

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK
POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU
WIEDZY FIZYCZNEJ

V OGÓLNOKRAJOWE SEMINARIUM ZWIĄZKÓW
PÓLPRZEWODNIKOWYCH A¹B^{V1}

Jaszowiec, 21 — 28 kwietnia 1974 r.



TOM 26

ZESZYT 1

1975

ZARZĄD

Prezes

Prof. dr ZDZISŁAW WILHELMI

Wiceprezesa

Prof. dr ROMAN S. INGARDEN
Prof. dr BOHDAN KARCZEWSKI

Sekretarz Generalny

Doc. dr PIOTR DECOWSKI

Skarbnik

Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu

Doc. dr WITOLD GIRIAT
Prof. dr JERZY KOŁODZIEJCZAK
Prof. dr ADAM STRZAŁKOWSKI
Prof. dr PRZEMYSŁAW ZIELIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Prof. dr EUDOKIA OSTASZEWICZ (*Białystok*)
Doc. dr BOGDAN CAŁUSIŃSKI (*Częstochowa*)
Doc. dr ALFONS KAWSKI (*Gdańsk*)
Dr hab. ANDRZEJ ZASTAWNY (*Gliwice*)
Doc. dr ANDRZEJ PAWLIKOWSKI (*Katowice*)
Doc. dr JERZY JATCZAK (*Koszalin*)
Doc. dr ANDRZEJ OLEŚ (*Kraków*)
Doc. dr MAKSYMILIAN PIŁAT (*Lublin*)
Doc. dr HENRYK MAŁECKI (*Łódź*)
Doc. dr JAN MOCHNIAK (*Opole*)
Doc. dr JERZY MAŁECKI (*Poznań*)
Prof. dr CZESŁAW JANKIEWICZ (*Rzeszów*)
Doc. dr WIKTOR NOWAK (*Szczecin*)
Doc. dr hab. STANISŁAW PRUSKI (*Toruń*)
Doc. dr hab. WACŁAW NAZAREWICZ (*Warszawa*)
Doc. dr hab. CECYLIA WESOŁOWSKA (*Wrocław*)

ADRES ZARZĄDU

80-681 WARSZAWA, ul. Hoża 69

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 26, ZESZYT 1

PAŃSTWOWE WYDAWNICTWO NAUKOWE
1975

RADA REDAKCYJNA

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

KOMITET REDAKCYJNY

Redaktor Naczelny — Przemysław Zieliński (Warszawa)
Członkowie Redakcji — Barbara Wojtowicz (Warszawa), Zygmunt Ajduk (Warszawa)

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 2951 + 119 egz. Ark. wyd. 8,25. Ark. druk. 7^{1/2}.

Papier ilustr. sat. kl. III 70×100, 80 g.

Oddano do składania w październiku 1974

Podpisano do druku w styczniu 1975

Druk ukończono w lutym 1975

Zam. 911/74. Z-8. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Manifestu Lipcowego 13

W dniach od 21 do 28 kwietnia 1974 roku odbyło się w Jaszowie w Domu Wypoczynkowym „Gwarek” kolejne V Ogólnokrajowe Seminarium Związków Półprzewodnikowych A^{II}B^{VI}, zorganizowane przez Instytut Fizyki PAN. W Seminarium wzięło udział około 190 osób z 28 placówek badawczych.

Komunikaty z prac własnych, stanowiące przegląd prowadzonych aktualnie w kraju badań nad półprzewodnikowymi własnościami związków A^{II}B^{VI} i ich zastosowaniami, będą opublikowane w „Pracach Instytutu Fizyki PAN”. Referaty przeglądowe obejmowały szerszy zakres zagadnień fizyki i techniki półprzewodników; zawarte są one w niniejszym zeszycie „Postępów Fizyki”.

W imieniu Komitetu Organizacyjnego pragnę gorąco podziękować wszystkim, którzy przyczynili się do zorganizowania Seminarium, a w szczególności panu L. Borgowi i pani U. Blinowskiej za ogromny wkład pracy przed i w czasie trwania Seminarium. Pragnę również wyrazić wdzięczność dyrektorowi kopalni „Mysłowice”, mgr. inż. J. Raszce, za umożliwienie odbycia Seminarium w domu wypoczynkowym „Gwarek” oraz kierownictwu i personelowi tego domu za zapewnienie uczestnikom Seminarium doskonałych warunków.

Wiesław Wardzyński

Wanda Szymańska

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Zjawiska transportu elektronowego w chalcogenidkach ołowiu

Electron Transport Phenomena in Lead Chalcogenides

Abstract: The paper reviews investigations of electron transport phenomena in lead chalcogenides — PbTe, PbSe and PbS. The conclusions concerning the band structure and the mechanisms of scattering deduced from the analysis of experimental data are given.

Związki ołowiu PbS, PbSe i PbTe są półprzewodnikami znanymi i intensywnie badanymi od wielu lat. Jednak dopiero ostatnie lata przyniosły znaczny postęp w interpretacji nagromadzonego materiału doświadczalnego. Niniejszy artykuł poświęcony jest przeglądowi zjawisk transportu elektronowego w tych związkach. Przypomnijmy najpierw podstawowe wiadomości o ich strukturze energetycznej. Chalcogenidki ołowiu krystalizują w strukturze NaCl.

Maksimum pasma walencyjnego i minimum pasma przewodnictwa leżą w punkcie L strefy Brillouina. Powierzchnie stałej energii w pobliżu dna pasma przewodnictwa i wierzchołka pasma walencyjnego są elipsoidami obrotowymi z osią obrotu wzdłuż kierunku $\langle 111 \rangle$. Przerwa energetyczna jest mała, w PbTe jej wartość w 77 K wynosi 0,20 eV, w PbSe — 0,17 eV, w PbS — 0,29 eV [1]. Obydwa pasma — przewodnictwa i walencyjne — są silnie nieparaboliczne. Jeżeli przyjąć, że nieparaboliczność tych pasm jest określona przez oddziaływanie tylko tych dwóch pasm rozdzielonych przerwą energetyczną (model dwupasmowy), to otrzymamy tzw. uogólniony model Kane'a. Nazwa pochodzi stąd, że jeżeli początek układu odniesienia w przestrzeni \vec{k} umieścimy w środku elipsoidy, to dla dowolnego kierunku wektora falowego zależność energii od długości tego wektora jest taka jak dla InSb w dwupasmowym modelu Kane'a. Jeżeli osie układu odniesienia pokrywają się z osiami głównymi elipsoidy, powierzchnie energetyczne są w tym modelu opisane przez równanie:

$$\frac{\hbar^2 k_{\parallel}^2}{2m_{\parallel 0}^*} + \frac{\hbar^2 k_{\perp}^2}{2m_{\perp 0}^*} = E \left(1 + \frac{E}{E_g} \right). \quad (1)$$

W uogólnionym modelu Kane'a dla chalcogenidków ołowiu powierzchnie stałej energii zachowują kształt elipsoidalny przy dowolnych energiach i współczynnik anizotropii określony jako stosunek pólści elipsoidy nie zmienia się z energią. Masy elektronów i dziur są jednakowe.

Drugim konkurencyjnym modelem struktury energetycznej jest tzw. model Cohena. W modelu tym masa poprzeczna jest określona przez oddziaływanie dwóch najbliższych pasm, natomiast masa podłużna przez oddziaływanie z dalszymi pasmami. Dla kierunku poprzecznego model ten pokrywa się z modelem Kane'a, a dla kierunku podłużnego daje zależność paraboliczną energii od wektora falowego. W modelu Cohena powierzchnie stałej energii nie są elipsoidalne i oczywiście, ponieważ masa poprzeczna zmienia się w funkcji energii a masa podłużna nie, więc kształt tych powierzchni zmienia się w funkcji energii. Obydwa te modele — Kane'a i Cohena — są przybliżone.

Wiadomo, że w pobliżu przerwy energetycznej istnieje układ sześciu pasm dość blisko siebie położonych, które należałoby brać pod uwagę w dokładnych rachunkach struktury pasmowej. Na podstawie wyników doświadczalnych wiemy, że masa podłużna zmienia się z energią, ale wolniej niż masa poprzeczna. W dalszym ciągu, przy omawianiu wyników doświadczalnych, problem zgodności tych dwóch wymienionych powyżej modeli z danymi doświadczalnymi zostanie omówiony bardziej szczegółowo. Upředzając tę dyskusję wygodnie jest już teraz zaznaczyć ze względu na dalsze rozważania, że model Kane'a dający niezłe zgodności z doświadczeniem, a jednocześnie znacznie prostszy przy interpretacji wyników doświadczalnych, jest powszechnie używanym modelem roboczym i wszystkie dalsze rozważania prowadzone będą w oparciu o ten właśnie model.

Rozwiązanie równania Boltzmannna dla struktury energetycznej elipsoidalnej i nieparabolicznej oraz wyprowadzenie wyrażeń na składowe podstawowych tensorów opisujących zjawiska transportu zostało przeprowadzone w pracach [2], [3] i [4]. Pierwsze dwie prace dotyczyły transportu elektronowego w pojedynczej elipsoidzie. W pracy [4] wykorzystując symetryczne rozmieszczenie elipsoid w przestrzeni Brillouina znaleziono wyrażenia na tensory opisujące zjawiska transportu w strukturze wieloelipsoidalnej. U podstaw rachunków przeprowadzonych w tej pracy leżą dwa podstawowe założenia. Przyjęto, że prądy elektryczny i cieplny pochodzące od poszczególnych elipsoid są niezależne (jest to więc założenie o nieznacznym wpływie rozpraszania międzydolinowego). Przyjęto również, że czas relaksacji jest skalarem i zależy jedynie od energii.

Rozwiązywanie równania Boltzmannna dla elipsoidalnej struktury jest znacznie bardziej skomplikowane niż dla struktury sferycznej. Istotna różnica polega na tym, że w strukturze sferycznej prędkość elektronu i jego wektor falowy są powiązane przez skalarną pędową masę efektywną:

$$\vec{v} = \frac{\hbar \vec{k}}{m^*} \quad \text{gdzie} \quad \frac{1}{m^*} = \frac{1}{\hbar^2 k} \frac{dE}{dk} . \quad (2)$$

Dla elipsoidy, ogólnie rzecz biorąc, prędkość nie jest równoległa do wektora falowego. Zakłada się w tym przypadku, że składowe prędkości v_i mogą być wyrażone przez składowe wektora k_j przy pomocy tensora odwrotności pędowej masy efektywnej: $v_i = \hbar m_{ij}^{-1} k_j$. W strukturze sferycznej, jak wiadomo, wszystkie zjawiska transportu zależą tylko od pędowej masy efektywnej. Można pokazać, co warto podkreślić, że jeżeli tensor m_{ij}^{-1} zależy tylko od energii, to w równaniu transportu występuje tylko ten właśnie tensor, czyli wszystkie zjawiska transportu w elipsoidalnej strukturze zależą tylko od tensora pędowej masy efektywnej, a nie od tensora dynamicznej masy efektywnej określonego przez drugie pochodne energii po wektorze falowym. Jeżeli elipsoidę przedstawiającą powierzchnię stałej energii sprowadzimy na osie główne, tensor odwrotności pędowej masy efektywnej ma jedynie składowe diagonalne, z których dwie, równe sobie, oznaczamy będziemy przez m_{\perp}^{*-1} , a trzecią — przez m_{\parallel}^{*-1} . W dwupasmowym modelu Kane'a zależności tych mas od energii są dane wyrażeniami:

$$m_{\perp}^*(E) = m_{\perp 0}^* \left(1 + \frac{2E}{E_g} \right); \quad m_{\parallel}^*(E) = m_{\parallel 0}^* \left(1 + \frac{2E}{E_g} \right), \quad (3)$$

gdzie wskaźnik „zero” oznacza masę na dnie pasma. Jest to zależność identyczna jak w InSb.

Wyrażenia na składowe podstawowych tensorów opisujących zjawiska transportu elektronowego w strukturze wieloelipsoidalnej znaleźć można w pracy [4]. Tutaj podamy tylko końcowe wnioski dotyczące zagadnienia, które efekty transportu są w strukturze wieloelipsoidalnej efektami izotropowymi, a które anizotropowymi. Przez efekty izotropowe rozumiemy, jak zwykle, takie efekty, przy pomiarze których jest obojętne, jak zorientujemy kierunek prądu lub gradientu temperatury względem osi kryształu. We wzorach opisujących efekty izotropowe występują niezmienniki macierzy tensora odwrotności pędowej masy efektywnej ze względu na transformacje obrotów. Tak np. masa gęstości stanów dla pojedynczej elipsoidy wyraża się poprzez wyznacznik tej macierzy: $m_{d1}^* = (m_{\perp}^{*2} m_{\parallel}^*)^{1/3}$. Jest ona wielkością zależną od energii zgodnie z (3). Drugą charakterystyczną wielkością występującą np. we wzorze na ruchliwość jest tzw. masa efektywna przewodnictwa, m_c^* , zdefiniowana w następujący sposób:

$$\frac{1}{m_c^*} = \frac{1}{3} \left(\frac{1}{m_{\parallel}^*} + \frac{2}{m_{\perp}^*} \right). \quad (4)$$

Masa ta, jak widać, wyraża się przez ślad macierzy tensora odwrotności masy efektywnej, który również jest niezmienniczy względem obrotów.

Przewodnictwo elektryczne w zerowym polu magnetycznym, oraz przewodnictwo cieplne są izotropowe. Izotropowa jest również siła termoelektryczna.

W obecności pola magnetycznego sytuacja jest bardziej skomplikowana. Tak np. efekt Halla jest izotropowy w słabych polach magnetycznych i w bardzo silnych polach magnetycznych. W obszarze pól magnetycznych pośrednich

zależy od pola magnetycznego i jest anizotropowy. W silnym polu magnetycznym ($H \rightarrow \infty$), współczynnik Halla jest równy $R = \frac{1}{Nec}$, czyli tak jak w sferycznej strukturze energetycznej nie zależy od mechanizmu rozpraszania i pozwala określić bezpośrednio N — koncentrację nośników prądu. Izotropowa i niezależna od mechanizmu rozpraszania (tak samo jak w strukturze sferycznej) jest siła termoelektryczna w silnym, poprzecznym polu magnetycznym, oraz efekt Nernsta-Ettingshausena w słabym polu magnetycznym. Typowym efektem anizotropowym jest magnetoopór, którego pomiary były z tego względu przeprowadzane w celu określenia niesferyczności pasma.

Bardzo istotny wkład w badania zjawisk transportu w chalcogenidkach ołowiu wnieśli fizycy radzieccy (w dużym stopniu podsumowaniem tych badań jest monografia [5] oraz artykuły przeglądowe [6] i [1]). Zaznaczyć jednak należy, że ich pomiary dotyczą próbek silnie domieszkowanych, o koncentracjach nośników rzędu 10^{18} - 10^{20} cm^{-3} . Istnieje w ogóle niewiele prac poświęconych mniejszym koncentracjom, które w chalcogenidkach ołowiu otrzymać jest trudno. Obecnie zajmujemy się wynikami uzyskanymi przez fizyków radzieckich, którzy dali dość konsystentną interpretację zjawisk transportu zarówno z punktu widzenia struktury pasmowej, jak i mechanizmów rozpraszania.

Najpierw zajmujemy się strukturą pasmową. Jak wiadomo, podstawowym efektem służącym do określania nieparaboliczności pasma jest siła termoelektryczna w silnym polu magnetycznym ($H \rightarrow \infty$). Pokazano [7], że w przypadku silnej degeneracji wzór określający $\alpha(\infty)$ ma postać:

$$\alpha(\infty) = \frac{\pi^2 k_0^2 T \varrho(\zeta)}{3eN}, \quad (5)$$

a koncentrację, którą można wyznaczyć z pomiaru efektu Halla można przedstawić w następujący sposób:

$$N = \int_0^{\zeta} \varrho(E) dE. \quad (6)$$

Z pierwszego wzoru możemy określić eksperymentalnie zależność gęstości stanów od koncentracji nośników. Jeżeli (6) zróżniczkujemy po ζ i scałkujemy po N , otrzymamy:

$$\zeta - \zeta_1 = \int_{N_1}^N \frac{dN'}{\varrho(N')}. \quad (7)$$

Wielkość ζ_1 jest tutaj poziomem Fermiego w najczystszej próbce o koncentracji N_1 , funkcja $\varrho(N)$ jest gęstością stanów w okolicy poziomu Fermiego odpowiadającego koncentracji N . W ten sposób, jeżeli znamy ζ_1 , możemy całkując numerycznie znaleźć poziom Fermiego w funkcji koncentracji oraz gęstość stanów w funkcji energii. W pracach [7] i [8] przeprowadzono pomiary siły termoelektrycznej w silnym polu magnetycznym oraz efektu Halla w PbTe,

PbSe i PbS typu n , w temperaturach około 80 K. Wielkości graniczne $\alpha(\infty)$ znaleziono przy pomocy metody ekstrapolacyjnej. Pomiarzy w próbkach PbTe typu n przeprowadzono w zakresie koncentracji $2 \times 10^{18} - 1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, w PbS- n w zakresie $2,8 \times 10^{18} - 1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i w PbSe- n w zakresie $1,9 \times 10^{18} - 4 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Poziom Fermiego w najczystszej próbce obliczono na podstawie obydwu modeli: Cohena i Kane'a odpowiednio. Stwierdzono, że dla tych najniższych koncentracji jest się jeszcze na tyle blisko dna pasma, że obydwa modele dają bardzo podobne wyniki na wartość ζ_1 . W trzech badanych związkach wartość zredukowanego poziomu Fermiego w najczystszych próbkach zawarta była pomiędzy 4 i 5. Znając ζ_1 obliczono dla wszystkich trzech związków zależności $\rho(E)$ i $\zeta(N)$. Następnie, dla obydwu modeli — Kane'a i Cohena — znaleziono takie m_{d0}^* i E_g , które najlepiej opisują otrzymane przebiegi. Okazało się, że zarówno model Cohena, jak i Kane'a można dopasować w tym zakresie koncentracji, ale dla obydwu modeli dostaje się inne wartości E_g . Wartości przerwy energetycznej E_g wyznaczone na podstawie modelu Kane'a znacznie lepiej zgadzają się z wartościami przerwy energetycznej wyznaczonymi na podstawie pomiarów optycznych (tabela 1), [7]. W gruncie rzeczy jednak, zgodność ta

Tabela 1 [8]

	Model	m_{d0}^*/m_0	E_g [eV]	$E_{g\text{opt}}$ [eV]	m_{d0}^*/m_0	$k = m_{\parallel}^*/m_{\perp}^*$
PbTe	Kane	0,12	0,18	0,19	0,13	10
	Cohen	0,12	0,11			
PbSe	Kane	0,12	0,17	0,16	0,12	2
	Cohen	0,11	0,09			
PbS	Kane	0,22	0,29	0,28	0,22	1,4
	Cohen	0,22	0,18			

W kolumnie 3 i 4 zestawione są wyniki uzyskane w pracy [7] i [8]. Masa efektywna gęstości stanów na dnie pasma określona jest przez wyrażenie $m_{\text{d0}}^* = m_{\text{d0}}^* l^{2/3}$, gdzie m_{d0}^* jest masą gęstości stanów na dnie pasma dla pojedynczej elipsoidy, l jest liczbą elipsoid ($l = 4$). W kolumnie 5 podane są dla porównania wartości E_g wyznaczone z pomiarów optycznych, w kolumnie 6 i 7 — wartości m_{d0}^*/m_0 i k , wyznaczone z pomiarów Shubnikova de Haasa [16].

nie ma istotnego znaczenia i wartości E_g oraz m_{d0}^* znalezione z pomiarów siły termoelektrycznej należy raczej traktować jako fenomenologiczne parametry pozwalające opisywać nieparaboliczność w tych związkach z możliwie dobrą dokładnością w ramach uproszczonych modeli struktury energetycznej.

Przejdziemy obecnie do zagadnienia rozpraszania nośników prądu w chalkogenidkach ołowiu. Problem rozpraszania nośników w tych związkach jest bardzo złożony. Czas relaksacji, podobnie jak w germanie, ma zasadniczo charakter tensorowy. Można się spodziewać rozpraszania związanego z przejściami międzypolinowymi.

Z drugiej strony, tak jak w InSb, trzeba uwzględnić wpływ silnej nieparaboliczności pasma przewodnictwa i pasma walencyjnego na rozpraszanie nośników prądu.

Rawicz i współpr. przedstawili podsumowanie swoich badań nad mechanizmami rozpraszania w chalcogenidkach ołowiu w pracach [1] i [6]. Przegląd zagadnień dotyczących mechanizmów rozpraszania w związkach ołowiu przedstawiony w niniejszym artykule opiera się głównie na tych właśnie pracach.

Autorzy [1] i [6] posługiwali się przybliżeniem skalarne go czasu relaksacji zależnego tylko od energii przy interpretacji wszystkich rozpatrywanych przez siebie zjawisk transportu, z wyjątkiem magnetooporu. Zdaniem autorów przybliżenie to działa wystarczająco dobrze. Problemy związane z tensorowym charakterem czasu relaksacji i interpretacją magnetooporu omówione są w [1] i [9], tutaj zaś nie będą rozpatrywane.

Rozpraszanie międzycylinnowe, jak się wydaje, nie odgrywa w chalcogenidkach ołowiu istotnej roli. Jak wykazali Bercha i Tarnawska [10] przejścia między punktami L w strefie Brillouina z udziałem krótkofalowych fononów optycznych są zabronione przez reguły wyboru. Mogą się one pojawiać dopiero przy wyższych energiach, dzięki temu, że funkcja falowa Blocha dla stanów położonych wyżej w paśmie zawiera pewien przyczynok pochodzący od stanów pasma walencyjnego. Istnieją również doświadczalne dane pozwalające wyciągnąć wniosek o nieznacznym wpływie rozpraszania międzycylinnowego. Pochodzą one z pracy Nanneya [11] poświęconej zagadnieniu absorpcji ultradźwięku w PbTe.

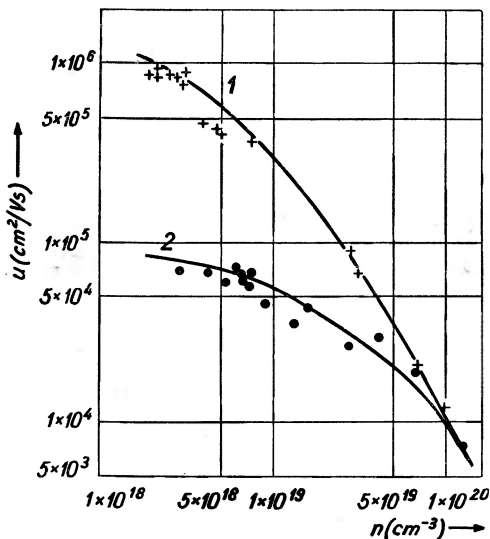
Najbardziej istotne są więc w związkach ołowiu problemy związane z nieparabolicznością pasma, analogiczne do tych, jakie występują w InSb. Jak wiadomo, nieparaboliczność pasma wpływa na rozpraszanie nośników zarówno przez gęstość stanów, jak i poprzez prawdopodobieństwo przejścia. Inaczej mówiąc, przy liczeniu gęstości stanów należy uwzględnić prawidłową zależność energii od wektora falowego, a przy liczeniu prawdopodobieństwa przejścia — prawidłowy kształt funkcji Blocha dla stanów położonych wyżej w paśmie. Szczegółowa dyskusja tych zagadnień przeprowadzona jest w pracy [6]. Podane są tam również wyrażenia na czasy relaksacji dla poszczególnych mechanizmów rozpraszania. Przy otrzymywaniu tych wyrażeń wzięto pod uwagę nieparaboliczność pasma zarówno przy obliczaniu gęstości stanów, jak i prawdopodobieństwa przejścia.

Szczególnością, która odróżnia chalcogenidki ołowiu od innych materiałów półprzewodnikowych, jest bardzo duża różnica między wartością stałej dielektrycznej statycznej i stałej dielektrycznej wysokoczęstotliwościowej: dla PbTe $\epsilon_0 = 400$, $\epsilon_\infty = 38$; dla PbSe $\epsilon_0 = 250$, $\epsilon_\infty = 27$; dla PbS $\epsilon_0 = 175$, $\epsilon_\infty = 19$ [1]. W związku z dużymi wartościami statycznej stałej dielektrycznej, rozpraszanie na zjonizowanych centrach odgrywa w tych związkach ołowiu bardzo małą rolę. Właściwie tylko w temperaturach helowych ten mechanizm rozpraszania jest dominujący. Już w temperaturze ciekłego azotu i tym bardziej w temperaturach wyższych nie ma żadnego znaczenia.

W wyższych temperaturach dużą rolę odgrywa w chalcogenidkach ołowiu oprócz rozpraszania na fononach akustycznych, rozpraszanie na fononach optycznych. Ponieważ rozpraszanie to jest zasadniczo nieelastyczne, równanie transportu dla temperatur bliskich 77 K rozwiązywano przy pomocy procedury wariacyjnej [6], [12]. Dopiero dla wyższych temperatur, dla których spełniona jest nierówność $k_0 T \gg \hbar \omega_l$ (ω_l — częstość podłużnych fononów optycznych) posługiwano się przybliżeniem czasu relaksacji.

We wszystkich rachunkach dotyczących rozpraszania na fononach optycznych autorzy prac [6] i [12] brali pod uwagę zjawisko ekranowania przez swobodne nośniki. Trzeba zasadniczo wyróżnić tutaj dwa efekty związane z obecnością swobodnych nośników, a mianowicie zmianę elementu macierzowego opisującego oddziaływanie nośników z fononami optycznymi oraz zmianę częstości podłużnego fononu optycznego. Drugi efekt odgrywa istotną rolę w półprzewodnikach takich jak chalcogenidki ołowiu, dla których wartość statycznej stałej dielektrycznej różni się znacznie od wartości wysokoczęstotliwościowej stałej dielektrycznej.

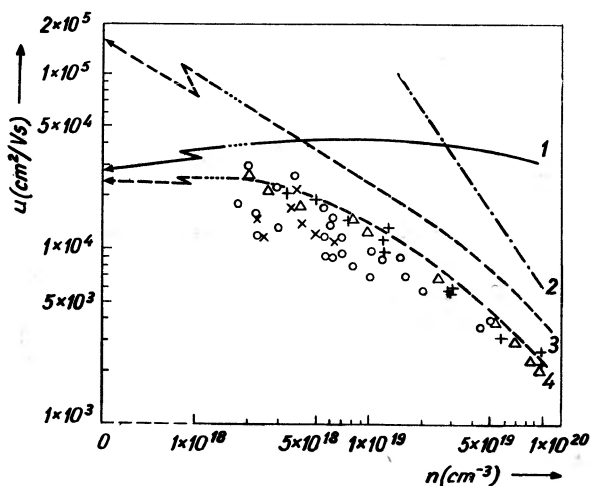
Obecnie przedstawimy dla różnych temperatur porównanie krzywych doświadczalnych przedstawiających zależność ruchliwości od koncentracji nośników w n -PbTe z krzywymi teoretycznymi opisującymi tę zależność. Wszystkie rysunki pochodzą z pracy [1].



Rys. 1. Zależność ruchliwości od koncentracji elektronów w n -PbTe (krzywa 1) i n -PbS (krzywa 2) dla $T = 4$ K [1]

Na rys. 1 przedstawiona jest zależność ruchliwości od koncentracji elektronów dla PbTe (krzywa 1) i PbS (krzywa 2) w 4 K. Krzywe teoretyczne obliczone są dla mieszanego mechanizmu rozpraszania na ekranowanym potencjale kulombowskim zjonizowanego centrum oraz na krótkozasięgowej części

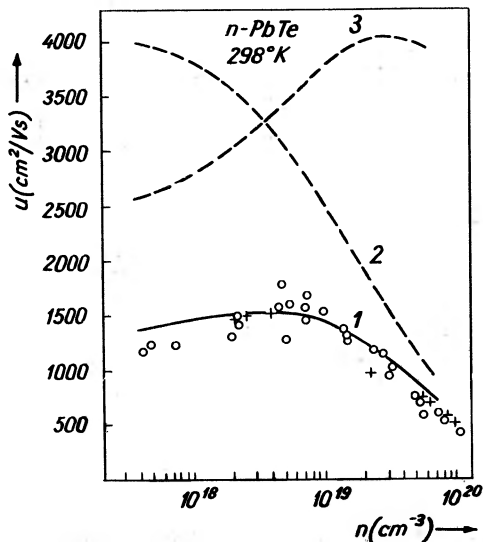
potencjału tego centrum. Pierwszy z tych mechanizmów jest dominujący dla koncentracji $n = 8 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ w PbTe i $n = 6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ w PbS. Odgrywa on jednak w chalcogenidkach ołowiu stosunkowo słabą rolę ze względu na duże wartości statycznej stałej dielektrycznej w tych związkach i dla wyższych koncentracji nie wystarcza do opisanie ruchliwości. Dopiero uwzględnienie rozpraszania na krótkozasięgowej części potencjału o zasięgu działania rzędu stałej sieci [13] pozwala uzyskać dobre zgodności krzywych doświadczalnych z teoretycznymi.



Rys. 2. Zależność ruchliwości od koncentracji elektronów w n -PbTe dla 77 K [1]

Na rys. 2 przedstawiona jest zależność ruchliwości od koncentracji dla n -PbTe w 77 K. Krzywa 1 obliczona jest dla rozpraszania na fononach optycznych (oddziaływanie polarne), krzywa 2 dla rozpraszania na zjonizowanych centrach. Kombinacja tych dwóch mechanizmów nie wystarcza do opisanie doświadczalnego przebiegu. Dopiero uwzględnienie fononów akustycznych daje dobre zgodności teorii z wynikami doświadczalnymi. Krzywa 3 obliczona jest dla fononów akustycznych przy założeniu, że efektywny potencjał deformacyjny wynosi 24 eV. Wartość efektywnego potencjału deformacyjnego jest parametrem dopasowania. Rawicz i współpr. [1] zwracają uwagę na to, że jest to jedyny występujący tutaj parametr dopasowania. Uwzględnienie wszystkich trzech mechanizmów rozpraszania łącznie daje krzywą 4. Efektywne potencjały deformacyjne dla innych materiałów wynoszą: 25 eV dla p -PbTe, 23 eV dla n - i p -PbSe i 20 eV dla n - i p -PbS.

Na rys. 3 podana jest zależność ruchliwości elektronów od koncentracji dla n -PbTe w temperaturze pokojowej. Teoretyczne krzywe 2 i 3 opisują rozpraszanie na fononach akustycznych i optycznych odpowiednio. Uwzględnienie obydwu tych mechanizmów daje krzywą teoretyczną 1.



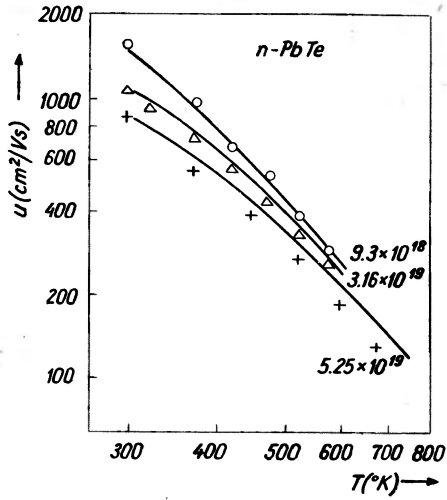
Rys. 3. Zależność ruchliwości od koncentracji elektronów w *n*-PbTe dla 298 K [1]

Na rys. 4 podana jest doświadczalna i teoretyczna zależność ruchliwości od temperatury dla $T = 300$ K dla trzech próbek *n*-PbTe o różnych koncentracjach.

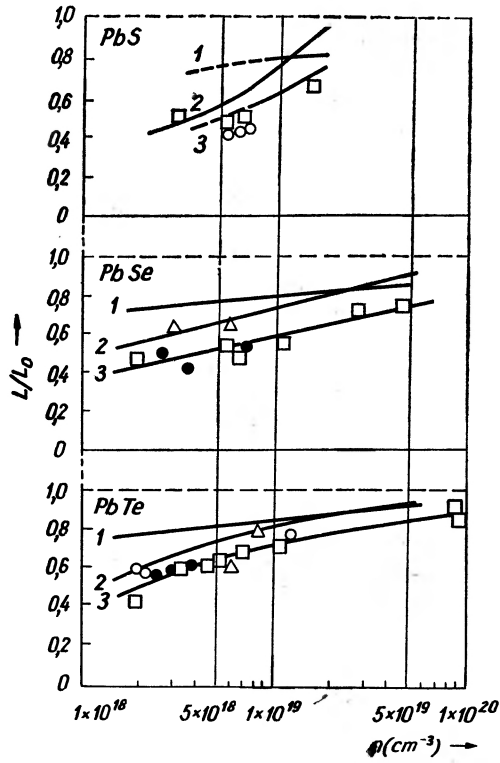
Oddzielnym, bardzo interesującym zagadnieniem jest nieelastyczność rozpraszania w związkach ołowiu. Dobrym wskaźnikiem nieelastyczności rozpraszania jest liczba Lorentza zdefiniowana jako $L = \frac{\kappa}{\sigma T}$, gdzie κ jest przewodnictwem cieplnym, a σ — przewodnictwem elektrycznym. Dla silnej degeneracji gazu elektronowego i elastycznego rozpraszania liczba Lorentza powinna być równa stałej L_0 , której wartość wynosi: $L_0 = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_0}{e} \right)^2$.

Stosunek L/L_0 można wyznaczyć doświadczalnie na różnych drogach [14], np. mierząc przewodnictwo cieplne w polu magnetycznym. Taki pomiar pozwala rozdzielić przewodnictwo cieplne związane z nośnikami prądu i przewodnictwo sieciowe. Wyniki pomiarów liczby Lorentza w 77 K dla PbTe, PbSe i PbS, uzyskane na różnych drogach pokazane są na rys. 5 [1]. Jak widać stosunek L/L_0 różni się znacznie od jedności. Wiadomo, że rozpraszanie na fononach optycznych w tej temperaturze jest nieelastyczne, ale krzywa teoretyczna 1, obliczona dla mieszanego mechanizmu rozpraszania na fononach optycznych i akustycznych, nie zgadza się z wynikami doświadczalnymi. Należy uwzględnić jeszcze silnie nieelastyczne rozpraszanie elektron–elektron, aby uzyskać dobrą zgodność z doświadczeniem. Krzywa 3 obliczona dla trzech wymienionych powyżej mechanizmów rozpraszania dobrze opisuje przebiegi doświadczalne.

Należy zwrócić uwagę na to, że rozpraszanie elektron–elektron nie odgrywało roli przy interpretacji ruchliwości. To rozpraszanie nie wywiera bowiem



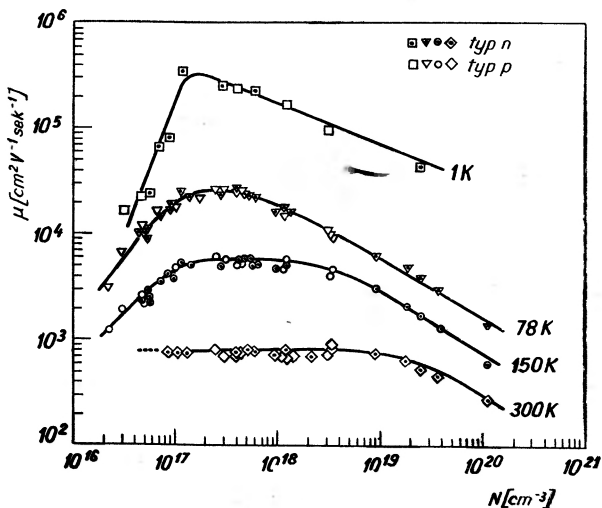
Rys. 4. Zależność ruchliwości elektronów od temperatury w *n-PbTe* [1]



Rys. 5. Zależność L/L_0 od koncentracji nośników w *PbS*, *PbSe* i *PbTe* dla 77 K [1]

wplywu na przewodnictwo elektryczne, jeżeli gaz elektronowy jest silnie zdegenerowany. Przy tym samym stopniu degeneracji może ono jednak wywierać znaczny wpływ na te zjawiska transportu, w których mamy do czynienia z prądem cieplnym. Dokładniejsza dyskusja tego problemu przeprowadzona jest w [14].

Na zakończenie wspomniemy jeszcze o pracy [15] dotyczącej PbSe. W pracy tej badano zależność ruchliwości nośników od temperatury i koncentracji w zakresie koncentracji od 10^{16} do 10^{20} cm^{-3} i temperatur od 0,3 do 800 K. Badania prowadzono na materiałach typu *n* i *p*. Na rys. 6 pochodzącym z tej pracy przedstawiona jest zależność ruchliwości od koncentracji dla paru różnych temperatur. Zastanawiający jest silny wzrost ruchliwości ze wzrostem koncentracji pojawiający się w obszarze małych koncentracji nośników w niskich temperaturach. Autorzy pracy [15] twierdzą, że uwzględnienie wpływu kompensacji nie wystarcza do zrozumienia tych przebiegów i problem właściwej ich interpretacji nie jest jeszcze rozwiązany.



Rys. 6. Zależność ruchliwości od koncentracji nośników w PbSe [15]

W ogóle należy się spodziewać, że rozszerzenie badań zjawisk transportu w chalcogenidkach ołowiu na materiały o niższych koncentracjach nośników, które do tej pory są stosunkowo dość słabo znane, może przynieść wiele nowych i bardzo interesujących wyników.

Literatura

- [1] Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, V. I. Tamarchenko, *Phys. Stat. Sol.* b, 43, 453 (1971).
- [2] S. Żukotyński, J. Kołodziejczak, *Phys. Stat. Sol.* 3, 990 (1963).
- [3] J. Kołodziejczak, S. Żukotyński, *Phys. Stat. Sol.* 5, 145 (1964).
- [4] W. Zawadzki, J. Kołodziejczak, *Phys. Stat. Sol.* 6, 419 (1964).

- [5] Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, I. A. Smirnov, *Metody issledovaniya poluprovodnikov w primenieniji k chalkogenidam swinca PbTe, PbSe i PbS*, Nauka, Moskwa 1968.
- [6] Yu. I. Ravich, B. A. Efimova, V. I. Tamarchenko, *Phys. Stat. Sol.* b **43**, 11 (1971).
- [7] I. N. Dubrovskaya, Yu. I. Ravich, *Fiz. Tver. Tela* **8**, 1455 (1966).
- [8] I. N. Dubrovskaya, B. A. Efimova, E. D. Nensberg, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **2**, 530 (1968).
- [9] O. S. Gryaznov, Yu. I. Ravich, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **3**, 1310 (1969).
- [10] D. M. Bercha, N. V. Tarnavska, *Ukr. Fiz. Zh.* **9**, 642 (1964).
- [11] C. A. Nanney, *Proc. IX Internat. Conf. Phys. Semicond.*, Moskwa 1968, Izd. Nauka, Leningrad 1968, p. 901.
- [12] Yu. I. Ravich, L. Ya. Morgovskii, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **3**, 1528 (1969).
- [13] I. N. Dubrovskaya, B. A. Efimova, Yu. I. Ravich, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **4**, 2201 (1970).
- [14] V. I. Tamarchenko, Yu. I. Ravich, L. Ya. Morgovskii, I. N. Dubrovskaya, *Fiz. Tver. Tela* **11**, 3206 (1969).
- [15] U. Schlichting, K. H. Gobrecht, *J. Phys. Chem. Solids.* **34**, 753 (1973).
- [16] K. F. Cuff, M. R. Ellet, C. D. Kuglin, L. R. Williams, *Proc. 7-th Int. Conf. Phys. of Semicond.*, Dunod, Paris 1964, p. 677.

Andrzej Jędrzejczak

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Strojone półprzewodnikowe lasery podczerwieni

Tunable Infrared Semiconductor Lasers

Abstract: The article reviews the progress in the field of device fabrication, the methods of the composition, magnetic field, pressure and temperature tuning and the applications of the infrared semiconductor lasers.

1. Wstęp

Postęp, jaki dokonał się w ostatnich latach w dziedzinie badań i zastosowań laserów półprzewodnikowych, można prześledzić w materiałach z konferencji międzynarodowych [1-3] oraz w licznych artykułach przeglądowych [4-7].

Niezależnie od głównego nurtu badań nad dobrze pod względem technologicznym opanowanymi laserami z takich materiałów jak: GaAs, InP, $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{As}$, $\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$, pracującymi w dziedzinie widzialnej widma elektromagnetycznego i w bliskiej podczerwieni, pojawiło się duże zainteresowanie możliwościami wykorzystania związków półprzewodnikowych z wąską przerwą energetyczną takich jak: InAs, InSb, GaSb, PbSe, PbS, PbTe, a w szczególności związków potrójnych: $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$, $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ i $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ do wytwarzania laserów pracujących w zakresie $1 \div 30 \mu\text{m}$. Zainteresowanie źródłami silnego, monochromatycznego i spójnego promieniowania podczerwonego było usprawiedliwione rozwojem badań optycznych półprzewodników, spektroskopii molekularnej o dużej zdolności rozdzielczej i wielu innych metod eksperymentalnych i zastosowań praktycznych, w których takie źródła o strojonej w sposób ciągły lub quasi-ciągły długości fali emitowanego modu są niezbędne i warunkują istotny postęp.

Półprzewodnikowe lasery podczerwieni nie tylko wypełniły lukę, jaka istniała w widmie promieniowania spójnego pomiędzy laserami barwnikowymi i optycz-

nymi oscylatorami parametrycznymi (do $3,5 \mu\text{m}$) a laserem CO_2 ($10,6 \mu\text{m}$), lecz umożliwiły prowadzenie nowych jakościowo badań spektroskopowych w dalszej podczerwieni, gdzie ciało doskonale czarne jest już zbyt słabym źródłem promieniowania.

Jak wiadomo, uzyskanie w półprzewodnikach stanu inwersji obsadzeń niezbędnej do wystąpienia akcji laserowej możliwe jest na drodze pompowania optycznego, pobudzania wiązką szybkich elektronów lub wstrzykiwania nośników mniejszościowych poprzez złącze p-n spolaryzowane w kierunku przewodzenia. Ta ostatnia metoda jest szeroko stosowana. Zainteresowanie laserami złączowymi wynika z następujących cech charakterystycznych dla tych przyrządów:

a) małe wymiary — rzędu $0,1 \times 0,1 \times 0,5 \text{ mm}^3$. Jest to jedyne jak dotąd znane źródło spójnego promieniowania elektromagnetycznego o wymiarach porównywalnych z wymiarami obwodów scalonych,

b) stabilność mechaniczna — zwierciadła rezonatora są łupanymi powierzchniami kryształu,

c) duża sprawność — kwantowa wydajność zewnętrzna laserów złączowych pracujących przy zasilaniu impulsowym sięga 40%,

d) zadowalające moce wyjściowe — w temperaturze pokojowej przy pracy ciągłej uzyskuje się 40 mW. Przy pracy impulsowej osiągnięto 100 W w impulsie 100 ns,

e) łatwość modulacji emitowanego promieniowania — sygnałem elektrycznym zasilającym można promieniowanie lasera modulować amplitudowo, fazowo, impulsowo, z częstościami modulacji do 10^9 Hz ,

f) łatwość zasilania prądem stałym lub impulsowym o natężeniu od kilku do kilkunastu amperów i napięciu kilku woltów.

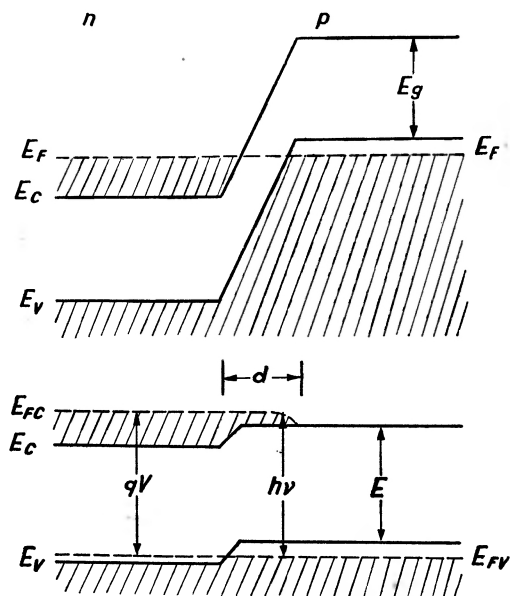
Wspomniane wyżej osiągnięcia dotyczą laserów z GaAs. Otrzymanie porównywalnych rezultatów dla laserów podczerwieni wykonanych ze związków ołowiu wymaga jeszcze dużego wysiłku. Najbardziej zaawansowane prace prowadzone są głównie w Lincoln Laboratory MIT.

