PTF DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU WIEDZY FIZYCZNEJ

VIII Ogólnopolskie Seminarium Związków Półprzewodnikowych

Jaszowiec, 24 kwietnia - 1 maja 1977

ZARZĄD

Prezes

Prof. dr ZDZISŁAW WILHELMI

Wiceprezesi

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

Sekretarz Generalny

Doc. dr JAROSŁAW PIASECKI

Skarbnik

Doc. dr KAZIMIERZ ROSIŃSKI

Członkowie Zarządu

Prof. dr JULIAN AULEYTNER Prof. dr ANDRZEJ BIAŁAS Prof. dr ANDRZEJ BUDZANOWSKI Mgr HENRYK KACZOREK Doc. dr ADAM KUJAWSKI Prof. dr JAN STANKOWSKI

oraz redaktorzy naczelni czasopism PTF Prof. dr WIESŁAW CZYŻ Doc. dr TOMASZ HOFMOKL Prof. dr PRZEMYSŁAW ZIELIŃSKI

PRZEWODNICZĄCY ODDZIAŁÓW TOWARZYSTWA

Prof. dr hab. EUDOKIA OSTASZEWICZ (Białystok) Dod. dr BOGDAN CAŁUSIŃSKI (Częstochowa) Doc. dr BRONISŁAW JACHYM (Gdańsk) Dr hab. ANDRZEJ ZASTAWNY (Gliwice) Dr MAREK ZRAŁEK (Katowice) Doc. dr hab. WITOLD PRECHT (Koszalin) Prof. dr KAZIMIERZ GROTOWSKI (Kraków) Prof. dr hab. STANISŁAW SZPIKOWSKI (Lublin) Doc. dr JERZY JATCZAK (Łódź) Prof. dr hab. APOLONIA WRZESIŃSKA (Opole) Doc. dr hab. JERZY PIETRZAK (Poznań) Doc. dr hab. MAREK RYTEL (Rzeszów) Doc. dr TADEUSZ REWAJ (Szczecin) Doc. dr hab. STANISŁAW ŁĘGOWSKI (Toruń) Doc. dr ANIELA WOLSKA (Warszawa) Prof. dr hab. CECYLIA WESOŁOWSKA (Wrocław)

> ADRES ZARZĄDU 00-681 WARSZAWA, ul. Hoża 69

POSTĘPY FIZYKI

DWUMIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY UPOWSZECHNIANIU WIEDZY FIZYCZNEJ

TOM 28, ZESZYT 5

PAŃSTWOWE

WYDAWNICTWO

NAUKOWE

1977

RADA REDAKCYJNA

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

KOMITET REDAKCYJNY

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

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

Korespondenci Oddziałów PTF

mgr Irena Lasocka (Białystok) doc. dr hab. Witold Wacławek (Częstochowa) dr Stanisław Zachara (Gdańsk) doc. dr hab. Józef Szpilecki (Gliwice) dr Elżbieta Zipper (Katowice) dr Anna Kapuścik (Kraków) mgr Józef Pomorski (Lublin) doc. dr hab. Leszek Wojtczak (Łódź) doc. dr Mieczysław Piróg (Opole) dr Andrzej Gaj (Poznań) mgr Alina Lakner-Małowicz (Szczecin) dr Hanna Męczyńska (Toruń) doc. dr hab. Aniela Wolska (Warszawa) dr Bernard Jancewicz (Wrocław)

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

Nakład 2905+95 egz. Ark. wyd. 10,25. Ark. druk. 9¹⁴/₁₆. Papier druk. sat. kl. III. 70×100, 80 g. Oddano do składania w czerwcu 1977. Podpisano do druku w październiku 1977. Druk ukończono w październiku 1977. Zam. 622/77. C-23. Cena 15.—

Drukarnia Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, Manifestu Lipcowego 13

Teodor Kopcewicz (1910–1976)



Teodor Kopcewicz

W dniu 8 listopada 1976 r. zmarł w Warszawie znakomity geofizyk polski prof. dr Teodor Kopcewicz. Zmarły był profesorem zwyczajnym Uniwersytetu Warszawskiego i dyrektorem Instytutu Geofizyki tegoż Uniwersytetu. Był wieloletnim pracownikiem b. PIHM-u, który mu zawdzięcza pionierską działalność w zakresie organizacji badań aerologicznych w Polsce, a następnie służby badawczej skażeń radioaktywnych i przemysłowych w atmosferze. Był laureatem wielu nagród naukowych, odznaczonym Medalem X-lecia PRL i Krzyżem Kawalerskim Orderu Odrodzenia Polski. Był nauczycielem i wychowawcą młodego pokolenia geofizyków polskich zajmujących się fizyką atmosfery.

Teodor Kopcewicz urodził się 9 listopada 1910 r. we wsi Łukomie, pow. Rypin, w woj. bydgoskim, z ojca Stanisława i matki Marii z Łukowskich. W Łukomiach pozostawał do śmierci ojca w 1917 r., a następnie wraz z rodziną przeniósł się do pobliskiego miasta powiatowego Sierpca. Tu rozpoczął naukę najpierw w siedmioklasowej szkole powszechnej, a następnie w miejscowym gimnazjum. Trudne warunki materialne sprawiły, że po ukończeniu trzeciej klasy przeniósł się do Lipna, gdzie dzięki pomocy materialnej ze strony dalszej rodziny ukończył gimnazjum im. Romualda Traugutta, uzyskując w 1929 r. świadectwo dojrzałości.

Studia wyższe na Wydziale Matematyczno-Przyrodniczym Uniwersytetu Warszawskiego rozpoczął w tym samym roku. Były to trudne lata dla młodego studenta. Mieszkanie i skromne utrzymanie w Warszawie zapewnił mu wuj, Józef Łukowski, nauczyciel szkoły powszechnej. Na pozostałe wydatki zarabiał korepetycjami. W tym właśnie okresie poznałem go i zachowałem wiele najlepszych wspomnień z lat spędzonych wspólnie na ławie studenckiej. Mimo młodego wieku wykazywał on już w owym czasie dojrzałość i konsekwencję w dążeniu do szybkiego i pomyślnego ukończenia studiów. Jego zdolności zwracają uwagę różnych profesorów — w szczególności egzamin z geometrii analitycznej zdany u prof. Kazimierza Żórawskiego z wynikiem bardzo dobrym staje się momentem wyjściowym do kilkuletnich bliskich z nim kontaktów.

W tym czasie staje się Kopcewicz częstym gościem w domu profesora dopomagając mu w różnych pracach związanych z przygotowaniem do druku monograficznego podręcznika *Geometrii analitycznej*.

Czteroletnie studia zostają zakończone pracą magisterską z fizyki teoretycznej. Jej tematem jest teoria przewodnictwa elektrycznego gazów.

Po ukończeniu studiów odbywa Kopcewicz służbę wojskową w Dywizyjnym Kursie Podchorążych Rezerwy 24 p. p. w Łucku. Po kilku miesiącach zostaje jednak ze względów zdrowotnych zwolniony i powraca do Warszawy, by objąć w Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego obowiązki młodszego asystenta. Równocześnie z zajęciami dydaktycznymi rozpoczyna, pod kierunkiem profesora Stefana Pieńkowskiego, pracę badawczą w dziedzinie spektroskopii molekularnej nad rozproszeniem ramanowskim światła w kryształach. W 1936 r. idąc zapewne za sugestią profesora Pieńkowskiego i przy jego pomocy udaje się, jako stypendysta Funduszu Kultury Narodowej, na dalsze studia do Instytutu Fizyki Ziemi Uniwersytetu w Strasburgu. Tam styka się po raz pierwszy z geofizyką prowadząc w tym zakresie studia pod kierunkiem wybitnego geofizyka, profesora Edwarda Rothé. Owocem tych studiów była praca nad zawartością ciał promieniotwórczych w niektórych skałach alzackich oraz dyplom inżyniera geofizyka. Po powrocie do Warszawy prowadzi Kopcewicz jeszcze przez rok podobne badania skał polskich.

W tym okresie w Państwowym Instytucie Meteorologicznym (PIM-ie) nastąpiły głębokie przemiany. Na czele Instytutu stanął znakomity fizyk teoretyk Jan Blaton, który zaczął poszukiwać współpracowników wśród młodych, zdolnych fizyków. W ich liczbie znalazł się również Kopcewicz, który w połowie 1938 r. objął kierownictwo Obserwatorium Aerologicznego w Legionowie. Były to lata radykalnego ożywienia i modernizacji działalności tej placówki. Szybko zorganizował w niej Kopcewicz regularną służbę radiosondowań atmosfery przy użyciu najnowocześniejszych wówczas metod (radiosonda Bureau). Z tamtego czasu datuje się również pierwsza publikacja aerologiczna Kopcewicza.

Wybuch wojny i okupacja przerwały tę działalność. Placówki służby meteorologicznej zostały przejęte przez okupanta, a rodzina Kopcewiczów, która mieszkała w domu pracowniczym na terenie Obserwatorium, została z niego wysiedlona. W latach 1939—1944 Kopcewicz działał jako wykładowca fizyki w zorganizowanym tajnym nauczaniu na kompletach Uniwersytetu Warszawskiego i Szkoły Głównej Gospodarstwa Wiejskiego, a ponadto w latach 1942— 1944 wykładał fizykę w IX Obowiązkowej Szkole Zawodowej w Warszawie.

Wybuch Powstania Warszawskiego zastaje rodzinę Kopcewiczów w Legionowie. W wyniku działań zbrojnych jeszcze raz zostaje ona zmuszona do opuszczenia mieszkania, do którego już nie powróciła.

W połowie kwietnia 1945 r. organizuje się Państwowy Instytut Hydrologiczno-Meteorologiczny (PIHM). Kopcewicz obejmuje w nim stanowisko naczelnika Wydziału Aerologii. Początki były niezwykle trudne. Wzniesiony przed wojną budynek Obserwatorium Aerologicznego w Legionowie został przez wycofującego się okupanta zrównany z ziemią, a tymczasową siedzibą aerologii stał się wiekowy, na poły zmurszały, kilkuizbowy, drewniany budynek na Bielanach (na terenie, gdzie obecnie mieści się siedziba Instytutu Meteorologii i Gospodarki Wodnej). W niedługim czasie pojawiło się kilku dawnych pracowników Obserwatorium. Wówczas to rozpoczęła się moja pięcioletnia współpraca z Kopcewiczem.

Jak w przeważającej liczbie placówek naukowych (i nie tylko naukowych) start w 1945 r. następował z poziomu zera absolutnego. Tak też było i z Obserwatorium Aerologicznym. Jednak szczęśliwy zbieg okoliczności doprowadził do odkrycia pozostawionych przez okupanta w zakładach przemysłowych mechaniki precyzyjnej na Dolnym Śląsku dużych zapasów elementów wchodzących w skład radiosondy meteorologicznej używanej przez wojska niemieckie (radiosondy Langa). Równocześnie znaleziono nieco sprzętu służącego do rejestracji sygnałów tej radiosondy. W ciągu roku (rozwiązując przy okazji niemało problemów technicznych i konstrukcyjnych) zmontowano ze znalezionych elementów kilkaset radiosond (liczbę niezbędną, by zapewnić regularne prowadzenie codziennych sondaży), zbudowano układy służące do kalibracji sond przed lotem oraz wysokoczułe odbiorniki radiowe do odbioru ich sygnałów. Dzięki ogromnemu wysiłkowi, pomysłowości i inicjatywie już w jesieni 1947 roku przeprowadzono serie radiosondaży próbnych, a od 1 stycznia 1948 roku podjęto regularną słuźbę radiosondowań. Była to w Europie powojennej jedna z najwcześniej uruchomionych cywilnych służb aerologicznych.

W tym okresie niezależnie od prac organizacyjnych prowadzi własne badania teoretyczne, prace redakcyjne i popularyzacyjne.

W połowie 1947 r. przedstawia w Uniwersytecie Warszawskim rozprawę na temat *Wielkości niezmiennicze w atmosferze i ich znaczenie dla meteorologii* synoptycznej uzyskując na jej podstawie stopień doktora nauk fizycznych. Równocześnie opracowuje pierwszy tom szeroko zakrojonego podręcznika Fizyka atmosfery, który ukazał się w 1949 r. Zawierał on dwie części: "Aerologię" — w której omówiono procesy termodynamiczne zachodzące w atmosferze — i "Metodykę i technikę pomiarów meteorologicznych" (zarówno przyziemnych, jak i prowadzonych w atmosferze swobodnej).

W tym też czasie Ministerstwo Komunikacji, któremu wówczas podlegał PIHM, podejmuje prace nad odbudową Obserwatorium w Legionowie. Projektantem był inż. architekt Borys Zinserling, jednak osobiste zaangażowanie się Kopcewicza w tę sprawę było ogromne. Nie tylko bierze on czynny udział w wypracowaniu koncepcji projektu, lecz niemal nieustannie sam nadzoruje przebieg realizacji budowy.

Po doktoracie został Kopcewicz powołany w 1948 r. na Katedrę Geofizyki II w Uniwersytecie Warszawskim (jako z-ca profesora) dzieląc odtąd swą działalność między dwie placówki. W latach 1950 i 1951 odbył przewód habilitacyjny na Wydziale Matematyki, Fizyki i Chemii UW i w ostatnich dniach 1951 r. uzyskał stopień naukowy docenta geofizyki.

Od momentu powołania na Katedrę Geofizyki rozpoczął Kopcewicz intensywną działalność dydaktyczną. Katedra jego, jedyna w Polsce wyspecjalizowana w fizyce atmosfery, wzięła na siebie trudne zadanie możliwie szybkiego wykształcenia w tej dziedzinie kadry młodych naukowców. Wskutek braku współpracowników o odpowiednich kwalifikacjach przez pierwsze lata prowadził sam obowiązujące na tym kierunku studiów zajęcia (zarówno wykłady jak też i ćwiczenia). Niezależnie od tego wykładał również i w PIHM-ie na kursach doskonalących przeznaczonych dla techników meteorologicznych i obserwatorów. Z tej ostatniej działalności pochodzi również szereg artykułów typu szkoleniowego wydrukowanych w "Wiadomościach Służby Hydrologicznej i Meteorologicznej".

W 1953 roku Katedra Geofizyki II została przemianowana na Katedrę Fizyki Atmosfery, a Kopcewicz uzyskuje nominację na profesora nadzwyczajnego. W tym okresie tematyka jego prac przesuwa się od zagadnień czysto termodynamicznych ku dynamice ruchów mas powietrza. Zapoczątkowała tę zmianę rozprawa habilitacyjna nad wpływem lepkości turbulencyjnej powietrza na pionowy rozkład wiatru w tarciowej warstwie atmosfery Ziemi. W innych pracach tej grupy na szczególną uwagę zasługuje przeprowadzenie ogólnej klasyfikacji poziomych kołowych wirów stacjonarnych w atmosferze w zależności od pionowego rozkładu prędkości kątowych i pionowego gradientu temperatury powietrza. Dominującym jednak w późniejszych latach działalności naukowej Kopcewicza stało się zagadnienie skażeń atmosfery substancjami radioaktywnymi pochodzącymi z próbnych wybuchów jądrowych i śledzenie drogi ich rozprzestrzeniania się w atmosferze.

