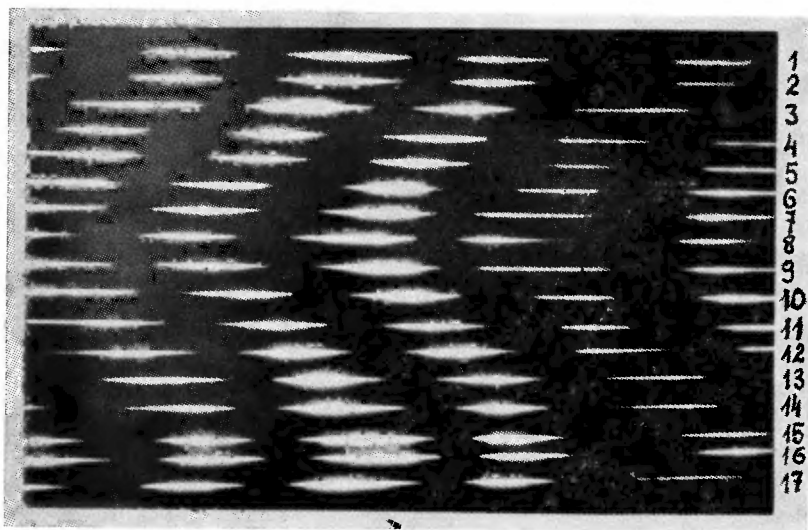


Rys. 9

pokazują położenie maksimów i minimów amplitudy drgań cząsteczek powietrza, gdy różnica faz $\Delta\varphi$ drgań fal wysyłanych z głośników wynosi odpowiednio: $2 \cdot \frac{\pi}{2}$, $3 \cdot \frac{\pi}{2}$, $4 \cdot \frac{\pi}{2}$, $(4-1) \frac{\pi}{2}$, $(4-$

$-2) \frac{\pi}{2}$, $(4-3) \frac{\pi}{2}$ itd. Rys. 10 pokazuje zmianę położenia maksimów i minimów, gdy różnica faz zmienia się o $\frac{\pi}{4}$. Z obu fotografii widać, że gdy $\Delta\varphi$ zmieniać się będzie w sposób ciągły (co łatwo pokazać obserwującym, ale trudno zarejestrować na pojedynczych zdjęciach), to maksima i minima będą wędrować po prostej l . Przy dostatecznie szybkiej zmianie $\Delta\varphi$ nieruchomy czujnik stwierdzi szybkie zmiany w natężeniu wysyłanego światła przez żaróweczkę. Gdy $\frac{\Delta\varphi}{\Delta t}$ prze-

kroczy wartość kilkunastu $2\pi \frac{\text{rad}}{\text{s}}$, to natężenie świecenia żaróweczki ustali się i nie będziemy mogli przy pomocy czujnika znaleźć miejsc maksymalnego i minimalnego natężenia fali dźwiękowej. Ciągłą zmianę różnicy fazy drgań $\Delta\varphi$ można także uzyskać, gdy do punktu obserwacji w ośrodku dochodzić będą dwie fale o różnych częstościach. Otrzymamy wtedy tzw. dudnienia. Zjawisko to łatwo pokazać w zaciemnionej sali przy pomocy omówionego wyżej czujnika.



Rys. 10

Tak więc dwie fale, które w wyniku nałożenia się na siebie nie dają ustalonego w przestrzeni obrazu interferencyjnego są falami niespójnymi. Takimi są, jak można zademonstrować przy pomocy wyżej opisywanych doświadczeń, fale o różnych częstościach określone w danym punkcie obserwacji M (rys. 6) równaniami:

$$S_1 = A_1 \sin(2\pi\nu_1 t - k_1 r_1 + a_1)$$

$$S_2 = A_2 \sin(2\pi\nu_2 t - k_2 r_2 + a_2),$$

gdzie: A_1, A_2 — amplitudy w punkcie obserwacji, ν_1, ν_2 — częstości drgań, k_1, k_2 — liczby falowe, r_1, r_2 — odległości punktu obserwacji od źródeł fal, a_1, a_2 — stałe kąta fazy.

Niespójnymi są także fale (co było demonstrowane) mające te same częstości: $\nu_1 = \nu_2 = \nu$ i $k_1 = k_2 = k$, ale zmieniające w czasie różnicę fazy $\Delta\varphi$. Natomiast fale, dla których $\Delta\varphi = \text{const.}$ w czasie są spójne, chociaż mogą zmieniać jednocześnie o tę samą wartość kąty a_1 i a_2 . Demonstruje się takie fale stosując dwa przesuwniki fazy. Na zakończenie można pokazać, że w polu akustycznym wytworzonym przez fale, gdy z głośników G_1 i G_2 odtwarzają będziemy muzykę symfoniczną, czujnik nie stwierdzi w nim miejsc maksymalnego wzmocnienia lub osłabienia natężenia dźwięku.

Literatura

- [1] L. Bergmann, C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimental Physik*, tom I. IX, Berlin 1965.
 [2] T. Dryński, *Doświadczenia pokazowe z fizyki*, PWN, Warszawa 1964.