2. Podstawy działania laserów złączowych

Ze względu na to, że zasady działania laserów stanowią przedmiot zainteresowania doskonałych podręczników np. [8], ograniczę się tutaj do streszczenia rzeczy najważniejszych.

Warunkiem koniecznym do wzbudzenia akcji laserowej w układzie kwantowym jest istnienie w nim stanu inwersji obsadzeń. Z taką sytuacją mamy do czynienia w półprzewodniku w pobliżu złącza p-n spolaryzowanego w kierunku przewodzenia. Na rys. 1 obszary zakreskowane reprezentują stany obsadzone przez elektrony. W złączu niespolaryzowanym położenie poziomu Fermiego E_F odpowiada stanom silnej degeneracji elektronów i dziur po obydwu stronach złącza. Przyłożenie do złącza napięcia V obniża barierę potencjału

i nośniki mniejszościowe dyfundują poprzez złącze do półprzewodnika przeciwnego znaku. Energia separacji quasipoziomów Fermiego dla dziur i elektronów musi spełniać warunek $E_{FC} - E_{FV} > h\nu$. Warunek ten może być spełniony tylko wówczas, gdy materiał, z którego wykonuje się złącze, będzie bardzo silnie domieszkowany. Nośniki mniejszościowe wstrzyknięte poprzez barierę potencjału do półprzewodnika przeciwnego znaku tworzą w wąskim obszarze o grubości d stan inwersji obsadzeń. W obszarze tym, zwanym dalej obszarem aktywnym, może zachodzić rekombinacja promienista par dziura-elektron.



Rys. 1. Wykres pasm energetycznych półprzewodnika w pobliżu złącza p-n niespolaryzowanego (u góry) i spolaryzowanego w kierunku przewodzenia (u dołu)

Rekombinacja może być spontaniczna lub wymuszona przez fotony przechodzące przez obszar aktywny. Przy rekombinacji spontanicznej generowane są fotony o energiach odpowiadających z grubsza przerwie energetycznej, lecz mające przypadkowy kierunek rozchodzenia się i fazę. Przy rekombinacji wymuszonej generowane są fotony, które mają tę samą częstość, kierunek rozchodzenia się i fazę co i fotony inicjujące.

Fotony generowane przypadkowo w obszarze złącza mogą stymulować przejścia i pociągać za sobą lawiny fotonów emisji wymuszonej. Następuje wówczas wzmocnienie promieniowania o częstościach zbliżonych do maksimum pasma emisji spontanicznej ze względu na dużą ilość fotonów generowanych przypadkowo w tym obszarze. Objawia się to zmniejszeniem szerokości pasma emisyjnego. Jednakże kierunki i fazy lawin fotonowych są w dalszym ciągu zupełnie przypadkowe i fotony opuszczają obszar złącza. Część z nich jest pochłaniana w półprzewodniku poza obszarem aktywnym, gdzie nie ma już

inwersji obsadzeń, a część fotonów wydostaje się na zewnątrz. Aby wystąpiła akcja laserowa: a) wzmocnienie powinno być równe stratom, b) promieniowanie powinno być spójne. Powyższe warunki mogą być spełnione w odpowiednio uformowanym rezonatorze.

Dla przykładu rozpatrzmy rezonator jednowymiarowy składający się z dwóch płaskorównoległych zwierciadeł o zdolności odbijającej R każde, oddalonych od siebie o l . Jeżeli przez L_0 oznaczymy intensywność fotonów emitowanych w dowolnym punkcie pomiędzy tymi zwierciadłami w kierunku prostopadłym do ich powierzchni, przez g — wzmocnienie promieniowania na jednostkę długości, przez α — straty na jednostkę długości rezonatora, to po przebyciu drogi $2l$ intensywność fotonów będzie równa:

$$L = L_0 R^2 \exp(2gl - 2\alpha l). \quad (1)$$

Z warunku a) mamy: $L = L_0$, stąd:

$$gl - \alpha l - \ln \frac{1}{R} = 0. \quad (2)$$

Pierwszy człon w powyższym równaniu opisuje wzmocnienie promieniowania po przejściu przez rezonator, człon drugi — straty na drodze l , trzeci zaś straty na zwierciadłach.

Można pokazać, że wzmocnienie wyraża się wzorem:

$$g = \frac{c^2 \cdot \eta}{8\pi e n^2 \nu^2 \Delta \nu d} \cdot j, \quad (3)$$

gdzie: j — szybkość pobudzania (gęstość prądu), η — efektywność rekombinacji promienistej, n — współczynnik załamania, ν — częstość wypromieniowanych fotonów $h\nu \approx E_g$, $\Delta \nu$ — połówkowa szerokość pasma emisji spontanicznej, d — grubość obszaru aktywnego w kierunku prostopadłym do długości rezonatora.

Z wzoru (3) wynika, że najprostszym sposobem zwiększenia wzmocnienia jest zwiększenie gęstości prądu. Oznaczając przez β współczynnik przy gęstości prądu we wzorze (3) $g = \beta j$ i po podstawieniu do (2) otrzymujemy ważny związek:

$$j_{\text{th}} = \frac{\alpha}{\beta} + \frac{1}{\beta l} \ln \frac{1}{R}, \quad (4)$$

wyznaczający nam wartość gęstości prądu, dla której wzmocnienie jest równe stratom. Jest to tzw. prąd progowy lasera oznaczany zwykle przez j_{th} . Z wzorów (3) i (4) widać, że gęstość prądu progowego maleje ze wzrostem długości rezonatora i ze zmniejszaniem się szerokości obszaru aktywnego d . Stanowi to ważną wskazówkę dotyczącą budowy rezonatorów.

W pobliżu wartości prądu progowego gęstość stymulowanych fotonów wzrasta nieliniowo w funkcji poziomu wzbudzenia. Emitowane promieniowanie

może być jednak niekoherentne. Stopień koherencji zależy w dużym stopniu od dobroci rezonatora. Z pasma częstości emisji wymuszonej rezonator jednowymiarowy wybiera tylko te częstości, które odpowiadają tworzeniu się fal stojących pomiędzy zwierciadłami i te fotony, których kierunek rozchodzenia się jest prostopadły do płaszczyzny zwierciadła. W takich warunkach następuje w tym uprzywilejowanym kierunku korelacja faz emitowanych fotonów i promieniowanie na wybranych częstościach (modach) staje się spójne oraz ukierunkowane.

Fale stojące w rezonatorze powstają wówczas jeśli na długości rezonatora ułoży się całkowita liczba połówek fali. W przypadku jednowymiarowym:

$$m \frac{\lambda}{2n} = l, \quad (5)$$

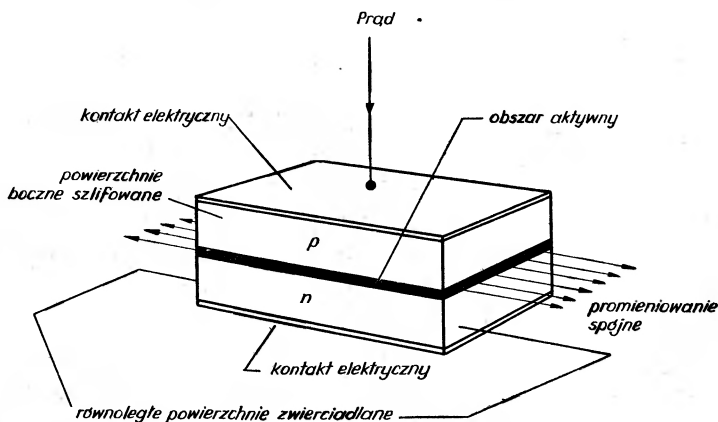
m — liczba całkowita, $\frac{\lambda}{n}$ — długość fali w materiale o współczynniku załamania n . Odległość pomiędzy kolejnymi modami jest równa:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2l \left(n - \frac{dn}{d\lambda} \right)}. \quad (6)$$

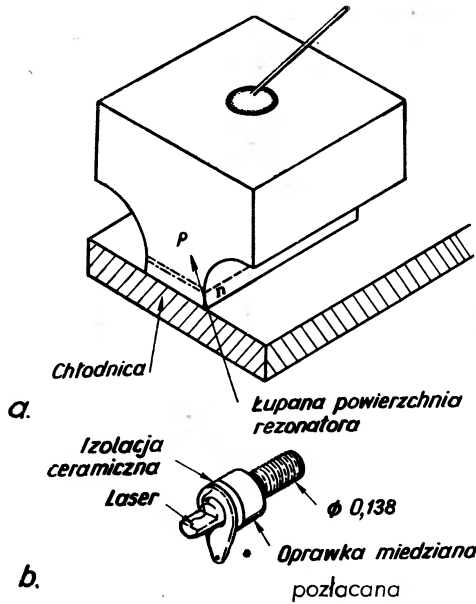
W realnym kryształcie nie wszystkie mody są pobudzone w równym stopniu. Znikanie jednych a pojawianie się innych modów zależy od poziomu wzbudzenia lasera.

3. Budowa złączowych laserów półprzewodnikowych

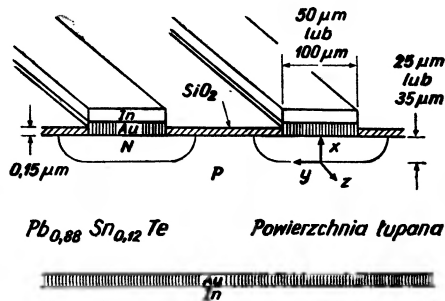
Najprostszym rezonatorem jest w półprzewodniku płaski obszar złącza p-n ograniczony z czterech stron łupanymi płaszczyznami kryształu stanowiącymi zwierciadła rezonatora Fabry'ego-Perota. Płaszczyzny te muszą być prosto-



Rys. 2. Najprostszy laser złączowy. Wyłupane, równoległe do siebie i prostopadłe do płaszczyzny złącza, powierzchnie kryształu stanowią zwierciadła rezonatora. Typowe wymiary rezonatora: długość 500 μm , szerokość 250 μm , grubość obszaru aktywnego 40 μm



Rys. 3 a). Spreparowana chemicznie struktura MESA lasera z $Pb_{1-x}Sn_xTe$ przylutowanego warstwą typu n do miedzianej chłodnicy; b) schemat montażu lasera



Rys. 4. Próbka z wykonanymi techniką dyfuzyjną złączami laserowymi o geometrii paskowej

padle do płaszczyzny złącza. Rezonator taki jest przedstawiony na rys. 2. Uprzywilejowanym kierunkiem promieniowania jest kierunek równoległy do długości złącza. Jednakże w takim dwuwymiarowym rezonatorze mogą być wzbudzone również mody poprzeczne. W celu ich wyeliminowania szlifuje się powierzchnie boczne kryształu. Aby uzyskać maksymalną moc promieniowania w określonym kierunku i zapewnić możliwość pracy jednomodowej, stosuje się bardziej finezyjne metody technologiczne w celu otrzymania laserów o właściwej geometrii. Są to metody umożliwiające tworzenie tzw. geometrii paskowej złącz oraz struktury typu MESA. Metody te znane od dawna i szeroko wykorzystywane w skali przemysłowej do produkcji innych przyrządów półprzewodnikowych, z obwodami scalonymi włącznie, znalazły zastosowanie również przy produkcji laserów złączowych z $PbSnTe$ [9, 10]. Również problem kon-

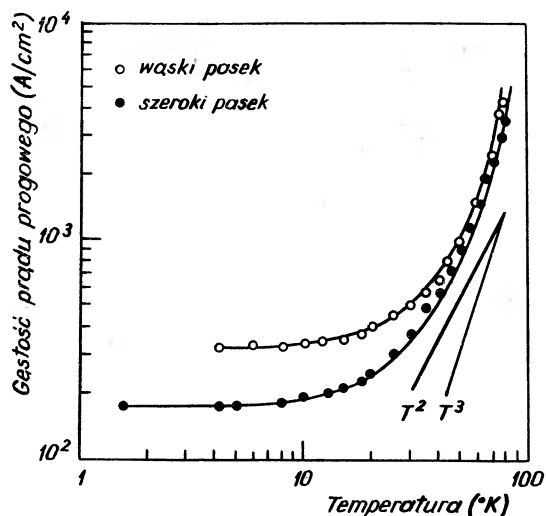
taktów omowych do tego materiału po obydwu stronach złącza p-n został rozwiązany pomyślnie. Ponadto przy strukturach typu MESA zapewnione zostało właściwe chłodzenie złącza. Rysunki 3 i 4 ilustrują precyzję wykonania omawianych struktur i sposoby chłodzenia lasera.

4. Sposoby ograniczenia prądu progowego laserów złączowych

W laserach złączowych prąd progowy I_{th} jest zwykle eksponencjalną funkcją temperatury

$$I_{th} = I_0 e^{T/T_0}, \quad (7)$$

gdzie I_0 i T_0 są parametrami dopasowania charakterystycznymi dla poszczególnych egzemplarzy diod. Dla przykładu na rys. 5 podano zależność prądu progowego od temperatury dla lasera z $Pb_{0,88}Sn_{0,12}Te$ przedstawionego na rys. 4 dla różnych wymiarów pasków. Krzywa górna dotyczy lasera o szerokości paska $50 \mu m$ i długości $510 \mu m$, krzywa dolna odpowiada złączu o szerokości $100 \mu m$ i długości $350 \mu m$.

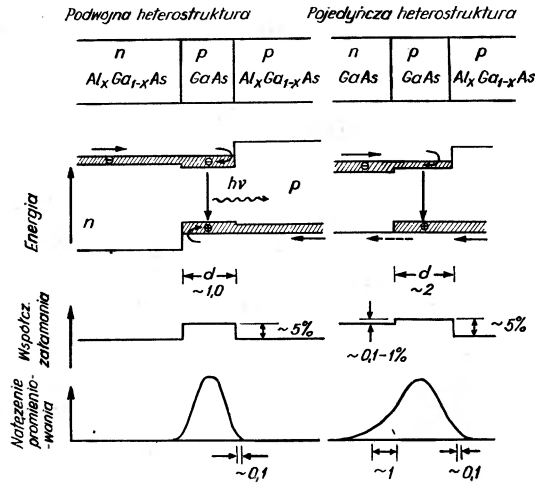


Rys. 5. Zależność prądu progowego od temperatury dla lasera z $Pb_{0,88}Sn_{0,12}Te$

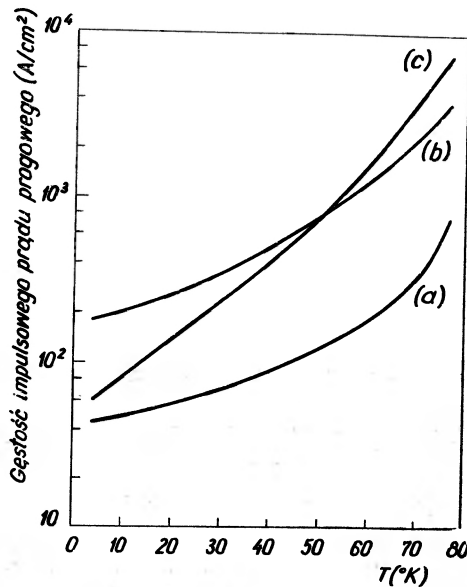
Celem wielu prac dotyczących laserów złączowych było znalezienie metod obniżenia prądu progowego do takiej wartości, aby umożliwić pracę lasera w sposób ciągły (CW) w temperaturze pokojowej bez obawy zniszczenia złącza. Metody te sprowadzały się do:

- znalezienia optymalnej geometrii złącza (geometria paskowa),
- odpowiedniej obróbki chemicznej rezonatora (struktury MESA),
- optymalizacji warunków chłodzenia złącza,
- stosowania warstw przeciwo odbiciowych na zwierciadłach [9, 10].

Zasadniczy postęp w tej dziedzinie nastąpił (w przypadku laserów na bazie GaAs) po opanowaniu technologii heteroepitaksji z fazy ciekłej [7]. W laserach heterozłączowych obszar aktywny jest ograniczony z jednej lub obydwu stron materiałem o innym składzie (kryształy trójskładnikowe o większej przerwie energetycznej). Dzięki wytworzonym barierom potencjału wstrzyknięte nośniki nie uciekają z obszaru maksymalnej emisji promieniowania. Z drugiej strony,



Rys. 6. Charakterystyki podwójnych i pojedynczych laserów heterozłączowych



Rys. 7. Zależność gęstości impulsowego prądu progowego od temperatury dla diod laserowych $Pb_{0,45}Sn_{0,12}Te$: a) dla pojedynczej heterostruktury o geometrii paskowej, b) dla typowego lasera homozłączowego o geometrii paskowej, c) dla lasera homozłączowego o geometrii paskowej z niezwykle małą gęstością prądu progowego w 4,2 K

dzięki dużej różnicy współczynników załamania poszczególnych warstw, zmniejszają się straty optyczne dzięki falowodowym właściwościom obszaru aktywnego. Idea budowy laserów heterozłączowych jest zilustrowana na przykładzie lasera z GaAs — $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ na rys. 6. Pokazane są schematy pasm energetycznych w pobliżu złącza spolaryzowanego w kierunku przewodzenia, różnica współczynników załamania pomiędzy obszarem aktywnym i pozostałymi częściami lasera, oraz rozkłady promieniowania w obszarze aktywnym. W podwójnej heterostrukturze promieniowanie rozchodzi się prawie całkowicie w obszarze aktywnym [5]. Ostatnio próby otrzymania heterozłączowych laserów pracujących w podczerwieni zakończyły się pomyślnie [11]. Wykonano pojedyncze heterozłącza o geometrii paskowej przez niskotemperaturowe naparowanie $n\text{-PbTe}$ na $p\text{-Pb}_{0,88}\text{Sn}_{0,12}\text{Te}$. Tak wykonane lasery mają mniejszą gęstość prądu progowego i pracują w sposób ciągły w wyższych temperaturach niż lasery homozłączowe z tych materiałów. Na rys. 7 pokazana jest zależność prądu progowego od temperatury dla laserów homozłączowych i heterozłączowych o geometrii paskowej.

5. Strojenie laserów podczerwieni

Związki ołowiu PbSe , PbTe , PbS , a w szczególności kryształy mieszane $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$, $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$, $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Se}$ stanowią bazę materiałową do produkcji laserów podczerwieni. W tej dziedzinie przydatne są następujące cechy tych materiałów:

a) możliwość otrzymania tych związków przy pomocy wielu różnych metod technologicznych,

b) możliwość silnego domieszkowania na typ n lub p przez zmianę stechiometrii,

c) możliwość otrzymywania wysokiej jakości monokryształów dla różnych wartości x ,

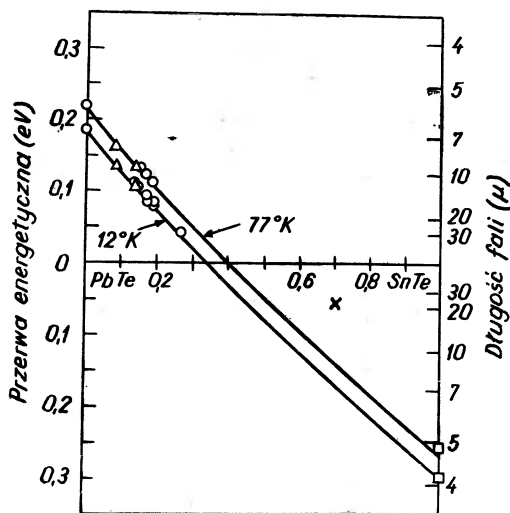
d) możliwość otrzymywania złącz $p\text{-}n$ przy pomocy różnorodnych technik [12],

e) sprzyjająca formowaniu prostopadłościennych rezonatorów struktura krystalograficzna.

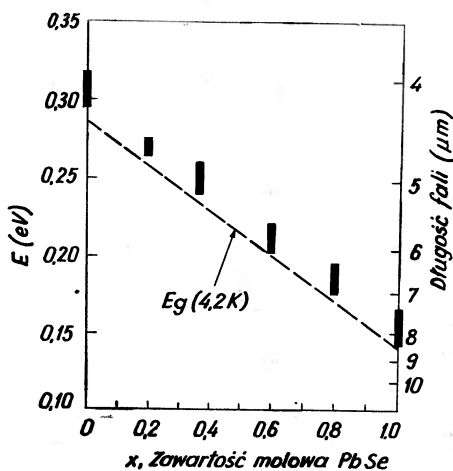
Jednak najważniejszą cechą związków ołowiu umożliwiającą konstruowanie laserów strojonych jest silna zależność przerwy energetycznej od składu, ciśnienia hydrostatycznego, temperatury i pola magnetycznego.

Zależność przerwy energetycznej od składu w $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ pokazana na rys. 8 umożliwiła skonstruowanie serii laserów złączowych, które pracują w 12 K w zakresie długości fal ($11,7 \div 28$) μm (dla x zmieniającego się od $0,15 \div 0,27$), a w temperaturze 77 K od ($9,5 \div 14,9$) μm [13]. Wykonano również serię optycznie pompowanych laserów z $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ pracujących w 2 K i emitujących promieniowanie w zakresie ($3,9 \div 8,6$) μm w szeregu szerokich pasm modalnych [14]. Były przygotowane składy: $0 \leq x \leq 1$ co 0,2. Próbkki były pobudzane

do akcji laserowej przez 200 ns impulsy kilkusetwatowego lasera Nd: YAG ($1,06 \mu\text{m}$). Dla określonego składu wzbudzanych było wiele modów tworzących dość szerokie pasmo. Na rys. 9 pokazano jak przez odpowiedni dobór składów wypełniono spójnym promieniowaniem wspomniany obszar podczerwieni w sposób quasi-ciągły. Wykorzystując silną zależność przerwy energetycznej od ciśnienia hydrostatycznego opracowano metody ciągłego strojenia laserów złączowych z PbSe w zakresie od $7,5 \mu\text{m}$ do $22,3 \mu\text{m}$ przez zmianę ciśnienia od $0 \div 14$ kbarów [15] (rys. 10).

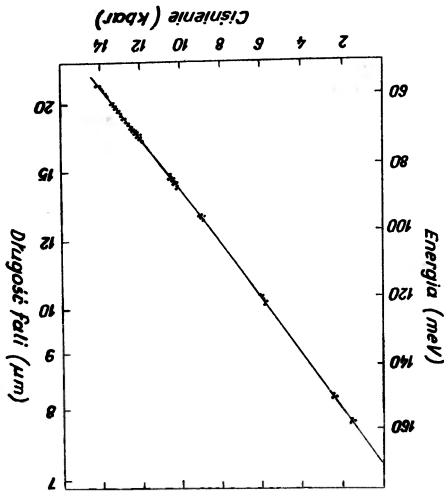


Rys. 8. Zależność przerwy energetycznej od składu w $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$. Kółkami zaznaczono składy, dla których obserwowano akcję laserową na złączach



Rys. 9. Pasma emisji pompowanych optycznie laserów $\text{PbS}_{1-x}\text{Se}_x$ w funkcji składu na tle zmiany przerwy energetycznej

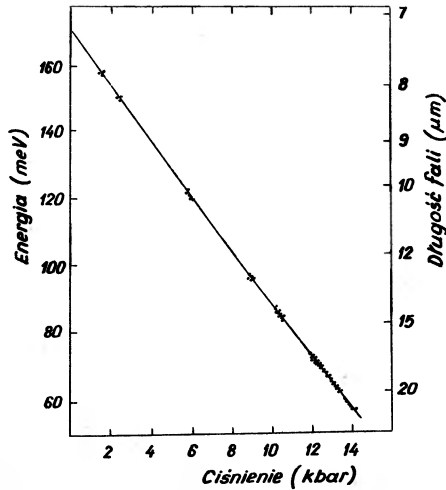
Pole magnetyczne powoduje rozszczepienie pasm energetycznych na poziomy Landaua. W rezultacie następuje kondensacja gęstości stanów w wąskich przedziałach energii odpowiadających położeniom poziomów Landaua. Szerokość pasma świecenia spontanicznego zmniejsza się, co prowadzi do znacznego obniżenia progu generacji lasera.



Rys. 10. Energia dominującego modu emisji wymuszonej jako funkcja ciśnienia w 77 K. Pomiar był wykonywany na diodzie PbSe przy gęstości prądu 4800 A/cm²

Ponieważ pole magnetyczne odsuwa poziomy Landaua w głąb obszarów odpowiadających pasmu przewodnictwa i walencyjnemu, wobec tego przy świeceniu spowodowanym przez przejścia elektronów pasmo-pasmo maksymalnego świecenia przesuwają się w obszar wyższej energii ze wzrostem pola magnetycznego. Wpływ pola magnetycznego na gęstość modów laserowych jest o wiele mniejszy niż wpływ ciśnienia, tym niemniej badano przesunięcia maksymalnego świecenia w funkcji pola magnetycznego w temperaturach helowych w diodach z PbSe [16]. Obserwowano dwa pasma emisji spontanicznej, zmierzające liniowo swoje położenie na skali energii w funkcji pola magnetycznego. Były one związane z dwoma rodzajami przejść pomiędzy poziomami Landaua — z zachowaniem spinu (przejścia L_1) i z odwróceniem spinu (przejścia L_2) (rys. 11). Szybkość zmian energii maksymalnego świecenia z tymi przejściami wynosi odpowiednio $2,8 \cdot 10^{-7}$ eV/Oe i $1,0 \cdot 10^{-7}$ eV/Oe. Po przekroczeniu progu wzbudzenia obserwowano akcje laserową. Energia dominujących modów odpowiadających tym pasmom zmieniła się z tymi samymi szybkościami. Trzy zmianach pola magnetycznego od 0 do 50 kOe długość fali emisji wymuszonej zmieniała się w sposób quasi-ciągły w obszarze od 8,3 do 8,5 μm. Obserwowano również ciągłą zmianę gęstości oscylacji w różnych modach spowodowaną dyspersją współczynnika załamania rezonatora w polu magnetycznym.

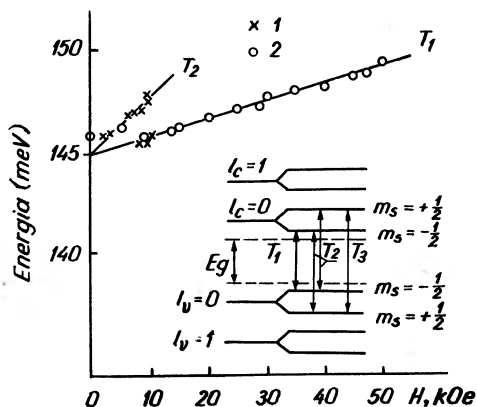
Pole magnetyczne powoduje rozszczepienie pasm energetycznych na poziomy Landaua. W rezultacie następuje kondensacja gęstości stanów w wąskich przedziałach energii odpowiadających położeniom poziomów Landaua. Szerokość pasma świecenia spontanicznego zmniejsza się, co prowadzi do znacznego obniżenia progu generacji lasera.



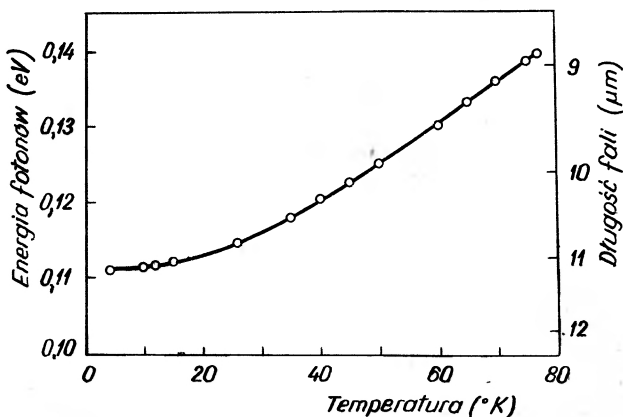
Rys. 10. Energia dominującego modu emisji wymuszonej jako funkcja ciśnienia w 77 K. Pomiarzy były wykonywane na diodzie PbSe przy gęstości prądu 4800 A/cm²

Ponieważ pole magnetyczne odsuwa poziomy Landaua w głąb obszarów odpowiadających pasmu przewodnictwa i walencyjnemu, wobec tego przy świeceniu spowodowanym przez przejścia elektronów pasmo-pasmo maksima świecenia przesuwiają się w obszar wyższej energii ze wzrostem pola magnetycznego. Wpływ pola magnetycznego na częstość modów laserowych jest o wiele mniejszy niż wpływ ciśnienia, tym niemniej badano przesunięcia maksimumów świecenia w funkcji pola magnetycznego w temperaturach helowych w diodach z PbSe [16]. Obserwowano dwa pasma emisji spontanicznej, zmieniające liniowo swoje położenie na skali energii w funkcji pola magnetycznego. Były one związane z dwoma rodzajami przejść pomiędzy spinowo rozszczepionymi poziomami Landaua — z zachowaniem spinu (przejścia T_2) i z odwróceniem spinu (przejścia T_1) (rys. 11). Szybkość zmian energii maksimumów związanych z tymi przejściami wynosiły odpowiednio $2,8 \cdot 10^{-7}$ eV/Oe i $1,0 \cdot 10^{-7}$ eV/Oe. Po przekroczeniu progu wzbudzenia obserwowano akcję laserową. Energie dominujących modów odpowiadających tym pasmom zmieniły się z tymi samymi szybkościami. Przy zmianach pola magnetycznego od 0 do 50 kOe długość fali emisji wymuszonej zmieniała się w sposób quasi-ciągły w obszarze od 8,3 do 8,5 μm. Obserwowano również ciągłą zmianę częstości oscylacji w różnych modach spowodowaną dyspersją współczynnika załamania rezonatora w polu magnetycznym.

Zmiany temperatury złącza i zmiany prądu progowego lasera są ze sobą ściśle związane. Jak wiadomo, od temperatury zależy E_g (patrz rys. 8) i współczynnik załamania określający charakterystyczne częstotliwości rezonatora. Z drugiej strony, przy ustalonych warunkach chłodzenia złącza w związkach ołowiu o małym przewodnictwie cieplnym, zmiany prądu muszą powodować zmianę temperatury złącza. Jest to najprostszy sposób strojenia laserów złączowych [9] (rys. 12).

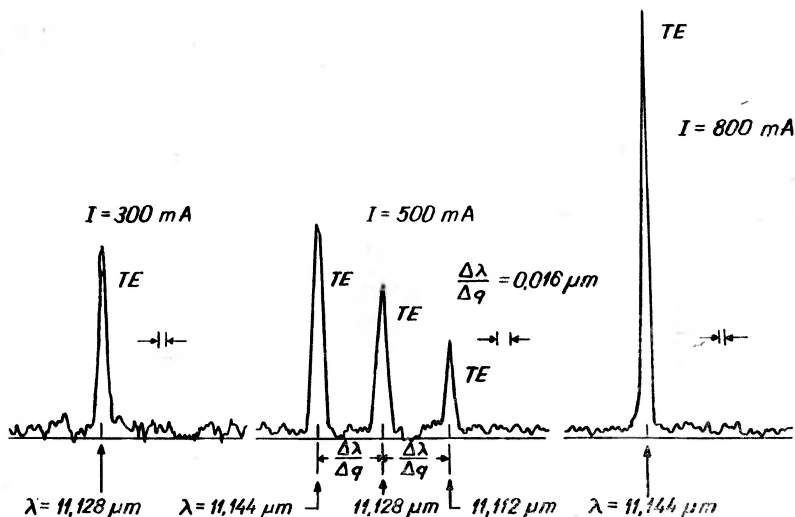


Rys. 11. Położenia maksimum linii rekombinacji promieniowania PbSe w funkcji pola magnetycznego przyłożonego wzdłuż osi $\langle 100 \rangle$ równoległe do kierunku prądu elektrycznego w temperaturach 4,2 K (1) i 10 K (2)



Rys. 12. Zmiana długości fali wybranego modu laserowego w funkcji temperatury diody o geometrii paskowej z $\text{Pb}_{0,88}\text{Sn}_{0,12}\text{Te}$ zasilanej impulsami prądu o czasie trwania 1 μs i częstotliwości repetycji 1 kHz

Ze względu jednak na przeskakowanie modów w zależności od poziomu wzbudzenia dla ustalonej temperatury złącza, strojenie laserów przy pomocy zmian prądu w sposób ciągły możliwe jest w ograniczonym zakresie. Rys. 13 ilustruje przeskakowanie modów — ze zmianą natężenia prądu pewne mody znikają, a pojawiają się mody sąsiednie.

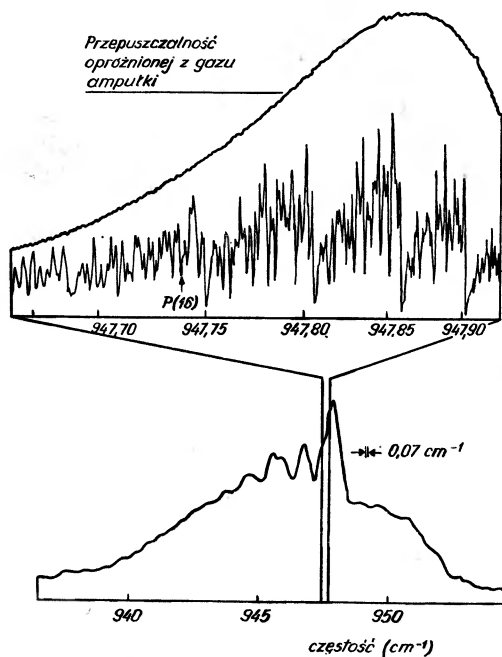


Rys. 13. Widma lasera $\text{Pb}_{0,88}\text{Sn}_{0,12}\text{Te}$ o geometrii paskowej (powierzchnia złącza $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2$) pracującego impulsowo w 4,2 K na trzech poziomach wzbudzenia. Prąd progowy 218 mA. Promieniowanie jest silnie spolaryzowane. Wektor elektryczny fali jest równoległy do płaszczyzny złącza (TE)

6. Zastosowania

Strojone lasery podczerwieni stwarzają zupełnie nowe możliwości w badaniach naukowych i technice. Jako źródło spójnego monochromatycznego promieniowania o małej rozbieżności wiązki natychmiast znalazły zastosowania w spektroskopii gazów. Zdolność rozdzielcza najlepszych spektrofotometrów siatkowych z klasycznymi źródłami światła jest o kilka rzędów wielkości mniejsza niż układów, w których źródłem promieniowania są lasery. Szerokość linii widmowej lasera $\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ o mocy $200 \mu\text{W}$ w pracy ciągłej wynosi 50 kHz ($1,7 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$) w pobliżu $10,5 \mu\text{m}$ [17]. Przy pomocy strojonych laserów półprzewodnikowych wykonane były charakterystyki absorpcyjne gazów, takich jak SF_6 , NH_3 , C_2H_6 , SO_2 , CO , NO i H_2O [18-26]. W obszarze ($4 \div 12$) μm gazy te posiadają charakterystyczne widma rotacyjno-wibracyjne, których nadsubtelna struktura została zaobserwowana po raz pierwszy przy użyciu techniki laserowej. Ilustrację możliwości tej techniki stanowi rys. 14. W dolnej części rysunku pokazana jest część widma absorpcyjnego SF_6 uzyskana przy pomocy spektrometru siatkowego o zdolności rozdzielczej $0,07 \text{ cm}^{-1}$. Gaz znajdował się w ampulce o długości 25 cm pod ciśnieniem 0,1 tora. W górnej części rysunku pokazany jest wąski wycinek widma SF_6 badany w pobliżu linii P (16) lasera CO_2 przy użyciu lasera PbSnTe jako strojonego źródła podczerwieni. Badany był sygnał heterodynowy promieniowania obydwu laserów przechodzącego przez ampulkę o długości 10 cm i ciśnieniu gazu 0,1 tora. Zdolność rozdzielcza układu laserowego wynosi $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$. Krzywa górna pokazuje poziom szumów aparatury dla pustej ampulki.

Przy pomocy tego rodzaju układów może być badana zależność transmisji atmosfery od długości fali. Przy ciśnieniu atmosferycznym szerokości linii widmowych gazów mieszczą się w zakresie od 3 do 10 GHz, a więc w obszarze mniejszym niż wynosi zdolność rozdzielcza spektrometrów podczerwieni z klasycznym źródłem promieniowania — ciałem doskonale czarnym. Lasery strojone pozwalają na precyzyjne określenie struktury absorpcyjnej czystego powietrza, a następnie na określenie koncentracji zanieczyszczeń atmosfery z dokładnością do kilku cząstek na 10^9 . W podczerwieni ta metoda ograniczona jest do obszaru $(8 \div 13) \mu\text{m}$, w którym nie ma pasm absorpcyjnych CO_2 i H_2O . Detekcja heterodynowa, w której używa się lasera strojonego jako lokalnego oscylatora może służyć do szybkiej analizy składu gorących dymów kominowych, spalin samochodowych, a więc do kontroli stopnia toksyczności środowiska atmosferycznego. Przy pomocy tej metody można badać również astronomiczne źródła podczerwieni.



Rys. 14. Porównanie widma SF_6 otrzymanego przy pomocy spektrometru siatkowego o dużej zdolności rozdzielczej z wycinkiem widma otrzymanego przy pomocy techniki laserowej

Już z tego krótkiego omówienia zastosowań półprzewodnikowych laserów strojonych wynika, że w niedalekiej przyszłości staną się one powszechnie stosowanym, ważnym narzędziem badawczym. Intensywne prace prowadzone w kilku laboratoriach na świecie zmierzają do obniżenia prądu progowego do takiej wartości, aby możliwa była w temperaturze pokojowej praca ciągła lasera ze związków ołowiu. W związku z tym obserwuje się stale rosnące zainteresowanie strojonymi półprzewodnikowymi laserami podczerwieni.

Literatura

- [1] *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-4** (1968) (Special Issue on 1967 IEEE Semiconductor Laser Conference, Las Vegas).
- [2] *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-6** (1970) (Special Issue on 1969 IEEE Semiconductor Laser Conference, Mexico City).
- [3] *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-9** (1973) (Special Issue on 1972 IEEE Semiconductor Laser Conference, Boston Mass.).
- [4] B. Mrozwiecz, *Nowa technika. Lasery półprzewodnikowe*, WNT, Warszawa 1967.
- [5] L. A. D'Asaro, J. E. Rippon, *Phys. Today* **24**, 42 (1971).
- [6] H. R. Schlossberg, P. L. Kelley, *Phys. Today* **25**, 36 (1972).
- [7] M. A. Herman, *I Ogólnopolskie Seminarium Technologii Monokryształów*, Szklarska Poręba, 18—27 października 1972, Technika Monokryształów, PWN, Warszawa 1974, p. 147.
- [8] J. T. Pankove, *Optical Progresses in Semiconductors*, Prentice Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey 1971.
- [9] R. W. Ralston, I. Melngailis, A. R. Calawa, W. T. Lindley, *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-9**, 350 (1973).
- [10] G. A. Antcliffe, S. G. Parker, *J. Appl. Phys.* **44**, 4145 (1973).
- [11] J. N. Walpole, A. R. Calawa, R. W. Ralston, T. C. Harman, J. P. M. Wittie, *Appl. Phys. Lett.* **23**, 620 (1973).
- [12] I. Melngailis, *J. Luminescence* **7**, 502 (1973).
- [13] J. F. Butler, T. C. Harman, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 347 (1968).
- [14] A. Mooradian, A. J. Strauss, J. A. Rossi, *IEEE J. Quantum Electronics* **QE-9**, 347 (1973).
- [15] J. M. Besson, W. Paul, A. R. Calawa, *Phys. Rev.* **173**, 699 (1968).
- [16] I. I. Zasavitskii, B. N. Matsonashvilli, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **6**, 1288 (1972).
- [17] E. D. Hinkey, C. Freed, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 277 (1969).
- [18] E. D. Hinkey, *Appl. Phys. Lett.* **16**, 351 (1970).
- [19] E. D. Hinkey, P. L. Kelley, *Science* **171**, 635 (1971).
- [20] E. D. Hinkey, A. R. Calawa, P. L. Kelley, S. A. Clough, *J. Appl. Phys.* **43**, 3222 (1972).
- [21] G. A. Antcliffe, J. S. Wrobel, *Appl. Opt.* **11**, 1548 (1972).
- [22] K. W. Nill, F. A. Blum, A. R. Calawa, T. C. Harman, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 132 (1972).
- [23] G. A. Antcliffe, S. G. Parker, R. T. Bate, *Appl. Phys. Lett.* **21**, 505 (1972).
- [24] K. W. Nill, F. A. Blum, A. R. Calawa, T. C. Harman, *Appl. Phys. Lett.* **19**, 79 (1971).
- [25] F. A. Blum, K. W. Nill, P. L. Kelley, A. R. Calawa, T. C. Harman, *Science* **177**, 694 (1972).

Jerzy Ginter

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa

Rozpraszanie Ramana w ciałach stałych

The Raman Scattering in Solids

Abstract: Elementary concepts of the theory of the Raman effect in solids are discussed and comparison with experimental results is given.

1. Wstęp

Jedną z podstawowych metod eksperymentalnych, pozwalających na wyznaczenie częstości drgań własnych cząsteczek i kryształów, jest badanie rozpraszania światła. Światło rozproszone przez gaz, ciecz lub ciało stałe może mieć tę samą częstość, co światło padające lub też mieć częstość zmienioną o pewną wartość, charakterystyczną dla ośrodka. Pierwszy typ rozpraszania nazywamy rozpraszaniem Rayleigha. W tym przypadku możemy napisać

$$\omega' = \omega, \quad (1)$$

gdzie ω' oznacza częstość promieniowania rozproszonego, a ω — częstość promieniowania padającego.

Rozpraszanie ze zmienioną częstością nazywamy w zasadzie rozpraszaniem Ramana *. Częstość światła rozproszonego wyraża się teraz wzorem

$$\omega' = \omega \pm \Delta\omega. \quad (2)$$

W najprostszym przypadku $\Delta\omega$ równe jest pewnej częstości własnej ośrodka. W przypadkach bardziej skomplikowanych może być równe wielokrotności częstości własnej lub też kombinacji — z całkowitymi współczynnikami —

* Pewien typ tego rozpraszania nazywamy rozpraszaniem Brillouina. Będziemy mówić o tym dokładniej w dalszej części artykułu.

kilku częstości własnych. Linie widmowe odpowiadające częstości obniżonej nazywamy liniami stokesowskimi, linie odpowiadające częstości podwyższonej — antystokesowskimi.

Celem artykułu jest zapoznanie czytelnika z najbardziej elementarnymi faktami dotyczącymi rozpraszania ramanowskiego. Dlatego też wydało się celowe zrezygnowanie z podawania dokładnego kwantowego opisu omawianych zjawisk, prowadzonego zwykle w ramach drugiej kwantyzacji, a ograniczenie się do prostych klasycznych lub quasiklasycznych przykładów, przy pomocy których istotę zagadnienia stosunkowo łatwo zrozumieć. W szczególności, jak to się zresztą bardzo często robi zarówno w fizyce molekularnej jak i fizyce ciała stałego, jądra traktować będziemy jak cząstki klasyczne, a elektrony jako rozmytą chmurę ładunku. Sensowność tego typu przybliżenia omawiana była dokładniej na przykład w artykule [1].

2. Rozpraszanie Ramana na cząsteczkach

Nim przejdziemy do omówienia rozpraszania światła w kryształach, omówimy krótko rozpraszanie na cząsteczkach swobodnych. W rozważaniach zaniebamy przy tym efekty związane z rotacją cząsteczek, ponieważ nie mają one znaczenia dla zasadniczego tematu artykułu. Będziemy więc mówić tylko o ruchu oscylacyjnym.

Rozpatrzmy więc cząsteczkę znajdującą się w polu fali elektromagnetycznej. W przypadku niezbyt dużych cząsteczek i światła widzialnego z dobrym przybliżeniem można pole fali traktować jako periodycznie zmienne w czasie, ale jednorodne na obszarze cząsteczki (długość fali światła jest rzędu $5 \cdot 10^{-7}$ m, rozmiar cząsteczki rzędu $5 \text{ \AA} = 5 \cdot 10^{-10}$ m). Przybliżenie takie nazywamy przybliżeniem dipolowym. Założymy przy tym także, że częstość promieniowania jest znacznie mniejsza od częstości drgań chmury elektronowej a znacznie większa od częstości oscylacji jąder. W tych przybliżeniach ruch układu możemy sobie wyobrażać następująco:

1) jądra poruszają się bardzo wolno, z częstością znacznie mniejszą od częstości pola elektrycznego fali. Nie ma więc bezpośredniego wpływu fali na ruch jąder, bo średnia w czasie wartość siły działającej na jądro, a pochodzącej od pola elektrycznego fali, znika;

2) zmiana kształtu chmury elektronowej pod wpływem pola, a zatem i indukowany moment dipolowy, jest dla słabego pola liniową funkcją jego składowych

$$\vec{p}_e = \bar{\alpha} \vec{\epsilon}, \quad (3)$$

$$\vec{p}_e(t) = \bar{\alpha}(t) \vec{\epsilon}_m \cos \omega t. \quad (4)$$

Tensor $\bar{\alpha}(t)$ określa chwilową polaryzowalność elektronową cząsteczki dla określonego chwilowego położenia jąder. Wielkość ta może zależeć od czasu, jeżeli jądra układu wykonują jakieś ruchy.