Problemów w tej dziedzinie jest niemało, począwszy od metodyki pomiaru skażeń u powierzchni Ziemi i w wyższych warstwach atmosfery, do poszukiwania dróg rozprzestrzeniania się tych pyłów w wysokich warstwach atmosfery i spływania z nich ku powierzchni Ziemi. Prace Kopcewicza i jego współpracowników rozpoczęte od zorganizowania w latach 1958—1963 terenowej sieci pomiarów skażeń radioaktywnych powietrza i wody na terenie całej Polski pozwoliły na wykrycie szeregu regularności w tych procesach (rozdział czasowego przebiegu skażenia atmosfery na składową periodyczną o okresie rocznym oraz przypadkową, pozostającą w ścisłym związku ze zmiennością warunków meteorologicznych w danym obszarze) i ich interpretację przez powiązanie z różnego typu ruchami mas i prądów atmosferycznych.

Inny zespół zagadnień z kręgu zainteresowań Kopcewicza wiąże się z obecnością u powierzchni Ziemi naturalnych radionuklidów (pochodnych radonu). Wywołana tym radioaktywność powietrza jest zmienna, a jej wielkość może być powiązana z naturą mas powietrza obecnych nad obszarem pomiarowym z procesem ich transformacji oraz z występowaniem hydrometeorów. Po odejściu z PIHM-u prace te prowadził Kopcewicz w Katedrze uniwersyteckiej oraz w latach 1965—1968 również w Centralnym Laboratorium Ochrony Radiologicznej. Stanowiły one zasadniczą treść jego działalności badawczej w ostatnich latach życia. Trochę na marginesie tego głównego nurtu badawczego znajdują się prace poświęcone metodzie średnioterminowej (5—7 dni) prognozy meteorologicznej dla Polski (1953—1954) i prace związane z fizyką chmur i mgieł i procesami kondensacji pary wodnej w atmosferze (1962—1965).

Dziełem Kopcewicza zajmującym szczególne miejsce w polskim piśmiennictwie geofizycznym jest jego podręcznik *Fizyka atmosfery*. O tomie pierwszym wspominaliśmy poprzednio. Tom drugi, który ukazał się w 1959 r., zawiera kinematykę i dynamikę atmosfery. Niestety, nie doczekała się opracowania część czwarta, która miała ująć zagadnienia własności optycznych i elektrycznych atmosfery.

Szkicując sylwetkę profesora Kopcewicza nie można pominąć jego dużej aktywności organizacyjnej — zarówno na terenie krajowym, jak i międzynarodowym. Przez cztery lata pełnił obowiązki najpierw dziekana Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii, a potem prorektora do spraw nauczania w Uniwersytecie Warszawskim. Był członkiem wielu rad naukowych i komitetów (m. in. komitetów PAN — Międzynarodowego Roku Geofizycznego, Międzynarodowej Współpracy Geofizycznej, Geofizyki), Komisji Aerologicznej Światowej Organizacji Meteorologicznej. Odbył szereg podróży naukowych po licznych krajach europejskich i po Stanach Zjednoczonych AP, przedstawiając w wykładach wyniki swoich prac.

Przez całe życie profesor Kopcewicz był związany z Uniwersytetem Warszawskim. W kierowanej przez siebie placówce wykształcił kilkudziesięciu magistrów i sześciu doktorów.

Śmierć profesora Kopcewicza jest niepowetowaną stratą dla nauki polskiej. Straciła ona w jego osobie znakomitego i dociekliwego badacza, wybitnego organizatora, nauczyciela i wychowawcę. Dla nas zaś, którzy byliśmy przyjaciółmi Zmarłego, odejście jego oznacza stratę szlachetnego i prawego człowieka, którego żegnamy z głębokim żalem. W dniach 24. IV. — 1. V. 1977 r. odbyło się w Jaszowcu kolejne, ósme, Ogólnopolskie Seminarium Związków Półprzewodnikowych. Organizatorem Seminarium był Instytut Fizyki PAN przy współudziale dziesięciu instytutów i innych placówek naukowych z całej Polski. W obradach uczestniczyło około 200 osób z prawie wszystkich ośrodków zajmujących się problematyką półprzewodników w Polsce.

Wygłoszono 42 komunikaty z prac własnych oraz 10 referatów przeglądowych. Referaty przeglądowe publikowane są w niniejszym zeszycie "Postępów Fizyki". Referaty z prac własnych będą opublikowane w "Pracach Instytutu Fizyki PAN".

Seminarium w Jaszowcu, posiadające już wieloletnią tradycję, jest jedyną w skali kraju okazją do prezentacji własnych prac i kierunków badawczych przed tak szerokim audytorium naukowców zajmujących się fizyką i zastosowaniami związków półprzewodnikowych. Referowane prace stanowią jednocześnie przegląd aktualnych problemów fizyki półprzewodników w Polsce.

W imieniu Komitetu Organizacyjnego chciałbym gorąco podziękować wszystkim osobom i instytucjom, które przyczyniły się do zorganizowania Seminarium. Serdecznie dziękuję pani U. Blinowskiej i panu L. Borgowi za pełną poświęcenia pracę, jaką włożyli w przygotowanie i zorganizowanie Seminarium. Dyrektorowi kopalni "Mysłowice" mgr inż. Sakwerdzie bardzo dziękuję za umożliwienie odbycia Seminarium w domu wypoczynkowym "Gwarek". Kierownictwu i personelowi tego domu jesteśmy wdzięczni za zapewnienie uczestnikom Seminarium doskonałych warunków.

Robert R. Gałązka

Maciej Suffczyński

Instytut Fizyki PAN Warszawa

Ekscytony związane na neutralnych domieszkach

Excitons Bound to Neutral Impurities

Abstract: Binding energies of excitons bound to neutral donors or acceptors in semiconductors can be roughly estimated from analogy with the hydrogen molecules and positronium molecules. Intrinsic angular momentum of holes in the excitonic complexes determines the fine structure of optical spectra of excitons bound to neutral donors or acceptors.

Badania absorpcji optycznej i luminescencji w kryształach jonowych i półprzewodnikach dostarczają daleko idących informacji o parametrach samoistnego kryształu oraz o defektach i domieszkach. W szczególności ekscytony w półprzewodnikach i kryształach jonowych dają ostre linie optyczne, których pomiary przy dużej zdolności rozdzielczej dostarczają cennych ilościowych wiadomości o parametrach samoistnego kryształu oraz o centrach domieszkowych. Pomiary optyczne poważnie uzupełniają wyniki pomiarów rentgenowskich, mikroskopii elektronowej oraz rezonansu paramagnetycznego.

Ekscyton jako wzbudzenie, w którym elektron z pasma przewodnictwa oddziałuje z dziurą w pasmie walencyjnym, stanowi układ w całości elektrycznie neutralny. Jednak różnice mas efektywnych elektronu i dziury, różnice degeneracji funkcji falowych pasm przewodnictwa, z którego pochodzi elektron, i pasm walencyjnych, z których pochodzi dziura, różnice sprzężeń elektronu i dziury z fononami sprzyjają podatności ekscytonu na oddziaływania z polami zewnętrznymi, z siecią kryształu oraz na wpływy niejednorodności kryształu.

W szczególności defekty i domieszki takie jak donory i akceptory i domieszki izoelektronowe często wiążą czyli lokalizują ekscytony. Tworzą się stany związane typu małych molekuł (zob. tabela 1). Większość ich przewidział był już Lampert [1] i Moskalenko [2]. Kreacja tych stanów ekscytonów związanych w absorpcji optycznej i ich promienista rekombinacja w luminescencji dają wyraźne linie o natężeniach większych aniżeli natężenia linii ekscytonów swoMolekuły wodoru i analogiczne kompleksy ekscytonowe: \oplus — donor, \ominus — akceptor, o — izo-elektronowa domieszka, h^+ — dziura, e^- — elektron

	1		-
atom wodor u ⇒	$ \begin{array}{c} h^+e^-\\ \oplus e^-\\ \ominus h^+\\ \textcircled{0} h^+e^- \end{array} $	ekscyton neutralny donor neutralny akceptor izo-elektronowa domieszka + ekscyton	
molekuła wodoru ⇒	$h+e^-h+e^-$ biekscyton $\oplus e^-h+e^-$ neutralny donor + ekscyton $\oplus h+e^-h^+$ neutralny akceptor + ekscyton $\oplus e^-h^+ \oplus$ para: donor akceptor + ekscyton		
jon molekuły wodoru \Rightarrow	$\oplus e^-h^+$	zjonizowany donor + ekscyton	

bodnych. Podobnie jak w normalnych warunkach częściej obserwujemy molekuły aniżeli pojedyncze atomy, tak w półprzewodnikach obserwujemy jako najsilniejsze linie pochodzące od kompleksów ekscytonowych związanych na neutralnych akceptorach, na neutralnych donorach i na domieszkach izoelektronowych [3-19].

Dla zrozumienia natury kompleksów ekscytonowych podstawowe znaczenie mają pomiary położenia linii rekombinacji promienistej na skali energii, czyli energii wiązania ekscytonu w kompleksie. Na Konferencji Luminescencji w Tokio w 1975 roku C. H. Henry z Bell Laboratories w przeglądowym referacie [6] wyraźnie podkreślił, jak ważna jest dla identyfikacji centrów w krysztale znajomość energii wiązania ekscytonów na centrach czyli energii lokalizacji ekscytonów.

Zebrane dane optycznych pomiarów widm ekscytonowych doprowadziły do ustalenia kilku reguł empirycznych. Haynes [7] badając widma fotoluminescencji krzemu ustalił doświadczalnie, iż energia wiązania ekscytonu $E_{\rm DX}$ na neutralnym donorze (i na neutralnym akceptorze $E_{\rm AX}$) stanowi w przybliżeniu 10% energii jonizacji donoru $E_{\rm D}$ (i odpowiednio akceptoru $E_{\rm A}$), (zob. rys. 10w [5]):

$$E_{\mathrm{D}\mathbf{X}} = a_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{D}} , \qquad (1)$$

$$E_{\rm AX} = a E_{\rm A} , \qquad (2)$$

$$a = 0, 1. \tag{3}$$

Jest to tzw. regula Haynesa.

Halsted i Aven' [8, 9] mierzyli fluorescencyjną emisję kryształów AII-BVI, w szczególności ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, ZnTe i CdTe, niedomieszkowanych i domieszkowanych Cl, Cu, Ag i Au. Stwierdzili, iż energia wiązania ekscytonu na neutralnym akceptorze stanowi około 10% energii jonizacji akceptora, energia wiązania ekscytonu na neutralnym donorze stanowi około 20% energii jonizacji donoru (zob. rys. 13 i 14 w [5]):

$$E_{\mathbf{A}\mathbf{X}} = a_{\mathbf{A}}E_{\mathbf{A}}, \quad a_{\mathbf{A}} = 0, 1, \qquad (4)$$

$$E_{\mathrm{DX}} = a_{\mathrm{D}} E_{\mathrm{D}}, \quad a_{\mathrm{D}} = 0, 2.$$
 (5)

Pomiary tego rodzaju wymagają starannego porównania położeń linii domieszkowych i linii kompleksów ekscytonowych i pozwalają zrozumieć istotny związek między jednymi i drugimi. Wyniki tych pomiarów należy brać z pewną ostrożnością właśnie ze względu na trudności dokładnego wyznaczenia obu rodzajów widm.

W półprzewodnikach typu AIII-BV widma ekscytonowe były szczegółowo badane w związku z pracami nad rozwojem diod świecących. Wyniki pomiarów



Rys. 1. Zależność energii lokalizacji ekscytonu związanego od energii jonizacji donorów i akceptorów w kryształach GaP [10]. Zależności dla donorów i akceptorów, liniowe ale o różnych nachyleniach, stanowią modyfikacje reguły Haynesa

widm domieszkowych i ekscytonowych, przede wszystkim w fosforku galu, GaP, zebrał Dean [10] (zob. rys. 1). Energie wiązania ekscytonu na neutralnych domieszkach w GaP są znowu liniowymi funkcjami energii jonizacji domieszek:

$$\boldsymbol{E}_{\mathrm{AX}} = \boldsymbol{a}_{\mathrm{A}} \boldsymbol{E}_{\mathrm{A}} + \boldsymbol{A} , \qquad (6)$$

$$E_{\rm DX} = a_{\rm D} E_{\rm D} - A . \tag{7}$$

Ekseytony związane na neutralnych donorach w kryształach CdS, o symetrii wurcytu, także mają liniową zależność $E_{\rm DX}$ od $E_{\rm D}$ z różną od zera wartoscią A [11, 12]. Dean [10] dla wyjaśnienia tych odstępstw od reguły Haynesa przyjął, że energia jonizacji donoru (i podobnie energia wiązania ekseytonu na donorze) jest sumą energii $E_{\rm D,EM}$ (i podobnie $E_{\rm DX,EM}$), przewidzianej w teorii masy efektywnej dla płytkich domieszek, oraz poprawki pochodzącej z potencjału V_c komórki centralnej. Poprawka uwzględnia chemiczną naturę centrum domieszkowego. Poprawki energii zależą liniowo od ładunku ρ_c komórki centralnej, który zmienia się o $\delta \rho_c$ przy związaniu ekscytonu czyli dodaniu, drugiego elektronu do centrum domieszkowego. Tak więc

$$E_{\rm D} = E_{\rm D\,EM} + V_c \varrho_c \,, \tag{8}$$

$$E_{\rm DX} = E_{\rm DX \, EM} + V_c \,\delta\varrho_c \,. \tag{9}$$

Z tych założeń otrzymuje się, iż stosunek energii wiązania ekscytonu na donorze do energii jonizacji donoru w przybliżeniu małych odchyleń od przewidywań teorii masy efektywnej jest

$$\frac{E_{\rm DX}}{E_{\rm D}} = \left(\frac{E_{\rm DX}}{E_{\rm D}}\right)_{\rm EM} \left[1 + V_c \left(\frac{\delta \varrho_c}{E_{\rm DX\,EM}} - \frac{\varrho_c}{E_{\rm D\,EM}}\right)\right],\tag{10}$$

$$E_{\rm DX} = (E_{\rm DX}/E_{\rm D})_{\rm EM} E_{\rm D} + V_c (\delta \rho_c - \rho_c (E_{\rm DX}/E_{\rm D})_{\rm EM}) . \tag{11}$$

Jeżeli $\delta \varrho_c/\varrho_c < (E_{\rm DX}/E_{\rm D})_{\rm EM}$, to otrzymuje się zależność jak we wzorze (7) pokazaną na rys. 1 z ujemną wartością $E_{\rm XD}$ dla $E_{\rm D} = 0$. Jeżeli $V_c > 0$ i dla akceptorów $\delta \varrho_c/\varrho_c > (E_{\rm AX}/E_{\rm A})_{\rm EM}$, to otrzymuje się zależność jak we wzorze (6) pokazaną na rys. 1 z dodatnią wartością $E_{\rm AX}$ przy $E_A = 0$.

Oddziaływanie kulombowskie między cząstkami, jako jednorodne w odległościach między nimi, zapewnia, iż stosunek $(E_{DX}/E_D)_{EM}$ zależy tylko od stosunku mas elektywnych elektronu i dziury, $m_e/m_h = \sigma$. Pewne wiadomości o aktualnej postaci tej zależności posiadamy na podstawie analogii kompleksów ekscytonowych z molekułami dwuatomowymi, w szczególności z molekułą wodoru H_2 i ujemnym jonem wodoru H^- [20, 24]. W molekule wodoru energia wiązania dwóch atomów stanowi 34,9% energii jonizacji atomu wodoru [21, 22], energia najniższego stanu wibracyjnego około 33% energii jonizacji atomu wodoru [21]. Dla jonu H^- energia wiązania drugiego elektronu do atomu stanowi 0,55% energii jonizacji atomu wodoru [23] (zob. tabela 2 [25-34] i rys. 2). Jeżeli w granicznym przypadku masa dziury jest bardzo mała w porównaniu do masy elektronu, to dziura będzie w bardzo dużej odległości od centrum donorowego i wobec tego 0,55% stanowi graniczny stosunek energii wiązania ekscytonu na neutralnym donorze dla $m_e \gg m_h$.