Jan Stankowski, Andrzej Graja: *Wstęp do elektroniki kwantowej*, Wydawnictwa Komunikacji i Łączności, Warszawa 1972, stron 411, cena zł 65.—

Znaną jest rzeczą, że poszczególne gałęzie nauki bardzo często wspomagają się wzajemnie, a z ich splotu powstają nowe dziedziny. Tak też przedstawia się geneza elektroniki kwantowej, której bujny rozwój rozpoczęty w końcu lat pięćdziesiątych trwa do dziś. Powstanie tej młodej dziedziny fizyki i techniki uwarunkowane było rozwojem kilku znacznie starszych kierunków, a mianowicie elektrodynamiki, optyki atomowej i cząsteczkowej oraz fizyki jądrowej. Wszystkie te dziedziny sięgają swymi początkami drugiej połowy ubiegłego stulecia i w różnym czasie przeżywały swoje okresy najbujniejszego rozkwitu. Warto tu wspomnieć o gwałtownym rozwoju radiotechniki i techniki mikrofalowej w latach II wojny światowej. Rezultatem tego postępu technicznego było powstanie tuż po wojnie nowej gałęzi fizyki — radiospektroskopii. Z kolei u progu lat sześćdziesiątych na gruncie radiospektroskopii opracowano nowe metody generacji drgań elektromagnetycznych w oparciu o przewidziane teoretycznie w r. 1916 przez Einsteina zjawisko wymuszonej emisji promieniowania. Metody te wkrótce zostały rozszerzone na zakres podczerwieni i światła widzialnego i w ten sposób powstała nowa dziedzina zwana elektroniką kwantową. Oprócz zagadnień generacji, wzmacniania i detekcji promieniowania przy pomocy wymuszonej emisji światła przez wzbudzone atomy i cząsteczki, elektronika kwantowa zajmuje się również zastosowaniami koherentnego promieniowania.

Tym wszystkim zagadnieniom poświęcona jest właśnie książka Jana Stankowskiego i Andrzeja Graja. Autorzy są związani z poznańskim ośrodkiem fizyki stworzonym przez profesora dr A. Piekare. Doc. dr habil. J. Stankowski jest jednym z twórców pierwszego polskiego masera, zaś dr A. Graja jednym z twórców pierwszych polskich laserów.

Książka zaczyna się treściwym wykładem podstaw fizycznych radiospektroskopii. Między innymi znajdujemy tu wiadomości z zakresu mechaniki kwantowej, Einsteińskiej teorii oddziaływania materii z promieniowaniem i teorii temperatury spinowej. Z kolei autorzy przechodzą do poszczególnych gałęzi radiospektroskopii gazów, magnetycznego rezonansu jądrowego i elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Radiospektroskopia ściśle biorąc nie należy do elektroniki kwantowej, ale umieszczenie jej we *Wstępie do elektroniki kwantowej* jest jednak w pełni uzasadnione. Bowiem bez znajomości zasad radiospektroskopii zrozumienie głównego tematu książki nie byłoby możliwe.

W dalszych rozdziałach autorzy przechodzą do elektroniki kwantowej *sensu stricto*. Znajdujemy tu szczegółowo omówione zasady działania i budowy maserów gazowych i krystalicznych, zasady działania laserów i ich różne rodzaje.

Pozostała część książki poświęcona jest rozlicznym zastosowaniom. A więc znajdujemy tu rozdział o szumach obwodów i o zastosowaniu maserów jako małoszumnych wzmacniaczy mikrofal. Omówiono też holografię, zastosowanie laserów w optyce nieliniowej (m. in. wytwarzanie drugiej harmonicznej, autokolimację, jonizację wielofotonową itp.), zastosowanie laserów w nowoczesnej technice spektroskopii ramanowskiej (wymuszone rozpraszanie), zastosowania w telekomunikacji, nawigacji, astronautyce, astronomii, w chemii, w technologii, w technice obliczeniowej, w technice wojskowej i w medycynie.

W ten sposób autorzy ujęli w swym dziele całokształt zagadnień elektroniki kwantowej. Poszczególne zagadnienia omówione są wnikliwie, jednakże w wielu miejscach wywody teoretyczne przedstawione są w formie skróconej przez opuszczenie skomplikowanych wyprowadzeń.

Zawsze jednak w takich przypadkach czytelnik znajduje odpowiedni odnośnik do literatury uzupełniającej. Dzięki temu autorzy nie zabrnęli w zawiłe i dla czytelnika nie zawsze potrzebne szczegóły obliczeń teoretycznych, przesuując punkt ciężkości w kierunku samej istoty zagadnienia. Bardzo często zagadnienie to ilustrowane jest pomysłowymi rysunkami o dużym walorze dydaktycznym. W ogóle doboru ilustracji dokonali autorzy z wielką starannością. Wszystko to, jak również piękny język, właściwa terminologia i jasność wykładu czynią lekturę książki łatwą i przyjemną. Niewątpliwie naukowe piśmiennictwo polskie wzbogaciło się o nową, bardzo cenną pozycję. Znajdzie ona zastosowanie nie tylko w rękach doświadczonych fizyków, chemików i elektroników, ale także jako podręcznik dla studentów.