Gdyby jądra nie poruszały się (\bar{a} niezależne od czasu), moment dipolowy cząsteczki, opisany wzorem (4) zmieniałby się z częstotliwością przyłożonego pola elektrycznego. Wtórne promieniowanie, wywołane tym faktem, miałyby więc częstotliwość dokładnie równą częstotliwości fali pobudzającej. A zatem mielibyśmy do czynienia z rozpraszaniem Rayleigha.

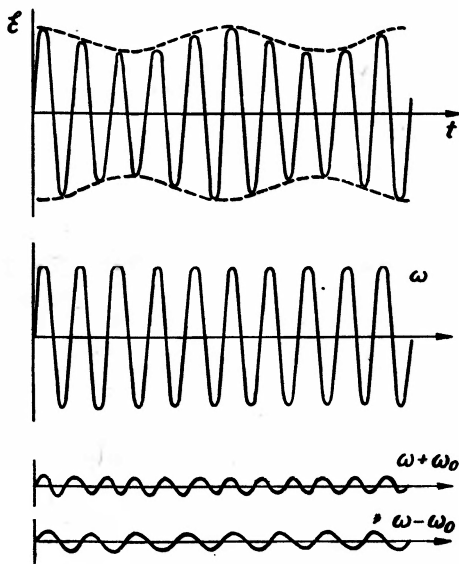
Jeżeli jednak jądra wykonują ruch harmoniczny, odpowiadający pewnemu normalnemu modowi τ układu, wtedy polaryzowalność jest funkcją czasu. Jeżeli przy tym zmiany \bar{a} są proporcjonalne do wychyleń jąder dla danego modu oscylacji, możemy napisać

$$\bar{a}(t) = \bar{a}_0 + \bar{a}_1 \cos \omega_\tau t. \quad (5)$$

Mamy wtedy, wstawiając (5) do (4)

$$\begin{aligned} \vec{p}_e(t) &= (\bar{a}_0 + \bar{a}_1 \cos \omega_\tau t) \vec{\xi}_m \cos \omega t = \\ &= \bar{a}_0 \vec{\xi}_m \cos \omega t + \frac{1}{2} \bar{a}_1 \vec{\xi}_m \cos(\omega - \omega_\tau)t + \frac{1}{2} \bar{a}_1 \vec{\xi}_m \cos(\omega + \omega_\tau)t. \end{aligned} \quad (6)$$

Możemy więc albo powiedzieć, że cząsteczka wysyła promieniowanie o częstotliwości ω z amplitudą modulowaną częstotliwością ω_τ , albo że wysyła promieniowanie o trzech częstotliwościach ω , $\omega - \omega_\tau$, $\omega + \omega_\tau$ (rys. 1). Mamy więc do czynienia równocześnie z rozpraszaniem Rayleigha oraz rozpraszaniem Ramana stokesowskim i antystokesowskim.



Rys. 1

Przypuśćmy teraz, że promieniowanie padające o wektorze falowym \vec{q}_1 jest spolaryzowane liniowo (wektor polaryzacji \vec{e}_1), a obserwujemy promieniowanie rozproszone o wektorze falowym \vec{q}_2 i polaryzacji \vec{e}_2 . Amplituda promieniowania

rozproszonego określona jest przez rzut wektora polaryzacji cząsteczki \vec{p}_e na kierunek \vec{e}_2

$$\varepsilon_2 \propto \vec{e}_2 \vec{p}_e.$$

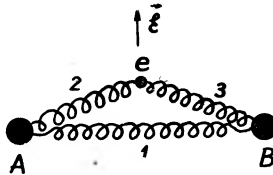
A zatem, korzystając z (6), dla promieniowania rozproszonego ze zmienioną częstotliwością zachodzi relacja

$$\varepsilon_2 \propto \vec{e}_2 \vec{a}_1 \vec{e}_1 \cdot \varepsilon_1.$$

Natężenie promieniowania proporcjonalne jest do kwadratu pola elektrycznego ($I \propto \varepsilon^2$), a więc

$$\frac{I_2}{I_1} \propto |\vec{e}_2 \vec{a}_1 \vec{e}_1|^2. \quad (7)$$

Wyrażenie (9) określa reguły wyboru dla promieniowania rozproszonego ze zmianą częstotliwości.

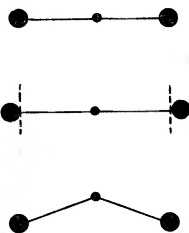


Rys. 2

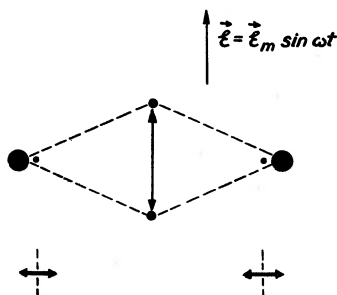
Aby łatwiej wyobrazić sobie omawiane zjawiska, rozpatrzmy prosty model klasyczny, będący pewną analogią cząsteczki wodoru (rys. 2). Dodatnie kule A i B o dużych masach M przedstawiają jądra naszego układu, a ujemna kula e o masie $m \ll M$ — chmurę elektronową. Sprężyny odpowiadają odpychaniu jądro-jądro (1) i przyciąganiu jądro-elektron (2 i 3). Dla uproszczenia rozważań będziemy zakładać, że zewnętrzne pole elektryczne przyłożone jest prostopadle do linii łączącej środki kul A i B . Opisany model ma zasadnicze, omówione powyżej, własności cząsteczki. Jeżeli masy M są dostatecznie duże, częstość drgań własnych, polegających na ruchu jąder przy nieruchomej chmurze elektronowej, jest mała. Częstość drgań chmury elektronowej przy praktycznie nieruchomych jądrach — duża. Widać ponadto, że częstość ta dla ruchu prostopadłego do linii AB zależy od odległości między jądrami, bo od ich położenia zależy „naciąg” sprężyn 2 i 3. Gdyby jądra były nieruchome, wtedy kula e pod wpływem zewnętrznego pola elektrycznego poruszałaby się periodycznie z częstością pola. Jeżeli jednak jądra poruszałyby się, amplituda drgań „chmury elektronowej” zmieniałaby się w czasie w takt zmian odległości między jądrami. A zatem nasz układ klasyczny prawidłowo modeluje zachowanie cząsteczki w procesie rozpraszania ramanowskiego (rys. 3).

Powyższy model pomoże nam wykazać możliwość silnie nieliniowych efektów w rozpraszaniu ramanowskim. Przypuśćmy bowiem, że rozpraszanie światła

zachodzi na cząsteczce, której jądra były początkowo nieruchome. Jeżeli natężenie światła jest małe, wtedy mamy do czynienia praktycznie tylko z rozpraszaniem rayleighowskim. Jeżeli jednak pole elektryczne fali jest dostatecznie silne, wtedy możliwy jest pośredni wpływ tego pola na ruch jąder. Przy dostatecznie silnym polu pojawiają się znaczne drgania „chmury elektronowej”, a zatem sprężyny 2 i 3 są średnio bardziej naciągnięte niż w położeniu równo-



Rys. 3



Rys. 4

wagi układu (rys. 4). Pojawia się więc — średnio w czasie — pewna dodatkowa siła, działająca na jądra ku środkowi. Położenie odpowiadające bezruchowi jąder przy drgającej chmurze elektronowej jest inne niż przy chmurze nieruchomej. Jeżeli więc w chwili włączenia pola jądra znajdowały się w odległości odpowiadającej równowadze układu, po nagłym włączeniu pola zaczną wykonywać ruchy oscylacyjne wokół nowych położenia równowagi. Stosunkowo prosty rachunek pokazuje, że równanie ruchu jąder z dokładnością do członów liniowych w wychyleniu ma kształt

$$M\ddot{X} = B\varepsilon_m^2 - (k + C\varepsilon_m^2)X, \quad (8)$$

gdzie X — wychylenie jądra z położenia równowagi (bez pola zewnętrznego), a B , k i C — pewne stałe, zależne od parametrów układu. Widać, że zarówno nowe położenie równowagi jąder, jak i współczynnik siły sprężystej zależą

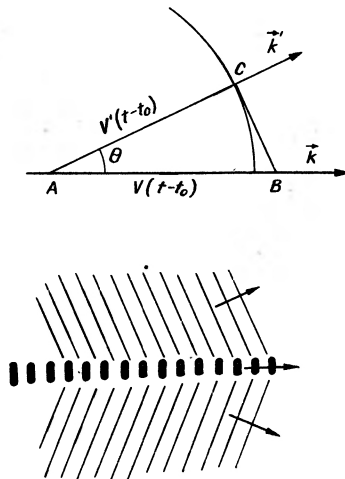
od kwadratu natężenia pola fali pobudzającej. Wyliczając stąd polaryzację dostajemy ($\xi = \xi_m \sin \omega t$):

$$p_e(t) = a_0 \xi_m \sin \omega t - \beta \xi_m^3 \sin \omega t (1 - \cos \omega'_0 t), \quad (9)$$

gdzie β jest wielkością stałą, a $\omega'_0 = \sqrt{\frac{k + C\xi_m^2}{M}}$.

Ponieważ uzyskany wynik odpowiada okresowym zmianom \vec{p}_e z modulowaną amplitudą, widać, że można uzyskać rozpraszanie ramanowskie w ośrodku, w którym cząsteczki nie wykonują drgań termicznych. Możliwe jest to przy zastosowaniu dostatecznie silnego promieniowania (laserowego). Widać jednak także, że wyznaczone w ten sposób częstotliwości (ω'_0) mogą różnić się od częstotliwości własnych cząsteczek w nieobecności pola (ω_0).

W przypadku takiego właśnie zjawiska Ramana możliwe są interesujące zjawiska interferencyjne w świetle rozproszonym, ponieważ pomiędzy fazami drgań promieniujących cząsteczek istnieją pewne określone relacje. Wynika to z faktu, że wszystkie cząsteczki pobudzone zostały przez to samo promieniowanie laserowe. Przeprowadzenie dokładnego rozumowania jest dosyć trudne, ponieważ ruchy cząsteczek nie są zależne tylko od chwilowej wartości pola elektrycznego fali pobudzającej, ale zależą także od tego, jakie było pole elektryczne w danym punkcie w chwilach poprzednich. Mówiliśmy przecież, że okresowe pole fali wywołuje drgania momentu dipolowego cząsteczki, mającego charakter sinusoidy modulowanej. Ruch taki zależy nie tylko od tego, jakie jest pole fali pobudzającej w danej chwili, ale także kiedy zostało włączone. Możemy jednak zorientować się w charakterze zachodzących zjawisk w oparciu o dosyć proste rozumowanie.



Rys. 5

Rozważmy ciąg falowy fali padającej, którego czoło w chwili t_0 dotarło do punktu A , a w chwili $t > t_0$ do punktu B . Kiedy czoło fali dotarło do A , wtedy zaczęło w tym punkcie powstawać promieniowanie wtórne o częstości ω' . Gdyby prędkość fali świetlnej w ośrodku była jednakowa dla częstości ω i ω' , wtedy promieniowanie pobudzające i rozproszone dotarłyby razem do B . Ponieważ jednak ośrodek ma na ogół pewną dyspersję (normalną), i prędkość fali zależy od częstości, więc dla promieniowania o częstości większej prędkość jest mniejsza. A zatem czoło fali promieniowania rozproszonego antystokesowskiego pozostaje w tyle za promieniowaniem pobudzającym. Dlatego też nakładające się fale rozproszone antystokesowskie utworzą wiązkę rozchodzącą się w ośrodku pod pewnym kątem do wiązki padającej. Z rysunku 5 widać, że nachylenie dane jest przez warunek

$$\cos \theta = \frac{v'}{v} = \frac{n}{n'} = \frac{n}{n + \Delta n} \simeq 1 - \frac{\Delta n}{n}, \quad (10)$$

gdzie v' — prędkość promieniowania rozproszonego, v — prędkość promieniowania padającego, n , n' — współczynniki załamania odpowiednio dla promieniowania padającego i rozproszonego, $\Delta n = n' - n$.

Dla małych kątów ($\sin \theta \simeq \theta$) mamy

$$\cos \theta \simeq \sqrt{1 - \theta^2} \simeq 1 - \frac{\theta^2}{2}. \quad (11)$$

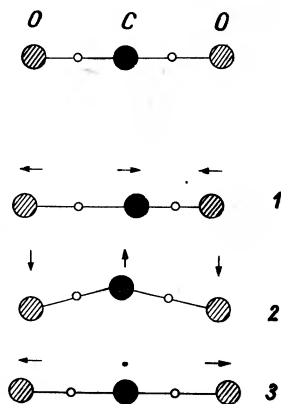
Podstawiając (11) do (10) uzyskujemy ostatecznie

$$\theta^2 \simeq \frac{\Delta n}{n}. \quad (12)$$

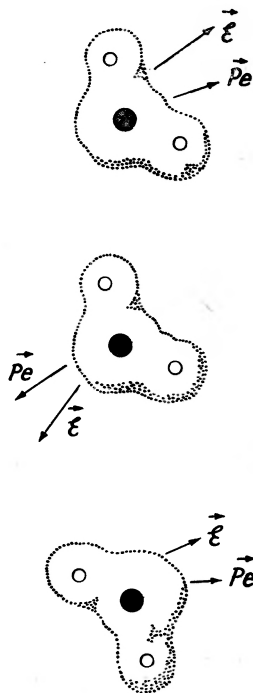
Łatwo się zorientować, że dla promieniowania stokesowskiego ($v' > v$) tego typu efekty interferencyjne zachodzić nie mogą.

3. Reguły wyboru dla promieniowania ramanowskiego i absorpcji w podczerwieni

Rozważmy teraz przykład bardziej skomplikowany: cząsteczkę CO_2 . Jest to, jak wiadomo, cząsteczka liniowa. Ponieważ efektywny ładunek atomu węgla w cząsteczce różni się od ładunków atomów tlenu (wiązanie częściowo jonowe), drgająca cząsteczka dwutlenku węgla może emitować lub absorbować promieniowanie w dalekiej podczerwieni. Drgania 1 i 2 przedstawione na rys. 6 mogą być rzeczywiście odpowiedzialne za tego typu oddziaływanie z promieniowaniem. Widać bowiem, że zarówno jedno jak i drugie prowadzi do powstawania momentu dipolowego w cząsteczce. Natomiast drganie 3 nie powoduje wysyłania promieniowania (dipolowego). Mówimy, że drgania 1 i 2 są aktywne w podczerwieni (infra-red active), natomiast drganie 3 jest nieaktywne (infra-red inactive).



Rys. 6



Rys. 7

Z drugiej jednak strony drgania aktywne w podczerwieni nie są aktywne w promieniowaniu Ramana, jeżeli bierzemy pod uwagę efekty proporcjonalne tylko do pierwszego a nie do wyższych potęg wychyleń; wynika to z prostego rozumowania. Przypuśćmy, że mamy pewną konfigurację cząsteczki, której odpowiada w danej chwili tensor polaryzacji \bar{a} (rys. 7). Mamy więc

$$\vec{p}_e = \bar{a}\vec{\xi}. \quad (13)$$

Z drugiej jednak strony, jeżeli pole $\vec{\xi}$ zmieniliby znak na przeciwny, to i \vec{p}_e zmieniliby znak

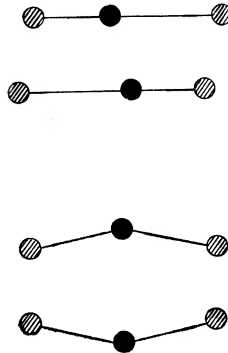
$$-\vec{p}_e = \bar{a}(-\vec{\xi}) = -\bar{a}\vec{\xi}. \quad (14)$$

Jeżeli teraz zinwertujemy cały układ wraz z polem, wtedy polaryzowalność musi być taka sama

$$\bar{I}\vec{p}_e = (\bar{I}\bar{a}\bar{I})I\vec{\xi}, \quad (15)$$

$$\vec{p}_e = (\bar{I}\bar{a}\bar{I})\vec{\xi}. \quad (16)$$

Porównując (16) i (14) widzimy, że polaryzowalność cząsteczki zinwertowanej musi być taka sama, jak cząsteczki wyjściowej. A zatem polaryzowalność cząsteczki CO_2 w dwóch fazach drgania 1 omówionego powyżej (rys. 8) musi być identyczna. Nie może być więc efektu Ramana liniowego w wychyleniach atomów przy takim typie drgań (może się pojawić co najmniej efekt kwadratowy). Drganie takie nazywamy ramanowsko nieaktywnym (Raman inactive). Podobnie ramanowsko nieaktywne jest drganie 2. Natomiast drganie 3 może prowadzić do zmian współczynnika polaryzacji proporcjonalnego do wychylenia i nazywane jest drganiem ramanowsko aktywnym.



Rys. 8

Fakty omówione powyżej są przykładem tzw. reguły wzajemnego wykluczenia (rule of mutual exclusion). W układach, które w stanie równowagi mają centrum inwersji, drgania ramanowsko aktywne są nieaktywne w podczerwieni i odwrotnie.

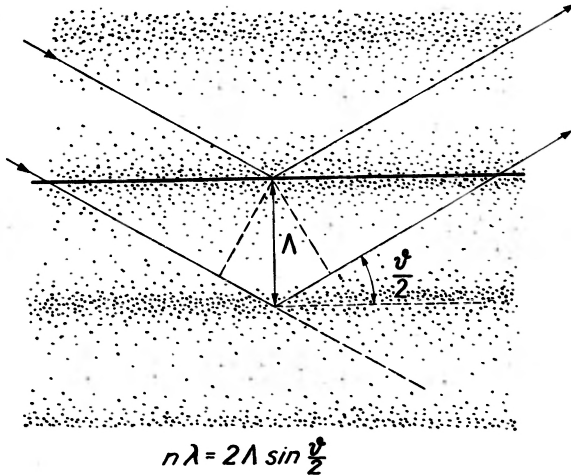
Ścisłe rzecz biorąc drgania cząsteczki CO_2 typu 1 i 2 mogą powodować zmiany tensora polaryzacji, ale zmiany te będą miały częstości odpowiednio $2\omega_1$ i $2\omega_2$. A zatem w rozpraszaniu ramanowskim pojawić się mogą słabe linie o częstościach na przykład $\omega \pm 2\omega_1$ i $\omega \pm 2\omega_2$.

Jeżeli mamy do czynienia z gazem lub cieczą, wtedy przy obliczaniu natężenia promieniowania rozproszonego należałoby dokonać na ogół sumowania

po chaotycznie rozłożonych i chaotycznie drgających cząsteczkach. Wymaga to przeprowadzenia skomplikowanych rozważań statystycznych, które nie mają zastosowania do zjawisk zachodzących w ciele stałym. Nie będziemy się więc nimi zajmować.

4. Rozpraszanie ramanowskie w kryształach

W kryształach sytuacja jest inna, niż w przypadku rozważanego poprzednio rozpraszania na oddzielnych cząsteczkach. Musimy bowiem uwzględnić korelacje pomiędzy ruchami jąder należących do kryształu na obszarach porównywalnych z długością fali światła. Korelacja ta jest szczególnie silna dla długich fononów akustycznych. Możemy się teraz posłużyć innym obrazem: drgania kryształu będziemy rozpatrywać jako superpozycję fal stojących. Dla uproszczenia rozważymy tylko kryształy kubiczne, w których wysokoczęstościowa stała dielektryczna redukuje się do skalaru.



Rys. 9

Częstość fal stojących w kryształach jest znacznie mniejsza od częstości fal elektromagnetycznych światła widzialnego. Dla fononowych fal optycznych stosunek ten wynosi ok. 100 (długość fali promieniowania Reststrahlen $\sim 50 \mu\text{m}$, widzialnego $\sim 0,5 \mu\text{m}$). Dla fononów akustycznych, które mogą brać udział w rozpraszaniu, odpowiedni stosunek wynosi około 10^5 , jak to się okaże z dalszych rozważań. Możemy więc w pierwszym przybliżeniu potraktować falę fononową jako nieruchomą, „zamrożoną” deformację kryształu. Taka deformacja wytwarza w kryształach pewne periodyczne w przestrzeni zmiany współczynnika załamania. Powstaje szereg równoległych „plastrów” o nieco zmiennej — w stosunku do nieodkształconego kryształu — stałej dielektrycznej. Układ tego rodzaju jest dla promieniowania widzialnego analogiczny do kry-

sztaku warstwowego w promieniowaniu rentgenowskim. W najprostszym wypadku odległość między warstwami jest równa po prostu długości fali fononowej Λ (rys. 9). Rozpraszanie jest możliwe wtedy, kiedy spełniony jest warunek Bragga ($2d \sin \theta = n\lambda$):

$$n\lambda = 2\Lambda \sin \left(\frac{\vartheta}{2} \right). \quad (17)$$

Długość fali fononowej Λ odpowiada odległości między warstwami (d), a $\vartheta/2$ jest kątem połysku. Przy rozważaniu rozpraszania ramanowskiego posługujemy się zwykle raczej kątem odchylenia wiązki rozproszonej od pierwotnego kierunku promieniowania (ϑ) niż kątem połysku w sensie przyjętym w rentgenografii.

Jeżeli zależność wysokoczęstotliwościowej stałej dielektrycznej od położenia jest ściśle sinusoidalna, wtedy możliwe jest rozproszenie tylko dla $n = 1$. W dalszym ciągu zajmujemy się tylko tym przypadkiem. W realnych kryształach możliwe są jednak bardziej złożone sytuacje.

Przez analogię z rozważaniami prowadzonymi dla promieniowania rentgenowskiego możemy napisać

$$\vec{q}' = \vec{q} + \text{„wektor sieci odwrotnej”}, \quad (18)$$

czyli

$$\vec{q}' = \vec{q} + \vec{Q}, \quad (19)$$

gdzie \vec{Q} jest wektorem falowym fononu ($Q = 2\pi/\Lambda$).

Dla kątów rozpraszania rzędu dziesiątków stopni (np. często używanego w doświadczeniu $\vartheta = 90^\circ$) długość fali świetlnej spełniającej warunek (19) musi być porównywalna z długością fali fononowej. A zatem Λ i λ są rzędu kilku dziesiątych mikrometra. Widać więc, że w rozpraszaniu biorą udział bardzo długie fale fononowe, o wektorach falowych rzędu 10^{-3} rozmiarów strefy Brillouina. Dla fononów optycznych odpowiada to praktycznie częstotści granicznej dla $Q \rightarrow 0$. Dla fononów akustycznych, dla których relacja dyspersyjna ma postać

$$\Omega = VQ, \quad (20)$$

gdzie V jest prędkością dźwięku ($\sim 5 \cdot 10^3 \text{ ms}^{-1}$), Ω odpowiada częstotściom 10^{10} Hz. Częstotść światła widzialnego jest rzędu 10^{15} Hz, stąd więc wynik oszacowania, które omówiliśmy powyżej.

Do tej pory traktowaliśmy deformację kryształu wywołaną przez falę fononową jako nieruchomą. W rzeczywistości zmienia się ona z częstotścią Ω . A zatem natężenie fali rozproszonej będzie się też zmieniać z tą samą częstotścią. Dla określonego punktu obserwacji możemy więc napisać następujące wyrażenie na wartość pola elektrycznego fali rozproszonej:

$$\epsilon_{\text{rozpr}} = \epsilon_{\text{mrozpr}} \cdot \cos \Omega t \cdot \cos \omega t = \epsilon_{\text{mrozpr}} \cdot \frac{1}{2} [\cos(\omega + \Omega)t + \cos(\omega - \Omega)t]. \quad (21)$$

Promieniowanie docierające do obserwatora składa się tylko z częstości zmodyfikowanych: stokesowskiej $\omega - \Omega$ i antystokesowskiej $\omega + \Omega$. Nie powinno się w idealnym kryształ obserwować w ogóle rozpraszania Rayleigha. Związane jest to z faktem, że idealny niezdeformowany kryształ nie rozprasza promieniowania. W rzeczywistości pojawia się jednak zwykle także rozpraszanie bez zmiany częstości, związane z mechanizmami, których nie braliśmy wcale pod uwagę (np. rozpraszaniem na defektach sieci).

Jak już wiemy, omówione powyżej rozpraszanie jest możliwe zarówno dla fal fononowych zarówno akustycznych, jak i optycznych. W pierwszym przypadku nazywa się je tradycyjnie rozpraszaniem Brillouina, w drugim — rozpraszaniem Ramana.

Dla rozpraszania Ramana na fononach optycznych z dobrą dokładnością można przyjąć, że wartość częstości Ω odpowiada wartości granicznej dla $Q \rightarrow 0$. A zatem — przy omówionym powyżej oddziaływaniu jednofononowym — uzyskujemy w doświadczeniu częstości fononów optycznych w środku strefy Brillouina.

Dla rozpraszania na fononach akustycznych musi być spełniony warunek (17), a ponadto zachodzi związek częstości z wektorem falowym fononu (20). Należy przy tym pamiętać, że V może zależeć od typu fononu (czy jest on poprzeczny czy podłużny itp.) oraz od jego kierunku propagacji. Ze wspomnianych związków oraz z relacji $\omega = q \cdot v$, gdzie v jest prędkością światła w ośrodku, mamy

$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{QV}{qv} = \frac{\lambda V}{\Lambda v} = \frac{V}{v} 2 \sin \frac{\vartheta}{2}, \quad (22)$$

czyli

$$\Omega = 2\omega \frac{V}{v} \sin \frac{\vartheta}{2}. \quad (23)$$

Widać stąd, że przy ustalonych kierunkach promieniowania padającego i rozproszonego (kierunku obserwacji), warunek (23) wyznacza nam częstość, a przez to i wektor falowy, fali fononowej z którą oddziaływanie może zachodzić.

5. Reguły wyboru dla rozpraszania jednofononowego

Rozpraszanie Ramana w kryształach jest możliwe tylko wtedy, kiedy rozchodząca się fala fononowa wprowadza zmianę stałej dielektrycznej w kryształ. Ścisły opis tych zmian jest dość złożony i zależy od typu rozważanego kryształu. Trzeba bowiem pamiętać, że lokalna deformacja kryształu może wywoływać zmiany współczynnika załamania nie tylko w bezpośrednim swoim otoczeniu. Możliwe jest powstawanie w kryształach długozasięgowych pól elektrycznych. Ma to miejsce przede wszystkim w kryształach jonowych. Na początku jednak pominiemy efekty tego rodzaju. Poza tym dla uproszczenia będziemy myśleć, że w kryształach istnieje tylko jeden fonon i wychYLENIA JĄDER SĄ MAŁE.

Jeżeli zaniedbać oddziaływania długozasięgowe, zmiany stałej dielektrycznej w danym punkcie kryształu powinny być funkcją istniejącej w danym punkcie deformacji.

Rozważając fonony akustyczne ograniczymy się tylko do własności kryształów z siecią Bravais. Przypuścimy, że w pewnej chwili wychylenia wywołane falą fononową można zapisać w postaci

$$\vec{\xi}_n = A \vec{e}_\tau(\vec{Q}) \cos \vec{Q} \vec{R}_n. \quad (24)$$

A jest tutaj amplitudą fali, $\vec{e}_\tau(\vec{Q})$ wektorem polaryzacji modu τ , \vec{R}_n oznacza położenie równowagi n -tego jądra kryształu. Deformacja, związana z tą falą dana jest wyrażeniem

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \frac{1}{2} [Q_\beta e_{\tau\alpha}(\vec{Q}) + Q_\alpha e_{\tau\beta}(\vec{Q})] \sin \vec{Q} \vec{R}_n. \quad (25)$$

Deformacja jest największa w punktach, w których wychylenia nie ma i odwrotnie.

Związek pomiędzy tensorem deformacji $\vec{\epsilon}$ i zmianą tensora wysokoczęstotliwościowej stałej dielektrycznej $\Delta \vec{\epsilon}$ możemy zapisać w postaci

$$\Delta \epsilon_{\alpha\beta} = M_{\alpha\beta\gamma\delta} \epsilon_{\gamma\delta}. \quad (26)$$

Tensor czwartego rzędu $M_{\alpha\beta\gamma\delta}$ określa zjawisko elastoptyczne, nie jest jednak identyczny z tzw. tensorem współczynników elastoptycznych (chyba nie ma w ogóle określonej nazwy). Dla kryształów kubicznych z siecią Bravais ma on tylko trzy różne współczynniki. W ogólnie przyjętym zapisie macierzowym, w którym zapisujemy $\epsilon_{11} = \epsilon_1, \dots, \epsilon_{12} = \epsilon_4, \dots$ itp. (por. [2]) ma on kształt następujący:

$$\begin{bmatrix} a & b & b & \dots & \dots \\ b & a & b & \dots & \dots \\ b & b & a & \dots & \dots \\ \dots & \dots & c & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & c & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & c \end{bmatrix}. \quad (27)$$

Z tego, co powiedzieliśmy widać, że na przykład dla fononu z wektorem falowym $\vec{Q} = (Q, 0, 0)$ mamy różne oddziaływanie w zależności od tego czy fala jest podłużna, czy poprzeczna. Dla fali podłużnej tensor deformacji ma tylko składową ϵ_1 (czyste zgęszczenie) i o zmianie stałej dielektrycznej decyduje współczynnik a . Dla fali poprzecznej nie znika tylko ϵ_4 (ściananie) i zjawisko określone jest przez stałą c . Na ogół jednak rozpraszanie Brillouina jest dozwolone, przynajmniej dla niektórych modów. Podobne zjawisko zachodzi także w cieczach, dyfrakcja światła na ultradźwiękach obserwowana była np. w ksylolu.

W kryształach z bazą wieloatomową rozpraszanie może zachodzić także na fononach optycznych. Ponieważ interesują nas tylko fonony bardzo długie, możemy rozumowanie przeprowadzić następująco. Długi fonon optyczny jest lokalnie niemal jednorodną deformacją, związaną z wzajemnym przesunięciem

podsieci. Dla sieci z bazą dwuatomową (np. sieci diamentu) deformację tę możemy opisać przy pomocy jednego wektora $\vec{\eta} = \vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2$, gdzie $\vec{\xi}_1$ oznacza przesunięcie podsieci 1, a $\vec{\xi}_2$ przesunięcie podsieci 2. W przybliżeniu wyłącznie krótkozasięgowych oddziaływań zmiana stałej dielektrycznej pod wpływem deformacji „optycznej” dana jest pewnym tensorem trzeciego rzędu $L_{\alpha\beta\gamma}$

$$\Delta\epsilon_{\alpha\beta} = L_{\alpha\beta\gamma}\eta_\gamma. \quad (28)$$

Przykładowo — dla struktury diamentu \bar{L} ma postać

$$L_{\alpha\beta\gamma} = L|\epsilon_{\alpha\beta\gamma}|, \quad (29)$$

gdzie $\epsilon_{\alpha\beta\gamma}$ jest całkowicie antysymetrycznym tensorem Levcivity.

Ponieważ tensor \bar{L} w strukturze diamentu nie znika, więc rozpraszanie Ramana jest dla tej struktury dozwolone, podczas gdy jednofononowa absorpcja w podczerwieni jest zabroniona. Mamy tu do czynienia z jeszcze jednym przykładem reguły wzajemnego wykluczenia, o której mówiliśmy w przypadku cząsteczek. Warto przy okazji zwrócić uwagę, że w strukturze NaCl, która także posiada środek inwersji, jest sytuacja odwrotna. Rozpraszanie Ramana jest zabronione, ale istnieje absorpcja w podczerwieni. Do struktury blendy cynkowej reguła wzajemnego wykluczenia nie stosuje się, bo nie ma w niej środka inwersji. Oba oddziaływania są w niej dozwolone.

Powróćmy jeszcze do sieci diamentu i rozpatrzmy prosty przykład. Przypuśćmy że wektor $\vec{\eta} = (\eta, 0, 0)$. Z (28) i (29) widać, że tensor określający zmianę stałej dielektrycznej ma postać *

$$\Delta\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \delta \\ 0 & \delta & 0 \end{bmatrix}. \quad (30)$$

Przy omawianiu rozpraszania na kryształach często jest wygodnie — przez analogię z fizyką cząsteczek — rozpatrywać wektor polaryzacji dielektrycznej. Ponieważ zachodzi związek

$$\vec{P} = \frac{1}{4\pi} (\bar{\epsilon} - 1)\vec{\xi}, \quad (32)$$

zmiana wektora polaryzacji, wywołana lokalną zmianą stałej dielektrycznej, dana jest wzorem

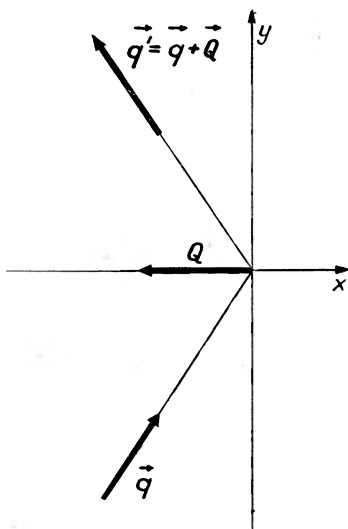
$$\Delta P_\alpha = \frac{1}{4\pi} (L_{\alpha\beta\gamma}\eta_\gamma)\xi_\beta. \quad (33)$$

* Warto zwrócić uwagę, że obracając układ współrzędnych o 45° względem osi (1, 0, 0) można ten tensor sprowadzić na osie główne, tak że przyjmie kształt

$$\Delta\bar{\epsilon} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\delta & 0 \\ 0 & 0 & \delta \end{bmatrix}. \quad (31)$$

Korzystając z (29) i (33) łatwo zauważyć, że w obecności pola elektrycznego o kierunku $(0, 0, 1)$ deformacja optyczna o wektorze $\vec{\eta}$ w kierunku $(1, 0, 0)$ może wywołać dodatkową polaryzację układu o kierunku $(0, 1, 0)$.

Rozpatrzmy teraz rozpraszanie Ramana w strukturze diamentu z następującą konfiguracją (rys. 10): \vec{q} oznacza wektor falowy promieniowania padającego, \vec{q}' — promieniowania rozproszonego, a \vec{Q} — wektor falowy fali fononowej. Przypuśćmy dalej, że mamy do czynienia z fononem optycznym podłużnym, a zatem $\vec{\eta} = (\eta, 0, 0)$. Pole elektryczne fali padającej niech ma kierunek $(0, 0, 1)$ (prostopadły do płaszczyzny rysunku). Z przytoczonego powyżej rozumowania widać, że powstająca w kryształach dodatkowa polaryzacja ma kierunek $(0, 1, 0)$. Pole elektryczne fali rozproszonej musi więc być równoległe do płaszczyzny rysunku.



Rys 10

Przy pomocy analogicznego rozumowania łatwo także od razu zauważyć, że niemożliwe jest oddziaływanie takiej fali elektromagnetycznej, jak powyżej rozpatrzona, z fononem poprzecznym o wektorze $\vec{\eta} = (0, 0, \eta)$.

6. Oddziaływanie długozasięgowe

Opis zjawiska Ramana w strukturach bez środka inwersji jest znacznie bardziej skomplikowany, ponieważ trzeba brać pod uwagę także oddziaływania długozasięgowe. W tym przypadku — ściśle mówiąc — ani tensor \bar{M} (26), ani tensor \bar{L} (28) w ogóle nie mogą być wprowadzone. Zmiany stałej dielektrycznej zależą bowiem nie tylko od lokalnej deformacji kryształu, ale także od powsta-

jących w kryształach długozasięgowych pól elektrycznych (efekt elektrooptyczny). Oba efekty — elektrooptyczny i elastooptyczny — dają w sumie pewne rozpraszanie wypadkowe, mogą się wzmacniać lub osłabiać. Dokładniejsze omówienie tych spraw może czytelnik znaleźć w książce [3].

Literatura

- [1] J. Ginter, *Postępy Fizyki* 25, 121 (1974).
- [2] J. F. Nye, *Własności fizyczne kryształów*, PWN, Warszawa 1962.
- [3] H. Poulet, J. P. Mathieu, *Spectres de vibration et symétrie des cristaux*, Gordon and Breach, Paris 1970 (istnieje przekład rosyjski, Mir, Moskwa 1973).

Henryk Rzewuski

Instytut Badań Jądrowych
Świerk

Implantacja jonów w półprzewodnikach

Ion Implantation in Semiconductors

Abstract: General features of ion implantation in semiconductor materials have been discussed. The problems of ranges and concentration profiles of the implanted atoms, radiation defects created during implantation, the annealing processes and location in the lattice of the implanted atoms have shortly been presented. Some results on ion doping in II—VI compounds have been included.

1. Rys historyczny

Przedstawiając zagadnienie implantacji jonów do materiałów półprzewodnikowych ograniczymy się głównie do omówienia specyficznych cech tej metody oraz zwrócenia uwagi na procesy fizyczne oddziaływania jonów z siecią krystaliczną, leżące u jej podstaw. Nie będziemy natomiast zajmowali się zmianami własności fizycznych implantowanych warstw, takich jak np. wytwarzanie złącz p-n, czy też wprowadzanie wysokowydajnych centrów luminescencyjnych korzystając jedynie dla ilustracji metody z niektórych danych literaturowych.

Implantacja jonów jest techniką akceleratorową i jej początków można by upatrywać w badaniach jądrowych z lat trzydziestych, prowadzonych na pierwszych wówczas akceleratorach jonów. Zmiany w tarczach wywoływane pod wpływem bombardowania wysokoenergetycznymi jonami stanowiły wówczas efekty uboczne i niepożądane.

Rozwój techniki reaktorowej przypadający na lata czterdzieste zwrócił szczególną uwagę na problem oddziaływania promieniowania jądrowego z ciałem stałym. Konstrukcyjne materiały reaktorowe, a zwłaszcza materiały paliwowe, poddane były działaniu intensywnych wiązek neutronów prędkich oraz produktów rozszczepienia, które wytwarzały w tych materiałach bardzo silne zaburzenia sieci. Zagadnieniem defektów radiacyjnych zajął się po raz pierwszy E. P. Wigner w 1942 roku analizując bliżej problem energii zaburzenia sieci.

Rozwój badań w zakresie reakcji jądrowych wymagał znajomości energii jonu na różnej głębokości w targecie, a więc znajomości relacji zasięg-energia. Pierwszą pracą poświęconą teorii zasięgów była klasyczna już praca Bohra z 1948 roku. Jest oczywiście zbiegiem okoliczności fakt, że w tym samym roku prace prowadzone nad germanem i krzemem doprowadziły do zbudowania tranzystora.

W rezultacie, zapoczątkowane zostały badania idące w dwóch kierunkach:

a) poszukiwania metod wprowadzania aktywnych elektrycznie centrów do materiałów półprzewodnikowych,

b) badania wpływu promieniowania jądrowego na materiały i elementy półprzewodnikowe.

Prace w tym drugim zakresie rozpoczęto już w 1948 roku w dwóch dużych ośrodkach badawczych w USA — Uniwersytecie w Purdue i w Oak Ridge.

W pierwszych latach badań, wpływ promieniowania jądrowego wiązano zawsze z pogarszaniem się własności ciała stałego. Jednakże, już w roku 1952 Ohl z Bell Telephone uzyskał poprawę charakterystyki prądu wstecznego ostrzowej diody krzemowej, bombardowanej jonami He. Wkrótce potem zgłoszone zostały patenty na akceleratorową metodę domieszkowania: w roku 1956 — Ohl, w roku 1957 — Shockley i w roku 1958 — Moyer.

Zainteresowanie akceleratorową techniką implantacji jonów znacznie się zwiększyło, gdy w roku 1963 stwierdzono wystąpienie nowego zjawiska kanałowania. Doświadczalnie zjawisko to zaobserwowali Piercy, Brown, Davies i McCargo bombardując monokryształ Al jonami ksenonu. Niezależnie od nich, w tym samym roku, Robinson i Oen przewidzieli możliwość wystąpienia takiego zjawiska i potwierdzili tę sugestię w symulowanym komputerowo doświadczeniu dla monokryształów miedzi.

Zagadnieniem ruchu jonów w sieci krystalicznej, w tym problemem kanałowania, zajęły się tak duże laboratoria jak: Chalk River (Kanada), Oak Ridge (USA), Harwell (USA) i zwłaszcza Uniwersytet w Aarhus (Dania) z bardzo silną grupą Lindharda. W 1965 roku Lindhard podał teorię zjawiska kanałowania dla tarcz monokrystalicznych.

2. Wstęp

Implantacja jonów do materiałów półprzewodnikowych stosowana coraz powszechniej w przemyśle i badaniach podstawowych, charakteryzuje się szeregiem specyficznych cech odróżniających ją od klasycznych metod domieszkowania opartych na procesach dyfuzji termicznej.

W metodach domieszkowania termicznego koncentracje i rozkład wprowadzanych domieszek zależą od fizycznych właściwości podłoża, to jest takich parametrów jak — stała dyfuzji, temperatura procesu, czas procesu oraz warunki brzegowe.

W przypadku implantacji jonów domieszki wprowadzane są do warstwy powierzchniowej ciała stałego w wyniku bombardowania go jonami przyspieszonymi do odpowiednio wysokich energii, zawierających się zwykle w zakresie od keV do MeV. W rezultacie, koncentracja wprowadzonych jonów zależy jedynie od układu zewnętrznego (źródła jonów — to jest energii i natężenia wiązki), zaś rozkład jonów w warstwie zależy głównie od procesów spowalniania jonu w ciele stałym, i w pierwszym przybliżeniu nie zależy od temperatury, która modyfikuje jedynie wytworzone rozkłady.

Różnice powyższe wskazują na szereg potencjalnych możliwości techniki implantacyjnej, która w przeciwieństwie do metod dyfuzji termicznej pozwala na:

- a) domieszkowanie materiału w temperaturach dostatecznie niskich,
- b) wprowadzanie dużych koncentracji domieszek nie ograniczone warunkami rozpuszczalności,
- c) wprowadzanie każdego rodzaju domieszek bez względu na odpowiadające im współczynniki dyfuzji w materiale.

Główną wadą implantacji jonów, wynikającą z warunków fizycznych w jakich jest stosowana, jest generacja defektów sieci zachodząca w czasie bombardowania podłoża jonami o wysokiej energii. Ponieważ energia padających jonów przewyższa o kilka rzędów wielkości energię wiązania atomów w sieci, zderzenia wysokoenergetycznych jonów domieszki powodują wybicia atomów z pozycji węzłowych w sieci, które z kolei mogą powodować dalsze wybicia atomów, wytwarzając w końcowym efekcie silnie zaburzone obszary sieci. Dla dostatecznie dużych dawek implantowanych jonów, izolowane obszary zaburzeń sieci mogą na siebie zachodzić powodując wytworzenie warstwy amorficznej.

Zarówno proste, jak i bardziej rozbudowane zaburzenia sieci mają szkodliwy wpływ na własności implantowanych warstw. Wprowadzają one nie tylko własne, często złożone lokalne poziomy elektrony silnie modyfikujące własności elektryczne, optyczne i inne warstwy, lecz również wpływają silnie na lokalizację implantowanych atomów domieszkowych, zmieniając tym samym ich własności fizyczne (stan ładunkowy, energię wiązania itd.). Wpływ defektów radiacyjnych powinien być zatem sprowadzony do minimum przez odpowiednią obróbkę termiczną, przywracającą aktywność elektryczną warstwy implantowanej bez pogorszenia wytworzonego rozkładu koncentracji domieszek.

Własności fizyczne warstwy domieszkowanej metodą implantacji będą więc zależały głównie od następujących czynników:

- a) rozkładu zasięgów implantowanych jonów w warstwie (profilu koncentracji),
- b) rozmiarów i charakteru wytworzonych defektów sieci,
- c) lokalizacji implantowanych jonów w sieci,
- d) procesów termicznych zachodzących w warstwie w czasie lub po procesie implantacji.

Poniżej omówimy pokrótce wymienione aspekty implantacji jonów.