Masy efektywne minimów pasm przewodnictwa w Si i w GaP są anizotropowe. Najczęściej przyjmuje się średnią harmoniczną masy podłużnej m_{\parallel} i poprzecznej m_{\perp} , mianowicie $m_e = 3(2m_{\perp}^{-1} + m_{\parallel}^{-1})^{-1}$. Masy zdegenerowanego wierzchołka pasma walencyjnego w kryształach kubicznych wyraża się przez parametry Luttingera [35, 36]. Dean przyjął [10] dla Si stosunek $m_e/m_h = 1,1,$ dla GaP $m_e/m_h = 1,2\pm0,2$. Dean założył, że krzywa $(E_{\rm DX}/E_{\rm D})_{\rm EM}$ vs σ przecina krzywą $\delta \varrho_e/\varrho_e$ vs σ przy wartości $\sigma = 1$. Założenie punktu przecięcia przy $m_e = m_h$ pozwala zrozumieć regułę Haynesa w krzemie, w którym stosunek σ jest najbliższy jedności. Przejście od donorów do akceptorów wymaga zmiany znaku ładunku centrum ze zmianą mas elektronów i dziur. Dla akceptorów

Tabela 2

Obliczone energie stanu podstawowego najprostszych molekuł dwuatomowych. W drugiej kolumnie energia molekuły jest podana w jednostkach atomowych (a.u.), w trzeciej w elektronowoltach (eV), w czwartej stosunek (w %) energii wiązania do energii jonizacji atomu, w piątej odległości między cząstkami w stanie podstawowym są podane w jednostkach promienia Bohra (Bohr u.). W rachunkach molekuł mezonowych przyjęto masę mezonu $\mu = 206,77$, masę protonu = 1836,12, deuteronu = 3670,4, trytonu = 5496,8 mas elektronu swobodnego. Dla molekuł pozytronowych w drugiej kolumnie podana jest energia stanu podstawowego w jednostkach atomowych, w trzeciej energia wiązania w molekule atomu pozytronium w eV