Jacek Hennel

ERRATA

B. B. Goodman — Zastosowania nadprzewodnictwa, "Postępy Fizyki", 24, 371 (1973).

Przypis na str. 371 powinien brzmieć następująco:

Referat plenarny, wygłoszony przez profesora B. B. Goodmana na II Ogólnej Konferencji Europejskiego Towarzystwa Fizycznego w Wiesbaden, 3—6 października 1972 r., przetłumaczony za zgodą Autora i Wydawcy. Tekst angielski ukaże się w "Trends in Physics", nakładem Europejskiego Towarzystwa Fizycznego.

POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

Instytucje państwowe, społeczne, zakłady pracy, szkoły itp. mogą zamówić prenumeratę wyłącznie w miejscowych Oddziałach i Delegaturach RSW „Prasa — Książka — Ruch”.

Prenumeratorzy indywidualni mogą wpłacać w urzędach pocztowych i u listonoszy lub dokonywać wpłat na konto PKO 4-6-777 RSW „Prasa — Książka — Ruch”, Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki, Al. Pokoju 5, 31-548 Kraków w terminie do 10 dnia poprzedzającego okres prenumeraty.

Cena prenumeraty: półrocznie zł 45.—

rocznie zł 90.—

Prenumeratę na zagranicę, która jest o 40% droższa, przyjmuje RSW „Prasa — Książka — Ruch”. Biuro Kolportażu Wydawnictw Zagranicznych, 00-840 Warszawa, ul. Wronia 23, tel. 20-46-88, konto PKO nr 1-6-100024.

Egzemplarze numerów zdezaktualizowanych można nabywać w RSW „Prasa — Książka — Ruch”, Przedsiębiorstwo Upowszechniania Prasy i Książki, Al. Pokoju 5, 31-548 Kraków, konto PKO nr 4-6-777.

Bieżące i archiwalne numery można nabywać lub zamówić w księgarniach naukowych „Domu Książki” oraz w Ośrodku Rozpowszechniania Wydawnictw Naukowych Polskiej Akademii Nauk — Wzorcownia Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, 00-901 Warszawa, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter).

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma

TREŚĆ

Prof. dr Stanisław Glücksman (1904-1973) (Z. Surowiak)	463
J. Kołodziejczak — Wybrane zagadnienia fizyki półprzewodników z wąską przerwą energetyczną	467
P. Byszewski, K. Szymborski — Wytwarzanie i zastosowanie w fizyce półprzewodników silnych impulsowych pól magnetycznych	481
A. Graja — Druga harmoniczna światła	499
J. Kalinowski — Ekscytony, dziury i elektrony w kryształach organicznych	513
NOWA APARATURA	
Z. Surowiak — Wpływ procesów technologicznych na strukturę cienkich warstw ferro- i antyferroelektrycznych	537
A. Gałęzewski — Wykorzystanie przejścia fazowego bizmutu I-II do skalowania wysokociśnieniowych manganinowych manometrów oporowych	549
N. Piślewski, O. K. Daszkiewicz, W. Leszczyński, W. Buksiński, M. Lata- nowicz — Impulsowy spektrometr NMR do badania cieczy	553
ZAGADNIENIA DYDAKTYKI FIZYKI W SZKOŁACH WYŻSZYCH	
J. Hubert — Propozycja nowoczesnego wykładu II zasady termodynamiki . .	561
M. Wiertel — Demonstracja interferencji fal głosowych w otwartych obszarach ośrodka	569
RECENZJE	
J. Stankowski, A. Graja — Wstęp do elektroniki kwantowej (J. Hennel) . .	575

CONTENTS

Professor Stanisław Glücksman In Memoriam (Z. Surowiak)	463
J. Kołodziejczak — Some Physical Aspects of the Small Gap Semiconductors	467
P. Byszewski, K. Szymborski — Pulsed Magnetic Field Generation and Its Application in Semiconductor Physics	481
A. Graja — The Second Harmonic of Light	499
J. Kalinowski — Excitons, Holes and Electrons in Organic Crystals	513
LABORATORY EQUIPMENT AND TECHNIQUE	
Z. Surowiak — The Technological Treatment Effect on the Structure of the Ferroelectric and Antiferroelectric Thin Films	537
A. Gałęzewski — Bismuth Phase Transition I-II as State Point for Calibra- tion of Manganin Resistance Manometers	549
N. Piślewski, O. K. Daszkiewicz, W. Leszczyński, W. Buksiński, M. La- tanowicz — Spin-Echo Spectrometer	553
PROBLEMS OF TEACHING PHYSICS IN ACADEMIC SCHOOLS	
J. Hubert — The Second Law of Thermodynamics — A Proposition of the Modern Didactic Approach	561
M. Wiertel — Demonstration of the Wave Sound Interference in Open Space	569
REVIEWS OF BOOKS	