3. Zasięg implantowanych jonów

Profile koncentracji domieszek otrzymywane metodami dyfuzji termicznej oraz implantacji jonów różnią się od siebie w sposób dosyć istotny. W pierwszym przypadku zmiany koncentracji mają charakter monotonicznie malejący wraz z odległością od powierzchni warstwy a ich przebieg, w zależności od warunków brzegowych procesu dyfuzji, może mieć postać komplementarnej funkcji błędu

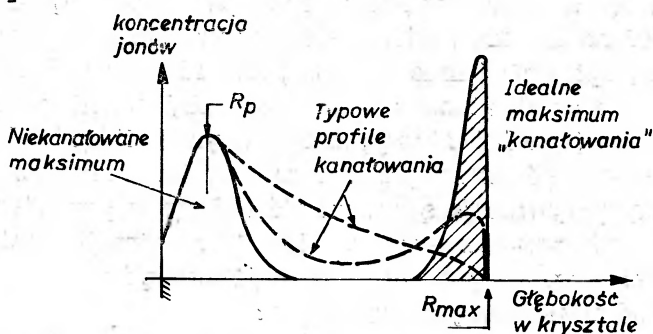
$$N(x, t) = N_0 \left(1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right)^* \quad (1)$$

gdzie N_0 jest koncentracją domieszek na powierzchni warstwy [cm^{-3}], D — stała dyfuzji [cm^2/s], t — czas [s],
lub rozkładu normalnego Gausa:

$$N(x, t) = \frac{S}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (2)$$

gdzie S jest koncentracją powierzchniową warstwy [cm^{-2}].

W przypadku implantacji, profil rozkładu zawiera maksimum występujące w odległości R_p (średni zasięg efektywny) od powierzchni warstwy. Dla przypadku tarczy amorficznej rozkład ten ma postać krzywej Gaussa opisywanej wartością R_p oraz odchyleniem standardowym zasięgu efektywnego $\Delta R_p \approx 0,4\sigma$. Dla tarczy monokrystalicznej poza powyższym rozkładem gaussowskim wokół R_p , pełny profil rozkładu zawiera długozasięgowy „ogon” sięgający poza $5R_p$. Te anomalnie duże zasięgi są wynikiem procesów kanałowania implantowanych jonów, występujących w sieciach krystalicznych o otwartej strukturze. Przykład takich rozkładów dla warunków amorficznych oraz dla wiązki kanałowej w kryształach wzdłuż głównej osi lub płaszczyzny krystalograficznej przedstawiono na rys. 1 [1].



Rys. 1. Rozkład zasięgów implantowanych atomów w podłożu monokrystalicznym dla wiązki padającej wzdłuż głównej osi krystalicznej. Część zakreskowana stanowi rozkład idealnie „kanałowanych” jonów o zasięgu bliskim R_{\max} . Rozkład atomów jest czuły na wiele czynników takich jak kierunek padania wiązki, drgania sieci i defekty sieci. Linie przerywane przedstawiają rozkłady zasięgów otrzymywane dla typowych warunków implantacji w krzemie i germanie [1]

* komplementarna funkcja błędu $\operatorname{erfc}(x) \equiv 1 - \operatorname{erf}(x)$ $\operatorname{erf}(x) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-a^2} da$

O zasięgu jonów w warstwie decydują procesy strat energii jonu oddziaływającego z atomami podłoża. Z dosyć dobrym przybliżeniem wyróżnić można dwa niezależne mechanizmy strat energii, a mianowicie:

- a) zderzenia jądrowe jonu z atomami podłoża,
- b) zderzenia elektronowe, w których implantowany jon oddziałuje z elektronami ośrodka (swobodnymi i związanymi).

Sprężyste zderzenia jądrowe odpowiedzialne za duże, jednostkowe straty energii jonu, prowadzące do wybicia atomów z węzłów sieci i generacji defektów oraz za duże odchylenia katowe jego trajektorii, dominują w zakresie niskich energii jonu E oraz dużych wartości Z .

Procesy elektronowe natomiast prowadzą do małych, jednostkowych strat energii jonu, nieznacznych zmian jego trajektorii oraz niewielkich uszkodzeń sieciowych; dominują one w zakresie dużych wartości energii E oraz małych Z .

Podstawy teorii powyższych procesów sformułowane w 1948 roku przez Bohra [2], zostały następnie rozwinięte przez Lindharda, Scharfa i Schiotta [3, 4] w ujednoczonej teorii spowalniania opisującej obydwa rodzaje strat energii jonu w zredukowanych i bezwymiarowych zmiennych energii ξ i odległości ϱ . Średnie straty energii wyrażają się zależnością

$$\frac{d\xi}{d\varrho} = \left(\frac{d\xi}{d\varrho}\right)_n + \left(\frac{d\xi}{d\varrho}\right)_e \quad (3)$$

gdzie: $\xi = E_1 \frac{a}{e^2} \frac{1}{Z_1 Z_T} \frac{M_T}{M_1 + M_T}$, $\varrho = RN4\pi a^2 \frac{M_1 M_T}{(M_1 + M_T)^2}$, zaś E_1 — energia jonu na odległości x od powierzchni warstwy, N — średnia gęstość warstwy, R — całkowity zasięg jonu o energii początkowej E_1 , Z_1 , Z_T — liczby atomowe jonu i materiału warstwy, M_1 , M_T — masy atomowe jonu i materiału warstwy, a_0 — promień Bohra ($0,529 \times 10^{-8}$ cm), e — ładunek elektronu, a — stała ekranowania Thomasa-Fermiego $0,8853 a_0 / (Z_1^{2/3} + Z_T^{2/3})^{1/2}$.

Na rys. 2 przedstawiono uniwersalną krzywą zależności jądrowych strat energii $\left(-\frac{d\xi}{d\varrho}\right)_n$ od $\xi^{1/2}$ oraz zbiór krzywych przedstawiających elektronowe straty energii

$$\left(-\frac{d\xi}{d\varrho}\right)_e = k\xi^{1/2} \quad (4)$$

dla zbioru parametrów k . Dla większości przypadków z Z_1 , Z_T i M_1 , M_T — k zawiera się w przedziale od 0,1 do 0,25. Charakterystyczne energie ξ_1 , ξ_2 i ξ_3 w keV z rys. 2 dla kilku rodzajów jonów implantowanych do Si, Ge i Sn podano w tablicy 1.

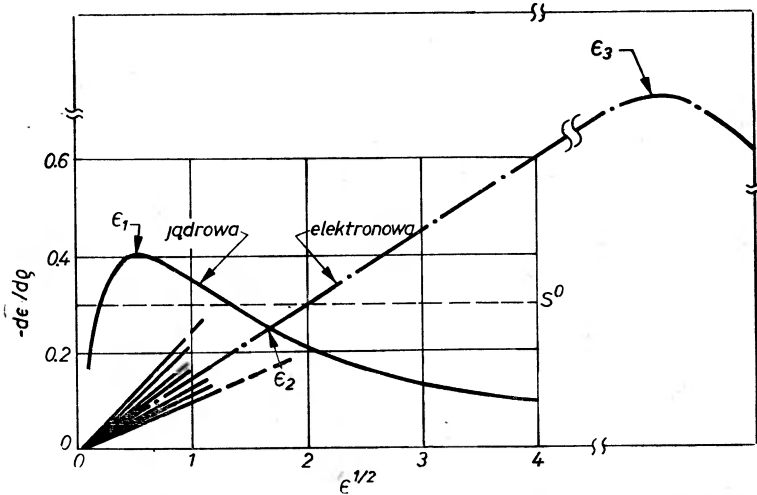
Całkując wyrażenie na straty energii:

$$\frac{d\xi}{d\varrho} = \left(\frac{d\xi}{d\varrho}\right)_n + k\xi^{1/2} \quad (5)$$

otrzymujemy średni całkowity zasięg jonu o energii początkowej E_0 , to jest zależności zasięg-energia:

$$\varrho(\varepsilon_0) = \int_0^{\varepsilon_0} \frac{d\varepsilon}{\left(\frac{d\varepsilon}{d\varrho}\right)_n + k\varepsilon^{1/2}}, \quad (6)$$

gdzie $\varepsilon_0 = \varepsilon(E_0)$.



Rys. 2. Teoretyczne krzywe jądrowej i elektronowej zdolności spowalniania wyrażone w zredukowanych zmiennych ε i ϱ [4]. Dla spowalniania elektronowego otrzymuje się rodzinę krzywych (jedna dla każdej kombinacji atomów implantowanych i atomów tarczy). Krzywa przerywana wykreślona jest dla $k = 0,15$. Linia pozioma oznaczona przez S^0 przedstawia stały przebieg spowalniania elektronowego wg przybliżenia Nielsena [9]. Wartości charakterystycznych energii ε_1 , ε_2 , i ε_3 podano w tabelicy 1

Tabelica 1

Charakterystyczne energie ε_1 , ε_2 i ε_3 (w keV) na rys. 2

Jon	ε_1			ε_2			ε_3
	Si	Ge	Sn	Si	Ge	Sn	
B	3	7	12	17	13	10	3×10^3
P	17	29	45	140	140	130	3×10^4
As	73	103	140	800	800	800	2×10^5
Sb	180	230	290	2000	2000	2000	6×10^5
Bi	530	600	700	6000	6000	6000	2×10^6

W tabelicy 2 podano zestawienie całkowitego zasięgu R dla kilku typowych domieszek w Si, Ge i CdTe obliczonych metodą LSS przy uwzględnieniu obu rodzajów strat energii jądrowych i elektronowych. Aby wyznaczyć, ważny eksperymentalnie, efektywny zasięg R , będący rzutem całkowitego zasięgu R

Całkowity zasięg R (μm) obliczony wg teorii LSS

	^7Li	^{11}B	^{14}N	^{27}Al	^{31}P	^{70}Ga	^{75}As	^{115}In	^{204}Tl
a. w krzemie									
1 keV	0,020	0,011	0,008	0,004	0,004	0,002 ₅	0,002 ₅	0,002	0,002
3 keV	0,046	0,025	0,018	0,009	0,008	0,005 ₅	0,005 ₅	0,004	0,004
10 keV	0,131	0,069	0,048	0,023	0,020	0,012	0,012	0,010	0,009
30 keV	0,334	0,187	0,130	0,058	0,050	0,027	0,026	0,022	0,019
100 keV	0,826	0,527	0,384	0,184	0,155	0,071	0,067	0,052	0,043
300 keV	1,69	1,19	0,920	0,527	0,454	0,199	0,186	0,130	0,098
1 MeV	3,41	2,55	2,08	1,43	1,30	0,675	0,631	0,415	0,269
3 MeV	6,20	4,79	4,10	3,08	2,87	1,88	1,79	1,27	0,777
10 MeV	-	-	7,81	6,39	6,09	4,79	4,67	3,80	2,62
b. w germanie									
1 keV	0,030	0,016	0,011	0,005	0,005	0,002	0,002	0,002	0,001
3 keV	0,064	0,034	0,024	0,011	0,010	0,005	0,005	0,003 ₅	0,003
10 keV	0,153	0,083	0,057	0,026	0,023	0,011	0,010	0,008 ₅	0,006
30 keV	0,348	0,196	0,133	0,061	0,051	0,024	0,022	0,017	0,013
100 keV	0,81	0,501	0,353	0,169	0,141	0,059	0,056	0,040	0,029
300 keV	1,63	1,09	0,812	0,443	0,378	0,155	0,144	0,095	0,065
1 MeV	3,27	2,32	1,81	1,16	1,03	0,492	0,457	0,288	0,174
3 MeV	5,94	4,35	3,48	2,48	2,27	1,34	1,27	0,853	0,493
10 MeV	11,17	8,34	6,78	5,15	4,80	3,40	3,28	2,53	1,64
c. w tellurku kadmu									
1 keV	0,053	0,029	0,020	0,009	0,008	0,003 ₅	0,003	0,002	0,001 ₅
3 keV	0,108	0,059	0,041	0,019	0,016	0,007 ₅	0,007	0,005	0,003 ₅
10 keV	0,241	0,134	0,093	0,043	0,036	0,016	0,015	0,011	0,007
30 keV	0,515	0,295	0,204	0,094	0,080	0,034	0,032	0,022	0,016
100 keV	1,15	0,709	0,501	0,242	0,203	0,083	0,077	0,052	0,036
300 keV	2,28	1,50	1,11	0,595	0,506	0,205	0,190	0,122	0,078
1 MeV	4,55	3,17	2,43	1,51	1,33	0,612	0,567	0,352	0,205
3 MeV	8,26	5,92	4,63	3,19	2,89	1,62	1,53	1,00	0,564
10 MeV	15,5	11,3	9,06	6,62	6,12	4,10	3,94	2,94	1,84

a) Zasięg efektywny R_p można otrzymać uwzględniając odpowiedni mnożnik R_p/R z tablicy 3.

na prostą prostopadłą do powierzchni warstwy, należy uwzględnić poprawkę zależną od Z_1 , Z_T , M_1 , M_T i E_0 .

W tabelicy 3 podano takie czynniki korekcyjne R_p/R dla szeregu przypadków oraz na rys. 3 wyznaczone przykładowo zasięgi efektywne dla Si, Ge i CdTe implantowanych B, P i Sb w funkcji energii wg obliczeń Schiotta [1].

Gdy warstwą implantowaną jest związek półprzewodnikowy typu III-V lub II-VI, wtedy zasięg całkowity R można wyznaczyć z zależności

$$R = \frac{R_a R_b}{X_a R_b + X_b R_a}, \quad (7)$$

gdzie R_a , R_b są zasięgami całkowitymi w czystych składnikach a i b , X_a , X_b są względnymi zawartościami składników a i b w związku.

Jest rzeczą interesującą wyznaczenie rozkładu koncentracji implantowanych jonów $N(x)$ w funkcji odległości od powierzchni warstwy, znając dawkę jonów N_d implantowanych na cm^2 powierzchni warstwy. Zakładając gaussowski profil rozkładu otrzymamy na wartość maksymalną koncentracji jonów w odległości R_p :

$$\bar{n} \simeq \frac{N_d}{2,5 \cdot \Delta R_d}. \quad (8)$$

Pełny rozkład opisać można prostą zależnością:

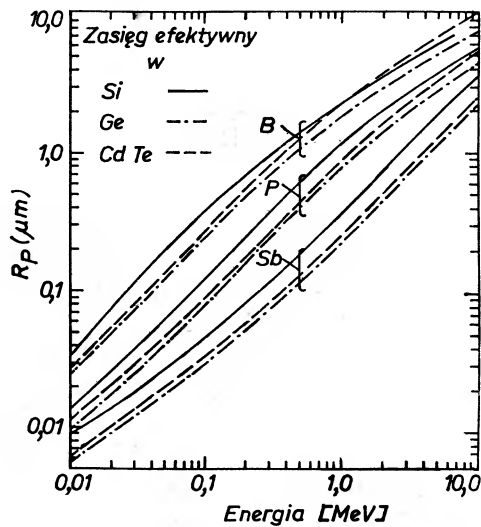
$$N(x) = \bar{n} \exp \left[- \frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p^2} \right]. \quad (9)$$

Dla $x = R_p + 2 \Delta R_p$ oraz $R_p + 3 \Delta R_p$ koncentracja jonów $N(x)$ spada w przybliżeniu $\bar{n}/10$ i $\bar{n}/100$ razy.

W dotychczasowych rozważaniach dotyczących przypadku podłoża amorficznego wspomnieliśmy krótko o anomalnie dużych zasięgach jonów związanych z efektem kanałowania w uporządkowanej sieci kryształu. Jon poruszający się wzdłuż osi lub płaszczyzny krystalograficznej oddziałuje głównie z atomami najbliższych rzędów atomowych lub płaszczyznowych, doznając w swoim ruchu niewielkich odchyień toru na skutek zwiększonego odpychania w ekranowanym potencjale kulombowskim atomów sieci. Oddziaływanie to kieruje go z powrotem w kierunku osi kanału (lub obszaru międzypłaszczyznowego) powodując, że jon taki nie doznaje silnych zderzeń jądrowych, w których mógłby szybko wytracić swoją energię. Konsekwencją takiej sytuacji jest znacznie większy zasięg jonu w sieci oraz dużo niższa koncentracja defektów radiacyjnych.

Krytyczny kąt ψ , poniżej którego jon wchodzący do sieci kryształu ulega kanałowaniu, oszacowany w pracy Lindharda [5] określony jest zależnością:

$$\psi_c \lesssim \left[\left(\frac{a}{d} \right) \psi_1 \right]^{1/2}, \quad (10)$$



Rys. 3. Zasięg efektywny R_p w funkcji energii niekanałowanych jonów B, P i Sb w krzemie, germanie i tellurku kadmu [1]

Tablica 3.

Mnożnik korekcyjny zasięgu efektywnego R_p/R

Jon	Podłoże	Wartość R_p/R			
		20 keV	40 keV	100 keV	500 keV
Li	Si	0,54	0,62	0,72	0,86
B		0,57	0,64	0,73	0,86
P		0,72	0,75	0,79	0,86
As		0,83	0,84	0,86	0,89
Sb		0,88	0,88	0,89	0,91
Li	Ge	0,33	0,40	0,53	0,74
B		0,34	0,40	0,50	0,71
P		0,50	0,52	0,58	0,71
As		0,67	0,69	0,72	0,77
Sb		0,76	0,76	0,78	0,81
Li	Sn	0,22	0,28	0,40	0,63
B		0,24	0,28	0,38	0,60
P		0,34	0,37	0,43	0,57
As		0,51	0,53	0,56	0,65
Sb		0,63	0,64	0,66	0,72
C	ZnO	0,49	0,54	0,62	0,78
Si		0,60	0,63	0,68	0,78
Ge		0,75	0,76	0,78	0,83
Sn		0,82	0,82	0,83	0,86
Pb		0,89	0,89	0,89	0,89
C	CdS	0,36	0,41	0,49	0,68
Si		0,48	0,51	0,56	0,68
Ge		0,65	0,66	0,69	0,75
Sn		0,73	0,74	0,75	0,80
Pb		0,82	0,82	0,82	0,84

gdzie

$$\psi_1 = \left(\frac{2Z_1 Z_T}{E \cdot d} e^2 \right)^{1/2} \quad (11)$$

oraz d — odległość międzyatomowa wzdłuż osi kanału, a — stała ekranowania Thomasa-Fermiego (rzędu 0,1-0,2 Å), E — energia jonu.

Dla jonów typowych domieszek o energii poniżej kilkuset keV i kierunków $\langle 110 \rangle$ lub $\langle 111 \rangle$, kąt ψ_c zawiera się pomiędzy 3° i 5° .

Warto zauważyć, że zjawisko kanałowania jest bardzo czułe na wszelkie zaburzenia periodyczności sieci i w związku z tym jest wykorzystywane do ich badania. W szczególności przy pomocy rozpraszania wstecznego jonów lekkich pierwiastków o energii w zakresie MeV otrzymać można informacje na temat rozkładu koncentracji implantowanych jonów, ich położenia w sieci (węzłowego lub międzywęzłowego), jak również koncentracji i rozkładu defektów radiacyjnych.

Niezależnie od efektu kanałowania, znaczny wpływ na rozkład koncentracji implantowanych jonów mogą mieć efekty powodujące zwiększenie współczynnika dyfuzji tych jonów w warstwie. Efekty te są wynikiem dwóch różnych mechanizmów, a mianowicie:

a) radiacyjnego zwiększenia prędkości dyfuzji jonów związanego ze zwiększoną koncentracją luk (mechanizm podstawieniowy),

b) zwiększonej dyfuzji międzywęzłowej jonów, idealnie kanałowanych po wytraceniu swojej energii, zachodzącej bez generacji defektów.

Obydwa mechanizmy bardzo silnie związane są z obecnością defektów i zależą zarówno od temperatury podłoża, jak też i natężenia wiązki jonów.

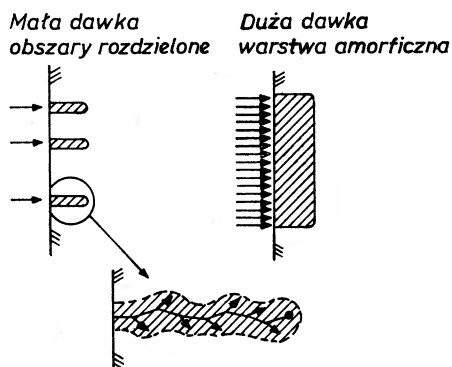
Brelot [6] zaobserwował przesunięcie złącza p-n w Ge (Ge typu p z wdyfundowanym Sb) bombardowanym protonami o energii 1,5 MeV, dawką 10^{18} cm^{-2} w temperaturze 600°C . Złącze uległo przesunięciu o $0,77 \mu\text{m}$, mimo że zasięg protonów był mniejszy od głębokości złącza p-n. Brelot wiąże to ze zwiększoną dyfuzją podstawieniową atomów Sb w obecności dużej koncentracji szybko dyfundujących w tej temperaturze luk wytwarzanych protonami.

Należy oczekiwać, że podobne zjawisko wystąpi np. dla dwustopniowej implantacji, w której zasięg implantowanych jonów w pierwszym etapie byłby zwiększony w wyniku generacji luk związanej z drugą implantacją (w odpowiednio wysokiej temperaturze). W istocie efekt taki został zaobserwowany przez Glotin [7] dla Si implantowanego kolejno P i B w temperaturze powyżej 650°C .

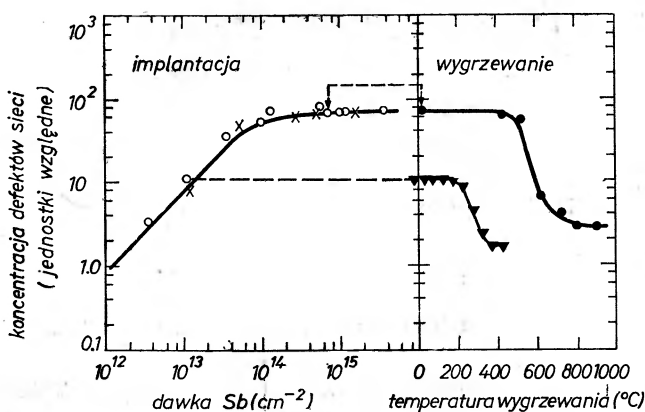
W przypadku dyfuzji międzywęzłowej obserwowano jeszcze większe zmiany zasięgów implantowanych jonów, tzw. „superogony” sięgające wartości 5-10 μm .

4. Defekty radiacyjne sieci

Ciężkie, naładowane cząstki jądrowe o energii powyżej 1 keV powodują silne zaburzenia sieci, które w istotny sposób modyfikują parametry fizyczne warstw implantowanych. Koncentracja i własności wprowadzonych defektów sieci zależą przede wszystkim od całkowitej dawki jonów implantowanych i temperatury podłoża. Na rys. 4 przedstawiono schematycznie zaburzenia sieci występujące dla małych i dużych dawek jonów [1]. Izolowane obszary zaburzeń ulegają wygrzaniu w znacznie niższych temperaturach, niż obszary amorficzne. W pracy Mayera [8] (rys. 5) przeprowadzono wygrzewanie Si

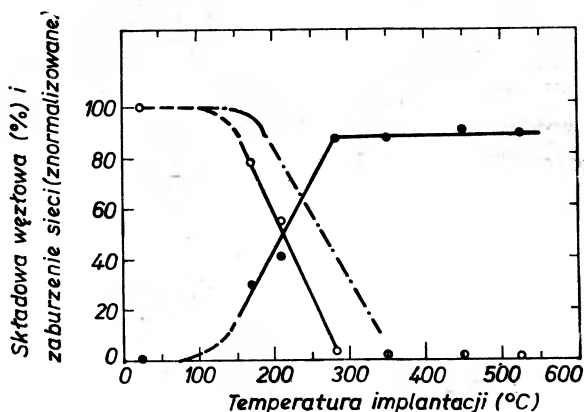


Rys. 4. Schematycznie przedstawione zaburzenia wytwarzane w czasie implantacji jonami o energii 10—100 keV w temperaturze pokojowej. Dla małych dawek silnie zaburzone obszary wokół toru są przestrzennie rozdzielone. Objętość zaburzonego obszaru zależy od zasięgu jonu oraz zasięgu wybitych przez ten jon atomów sieci (przerwane strzałki). Dla dużych dawek obszary zaburzone mogą na siebie zachodzić tworząc warstwę amorficzną [1]



Rys. 5 a). Koncentracja defektów sieci w zależności od dawki 40 keV jonów Sb i Ga implantowanych do Si w temperaturze pokojowej, b) przebieg wygrzewania defektów sieci. Krzywa górna — „nasycająca” dawka Sb ($7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$); dolna krzywa — mała dawka (10^{13} cm^{-2}) dla przypadku izolowanych obszarów zaburzeń [8]

implantowanego 40 keV Sb i Ga w pokojowej temperaturze dla małych dawek jonów (10^{13} cm^{-2}) i dawek amorficznych ($7 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$) potwierdzające powyższe przewidywania. Dla przykładu podano w tabelicy 4 wartości dawek amorficznych w Si w temperaturze pokojowej dla różnych jonów.



Rys. 6. Wpływ temperatury implantacji na składową węzłową antymonu (●) oraz na zaburzenie sieci (○) w krzemie. Warunki implantacji: $2 \times 10^{14} \text{ Sb/cm}^2$, energia 40 keV [10]

Jak istotny jest wpływ temperatury podłoża na koncentrację wprowadzonych defektów sieci, wynika to z doświadczenia Erikssona i współpracowników [10] przeprowadzonego metodą rozpraszania rutherfordowskiego na Si implantowanym 40 keV Sb dawką od $2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ (rys. 6). Dla niezbyt dużych dawek jonów implantowanych podano przykładowo w tabelicy 5 temperatury

Tablica 4

Przybliżona dawka 40 keV jonów konieczna do wytworzenia warstwy amorficznej w Si implantowanym w temperaturze pokojowej *

Jon	B	Al, P	Ga, As	In, Sb	Tl, Bi
Dawka	$\geq 2 \times 10^{16}$	$\geq 5 \times 10^{14}$	2×10^{14}	10^{14}	5×10^{13}

* wielkość zaburzenia sieci zależy od temperatury implantacji

Tablica 5

Temperatura rekrytalizacji warstwy całkowicie amorficznej [13]

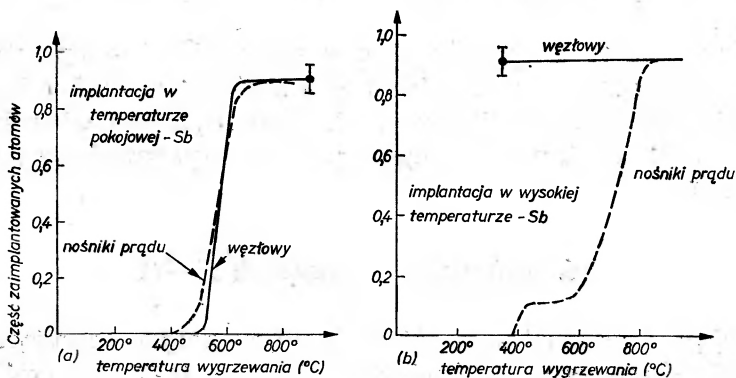
Materiał	Temperatura (°C)	Odsyłacze
Si	630	Mazey i in. (1968)
Ge	400	Parsons (1965)
GaAs	250	Mazey i Nelson (1969)

rekrytalizacji warstw całkowicie amorficznych Si, Ge i GaAs. Dla większych dawek jednak, temperatury rekrytalizacji są znacznie wyższe, co wiąże się z koncentracją implantowanych jonów bliską lub większą od granicy rozpuszczalności utrudniającą idealną rekrytalizację epitaksjalną.

5. Lokalizacja implantowanych jonów

Lokalizacja atomów domieszkowanych w pozycjach węzłowych lub międzywęzłowych ma często decydujący wpływ na własności fizyczne warstwy. W przypadku implantacji mamy do czynienia z bardzo dużą koncentracją defektów sieci (luk i atomów międzywęzłowych podłoża), które w sposób pośredni i bezpośredni oddziałują na własności implantowanego podłoża. Bezpośrednie oddziaływanie defektów sieci wiąże się z ich własnościami elektrycznymi takimi jak ich lokalne poziomy elektronowe i stan ładunkowy, kompensujące w znacznym stopniu stan ładunkowy implantowanych jonów. Pośrednim rezultatem obecności defektów jest częściowa tylko lokalizacja implantowanych jonów w węzłach sieci, co również ma wpływ na aktywność elektryczną warstwy. Na przykład dla germanu i krzemu jony III grupy znajdujące się w pozycjach międzywęzłowych zachowują się jak atomy donorowe.

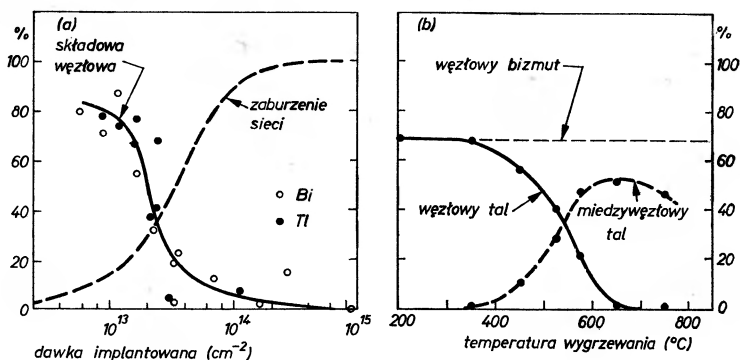
Zarówno temperatura implantowanego podłoża, jak i dawka implantowanych jonów mają zasadniczy wpływ na lokalizację jonów i stan elektryczny warstwy (koncentrację swobodnych nośników prądu). Na rys. 7 podano przebieg wygrzewania Si implantowanego Sb, dla którego mierzono niezależnie względną koncentrację atomów Sb znajdujących się w pozycjach węzłowych (metoda channelingowa) oraz koncentrację nośników prądu (metoda efektu Halla).



Rys. 7. Przebieg wygrzewania implantowanych atomów do pozycji węzłowych (z pomiarów metodą efektu kanałowania) oraz liczby nośników prądu (z pomiarów efektu Halla) dla dawki nieco większej od maksymalnej wartości rozpuszczalności: a) implantacja w temperaturze pokojowej prowadząca do utworzenia warstwy amorficznej. Szybki wzrost krzywej oznacza rekrytalizację warstwy, b) implantacja w 350°C — 90% implantowanych atomów Sb przed wygrzewaniem zajmuje pozycje węzłowe. Pełna aktywność elektryczna warstwy wymaga wygrzewania do ponad 800°C [1]

Dla implantacji w temperaturze pokojowej obserwujemy zarówno całkowitą kompensację elektryczną warstwy przez wprowadzenie defektów, jak też i pełną lokalizację implantowanych jonów w pozycjach międzywęzłowych (dla 600°C następuje epitaksjalna rekrytalizacja warstwy). W przypadku implantacji w temperaturze 350°C prawie 90% atomów Sb zajmuje miejsca węzłowe (w tej temperaturze nie powstaje jeszcze warstwa amorficzna w trakcie implantacji), a mimo to pełna aktywność elektryczna warstwy jest bliska zeru i osiąga 90% dopiero po wygrzaniu powyżej 800°C .

Zależność lokalizacji implantowanych jonów od dawki dla Si implantowanego Bi i Tl o energii 40 keV w temperaturze pokojowej podano przykładowo na rys. 8. Jak widać, procent jonów lokowanych węzłowo maleje silnie z dawką i osiąga wartość zerową dla dawki ok. 10^{15} cm^{-2} , dla której zaburzenie sieci osiąga prawie pełne 100%.



Rys. 8 a). Wpływ dawki na składową węzłową Tl (●) i Bi (○) implantowanych do krzemu, przed wygrzewaniem, dla energii 40 keV i 25°C [11]; b) przebieg wygrzewania dla małej dawki ($1,1 \times 10^{13}\text{ cm}^{-2}$) jonów Tl z części a) [10]

Na zmianę obsadzenia węzłów sieci w zależności od temperatury wygrzewania ma również wpływ rodzaj jonu, co widać z rys. 8b. Pięciewartościowy Bi utrzymuje się w położeniach węzłowych do 800°C , natomiast trójwartościowy Tl opuszcza węzły sieci, przechodząc w pozycje międzywęzłowe już przy temperaturze 400°C .

6. Implantacja w związkach II—VI

Interesującym materiałem na diody luminescencyjne pracujące w widzialnym zakresie widma są związki półprzewodnikowe II-VI o szerokiej przerwie energetycznej, zawierającej się w większości przypadków w zakresie od 1,5 do 3,6 eV.

Trudności technologiczne związane z wytwarzaniem samych kryształów półprzewodnikowych, a następnie złącz p-n, wynikające ze stosowania wysokotemperaturowych procesów wzrostu i domieszkowania dyfuzyjnego, prowadzą

do powstawania w kryształach zanieczyszczeń, zaburzenia stechiometrii i znacznych koncentracji defektów sieci. W rezultacie, własności elektryczne materiału określone są głównie przez luki, atomy międzywęzłowe i kompleksy z domieszkami chemicznymi, powstające na skutek obróbki termicznej. Kompensujący charakter tych defektów uniemożliwiał otrzymywanie związków II-VI o przewodnictwie typu p (za wyjątkiem ZnTe), a w poważnym stopniu obniżał jakość wytwarzanych złącz p-n.

Implantacja jonów, będąca atermicznym procesem domieszkiwania, stwarza szansę ominięcia powyższych trudności, zwłaszcza wobec mało zaawansowanych dyfuzyjnych technik domieszkiwania w związkach półprzewodnikowych. Wiadomo jednak, że oddziaływanie wysokoenergetycznych wiązek jonowych z siecią krystaliczną prowadzi do bardzo poważnych uszkodzeń sieci, zależnych od takich czynników jak masa i energia jonu, natężenie wiązki i dawka całkowita, rodzaj i temperatura tarczy itd. W szczególnym stopniu odnosi się to do związków półprzewodnikowych, w których ze względu na występowanie dwu podsieci można mieć do czynienia z dwoma rodzajami luk i atomów międzywęzłowych oraz większą różnorodnością kompleksów. Jakkolwiek budowa defektów poimplantacyjnych jest najczęściej bardzo złożona i odbiega dalece od pojedynczych luk, atomów międzywęzłowych i prostych kompleksów, to jednak ich wypadkowe działanie prowadzi również do zmniejszenia aktywności elektrycznej implantowanej warstwy.

O tym czy implantacja zdaje egzamin w przypadku związków półprzewodnikowych można wnioskować próbując zastosować podane przez Eisena i Mayera [14] następujące kryteria:

- a) lokowanie się implantowanych jonów w węzłach sieci,
- b) stosunek 1:1 pomiędzy liczbą na cm^2 nośników prądu i implantowanych jonów dla niskich dawek,
- c) niska koncentracja defektów sieci,
- d) możliwość hermetyzacji próbki w celu obróbki termicznej.

Przy domieszkiwaniu dyfuzyjnym atomy domieszki lokują się zwykle w węzłach sieci zachowując się jak donory lub akceptory w zależności od rodzaju domieszki.

Wiadomo jednak, że atomy metali alkalicznych lokują się w sieci Si lub Ge międzywęzłowo działając jak donory. Toteż pierwszym wymogiem prawidłowego procesu implantacji jest, aby jony po implantacji i wygrzewaniu lokowały się węzłowo. Warunek ten jest konieczny ale niewystarczający do tego, aby osiągnąć pełną aktywność elektryczną warstwy. Głównym powodem jest tu kompensujący charakter defektów, których wpływ należy sprowadzić do minimum przy pomocy obróbki termicznej.

Parametry takie jak czas życia mniejszościowych nośników prądu czy wydajność świecenia fotoluminescencji są znacznie bardziej czułe na defekty sieci niż koncentracja nośników prądu, co nakłada ostrzejsze wymagania na wygrzewanie defektów.

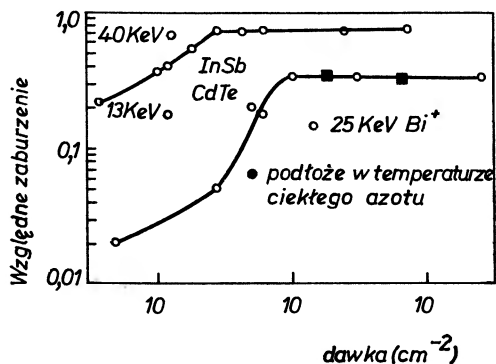
Związki półprzewodnikowe w czasie wygrzewania ulegają często dysocjacji,

Tablica 6

Konwersja	CdTe	ZnTe		ZnSe	CdS	
	n→p	p→n		n→p	n→p	
implantowana domieszka	As w 500°C	F	Cl	Li	P	Bi
dawka [jonów/cm ²]	$3 \cdot 10^{15}$	10^{14} — 10^{15}	$5 \cdot 10^{14}$ — $5 \cdot 10^{15}$	10^{14} — 10^{15}	10^{15}	$5 \cdot 10^{13}$ — 10^{16}
energia [keV]	400	400	30—120	27 i 37	50	25
wygrzewanie temp. — °C czas — h	650 2—3	500—550 2—5	500 1	300—400 0,3	450 0,6	—
Atmosfera wygrzewania	CdTe + pary Cd	ZnTe + pary Te	para nasyciona Zn	ZnSe + pary Zn	CdS + pary S	
pomiary	efekt Halla	foto-napięcie, efekt Halla. EPR	foto-napięcie, foto-luminescencja	foto-napięcie, foto-luminesc.	—	efekt Halla

zaś implantowane domieszki wydyfundowują na zewnątrz, co może prowadzić do błędnej interpretacji wyników wygrzewania. Aby temu zapobiec, wygrzewanie próbek należy odpowiednio hermetyzować w kapsułach.

Warstwy implantowane nie poddane procesom wygrzewania są zwykle wysokooporowe i nie wykazują zmiany typu przewodnictwa. Pierwsza udana implantacja jonów w II-VI z konwersją przewodnictwa została przeprowadzona przez Donnelly'ego i współpracowników [15] w 1968 roku, który bombardował CdTe typu n jonami As w temperaturze 500°C, o energii 400 keV całkowitą dawką $3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$. Implantowana warstwa była następnie wygrzewana przez 2-3 godziny w temperaturze 650°C w zamkniętej ampułce zawierającej Cd i CdTe. W rezultacie uzyskano bardzo dobre diody luminescencyjne. Pomiary hallowskie wykazały jednak niską ruchliwość dziur $\mu_p \approx 3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (zamiast ok. 45 cm^2/Vs), co świadczyłoby o tym, że proces wygrzewania nie usunął części defektów poimplantacyjnych obniżających ruchliwość. Również i koncentracja dziur p była bardzo niska, bowiem wynosiła zaledwie 1-10% implantowanej dawki jonów.



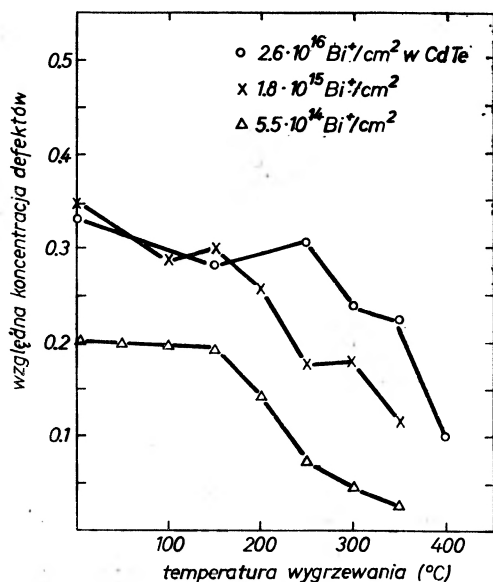
Rys. 9. Wpływ dawki na zaburzenie sieci w CdTe i InSb wywołane 25 keV jonami Bi w temperaturze pokojowej [12]

Udane implantacje prowadzące do wytworzenia złącz p-n przeprowadzono również i na innych związkach II-VI, a mianowicie ZnTe, ZnSe, CdS i innych. Niektóre wyniki przedstawiono w tablicy 6 [16].

Problem defektów poimplantacyjnych oraz zmian wywoływanych obróbką termiczną w CdTe był badany przez Langgutha i współpracowników [12], którzy stosowali metody sprężystego rozpraszania wstecznego oraz kanałowania jonów $^4\text{He}^+$ o energii 1 MeV. Monokryształy CdTe implantowano jonami Bi, Hg i Tl o energii 13-60 keV w temperaturze pokojowej, wiązkami o natężeniu 0,1-1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ i dawkami całkowitymi 4×10^{13} - $3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ w próżni 10^{-6} Tr . Izochroniczne 20-min. wygrzewania prowadzono w ampułach kwarcowych przy ciśnieniu $4 \times 10^{-6} \text{ Tr}$ do temperatury ok. 450°C.

W tych warunkach nie zaobserwowano tworzenia się struktury amorficznej nawet przy najwyższych dawkach 10^{16} cm^{-2} . Na rys. 9 przedstawiono zależności

koncentracji defektów radiacyjnych w CdTe dla jonów Bi o energii 25 keV implantowanych w temperaturze pokojowej. Jak widać, dla dawek powyżej 10^{15} cm⁻² koncentracja wprowadzanych defektów pozostaje na stałym poziomie. Jest rzeczą interesującą, że minimalna dawka powodująca wartości nasycenia liczby defektów (10^{15} Bi/cm² dla 25 keV) jest około 10 razy wyższa niż odpowiednia wartość dla Si czy Ge.



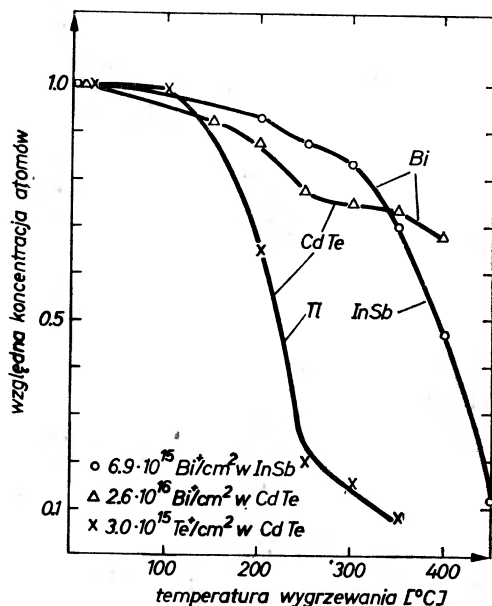
Rys. 10. Przebieg wygrzewania zaburzeń sieci w CdTe wywołanych 25 keV jonami Bi dla różnych dawek [12]

Jak bardzo charakter wytwarzanych defektów poimplantacyjnych zależy od dawki jonów, wnioskować można z krzywych wygrzewania przedstawionych na rys. 10. Średnia, połówkowa temperatura wygrzewania T wzrasta od 220°C do 370°C dla dawek jonów Bi odpowiednio 5×10^{14} do 3×10^{16} /cm². Ze wzrostem dawki jonów konieczne są więc wyższe temperatury wygrzewania w celu usunięcia wytworzonych defektów sieci.

Podobnie jak dla Ge i Li, wygrzewanie implantowanych próbek CdTe powoduje wystąpienie procesów dyfuzji i wydyfundowania na zewnątrz zaimplantowanych jonów.

Na rys. 11 przedstawiono względną liczbę jonów Tl i Bi zaimplantowanych w pokojowej temperaturze w funkcji temperatury wygrzewania. Znotowano ubytek 30% jonów Bi, zaś pełne wydyfundowanie jonów Tl. Z badań rozpraszania wstecznego okazało się, że po zaimplantowaniu a przed procesem wygrzewania około 60% atomów Bi zajmuje pozycje węzłowe, zaś jony Tl zajmują wyłącznie pozycje międzywęzłowe.

Implantacja jonów do materiałów II-VI w połączeniu z właściwą obróbką



Rys. 11. Względna liczba atomów/cm² w zależności od temperatury wygrzewania dla 25 keV jonów Bi i Te implantowanych do CdTe i InSb w temperaturze pokojowej [12]

termiczną (temperatura podłoża w czasie implantacji oraz późniejsze wygrzewanie defektów radiacyjnych) pozwala na konwersję typu przewodnictwa oraz wytworzenie odpowiednich złącz p-n.

Problem defektów radiacyjnych, bardziej złożony w przypadku związków półprzewodnikowych niż Ge czy Si, w dalszym ciągu pozostaje otwarty i wymaga dalszych badań.

7. Podsumowanie

Podsumowując krótko to co zostało wyżej powiedziane, należy stwierdzić, że metoda implantacji jonów charakteryzuje się szeregiem unikalnych możliwości, takich jak:

- domieszkowanie w obniżonych temperaturach;
- wprowadzanie dużych koncentracji jonów;
- wprowadzenie dowolnego rodzaju jonu;
- możliwość wytwarzania dowolnych profili domieszek.