	a.u.	eV	0/ - /0	
H	0,5	13,6058		$r_{en} = 1$ Bohr u. = 0,529177 Å
e-e+	0,25	6,8		-
H-	0,52775	14,35	5,55	$r_1 + r_2 = 0.42036$ [23]
He	2,90330464	78,999		$r_{e-He} = 0,929604, r_{e-e} = 1,42224$ [25]
e-e-e+	0,2619956			$r_{12} = 8,58, r_{13} = 5,506$ [26]
р <i>µ</i> р	102,2215	2780,8		[27]
p µd	106,0030	2883,8		
$\mathbf{p} \boldsymbol{\mu} \mathbf{t}$		2924,1		2
$d\mu d$	109,7879	2987,6		
${ m d} \mu { m t}$	111,3257	3029,1		
$\mathbf{t} \boldsymbol{\mu} \mathbf{t}$		3072,5		[28]
H+	0,59715	16,25	19,43	$r_{pp} = 2 = 1,058$ Å [29]
H ₂	1,17 447 46	31,957	34,95	$r_{pp} = 1,401 = 0,742$ Å [30]
HeH+	2,9787		2,5	$r_{p-{ m He}} = 1,463$ [31]
H^-e^+	0,7792	0,7 94	5,84	[32]
$e_{2}^{-}e_{2}^{+}$	0,505475	0,149	2,19	[34]
	En. /	-		
	-BX /	-D		
	0,5			
4	0,33	(E _{BX} /E	D)ЕМ	
•		\mathbf{X}		
		\sim	-	
	0.00		0	c 'sc
		`	<u> </u>	
			~~~~	
			-	

Rys. 2. Schematyczna zależność wielkości  $(E_{DX}/E_D)_{EM}$  w przybliżeniu masy efektywnej Interpolacja między molekułą wodoru H₂ ( $\sigma = 0$ ) a jonem H⁻ ( $\sigma = \infty$ ) przeprowadzona została hipotetycznie tak, aby dla  $\sigma \approx 1$  otrzymać doświadczalną wartość dla krzemu, dla którego  $\sigma = 1,1.$  Zależność  $\delta \varrho_c/\varrho_c$  od  $\sigma$  przeprowadzono tak, że  $\delta \varrho_c/\varrho_c <; =; > (E_{DX}/E_D)_{EM}$  dla  $\sigma = 0; 1; \infty$ . Z takich założeń otrzymuje się zmodyfikowaną regulę Haynesa przedstawioną na rys. 1, jeżeli punkt  $\sigma = 1,2$  odpowiadający kryształowi GaP leży po prawej stronie punktu przecięcia krzywych. Odpowiednią zależność dla akceptorów otrzymuje się zmieniając stosunek mas na odwrotny i odpowiedni punkt krzywej  $(E_{AX}/E_A)_{EM}$  leży po lewej stronie punktu przecięcia z krzywą

1.0

_____J 2,0 ∞ m_e/m_h

δες/ες [10]

punkty na krzywych  $(E_{DX}/E_D)_{EM}$  vs  $\sigma$  i  $\delta \varrho_c/\varrho_c$  vs  $\sigma$  leżą po przeciwnej niż dla donorów stronie punktu  $\sigma = 1$ , co pozwala wyjaśnić odstępstwa od pierwotnej reguły Haynesa z dodatnią wartością A dla akceptorów i ujemną dla donorów (zob. rys. 1 i wartości dla GaP zaznaczone na nim).

W związkach AII i BVI stosunki  $m_e/m_h$  są <1, co prowadzi do zależności obserwowanych przez Halsteda i Avena [8, 9] i przez Nassau i in. [11, 12] w CdS (rys. 3). W kryształach GaAs i InP  $m_e/m_h \leq 1$  i zgodnie z tym wartości  $E_{DX}$  przy małych  $E_D$  są prawie stałe.



Rys. 3. Energie wiązania ekscytonów na neutralnych i zjonizowanych donorach w kryształach CdS w zależności od różnic energii stanów  $2P_x$  i 1S donorów [11]

Zależność energii wiązania kulombowskiego kompleksu ekscytonowego od stosunku mas efektywnych elektronu i dziury jest, jak dotychczas, znana tylko dla niewielu wartości tego stosunku (zob. tab. 2).

Najdokładniejsze dane istnieją dla molekuły wodoru  $H_2$ , wyliczone przez Kołosa i Wolniewicza [21, 30] i potwierdzone w pomiarach optycznych Herzberga [22]. Ze znajomości energii drgań izotopów wodoru HD, D₂, HT, DT i T₂, można wyprowadzić zależność energii wiązania od stosunku  $\sigma$  masy elektronu do masy cząstek dodatnich w pobliżu punktu  $\sigma = 0$ . Taką zależność podał Munschy [37]. Stosunek energii wiązania ekscytonu na neutralnym donorze, do energii jonizacji donoru dla małych wartości  $\sigma$  przybliżył wzorem:

$$E_{\rm DX}/E_{\rm D} = 0.1735 - 0.3302 \,\sigma^{1/2} + 0.6571 \,\sigma \,. \tag{11}$$

Dla energii wiązania  $E_{\rm BX}$  biekscytonu podobną zależność podał Wehner [38]:

$$E_{\rm BX}/E_{\rm D} = 0.173 - 0.382 \,\sigma^{1/2}. \tag{12}$$

Handel [39] podał tę zależność w jednostkach energii stanu podstawowego swobodnego ekscytonu,  $E_{\mathbf{X}} = E_{\mathbf{D}} \mu / m_{e}$ , gdzie  $\mu = (m_{e}^{-1} + m_{h}^{-1})^{-1}$  jest masą zredukowaną ekscytonu,

$$E_{\rm BX}/E_{\rm X} = 0,1745 - 0,4293\,\sigma^{1/2} + 0,247\,\sigma\,. \tag{13}$$

Istotnym wnioskiem z powyższych wzorów jest, iż wartość stosunku energii wiązania ekscytonu do energii jonizacji donoru maleje ze zmniejszaniem się stosunku masy cząstki dodatniej do masy elektronu [37—40]. Trudno wyciągnąć dalej sięgające wnioski. W typowych półprzewodnikach stosunki masy dziury do masy elektronu są od 1,1 do 6, a więc nieznacznie większe od 1.

Hopfield [20] z istnienia ujemnego jonu wodoru H- wyprowadził wniosek, iż ekscyton wiąże się na neutralnym donorze czy akceptorze siłami kulombowskimi zawsze, niezależnie od stosunku mas efektywnych. Ujemny jon wodoru ma ujemny ładunek efektywny i będzie wiązał dodatnio naładowaną dziurę niezależnie od jej wartości masy.

Adamowski i Bednarek wyprowadzili z nierówności różniczkowych wniosek, że biekscyton ma stan związany dla dowolnego stosunku mas elektronu i dziury [41], a stąd, że czterocząstkowe neutralne kompleksy ekscytonowe istnieją dla stosunków mas  $\sigma < 0.7$  [42].

Rotenberg i Stein [23] na podstawie rachunku wariacyjnego z funkcją 77-członową znaleźli, że atom wodoru może wiązać cząstkę dodatnio naładowaną o masie  $m_h > 2,2 m_e$ , a nie mniejszej. Wobec tego jednokrotnie naładowane centrum donorowe wiąże siłami kulombowskimi tylko ekscytony o stosunku mas  $\sigma < 0,454$ . Z uwagi na fakt, że masy dziur są prawie zawsze większe od mas efektywnych elektronów, ekscytony nie wiążą się na ogół na zjonizowanych akceptorach.

Munschy [43] zakwestionował wiązanie ekscytonu na neutralnych domieszkach dla dowolnego stosunku mas efektywnych. Z nierówności różniczkowych, przy rozważaniu zamiany elektronu i dziury w kompleksie, wysnuł wniosek, iż wiązanie siłami kulombowskimi nie jest zapewnione w przedziale  $1,1 < \sigma < 2,1$  [44, 45].



Rys. 4. Odległości między cząstkami w wodorku pozytronium

Tymczasem w chemii kwantowej małych molekuł zostały wykonane duże rachunki energii stanu podstawowego wodorku pozytronium,  $HPs = H^{-e^+}$ (zob. rys. 4) [32, 33]. Navin, Schrader i Lebeda przy użyciu funkcji falowej 2 – Postępy Fizyki, Tom 20/5

zawierającej wszystkie sześć odległości między cząstkami, w szczególności potęgi do drugiej włącznie odległości między dwoma elektronami, otrzymali energię wiązania 0,794 eV oraz czas życia wodorku pozytronium 0,4503 ns [32]. Otrzymana energia wiązania wodorku pozytronium stanowi 0,584% energii jonizacji atomu wodoru. Ten wynik dużego rachunku daje miarodajną ocenę energii wiązania neutralnego kompleksu ekscytonowego dla równych mas elektronu i dziury.

Z nierówności różniczkowych można wyprowadzić wniosek, iż wartość energii wiązania ekscytonu na neutralnym donorze jako funkcja stosunku mas  $\sigma$  jest ograniczona od dołu w przedziale  $0 < \sigma < 1$  i od góry dla  $\sigma > 1$  przez funkcję postaci

$${[E^{-1}(1)-E^{-1}(0)]\sigma+E^{-1}(0)}^{-1}+1+(1+\sigma)^{-1},$$

jeśli stałe E(0) i E(1) są energiami stanu podstawowego molekuł H₂ i HPs [30, 32, 33]. Z pracy Navina i in. [32] wynika ograniczenie dolnej granicy prze-działu niestabilności Munschy'ego do wartości nie mniejszej niż 1,222 [46].

Rozważania Munschy'ego zostały podane w wątpliwość przez Herberta [47], który podkreśla, że elektron i dziura w półprzewodniku są nierównoważne. W typowych półprzewodnikach elektron pochodzi z pasma niezdegenerowanego, sferycznie symetrycznego, dziura z pasma mającego symetrię typu p, zdegenerowanego w centrum strefy. Zamiana elektronu i dziury w równaniach przybliżenia masy efektywnej jest wobec tego nieusprawiedliwiona.

Dla oceny energii wiązania ekscytonu na neutralnym donorze Herbert zaproponował model teorio-polowy opisujący elektrony i dziury przy pomocy temperaturowych funkcji Greena uwzględniających zdegenerowaną statystykę nośników. Dla funkcji obwiedni dziur kształtu funkcji s i funkcji p otrzymał energie wiązania ekscytonu rzędu 30% energii jonizacji donoru. Herbert wykonał też rachunki ze stosunkowo prostą funkcją konfiguracyjną i otrzymał niezwykle dużą energię lokalizacji ekscytonu na neutralnym donorze wzrastającą od granicznej wartości 35% przy  $m_e \ll m_h$  do maksimum o wartości 44% energii jonizacji donoru przy  $m_e = m_h$  [47, 48]. Te wyniki Herberta są sprzeczne z dotychczas znanymi dla kompleksów czterocząstkowych.

Argumenty Herberta o nierównoważności elektronu i dziury zasługują jednak na poważną uwagę. Dla zrozumienia widm ekscytonowych w półprzewodnikach konieczne jest zrozumienie roli degeneracji pasma walencyjnego. Herbert podkreśla, iż mała degeneracja sprzyja większej lokalizacji ekscytonu, duża degeneracja zmniejsza energię wiązania ekscytonu. Ostatni postęp w opisie, klasyfikacji i zrozumieniu widm kompleksów ekscytonowych polega przede wszystkim na postępie pomiarów z wysoką zdolnością rozdzielczą i w niższych temperaturach helowych oraz na lepszym zrozumieniu struktury subtelnej widm pod ciśnieniem jednoosiowym i w silnych polach magnetycznych.

Kompleks: donor neutralny + ekscyton zawiera jedną dziurę i dwa elektrony, które ze względu na zakaz Pauliego mają w stanie podstawowym spiny antyrównolegie. W stanie podstawowym zatem moment pędu kompleksu wy-

znaczony jest przez moment dziury, j = 3/2, w typowych półprzewodnikach (zob. rys. 5). Najwaźniejsze cechy widma ekscytonu związanego na neutralnym donorze, DX, pozwala zrozumieć już prosty model sferycznie symetryczny. Rekombinacja promienista ekscytonu prowadzi do stanu końcowego, będącego stanem podstawowym donoru D(1s), który jest dubletem Kramersa. W ciśnieniu jednoosiowym nie rozszczepia się. Linie ekscytonu rozszczepiają się tylko stosownie do rozszczepienia stanów  $m_j = \pm 3/2$  od stanów  $m_j = \pm 1/2$  dziury w stanie podstawowym kompleksu. To rozszczepienie jest zgodne z rozszczepieniem stanów dziury otrzymanym w absorpcji ekscytonu swobodnego [13, 14].

Kompleks: neutralny akceptor + ekscyton ma jeden elektron o spinie s = 1/2 i dwie równoważne dziury o momentach pedu j = 3/2 w wierzchołku



Rys. 5. Przejścia optyczne dla polaryzacji kołowych  $\sigma$  oraz równoległej  $\pi$  do pola magnetycznego przy rekombinacji promienistej stanu  $\Gamma_s(J = 3/2)$  ekscytonu związanego na neutralnym donorze. Liczby poniżej linii przejść optycznych oznaczają względne nateżenia

pasma walencyjnego (zob. rys. 6 i 7). Całkowity moment pędu związanego ekscytonu ma wartości własne J = 1/2, 3/2, 5/2. W kryształach typu blendy cynkowej, o symetrii Td, odpowiadają im reprezentacje  $\Gamma_6$ ,  $\Gamma_8$  i  $\Gamma_7 + \Gamma_8$ , co prowadzić może do dalszych rozszczepień w polu krystalicznym i polach zewnętrznych.

Schemat oddziaływania i sprzężenia *j-j* pozwala wyprowadzić funkcje falowe odpowiadające wymienionym wartościom własnym momentu całkowitego J. Hamiltonian efektywny, w nieobecności pola magnetycznego [49],

$$H = B_{hh} \mathbf{j}_1 \cdot \mathbf{j}_2 + B_{eh} (\mathbf{j}_1 + \mathbf{j}_2) \cdot \mathbf{s}$$
(14)

składa się z oddziaływania wymiany obu dziur o momentach  $j_1, j_2 = 3/2$  oraz dziur z elektronem. Wyznaczyć stąd można natężenia względne linii widmowych. Dla polaryzacji równoległej do pola magnetycznego, w granicy znikającego pola, podane są one w tabeli 3. Dla polaryzacji prostopadłej, w granicy znikającego pola, całkowite natężenia są takie same. Istotne jest, iż linia pochodząca ze stanu 2*



Rys. 6. Przejścia optyczne dla polaryzacji prawo- (+) i lewo- (-) skrętnej oraz równoległej (||) do pola magnetycznego przy rozpadzie stanu  $\Gamma_{6}(J = 1/2)$  ekseytonu związanego na neutralnym akceptorze. Liczby poniżej linii przejść oznaczają względne natężenia linii



Rys. 7. Stany  $\Gamma_6(J = 1/2)$ ,  $\Gamma_8(J = 3/2)$  i  $\Gamma_7 + \Gamma_8(J = 5/2)$  ekseytonu związanego na neutralnym akceptorze w krysztale CdTe typu p. Obserwowano przejścia  $I_{a1}$  ze stanu J = 3/2 oraz  $I_{a2}$ ze stanu J = 1/2 do stanów  $m_J = \pm 1/2$  neutralnego akceptora. Poniżej pokazano doświadczalne rozszczepienie tych linii w polu magnetycznym [54]

## Tabe**la 3**

Natężenia względne linii rekombinacji ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze w krysztale blendy cynkowej, w przypadku polaryzacji światła równoległej do pola magnetycznego w granicy znikającego natężenia pola. Ponieważ reguła wyboru  $\Delta M = 0$  dopuszcza tylko przejścia do stanów o tej samej wartości M, wskazane są tylko stany początkowe. W przypadku polaryzacji prostopadłej do pola w granicy znikającego natężenia pola całkowite natężenia są takie same [49]

<u>M</u>	1/2	3/2	całkowite
$J \rightleftharpoons 5/2$	3/10	1/5	1/2
3/2	1/5 -	9/5	2
1/2	1/2		1/2

J = 3/2 ma natężenie dwa razy większe niż suma obu jednakowych natężeń linii z J = 5/2 i J = 1/2 (zob. także rys. 7) [49—54].

W widmie ekscytonu związanego na neutralnym akceptorze obserwuje się dwie linie. White [49] tłumaczy to wartością oddziaływania wymiennego  $B_{hh}$ na tyle dużą, iż poziom J = 1/2 zostaje przesunięty ku wyższym energiom i nie zostaje obsadzony w najniższych temperaturach.

White i in. [53] obserwowali, że dla akceptorów głębokich, o  $E_A > 2E_{A \text{ EM}}$ poziom z J = 1/2 leży tak, iż pochodząca z niego linia znajduje się po stronie niższych energii linii z J = 3/2, 5/2. Okazuje się więc doświadczalnie, że poziom J = 1/2 o najmniejszej degeneracji jest najbardziej zależny od energii jonizacji akceptora, zgodnie z uwagami Herberta [47].

Takie same wnioski o rozkładzie natężeń otrzymał Wardzyński [55]. Z reprezentacji dwóch dziur z pasma  $\Gamma_8$ , czyli  $\Gamma_8 \times \Gamma_8 = \Gamma_1 + \Gamma_3 + \Gamma_5 + (\Gamma_2 + 2\Gamma_4 + \Gamma_5)$ , pozostają wobec zakazu Pauliego tylko trzy pierwsze reprezentacje. Wypisując dla nich w jawnej postaci funkcje falowe, Wardzyński ustawił hamiltonian efektywny w obecności ciśnienia jednoosiowego wzdłuż osi (001) i (111). W obu konfiguracjach otrzymuje się trzy poziomy. W kubicznym ZnTe linia przy 2,3758 eV pod ciśnieniem jednoosiowym rozszczepia się na trzy składowe. Tę linię  $I_1$  przypisuje się ekscytonowi związanemu na neutralnym akceptorze. Linia przy 2,359 eV, zwana  $I_2$ , pod ciśnieniem jednoosiowym rozszczepia się na dwie składowe i przypisuje się ją ekscytonowi związanemu na neutralnym donorze [55, 56].