Podstawowym zagadnieniem jest problem defektów sieci, poznanie ich struktury elektronowej oraz stabilności termicznej w sieci kryształu, oraz właściwych metod ich usuwania.

Obecnie technika implantacji jonów weszła w stadium stosowania jej na skalę przemysłową, jako metoda kontrolowanego i precyzyjnego wytwarzania profili domieszkowych często nieosiągalnych metodami termicznymi. Jej przyszłość leży niewątpliwie w zastosowaniach cienkowarstwowych elementów mikroelektroniki półprzewodnikowej i w układach scalonych.

Literatura

- [1] J. W. Mayer, L. Eriksson, J. A. Davies, *Ion Implantation in Semiconductors*, Academic Press 1970, p. 4.
- [2] N. Bohr, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd.* 18, N°8 (1948).
- [3] J. Lindhard, M. Scharff, *Phys. Rev.* 124, 128 (1961).
- [4] J. Lindhard, M. Scharff, H. E. Schiott, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab, Mat. Fys. Medd.* 33, N°14 (1963).
- [5] J. Lindhard, *Kgl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. Fys. Medd.* 34, N° 14 (1965).
- [6] A. Brelet, *Radiation Effects in Semiconductors*, F. L. Vook, Plenum Press, New York 1968, p. 460.
- [7] P. M. Glotin, *Can. J. Phys.* 46, 705 (1968).
- [8] J. W. Mayer, *Proc. IEEE*, 57, 10 (1969).
- [9] K. V. Nielsen, in *Electromagnetically Enriched Isotopes and Mass Spectroscopy*, M. L. Smith, Academic Press, New York 1956, p. 68.
- [10] L. Eriksson, J. A. Davies, N. G. E. Johansson, J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.* 40, 842 (1969).
- [11] L. Eriksson, C. R. Bellavance, J. A. Davies, *Rad. Effects* 1, 71 (1969).
- [12] G. Langguth, E. Lang, O. Mayer, in *II Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors* I. Ruge and J. Graul, Springer-Verlag, Berlin 1971, p. 228.
- [13] R. S. Nelson, in *Defects in Crystalline Solids*, North — Holland Publishing Comp., Amsterdam, Vol. 8, 199 (1973).
- [14] F. H. Eisen, J. W. Mayer, *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 5, Chapter 8, ed. B. Hannay, Plenum Press 1973.
- [15] J. P. Donnelly, A. G. Foyt, E. D. Hinkley, W. T. Lindley, J. O. Dimmock, *Appl. Phys. Lett.* 12, 303 (1968).
- [16] H. J. Rohde, *Proc. of the Int. Meeting on Ion Implantation in Semiconductors*, Rossendorf, NRD, 1972, p. 205.

Jan A. Gaj

Instytut Fizyki Doświadczalnej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa

Ekscytony przy silnych wzbudzeniach

Excitons in Semiconductors at High Excitation

Abstract: Phenomena occurring at high concentration of excitons in semiconductors are discussed, with particular attention paid to formation of electron-hole drops. A review of recent theoretical and experimental works in the fields is given, followed by some remarks on possible directions of further studies.

1. Wstęp

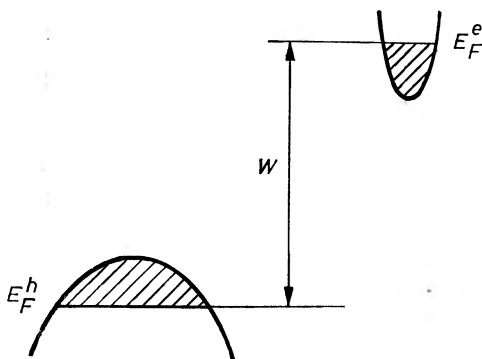
Zagadnienia związane z oddziaływaniem wzajemnym ekscytonów stanowią od kilku lat przedmiot intensywnych badań. Oddziaływanie to stało się eksperymentalnie łatwo dostępne między innymi dzięki rozwojowi techniki laserowej umożliwiającej osiągnięcie gęstości energii pobudzającej przewyższającej o wiele rzędów gęstość energii uzyskiwanej przy pomocy tradycyjnych źródeł. Niemalże znaczenie ma również rozwój technologii półprzewodników, dzięki któremu otrzymuje się monokryształy coraz to nowych materiałów o wysokim stopniu czystości chemicznej i doskonałości strukturalnej.

Najlepiej dotychczas zbadanym zjawiskiem występującym przy dużych koncentracjach ekscytonów jest ich kondensacja w postaci kropeł plazmy elektronowo-dziurowej. Od czasu wysunięcia idei takiej kondensacji przez Kiełdysza [1] przeprowadzono szereg różnorodnych eksperymentów, które wykazały istnienie fazy skondensowanej w germanie i krzemie. Zjawisku temu poświęcimy najwięcej uwagi.

Procesem niejako konkurencyjnym do kondensacji ekscytonów jest łączenie się ich w pary — molekuly ekscytonowe czyli bieksytony. Hipotezę bieksytonów wysunął Lampert [2]. Poza klasycznymi dla ekscytonów związkami miedzi jak Cu_2O , CuCl czy CuBr , gdzie obserwowano eksperymentalnie bieksytony [3, 4], obiecujące wydają się tu materiały II-VI.

2. Kondensacja ekscytonów

Ekscyton w ciele stałym jest to, jak wiadomo, para elektron-dziura związana oddziaływaniem kulombowskim. Jest on tworem analogicznym do atomu wodoru z tą różnicą, że ze względu na małą masę efektywną elektronu i dziury oraz dużą stałą dielektryczną ośrodka energia jonizacji ekscytonu jest w półprzewodnikach o około trzech rzędów mniejsza, a promień orbity o około dwóch rzędów większy od odpowiednich wartości dla atomu wodoru [13,6 eV i 0,53 Å]. Przy odpowiednio dużej koncentracji ekscytonów, kiedy ich wzajemne odległości są rzędu promienia orbity, przestaje mieć sens pojęcie indywidualnych ekscytonów — należy mówić o plazmie elektronowo-dziurowej. Szczegółowe rachunki energii stanu podstawowego takiej plazmy przeprowadzili Combescot i Nozieres [5] i niezależnie Brinkman i inni [6]. Obie metody różnią się jedynie w szczegółach i dają zbliżone wyniki. Posługując się nie w pełni adekwatnym obrazem jednoelektronowym możemy sobie wyobrazić nośniki tworzące metaliczną ciecz jako wypełniające odpowiednie pasma do wysokości swoich quasi-poziomów Fermiego (rys. 1).



Rys. 1. Elektrony i dziury w fazie skondensowanej

Zgodnie z [5] i [6], energia stanu podstawowego plazmy elektronowo-dziurowej może być zapisana w postaci sumy energii kinetycznej, energii wymiany oraz energii korelacji: $E(r_s) = E_{\text{kin}} + E_{\text{exc}} + E_{\text{corr}}$, gdzie r_s oznacza średnią odległość między elektronami. Energia kinetyczna jest oczywiście zawsze dodatnia i wyraża się wzorem:

$$E_{\text{kin}} = \frac{A}{r_s^2},$$

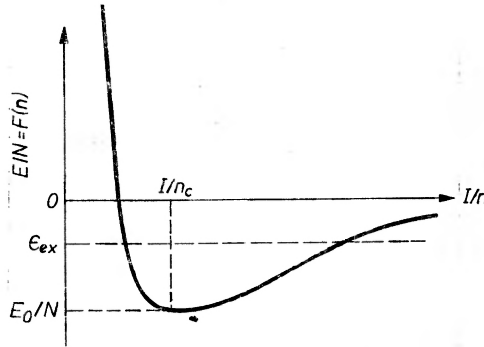
przy czym A jest malejącą funkcją masy gęstości stanów. Energia wymiany jest ujemna i odwrotnie proporcjonalna do średniej odległości r_s :

$$E_{\text{exc}} = -\frac{B}{r_s}.$$

Trzeci człon jest także ujemny i pochodzi ze wzajemnej korelacji ruchu nośników wchodzących w skład plazmy.

Suma wszystkich trzech członów wg pracy [5] jest przedstawiona na rys. 2.

Minimum energii wyznacza koncentrację (n_0^{-3}) oraz energię E_0 stanu podstawowego fazy skondensowanej. O istnieniu tej fazy decyduje wartość liczbową E_0 w porównaniu z energią E_{ex} swobodnego ekscytonu; jeśli energia ekscytonu jest mniejsza, kondensacja jest procesem niekorzystnym energetycznie.



Rys. 2. Energia stanu podstawowego fazy skondensowanej w funkcji średniej odległości między elektronami [5]

Wynik rachunków teoretycznych [5] dla prostych sferycznych pasm jest następujący:

$$E_0 = 0,86 E_{ex} ,$$

a zatem faza skondensowana nie jest stabilna. Widać więc, że jeśli wierzyć, że przytoczone rachunki są dokładne, nie należy spodziewać się kondensacji ekscytonów w materiałach typu II-VI. Zupełnie inaczej przedstawia się sytuacja w materiałach o wielodolinowej strukturze pasmowej jak krzem czy german. Istnienie wielu dolin powoduje silne zwiększenie efektywnej gęstości stanów, co prowadzi do obniżenia się energii kinetycznej przy zadanej koncentracji. W konsekwencji wartość E_0 znacznie się obniża i np. według pracy [5] wynosi w germanie

$$E_0 = 2,30 E_{ex} = -6,1 \text{ meV}$$

przy koncentracji elektronów $n_c = 2 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$.

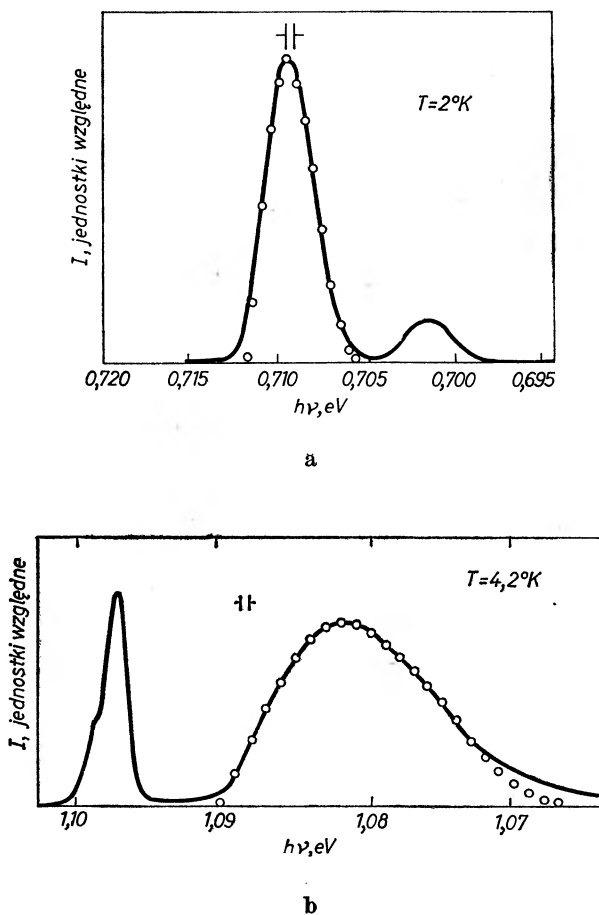
Dla krzemu odpowiednie wartości wynoszą:

$$E_0 = -21 \text{ meV} \quad \text{i} \quad n_c = 3,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}.$$

3. Eksperymentalne wykrycie i badanie fazy skondensowanej

3.1. Pierwsze doświadczenia

Po raz pierwszy krople cieczy elektronowo-dziurowej zaobserwowano w luminescencji w krzemie [7] i germanie [8] choć w pracy [7] błędnie interpretowano otrzymane widmo jako promieniowanie rekombinacyjne biekscytonów. Widma luminescencji fazy skondensowanej w germanie i krzemie przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Widma luminescencji fazy skondensowanej w krzemie (a) i germanie (b) według prac [7, 8]

Od czasu pierwszych obserwacji przeprowadzono szereg różnorodnych eksperymentów, w których wykazano istnienie fazy skondensowanej oraz zbadano jej liczne własności. Tabela 1 zbiera wartości podstawowych parametrów kropelek elektronowo-dziurowych w germanie i krzemie.

Tabela 1

Podstawowe parametry fazy skondensowanej w germanie i krzemie

Parametr	Ge	Si
n_c (teoria)	$2,0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [5]	$3,1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [5]
n_c (dośw.)	$2,4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [15]	$3,0 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ [14]
	$1,8 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [13]	
energia wiązania (teoria)	2,5 meV [5]	6,3 meV [5]
energia wiązania (dośw.)	1,38 meV [17]	7 meV [7]
	2,3 meV [16]	
	1,54 meV [11]	
czas życia	40 μs [17]	80 ns [13]
średnica kropeł	2—20 μm [11]	

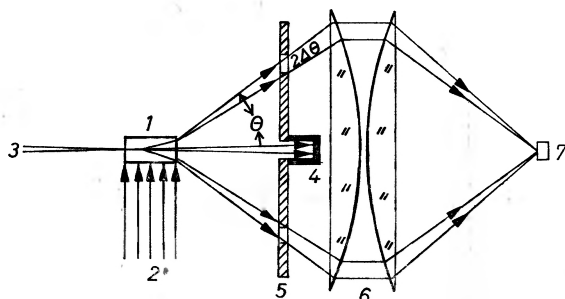
Przy omawianiu konkretnych eksperymentów zaczniemy niezbyt historycznie od tych, w których można obserwować efekty makroskopowych rozmiarów kropeł i które w związku z tym dostarczają najbardziej bezpośrednich dowodów istnienia cieczy elektronowo-dziurowej.

3.2. Impulsy prądu w złączu p-n

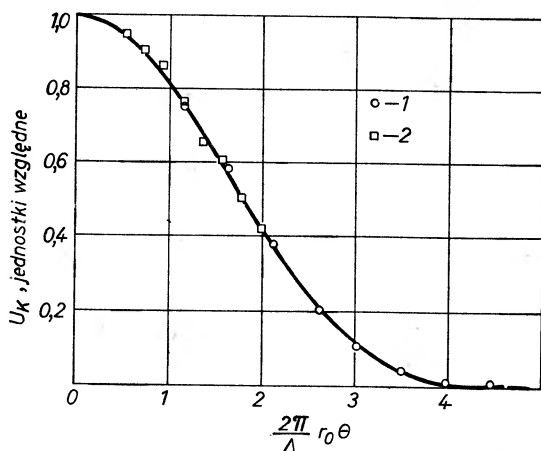
Eksperymentem stanowiącym chyba najmocniejszy dowód istnienia kropeł fazy ciekłej jest obserwacja krótkich impulsów w spolaryzowanym zaporowo złączu p-n w germanie w niskich temperaturach przy odpowiednio silnym pobudzeniu światłem [9, 10, 11]. Krople po dotarciu do złącza, rozpadają się w jego polu elektrycznym na pojedyncze nośniki dając krótkotrwałe przepływy prądu. Całkowity ładunek impulsu jest miarą ilości nośników w kropli, a co za tym idzie, jej rozmiarów. W pracy T. K. Lo i współpracowników [11] obserwowano pojawienie się impulsów o ładunku $10^{-13} \div 10^{-11} \text{ C}$ przy średniej koncentracji par elektron-dziura w całym obszarze pobudzenia powyżej 10^{-12} cm^{-3} . Wartości ładunku przy znanej koncentracji (tabela 1) określają promień kropeł rzędu $1 \div 3 \mu\text{m}$.

3.3. Rozpraszanie promieniowania podczerwonego na kroplach

Pokrowskij i Swistunowa [12] obserwowali rozpraszanie światła lasera ($\lambda = 3,39 \mu\text{m}$) przez krople fazy skondensowanej. Układ eksperymentalny przedstawia rys. 4. Przechodząca bez rozpraszania wiązka laserowa jest pochłaniana przez cylinder (4). Przesłona z pierścieniowym otworem (5) wybiera promieniowanie rozproszone pod określonym kątem θ , które następnie jest ogniskowane na detektorze PbS (7) przez soczewki kwarcowe (6). Zmieniając przesłony można określić rozkład kątowy rozpraszanego promieniowania. Otrzymane wyniki przedstawiono na rys. 5. Z dopasowania do teoretycznego wzoru



Rys. 4. Układ eksperymentalny do badania rozpraszania na kroplach elektronowo-dziurowych [12]: 1 — próbka, 2 — promieniowanie pobudzające, 3 — promieniowanie rozpraszane, 4 — cylinder pochłaniający wiązkę 3, 5 — przesłona z pierścieniowym otworem, 6 — kondensar kwarcowy, 7 — detektor



Rys. 5. Zmierzony w pracy [12] rozkład kątowy promieniowania rozproszonego na kroplach elektronowo-dziurowych w germanie przy dwóch poziomach wzbudzenia (kółka i kwadraty) oraz zależność teoretyczna (krzywa ciągła)

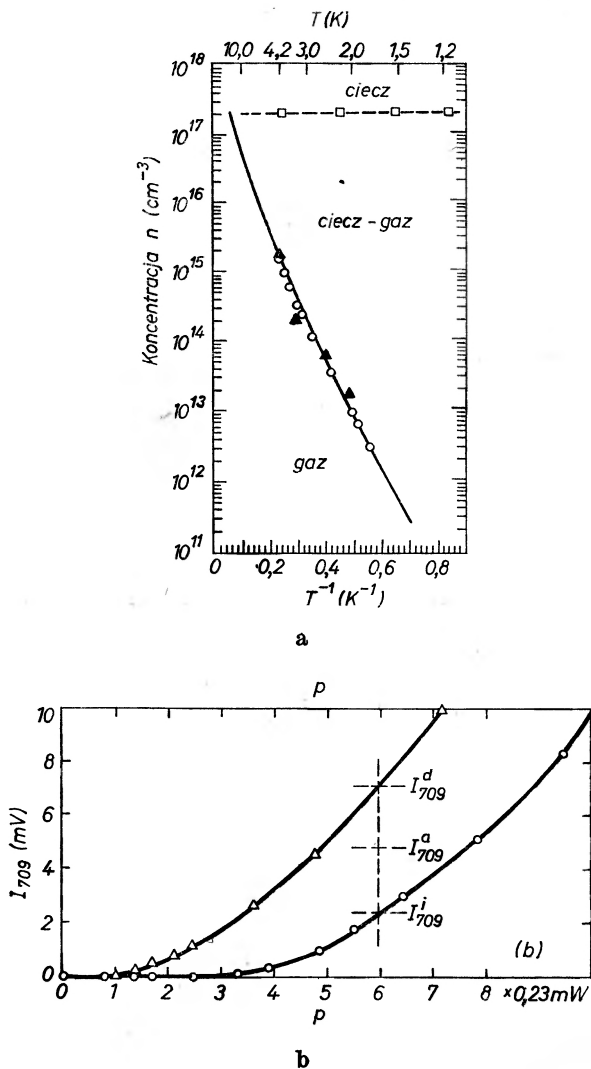
na rozkład kątowy rozpraszania na przewodzących kroplach wyznaczono dla dwóch różnych poziomów wzbudzenia promień kropl $r_0 = 3,4 \mu\text{m}$ oraz $7,6 \mu\text{m}$. Niezależnie mierzono także całkowite natężenie światła rozproszonego, z którego wyznaczono dla tych samych wartości wzbudzenia wartości $r_0 = 3,8 \mu\text{m}$ oraz $8,8 \mu\text{m}$.

3.4. Luminescencja

Badanie rekombinacji promienistej nośników w cieczy elektronowo-dziurowej dostarcza najwięcej informacji o jej właściwościach. Widać z rysunku 1, że krótkofalowa granica widma luminescencji fazy skondensowanej odpowiada energii przejść W między quasi-poziomami Fermiego elektronów i dziur (oczywiście należy uwzględnić energię fononu biorącego udział w przejściach skośnych). Łatwo wykazać [5], że energia tych przejść jest równa energii stanu

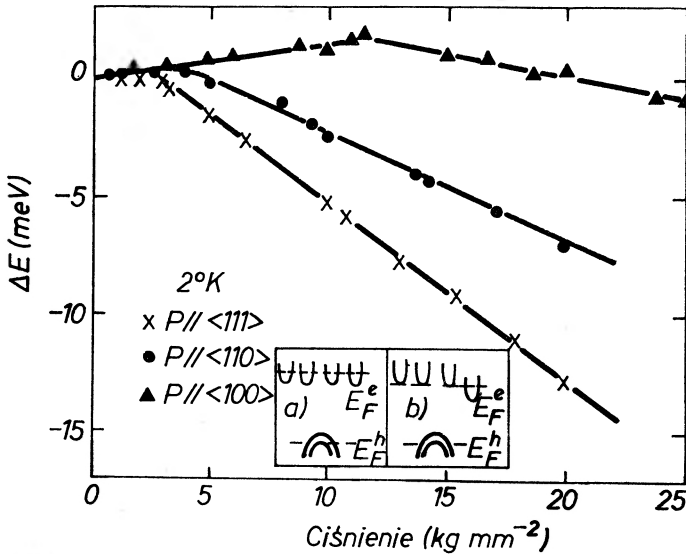
podstawowego plazmy E_0 . Z rysunku 1 wynika też, że szerokość widmowa linii luminescencji fazy skondensowanej jest równa sumie quasi-poziomów Fermiego mierzonych od ekstremów odpowiednich pasm, a więc przy znanej strukturze pasmowej jest miarą koncentracji. Wobec tego zarówno energia stanu podstawowego E_0 jak i koncentracja n_c plazmy elektronowo-dziurowej może być wyznaczona z pomiarów widma luminescencji.

W temperaturze 0 K kondensacja może nastąpić teoretycznie przy dowolnie małej koncentracji ekscytonów w próbce. W wyższych temperaturach pojawia się proces parowania ekscytonów, który konkurując z procesem kondensacji określa minimalną koncentrację ekscytonów, przy której kondensacja jest



Rys. 6. Fragment wykresu fazowego: gaz ekscytonowy — ciecz elektronowo-dziurowa dla germanu (a) oraz histereza linii luminescencji fazy ciekłej (b) podane w pracy [11]

możliwa. Jest to koncentracja równowagi fazy ciekłej i gazowej albo inaczej mówiąc gęstość pary nasyconej. Badając więc progową koncentrację ekscytonów, przy której pojawia się luminescencja fazy skondensowanej można wyznaczać diagram fazowy układu gaz elektronowy — ciecz elektronowodziurowa. Część tego diagramu została dla germanu wyznaczona w pracy T. K. Lo i innych [11], gdzie koncentrację ekscytonów swobodnych określano na podstawie natężenia linii luminescencji tych ekscytonów. Wyniki ilustruje rys. 6. Energia aktywacji wyznaczona z nachylenia krzywej koncentracji pary nasyconej daje niezależną wartość energii stanu podstawowego fazy skondensowanej. Jak widać, w pracy [11] nie osiągnięto wzbudzeń dostatecznie wysokich dla badania całego wykresu fazowego, w szczególności okolicy punktu krytycznego. Na rys. 6b przedstawiono także histerezę zależności natężenia linii luminescencji fazy skondensowanej od wzbudzenia. Pojawienie się tej histerezy świadczy o występowaniu cieczy przegrzanej i pary przesyconej, w analogii do zwykłych układów gaz-ciecz.



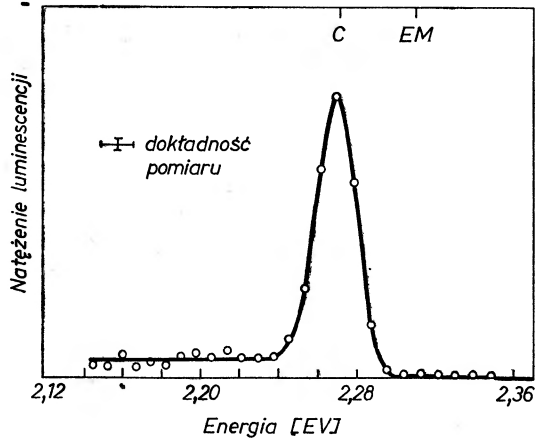
Rys. 7. Zmiany położenia linii luminescencji fazy skondensowanej w germanie w funkcji ciśnienia jednoosiowego [13]

Jak wynika z omawianych powyżej rachunków teoretycznych, wielodolnowa struktura pasma przewodnictwa w germanie i krzemie sprzyja tworzeniu się fazy skondensowanej w tych półprzewodnikach. Dla eksperymentalnego sprawdzenia tego wniosku, Benoît à la Guillaume i inni [13] przeprowadzili pomiary widma luminescencji fazy skondensowanej w germanie w funkcji ciśnienia jednoosiowego. Wyniki przedstawia rys. 7.

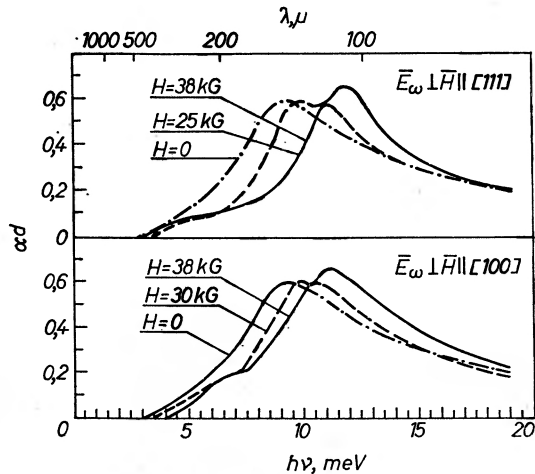
Najbardziej charakterystyczne są zmiany położenia linii luminescencji przy ciśnieniu w kierunku <111>, ponieważ wtedy jedno z czterech równoważnych minimów obniża się w stosunku do pozostałych i do niego „przesypują się”

wszystkie elektrony. Zmiany energii przy wysokich ciśnieniach związane są ze zmiennością przerwy energetycznej. Widać, że w początkowej fazie wzrostu ciśnienia energia promieniowania nie zachowuje się tak jak przerwa energetyczna. Na skutek skomasowania wszystkich elektronów w jednym minimum ich energia kinetyczna rośnie, co wywołuje wzrost energii promieniowania w porównaniu do przerwy energetycznej. Przy ciśnieniu około 3 kG/mm^{-2} wszystkie elektrony są już w jednym minimum i dalsze zwiększanie ciśnienia nie zmienia energii wiązania fazy skondensowanej.

Ostatnim eksperymentem z dziedziny luminescencji, który tu rozważymy, jest bardzo ciekawy pomiar luminescencji dwuelektronowej w krzemie, który



Rys. 8. Położenie widma luminescencji dwuelektronowej w krzemie podane w pracy [14] zgadza się z przewidywaniami na gruncie modelu fazy skondensowanej (C), a różni się od położenia oczekiwanego dla molekuł ekscytonowych (EM)



Rys. 9. Absorpcja fazy skondensowanej w germanie w obszarze dalekiej podczerwieni dla różnych wartości pola magnetycznego H [16]

wykonali Betzler i Conradt [14]. Jak wynika z prostego rozumowania, oczekiwana energia przejść dwuelektronowych powinna wynieść $2E_1$ dla fazy skondensowanej, zaś $E_1 + E_{\text{ex}}$, gdyby luminescencja jednoelektronowa o energii E_1 była wynikiem rekombinacji w biekscytonach. E_{ex} oznacza tu energię swobodnego ekscytonu. Wynik pomiaru (rys. 8) jednoznacznie wskazuje na fazę skondensowaną jako źródło obserwowanej luminescencji.

3.5. Zjawiska optyczne związane ze swobodnymi nośnikami

Dla określenia koncentracji nośników w kropli można mierzyć częstość plazmową. Wawilow i inni [15] wyznaczali ją z pomiaru absorpcji w obszarze dalekiej podczerwieni. Rozwinięciem idei pierwszych badań Wawilowa były pomiary Murzina i innych w obecności pola magnetycznego [16]. Na rysunku 9 przedstawiono widma absorpcji bez pola magnetycznego oraz w jego obecności. Widać, że pole magnetyczne rozszczepia maksimum rezonansu plazmowego tak, jak to się dzieje w przypadku plazmy jednonośnikowej. Badając w pracy [16] pole pod krzywą absorpcji w funkcji pola magnetycznego, stwierdzono w analogii do efektu Shubnikova-de Haasa występowanie oscylacji, gdy kolejne poziomy Landaua przechodziły przez poziom Fermiego. Wyznaczono stąd wartość energii Fermiego elektronów 2,3 meV, co nieźle zgadza się z wartością koncentracji $2,3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ otrzymaną z położenia maksimum rezonansu plazmowego.

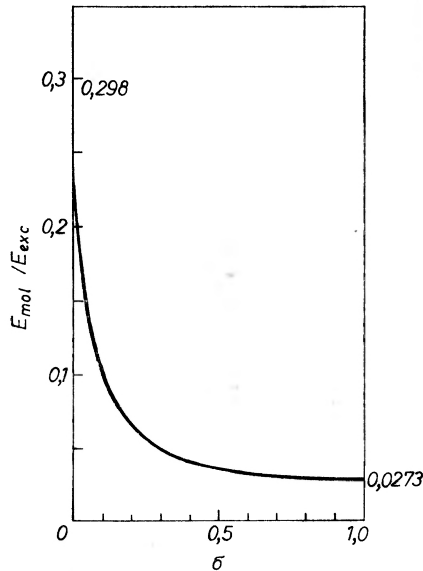
Nieco gorzej przedstawiają się perspektywy pomiaru rezonansu cyklotronowego fazy skondensowanej. Ze względu na to, że częstość cyklotronowa leży przy praktycznie osiągalnych polach magnetycznych poniżej częstości plazmowej, klasyczny pomiar rezonansu cyklotronowego jest niemożliwy.

Hensel i inni [17] zastosowali pomiar rezonansu cyklotronowego na swobodnych nośnikach w germanie jako precyzyjną metodę badania kinetyki kropelek elektronowo-dziurowych. W warunkach eksperymentów opisanych w pracy [17] długożyciowa część sygnału rezonansu cyklotronowego może służyć za miarę ilości nośników parujących w jednostce czasu z kropelek. Nieeksponecjalny charakter zaniku tego sygnału z wyraźnym momentem odcięcia świadczy o istotnej roli procesu parowania nośników z kropelek dla kinetyki fazy skondensowanej.

4. Biekscytony

W wyniku badań prowadzonych w ciągu ostatnich lat „środek ciężkości” zainteresowania przesunął się wyraźnie w stronę fazy skondensowanej. Wbrew początkowym przypuszczeniom, nie znaleziono przekonywających dowodów na istnienie biekscytonów w germanie i krzemie. W tej sytuacji poszukiwania biekscytonów skoncentrowały się na materiałach o prostej strukturze pasmowej gdzie istnienie fazy skondensowanej nie wydaje się prawdopodobne, w szczególności na związkach półprzewodnikowych II-VI.

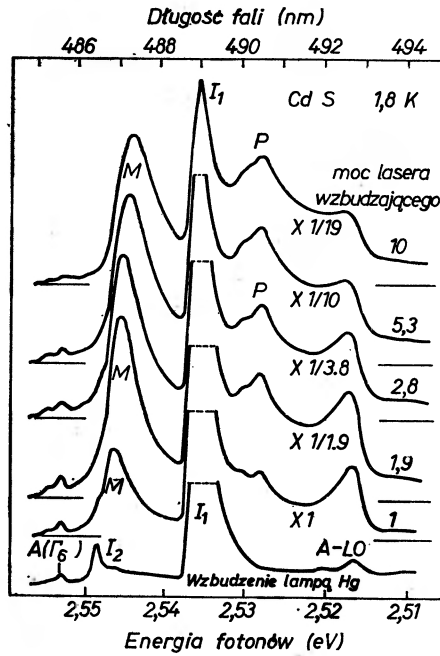
Biekscyton jest tworem analogicznym do molekuly wodoru (masa czastki ujemnej znikomo mala w porownaniu z czastka dodatnia) oraz molekuly positronium (masy obu czastek rowne). Rachunki teoretyczne przewiduja istnienie stanu zwiazanego w obu przypadkach, przy czym otrzymuje sie energie dysocjacji molekuly w jednostkach energii jonizacji 0,35 dla H_2 [18] oraz 0,017 dla molekuly positronium [19]. Wbrew pewnym dawnym opiniom [20] uwaza sie obecnie, ze molekuly ekscytonowe moga istniec dla dowolnego stosunku mas elektronu i dziury $\sigma = m_e/m_h$. Obliczona przez E. Akimoto i A. Hanamure [21] energia dysocjacji biekscytonu zostala przedstawiona na rys. 10 w funkcji σ .



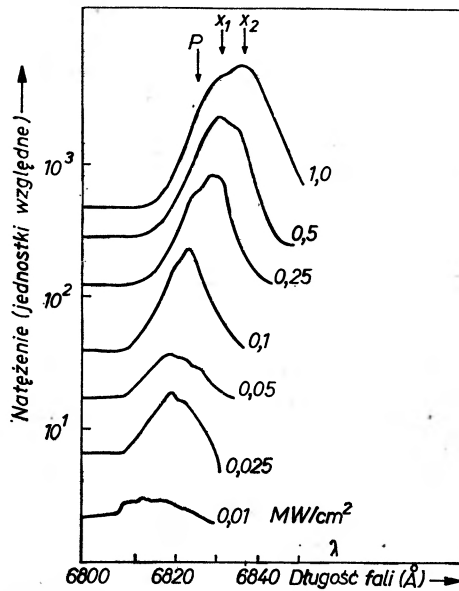
Rys. 10. Energia dysocjacji molekuly ekscytonowej w jednostkach energii wiązania ekscytonu jako funkcja stosunku mas $\sigma = m_e/m_h$ [21]

Doświadczalnie obserwowano biekscytony w związkach miedzi [3, 4]. W krzemie i germanie eksperymenty interpretowane początkowo jako dowody istnienia biekscytonów [7, 22] są obecnie powszechnie uważane za obserwacje fazy skondensowanej. W ostatnich latach pojawiły się prace donoszące o obserwacjach biekscytonów w CdS i CdSe. Widma luminescencji biekscytonów w CdS z pracy S. Shionoyi i innych [23] oraz w CdSe z pracy J. Billego i innych [24] przedstawiono na rysunkach 11 i 12.

Należy podkreślić szczególnie trudne warunki eksperymentalne w tych doświadczeniach. Ze względu na dużą siłę oscylatora przy przejściach prostych, czas życia ekscytonów jest w związkach II-VI znacznie krótszy niż w germanie czy krzemie. Dla osiągnięcia koncentracji ekscytonów, przy których ich wzajemne oddziaływanie odgrywa istotną rolę, niezbędne jest stosowanie bardzo wysokich wzbudzeń, co z kolei utrudnia utrzymanie odpowiednio niskiej tem-

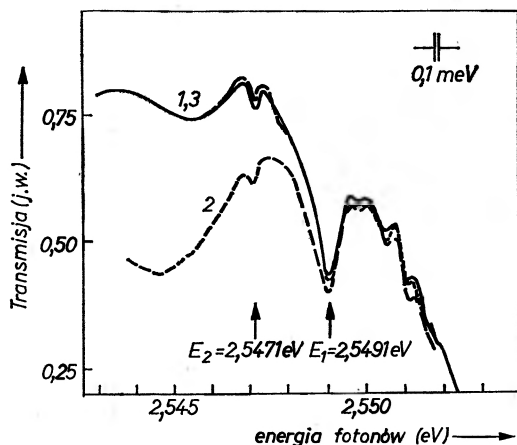


Rys. 11. Widma luminescencji CdS przy różnych wzbudzeniach [23]. M oznacza molekułę ekscytonową



Rys. 12. Widma luminescencji CdSe przy silnych wzbudzeniach [24]. \times jest linią rekombinacji promienistej bieksytonów

peratury kryształu w czasie pomiaru. Wydaje się także, że jakość badanych kryształów ma istotny wpływ na wyniki. Technologia związków półprzewodnikowych II-VI pozostaje jeszcze daleko w tyle za osiągnięciami w dziedzinie otrzymywania czystych i doskonałych strukturalnie monokryształów germanu i krzemu. Szczególnie rozmycie widma luminescencji w CdSe (rys. 12) może nasuwać wątpliwości co do jakości użytych kryształów, uzasadnione zresztą informacjami na temat powtarzalności położenia widm podanymi przez autorów pracy [24].



Rys. 13. Absorpcja związana z kreacją biekscytonów (E_1) według pracy [25]

Interesującą obserwację biekscytonów w widmie absorpcji CdS zawiera praca Voigta i innych [25]. Autorzy zwracają uwagę, że obserwacja absorpcji związanej z kreacją biekscytonów (rys. 13) jest możliwa nawet przy stosunkowo niskich koncentracjach ekscytonów z powodu bardzo wysokiej wartości siły oscylatora dla takich przejść. Efekt ten przewidział teoretycznie Hanamura [26].

W tabeli 2 zebrano wartości energii dysocjacji biekscytonów otrzymane w pracach omawianych powyżej.

Tabela 2

Energia dysocjacji biekscytonów

Związek	Energia dysocjacji
Cu ₂ O	18,6 meV [3]
CuCl	44 meV [4]
CuBr	29 meV [4]
CdS	5,4 meV [23]
	3,7 meV [25]
CdSe	1,2 meV [24]

5. Uwagi końcowe

W dziedzinie badań kondensacji ekscytonów w czasie ostatnich lat dokonał się znaczny postęp. Ponad wszelką wątpliwość wykazano istnienie fazy skondensowanej w krzemie i germanie i określono szereg jej parametrów otrzymując na ogół dobrą zgodność z przewidywaniami teoretycznymi. Dalsze badania rozwiną się prawdopodobnie w dwóch zasadniczych kierunkach: szczegółowego badania własności fazy skondensowanej w germanie i krzemie, a więc np. otrzymanie pełnego wykresu fazowego czy ilościowe badania energii powierzchniowej kropeł, z drugiej zaś strony poszukiwania nowych materiałów, w których faza skondensowana mogłaby się pojawić. Szczególnie obiecujący wydaje się tu fosforek galu ze względu na wielodolinową strukturę pasma przewodnictwa.

Badania biekscytonów w związkach półprzewodnikowych II-VI znajdują się jeszcze we wstępnej fazie. Ich dalszy rozwój wydaje się być uwarunkowany przede wszystkim możliwościami otrzymywania monokryształów o odpowiedniej jakości.

Literatura

- [1] L. W. Kiełdysz, *Proc. Int. Conf. Semicond.*, Moskwa 1968, str. 1303.
- [2] M. A. Lampert, *Phys. Rev. Lett.* **1**, 450 (1958).
- [3] E. F. Gross, F. I. Kreingold, *Zh. Exp. Teor. Fiz. Pis'ma* **12**, 98 (1970).
- [4] J. B. Grun, S. Nikitine, A. Bivas, R. Levy, *J. Luminescence* **1**, 241 (1970).
- [5] M. Combescot, P. Nozieres, *J. Phys. C* **5**, 2369 (1972).
- [6] W. F. Brinkman, T. M. Rice, P. W. Anderson, S. T. Chui, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 961 (1972).
- [7] J. R. Haynes, *Phys. Rev. Lett.* **17**, 860 (1966).
- [8] J. E. Pokrowskij, K. I. Swistunowa, *Zh. Exp. Teor. Fiz. Pis'ma* **9**, 435 (1969).
- [9] W. M. Asnin, A. A. Rogaczew, N. I. Sablina, *Zh. Exp. Teor. Fiz. Pis'ma* **11**, 162 (1970).
- [10] C. Benoît à la Guillaume, M. Voos, F. Salvan, J. M. Laurant, A. Bonnot, *CR Acad. Sci.*, Ser. B **272**, 236 (1971).
- [11] T. K. Lo, B. J. Feldman, C. D. Jeffries, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 224 (1973).
- [12] J. E. Pokrowskij, K. I. Swistunowa, *Zh. Exp. Teor. Fiz. Pis'ma* **13**, 297 (1971).
- [13] C. Benoît à la Guillaume, M. Voos, F. Salvan, *Phys. Rev.* **B5**, 3079 (1972).
- [14] K. Betzler, R. Conradt, *Proc. Int. Conf. Semicond.*, Warszawa 1972, str. 684.
- [15] V. S. Vavilov, V. A. Zayats, V. N. Murzin, *Proc. Int. Conf. Semicond.*, Cambridge, Massachusetts 1970, str. 509.
- [16] V. N. Murzin, V. A. Zayats, V. L. Kononenko, *Proc. Int. Conf. Semicond.*, Warszawa 1972, str. 678.
- [17] J. C. Hensel, T. G. Phillips, T. M. Rice, *Phys. Rev. Lett.* **30**, 227 (1973).
- [18] W. Kołos, L. Wolniewicz, *J. Chem. Phys.* **49**, 404 (1968).
- [19] È. A. Hylleraas, A. Ore, *Phys. Rev.* **71**, 493 (1947).
- [20] R. R. Sharma, *Phys. Rev.* **170**, 770 (1968).
- [21] O. Akimoto, E. Hanamura, *J. Phys. Soc. Japan* **33**, 1537 (1972).
- [22] W. M. Asnin, B. W. Zubow, T. M. Murina, A. M. Prochorow, A. A. Rogaczew, N. I. Sablina, *Zh. Exp. Teor. Fiz.* **62**, 737 (1972).
- [23] S. Shionoya, H. Saito, E. Hanamura, O. Akimoto, *Sol. St. Comm.* **12**, 223 (1973).
- [24] J. Bille, T. Fischer, H. Liebing, W. Ruppel, *Proc. Int. Conf. Semicond.*, Warszawa 1972, str. 183.
- [25] J. Voigt, I. Rückmann, *Phys. Stat. Sol.* b **61**, K 85 (1974).
- [26] E. Hanamura, *Sol. St. Comm.* **12**, 951 (1973).

Przemysław Byszewski

Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Rezonans magnetofonowy

The Magnetophonon Resonance in Semiconductors

Abstract: The magnetophonon resonance is observed in semiconductors in strong magnetic fields, when quantization effects are dominant. The effect is observed as a nonmonotonic change of magnetoresistivity vs magnetic field both in parallel $\vec{j} \parallel \vec{H}$ and perpendicular $\vec{j} \perp \vec{H}$ configurations; and is a result of a resonant scattering by optical phonons of free carriers between Landau levels. The effect may be applied to determine either the effective mass of carriers or optical phonon energy.

1. Wstęp

Zjawisko rezonansu magnetofonowego (RM) jest wynikiem nieelastycznego rozpraszania swobodnych nośników między poziomami Landaua w skwantowanym paśmie energetycznym przewodnictwa lub walencyjnym, objawiającym się w oscylacyjnych zmianach magnetooporu w funkcji pola magnetycznego. Efekt ten przewidziany został teoretycznie przez Gurewicza i Firsowa [1], a pierwszy eksperyment, w którym oscylacje magnetooporu zostały zaobserwowane i interpretowane zgodnie z modelem Gurewicza i Firsowa, opublikowany został w 1964 r. [2].

Rozważania Gurewicza i Firsowa zostały rozszerzone na przypadek, kiedy rozkład nośników opisany jest statystyką Fermiego-Diraca oraz przeprowadzone zostały pomiary [3], w których zaobserwowano oscylacje związane z rozpraszaniem przez fonony optyczne nośników na poziomie Fermiego.

Badania eksperymentalne i teoretyczne wykazały, że efekt ma naturę bardziej skomplikowaną, a w szczególności, że należy oczekiwać rozprożeń z udziałem dwu fononów optycznych [4] i trzech fononów optycznych [4a] oraz ekstremów magnetooporu dla wielkości spełniających warunek pseudo-rezonansu [5]. Zarówno eksperymentalnie [6], jak i teoretycznie [7] badany był RM związany z rozpraszaniem gorących nośników.

Efekt RM badany był w n- i p-InSb [2, 4, 8, 9, 21], n- i p-GaAs [4, 10, 11, 21], n-GaSb [3], n-InP [12], n- i p-Ge [13], p-Te [14, 15], n-CdTe [16], n-CdSe [17], $\text{Hg}_{0,212}\text{Cd}_{0,788}\text{Te}$ [18], $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{Sb}$, ($0 \leq x \leq 0,3$) [19], n-HgTe [3], n-PbTe [20]. Opublikowane zostały również prace przeglądowe z tej dziedziny [21, 22, 23].

2. Podstawy teoretyczne

W ośrodkach izotropowych w obecności pola magnetycznego tensor przewodnictwa elektrycznego ma trzy niezależne składowe

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ -\sigma_{12} & \sigma_{11} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \quad (1)$$

które mogą być wyrażone przez ruchliwość, pole magnetyczne i koncentrację w teorii klasycznej transportu [24] lub przez macierz gęstości w kwantowej teorii transportu [25, 26]. W eksperymencie bada się zależność od zewnętrznych parametrów tensora oporności ϱ , którego składowe mogą być wyrażone przez składowe tensora przewodnictwa:

$$\varrho_{11} = \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2} \quad \text{oraz} \quad \varrho_{12} = \frac{\sigma_{12}}{\sigma_{11}^2 + \sigma_{12}^2}, \quad \varrho_{33} = \frac{1}{\sigma_{33}}. \quad (2)$$

RM badany jest w silnym polu magnetycznym, a wtedy w przypadku przewodnictwa jednonośnikowego $\sigma_{11} \gg \sigma_{12}$ oraz

$$\varrho_{11} \approx \frac{\sigma_{11}}{\sigma_{12}^2} \quad \varrho_{12} \approx \frac{1}{\sigma_{12}}. \quad (3)$$

Istotne jest, aby zauważyć, że mierzony w doświadczeniu opór proporcjonalny jest do tej składowej tensora przewodnictwa, która w przypadku gdy nie ma zewnętrznego pola magnetycznego opisuje przewodnictwo ośrodka. Wobec tego trzeba oczekiwać innej zależności oporności od czasu relaksacji nośników niż wtedy, gdy $H = 0$.

Badania zjawisk galwanomagnetycznych prowadzone są w dwu konfiguracjach $\vec{j} \parallel \vec{H}$ oraz $\vec{j} \perp \vec{H}$. Teoretyczna analiza zjawisk galwanomagnetycznych różni się w obu przypadkach.

Najpierw przedyskutujemy zjawiska zachodzące w konfiguracji podłużnej.

Magnetoopór podłużny

W warunkach eksperymentu pasmo energetyczne jest skwantowane i gęstość stanów elektronowych zmienia się w sposób nieciągły:

$$\varrho_H(E) = \frac{1}{\sqrt{2\pi^2}} \frac{m^{3/2}}{\hbar^3} \frac{\hbar\omega_c}{2} \sum_n \left[E - \left(n + \frac{1}{2} \right) \hbar\omega_c \right]^{-1/2} \quad \omega_c = \frac{eH}{mc} \quad (4)$$

dając w takim przybliżeniu nieskończoną gęstość stanów na dnie pasma Landaua dla energii $E = (n + \frac{1}{2})\hbar\omega_c$, tzn. dla wartości wektora falowego elektronu w kierunku pola magnetycznego $k_z = 0$. Przewodnictwo elektryczne w takim przypadku można znaleźć rozwiązując równanie Boltzmana dla elektronów i znajdując funkcję rozkładu nośników. Prąd w kierunku z dany będzie wyrażeniem:

$$j_z = \frac{e\hbar}{m} \sum_{\mu} k_z f_{\mu}, \quad (5)$$

gdzie f_{μ} jest nierównowagową funkcją rozkładu elektronów typu μ . Funkcję rozkładu f_{μ} można przedstawić w formie:

$$f_{\mu} = f_{\mu}^0 + \chi_{\mu} \frac{df_{\mu}^0}{dE_{\mu}} e\mathcal{E}, \quad (6)$$

w której χ jest szukaną funkcją, \mathcal{E} polem elektrycznym. Równanie Boltzmana można wtedy zapisać w postaci:

$$e\mathcal{E} \frac{\hbar k_z}{m} \frac{df_{\mu}^0}{dE_{\mu}} = \sum_{\nu} [w_{\nu\mu} f_{\nu} (1 - f_{\mu}) - w_{\mu\nu} f_{\mu} (1 - f_{\nu})]. \quad (7)$$

W wyrażeniu tym $w_{\nu\mu}$ jest prawdopodobieństwem przejścia nośnika ze stanu μ do stanu ν z uwzględnieniem gęstości stanów (4).

W przypadku gdy funkcja rozkładu f_{μ} jest klasyczną funkcją Boltzmana przy rozpraszaniu na fononach optycznych w polarnych kryształach otrzymuje się:

$$\chi_{\mu} = \frac{\hbar k_z}{m} \tau_{\mu}, \quad (8)$$

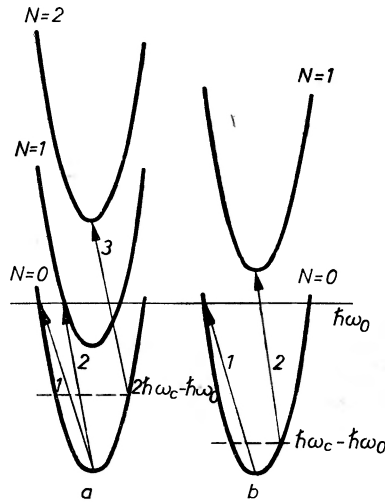
gdzie τ_{μ}^{-1} jest częstością zderzeń i ma postać:

$$\tau_{\mu}^{-1} = \frac{2\pi}{\hbar} C [N_0 \varrho_H(E_{\mu} + \hbar\omega_0) + (N_0 + 1) \varrho_H(E_{\mu} - \hbar\omega_0) \Theta(E_{\mu} - \hbar\omega_0)], \quad (9)$$

C oznacza stałą oddziaływania fonon-elektron, N_0 funkcję obsadzenia fononów, a

$$\Theta(E_{\mu} - \hbar\omega_0) = \begin{cases} 1 & \text{dla } E_{\mu} \geq \hbar\omega_0 \\ 0 & \text{dla } E_{\mu} < \hbar\omega_0. \end{cases}$$

Jak widać, czas relaksacji zawiera dwie składowe: pierwszą odpowiadającą absorpcji fononu optycznego, a drugą emisji. W wyniku sumowania w wyrażeniu (9) zostały tylko człony odpowiadające procesom rozpraszania ze stanu μ do wszystkich innych, nie ma natomiast wyrazów opisujących rozpraszanie ze wszystkich stanów ν do stanu μ . Analiza wyrażen (6)-(9) pokazuje, że należy



Rys. 1. Przejścia elektronów przy absorpcji fononu optycznego w polach, kiedy a) $\hbar\omega_c < \hbar\omega_0$; b) $\hbar\omega_c > \hbar\omega_0$. Dla $\hbar\omega_0 = n\hbar\omega_c$ przejścia rezonansowe typu 2, 3 nie powodują zmiany wektora falowego k_z i nie wpływają w pierwszym przybliżeniu na przewodnictwo w konfiguracji $\vec{j} \parallel \vec{H}$.

oczekiwać niemonotonicznej zależności przewodnictwa od pola magnetycznego a ekstrema przewodnictwa: -

$$\sigma_{33} = \left(\frac{e\hbar}{m}\right)^2 \sum_{\mu} k_z^2 \tau_{\mu} \frac{df_{\mu}^0}{dE_{\mu}} \quad (10)$$

odpowiadają ekstremom częstości zderzeń τ_{μ}^{-1} . Częstość zderzeń τ_{μ}^{-1} ma osobliwość w punktach osobliwych gęstości stanów ϱ_H , tzn. kiedy:

$$E_N = E_{\mu} \pm \hbar\omega_0. \quad (11)$$

W polach tych przewodnictwo powinno przyjmować minimalną wartość. Z wyrażenia (9) wynika istotnie, że czas relaksacji nośników znajdujących się na dnach pasma Landaua w polu H wyznaczonym przez (11) równa się zero. Jednak przyczynek do przewodnictwa tych nośników, jak widać z wyrażenia (10), znika bowiem $k_z = 0$. W pierwszym przybliżeniu efekt niemonotonicznej zmiany oporu zanika. Dopiero uwzględnienie rozkładu nośników w paśmie Landaua lub konkurencyjnych mechanizmów rozpraszania pozwala na obliczenie efektu. Ale można się spodziewać, że będzie on w magnetooporze podłużnym miał niewielki wpływ.

Gurewicz i Firsov [1] rozpatrywali przypadek, kiedy nośniki mogą być rozpraszane przez kilka niezależnych mechanizmów rozpraszania. Z tej analizy wynika, że w zależności od efektywności różnych mechanizmów rozpraszania minima przewodnictwa — jak to jest w przypadku czystego rozpraszania na fononach optycznych — przechodzą w maksima przy dużym udziale innych mechanizmów rozpraszania.

Badania eksperymentalne natomiast pokazały, że we wszystkich przypad-

kach obserwuje się maksima przewodnictwa, niezależnie od udziału w rozpraszaniu innych mechanizmów rozpraszania. Problem ten był analizowany przez Petersona [27], oraz Harusa i Cidilkowskiego [28]. Z analizy wynika, że ponieważ w przewodnictwie biorą udział jedynie nośniki, których $k_x \neq 0$, zatem trzeba uwzględniać rozmycie obsadzenia nośnikami poziomów Landaua i procesy rozproszeniowe ze zmianą wektora k_x nośnika. Prowadzi to do wniosku, że w niskich temperaturach kiedy $\hbar\omega_0 \gg k_0 T$ w polach trochę wyższych niż rezonansowe powinno obserwować się minima przewodnictwa, a położenie pierwszego minimum wyznaczone jest równaniem:

$$\omega_c = \omega_0 \left[1 + \frac{1}{4} \left(\frac{k_0 T}{\hbar\omega_0} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

W temperaturach wysokich spełniających warunek $\frac{1}{3} \hbar\omega_0 < k_0 T$ dokładnie w polach rezonansowych powinny występować maksima przewodnictwa.

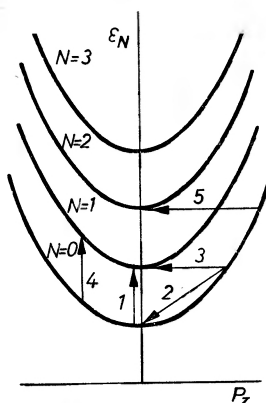
Magnetoopór poprzeczny

W tej konfiguracji w silnym polu magnetycznym elektrony poruszają się z częstością cyklotronową po okręgach. Bez rozprożeń jedyny prąd wynika z dryfu centrum orbity cyklotronowej elektronu pod wpływem pól — elektrycznego i magnetycznego w kierunku prostopadłym do \vec{E} i \vec{H} z prędkością

$$V_D = c \frac{E}{H} \quad (13)$$

i tylko rozproszenia dają pewien prąd równoległy do kierunku pola elektrycznego.

Prędkość ruchu w kierunku pola elektrycznego jest proporcjonalna do częstości zderzeń elektronu.



Rys. 2. Przejścia elektronów przy absorpcji lub emisji fononów optycznych i akustycznych. Przejścia typu 1 są przejściami rezonansowymi dającymi w konfiguracji $\vec{i} \perp \vec{H}$ maksima magnetooporu. Konkurencyjne przejścia 2, 3, 5 zachodzą do stanu o nieskończonej gęstości

Na rys. 2 przedstawione są schematycznie możliwe procesy rozproszeniowe i oznaczają kolejno 1, 4 — przejścia z absorpcją fononu optycznego bez zmiany k_z , 2 — przejścia z emisją fononu optycznego ze zmianą k_z , 3, 5 — przejścia w wyniku zderzeń elastycznych ze zmianą pędu. Tylko przejścia typu 1 są przejściami rezonansowymi, ponieważ zarówno stan końcowy, jak i początkowy ma osobliwość gęstości. Pozostałe przejścia dają przyczynek nieoseylacyjny do przewodnictwa i jeśli można różne typy rozpraszania traktować niezależnie, całkowite przewodnictwo można przedstawić jako sumę:

$$\sigma_{11} = \sigma_{11} \left(\begin{array}{c} \text{rozproszenie} \\ \text{nieelastyczne} \end{array} \right) + \sigma_{11} \left(\begin{array}{c} \text{rozproszenie} \\ \text{elastyczne} \end{array} \right). \quad (14)$$

Prąd płynący w kierunku x można obliczyć korzystając z macierzy gęstości. Problem ten rozwiązał po raz pierwszy Adams i Holstein [25] oraz Argyres i Roth [26].

Dla rozpraszania nieelastycznego rachunki takie po raz pierwszy przeprowadzili Gurewicz i Firsow [1], otrzymując w rezultacie na przewodnictwo wyrażenie:

$$\sigma_{11} = \frac{e^2 N_0}{(2\pi)^4 \hbar^2 \omega_c k_0 T} \int dE \sum_{n,n'} G_{nn'}(E) \frac{f_0(E)[1-f_0(E+\hbar\omega_0)]}{\sqrt{E-E_N} \sqrt{E-E_{N'}+\hbar\omega_0}} \quad (15)$$

gdzie $G_{nn'}$ jest wolno zmienną funkcją energii i numerów poziomów n i n' . Wyrażenie podcałkowe ma osobliwość w punktach $E_N = E$ i $E_{N'} - \hbar\omega_0 = E$, z których każde osobno jest całkowalne. Jeśli spełniony jest warunek, że

$$E_{N'} - E_N = \hbar\omega_0 \quad (16)$$

wtedy całka rozbiega się logarytmicznie — odpowiada to przejściom 1 na rys. 2.

W polach magnetycznych spełniających ten warunek spodziewać się można maksimum magnetooporu poprzecznego.

Położenie oscylacji dobrze jest opisane równaniem (16), z tym że jak pokazane zostało eksperymentalnie zamiast masy swobodnego elektronu trzeba używać masy polaronowej, która związana jest ze stałą Fröhlicha a opisującą oddziaływanie elektron-fonon zależnością:

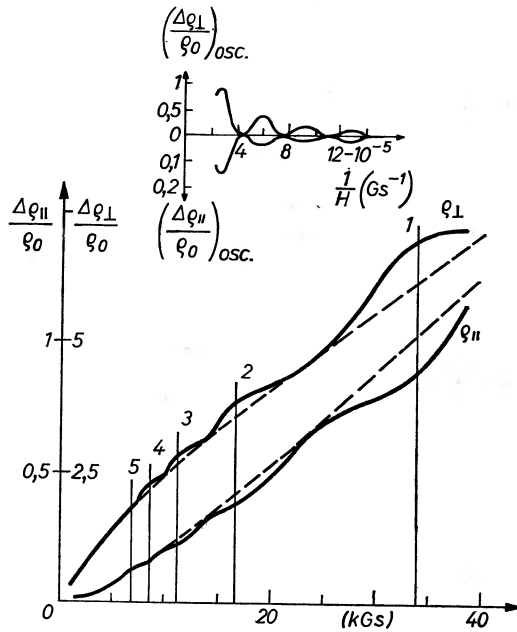
$$m_{RM} = m \left(1 + \frac{a}{2} \right). \quad (17)$$

Poprawka ta wynika z faktu, że elektron powoduje polaryzację sieci w swoim ruchu pociągając jony sieci. Ten czynnik jest zanedbywalnie mały we wszystkich kryształach o małej jonowości, jak np. InSb, ale musi być uwzględniony w kryształach takich jak CdTe, CdSe i innych.

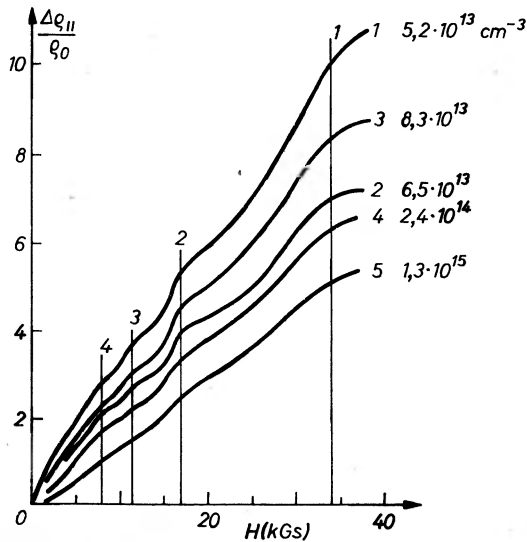
3. Porównanie wyników eksperymentalnych z teorią

Rys. 3 pokazuje porównanie RM poprzecznego i podłużnego zaobserwowanego w próbkach InSb [22]. Proste pionowe pokazują pola rezonansowe, a numery wskazują pomiędzy którymi poziomami Landaua zachodzą przejścia

z udziałem fononu optycznego. Przejścia te są periodyczne w funkcji $\frac{1}{H}$.
W górnej części rys. przedstawiona jest tylko oscylacyjna część magnetooporu
w funkcji $\frac{1}{H}$.



Rys. 3. Zależność magnetooporu poprzecznego i podłużnego od pola magnetycznego dla n -InSb w temperaturze 90 K [2]



Rys. 4. Zależność od koncentracji nośników magnetooporu poprzecznego dla n -InSb w temperaturze 90 K [29]

Rys. 4 przedstawia zależność od koncentracji swobodnych nośników magnetooporu poprzecznego. Położenia ekstremów nie zmieniają się, natomiast zmienia się amplituda [29].

Zależność amplitudy oscylacji RM od temperatury pola magnetycznego i koncentracji domieszek była badana w n-GaAs [4], n-InSb [6a] i InP [12]. Zostało stwierdzone eksperymentalnie, że część oscylacyjna magnetooporu może być przedstawiona zależnością:

$$\rho^{\text{osc}} \sim \exp\left(-\frac{\gamma\omega_0}{\omega_c}\right) \cos\left(\frac{2\pi\omega_0}{\omega_c}\right), \quad (18)$$

gdzie γ jest parametrem dopasowania.

Wynika stąd, że amplituda maleje eksponencjalnie z kolejnym numerem ekstremum, a z zależności temperaturowej czynnika γ , że w niskich temperaturach ze wzrostem temperatury rośnie amplituda oscylacji. Wynika to ze wzrostu udziału fononów optycznych w rozpraszaniu nośników.

W wysokich temperaturach poziomy Landaua stają się bardzo rozmyte i to powoduje, że amplituda oscylacji maleje.

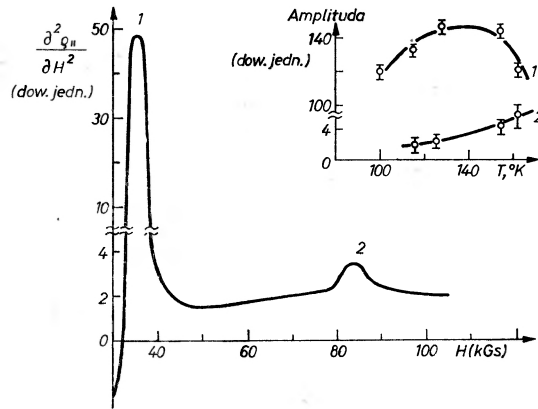
Rezultaty podobne do wyrażenia (18) na drodze teoretycznej otrzymał Barker [30] rozważając poszerzenie zderzeniowe poziomów Landaua w wysokich temperaturach:

$$\rho^{\text{osc}} \sim \sum_T \frac{1}{r} \exp\left(-\frac{2\pi\Gamma}{\hbar\omega_c}\right) \cos\left(2\pi\frac{r\omega_0}{\omega_c}\right), \quad (19)$$

w którym Γ opisuje rozmycie na skutek rozprożeń na zjonizowanych domieszkach i fononach optycznych poziomu Landaua. Empiryczne wyrażenie (18) może być rozumiane jako pierwszy wyraz szeregu (19).

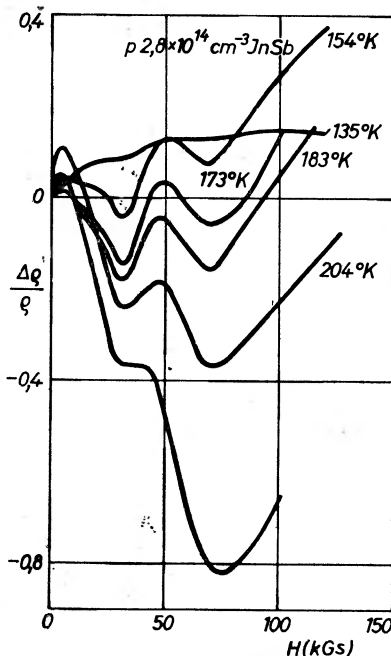
W InSb poza rezonansowymi przejściami między poziomami Landaua bez odwracania spinu, które dają ostatnie ekstremum w 34 kGs, obserwuje się jeszcze w obu konfiguracjach ekstremum w polu ~ 75 kGs [31], 82 kGs [4a]. Początkowo interpretowano je jako wynik rezonansowego rozpraszania z odwracaniem spinu [32a]. Teoria odwracania spinu swobodnych nośników wynikająca z rozpraszania między rozszczepionymi spinowo poziomami Landaua opracowana została w 1965 r. [32b]. Okazuje się, że w InSb w pasmie przewodnictwa prawdopodobieństwo takich przejść pod wpływem oddziaływania z fononami optycznymi zanika w $k_x = 0$, a zatem i efekt powinien być słaby. Eksperymentalnie problem ten badany był w pracy [46], gdzie stwierdzono, że amplituda oscylacji magnetooporu związanych z odwracaniem spinu jest nie większa niż $\sim 1\%$ amplitudy oscylacji wynikającej z przejść ze zmianą numeru poziomu Landaua N i bez zmiany orientacji spinu. Ekstremum obserwowane w polu ~ 80 kGs interpretowane albo jako przejście dwufononowe [34], albo jako przejście z jednoczesną zmianą numeru poziomu N oraz spinu elektronu [19]. Wszystkie te trzy typy przejść rezonansowych zachodzą w przybliżeniu w tym samym polu magnetycznym i określenie położenia w funkcji H

nie wystarcza do identyfikacji typu przejścia. Argumentów za tym, że jest to przejście dwufononowe dostarczają pomiary amplitudy oscylacji w funkcji temperatury.



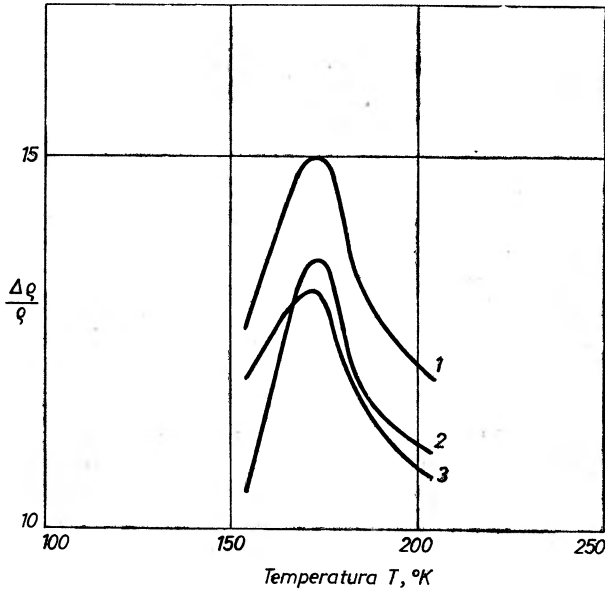
Rys. 5. Porównanie amplitudy oscylacji w polu 34 kGs i 82 kGs w temperaturze $T = 163^\circ\text{K}$ i zależność ich amplitudy od temperatury [33]

Rys. 5 pokazuje względną amplitudę oscylacji ekstremów w polu 34 i 80 kGs, oraz zależność temperaturową amplitudy. Podobne badania przeprowadzone zostały również w konfiguracji podłużnej w p-InSb [31] (rys. 6), gdzie widać, że amplituda ekstremum w wysokim polu jest większa niż niskim polu. Również



Rys. 6. Porównanie amplitudy ekstremum w polu 34 i 75 kGs dla różnych temperatur

temperaturowa zależność amplitudy jest inna (rys. 7) niż podawana w [4a]. Ale wzrost amplitudy ekstremum 34 kGs w funkcji temperatury jest znacznie szybszy niż ekstremum w polu ~ 75 kGs. Opadanie od strony wysokich temperatur jest podobne, ale wynika ono z silnego wzrostu monotonicznej części magnetooporu w wyniku wzrostu samoistnej koncentracji nośników. Z rysunków 5 i 7 widać, że w obu konfiguracjach amplituda ekstremum w polu 75-80 kGs wzrasta wolniej niż w 34 kGs.

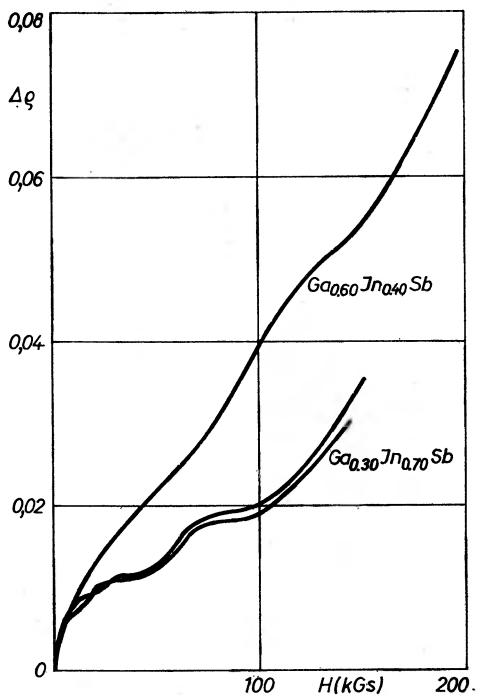


Rys. 7. Temperaturowa zależność względnej amplitudy ekstremów: krzywa 1 — ekstremum w polu 34 kGs, 2 — ekstremum w polu 50 kGs, 3 — ekstremum w polu 75 kGs

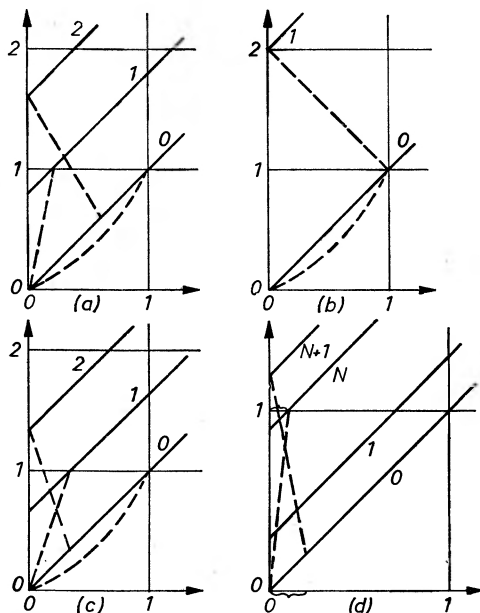
Przejścia te mogą być interpretowane jako przejścia z jednoczesną absorpcją dwu fononów optycznych. Jeśli prawdopodobieństwo absorpcji jednego fononu, jak w normalnych przejściach rezonansowych, jest proporcjonalne do $e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}}$, to dwu fononów do $e^{-\frac{2\hbar\omega_0}{k_0T}}$, a więc z temperaturą amplituda tego ekstremum powinna rosnąć znacznie wolniej. Ostatecznego argumentu za tym, że jest to przejście dwufononowe, dostarcza pomiar przeprowadzony w mieszanym związku GaSb-InSb w funkcji składu (rys. 8). Ze zmianą składu inaczej zmienia się w funkcji pola położenie ekstremum dwufononowego a inaczej wynikającego z odwracania spinu. Położenie tego ekstremum lepiej zgadza się z teoretycznym, jeśli przyjąć, że jest to przejście dwufononowe.

Istnieje inna jeszcze możliwość wyjaśnienia pochodzenia ekstremum pojawiającego się w polu ~ 75 kGs.

Rozważając możliwe akty absorpcji i emisji fononu optycznego Peterson [5] zauważył, że poza ekstremami w polach rezonansowych można oczekiwać nie-



Rys. 8. Oscylacje magnetofonowe w mieszanych związkach GaSb-InSb w temperaturze, przy której amplituda oscylacji jest największa



Rys. 9. Mechanizm powstawania oscylacji pseudorezonansu [5]: a — pole nierezonansowe, b — pole pierwszego pseudorezonansu, c — pole drugiego pseudorezonansu, d — dowolne pole pozwalające na wyznaczenie ogólnego warunku określającego pole pseudorezonansu

monotonicznej zmiany częstości rozproszeń w polach spełniających warunek pseudorezonansu

$$(2N+1)\hbar\omega_c = 2\hbar\omega_0 \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (20)$$

Rys. 9 pokazuje sytuację, kiedy w polu nierezonansowym możliwe są trzy różne przejścia ze stanów o różnych k_z .

Rys. 9b przedstawia warunek pseudorezonansu, kiedy najbardziej prawdopodobne przejścia do stanu z $k_z = 0$ zachodzą ze stanu o tej samej wartości k_z , sumarycznie rozpraszanie wtedy będzie mniej efektywne. Podobnie na rys. 9c pokazana jest sytuacja gdy $n = 1$, a na rys. 9d ogólny przypadek, kiedy

$$(N+1)\omega_c - \omega_0 = \omega_0 - N\omega_c.$$

Temperaturowa zależność tych procesów będzie podobna do procesów dwufononowych, bowiem prawdopodobieństwo, że stan o $\hbar\omega_0$ powyżej dna pasma

będzie obsadzony jest $e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}}$, a że zaabsorbuje on fonon, jest $\sim (e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}} - 1)^{-1}$.

Ostatecznie dla $\hbar\omega_0 \gg k_0T$ prawdopodobieństwo więc i amplituda efektu jest

proporcjonalna do $e^{-\frac{2\hbar\omega_0}{k_0T}}$. Wynika stąd, że zarówno położenie w funkcji pola, jak i temperaturowa zależność amplitudy jest identyczna z rezonansem dwufononowym.

Pseudorezonansu nie powinno się obserwować w konfiguracji poprzecznej, i obserwowana różnica amplitud w dwu konfiguracjach (rys. 5 i rys. 6) może być spowodowana tym, że w konfiguracji podłużnej oba mechanizmy się sumują.

Oscylacje w funkcji pola magnetycznego obserwowane były również dla składowej ϱ_{12} tensora magnetooporu, tj. dla współczynnika Halla [6a; 34] i wyjaśniane były oscylacyjnymi zmianami ruchliwości. W stałej Halla w pierwszym przybliżeniu nie występuje ruchliwość nośników, dlatego oscylacje związane z rezonansową zmianą ruchliwości są efektem drugiego rzędu i mają znacznie niższą niż w składowej ϱ_{11} amplitudę.

W rezultacie badań RM obserwowanego na mniejszościowych nośnikach prądu — elektronach w związkach p-InSb-GaSb [19] oraz p-InSb [31] zaproponowany został nowy mechanizm dający minima magnetooporu w polach rezonansowych (równanie (11)) wynikające ze zmian koncentracji samoistnej nośników.

Mechanizm ten jest rezultatem obniżenia w funkcji energii nieskończonej gęstości stanów na dnie pasma Landaua w polach magnetycznych, kiedy poziom Landaua $N\hbar\omega_c$ jest zdegenerowany z poziomem $[(N+1)\hbar\omega_c - \hbar\omega_0]$. Efekt przesunięcia dna poziomu obserwowany był w eksperymentach magnetoptycznych oraz badany teoretycznie [35, 36]. Zmiany koncentracji wywołane tym efektem obliczone zostały w pracy [37] i dają przyczynek rzędu 10% pełnej amplitudy oscylacji RM.

Prowadzone były również badania RM w tellurze typu p. Jest to materiał silnie niekubiczny i rezultaty bardzo wyraźnie zależą od orientacji próbek

monotonicznej zmiany częstości rozproszeń w polach spełniających warunek pseudorezonansu

$$(2N+1)\hbar\omega_c = 2\hbar\omega_0 \quad N = 0, 1, 2, \dots \quad (20)$$

Rys. 9 pokazuje sytuację, kiedy w polu nierezonansowym możliwe są trzy różne przejścia ze stanów o różnych k_x .

Rys. 9b przedstawia warunek pseudorezonansu, kiedy najbardziej prawdopodobne przejścia do stanu z $k_x = 0$ zachodzą ze stanu o tej samej wartości k_x , sumarycznie rozpraszanie wtedy będzie mniej efektywne. Podobnie na rys. 9c pokazana jest sytuacja gdy $n = 1$, a na rys. 9d ogólny przypadek, kiedy

$$(N+1)\omega_c - \omega_0 = \omega_0 - N\omega_c.$$

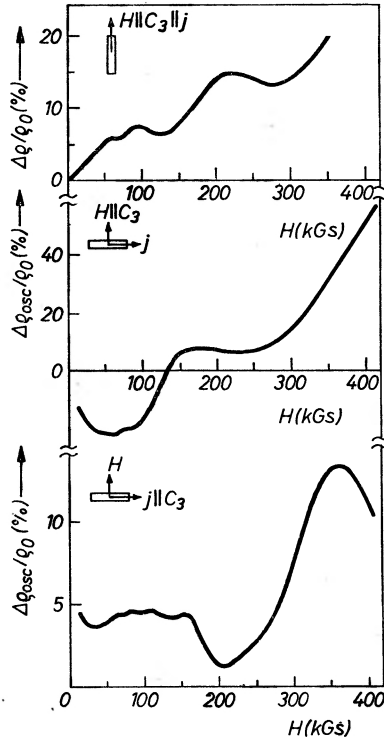
Temperaturowa zależność tych procesów będzie podobna do procesów dwufononowych, bowiem prawdopodobieństwo, że stan o $\hbar\omega_0$ powyżej dna pasma będzie obsadzony jest $e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}}$, a że zaabsorbuje on fonon, jest $\sim(e^{-\frac{\hbar\omega_0}{k_0T}} - 1)^{-1}$. Ostatecznie dla $\hbar\omega_0 \gg k_0T$ prawdopodobieństwo więc i amplituda efektu jest proporcjonalna do $e^{-\frac{2\hbar\omega_0}{k_0T}}$. Wynika stąd, że zarówno położenie w funkcji pola, jak i temperaturowa zależność amplitudy jest identyczna z rezonansem dwufononowym. Pseudorezonansu nie powinno się obserwować w konfiguracji poprzecznej, i obserwowana różnica amplitud w dwu konfiguracjach (rys. 5 i rys. 6) może być spowodowana tym, że w konfiguracji podłużnej oba mechanizmy się sumują.

Oscylacje w funkcji pola magnetycznego obserwowane były również dla składowej ρ_{12} tensora magnetooporu, tj. dla współczynnika Halla [6a; 34] i wyjaśniane były oscylacyjnymi zmianami ruchliwości. W stałej Halla w pierwszym przybliżeniu nie występuje ruchliwość nośników, dlatego oscylacje związane z rezonansową zmianą ruchliwości są efektem drugiego rzędu i mają znacznie niższą niż w składowej ρ_{11} amplitudę.

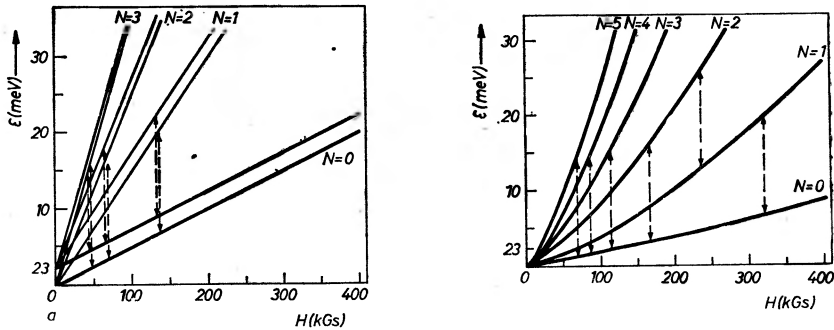
W rezultacie badań RM obserwowanego na mniejszościowych nośnikach prądu — elektronach w związkach p-InSb–GaSb [19] oraz p-InSb [31] zaproponowany został nowy mechanizm dający minima magnetooporu w polach rezonansowych (równanie (11)) wynikające ze zmian koncentracji samoistnej nośników.

Mechanizm ten jest rezultatem obniżenia w funkcji energii nieskończonej gęstości stanów na dnie pasma Landaua w polach magnetycznych, kiedy poziom Landaua $N\hbar\omega_c$ jest zdegenerowany z poziomem $[(N+1)\hbar\omega_c - \hbar\omega_0]$. Efekt przesunięcia dna poziomu obserwowany był w eksperymentach magnetoptycznych oraz badany teoretycznie [35, 36]. Zmiany koncentracji wywołane tym efektem obliczone zostały w pracy [37] i dają przyczynek rzędu 10% pełnej amplitudy oscylacji RM.

Prowadzone były również badania RM w tellurze typu p. Jest to materiał silnie niekubiczny i rezultaty bardzo wyraźnie zależą od orientacji próbki



Rys. 10. Rezonans magnetofonowy obserwowany w p-Te [14a]



Rys. 11. Przyporządkowanie obserwowanych ekstremów przejściom między poziomami Landaua ω p-Te [14a]: a) $\vec{H} \parallel \vec{C}_3$, b) $H \perp C_3$

względem pola magnetycznego. Obserwowano 4 minima magnetooporu (rys. 10), które interpretowano jako przejścia między poziomami Landaua (rys. 11) obliczonymi ze ścisłym uwzględnieniem wierzchołka pasma walencyjnego typu wielbłądziego garbu [38]. Ale nie jest jasne pochodzenie ekstremum pojawiającego się w polu powyżej 200 kGs.

4. Technika eksperymentalna

RM wynikający z rozpraszania nośników w paśmie przewodnictwa nie wymaga stosowania bardzo silnych pól magnetycznych i prowadzi się pomiary w stacjonarnych polach magnetycznych magnesów nadprzewodzących. Na ogół stosuje się modulację pola magnetycznego i efekt magnetofonowy mierzony jest na podwojonej częstotliwości pola modulującego dając od razu drugą pochodną magnetooporu $\frac{\partial^2 \rho}{\partial H^2}$. Pozwala to na precyzyjne ustalenie amplitudy i położenia oscylacji.

Badanie rezonansowego rozpraszania dziur wymaga wyższych pól magnetycznych i wtedy stosuje się impulsowe pola różniczkując elektronicznie mierzone sygnały.

5. Zakończenie

Badania RM pozwalają na wyznaczenie energii fononu optycznego lub masy efektywnej nośników. Można również badać intensywność oddziaływania z fononami optycznymi i jak np. w n-Ge i n-Si prawdopodobieństwa rozprożeń między- i wewnątrzdzolinowych pasma przewodnictwa.

Efekt ten jest również wykorzystywany do wyznaczania potencjału deformacyjnego pasm energetycznych w badaniach RM w deformowanych jednoosiowo [39] i hydrostatycznie [40] materiałach.

Literatura

- [1] W. L. Gurewicz, Y. A. Firsov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **40**, 199 (1961); **41**, 512 (1961); **47**, 734 (1964).
- [2] Y. A. Firsov, W. L. Gurewicz, R. W. Parfenew, S. S. Szal'yt, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 660 (1964).
- [3] R. W. Pomorcew, A. I. Ponomarew, G. I. Harus, I. M. Cidilkowski, *Materiały IX Międzynarodowej Konferencji Fizyki Półprzewodników*, Moskwa 1968, p. 720; *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **54**, 1347 (1968).
- [4a] M. M. Akselrod, I. M. Cidilkowski, *Listy Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **9**, 622 (1969).
- [4b] R. A. Stradling, R. A. Wood, *J. Phys. c (Solid State Phys.)* **1**, 1711 (1968); **3**, L 94 (1970).
- [4c] M. M. Akselrod, I. M. Cidilkowski, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* **7**, 402 (1973).
- [5] R. L. Petersen, *Phys. Rev. Lett.* **28**, 431 (1972).
- [6a] R. A. Wood, R. A. Stradling, I. P. Molodian, *J. Phys. C. Solid State Phys.* **3**, L 54 (1970).
- [6b] M. M. Akselrod, W. P. Lugowych, R. W. Pomorcew, I. M. Cidilkowski, *Fiz. Tver. Tela* **11**, 113 (1969).
- [6c] Ch. Hamaguchi, T. Shirakawa, T. Yamashita, J. Nakai, *Phys. Rev. Letters* **28**, 1129 (1972).
- [6d] R. A. Stradling, R. A. Wood, *J. Phys. c Solid. State Phys.* **3**, 2425 (1970).
- [7] E. Yamada, T. Kurosawa, *J. Phys. Soc. Jap.* **34**, 603 (1973); E. Yamada, *Sol. State Comm.* **13**, 503 (1973); R. L. Peterson, *Phys. Rev.* **B5**, 3994 (1972).

- [8] I. M. Cidilkowski, M. M. Akselrod, *Materiały VIII Konferencji Fizyki Półprzewodników*, Kyoto 1966, p. 362; D. W. Maszowiec, R. W. Parfieniew, S. S. Szałyłt, *Listy Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 1, 2 (1965).
- [9] K. J. Amirchanow, R. I. Baszirow, Z. A. Izmailow, *Materiały I Konferencji Fizyki Półprzewodników*, Moskwa 1968, p. 744.
- [10] S. Askenazy, J. Leotin, J. P. Ulmet, A. Laurent, L. Holan, *Phys. Lett.* 29A, 9 (1969); M. M. Akselrod, W. I. Sokołow, I. M. Cidilkowski, *Phys. Stat. Sol.* 10, K 153 (1965).
- [11] N. T. Sherwood, W. M. Becker, *Phys. Lett.* 27A, 161 (1968).
- [12] L. Eaves, R. A. Stradling, S. Askenazy, J. Leotin, J. C. Portal, J. P. Ulmet, *J. Phys. C* 4, L42 (1971).
- [13] W. J. Sokołow, J. M. Cidilkowski, *FTP* 1, 835 (1967); L. Eaves, R. A. Stradling, R. A. Wood, *Materiały X Konferencji Fizyki Półprzewodników*, Boston 1970, p. 816.
- [14a] M. S. Bresler, D. W. Maszowiec, *Phys. Stat. Sol.* 39, 421 (1970).
- [14b] N. Miura, R. A. Stradling, S. Askenazy, G. Carrero, J. Leotin, J. Portal, J. P. Ulmet, *J. Phys. C* 5, 3332 (1972).
- [15] D. W. Maszowiec, S. S. Szałyłt, *Listy Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 4, 244 (1966).
- [16] A. L. Mears, R. A. Stradling, E. K. Inall, *J. Phys. C. Solid State Phys.* 1, 821 (1968).
- [17] L. Eaves, R. A. Stradling, S. Askenazy, J. Leotin, J. Portal, J. Ulmet, *J. Phys. C* 5, L 19 (1972).
- [18] H. Kahlert, G. Bauer, *Phys. Rev. Lett.* 30, 1211 (1973).
- [19] P. Byszewski, W. Walukiewicz, *Phys. Stat. Sol.* b 59, 321 (1973).
- [20] D. C. Tsui, G. Kaminsky, P. H. Schmidt, *Solid State Comm.* 12, 599 (1973).
- [21] R. A. Stradling, *Materiały XI Międzynarodowej Konferencji Fizyki Półprzewodników*, Warszawa 1972, p. 261.
- [22] R. A. Stradling, *New developments in physics. Transport properties in strong magnetic fields*, 1973, str. 371.
- [23] R. W. Parfieniew, G. I. Harus, I. M. Cidilkowski, *Uspekhi Fiz. Nauk* 112, 3 (1974).
- [24] J. Kołodziejczak, *Acta Phys. Pol.* 20, 379 (1961).
- [25] E. N. Adams Holstein, *J. Phys. Chem. Sol.* 10, 254 (1959); R. Kubo, H. Hasegawa, N. Hashitsume, *J. Phys. Soc. Japan* 14, 56 (1959).
- [26] P. N. Argyres, *Phys. Rev.* 109, 1115 (1958); P. N. Argyres, L. M. Roth, *Phys. Chem. Solids* 12, 89 (1959).
- [27] R. L. Peterson, *Phys. Rev. Lett.* 28, 431 (1972).
- [28] G. I. Harus, I. M. Cidilkowski, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 5, 603 (1971).
- [29] S. S. Szałyłt, R. W. Parafieniew, W. M. Mużdaba, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 6, 677 (1964).
- [30] J. R. Barker, *Phys. Lett.* 33A, 5/6 (1970).
- [31] P. Byszewski, K. Szymborski, W. Walukiewicz, *Praca w przygotowaniu*.
- [32a] I. M. Cidilkowski, M. M. Akselrod, S. J. Uritski, *Phys. Stat. Sol.* 12, 667 (1965).
- [32b] S. T. Pawłow, Y. A. Firsow, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 49, 1664 (1965).
- [33] M. M. Akselrod, I. M. Cidilkowski, *Listy Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 9, 622 (1969).
- [34] M. M. Akselrod, W. A. Wilisow, A. P. Podkołzin, I. M. Cidilkowski, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 4, 2217 (1970).
- [35] D. M. Larsen, *Materiały X Konferencji Fizyki Półprzewodników*, Boston USA, 1970 p. 145.
- [36] R. Kaplan, *Materiały Międzynarodowej Szkoły Letniej*, Wurzburg 1972, p. 278.
- [37] W. Walukiewicz, *Materiały XII Konferencji Fizyki Półprzewodników*, Stuttgart 1974.
- [38] M. S. Bresler, W. G. Weselago, Ju. W. Kosiczkin, G. E. Pikus, J. J. Farbsztajn, S. S. Szałyłt, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 57, 1479 (1969).
- [39] D. G. Seiler, D. L. Alsup, R. Muthukrishnan, *Solid State Comm.* 10, 865 (1972).
- [40] G. D. Pitt, J. Lees, R. A. Hault, R. A. Stradling, *J. Phys. C* 6, 3282 (1973).