Morgan [57] zwrócił uwagę na wnioski wypływające z analogii między kompleksem ekscytonowym a molekułą dwuatomową. W molekule dwuatomowej ważną rolę gra składanie momentów pędu elektronów i jąder. W kompleksie ekscytonowym momenty samoistne dziur są j = 3/2. W szczególności w polu zewnętrznym spowodowanym efektem Starka pola domieszki albo pochodzącym od napięć odkształconej przez domieszkę sieci kryształu zachowywać się będzie jako dobra liczba kwantowa nie wartość całkowitego momentu pędu dziury ale tylko jej rzut na kierunek niejednorodności, jeśli ta ma symetrię osiową (zob. rys. 8 i 9). Morgan ocenił, że rozszczepienia spowodowane niejednorodnościami mają wartości w zakresie meV, a więc dobrze obserwowalne.



Rys. 8. Dziura o momencie pędu J w komórce w punkcie r współdziała z polem o symetrii sferycznej wokół centrum domieszkowego. Zachowany jest tylko rzut J na wektor wodzący r [57]





Rys. 9. Rozszczepienie stanów donorowych typu p w trójdolinowym pasmie przewodnictwa kryształu kubicznego: (a) w przypadku silnego pola domieszki, (b) w funkcji natężenia pola domieszki. Stany donorowe są klasyfikowane w polu centralnym jako s, p, d, ... albo F = 0, 1, 2, ... z zaznaczoną parzystością względem inwersji w centrum domieszkowym [57]

Rozwój badań nad kompleksami ekscytonowymi w półprzewodnikach wyraźnie odczuwa brak postępu w rachunkach bezwzględnych wartości energii wiązania kompleksów przy znacznym postępie w zrozumieniu i przede wszystkim w dokładnych pomiarach struktury subtelnej widm ekscytonów związanych.

Ponieważ linie ekscytonów związanych są najsilniejszymi liniami poniżej krawędzi absorpcji międzypasmowej, nie ma właściwych powodów rozgraniczania widm donorów czy akceptorów od widm ekscytonów związanych na donorach, czy akceptorach odpowiednio. Jednolite rozpatrywanie i interpretowanie tych widm jest tym bardziej konieczne, że widma te częściowo pochodzą z domieszek oddziaływających wzajemnie.

#### Literatura

- [1] M. A. Lampert, Phys. Rev. Lett. 1, 450 (1958).
- [2] S. A. Moskalenko, Optika i Spektrosk. 5, 147 (1958).
- [3] J. J. Hopfield, D. G. Thomas, Phys. Rev. 128, 2135 (1962).
- [4] M. Suffczyński, Postępy Fizyki 19, 465, 651 (1968).
- [5] W. Wardzyński, Postępy Fizyki 24, 277 (1973).
- [6] C. H. Henry, J. Luminesc. 12/13, 47 (1976).
- [7] J. R. Haynes, Phys. Rev. Lett. 4, 361 (1960).
- [8] R. E. Halsted, M. Aven, Phys. Rev. Lett. 14, 64 (1965).
- [9] R. E. Halsted, M. Aven, H. D. Coghill, J. Electrochem. Soc. 112, 177 (1965).
- [10] P. J. Dean, Izv. Akad. Nauk ZSRR 37, 659 (1973).
- [11] K. Nassau, C. H. Henry, Proc Xth Internat. Conf. Phys. Semicond., Cambridge Mass. 1970, USAEC, Oak Ridge, Tennessee 1970, s. 629.
- [12] C. H. Henry, K. Nassau, J. W. Shiever, Phys. Rev. B4, 2453 (1971); B5, 458 (1972).
- [13] R. Sauer, J. Weber, Phys. Rev. Lett. 36, 48 (1976), preprint (1977).
- [14] L. D. Laude, F. H. Pollak, M. Cardona, Phys. Rev. B3, 2623 (1971).
- [15] D. R. Hamilton, W. J. Choyke, L. Patrick, Phys. Rev. 131, 127 (1963).
- [16] L. Patrick, D. R. Hamilton, W. J. Choyke, Phys. Rev. 132, 2023 (1963).
- [17] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, L. Patrick, Phys. Rev. 133, A1163 (1964).
- [18] E. F. Gross, B. S. Razbirin, V. P. Fedorov, Yu. P. Naumov, Phys. Status Solidi 30, 485 (1968).
- [19] M. L. W. Thewalt, Phys. Rev. Lett. 38, 521 (1977).
- [20] J. J. Hopfield, Proc. VIIth Internat. Conf. Phys. Semicond. Paris 1964, Dunod et Cie, Paris 1964, s. 725.
- [21] W. Kołos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 49, 404 (1968); 50, 3228 (1969).
- [22] G. Herzberg, J. Molecular Spectrosc. 33, 147 (1970).
- [23] M. Rotenberg, J. Stein, Phys. Rev. 182, 1 (1969).
- [24] H. P. Popp, Phys. Rep. Lett. 16C, 169 (1975).
- [25] A. L. Stewart, T. G. Webb, Proc. Phys. Soc. (London) 82, 532 (1963).
- [26] W. Kołos, C. C. J. Roothaan, R. A. Sack, Rev. Mod. Phys. 32, 178 (1960).
- [27] B. P. Carter, Phys. Rev. 165, 139 (1968).
- [28] B. P. Carter, Phys. Rev. 141, 863 (1966).
- [29] D. R. Bates, K. Ledsham, A. L. Stewart, Phil. Trans. Roy. Soc. (London) A246, 212 (1953).
- [30] W. Kołos, L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 41, 3663, 3674 (1964); 43, 2429 (1965).
- [31] L. Wolniewicz, J. Chem. Phys. 43, 1087 (1965).
- [32] C. F. Lebeda, D. M. Schrader, Phys. Rev. 178, 24 (1969); P. B. Navin, D. M. Schrader, C. F. Lebeda, Phys. Rev. A9, 2248 (1974).
- [33] B. A. P. Page, P. A. Fraser, J. Phys. B Atom. Molec. Phys. 7, L 389 (1974).
- [34] J. Adamowski, S. Bednarek, M. Suffczyński, Solid State Commun. 20, 785 (1976);
   23 (1977), w druku.
- [35] A. Baldereschi, N. O. Lipari, Phys. Rev. B3, 439 (1971).

- [36] K. Cho, S. Suga, N. Dreybrodt, F. Willmann, Phys. Rev. B11, 1512 (1975); (E) Phys. Rev. B12, 1608 (1975).
- [37] G. Munschy, J. Phys. (France) 28, 307 (1967).
- [38] R. K. Wehner, Solid State Commun. 7, 457 (1969).
- [39] P. H. Handel, Phys. Rev. B7, 5183 (1973).
- [40] Z. A. Kasamalian, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 1, 415 (1967).
- [41] J. Adamowski, S. Bednarek, M. Suffczyński, Solid State Commun. 9, 2037 (1971); Phil. Mag. 26, 143 (1972).
- [42] S. Bednarek, J. Adamowski, Phys. Lett. 41A, 347 (1972).
- [43] G. Munschy, Phys. Status Solidi (b) 53, 377 (1972).
- [44] G. Munschy, C. Carabatos, Phys. Status Solidi (b) 57, 523 (1973).
- [45] P. Loose, M. Wöhlecke, Phys. Status Solidi (b) 73, 265 (1976).
- [46] M. Suffczyński, S. Bednarek, Phys. Lett. 60A, 255 (1977).
- [47] D. C. Herbert, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, 3327 (1977).
- [48] P. J. Dean, D. C. Herbert, D. Bimberg, W. J. Choyke, Phys. Rev. Lett. 37, 1635 (1976).
- [49] A. M. White, J. Phys. C: Solid State Phys. 6, 1971 (1973).
- [50] A. M. White, P. J. Dean, B. Day, J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 1400 (1976).
- [51] T. N. Morgan, J. Phys. C: Solid State Phys. 10, L131 (1975).
- [52] W. Rühle, D. Bimberg, Phys. Rev. B12, 2382 (1975).
- [53] A. M. White, P. J. Dean, B. Day, Proc. XIVth Internat. Conf. Phys. Semicond., Roma 1976, s. 1057.
- [54] T. Taguchi, J. Shirafuji, Y. Inuishi, J. Luminesc. 12/13, 225 (1976).
- [55] W. Wardzyński, K. Pataj, Phys. Status Solidi (b) 75, 341 (1976).
- [56] W. Wardzyński, J. Piotrowski, K. Pataj, I. Turska, J. Luminesc. 14, 295 (1976).
- [57] T. N. Morgan, Proc. XIIth Internat. Conf. Phys. Semicond. Stuttgart 1974, B. G. Teubner, Stuttgart 1974, s. 391.

Maria Miąsek

Instytut Fizyki PAN Warszawa

# Głębokie stany domieszkowe w półprzewodnikach

# Deep Impurity States in Semiconductors

Abstract: The methods of calculations of deep impurity states are presented. The potential caused by impurity in central cell is discussed.

### 1. Wstęp

Zainteresowanie domieszkami i defektami w półprzewodnikach istnieje od dawna. Mają one bowiem zasadniczy wpływ na własności fizyczne materiałów. Wprowadzenie domieszki do kryształu powoduje lokalne zaburzenie potencjału periodycznego w otoczeniu domieszki. W wyniku tego zaburzenia, w krysztalepojawiają się dodatkowe stany zlokalizowane. Jak wykazują doświadczenia, w większości przypadków stany takie leżą w przerwie energetycznej.

W chwili obecnej mamy najbogatsze informacje o tzw. płytkich stanach domieszkowych. Typowymi stanami domieszkowymi w półprzewodnikach są stany donorowe, czyli stany związane elektronów, które pod wpływem dostarczonej energii mogą przechodzić do pasma przewodnictwa (ma to miejsce np. w Si, kiedy atom macierzysty zastępujemy atomem, który ma więcej elektronów walencyjnych niż Si), oraz stany akceptorowe, czyli stany związane dziur, na które pod wpływem dostarczonej energii mogą przechodzić elektrony z pasma walencyjnego (ma to miejsce w Si, kiedy atom macierzysty zastępujemy atomem, który ma mniej elektronów walencyjnych niż Si).

Pojęcie "płytki" czy "głęboki" stan domieszkowy (płytka czy głęboka domieszka) wiąże się z wielkością energii jonizacji tego stanu  $E_i$ . Jeżeli  $E_i$  jest małe w stosunku do wzbronionej przerwy energetycznej  $E_g$  (np.  $E_i/E_g < 0.1$ ), to mówimy o stanach płytkich, w przeciwnym przypadku stan określany jest jako głęboki. Płytki stan donorowy leży blisko dna pasma przewodnictwa akceptorowy — blisko wierzchołka pasma walencyjnego. Mała energia jonizacji oznacza słabe związanie elektronu (dziury) z domieszką, zatem jego funkcje falowe są znacznie zdelokalizowane w stosunku do odpowiednich funkcji atomowych. Jest to równoważne temu, że promienie orbit dla tych stanów są znacznie większe niż odpowiednie promienie orbit w izolowanej domieszce.

Znając z doświadczeń energie jonizacji różnych domieszek w różnych półprzewodnikach, można te domieszki poklasyfikować jako płytkie czy głębokie. Aby wyjaśnić jednak zjawiska w krysztale uwarunkowane istnieniem domieszek, potrzebny jest opis teoretyczny stanów domieszkowych. Przyjmuje się, że taki opis teoretyczny znany jest od dawna dla domieszek płytkich [1-3]. Jest to teoria masy efektywnej konsekwentnie opracowana przez Luttingera i Kohna (LK-TME). Teoria ta pozwala w prosty sposób określić energie stanów domieszkowych, a funkcje falowe tych stanów przedstawione są w postaci pakietów falowych zbudowanych z funkcji dna pasma przewodnictwa (donory) lub wierzchołka pasma walencyjnego (akceptory). Podstawą tej teorii jest założenie wolnej zmienności potencjału zaburzającego domieszki.

Wyniki tej teorii są jednak obarczone błędami wynikłymi z niedoceniania właściwego przebiegu potencjału zaburzającego w bliskim otoczeniu domieszki (pomijając błędy wprowadzone przez zaniedbanie oddziaływania międzydolinowego). Jeżeli na płytki stan domieszki, którego orbita leży daleko od domieszki, charakter potencjału zaburzającego w bliskości domieszki ma wyraźny wpływ, to na pewno wpływ ten jest decydujący dla domieszek głębokich, dla których, wobec tego faktu, LK-TME nie może się stosować.

Tematem referatu jest w zasadzie teoria głębokich stanów domieszkowych, jednakże, jak będzie to widoczne w dalszej części, fizyczne podstawy teorii tych stanów są ściśle powiązane z fizycznymi podstawami opisu stanów płytkich. Zatem, niezbędne jest skrótowe przedstawienie metody LK-TME. Dla prostoty rozważań będzie rozpatrywana domieszka wchodząca w położenie atomu macierzystego kryształu. Ilustracja rachunków będzie dana na przykładzie domieszek donorowych w Si.

# 2. Równanie falowe dla domieszki

Równanie Schrödingera dla domieszki w krysztale ma postać

$$H\Psi(\mathbf{r}) \equiv [H_0 + \mathcal{U}(\mathbf{r})]\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}), \qquad (1)$$

gdzie  $H_0 = [(-\hbar^2 \Delta/2m) + V_0(r)]$  jest hamiltonianem dla niezaburzonego kryształu,  $V_0(r)$  — potencjałem periodycznym niezaburzonego kryształu, U(r) potencjałem zaburzającym wytworzonym przeż domieszkę. Rozwiązaniem równania dla niezaburzonego kryształu

$$H_0 \psi_{n_k}(\mathbf{r}) = E_n(\mathbf{k}) \psi_{n_k}(\mathbf{r}) , \qquad (2)$$

są funkcje Blocha  $\varphi_{nk} = \exp(ikr)u_{nk}(r)$ , gdzie  $u_{nk}(r)$  są funkcjami periodycznymi z okresem sieci, n numeruje pasma, k przebiega po pierwszej strefie Brillouina.

W celu znalezienia rozwiązań równania (1), funkcję  $\Psi(\mathbf{r})$  rozwija się na pewne funkcje tworzące układ zupełny i stosując zasadę wariacyjną znajduje zarówno energie E, jak i współczynniki rozwinięcia funkcji  $\Psi(\mathbf{r})$ . Ponieważ w dalszych rozważaniach dyskusja rozwiązań równ. (1) będzie odnoszona do wyników LK-TME, rozpatrzmy te rozwiązania w tzw. reprezentacji LK (układ zupełny funkcji przyjęty przez Luttingera i Kohna).

Dla utworzenia tej reprezentacji wybiera się jeden punkt w strefie Brillouina. Najczęściej jest to punkt, w którym znajduje się ekstremum rozpatrywanego pasma. Dla prostoty rozważań, niech to będzie punkt k = 0. Wówczas funkcje reprezentacji LK są następujące

$$\chi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} u_{n0}(\mathbf{r}) , \qquad (3)$$

gdzie  $u_{n_0}$  — część periodyczna funkcji Blocha w k = 0.  $\chi_{nk}(r)$  tworzą ortonormalny układ zupełny. Funkcja  $\Psi(r)$  w równ. (1) jest przyjęta jako rozwinięcie

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{n'} \int d_3 k' A_{n'}(k') \chi_{n'k'}(\mathbf{r}) , \qquad (4)$$

gdzie sumowanie po n' przebiega po wszystkich pasmach, a całkowanie po k' — po całej strefie Brillouina. Wstawiając (4) do (1), po wykonaniu standardowych przekształceń otrzymuje się

$$\begin{bmatrix} E_{n}(0) + \frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m} - E \end{bmatrix} A_{n}(k) + \sum_{n'} \frac{\hbar}{m} k \cdot p_{nn'} A_{n}(k) + (2\pi)^{3} \sum_{n'} \int d_{3} k' \left[ \sum_{m} D^{nn'}(k_{m}) u(k - k' - k_{m}) \right] A_{n'}(k') = 0, \quad (5)$$

gdzie  $D^{nn'}(k_m)$  są współczynnikami rozwinięcia na szereg Fouriera periodycznego iloczynu  $(u_{n0}^* u_{n'0}), k_m$  — wektorami sieci odwrotnej,  $p_{nn'}$  elementami macierzowymi pędu liczonymi na funkcjach  $u_{n_0}$ . u(k) jest transformatą fourierowską potencjału U(r)

$$u(k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d_3 r e^{-ikr} U(r) , \qquad (6)$$

 $\Omega$  — objętość kryształu.

Równ. (5) zostało wyprowadzone bez stosowania jakichkolwiek przybliżeń. Suma po n' w wyrazie z potencjałem wskazuje, że miesza on ze sobą różne pasma.

## 3. Przybliżenie masy efektywnej

Równ. (5) posłużyło jako punkt wyjścia do rozważań Luttingera i Kohna na temat stanów płytkich domieszek. Biorąc pod uwagę fakt, że słabo związany elektron znajduje się daleko od domieszki, a więc już w obszarze słabego pola U(r), dokonali oni podstawowego założenia teorii, że U(r) jest wolnozmienną funkcją. Z analizy fourierowskiej wiadomo, że transformaty fourierowskie f(k) wolnozmiennej funkcji f(r) mają znaczne wartości tylko dla małych k. Z wolnozmienności U(r) wynika, że w równ. (5) można: 1. odrzucić transformaty potencjału z  $k_m \neq 0$ , 2. traktować człon z  $k \cdot p$  jako małe zaburzenie. Odrzucając w (5) wyrazy z  $k_m \neq 0$ , przechodzi się przy pomocy rachunku zaburzeń ( $A_n$  przechodzi w  $B_n$ ) do równania

$$\left[E_{n}(0)+\frac{\hbar^{2}k^{2}}{2m}+\frac{\hbar^{2}}{m^{2}}\sum_{n'\neq n}\frac{(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{nn'})(\boldsymbol{k}\cdot\boldsymbol{p}_{n'n})}{E_{n}(0)-E_{n'}(0)}\right]B_{n}(\boldsymbol{k})+\int d_{3}k\,u\,(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')B_{n}(\boldsymbol{k}')=0.$$