Karol Jankowski

Instytut Fizyki UMK
Toruń

Pewne aspekty zastosowań teorii pola krystalicznego do badania domieszek ziem rzadkich w półprzewodnikach $A^{II}B^{VI}$

Some Aspects of the Crystal Field Theory Applications for Research of Rare Earth Ions in $A^{II}B^{VI}$ Semiconductors

Abstract: The present state of the crystal field theory was reviewed with special emphasis on the presentation of various effects which have to be taken into consideration in order to improve the theoretical fit of experimental crystal field parameters. Applications to the interpretation of the Stark levels of rare earth ions in $A^{II}B^{VI}$ semiconductors were also presented.

1. Wstęp

W chwili obecnej dostępny jest ogromny materiał doświadczalny dotyczący widm kryształów zawierających różne domieszki. Rozszyfrowanie i czysto teoretyczna interpretacja tych widm przy obecnym stanie teorii jest często rzeczą niemożliwą. Jest to związane z trudnościami, jakie napotyka rozwój wieloelektronowej teorii ciała stałego, która uwzględniałaby rzeczywistą strukturę elektronową kryształu.

Nierzadko spotykamy się jednak z sytuacją, że elektrony należące do jonu umieszczonego w sieci krystalicznej są dostatecznie zlokalizowane, aby wpływ otoczenia jonu traktować jako niewielkie zaburzenie układu elektronowego wolnego jonu. Doświadczalnie przejawia się to tym, że obserwujemy grupy dość ostrych linii widmowych, które pozwalają na odtworzenie struktury poziomów, pomiędzy którymi zachodzą przejścia.

Opisana sytuacja dotyczy przede wszystkim jonów pierwiastków ziem rzadkich, w których najniższe poziomy energetyczne są w dużej mierze zdeterminowane przez konfigurację równoważnych elektronów typu $4f$. Jakościowego wyjaśnienia tej sytuacji może dostarczyć analiza radialnych gęstości elektronowych, uzyskanych dla elektronów poszczególnych powłok na gruncie metody pola samouzgodnionego [1]. Okazuje się wtedy, że maksimum gęstości elektro-

nów $4f$ znajduje się znacznie bliżej jądra niż to ma miejsce dla elektronów $5s$ i $5p$. Powłoka $4f$ jest jakby głęboko zanurzona wewnątrz powłok $5s$ i $5p$, co powoduje, że zaburzenia układu elektronów f pochodzące od otoczenia jonu są w dużym stopniu ekranowane przez te zapełnione powłoki.

Zmiany widma swobodnych jonów, polegające w głównej mierze na rozszczepieniu linii, są niewielkie. Są one jednak odzwierciedleniem natury otaczających pól i dlatego mogą być potężnym instrumentem w badaniu mikrostruktury ciał stałych.

2. Opis struktury elektronowej swobodnego jonu

Hamiltonian jonu N -elektronowego można przedstawić w postaci

$$H^{\text{ion}} = H_0 + V_{\text{corr}} + V_{\text{rel}}, \quad (1)$$

gdzie H_0 jest sumą nierelatywistycznych hamiltonianów jednoelektronowych

$$H_0 = \sum_{i=1}^N h_i \quad (2)$$

wyznaczających nam orbitalne atomowe $\varphi(nlm\sigma)$ (np. w ramach metody Hartree-Focka [2]). Dalsze wyrazy reprezentują: V_{corr} — efekty korelacyjne, tzn. energię oddziaływania międzyelektronowego nie uwzględnioną w H_0 ; V_{rel} — poprawki relatywistyczne, wśród których dominuje oddziaływanie spin-orbita [2].

W przypadku układów wieloelektronowych hamiltonian w postaci (1) jest zbyt skomplikowany, aby można było znaleźć odpowiadającą mu dokładną funkcję falową. To powoduje konieczność przybliżonego traktowania zagadnienia. Najczęściej stajemy na gruncie tzw. przybliżenia jednoelektronowego, w którym ograniczamy się do hamiltonianu H_0 . Odpowiadające temu operatorowi antysymetryczne funkcje własne można wyrazić w postaci wyznaczników Slaterowskich [2], utworzonych z funkcji $\varphi(nlm\sigma)$.

Funkcje falowe są funkcjami własnymi operatorów całkowitego momentu pędu J^2 i J_z . Biorąc odpowiednie kombinacje liniowe wyznaczników Slaterowskich utworzonych z funkcji $\varphi(nlm\sigma)$ o ustalonych liczbach nl , tzn. posiadających wspólną część radialną, możemy utworzyć funkcje własne operatorów S^2 , L^2 , J^2 i J_z (sprzężenie Russella-Saundersa). Tak uzyskaną funkcję jedno-konfiguracyjną zapiszemy w postaci $\psi(aSLJM)$, gdzie a jest dodatkową liczbą kwantową, potrzebną do jednoznacznej identyfikacji stanu [1]. Biorąc wartość oczekiwaną operatora H^{ion} z tą funkcją, można znaleźć bardzo przybliżone wartości energii układu n -elektronowego.

Aby poprawić powyższy opis, można obliczać energię układu w oparciu o kombinację liniową funkcji typu $\psi(aLSJM)$ dla różnych wartości L i S , możliwych dla danej konfiguracji (sprzężenie pośrednie).

Jednak ostateczną poprawę wyników można uzyskać dopiero poprzez wyjście poza obręb przybliżenia jednokonfiguracyjnego i szukanie funkcji falowej w ob-

szerzej bazy funkcji $\psi(aLSJM)$ odpowiadających dużej liczbie konfiguracji (metoda oddziaływania konfiguracyjnego).

Mimo gwałtownego rozwoju techniki obliczeniowej jest wciąż rzeczą niemożliwą uzyskanie funkcji własnych i wartości własnych o dokładności potrzebnej do szczegółowej interpretacji danych spektroskopowych (tzn. będącej superpozycją dostatecznej ilości konfiguracji).

Jedną z dróg wyjścia z trudnej sytuacji prowadzi poprzez metody półempiryczne, w których całki radialne zastępujemy parametrami empirycznymi (całki Slatera, Racah itp. [1]), o których się przypuszcza, że częściowo uwzględniają efekty zaniebane w przybliżeniu jednoelektronowym.

Drugą z metod poprawy sytuacji prowadzi poprzez operatory efektywne, które pozwalają uwzględnić wpływ oddziaływania konfiguracyjnego na wielkości obliczane w ramach przybliżenia jednokonfiguracyjnego (np. [3]).

3. Jon w polu krystalicznym

Hamiltonian jonu umieszczonego w polu krystalicznym posiada postać

$$H = H^{\text{jon}} + V_{\text{cf}}, \quad (3)$$

gdzie V_{cf} jest potencjałem oddziaływania układu elektronów z polem, który ze względu na wspomniane wyżej ekranowanie jonu stanowi małą poprawkę do hamiltonianu H_{jon} . Uwzględnienie potencjału V_{cf} prowadzi do rozszczepienia $(2J+1)$ -krotnie zwyrodniałych energii swobodnego jonu na tzw. poziomy starkowskie.

Rozwój metod badania rozszczepień w polu krystalicznym datuje się od klasycznej pracy Bethego z 1929 roku [4]. Wiele wniosków dotyczących rozszczepień i prawdopodobieństw przejść między poziomami starkowskimi można uzyskać na gruncie teoriogrupowym, bez uciekania się do obliczeń szczegółowych. Tym aspektem zagadnienia zajmować się nie będziemy, skupiając raczej uwagę na stronie obliczeniowej problemu.

Ze względu na to, że niezaburzone funkcje falowe jonu centralnego posiadają symetrię kulistą, wygodnie jest zapisać potencjał pola krystalicznego za pomocą operatorów tensorowych $C_q^{(k)}$, które transformują się jak funkcje kuliste ($C_q^{(k)}(\theta, \varphi) = (4\pi/2k+1) Y_q^k(\theta, \varphi)$)

$$V_{\text{cf}} = \sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^{(k)} \right)_i = \sum_{k,q} V_q^{(k)}, \quad (4)$$

gdzie wskaźnik i numeruje nam elektrony jonu. Parametry B_q^k różnią się w określony sposób od często używanych parametrów $A_k^q \langle r^k \rangle$ [1]. W rozwinięciu użyto celowo operatorów tensorowych. Obecnie bowiem coraz częściej w teoretycznej analizie pola krystalicznego stosuje się potężny aparat algebry nieprzywiedlnych operatorów tensorowych [5, 6].

Dominującym wyrazem rozwinięcia (4) jest w pełni symetryczny przyczynik od $k = q = 0$. Prowadzi on jednak do jednorodnego przesunięcia wszystkich

poziomów konfiguracji i może być zaniewany, gdy rozpatrujemy rozszczepienia w polu krystalicznym.

Rozszczepienie starkowskie otrzymuje się, diagonalizując macierz operatora V_{cf} w bazie $(2J+1)$ -krotnie zwyrodniałych funkcji własnych danego stanu, odpowiadających różnym wartościom liczby kwantowej M . W obliczeniach praktycznych funkcje własne są reprezentowane w przybliżeniu jednokonfiguracyjnym $\psi(aSLJM)$. Można pokazać [7], że wielkość rozszczepienia zależy w tym przypadku tylko od funkcji opisujących otwarte powłoki elektronowe.

Jeżeli stoimy na gruncie przybliżenia jednokonfiguracyjnego i bierzemy pod uwagę powłokę równoważnych elektronów f , tylko wyrazy B_q^k dla $k \leq 6$ są różne od zera. Ponadto, jeżeli mamy do czynienia z konfiguracją równoważnych elektronów, wyrazy z k nieparzystym znikają.

Stałe B_q^k zależą od sieci krystalicznej otaczającej jon i muszą odzwierciedlać jej symetrię. Potencjał pola musi być niezmienniczy ze względu na operacje odpowiedniej punktowej grupy symetrii. Ten fakt jeszcze bardziej ograniczy liczbę niezerowych wyrazów w rozwinięciu V_{cf} . Wreszcie z tego, że potencjał musi być operatorem rzeczywistym i hermitowskim $B_q^k = (-1)^q B_q^{(k)*}$. Np. dla symetrii oktaedrycznej (O_h) mamy:

$$V_{\text{cf}} = \sum_i \left\{ B^{(4)} \left[C_0^{(4)} + \sqrt{\frac{5}{14}} (C_4^+ + C_{-4}^+) \right] + B^{(6)} \left[C_0^{(6)} - \sqrt{\frac{7}{2}} (C_4^{(6)} + C_{-4}^{(6)}) \right] \right\}_i;$$

natomiast dla symetrii (C_{2v})

$$V_{\text{cf}} = \sum_i \left\{ \underbrace{\sum_{k=2}^6 B_0^k C_0^{(k)}}_{\text{parzyste}} + \sum_{k=2}^6 \sum_{q=2}^k \underbrace{B_q^k (C_q^{(k)} + C_{-q}^{(k)})}_{\text{parzyste}} \right\}_i.$$

W pierwszym przypadku mieliśmy dwa, a w drugim dziewięć, niezerowych stałych B_q^k , co obrazuje nam fakt, że ilość niezerowych parametrów pola wzrasta przy przejściu od symetrii wyższej do niższej.

Dotychczas traktowaliśmy potencjał w sposób czysto formalny, nie wiążąc parametrów B_q^k z żadnymi wielkościami fizycznymi. Praktyczny aspekt teorii pola krystalicznego wymaga jednak określenia modelu, który pozwoli bliżej skonkretyzować charakter parametrów B_q^k . Najstarszym i zarazem najbardziej rozpowszechnionym jest model elektrostatyczny [1], w którym zakładamy, że pole elektryczne zaburza układ jonowy. Zakładamy, że potencjał tego pola pochodzi od chmury ładunku o gęstości $\rho(\vec{R})$:

$$V(r) = - \int \frac{e\rho(\vec{R})}{|\vec{R}-\vec{r}|} d^3\vec{R}. \quad (5)$$

Przyjmując $\vec{r} = (r, \theta, \varphi)$ i $\vec{R} = (R, \Theta, \Phi)$, dokonajmy rozkładu [5]

$$|\vec{R}-\vec{r}|^{-1} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k r_{<}^k / r_{>}^{k+1} (-1)^q C_q^{(k)}(\theta, \varphi) C_{-q}^{(k)}(\Theta, \Phi). \quad (6)$$

Jeżeli założymy, że obszar, z którego pochodzi ładunek, jest zupełnie zewnętrzny względem jonu centralnego, tzn. gęstość ładunku jest istotnie różna od zera tam, gdzie gęstość chmury elektronowej atomu centralnego jest prawie zerem, to $R > r$ i po prostych przekształceniach otrzymamy

$$B_q^k = (-1)^{q+1} e^{\langle r^k \rangle} \int \frac{\rho(\vec{R})}{R^{k+1}} C_{-q}^{(k)}(\Theta, \Phi) d^3\vec{R}, \quad (7)$$

gdzie $\langle r^k \rangle$ jest wartością oczekiwaną obliczoną z funkcją radialną, charakteryzującą konfigurację równoważnych elektronów. Szczególnym przypadkiem jest dyskutowany już przez Bethego [4] „model ładunków punktowych”, w którym zamiast ładunku rozmieszczonego w sposób ciągly rozpatrujemy s ładunków q_j umieszczonych w ustalonych punktach przestrzeni \vec{R}_j . Wtedy

$$B_q^k = (-1)^{q+1} e^{\langle r^k \rangle} \sum_{j=1}^s \frac{q_j}{R_j^{k+1}} C_{-q}^{(k)}(\Theta_j, \Phi_j). \quad (7a)$$

Pragniemy jeszcze raz podkreślić, że wyrażenia (7) i (7a) zostały uzyskane na gruncie założenia, że oddziaływanie ze strony ligandów sieci krystalicznej ma czysto elektrostatyczny (jonowy) charakter. Określenie wielkości efektywnych ładunków umieszczonych na ligandach jest w praktyce rzeczą kłopotliwą.

Jak już wspominaliśmy zmiany poziomów energetycznych jonów lantanowców pod wpływem pola krystalicznego można uzyskać diagonalizując macierz operatora V_{ef} w bazie funkcji $\psi(f^N aSLJM)$ dla konfiguracji f^N . Elementy macierzowe posiadają postać [1]

$$(f^N aSLJM | V_{\text{ef}} | f^N a' SL' J' M') = \\ = 7 \sum_{k,q} B_q^k (-1)^{S+L+J'+J-M+K+1} \sqrt{(2J+1)(2J'+1)} \quad (8)$$

$$\begin{pmatrix} 3k3 \\ 000 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} JkJ' \\ -MqM' \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} JJ'k \\ L'LS \end{matrix} \right\} (f^N aSL \parallel U^{(k)} \parallel f^N a' SL'),$$

gdzie występujące kolejno dwa symbole 3- j Wignera, współczynnik Racah i zredukowany element macierzowy tensora jednostkowego $U^{(k)}$ można znaleźć w tablicach [8].

Można również rozwiązać problem odwrotny i ze znajomości rozszczepień poziomów w polu krystalicznym wyznaczyć parametry B_q^k . Okazuje się jednak, że porównanie tak otrzymanych „empirycznych” wartości parametrów z ich „teoretycznymi” odpowiednikami uzyskanymi w oparciu o model ładunków punktowych wykazuje bardzo duże rozbieżności.

4. Modyfikacja parametrów pola krystalicznego

Istnienie zasadniczych rozbieżności pomiędzy teoretycznymi i doświadczalnymi wartościami parametrów B_q^k spowodowane jest zbyt uproszczonym obrazem uzyskanym w ramach modelu ładunków punktowych. Teoretycznej

analizie poprawek do obliczonych parametrów wynikających z uwzględnienia różnych czynników zaniedbanych w uproszczonym podejściu poświęcona jest ogromna liczba prac. Podają one cały szereg mechanizmów pozwalających na poprawienie modelu ładunków punktowych dla jonów lantanowców. Mechanizmy te można wprowadzić opierając się na różnych założeniach. Ich klasyfikacja też nie może być przeprowadzona w sposób jednoznaczny.

Omówię pokrótce niektóre z nich.

a) Ekranowanie pola krystalicznego

Aby uwzględnić rzeczywisty efektywny potencjał określony w obszarze, w którym z największym prawdopodobieństwem przebywają elektrony 4f Sternheimer [9, 10] wprowadził parametry ekranowania σ_k do potencjału V_{cf} zastępując w nim B_q^k przez $B_q^k(1-\sigma_k)$. Teoretyczne wartości tych parametrów uzyskano badając zmiany potencjału wprowadzone przez dodatkowe uwzględnienie efektów oddziaływania kulombowskiego i wymiennego z elektronami zewnętrznych powłok 5s i 5p, a także ekranowania pochodzącego od powłok 4s, 4p, 4d. Stwierdzono, że dominuje stała σ_2 , której wartość zmienia się od bliskiej jedności dla $Z = 58$ do 0,65 dla $Z = 70$ (σ_2 i σ_4 są rzędu 0,1).

Punktem startowym powyższej analizy było częściowe uwzględnienie na drodze rachunku zaburzeń I rzędu oddziaływania konfiguracyjnego w funkcji falowej. Prowadzi to do pojawienia się dodatkowych wyrazów $\langle \psi^{(1)} | V_{\text{cf}} | f^N aSLJM \rangle$ ($\psi^{(1)}$ — poprawka do funkcji falowej), których wpływ reprodukuje się poprzez zmianę stałych w potencjale.

Analizę wpływu efektów wewnątrzjonowego oddziaływania konfiguracyjnego na wartości parametrów dokonali również Rajnak i Wybourne [11]. Stwierdzili oni, że dla wzbudzeń typu $l^N \rightarrow l^{N-1}l'$ parametr ekranowania zależy od q , tzn. mamy $\sigma_{k,q}$. W tym przypadku teoria nie daje nawet poprawnych stosunków B_q^k/B_q^k .

Stwierdzili oni ponadto, że wartości parametrów ekranowania zależą od wartości liczb kwantowych aSL . Oznacza to, że gdyby ten mechanizm był istotny, nie można by uważać parametrów pola jako stałych niezależnych od stanów konfiguracji wolnego jonu. Ten ostatni wniosek dotyczy tzw. elektrostatycznie skorelowanego oddziaływania pola krystalicznego [11—13], którego wielkość zależy od wartości iloczynów

$$(l^N aSLJM | V_{\text{cf}} | m) (m | V_{\text{corr}} | l^N aSL'J'M').$$

b) Efekty kowalencyjności i nakrywania

Model ładunków punktowych zakładał, że wiązanie jonu lantanowca z jonami sieci ma charakter czysto jonowy. Jednakże zarówno wyniki doświadczalne (przeniesiona struktura nadsubtelna, redukcja orbitalnego momentu pędu, wyniki doświadczeń naprężeniowych), jak też bliższa analiza teoretyczna [14—17] wskazują, że efekty pochodzące od przenikania się funkcji falowych

jonu i ligandu odgrywają istotną rolę. W najprostszym podejściu [15] efekty te dzieli się na efekty nakrywania i kowalencyjności.

W celu zbadania pierwszego z tych efektów, kombinacje liniowe funkcji typu $4f$, transformujące się wg nieprzywiedlnej reprezentacji Γ grupy punktowej symetrii kryształu, zastępuje się przez funkcje [17]

$$\psi_A = (1 - \sum_a S_{Aa}^2)^{1/2} (\varphi_A - \sum_a S_{Aa} \chi_{Aa}),$$

gdzie $S_{Aa} = \langle \varphi_A | \chi_{Aa} \rangle$, natomiast funkcja χ_{Aa} jest kombinacją liniową orbitali ligandów o dobrej symetrii. Funkcja ψ_A jest ortogonalna do orbitali ligandów.

Efekt kowalencyjności można uwzględnić, rozpatrując zmianę energii przy dołączeniu konfiguracji jonowej z przeniesieniem elektronu z liganda do jonu centralnego. Analiza Anisimowa i Dagysa [15] pokazała, że efekty nakrywania dominują, przy czym pewną rolę odgrywa również nakrywanie orbitali $5s$ i $5p$ z orbitalami ligandów. Właściwe uwzględnienie tych efektów prowadzi do ciekawych rezultatów, np. Lowter [18] pokazał, że sukces modelu ładunków punktowych przy interpretacji parametrów pola krystalicznego w $\text{ZnSe} : \text{Er}^{3+}$, Cu posiada swoje źródło w tym, że wpływ efektów nakrywania na poszczególne poziomy jest w przybliżeniu jednakowy.

Obok wspomnianych dwóch efektów, biorących pod uwagę orbitale ligandów, badano również wpływ rozkładu ładunku ligandów na potencjał pola krystalicznego [15, 20, 21]. Stwierdzono, że w niektórych przypadkach [20] jest on bardzo znaczny (dla parametrów B_0^2, B_0^4, B_0^6 zmiana wynosi odpowiednio 23%, 89%, 191%). Na marginesie warto dodać, że zdaniem niektórych autorów [19] podział na efekty ekranowania i kowalencyjności nie posiada uzasadnienia i że wszystkie te efekty należy rozpatrywać łącznie w ramach zmodyfikowanego podejścia.

c) Efekty relatywistyczne

Hamiltonian oddziaływania spinu elektronowego z polem elektrycznym wytworzonym przez ligandy posiada postać [22]

$$V' = \frac{\hbar}{2mc^2} \vec{S} \cdot [\text{grad} V_{\text{el}} \times \vec{p}].$$

Uwzględnienie tego oddziaływania prowadzi do dodatkowego rozszczepienia pola krystalicznego [21–24].

Inny mechanizm prowadzący do modyfikacji pola krystalicznego przez efekty relatywistyczne wprowadził Wybourne [25], który przeanalizował wartości uzyskane przy użyciu relatywistycznych funkcji falowych.

Poprawki relatywistyczne są na ogół bardzo małe [23]. Jednakże ich uwzględnienie pozwoliło na zrozumienie charakteru rozszczepienia stanu podstawowego w $\text{Gd}^{3+}(4f^7)$, niemożliwe na innym gruncie.

5. Zastosowanie do badania domieszek jonów ziem rzadkich w półprzewodnikach $A^{II}B^{VI}$

Badanie własności optycznych lantanowców w związkach $A^{II}B^{VI}$ posiada oprócz znanych aspektów praktycznych istotne znaczenie z czysto poznawczego punktu widzenia. Może ono doprowadzić do zrozumienia oddziaływań pomiędzy elektronami 4f lantanowców a wolnymi nośnikami lub elektronami w centrach rekombinacji sieci [26]. Wydaje się, że jeszcze ważniejszą rolę może odegrać analiza widm optycznych i EPR w badaniach budowy licznych złożonych centrów defektowych w interesujących nas materiałach.

Jony lantanowców wbudowane w sieć odgrywają rolę mikrosond przekazujących informacje o symetrii ich bezpośredniego otoczenia i rozkładzie poszczególnych atomów sieci oraz charakteru oddziaływania z otoczeniem. Jest to możliwe dzięki omówionej we wstępie specyfice tych jonów.

Badania struktury defektów wprowadzonych przez jony ziem rzadkich odbywa się w oparciu o doświadczalnie wyznaczone parametry B_q^k , które porównuje się z obliczonymi w oparciu o model ładunków punktowych rozmieszczonych w określony sposób. Z omówionych w poprzedniej części poprawek tylko efekt ekranowania został dotychczas uwzględniony [26] w badaniach materiałów II—VI.

W ostatnich latach ukazało się kilka prac [26—28] mających na celu wyjaśnienie natury defektu wprowadzonego przez jony lantanowców w ZnSe. Kingsley i Aven [27] badali ZnSe i Er^{3+} , Cu i pokazali w oparciu o analizę optycznego efektu Zeemana i EPR, że istnieje centrum o symetrii regularnej, które składa się z międzywęzłowego jonu lantanowca otoczonego przez cztery jednowartościowe atomy miedzi podstawiające Zn. Do takiego wniosku można dojść badając na gruncie modelu ładunków punktowych znak parametrów B_0^4 i B_0^6 i zakładając, że wpływ ekranowania jest mały. Drugą alternatywę, prowadzącą do stwierdzonych doświadczalnie znaków B_0^4 i B_0^6 , w której lantanowiec zajmowałby położenie Se^{2-} otoczony przez cztery jony Li^+ podstawione w położenie najbliższych Zn^{2+} , autorzy odrzucają motywując to tym, że metal nie może podstawić anionu.

Komiya [26] w oparciu o optyczny efekt Zeemana stwierdził dla ZnSe : Tm^{3+} , Cu i ZnSe : Tm^{3+} , Li centra o symetrii regularnej, którym przypisał tę samą konfigurację jak Kingsley i Aven. Brown i inni [28] zwrócili uwagę, że jedno z tych przyporządkowań musi być błędne, gdyż parametry pola krystalicznego różniły się prawie o rząd wielkości. Autorzy ci badali ZnSe : Yb^{3+} , używając jako drugiego aktywatora Li, Ag i Cu. Stwierdzono, że istnieje dominujące centrum, które posiada podobne parametry do uzyskanych przez Komiye. Dodatkowa analiza wyników dla Er^{3+} doprowadziła do stwierdzenia istnienia nowego centrum o zbliżonych do oczekiwanych parametrach pola. To centrum, podobnie jak centra dla Y^{3+} i Tm^{3+} , charakteryzuje się inną strukturą defektu od stwierdzonego przez Kingsleya i Avena. Ma ono strukturę z tetraedrycznym uporządkowaniem jednowartościowych jonów grupy I. Analiza rozszczepień

starkowskich jonów lantanowców w półprzewodnikach typu $A^{IV}B^{VI}$ jest bardzo złożona. W pierwszym rzędzie trzeba w oparciu o metody termiczne bądź dodatkowe badania EPR [27] oddzielić poziomy należące do centrów o różnej symetrii. Dalszym krokiem jest identyfikacja nieprzywiedlnych reprezentacji oraz grupy punktowej, wg której transformują się funkcje falowe poszczególnych stanów. W przypadku pól o wysokiej symetrii pomocnym jest tutaj efekt Zeemana, który rozszczepia poziomy należące do reprezentacji wielowymiarowych. W innych wypadkach posługujemy się metodą prób, porównując wyniki uzyskane w oparciu o wyznaczone parametry z doświadczeniem. Niestety, dla większości lantanowców w $A^{IV}B^{VI}$ niewielka szerokość strefy energii wzbronionej umożliwia jedynie rekonstrukcję kilku najniższych termów. Nie pozwalają one na ogół na dokładne wyznaczenie wszystkich parametrów B_q^k , jak to ma miejsce w wielu innych sieciach krystalicznych [30].

Sytuacja jest szczególnie trudna dla centrów o niskiej symetrii, dla której ilość parametrów jest znaczna. Duże usługi na etapach pośrednich oddają stosunki teoretycznie wyznaczonych parametrów pola, które pozwalają na eliminację pewnej ilości możliwych sekwencji poziomów. Mniejsze niż by należało oczekiwać usługi oddaje tutaj analiza względnych natężeń linii widmowych. Wiąże się to głównie z faktem, że aby wykorzystać uzyskane przez Judda-Ofelta [31—32] teoretyczne wyrażenia na prawdopodobieństwa przejść dipolowo-elektrycznych, musimy wprowadzać dodatkowe parametry, co przy małej ilości danych doświadczalnych nie jest rzeczą korzystną.

Wydaje się, że na obecnym etapie rozwoju teorii owocne wykorzystanie teorii pola krystalicznego do jonów w półprzewodnikach II—VI wymaga od badaczy dużego wyczucia i umiejętności oceny względnej ważności rozlicznych mechanizmów modyfikujących parametry pola w każdym z osobna przypadku.

6. Zakończenie

Teoria pola krystalicznego reprezentuje pewien model, który przy uwzględnieniu omówionych w tym krótkim przeglądzie efektów modyfikujących parametry może być z powodzeniem stosowany do jonów lantanowców w kryształach związków $A^{IV}B^{VI}$. Wydaje się jednak, że powinno się dodatkowo przeanalizować wpływ obecności struktury pasmowej kryształu na parametry domieszki.

W chwili obecnej dalszy postęp w badaniach pola krystalicznego może prawdopodobnie zostać osiągnięty w oparciu o ogólne wyniki teoriogrupowe. Ostatnio Wybourne [29] wskazał na istnienie grupy ciągłej, której podgrupami są skończone grupy punktowe. Fakt ten pozwala na pełne wykorzystanie twierdzenia Wignera-Eckarta oraz na stosowanie metod algebry nieprzywiedlnych operatorów tensorowych bez żadnych dowolności fazowych.

Andrzej Mycielski

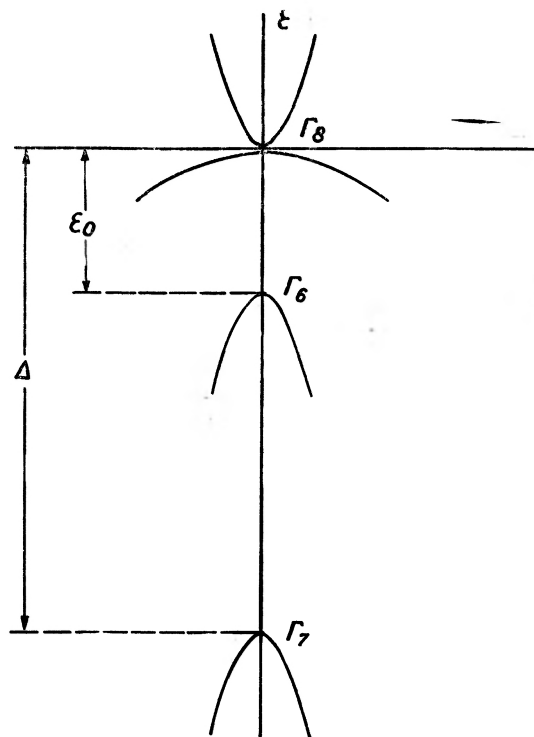
Instytut Fizyki PAN
Warszawa

Magnetoptyka w półprzewodnikach z zerową przerwą energetyczną

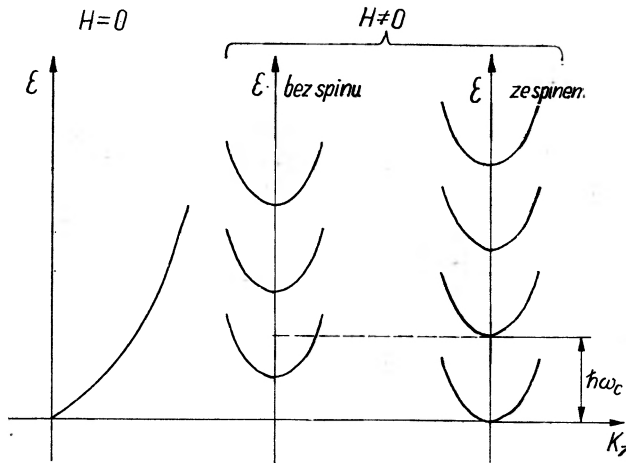
Magnetooptics in Zero-Gap Semiconductors

Abstract: This article deals with interband magneto-absorption in zero-gap semiconductors. Theoretical calculations are compared with experimental results obtained for HgTe.

Magnetoptyka w półprzewodnikach to bardzo obszerny temat. Zawiera on efekty międzypasmowe i wewnątrzpasmowe. Oczywiście, w zależności od problemu stosuje najróżniejsze techniki eksperymentalne, a jednocześnie różne



Rys. 1. Struktura pasmowa półprzewodnika z zerową przerwą energetyczną takiego, jak np. HgTe, HgSe



Rys. 2. Energie elektronu swobodnego w polu magnetycznym wg równania Pauliego (z uwzględnieniem spinu)

też sposoby podejść teoretycznych w celu interpretacji tych eksperymentów. W artykule tym chciałbym opowiedzieć o magnetoptyce międzypasmowej w półprzewodnikach z zerową przerwą energetyczną i zilustrować to wynikami otrzymanymi dla czystego lub słabo domieszkowanego HgTe. Dla lepszego wyjaśnienia przypomnę powszechnie przyjętą strukturę pasmową dla HgTe (rys. 1). Badać będziemy widmo absorpcji dla fotonów o energii $\hbar\Delta > E_0$.

Jeżeli w próżni swobodny elektron umieścimy w polu magnetycznym \vec{H} (0, 0, H), to rozwiązanie równania Pauliego (z uwzględnieniem spinu) daje nam możliwe wartości energii elektronu:

$$E_{\pm} = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \pm \frac{1}{2} \mu_B g H \quad (1)$$

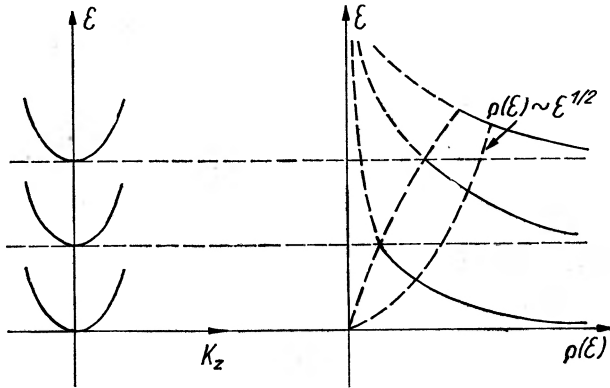
gdzie: magneton Bohra $\mu_B = \frac{e\hbar}{2mc}$, spektroskopowy czynnik rozszczepienia spinowe — $g = 2$, k_z jest wektorem falowym elektronu w kierunku pola magnetycznego, m — masa swobodnego elektronu. We wzorze (1) dwa pierwsze człony dają energię elektronu, bez uwzględnienia spinu, skwantowaną w polu magnetycznym w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku pola magnetycznego, tzn. płaszczyźnie xy . Trzeci wyraz jest wynikiem uwzględnienia spinu. Wzór (1) przedstawiony jest szkicowo na rys. 2.

W obecności pola magnetycznego rozkład gęstości stanów ma postać

$$\rho_n(E) = A \sum_{n=0}^{n_{\max}} \left[E - \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) \right]^{-1/2} \quad (2)$$

przedstawia to rys. 3.

Ekstremum gęstości stanów występują na dnie każdego z kolejnych pasm (poziomów Landaua).



Rys. 3. Rozkład gęstości stanów elektronowych w polu magnetycznym

Przejdźmy teraz do sytuacji w półprzewodniku. Po pierwsze we wzorze (1) masę swobodnego elektronu będziemy musieli zastąpić masą efektywną. Jeżeli nie będziemy brali pod uwagę oddziaływania spin-orbita, czynnik g pozostanie dalej równy 2, będzie różny od dwóch i na ogół znacznie większy, gdy weźmiemy pod uwagę oddziaływanie spin-orbita.

Przejdziemy teraz do półprzewodników z zerową przerwą energetyczną takich jak np. HgTe i HgSe czy np. HgTe — CdTe, HgTe — MnTe i HgSe — CdSe dla składów bliskich HgTe czy odpowiednio HgSe. Struktura pasm energetycznych przyjęta dla takich półprzewodników jest analogiczna do zaproponowanej dla szarej cyny — α -Sn przez Grovesa i Paula [1].

Rys. 1 przedstawia przyjętą dla HgTe strukturę pasmową. Pasma przewodnictwa zdegenerowane jest z pasmem dziur ciężkich w punkcie Γ , tzn. w punkcie strefy Brillouina $k_z = 0$. Poniżej tego punktu w odległości ϵ_0 znajduje się wierzchołek pasma dziur lekkich Γ_6 . W strukturze takiej, termiczna przerwa energetyczna jest równa zero. Zbadajmy teraz zachowanie się stanów elektronowych półprzewodnika z zerową przerwą energetyczną w polu magnetycznym. Można przeprowadzić to dwoma sposobami: pierwszy sposób teoretycznego rachunku zaproponowany został przez Luttingera [2], który rachunki te wykonał dla germanu. Przy wykorzystaniu modelu Luttingera brane są poprawnie funkcje falowe i kształt pasm Γ_8 w okolicy punktu Γ . Model ten przyjmując poprawny kształt pasma ciężkich dziur uwzględnia tym samym oddziaływanie z wyższymi pasmami. Wzięcie pod uwagę oddziaływania z wyższymi pasmami umożliwia opisanie tzw. kwantowych efektów Luttingera polegających na nierównomiernym rozsuwaniu się w polu magnetycznym pierwszych kilku poziomów Landaua. Model Luttingera jest słuszny dla kilku pierwszych poziomów Landaua w paśmie Γ_8 w pobliżu $k_z = 0$, nie uwzględnia on efektu nieparaboliczności pasm.

Drugi sposób podejścia wykonany został przez Yafeta [3] dla związków półprzewodnikowych III—V i w pracy Kacman-Zawadzki [4] dla półprzewodników z odwróconą strukturą pasmową. Autorzy rozpatrzyli oddziaływanie typu $\vec{k} \cdot \vec{p}$ pomiędzy pasmami Γ_6 — Γ_7 — Γ_8 , zanedbując oddziaływanie z wyż-

szymi pasmami (masa dziur ciężkich jest nieskończona — tzn. pasmo jest zupełnie płaskie) zaniedbali więc efekty kwantowe Luttingera.

Uwzględnili wpływ małej przerwy energetycznej pomiędzy pasmami Γ_6 — Γ_8 co daje efekty nieparaboliczności. Tego typu rachunek dla półprzewodnika typu HgTe słuszny jest w przeciwieństwie do podejścia Luttingera dla poziomów Landaua wyżej leżących. Zgodnie z pracą [4] energie stanów elektronowych w polu magnetycznym w paśmie Γ_8 i Γ_6 przy założeniu $E \ll \frac{2}{3}\Delta$, gdzie $\Delta = E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8} \approx 1eV$ są:

$$(\Gamma_8) \quad E_n^\pm = -\varepsilon_0/2 + [(\varepsilon_0/2)^2 + \varepsilon_0 D_n^\pm]^{1/2} \quad (3)$$

$$(\Gamma_6) \quad E_n^\pm = -\varepsilon_0/2 - [(\varepsilon_0/2)^2 + \varepsilon_0 D_n^\pm]^{1/2}$$

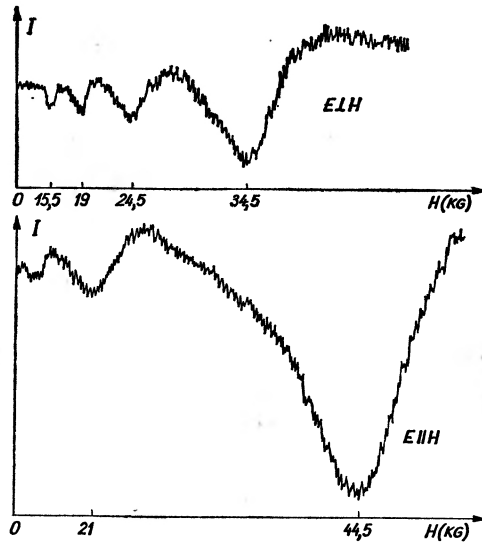
gdzie: $D_n^\pm = \hbar\omega_c \left(n + \frac{1}{2} \right) + \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m^*} \pm \frac{1}{2} g\mu_B H$ i $\varepsilon_0 \equiv E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8}$.

We wzorze (3) dla pasma Γ_8 mówimy tylko o pasmie przewodnictwa, bo pasmo dziur ciężkich jest w tym podejściu płaskie i nie rozszczepia się w polu magnetycznym $\omega_c = \frac{eH}{m^*c}$ jest nieskończenie małe. Przejdźmy teraz do eksperymentów.

Pierwsze eksperymenty magnetoptyczne dla HgTe przeprowadzili Brown, Groves i Pidgeon w pracach [5, 6]. Były to pomiary magnetoodbicia w obszarze energii fotonów od 50—380 meV i dla pól magnetycznych do 100 kGs. Mierzony współczynnik odbicia światła od próbki HgTe umieszczonej w polu magnetycznym zmienia się przy zmianie współczynnika absorpcji. Jak widać z wzoru (3) po przyłożeniu pola magnetycznego do półprzewodnika powstają „drabiny” poziomów Landaua, w których wzajemne odległości poziomów odpowiednio w pasmach Γ_6 i Γ_8 rosną z polem magnetycznym. W eksperymencie używano różnych wielkości energii fotonu $\hbar\omega$ zawsze większych od ε_0 . Rozsuwające się w polu magnetycznym poziomy Landaua odpowiednio z pasm Γ_8 i Γ_6 przechodzą przez wzajemną odległość równą $\hbar\omega$ — wtedy następuje wzrost absorpcji, a co za tym idzie zmiana współczynnika odbicia.

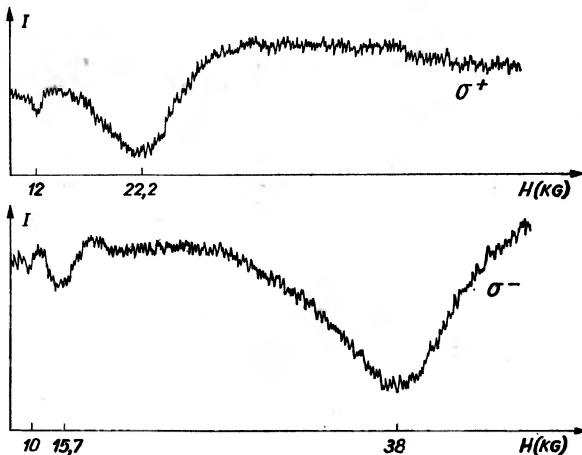
Znajdując ekstrema odbicia dla różnych wartości $\hbar\omega$ i odkładając ich wartości na wykresie energii ekstremów w funkcji pola magnetycznego otrzymujemy szeregi punktów, których odcięcie na osi energii daje odległość pasm $E_{\Gamma_6} \rightarrow E_{\Gamma_8}$ i $E_{\Gamma_8} \rightarrow E_{\Gamma_6}$ (patrz rys. 1).

W ten sposób otrzymano dla HgTe wartości $E_{\Gamma_6} - E_{\Gamma_8} = 302,5 \text{ meV} = \varepsilon_0$ i $E_{\Gamma_8} - E_{\Gamma_6} = 0$. W następnych pracach dotyczących HgTe użyto metody magnetoabsorpcji [7, 8]. Jest to metoda o tyle „czystsza”, że za absorpcję odpowiedzialna jest cała badana próbka półprzewodnika, a o odbiciu decyduje tylko powierzchnia próbki dla której mogą odgrywać rolę różnego typu stany powierzchniowe związane z jej jakością. Cytowane wyżej pomiary wykonano na specjalnie otrzymanych płytkach HgTe. Powierzchnie płytek były płaszczyznami (111). Pomiary wykonano przy temperaturze 4,4°K w polu magnetycznym do 60 kGs. Używano konfiguracji Faradaya (światło biegnie wzdłuż pola magnetycznego, a spolaryzowane jest prawo- i lewoskrętnie) σ^+ i σ^- oraz Voigta

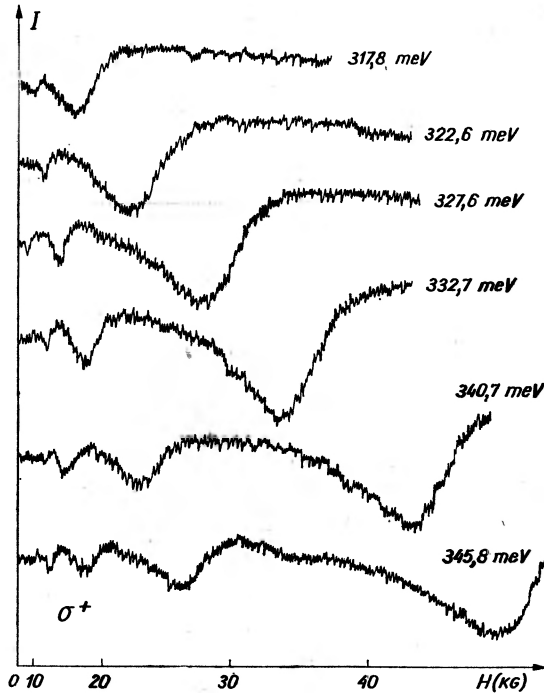


Rys. 4. Eksperymentalne dane magnetoabsorpcji w HgTe przy konfiguracji Voigta $\vec{E} \parallel \vec{H}$ i $\vec{E} \perp \vec{H}$ dla jednej wartości energii fotonu

(światło biegnie prostopadle do kierunku pola magnetycznego) przy polaryzacji $\vec{E} \perp \vec{H}$ i $\vec{E} \parallel \vec{H}$. Rys. 4, 5 i 6 przedstawiają dla ilustracji wyniki doświadczalne uzyskane w pracach [7, 8]. Na rys. 4 i 5 przedstawione są kolejno wyniki magnetoabsorpcji w HgTe dla konfiguracji Voigta i Faradaya, a w obu wypadkach przy ustalonej wartości energii fotonu. Na rys. 6 przy konfiguracji Faradaya σ^+ widzimy, że ten sam typ minimum transmisji odzwierciedlający jakiś typ przejść elektronowych występuje dla wzrastającej energii fotonu przy coraz większym polu magnetycznym.