 (7)

Jest to już równanie dla jednego pasma. W nawiasie kwadratowym występuje rozwinięcie energii w otoczeniu k = 0 (w ogólności jest to rozwinięcie wokół  $k_0$ wyznaczającego ekstremum pasma) do drugiego rzędu w k, które, jak wiadomo, można wyrazić przy pomocy parametrów masy efektywnej. [Do równ. (7) można dojść również posługując się reprezentacją funkcji Blocha, przy założeniu małych członów  $k \cdot p$ ]. Przechodząc od równania w k do równania w rprzez odpowiednią transformację fourierowską funkcji

$$B_n(k) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} d_3 r \, e^{-ikr} F_n(r) , \qquad (8)$$

w miejsce (7) otrzymuje się proste równanie

$$[E_n(-i\nabla) + U(\mathbf{r})]F_n(\mathbf{r}) = EF_n(\mathbf{r}).$$
(9)

Równ. (9) jest podstawowym równaniem metody LK-TME. Energia  $E_n$  jest przedstawiona w modelu masy efektywnej, przy czym w miejsce k podstawia się operatory -iV. Funkcja falowa domieszki ma postać

$$\Psi(\mathbf{r}) = F_n(\mathbf{r}) u_{n_0}(\mathbf{r}) . \tag{10}$$

Rozwiązując równ. (9) dla "pojedynczych" donorów (domieszka ma jeden elektron więcej niż podstawiany atom) przyjmowano potencjał U(r) jako potencjał ładunku punktowego (jonu) dodatniego umieszczonego w ośrodku o stałej dielektrycznej  $\varepsilon_0$ 

$$U(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon_0 \mathbf{r}}.$$
 (11)

Jeżeli energia pasma w otoczeniu ekstremum ma symetrię sferyczną  $E = \hbar^2 k^2/2m^*$ , gdzie  $m^*$  — masa efektywna w ekstremum, wówczas równ. (9) przyjmuje postać równania dla atomu wodoru. Energia i promień orbity stanu * podstawowego są równe

$$E_{i0} = \frac{m^*}{2\hbar^2} \left(\frac{e^2}{\epsilon_0}\right)^2, \quad a^* = \frac{\hbar^2 \epsilon_0}{m^* e^2}.$$
 (12)

Wstawiając w (12)  $\varepsilon_0$  i wartości średnie  $m^*$  dla typowych półprzewodników otrzymuje się energię jonizacji stanu podstawowego donoru znacznie mniejszą.

od energii stanu podstawowego w atomie wodoru, natomiast promień orbity  $a^*$  znacznie większy niż promień Bohra. Wiązanie elektronu w takim przypadku jest istotnie bardzo słabe.

Oceniając prawidłowość rozwiązań równ. (9) z potencjałem (11) trzeba zwrócić uwagę na pewne fakty doświadczalne. Równ. (9) odnosi się do pojedynczego ekstremum pasma. Jeżeli pasmo posiada np. j równoważnych ekstremów, to w modelu LK-TME poziom podstawowy jest faktycznie zdegenerowany j-krotnie. W krzemie, w pasmie przewodnictwa jest 6 równoważnych minimów. Jak wykazały pomiary optyczne w podczerwieni [4], poziom 6-krotnie zdegenerowany w LK-TME jest w istocie rozszczepiony na 3 poziomy: najniższy, prawdziwy poziom podstawowy o symetrii  $A_1$  (niezdegenerowany) oraz poziomy  $T_2$  (3-kr. deg.) i E (2-kr. deg.). Funkcje  $F_s(r)$  dla poszczególnych ekstremów nie są niezależne. Zamiast równ. (9) należy zawsze w takim przypadku rozwiązywać równania wielodolinowe [5-8]

$$\sum_{s=1}^{j} \alpha_{s} e^{i(k_{s}-k_{r})r} [E_{s}(-iV) + U(r) - E] F_{s}(r) = 0.$$
(13)

 $k_s$  i  $k_r$  oznaczają położenia równoważnych ekstremów (indeks pasma *n* został tu pominięty),  $E_s(-iV)$  bierze się z rozwinięcia energii w otoczeniu s-tego ekstremum.  $\alpha_s$  określone są dla stanów o różnej symetrii przy pomocy teorii grup. Funkcja falowa domieszki ma w tym przypadku postać

$$\Psi(\mathbf{r}) = \sum_{s=1}^{j} a_s F_s(\mathbf{r}) \psi_s(\mathbf{r}) , \qquad (14)$$

gdzie  $\varphi_s$  jest funkcją Blocha w minimum  $k_s$ . Jak wykazały obliczenia, oddziaływania międzydolinowego nie można traktować jako małe zaburzenie. Musi być ono uwzględniane w sposób ścisły [7].

Mierzona wartość energii jonizacji zależy od rodzaju domieszki, co wskazuje, że elektron "czuje" nie tylko ogon kulombowskiego potencjału jonu, lecz również to, co dzieje się w najbliższym otoczeniu domieszki, czyli w komórce centralnej, jak będziemy dalej to otoczenie określać. Ponieważ funkcje falowe metody LK-TME dobrze tłumaczą szereg zjawisk związanych z domieszkami w krysztale, w opisach tych zjawisk ratuje się sytuację w ten sposób, że, nie ruszając funkcji, do otrzymanej metodą LK-TME wartości  $E_{i0}$  dodaje się (lub odejmuje) pewną wielkość  $\Delta E_i$  nazwaną "przesunięciem chemicznym",  $\Delta E_i = E_{i \exp} - E_{i0}$ , aby otrzymać energię mierzoną.  $\Delta E_i$  uważa się za miarę odchylenia rzeczywistego potencjału zaburzającego od potencjału (11).

Konieczność uwzględnienia prawidłowego przebiegu potencjału w komórce centralnej wynika również z faktu, że największa rozbieżność wartości liczonej i mierzonej występuje dla stanu podstawowego, natomiast dla stanów wzbudzonych zgodność jest zupełnie dobra. Wiąże się to z tym, że funkcja stanu podstawowego  $F(\mathbf{r})$ , odpowiadająca funkcji typu 1s, ma w komórce centralnej dużą amplitudę, a więc najsilniej reaguje na niewłaściwy dobór potencjału w tej komórce, natomiast maksima amplitud stanów wzbudzonych leżą w pewnym oddaleniu od centrum i wpływ potencjału w komórce centralnej jest znacznie słabszy.

Z powyższych rozważań wynika, że znajomość prawidłowego przebiegu potencjału w komórce centralnej (krótkozasięgowej części potencjału zaburzającego), jest niezbędna nie tylko w przypadku głębokich domieszek, lecz również płytkich. Silny potencjał w komórce centralnej oznacza, że w tym obszarze załamuje się przybliżenie masy efektywnej, ponadto niesłuszne jest używanie statycznej stałej dielektrycznej. Wielu autorów dążąc do znalezienia prawidłowej wartości energii, zamiast porzucić LK-TME, wprowadzało różne fenomenologiczne modele potencjałów [8], zależną przestrzennie funkcję dielektryczną [9], masę w komórce centralnej m(r) (lub masę swobodnego elektronu) różną od masy efektywnej, dażącą do m* poza obszarem tej komórki [10-11]. Te próby uzupełnień metody LK-TME dawały różne rezultaty, nie ujawniały jednak fizycznej istoty zagadnienia. Dopiero konsekwentne podejście, poprzez analizę potencjałów zaburzających, liczonych z pierwszych zasad, dokonane przez Pantelidesa i Saha [12], pozwoliło na właściwą klasyfikację domieszek z punktu widzenia metod stosowanych do rozwiązania problemu. Taka analiza potencjałów zostanie pokazana na przykładzie zarówno płytkich (P, As, Sb), jak i głębokich (S, Se, Te) domieszek donorowych w Si.

# 4. Potencjały domieszek donorowych w Si

Załóżmy, że mamy doskonale uporządkowaną sieć jonów Si⁴⁺ w położeniach  $R_i$ , w której poruszają się elektrony walencyjne. Potencjał periodyczny  $V_0(r)$  czystego kryształu Si można przedstawić jako

$$V_{0}(\mathbf{r}) = \sum_{j} v_{0}^{4+}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}) + V_{0e}(\mathbf{r}) , \qquad (15)$$

gdzie  $v_0^{4+}$  jest potencjałem jonu w położeniu  $R_j$ , zaś  $V_{0e}$  potencjałem pochodzącym od elektronów walencyjnych. Podobnie, dla kryształu z domieszką w położeniu  $R_i = 0$ , zaburzony potencjał  $V(\mathbf{r}) = V_0(\mathbf{r}) + U(\mathbf{r})$  można przedstawić

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{j} v^{nj+}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}) + V_{e}(\mathbf{r}) .$$
(16)

gdzie  $V_e(r)$  — potencjał pochodzący od nowego rozkładu elektronów walencyjnych,  $v^{nj+}$  — potencjały jonowe.  $n_j$  oznacza wartościowości jonów w komórkach: •  $n_0 = z > 4$  dla donorów,  $n_{i\neq 0} = 4$ .

Przyjmując potencjał wymiany jako potencjał lokalny typu Slatera zależny od gestości elektronów rdzenia,  $v_0^{4+}$  ma postać

$$v_0^{4+}(\mathbf{r}) = -\frac{Z_0 e^2}{r} + \int_{\mathbf{\rho}} d_3 \mathbf{r}' \frac{\varrho_0(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + v_{0, \text{ exch}}^{\text{loc.}}(\mathbf{r}) , \qquad (17)$$

500 *

gdzie

$$\varrho_0(\mathbf{r}) = e^2 \sum_a |\varphi_a(\mathbf{r})|^2 \,. \tag{18}$$

 $Z_0$  jest liczbą atomową atomu macierzystego ( $Z_{\rm Si} = 14$ ), sumowanie po  $a \le (18)$  przebiega po wszystkich funkcjach atomowych elektronów rdzenia Si. Przechodząc od  $v_0^{4+}(\mathbf{r})$  do  $v^{z+}(\mathbf{r})$  trzeba si (17) zastąpić  $Z_0$  przez Z atomu domieszki i  $\varrho_0(\mathbf{r})$  przez  $\varrho(\mathbf{r})$  liczone na funkcjach elektronów rdzenia domieszki.

Potencjał zaburzający U(r) można przedstawić w postaci

$$U(\mathbf{r}) = V(\mathbf{r}) - V_0(\mathbf{r}) = U_b(\mathbf{r}) + U_s(\mathbf{r}), \qquad (19)$$

gdzie

$$U_{b}(\mathbf{r}) = \sum_{j} [v^{nj+}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j}) - v^{4+}_{0}(\mathbf{r} - \mathbf{R}_{j})] = v^{z+}(\mathbf{r}) - v^{4+}_{0}(\mathbf{r}).$$
(20)

jest "gołym" potencjałem pochodzącym od różnicy rdzeni domieszki, zaś

$$U_s(r) = V_e(r) - V_{0e}(r) \tag{21}$$

wynika ze zmienionego przez wprowadzenie domieszki rozkładu elektronów walencyjnych. Ze względu na zupełne obsadzenie powłok rdzeni atomu macierzystego i domieszki  $U_b(r)$  jest sferycznie-symetryczny i można go przedstawić w postaci

$$U_{b}(r) = \frac{e^{2}Z_{b}(r)}{r} = -\frac{ne^{2}}{r} + W_{b}(r) .$$
(22)

Efektywny ładunek  $Z_b(r)$  wykazuje następujące zachowanie asymptotyczne:

$$Z_b(r) \xrightarrow[r \to 0]{} - (Z - Z_0) , \quad Z_b(r) \xrightarrow[r \to \infty]{} - (n - 4) .$$

 $W_b(r)$  jest krótkozasięgową częścią, zlokalizowaną w bliskim otoczeniu domieszki.

Na rys. 1a pokazany jest przebieg funkcji  $Z_b(r)$  dla pojedynczych donorów N, P, As i Sb, na rys. 1b dla donorów "podwójnych" S, Se, Te. Na rysunkach nakreślone są linie odpowiadające przypadkowi, kiedy  $U_b(r)$  jest potencjałem ładunku punktowego — n (wówczas  $Z_b(r) = \text{const.} = -n$ ).  $Z_b(r)$  dąży do linii reprezentującej ładunek punktowy i osiąga tę linię jeszcze w granicach komórki centralnej. Przebieg  $Z_b(r)$  wskazuje, że "słabość" potencjałów  $U_b(r)$ , możliwość ich zastąpienia przez potencjał ładunku punktowego, występuje tylko dla domieszek P i S. Wówczas  $W_b(r)$  jest bardzo małe. Dla pozostałych donorów, odchylenie  $U_b(r)$  od potencjałów ładunków punktowych jest duże.

Transformaty fourierowskie potencjału  $U_b(r)$  przyjmijmy w postaci

$$U_{\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{k}) = \left(\frac{4\pi}{k^2}\right) \varrho_{\boldsymbol{b}}(\boldsymbol{k}) .$$
⁽²³⁾

 $\rho_b(k)$  jest miarą odchylenia  $U_b(k)$  od transformaty fourierowskiej potencjału ładunku punktowego. Na rys. 2a, b przedstawione są przebiegi  $\rho_b(k)$  dla tych





Rys. 1. Ładunki efektywne  $Z_b(r)$  dla domieszek w Si: a — dla pojedynczych donorów, b — dla podwójnych donorów. Linie przerywane odpowiadają  $Z_b(r)$  dla ładunków punktowych (Li i Mg dotyczą domieszek międzywęzłowych) [12]



Rys. 2. Transformaty fourierowskie "gołych" potencjałów  $\rho_b(q) = q^2 U_b(q)/4\pi$ : a — dla pojedynczych donorów, b — dla podwójnych donorów (Li i Mg dotyczą domieszek międzywęzłowych) [12]

samych co poprzednio donorów pojedynczych i podwójnych. Znów widać wyraźnie, że tylko dla P i S,  $\rho_b(k)$  jest zbliżone do transformat odpowiednich ładunków punktowych.

Wyznaczenie potencjału U(r) z uwzględnieniem potencjału elektronów walencyjnych wymaga znajomości sposobu ekranowania  $U_b(r)$ . Liniowe ekranowanie dielektryczne nie jest stosowalne dla każdego gołego potencjału domieszki, jednakże dla P i S w Si, ze względu na podobieństwo stanów rdzeni dobra jest prosta liniowa zależność  $U_s(\mathbf{k}) = [(1/\varepsilon(\mathbf{k}))-1] U_b(\mathbf{k})$ , skąd

$$U(k) = \frac{U_b(k)}{\varepsilon(k)}.$$
 (24)

Funkcje  $\varepsilon(k)$  są znane dla kilku materiałów półprzewodnikowych, jak również ich transformaty  $\varepsilon(r)$ .

Wnioski otrzymane z takiej analizy potencjałów są niezmiernie interesujące. Dawne poglądy, że można przyjmować wolnozmienny potencjał dla płytkich pojedynczych donorów, a nie wolno dla głębokich podwójnych, stają się na podstawie powyższej analizy potencjałów nieaktualne. Wynika z niej bowiem, że LK-TME dobrze stosuje się do przypadku głębokiej domieszki S w Si, a nie stosuje się do płytkich domieszek As i Sb. W tab. 1 podane są energie jonizacji domieszek P, S⁺, S⁰ liczone metodą LK-TME przez Saha i Pantelidesa. Energie te sa bliskie wartościom mierzonym.

Tabela 1

Energie jonizacji stanów podstawowych domieszek (w meV) w Si liczone przy użyciu modelu wielodolinowego [12]

Domieszka	Metoda obliczeń	$E_{i,\mathrm{teor}}$	$E_{i, \exp}$	
	T T TENTE	20	1. C. C.	
facunek pupltowy	iednodol	29		
punktowy	wielodol.	48.8	1 S	
Р	LK-TME	42,4	45,5	
	pseudo-TME	44,3		
$S^+$	LK-TME	659,3	613,6	
	pseudo-TME	709,8		
Sº	LK-TME	297,1	302,0	
	pseudo-TME	334,0	5 1 ¹	
As	pseudo-TME	53,1	53,7	
Sb	pseudo-TME	31,7	42,7	

Łatwo widać, że zachowanie się krótkozasięgowych części potencjałów domieszek zależy od układów rdzeni atomów macierzystych i domieszek. W przypadku Si, S i P mamy identyczne układy rdzeni  $[(1s)^2(2s)^2(2p)^6]$  (są to atomy "izordzeniowe"), funkcje falowe rdzeni tych atomów mało różnią się między sobą. P i S nie wprowadzają do komórki centralnej żadnych dodatkowych elektronów rdzenia w stosunku do rdzenia Si, wobec tego nie musi istnieć w tej komórce silny potencjał krótkozasięgowy, który wiązałby te dodatkowe elektrony. As natomiast posiada aż 18 elektronów rdzenia więcej niż Si, których związanie w komórce centralnej jest uwarunkowane istnieniem silnego potencjału krótkozasięgowego.

3 - Postępy Fizyki, Tom 28/5

504

Można również wykazać, że postać funkcji falowej (14) modelu LK-TME jest dobra tylko dla P i S, a nie dla As i Sb. Funkcja Blocha pasma przewodnictwa w otoczeniu każdego węzła  $R_i$  ma strukturę węzłową (charakter oscylacji) analogiczną do struktury węzłowej funkcji atomowych krzemu 3s-3p-3d. Domieszki izordzeniowe przejawiają oczywiście ten sam rodzaj struktury węzłowej dla funkcji stanu podstawowego, a więc (14) dobrze oddaje charakter funkcji stanów domieszkowych. Dla As natomiast funkcja stanu podstawowego musi mieć strukturę węzłową typu 4s-4p-4d nie jest więc przedstawiona dobrze przez funkcję (14) modelu jednopasmowego. Z punktu widzenia struktury węzłowej  $\Psi(r)$  w budowie tej funkcji winny uczestniczyć również funkcje pasma walencyjnego, jednak z przyczyn symetrii nie wchodzą do  $\Psi(r)$  stany najbliższe energetycznie w wierzchołku pasma walencyjnego, zaś w punkcie  $k_i$  różnica energii między stanem pasma i domieszki jest tak duża, że wpływ pasma możemy pominąć.

W przypadku istnienia silnej krótkozasięgowej części potencjału zaburzającego, jednopasmowa metoda LK-TME jest nieprzydatna, a rozwiązanie równania (1) czy (5) wymaga znajomości funkcji  $\psi_{nk}$  i energii  $E_n(k)$  co najmniej dla kilku pasm i dla wielu k. Praktyczne wykonanie takich obliczeń nie jest możliwe, dlatego najczęściej stosuje się 2 metody podejścia do rozwiązania tego problemu: 1. metoda pseudopotencjału, 2. metoda kompleksów molekularnych ("cluster approach").

## 5. Metoda pseudopotencjału w zastosowaniu do domieszek

W okresie ostatnich lat kilkakrotnie podejmowano próby zastosowania metody pseudopotencjału do problemu głębokich stanów domieszkowych z mniej czy więcej udanymi rezultatami [12—17]. Najbardziej konsekwentne ujęcie problemu zostało przedstawione również przez Pantelidesa i Saha [12].

Przypomnijmy w skrócie ideę tej metody rozpatrując przypadek niezaburzonego kryształu [18—20]. W obliczeniach struktury pasmowej interesuje nas przede wszystkim poszukiwanie funkcji  $\psi_v$  i energii  $E_v$  elektronów walencyjnych. W krysztale istnieją jednak i elektrony rdzenia, dla których, załóżmy, funkcje  $\psi_c$ i energie  $E_c$  są znane.  $\psi_v$  i  $\psi_c$  spełniają równanie

$$H_{0}\psi_{\boldsymbol{v},\boldsymbol{c}} \equiv \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\boldsymbol{\Delta} + \boldsymbol{V}_{0}\right]\psi_{\boldsymbol{v},\boldsymbol{c}} = E_{\boldsymbol{v},\boldsymbol{c}}\psi_{\boldsymbol{v},\boldsymbol{c}}.$$
(25)

Ponieważ funkcje  $\psi_v$  winny być ortogonalne do  $\psi_c$ , wygodnie jest przyjąć  $\psi_v$ w postaci

$$\psi_{\boldsymbol{v}} = \boldsymbol{\varPhi}_{\boldsymbol{v}} - \sum_{\boldsymbol{c}} \langle \psi_{\boldsymbol{c}} | \boldsymbol{\varPhi}_{\boldsymbol{v}} \rangle \psi_{\boldsymbol{c}} , \qquad (26)$$

gdzie sumowanie przebiega po wszystkich stanach rdzenia kryształu. Funkcja  $\Phi^{v}$  jest funkcją wolnozmienną. Wstawiając (26) w (25) otrzymuje się równanie na funkcje  $\Phi_{v}$ 

$$H^{0}_{\boldsymbol{\varphi}}\boldsymbol{\varPhi}_{\boldsymbol{v}} = \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\boldsymbol{\varDelta} + \boldsymbol{V}^{0}_{\boldsymbol{\varphi}}\right]\boldsymbol{\varPhi}_{\boldsymbol{v}}, \qquad (27)$$

gdzie  $V_{\phi}^{0} = V_{0} + V_{R}^{0}$  nazwany jest pseudopotencjałem, przy czym operator  $V_{R}^{0}$  określony jest następująco

$$V_R^0 \Phi_v = \sum_c (E_v - E_c) \langle \psi_c | \Phi_v \rangle \psi_c .$$
(28)

 $V_R^0$  jest potencjałem odpychającym, który dobrze znosi silny w obszarze rdzeni potencjał  $V_0$ .  $V_R^0$ , a przez to i  $V_{\phi}^0$  są potencjałami nielokalnymi. Istotną cechą przejścia od (25) do (27) jest to, że energia  $E_v$  w obu przypadkach jest ta sama.

Metoda pseudopotencjału ma tę korzyść, że pseudofunkcje  $\Phi_v$  nie są określone jednoznacznie (można do  $\Phi_v$  zawsze dodać kombinację liniową funkcji  $\psi_c$  i przez to nie zmieni się wartość energii  $E_v$ ). Pozwala to na nakładanie dodatkowych warunków na funkcje  $\Phi_v$  lub potencjał  $V_{\phi}^0$  w celu uproszczenia rozwiązania (27), I tak np. zostało wykazane, że przyjmując  $V_{\phi}^0$  w postaci

$$V_{\phi}^{0} = V_{0} + V_{R}^{0} = V_{0} - P_{c}V_{0} = (1 - P_{c})V_{0}, \qquad (29)$$

gdzie Pc jest operatorem rzutowania na przestrzeń funkcji rdzenia

$$P_c = \sum_c |\psi_c\rangle \langle \psi_c| , \qquad (30)$$

otrzymuje się optymalne znoszenie między  $V_0$  i  $V_R^0$ . Odpowiada temu najgładsza funkcja  $\Phi_v$ , nie posiadająca już silnych oscylacji w obszarze rdzenia. Funkcję  $\varphi_v$  można teraz przedstawić

$$\psi_{\boldsymbol{v}} = (1 - P_c) \Phi_{\boldsymbol{v}} \,. \tag{31}$$

Równania (27), (29), (30) i (31) są podstawowymi równaniami metody pseudopotencjału, wiążącymi funkcje rzeczywistego układu z funkcjami pseudoukładu. Eliminacja z  $V_0$  przy pomocy  $P_c$  silnie zmiennej części  $V_0$  w obszarze rdzenia powoduje, że  $V_{\sigma}^0$  jest słaby w całej przestrzeni, nie ma wysokich składowych fourierowskich, nie daje więc dodatkowych stanów związanych w obszarze rdzenia. Stąd, najniższy stan  $H_{\sigma}^0$  jest równocześnie najniższym stanem walencyjnym  $H_0$ .

Przystępując do rozwiązania równania (1) metodą pseudopotencjału, podajmy relacje odpowiadające równaniom (27), (29), (30), (31) najpierw dla niezaburzonego, a następnie dla kryształu z domieszką. Dla kryształu niezaburzonego mamy

$$P_{c}^{0} = \sum_{c} \int d_{3} \boldsymbol{k} | \psi_{ck}^{0} \rangle \langle \psi_{ck}^{0} | , \qquad (32)$$

$$\psi_{vk}^{0} = (1 - P_{c}^{0}) \Phi_{vk}^{0} , \qquad (33)$$

3*

506

$$V_{\phi}^{0} = (V_{0} + V_{R}^{0}) = (1 - P_{c}^{0})V_{0}, \qquad (34)$$

$$H^{0}_{\boldsymbol{\varphi}}\boldsymbol{\Phi}^{0}_{\boldsymbol{v}\boldsymbol{k}} \equiv \left[-\frac{\hbar^{2}}{2m}\boldsymbol{\Delta} + \boldsymbol{V}^{0}_{\boldsymbol{\varphi}}\right]\boldsymbol{\Phi}^{0}_{\boldsymbol{v}\boldsymbol{k}} = E^{0}_{\boldsymbol{v}}(\boldsymbol{k})\boldsymbol{\Phi}^{0}_{\boldsymbol{v}\boldsymbol{k}} \,. \tag{35}$$

Dla kryształu z domieszką

$$P_{c} = \sum_{c} \int d_{3} k |\psi_{ck}\rangle \langle \psi_{ck}| + \sum_{c'} |\psi_{c'}\rangle \langle \psi_{c'}| , \qquad (36)$$

gdzie  $\psi_{ck}$  są to funkcje rdzeni krzemu nieco zmodyfikowane przez istnienie domieszki,  $\psi_{c'}$ , mają charak' er atomowy w obszarze rdzenia domieszki, poza tym obszarem albo zanikają, albo przechodzą w jedną z  $\psi_{ck}$ . Mamy następnie nowe funkcje  $\Psi$  (są to albo funkcje stanów związanych domieszki leżących w przerwie energetycznej, albo funkcje stanów pasm walencyjnych i przewodnictwa) wyrażone przez nowe pseudofunkcje  $\Phi$ 

$$\Psi = (\mathbf{1} - P_c)\Phi, \qquad (37)$$

oraz

$$V_{\phi}^{\mu} = V + V_{R} = (1 - P_{c})V, \qquad (38)$$

$$\boldsymbol{H}_{\boldsymbol{\phi}}\boldsymbol{\Phi} \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\Delta} + \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{\phi}}\right)\boldsymbol{\Phi} \equiv \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\boldsymbol{\Delta} + \boldsymbol{V}_{\boldsymbol{\phi}}^{\mathbf{0}} + \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{\phi}}\right)\boldsymbol{\Phi} = \boldsymbol{E}\boldsymbol{\Phi} \,. \tag{39}$$

E w (39) odpowiada albo stanom związanym domieszki, albo stanom pasm walencyjnych i przewodnictwa. Potencjał  $U_{\phi} = U + U_R$ , gdzie  $U_R = V_R - V_R^0 =$  $= -P_cV + P_c^0V_0$ , jest potencjałem słabym, nie posiadającym wysokich składowych fourierowskich, wobec czego do rozwiązania (39) można teraz stosować przybliżenie masy efektywnej. Potencjał  $U_R$  jest to tzw. potencjał reortogonalizacyjny, który w miejsce ortogonalizacji do funkcji  $\psi_{ck}^0$  wprowadza ortogonalizację do nowych funkcji  $\psi_{ck}$ . Pseudopotencjał  $U_{\phi}$  najlepiej obliczać przy pomocy funkcji zlokalizowanych (funkcje Blocha rozwinięte na funkcje Wanniera, które dla stanów rdzenia można z dobrym przybliżeniem zastąpić funkcjami atomowymi). Tak jak w poprzedniej dyskusji w rozdz. (4) pseudopotencjał  $U_{\phi}$ można przyjąć w postaci

$$\boldsymbol{U}_{\boldsymbol{\varphi}} = \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{\varphi}\boldsymbol{b}} + \boldsymbol{U}_{\boldsymbol{\varphi}\boldsymbol{s}} \,, \tag{40}$$

gdzie  $U_{\sigma b} = U_b + U_{Rb}$  jest "gołym" pseudopotencjałem domieszki, a  $U_{\sigma s}$  pseudopotencjałem odpowiadającym zmianie rozkładu elektronów walencyjnych. Tak jak poprzednio wprowadza się ładunek efektywny  $Z_{\sigma b}(r)$  (przed tym należy przedstawić  $U_{Rb}$  w przybliżeniu lokalnym dokonując uśrednienia po całym • krysztale), którego przebieg przedstawiony jest na rys. 3 dla domieszek N, As i Se w Si w porównaniu z  $Z_b(r)$  dla tych materiałów i linią ładunku punktowego. Na rys. 4 mamy pokazany przebieg odpowiednich transformat fourierowskich  $\varrho_{\sigma b}(k)$  dla As, Sb i Te w Si w porównaniu z transformatami  $\varrho_b(k)$  dla tych materiałów i transformatami potencjałów ładunków punktowych. Z rysunków widać, że istotnie pseudopotencjał  $U_{\sigma b}$  może być traktowany jako potencjał wolno-




Rys. 3. Ładunki efektywne  $Z_{\phi b}(r)$  dla pseudopotencjałów w porównaniu z "prawdziwymi" ładunkami efektywnymi  $Z_b(r)$ i  $Z_b(r)$  dla ładunków punktowych [12]



Rys. 4. Transformaty fourierowskie pseudopotencjałów  $\rho_{\sigma b}(q) = q^2 U_{\sigma b}(q)/4\pi$  w porównaniu z transformatami  $\rho_b(q)$  i transformatami dla ładunków punktowych [12] 508

zmienny, zbliżony do potencjałów ładunków punktowych. Udowodnione jest również, że dla określenia całkowitego pseudopotencjału  $U_{\sigma}$  z dobrym przybliżeniem można się posłużyć teorią liniowego ekranowania dielektrycznego.

Do równania teorii masy efektywnej w pseudoukładzie (pseudo-TME) dochodzi się, przyjmując rozwinięcie pseudofunkcji  $\Phi$  na pseudofunkcje hamiltonianu  $H_{\phi}^{o}$ 

$$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{r}) = \sum_{n} \int d_{\mathbf{3}} \boldsymbol{k} A_{n}(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{\Phi}_{nk}^{0}(\boldsymbol{r}) \,. \tag{41}$$

Przeprowadzając przekształcenia analogiczne do przekształceń metody LK-TME otrzymuje się, uwzględniając oddziaływania międzydolinowe, końcowe równanie pseudo-TME w postaci

$$\sum_{s=1}^{i} a_{s} \{ e^{i(k_{s}-k_{r})r} [E_{s}(-i_{\nabla})-E] F_{s}(r) + e^{-ik_{r}r} \int d_{3}r' \ U_{\phi}(r,r') F_{s}(r') e^{ik_{s}r'} \} = 0 \ . \tag{42}$$

Równ. (42) jest to równanie dla jednego pasma. Uwzględniono w tym równaniu nielokalny charakter operatora  $U_{\varphi}$ .

Kryterium stosowalności metody pseudo-TME jest takie same jak w przypadku LK-TME, przy czym wszystkie wielkości liczone są na pseudofunkcjach i zamiast zwykłych potencjałów występują pseudopotencjały. Zasadnicze wątpliwości metody pseudo-TME dotyczą: 1. przybliżenia jednopasmowego, 2. stosowania tej samej masy efektywnej w całym krysztale.

Łatwo wykazać, że model jednopasmowy w metodzie pseudo-TME nie psuje rzeczywistej sytuacji w krysztale, gdyż prawdziwą funkcją domieszki jest nie pseudofunkcja  $\Phi(\mathbf{r})$ , lecz  $\Psi(\mathbf{r})$ . Przedstawiając  $\Phi(\mathbf{r})$  przy pomocy pseudofunkcji jednego pasma

$$\boldsymbol{\Phi}(\boldsymbol{r}) \approx \int d_{\mathbf{s}} \boldsymbol{k} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{k}) \boldsymbol{\Phi}_{\boldsymbol{k}}^{0}(\boldsymbol{r}) , \qquad (43)$$

dochodzi się do funkcji  $\psi(\mathbf{r})$  [po wykorzystaniu (37), (33), (32) i (36)] w postaci

$$\Psi(\mathbf{r}) = (1 - P_c)\Phi = \int d_3 \mathbf{k} A(\mathbf{k}) (1 - P_c) \Phi_k^0 = \int d_3 \mathbf{k} A(\mathbf{k}) [\psi_k^0 + P_c^0 \Phi_k^0 - P_c \Phi_k^0] = \\ = \int d_3 \mathbf{k} [A(\mathbf{k}) \psi_k^0 + \sum_c A_c(\mathbf{k}) \psi_{ck}^0 + \sum_c A_c'(\mathbf{k}) \psi_{ck} + \sum_{c'} A_{c'}'(\mathbf{k}) \psi_{c'}], \quad [(44)$$

gdzie

$$A_{c}(\mathbf{k}) = \int d_{3}\mathbf{k}' \langle \psi_{ck}^{0} | \Phi_{\mathbf{k}'}^{0} \rangle A(\mathbf{k}') , \quad A_{c}'(\mathbf{k}) = -\int d_{3}\mathbf{k} \langle \psi_{ck} | \Phi_{\mathbf{k}'}^{0} \rangle A(\mathbf{k}') ,$$

$$A_{c}'(\mathbf{k}) = -\mathbf{A}(\mathbf{k}) \langle \psi_{c'} | \Phi_{\mathbf{k}}^{0} \rangle .$$

Pierwszy człon z A(k) wprowadza tylko udział jednego pasma; odpowiada funkcji w LK-TME. Człony z  $A_c(k)$  i  $A'_c(k)$  ze względu na małe różnice między  $\psi^0_{ck}$  i  $\psi_{ck}$  znoszą się w znacznym stopniu poza obszarem domieszki. Istotny przyczynek do  $\Psi(r)$  wnosi człon z  $\psi_{c'}$ , gdyż wprowadza on w większości przypadków strukturę węzłową do funkcji  $\Psi(r)$  inną niż daje  $\psi^0_k$ . Np. dla Sb występują funkcje 4s, które muszą być zaliczane do układu funkcji Blocha dla stanów wzbudzonych. Odtwarzają one wyższe pasma przewodnictwa.  $\Psi(r)$  dana przez (44) jest więc (poza przypadkiem domieszek izordzeniowych) przedstawiona w modelu wielopasmowym. Ze względu na charakter funkcji pasma walencyjnego, powinny one również występować w  $\Psi(r)$  na równi z pasmem przewodnictwa.

W rozważaniach prowadzonych powyżej raz występował "rzeczywisty" elektron opisany funkcją  $\Psi(\mathbf{r})$ , drugi raz "pseudoelektron", opisany funkcją  $\Phi(\mathbf{r})$ . To co jest wspólne dla obu tych cząstek to energia i masa efektywna. Ustalone zostało, że dla silnych potencjałów krótkozasięgowych dopiero w pseudoukładzie dobre jest przybliżenie masy efektywnej, wówczas  $m^*$  dobre jest w całej przestrzeni. Przyjmując np. sferyczną postać energii w otoczeniu  $\mathbf{k} = \mathbf{0}$ , hamiłtonian z parametrem masy efektywnej można przedstawić

$$H_{\text{ef.}} \Phi = \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m^*} \Delta + U_R \right\} + U = T_{\text{ef.}}^{-n} + U.$$

$$(45)$$

Rzeczywistym potencjałem jest zawsze U, natomiast  $U_R$  może być uważany za pewną ukrytą energię kinetyczną. Jeżeli dla "rzeczywistego" elektronu hamiltonian z parametrem masy efektywnej (oznaczmy tę masę przez  $\mu$ ) przyj-miemy w postaci

$$\boldsymbol{H}_{\text{ef.}} = \left[ -\frac{\hbar^2}{2\mu} \boldsymbol{\Delta} + \boldsymbol{U} \right] = \boldsymbol{T} + \boldsymbol{U} , \qquad (46)$$

to, ze względu na równość całkowitej energii elektronu i pseudoelektronu,  $T_{\rm ef.}$  musi być równe T, skąd otrzymujemy

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m^*} \left( 1 - \frac{2m^* \overline{U}_R(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')}{\hbar^2 \Delta} \right). \tag{47}$$

Ze wzrostem odległości  $\mu$  dąży do  $m^*$ , natomiast w komórce centralnej jest skomplikowanym operatorem nie pozwalającym na zastosowanie TME do rzeczywistego elektronu. Nie wystarczy tutaj dokonąć w TME zamiany m na m(r), gdyż w ten sposób nie osiągnie się dobrych funkcji falowych.

W tabeli 1 podane są energie jonizacji domieszek donorowych w Si obliczone metodą pseudopotencjału.