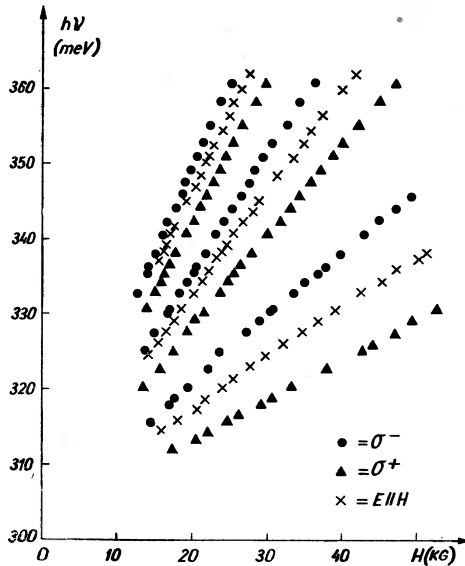


Rys. 5. Eksperymentalne dane magnetoabsorpcji w HgTe przy konfiguracji Faradaya σ^+ i σ^- dla jednej wartości energii fotonu



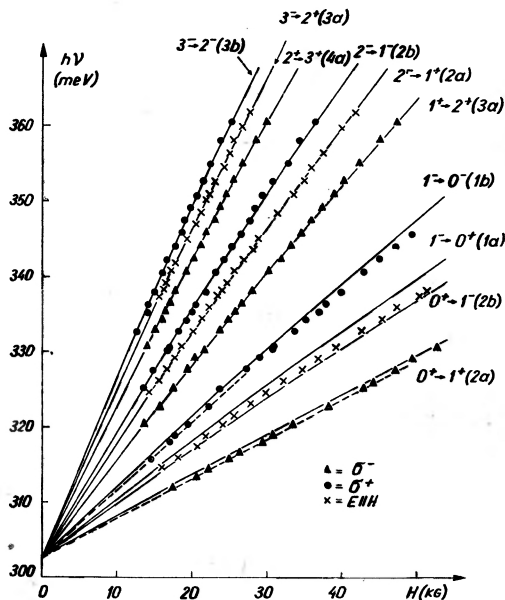
Rys. 6. Eksperymentalne dane magnetoabsorpcji w HgTe przy konfiguracji Faradaya σ^+ dla różnych wartości energii fotonu i w funkcji pola magnetycznego

Na rys. 7 odłożono w funkcji pola magnetycznego minima transmisji (odpowiadające maksimum absorpcji) uzyskane dla wszystkich badanych konfiguracji. Aby z podanych na rys. 7 wyników eksperymentalnych uzyskać dane na temat badanego półprzewodnika, wykonać należy dopasowanie teoretycznych energii przejść magnetoptycznych do uzyskanych danych doświadczalnych. W tym celu użyto omówionych wyżej dwóch podejść teoretycznych Luttingera i Kacman-Zawadzkiego. Dają one trochę inne układy poziomów energetycznych w polu magnetycznym. Ponieważ HgTe jest półprzewodnikiem z małą przerwą energetyczną, więc efekt nieparaboliczności będzie tu istotny szczególnie dla wyżej położonych poziomów lub mówiąc inaczej dla przejść przy energiach dość znacznie większych od $\varepsilon_0 = E_{R_1} - E_{R_2}$. Okazuje się konkretnie, że dla $\hbar\omega - \varepsilon_0 < 30$ meV dobrze pracującym modelem jest model Luttingera, a dla $\hbar\omega - \varepsilon_0 > 30$ meV trzeba zastosować podejście zaproponowane przez Kacman i Zawadzkiego. Rachunki prowadzi się w ten sposób, że dla obu modeli znajduje się funkcje własne i energie poziomów w polu magnetycznym. Następnie licząc prawdopodobieństwa przejść pomiędzy poszczególnymi poziomami znajduje się reguły wyboru pozwalające wziąć pod uwagę tylko najbardziej prawdopodobne przejścia. Następnie używając kilku parametrów wykonać można dopasowanie najbardziej prawdopodobnych przejść do uzyskanych danych doświadczalnych. Przedstawione to jest na rys. 8.



Rys. 7. Eksperymentalne dane maksimum magnetoabsorpcji w HgTe przy różnych, użytych w eksperymencie, konfiguracjach

Na rys. 8 linią ciągłą pokazane jest dopasowanie przeprowadzone na podstawie teorii Kacman-Zawadzki (trzy pasmowy model), a linią przerywaną według modelu Luttingera. Widać, że model ten słuszny jest przy niewysokich



Rys. 8. Porównanie wyników eksperymentalnych magnetoabsorpcji z teoretycznymi przebiegami liczonymi zgodnie z teorią Luttingera (linia przerywana) i teorią Kacman-Zawadzki (linia ciągła)

energiach ponad energię ε_0 , którą otrzymujemy z odcięcia na osi energii przy zerowym polu magnetycznym.

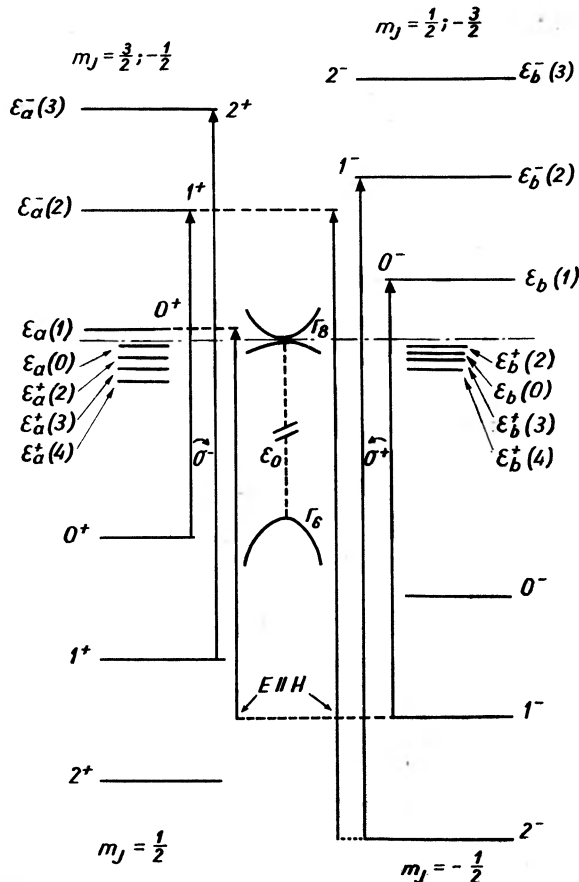
Po wykonaniu dopasowania otrzymano następujące parametry pasm dla HgTe przy $T = 4,4$ K:

$$\varepsilon_0 = 302,5 \pm 0,5 \text{ meV}$$

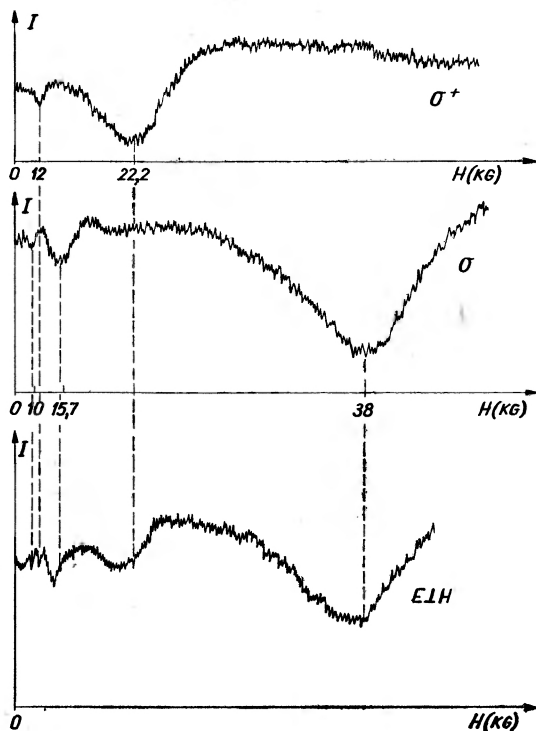
$$(\Gamma_8) \begin{cases} \frac{m_e^*}{m_0} = 0,031 \pm 0,001 \\ g_e = -22 \pm 4 \end{cases} \quad (\Gamma_6) \begin{cases} \frac{m_{v2}^*}{m_0} = 0,028 \pm 0,001 \\ g_v = -41 \pm 4 \end{cases}$$

$$(\Gamma_8) \begin{cases} \gamma_1 = -12,8 \pm 0,5 \\ \gamma = -8,4 \pm 0,1 \\ \kappa = -10,5 \pm 0,3 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{m_e^*}{m_0} = 0,033 \\ \frac{m_{v1}^*}{m_0} = 0,25 \\ g_e = -18 \end{cases}$$

gdzie γ_1 , γ , κ są parametrami w teorii Luttingera.



Rys. 9. Układ poziomów energetycznych w polu magnetycznym dla HgTe przy $k_s = 0$



Rys. 10. Ilustracja występowania „warpingu” w HgTe — przez porównanie wyników magnetoabsorpcji dla jednej wartości energii fotonu i dla konfiguracji Voigta $\vec{E} \perp \vec{H}$, która powinna (a nie jest) być równoważna konfiguracji Farałdajaya σ^+ i σ^-

Dane dla Γ_8 pasma przewodnictwa i Γ_6 lekkich dziur uzyskuje się z dopasowania wg modelu trójpasowego, a parametry pasma Γ_8 ciężkich dziur otrzymuje się z dopasowania wg modelu Luttingera. Przy tym pominięto występujący najprawdopodobniej „warping” tzn. efekt niesferyczności pasma (niesferyczności powierzchni jednakowej energii w przestrzeni \vec{k}), jako efektu dalszego rzędu.

Zaniedbano również występowanie tzw. „członów liniowych”, tzn. członów liniowych w \vec{k} w relacji dyspersji dla pasm Γ_8 . W otrzymanych parametrach dopasowania zwraca uwagę duża różnica pomiędzy czynnikami żyroskopowymi dla pasma przewodnictwa i pasma dziur lekkich, jak również zaskakująco mała masa dziur ciężkich, która z różnego typu pomiarów transportowych była na ogół bliższa wartości $\approx 0,5 m_0$. Przy przedstawionych wyżej parametrach pasm w HgTe można dla danego pola magnetycznego narysować dla $k_x = 0$ strukturę poziomów energetycznych w HgTe. Przedstawione to jest na rys. 9, gdzie zaznaczone są również różnego typu możliwe przejścia elektronowe występujące przy różnych konfiguracjach.

W opisywanych wyżej pracach nie były brane pod uwagę efekty związane z występowaniem „warpingu”, jak również „członów liniowych”. Potwierdzenie

istnienia „warpingu” znajdujemy na rys. 10, dla zrozumienia którego przypomnieć należy, że badane próbki HgTe miały taką orientację, że płaszczyzna próbki była płaszczyzną (111), tzn. kierunek prostopadły do płaszczyzny był kierunkiem [111]. Gdyby pasmo było symetryczne bez „warpingu”, konfiguracja Faradaya σ^+ i σ^- (kiedy to $\vec{H} \parallel [111]$) byłaby ekwiwalentna konfiguracji Voigta $\vec{E} \perp \vec{H}$ (wtedy $\vec{H} \perp [111]$); tak jednak w naszym przypadku nie jest i niewielkie przesunięcia minimów transmisji widoczne są na rys. 10.

Dalsza sprawa to występowanie „członów liniowych”, również pominięta w naszych pierwszych interpretacjach doświadczenia. Występowanie członów liniowych powoduje dodatkowe mieszanie się funkcji falowych pasm i wynikające stąd dodatkowe reguły wyboru (a więc prawdopodobieństwa przejść), a w eksperymencie specjalnie dokładnie przeprowadzonym pojawiają się w związku z tym dodatkowe linie oczywiście proporcjonalnie dużo słabsze od przejść podstawowych. Czytelnik znajdzie na ten temat więcej szczegółów w pracy [9].

Literatura

- [1] S. H. Groves, W. Paul, *Phys. Rev. Lett.* **11**, 505 (1963); *Proceedings of the International Conference of the Physics of Semiconductors*, Dunod Cie., Paris 1964, p. 41.
- [2] J. M. Luttinger, *Phys. Rev.* **102**, 1030 (1956).
- [3] R. Bowers, Y. Yafet, *Phys. Rev.* **115**, 1165 (1959); Y. Yafet, *Phys. Rev.* **115**, 1172 (1959).
- [4] P. Kacman, W. Zawadzki, *Phys. Stat. Sol. (b)* **47**, 629 (1971).
- [5] R. N. Brown, S. H. Groves, *Bull. Am. Phys. Soc.* **11**, 206 (1966).
- [6] S. H. Groves, R. N. Brown, C. R. Pidgeon, *Phys. Rev.* **161**, 779 (1967).
- [7] Y. Guldner, C. Rigaux, A. Mycielski, M. Grynberg, *Proceed. of the XI Intern. Conf. on the Physics of Semicond.*, Warszawa 1972, p. 351.
- [8] Y. Guldner, C. Rigaux, M. Grynberg, A. Mycielski, *Phys. Rev. B* **8**, 3875 (1973).
- [9] G. Bastard, Y. Guldner, N'Guyen Hy Hau, C. Rigaux, A. Mycielski, *Solid State Commun.* **13**, 895 (1973).

G. A. Wert, R. M. Thomson: *Fizyka ciała stałego*. PWN, Warszawa 1974, stron 532, cena zł 80.—

Książka jest przeznaczona dla inżynierów i studentów wydziałów technicznych. Autorzy stawiają sobie za cel możliwie szerokie zaznajomienie czytelnika z obecnym stanem wiedzy w dziedzinie ciała stałego, przyjmując jako podstawowe kryterium zastosowanie praktyczne podawanych wiadomości. Zakres zagadnień jest bardzo obszerny, obejmuje geometrię kryształów, defekty punktowe i dyslokacje, własności metali czystych i stopów, półprzewodniki i ich zastosowania, dielektryki i magnetyki. Autorzy zakładają przy tym, że czytelnik nie zna mechaniki kwantowej ani fizyki atomowej i molekularnej. Ponadto, w miarę możliwości, ograniczają stosowany aparat matematyczny praktycznie tylko do rachunku różniczkowego i całkowego jednej i wielu zmiennych oraz do rozwiązywania najprostszych równań różniczkowych. Elementy analizy wektorowej potrzebne są do rozumienia tylko jednego rozdziału. Silny nacisk położony jest natomiast na znajdowanie prostych i intuicyjnych modeli, ilustrujących omawiane bardziej skomplikowane zagadnienia.

Ogromny i bardzo ambitny program autorów jest w zasadzie uwieńczony powodzeniem. Książkę czyta się łatwo, tekst jest na ogół jasny i przekonujący, a ilustracje przejrzyste i pomysłowe. Myślę więc, że z powodzeniem będzie ona pełniła zadanie, dla którego została napisana. Co więcej — ze względu na niewielki zakres wymaganych pojęć wstępnych — wiele rozdziałów stanowić może dobrą lekturę uzupełniającą dla szkół średnich, przede wszystkim dla klasy IV liceów ogólnokształcących.

W uniwersyteckim fizyku ciała stałego książka ta budzi jednak mieszane uczucia. Przede wszystkim często brak w niej zupełnie podstawowych wiadomości, na przykład opis drgań sieci krystalicznej ograniczony jest praktycznie tylko do modelu Einsteina, model Debye'a jest ledwo wzmiankowany. Uproszczenia pojęciowe stosowane przez autorów są czasem już zbyt trywialne, na przykład na rysunku 11.5 tor elektronu w kryształach przedstawiony jest w postaci sprężynki, owijającej się dookoła jąder. Niektóre partie są nawet w ogóle błędne — w rozdziale 9.1 autorzy wydają się nie odróżniać jednocząstkowej energii stanu elektronowego od całkowitej energii kryształu, zawierającej w sobie oczywiście także odpychanie jądro-jądro. Dlatego też studentom wydziału fizyki książkę można polecać z zastrzeżeniami.

Podkreślić natomiast należy bardzo dobre tłumaczenie książki. Z wyjątkiem bardzo drobnych potknięć cały czas ma się uczucie, że czyta się tekst w języku oryginalnym.

Jerzy Ginter

Frederick W. Byron, Robert W. Fuller: *Matematyka w fizyce klasycznej i kwantowej*. Tom pierwszy: stron 288, PWN, Warszawa 1973, cena zł 60.—; tom drugi: stron 335, PWN, Warszawa 1974, cena zł 68.—

Po książce traktującej o metodach matematycznych fizyki nie spodziewamy się zazwyczaj niczego innego niż suchego wykładu matematycznego, który omawia poszczególne działy matematyki ze szczególnym uwzględnieniem wyników oraz metod użytecznych dla fizyki. Wykład taki to przeważnie tylko ciąg definicji, twierdzeń, dowodów, wniosków i przykładów, którego lektura mimo piękna dowodów może być nużąca.

Nie zawsze rzetelna wiedza autorów idzie w parze z umiejętnością przekazywania tej wiedzy. Kiedy autor posiada dar wykładania najtrudniejszych rzeczy w sposób prosty i zajmujący, może on wtedy liczyć na sukces swego wykładu lub swej książki. Nuda jest największym wrogiem zrozumienia.

Byron i Fuller, zachęcani być może wspaniałym sukcesem wykładów Feynmana (R. Feynman, *Wykłady z fizyki*, polskie tłumaczenie PWN, 1970—1972), postanowili napisać łatwą i interesującą książkę o metodach matematycznych fizyki. Udało im się to w stu procentach. Bezpośredni sposób narracji, pełne polotu porównania, liczne anegdoty oraz uwagi historyczne sprawiają, że lektura ich dwutomowej książki, omawiającej wiele ważnych metod matematycznych stosowanych w fizyce klasycznej i mechanice kwantowej, jest lekka i przyjemna.

Tom pierwszy tej książki dzieli się na pięć części dotyczących kolejno: analizy wektorowej, rachunku wariacyjnego, rachunku macierzowego, przestrzeni wektorowych z iloczynem wewnętrznym oraz przestrzeni Hilberta.

Z zastosowań fizycznych omawianych w tym tomie można zacytować: zasadę Hamiltona, twierdzenie Noether, małe drgania, kwantowo-mechaniczny rachunek zaburzeń, zasady minimum, równania Maxwella a nawet stosunkowo obszernie omówienie aksjomatyki mechaniki kwantowej w duchu monografii Jaucha *Foundations of quantum mechanics*.

Tom drugi podzielony też na 5 części zawiera omówienie funkcji analitycznych, funkcji Greena, równań całkowych oraz elementów teorii grup. Rozdziały poświęcone funkcjom analitycznym, funkcjom Greena i równaniom całkowym należą do najlepszych z całej książki.

Już z powyższego przeglądu treści książki widać, że pewne ważne działy matematyki mające duże zastosowanie w fizyce współczesnej nie są w książce omówione. Są to zaawansowana geometria różniczkowa a w szczególności teoria przestrzeni Riemanna i rozmaitości różniczkowalnych, teoria algebr i grup Liego oraz ich reprezentacji, teoria równań różniczkowych cząstkowych oraz teoria dystrybucji z uwzględnieniem dystrybucji o wartościach operatorowych będących językiem kwantowej teorii pola. Ta niepełność wykładu jest pewnym brakiem, lecz nie może ona zmniejszyć wartości książki.

Pomimo starannego wydania książki nie udało się uniknąć błędów nomenklaturowych tłumaczenia szczególnie w tomie drugim. Na przykład: w definicji 8.7 na stronie 171 (tom drugi) oraz w kilku innych miejscach używa się błędnego zwrotu „ciąg operatorów zbiega się” powinno być „ciąg operatorów zbiega”.

Mimo tych kilku zastrzeżeń wydaje się, że można książkę Byrona i Fullera gorąco polecić wszystkim zainteresowanym zastosowaniami matematyki w fizyce i technice a szczególnie tym, którzy słuchają regularnych wykładów z mechaniki teoretycznej lub kwantowej. Będzie ona dla nich cenną lekturą uzupełniającą.

Jeszcze jedna uwaga: przy ponownym wydaniu książki warto byłoby skorowidz do tomu pierwszego umieścić w tomie pierwszym.

Marian Kupeczyński

Aniela Wolska: **Elektromagnetyzm**, PZWS, Warszawa 1972, s. 436, cena zł 61.—

Elektromagnetyzm jest podręcznikiem przeznaczonym przede wszystkim dla nauczycieli oraz szczególnie zainteresowanych fizyką uczniów szkół średnich.

Książka podzielona jest na 5 rozdziałów: 1. pole magnetyczne, 2. ruch cząstek w polach elektrycznym i magnetycznym, 3. substancja w polu magnetycznym, 4. indukcja elektromagnetyczna i prąd zmienny, 5. fale elektromagnetyczne.

Zakres książki odpowiada w zasadzie programowi nauczania fizyki w III klasie liceum ogólnokształcącego. Poszczególne rozdziały stanowią opracowanie odpowiednich haseł programowych, a w tych fragmentach, w których treść podręcznika wykracza poza hasła programowe, autorka czyni to zgodnie z sugestiami autorów programu.

Tak ścisłe powiązanie koncepcji podręcznika z aktualnie obowiązującym programem nauczania fizyki może budzić pewne obawy, że książka straci swą aktualność z chwilą zmiany

programu. (Zmiany takiej należy oczekiwać w najbliższym czasie w związku z planowaną reformą szkolnictwa).

Autorka wychodzi jednak na przeciw spodziewanym zmianom, które zmierzać będą do uwolnienia programu nauczania fizyki w szkole. Opracowanie poszczególnych tematów jest nowoczesne i znacznie poszerzone w porównaniu z tym, co znajdujemy obecnie w podręcznikach szkolnych. Wśród tematów wykraczających poza program szkolny znalazły się zagadnienia tak istotne dla nowoczesnego ujęcia elektrodynamiki w nauczaniu szkolnym, jak prawa Maxwella, atomowa interpretacja zjawisk magnetyzmu i inne.

Książka jest bardzo dobrze opracowana pod względem metodycznym, dzięki czemu może stanowić cenną pomoc w nauczaniu fizyki w szkole. Czytelnik znajdzie w niej szereg ciekawych zadań, które, starannie dobrane, stanowią dobrą ilustrację omawianych zagadnień. Celem ich jest nie tylko zyskanie biegłości w stosowaniu poznanych praw, ale również rozszerzenie i pogłębienie wiadomości nabytych przy czytaniu książki. Książka zawiera także szereg ciekawych propozycji doświadczeń, które w większości mogą być realizowane w szkolnej pracowni fizyki.

Sądzę, że *Elektromagnetyzm* jest podręcznikiem, który można śmiało polecić jako cenną pozycję do biblioteki każdego nauczyciela fizyki.

Tadeusz Pniewski

P. T. Matthews: *Wstęp do mechaniki kwantowej*. PWN, Warszawa 1973, stron 226, cena zł 20.—

Podręcznik P. T. Matthews'a *Wstęp do mechaniki kwantowej* powstał na podstawie uniwersyteckich wykładów autora. Jest adresowany do studentów, którzy nie zetknęli się jeszcze z mechaniką kwantową i prawie nie znają analizy matematycznej. „Wiadomości, których wymaga się od czytelnika, sprowadzają się do umiejętności różniczkowania iloczynu dwu funkcji” stwierdza autor w przedmowie.

Około połowy objętości książki zajmuje teoria wprowadzona w sposób dość tradycyjny. Po wstępie omawiającym trudności fizyki klasycznej i starą teorię kwantów, wprowadzone są operatory odpowiadające wielkościom obserwowalnym, a następnie zasada nieokreśloności i równanie Schrödingera. W ostatniej części książki omówiona jest symbolika Diraca i przedstawione obrazy Schrödingera i Heisenberga. Zakres zastosowań jest tradycyjny, ale znacznie ograniczony przez założony poziom potrzebnej wiedzy matematycznej i przez zupełne pominięcie metod przybliżonych. Autor omawia jednowymiarową studnię potencjału, jednowymiarowy oscylator harmoniczny, atom wodoru, deuter i elementy teorii rozpraszania. Dyskusja jest wszędzie bardzo pobieżna. Argumenty są intuicyjne, czasem bardziej mnemotechniczne niż fizyczne. Na przykład objaśniając, że zasięg sił związanych z wymianą cięższych cząstek jest mniejszy, autor pisze (str. 176): „Gracze mogą do siebie rzucać piłkę tenisową z dużej odległości, ale gdy chcą rzucać kulę armatnią muszą znajdować się znacznie bliżej”. Paragraf 11.4, z którego zaczerpnięty jest ten cytat, jest najślabszy w całej książce i należałoby ostrzec początkujących przed czytaniem go. Zawarte tam uwagi o cząstkach elementarnych, cząstkach dziwnych, zasięgu słabych oddziaływań itd. są niejasne nawet dla piszącego tę recenzję.

Książka jest napisana z wyraźną troską o stronę dydaktyczną. Rozdziały dotyczące ogólnej teorii są zakończone streszczeniami i tematami zadań. Matematyka jest zredukowana do minimum. Dla samouków *Wstęp do mechaniki kwantowej* Matthews'a może stanowić wygodny pomost do książek trudniejszych. Dla studentów fizyki lub matematyki w Polsce, wykład ten jest za mało precyzyjny, a ludziom, dla których kontakt z mechaniką kwantową ma się ograniczyć do jednej nietrudnej książki, polecałbym raczej trzeci tom wykładów Feynmana.

Kacper Zalewski

Nowi profesorowie

Rada Państwa mianowała nowych profesorów. Tytuł profesora nadzwyczajnego nauk fizycznych otrzymali:

Jerzy Czerwonko, docent w Uniwersytecie Gdańskim,

Alfons Kawski, docent w Uniwersytecie Gdańskim,

Witold Zdanowicz, docent w Centrum Badań Naukowych PAN, Zakład Fizyki Ciała Stałego w Zabrze.

Nagrody wydziału III PAN

Dnia 6 grudnia 1974 wręczono doroczne nagrody naukowe Wydziału III PAN. W zakresie nauk fizycznych nagrody otrzymali: doc. Jerzy Mycielski, Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego, doc. Andrzej Mycielski, Instytut Fizyki PAN,

dr Jerzy Prochorow, Instytut Fizyki PAN, doc. Henryk Stachowiak, Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN, Wrocław.

Stulecie «The Physical Society of London»

W 1874 roku zostało założone w Londynie „The Physical Society of London”. Założycielem był Profesor G. Guthrie. Pierwsze posiedzenia Towarzystwa odbywały się w wiktoriańskim Huxley Building na Kensington, gdzie mieści się słynny Department of Mathematics Imperial College of Science and Technology, w którym pracowali m. in. Harry Jones F. R. S., Profesor Abdus Salam i P. T. Matthews.

W 1873 roku ukazał się *Treatise on Electricity and Magnetism* Jamesa Clerka Maxwella. Maxwell nadzwyczaj chłodno odnosił się do planów utworzenia The Physical Society of London.

Z okazji stulecia założenia Towarzystwa odbyło się w maju 1974 roku uroczyste zebranie w Londynie. Przewodniczący Towarzystwa, Sir Brian Flowers, przemówił pierwszy. Wiele uwagi poświęcił rozważaniu jak mało współczesny fizyk widzi przyrodę: „Fizyk pojmuje tylko te części natury, które dają się przetransformować do próżni. Reszty może się uczyć ale nie jest jeszcze kompetentny by dawać rady”.

Następnie przemawiali: Sir Eric Eastwood F. R. S. *Inżynieria w fizyce* (Elektronika i fizyka; radar i radioastronomia; fizyka jądra; przyrządy i pomiar), H. B. G. Casimir, Foreign Member R. S., *Badania przemysłowe i fizyka podstawowa albo lekcje, jakich fizyka może nauczyć się od technologii* (Ferryty magnetyczne; teoria Onsagera procesów nieodwracalnych; siły van der Waalsa), Sir Nevill Mott F. R. S. *Teoria i eksperyment od czasu równania Schrödingera*.

Obecnie Przewodniczącym The Physical Society of London jest Profesor A. B. Pippard F. R. S. z Cavendish Laboratory Uniwersytetu w Cambridge.

M. Suffczyński

Nagroda Holwecka w 1874 roku

W 1873 roku powstało Société Française de Physique, w 1874 The Physical Society of London. W dniach 5—9 kwietnia 1974 roku w St Helier na wyspie Jersey zebrało się trzystu fizyków dla obchodu tych rocznic. Sir Brian Flowers mówił o sytuacji fizyki brytyjskiej, Professor Pierre Aigrain o sytuacji francuskiej. Omawiano kształcenie fizyków, Nuffield Science i Open University i programy fizyki we Francji i na Węgrzech.

Wręczono medale Holwecka A. Hewishowi i Ph. Nozières.

The Holweck Medal and Prize jest nagrodą wspólną Francuskiego i Brytyjskiego Towarzystwa Fizycznego ustanowioną w 1945 roku

dla uczczenia pamięci Fernanda Holwecka, Dyrektora Laboratorium Curie Instytutu Radowego w Paryżu, zamęczonego na śmierć przez gestapo w czasie okupacji Francji. Nagrodę przyznaje się zwykle fizykowi francuskiemu i w następnym roku brytyjskiemu.

W 1974 roku przyznano dwie nagrody: A. Hewishowi, profesorowi Uniwersytetu w Cambridge i Ph. Nozières, profesorowi Uniwersytetu w Paryżu i Grenoble. Anthony Hewish wygłosił odczyt *Małe gwiazdy stwarzają duże trudności* na temat obecnego stanu wiedzy o gwiazdach neutronowych. Philippe Nozières omówił *Ostatnie postępy w efekcie Kondo* przede wszystkim formalnie.

M. Suffczyński

Nagrody brytyjskiego Instytutu Fizyki

Doroczne nagrody brytyjskiego Instytutu Fizyki otrzymali w r. 1974:

R. L. Mössbauer z Instytutu Maxa Plancka i Paula Langevina za wkład w badania materii skondensowanej (medal i nagroda Guthrie),

A. E. Litherland z Uniwersytetu w Toronto za prace w dziedzinie spektroskopii jądrowej.

Goudsmit żegna się z czytelnikami

Zgodnie ze statutem Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego skończyła się wieloletnia kadencja Redaktora Naczelnego *Physical Review Letters* — S. A. Goudsmita. W numerze tego czasopisma z 21 października 1974 ukazał się ostatni z jego świetnych listów do czytelników. Nie możemy oprzeć się chęci zacytowania fragmentów tego listu:

„...Twierdzą, że fizycy nie zmienili się w ciągu tych lat, lecz że zmieniła się fizyka. Badania fizyczne i ich koszty bardzo się rozrosły, również urosła ich ranga w oczach ludzi nie związanych z fizyką. Fizyka była, oczywiście, najważniejszym przedmiotem dla fizyka, ale przed rokiem 1940 w oczach publiczności, prasy, rządu i wojska była ceniona znacznie niżej niż zbieranie znaczków pocztowych...“

„...W dzisiejszej fizyce spotykamy krótkożyłowe kaprysy i mody w wysoce aktywnych

dziedzinach teorii i eksperymentu. Nieliczne trwale wyniki szybko wchodzą w obszar publicznego zainteresowania, a ich twórcy nie przestają być cytowani, a nawet stają się zapomniani w bardzo krótkim czasie. Ofiary nie lubią tego.

Zauważyłem, że fizycy z trudem przystosowują się do tych nowych warunków wynikających z rozwoju i szybkich zmian. Aktywny fizyk jest w duszy artystą. Szczypta paranoi jest koniecznym składnikiem sukcesu w badaniach, ale wywołuje to „konflikt z utylitarnym podejściem, którego wymaga obecna konkurencja w inicjatywie badawczej.“

„...W wyniku tych rzeczy redakcja zasympywna jest skargami w sprawach priorytetu, stronicznych recenzentów, skargami o to, że w artykułach nie są cytowane prace wcześniejsze, a nawet oskarżeniami o plagiaty. W centrum tych konfliktów znajduje się redaktor. Pewne umiejętności, jakie nabyłem na tym stanowisku, mogłyby się przydać w zarządzaniu operą, gdzie trudne primadonny są przynajmniej ładniejsze od większości tych autorów, z którymi musiałem sobie dotychczas radzić. Chociaż zauważcie, że od czasów pani Curie kariera fizyka zdaje się przyciągać bardzo atrakcyjne panie. Nauczyłem się również pisać „przyjazne odpowiedzi na nieprzyjazne listy“.

Eksperyment szkoleniowy IF PAN

Kształcenie wysoko wykwalifikowanej kadry ze stopniem naukowym doktora stanowi jedno z zadań Instytutu Fizyki PAN. Jak w większości placówek naukowych tak i w Instytucie Fizyki PAN stopień naukowy doktora można osiągnąć na dwóch drogach. Jedna droga, tradycyjna, prowadzi do doktoratu poprzez pracę badawczą, którą doktorant wykonuje będąc zatrudniony na etacie Instytutu oraz poprzez proces samokształcenia. Druga droga prowadzi przez uczestnictwo w trzyletnich studiach doktoranckich, które są zorganizowaną i bardzo intensywną formą kształcenia. Istnienie tych dwóch dróg uzyskiwania doktoratu powoduje, że w placówkach naukowych współistnieją dwie grupy pracowników naukowych, które dążą do tego

samego celu, jednakże każda z tych grup ma inne prawa i stawiane są jej inne wymagania.

W Instytucie Fizyki PAN stało się widoczne, że zróżnicowanie praw i obowiązków tych dwóch grup jest niekorzystne zarówno dla doktorantów, jak i dla samego Instytutu. Doświadczenia zdobyte w latach ubiegłych w zakresie szkolenia młodych pracowników naukowych wskazały wyraźnie na uprzywilejowanie pracowników etatowych oraz bardzo niekorzystną sytuację uczestników studiów doktoranckich. Szczególną przeszkodą jest tu jedynie trzyletni okres pobierania stypendium doktoranckiego. Jest powszechnie wiadome, że okres wykonywania pracy doktorskiej z fizyki, w szczególności fizyki doświadczalnej, jest zwykle znacznie dłuższy niż trzy lata. Wykonanie pracy badawczej z fizyki jest, jak wiadomo, nie tylko sprawą inwencji twórczej i pracowitości autora, lecz zależy od wielu czynników zewnętrznych.

W ciągu ostatnich lat w Instytucie Fizyki PAN nastąpiło zrównanie liczby uczestników studium doktoranckiego z liczbą asystentów, z tendencją dalszego wzrostu liczebności grupy pierwszej. Przedstawiciele obu grup nie dzieli bynajmniej różnica uzdolnień. Fakt przynależności do jednej czy drugiej grupy wynika przeważnie z przypadkowych możliwości etatowych.

Po przeprowadzeniu bardzo szczegółowej analizy swojej działalności w zakresie kształcenia Instytut Fizyki PAN wprowadził nowy system kształcenia doktorantów, działający w ramach istniejących przepisów o studiach doktoranckich i zatrudnianiu pracowników naukowych. W tym nowym systemie główny nacisk położony jest na możliwie jednakowe traktowanie wszystkich doktorantów, zwiększenie efektywności kształcenia, jak również włączenie do procesu kształcenia możliwie najliczniejszej grupy samodzielnych pracowników nauki i adiunktów. Podstawowe zasady tego nowego systemu są następujące:

1. Kształcenie przyszłych doktorów odbywa się w zasadzie poprzez studia doktoranckie. Młody pracownik naukowy, po okresie 1—2 lat pracy, o ile zostanie stwierdzona jego przydatność do pracy badawczej, zostaje skierowany na studia doktoranckie, po ukończeniu których wraca na etat na okres potrzebny do zakończenia nakazu pracy. Jeżeli w tym okresie nie wykaże przydatności

do pracy naukowej, opuszcza Instytut bądź przechodzi na etat inżyniersko-techniczny. W ten sposób zapewniono młodym pracownikom naukowym spokojny okres 6 lat potrzebny na zdobycie stopnia doktora oraz odpowiedniej praktyki naukowej.

2. Kształcenie zarówno doktorantów, jak i pracowników naukowych odbywa się w sposób zorganizowany. Zarówno każdy pomocniczy pracownik naukowy, jak i każdy doktorant ma wyznaczonego kierownika naukowego, który odpowiada za całokształt organizacji pracy naukowej aż do chwili uzyskania doktoratu. Od momentu zatrudnienia młodego pracownika na etacie obowiązuje go trzyletni okres szkolenia — uczestnictwo w wykładach i seminariach (60 godz. rocznie) z obowiązkiem zdawania egzaminów z tych wykładów oraz lektorat angielski, o ile znajomość tego języka jest niewystarczająca. Rolą kierownika naukowego jest wskazanie doktorantowi odpowiednich wykładów, prowadzonych na terenie Instytutu bądź w innych placówkach naukowych czy naukowo-dydaktycznych.

3. Wprowadzenie nowego systemu kształcenia wymaga zwiększonego zaangażowania samodzielnych pracowników nauki i adiunktów w proces szkolenia doktorantów. Dotyczy to głównie obowiązku prowadzenia wykładów — zarówno samodzielni pracownicy nauki, jak i adiunkci posiadający stopień doktora co najmniej od trzech lat obowiązani są raz na dwa lata prowadzić wykład specjalistyczny (30 godz. rocznie).

Synteza pierwiastka 106

Od kilku lat w Berkeley, w Dubnie i w Oakridge prowadzi się prace zmierzające do wytworzenia pierwiastka 106.

Tradycyjna metoda wytwarzania nowych ciężkich pierwiastków polega na bombardowaniu tarczy z możliwie najcięższych dostępnych pierwiastków (np. plutonu lub kalifornu) jonami wielokrotnie zjonizowanymi. Jądra złożone, wytworzone w takich zderzeniach, mają jednak bardzo mały przekrój czynny na szukane reakcje. Wadą metody jest też silne tło od produktów rozszczepienia tarczy.

W Zjednoczonym Instytucie Badań Jądrowych w Dubnie, w laboratorium kierowanym przez G. Flerowa, zastosowano nową metodę, której koncepcję wysunął J. T. Oganiesjan. Trudności eksperymentalne związane z silnym tłem omija się przez zastosowanie jako tarczy trwałego jądra magicznego, ołowiu lub bizmutu, które bombarduje się jonami o masach większych od 40. Użycie ołowiu lub bizmutu zamiast łatwo rozszczepialnych pierwiastków znacznie upraszcza eksperyment, eliminuje tło i pozwala na wykrycie nowego pierwiastka poprzez rozszczepienie spontaniczne. W ten sposób bombardując ołów jonami tytanu wykryto dwa nowe izotopy pierwiastka 104. Izotopów pierwiastka 106 poszukiwano poprzez reakcję $Pb(^{54}Cr, xn) 106$. W reakcjach $^{208} 207Pb \times ^{54}Cr$ wykryto spontanicznie rozszczepiający się izotop o czasie życia 7,5 μs . Na podstawie analizy wyników grupa Flerowa doszła do wniosku, że obserwuje się izotop $^{25} 106$, który powstaje w reakcjach z emisją 2 lub 3 neutronów. Obecnie poszukuje się innych izotopów pierwiastka 106. Również podjęte będą próby syntezy pierwiastków 108 i 110.

W Berkeley, A. Ghiorso i G. Seaborg stosując metodę tradycyjną bombardowali ^{249}Cf jonami ^{18}O . Zaobserwowano powstawanie izotopu pierwiastka 106 o czasie życia 0,9 s, przechodzącego przez rozpad α w pierwiastek 104, który z kolei, również przez rozpad α przechodził w nobel. Użyto bardzo wysokiej czystości tarczy z kalifornu, specjalnie przygotowanej przez K. Huleta i R. Lougheda. Atomy 106 wychodzące z tarczy porywał prąd gazu i kierował na detektory rozpadów α .

Synchrocyklotron w CERN-ie po kuracji odmladzającej

W synchrocyklotronie, pierwszym CERN-owskim akceleratorze protonów, który rozpoczął działanie w r. 1957, przeprowadzono szereg zmian dla powiększenia natężenia wiązki i polepszenia jej parametrów.

Zmieniono m. in. źródło jonów, wymieniono uzwojenia magnesu, które doznały dużych szkód radiacyjnych, zainstalowano nową komorę próżniową układu przyspieszającego, założono nowy układ ekstrakcyjny, zmieniono układ częstotliwości radiowych oparty na modulatorze kamertonowym na układ oparty na wirującym kondensatorze dający wyższe napięcia przy podwyższonej częstotliwości repetycji.

W początkach października 1974 przeprowadzono próby techniczne akceleratora. Użytkano prąd wiązki 0,6 μA . Należy oczekiwać, że w pełnym reżimie pracy osiągnie się prąd 10 μA i że wkrótce będzie można rozpocząć program badawczy przy pomocy tego synchrocyklotronu, który otrzymał teraz nazwę SC-2.

C. L. Cowan (1920—1974)

Dnia 24 maja 1974 zmarł w wieku 54 lat znany amerykański fizyk Clyde L. Cowan Jr.

W latach 1949—1957 Cowan pracował w Los Alamos Scientific Laboratory. Od 1958 był profesorem Amerykańskiego Katolickiego Uniwersytetu w Waszyngtonie.

W r. 1956 Cowan wspólnie z F. Reinesem przeprowadził doświadczenie potwierdzające istnienie neutrina.

POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

Warunki prenumeraty czasopisma

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

Prenumeratorzy indywidualni mogą opłacać w urzędach pocztowych i u listonoszy lub dokonywać wpłat na konto PKO 4-4-777 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, ul. Wronia 23, 00-840 Warszawa, 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 w Krakowie, 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).

INFORMATION FOR SUBSCRIBERS

A subscription order stating the period of time, subscriber's name and address can be sent to any subscription agent or directly to Foreign Trade Enterprise ARS POLONA-RUCH, 00-068 Warszawa, Krakowskie Przedmieście 7, P.O. Box 1001, Poland.

Please send payments (annual subscription US \$ 12,0) to the account of ARS POLONA-RUCH through Bank Handlowy S. A., Traugutta 7, 00-067 Warszawa, Poland.

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma

TREŚĆ

W. Szymańska — Zjawiska transportu elektronowego w chalcogenidkach ołowiu	5
A. Jędrzejczak — Strojone półprzewodnikowe lasery podczerwieni	17
J. Ginter — Rozpraszanie Ramana w ciałach stałych	33
H. Rzewuski — Implantacja jonów w półprzewodnikach	49
J. A. Gaj — Ekscytony przy silnych wzbudzeniach	69
P. Byszewski — Rezonans magnetofononowy	83
K. Jankowski — Pewne aspekty zastosowań teorii pola krystalicznego do badania domieszek ziem rzadkich w półprzewodnikach $A^{II}B^{VI}$	99
A. Mycielski — Magnetoptyka w półprzewodnikach z zerową przerwą energetyczną	109

RECENZJE

G. A. Wert, R. M. Thomson — Fizyka ciała stałego (J. Ginter)	119
F. W. Byron, R. W. Fuller — Matematyka w fizyce klasycznej i kwantowej (M. Kupczyński)	119
A. Wolska — Elektromagnetyzm (T. Pniewski)	120
P. T. Matthews — Wstęp do mechaniki kwantowej (K. Zalewski)	121

KRONIKA

CONTENTS

W. Szymańska — Electron Transport Phenomena in Lead Chalcogenides	5
A. Jędrzejczak — Tunable Infrared Semiconductor Lasers	17
J. Ginter — The Raman Scattering in Solids	33
H. Rzewuski — Ion Implantation in Semiconductors	49
J. A. Gaj — Excitons in Semiconductors at High Excitation	69
P. Byszewski — The Magnetophonon Resonances in Semiconductors	83
K. Jankowski — Some Aspects of the Crystal Field Theory Applications for Research of Rare Earth Ions in $A^{II}B^{VI}$ Semiconductors	99
A. Mycielski — Magneto-optics in Zero-Gap Semiconductors	109

REVIEWS

CHRONICLE