## 6. Metody kompleksów molekularnych

Metoda pseudopotencjału dla domieszek została rozwinięta dopiero niedawno. Obliczenia prowadzone tą metodą są bardzo pracochłonne, zwłaszcza kiedy stosuje się potencjały liczone z pierwszych zasad. Ponadto, im silniej jest związana domieszka, tym bardziej reaguje na wszelkie przybliżenia potencjału czy pseudopotencjału.

Od szeregu lat do opisu głębokiej domieszki próbuje się stosować nie teorie wykorzystujące strukturę pasmową, lecz modele funkcji zlokalizowanych. Do takich należy metoda kompleksów molekularnych [21-24], w większości przypadków stosowana jako metoda półempiryczna. Podstawową ideą tej metody jest wyodrębnienie z całego kryształu symetrycznego kompleksu atomów (rodzaj dużej molekuły), w którego centrum umieszcza się domieszkę. Na rys. 5



Rys. 5. Kompleks 35-atomowy dla struktury tetraedrycznej [23]

pokazany jest taki 35-atomowy kompleks dla struktury tetraedrycznej. Zakłada się bowiem, że wpływ dalszego otoczenia nie powinien wpływać na głębokie stany domieszki.

W rozpatrywanych metodach pomija się udział elektronów rdzenia, elektrony walencyjne natomiast opisane są przez funkcje zlokalizowane. Najczęściej stosowaną metodą rozwiązań jest metoda LCAO. Szkic tej metody przedstawiony poniżej jest charakterystyczny również dla innych sposobów rozwiązań.

Jednoelektronowe orbitale kompleksu przyjmuje się w postaci

$$\varphi_i = \sum_{\mathbf{r}} c_{\mathbf{r}i} \chi_{\mathbf{r}} , \qquad (48)$$

gdzie  $\chi_r$ , są funkcjami atomowymi elektronów walencyjnych;  $\nu$  numeruje zarówno atomy, na których funkcja jest zlokalizowana, jak i rodzaj funkcji  $(\chi_r \rightarrow \varphi_{nlm}(r - R_s))$ . Sumowanie przebiega po wszystkich funkcjach elektronów walencyjnych kompleksu. Wstawiając (48) do równania Schrödingera

$$H\varphi_i = E_i \varphi_i$$
,

(49)

po dokonaniu typowych przekształceń otrzymuje się równanie na  $c_{ri}$ 

$$\sum_{\nu} (H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu} E_i) c_{\nu i} = 0 , \qquad (50)$$

przy czym  $E_i$  otrzymare są z równania sekularnego

$$|H_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}E| = 0 , \qquad (51)$$

gdzie  $H_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | H | \chi_{\nu} \rangle$  są to całki oddziaływania, a  $S_{\mu\nu} = \langle \chi_{\mu} | \chi_{\nu} \rangle$  — całki nakładania.

Rozwiązanie równania (51) wymaga znajomości  $H_{\mu\nu}$  i  $S_{\mu\nu}$  dla wszystkich  $\mu$  i  $\nu$ . Sposoby wyznaczania tych elementów są różne. Albo traktuje się te elementy jako parametry dopasowania, albo wprowadza się do obliczeń pewien potencjał. Może to być potencjał liczony z pierwszych zasad lub zawierający pewne parametry dopasowania. Również w różny sposób bywa uwzględniane otoczenie kompleksu. Niektórzy autorzy pomijają istnienie tego otoczenia całkowicie, inni wprowadzają pewien uśredniony potencjał uwzględniający wpływ reszty kryształu. Również w miejsce funkcji (48) bierze się zsymetryzowane orbitale molekularne, co daje kilka równań sekularnych (jeden wyznacznik dla jednego typu symetrii stanu) jednakże niższego rzędu. Zmniejsza się wówczas również liczba stałych dopasowania.

Obliczenia przeprowadza się w ogólności w dwóch etapach. W pierwszym wyznacza się stany niezaburzonego kompleksu, w drugim kompleksu z domieszką. Rozpatrując obsadzenia poziomów dla niezaburzonego kompleksu, można zgrupować poziomy w ten sposób, że połowa symuluje pasmo walencyjne, a pozostałe przedstawiają pasmo przewodnictwa oddzielone przerwą energetyczną. Im większy kompleks brany jest pod uwagę, tym gęstszy układ poziomów, tym lepsze odtworzenie pasm. Rozpatrując następnie kompleks z domieszką, na tle poziomów "pasmowych", w przerwie energetycznej pojawiają się poziomy elektronów walencyjnych domieszki. Jak wyglądają rozwiązania w metodach kompleksów najlepiej zilustrować na przykładach.

1. Donor S⁺ w Si [25]. Autorzy przeprowadzili obliczenia metodą LCAO dla 275-atomowego kompleksu. Parametrami dopasowania były elementy macierzowe  $H_{\mu\nu}$ . Rys. 6 pokazuje poziomy kompleksu Si:S⁺ na tle rzeczywistej struktury pasmowej. Badanie zbieżności energii poziomów, przedstawione na rys. 7, wykazuje, że przy powiększaniu kompleksu uzyskuje się dobrą zbieżność energii poziomu domieszki, lecz słabą w przypadku poziomów pasmowych. Struktura pasmowa w okolicy przerwy energetycznej nie jest więc odtworzona w prawidłowy sposób.

2. Domieszka paramagnetyczna Mn w ZnSe [26]. Rozpatrywano kompleks 17-atomowy, przy pomocy metody fal rozproszonych, z potencjałem typu "muffin-tin" z jedną stałą dopasowania. Na rys. 8 pokazane są układy poziomów kompleksu z poszukiwanymi poziomami 3*d*-Mn.



Rys. 6. Położenie poziomów (tylko poziomy o symetrii A₁) 275-atomowego kompleksu Si:S+ na tle rzeczywistej struktury pasmowej Si. Poziom podstawowy S+ w przerwie energetycznej oznaczony jest linią przerywaną [25]



Rys. 7. Zbieżność energii poziomów 275-atomowego kompleksu Si:S+ przy powiększaniu rozmiarów kompleksu: ○ — najniższy poziom pasma przewodnictwa, △ — najwyższy poziom pasma walencyjnego, ● — poziom podstawowy domieszki S+. Liniami ciągłymi zaznaczone jest położenie rzeczywistych krawędzi pasm walencyjnych i przewodnictwa, linią przerywaną położenie poziomu domieszki zgodne z mierzoną energią jonizacji [25]

512 -



Rys. 8. Położenie poziomów kompleksów ZnSe₄Zn₁₂ i MnSe₄Zn₁₂. Zaznaczone są poziomy domieszki manganu e^x i t^{*}₂ w przerwie energetycznej [26]

#### 7. Podsumowanie

Z powyższych rozważań widać, że nie ma jednak generalnej metody opisu głębokich stanów domieszkowych. Opis zależy głównie od charakteru potencjału w bliskości domieszki. Głębokie stany są przy tym niezmiernie czułe na przebieg tego potencjału, istotna jest więc sprawa relaksacji sieci i odkształceń w otoczeniu domieszki. Ponadto, takie domieszki jak domieszki paramagnetyczne wymagają właściwie rozwiązania problemu wieloelektronowego.

#### Literatura

- [1] C. Kittel, A. H. Mitchell, Phys. Rev. 96, 1488 (1954).
- [2] J. M. Luttinger, W. Kohn, Phys. Rev. 97, 869 (1955).
- [3] W. Kohn, Solid State Phys. 5, 257 (1957).
- [4] R. L. Aggarwal, A. K. Ramdas, Phys. Rev. A140, 1246 (1965).
- [5] W. D. Twose, w uzupełnieniu pracy [6].
- [6] H. Fritzsche, Phys. Rev. 125, 1560 (1962).
- [7] A. Baldereschi, Phys. Rev. B1, 4673 (1970).
- [8] T. H. Ning, C. T. Sah, Phys. Rev. B4, 3468, 3482 (1971).
- [9] A. Morita, H. Nara, J. Phys. Soc. Japan, Suppl. 21, 224 (1966).
- [10] J. Hermanson, Phys. Rev. 150, 660 (1966).
- [11] M. Jaros, J. Phys. C4, 1162 (1971).
- [12] S. T. Pantelides, C. T. Sah, Phys. Rev. B10, 621, 638 (1974).
- [13] J. Callaway, A. J. Hughes, Phys. Rev. 156, 860 (1967).

- [14] R. A. Faulkner, Phys. Rev. 175, 991 (1968).
- [15] J. Hermanson, J. C. Phillips, Phys. Rev. 150, 660 (1966).
- [16] A. Glodeanu, Phys. Status Solidi 35, 4816 (1969).
- [17] D. Schechter, Phys. Rev. B8, 652 (1973); B11, 5043 (1975).
- [18] J. C. Phillips, L. Kleinman, Phys. Rev. 116, 287 (1959).
- [19] M. H. Cohen, V. Heine, Phys. Rev. 122, 1821 (1961).
- [20] B. J. Austin, V. Heine, L. J. Sham, Phys. Rev. 127, 276 (1962).
- [21] C. A. Coulson, M. J. Kearsley, Proc. Roy. Soc. (London) A241, 433 (1957).
- [22] K. H. Johnson, Internat. J. Quantum Chem. 25, 233 (1968).
- [23] R. P. Messmer, G. D. Watkins, Phys. Rev. B7, 2568 (1973).
- [24] B. G. Cartling, J. Phys. C8, 3171, 3183 (1975).
- [25] T. Shimizu, K. Minami, Phys. Status Solidi (b) 62, 585 (1974).
- [26] M. Hamera, informacja prywatna.

### Andrzej Kisiel

Instytut Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego Kraków

## Spektroskopia optyczna w próżniowym nadfiolecie

### **Optical** Spectroscopy in Vacuum Ultraviolet

Abstract: The basic properties of the synchrotron radiation are analysed. The present state of the optical investigations in the ultraviolet region for several semiconducting materials has been presented.

### 1. Wstęp

W spektroskopii optycznej półprzewodników odgrywają ważną rolę rozwijające się obecnie badania w zakresie tzw. próżniowego nadfioletu, który rozciąga się od około 1850 Å w kierunku mniejszych długości fal. W tym obszarze widmowym z uwagi na znaczne pochłanianie światła przez tlen i azot z atmosfery, badania spektroskopowe są prowadzone z reguły przy użyciu specjalnie skonstruowanych próżniowych spektrofotometrów siatkowych przystosowanych do badań transmisji i odbicia światła. Jako źródła światła o ciągłym rozkładzie widma niezbędnych do prowadzenia tego typu badań używano zazwyczaj lamp wykorzystujących świecenie rekombinacyjne drobin wodoru (lampy wodorowe) względnie świecenie poszerzonych ciśnieniowo rezonansowych linij widmowych gazów szlachetnych.

W tablicy I zestawiono stosowane materiały i zakresy stosowalności dla różnych źródeł światła. Zastosowanie gazowych źródeł światła nie jest zbyt dogodne ze względu na ich niewielkie natężenie i niską stabilność świecenia. Istotny przełom w rozwoju spektroskopii ciała stałego w próżniowym nadfiolecie spowodowało zastosowanie jako źródeł światła świecenia emitowanego przez relatywistyczne elektrony krążące po orbitach kołowych w synchrotronach elektronowych względnie pierścieniach akumulujących (storage rings). Świecenie to nosi powszechnie nazwę promieniowania synchrotronowego.

Celem niniejszego wystąpienia jest krótkie przedstawienie najistotniejszych własności tego promieniowania oraz zaprezentowanie podstawowych kierunków badań podejmowanych w spektroskopii optycznej półprzewodników w zakresie próżniowego nadfioletu przy użyciu promieniowania synchrotronowego.

T	a	b	e	1	а	1
---	---	---	---	---	---	---

<b>6</b> 50	00 Å 400	0 Å 185 	0Å 105	0Å 300	) Å l	0 Uwagi
Obszary widmowe	widzialny	nadfiolet	nadfiolet próżniowy Schumanna	skrajny nad niowy	lfiolet próż-   miękkie   promienio-   wanie X	
sto <b>sowa</b> ne materiały na okienka i p <b>ry</b> zmaty	szkło kware	kwarc	fluoryt	spektroskop bezokienkov	lia va	-
po <b>k</b> rycie zwierciadeł i siatek	srebro, aluminium	aluminium	aluminium + fluorek magnezu	złoto, platy	na	
stosowane ciągłe źródł <b>a</b> światła	l. żarowa ,	1. wodorowa 2200 Å X	e 1470 Å Kr 1200 Å A	He		źródła mało stabilne niewielkie natężenie świecenia
	· ····	promienic	wanie synch	rotronowe		Swiecema
]	 ,9 eV	 3 eV 6	 ,7 eV 11,	8 eV 41,	 3 eV	

### 2. Synchrotron jako źródło światła [1, 2, 3, 4]

Zgodnie z elektrodynamiką klasyczną elektrony o prędkości v, znajdujące się w jednorodnym polu magnetycznym o natężeniu H, krążą po orbitach kołowych i wypromieniowują energię w postaci promieniowania hamowania o przestrzennym rozkładzie natężenia proporcjonalnym do sin² $\varphi$ , gdzie  $\varphi$  jest kątem pomiędzy kierunkiem działającej siły Lorentza a kierunkiem wektora Poyntinga dla fali elektromagnetycznej. Rysunek 1a przedstawia rozkład przestrzenny natężenia promieniowania takiego elektronu. Rozkład natężenia promieniowania elektronów relatywistycznych, tzn. poruszających się po orbicie z prędkością bliską prędkości światła ( $\beta = v/c \cong 1$ ), ilustruje rys. 1 b. Wiązka promieniowania rozchodzi się w tym przypadku w stożku o rozwartości  $\Theta = \gamma^{-1}$ , gdzie  $\gamma = E/m_0c^2$ ,

516

E jest energią, a  $m_0$  masą spoczynkową źródła. Stożek utworzony wokół stycznej do orbity źródła promieniowania w przypadku elektronów relatywistycznych posiada zwykle rozwartość niewielu miliradianów. Dla przykładu można przytoczyć, że w pierścieniu akumulującym w Wisconsin przy energii 250 MeV rozwartość wiązki wynosi 2 mrad, w synchrotronie elektronowym Frascati przy energii 1 GeV-0,5 mrad [2] zaś dla synchrotronu DESY (Hamburg) przy energii 6 GeV wynosi zaledwie 0,085 mrad [3]. Elektrony relatywistyczne krążące po orbicie kołowej akceleratora promieniują głównie w kierunku ruchu elektronów,



Rys. 1. Rozkład natężenia światła promieniowanego przez przyspieszany elektron: A — orbita elektronu, a — przyspieszenie, S — spektrograf; a) przypadek nie relatywistyczny, b) przypadek relatywistyczny

a tylko bardzo mała część natężenia, która wynosi  $9/32 \gamma^{-4}$ , jest wypromieniowana w kierunku przeciwnym [4]. Promieniowanie synchrotronowe o rozkładzie kwaziciągłym rozciąga się od podczerwieni aż do granicznej długości fali  $\lambda_c$ określonej wzorem

$$\lambda_{c} = \frac{4\pi}{3} \frac{R}{\gamma^{3}} = \frac{4\pi m^{3} c^{6}}{3} \cdot \frac{R}{E^{3}}, \qquad (1)$$

gdzie R jest promieniem orbity. Moc wypromieniowana w przedziale długości fali  $\lambda$ ,  $\lambda + \Delta \lambda$  wyraża się związkiem

$$P(y) = \frac{3^{5/2}}{16\pi^2} \frac{ee^2}{R^3} \gamma^7 G(y) \Delta \lambda , \qquad (2)$$

gdzie G(y) jest tzw. uniwersalną funkcją spektralną wyrażoną złożonymi zależnościami, które np. można znaleźć w monografii Browna [1]. Kształt funkcji G(y) przedstawia rys. 2. Funkcja osiąga maksimum dla wartości  $\lambda_{maks} = 0,42\lambda_c$ . We wzorze (2) parametr  $y = \lambda_c/\lambda$ , R jak poprzednio jest promieniem orbity, a c i e stałymi uniwersalnymi. Można pokazać, że dla  $y \leq 1$  tzn. dla  $\lambda > \lambda_c$  emisja w długofalowej części widma maleje jak funkcja  $\lambda^{-7/3}$  oraz że dla danego promienia R jest praktycznie niezależna od energii cząstki promieniującej. Śledząc dokładniej zależność (2) widać, że dla elektronów relatywistycznych funkcja G(y) określa kształt zależności mocy wypromieniowanej P od długości fali tzn. liczby fotonów wypromieniowanych w przedziale  $\lambda, \lambda + \Delta \lambda$ . Rys. 3 i 4 ilustrują tę zależność dla kilku różnych urządzeń.



Rys. 2. Uniwersalna funkcja spektralna dla promieniowania synchrotronowego [1]

Natężenie wiązki światła wypromieniowanej przez monoenergetyczne elektrony krążące po orbicie pierścienia kumulującego wyraża się prostym wzorem

$$I(\lambda) = N_i P(y) \frac{\lambda}{hc}, \qquad (3)$$

gdzie  $N_i =$ średnia liczba cząstek określona przez prąd *i* płynący po obwodzie  $2\pi R$  pierścienia. Sytuacja jest znacznie bardziej skomplikowana, gdy rozpatrywać promieniowanie elektronów przyspieszanych na orbicie synchrotronu w pełnym cyklu czyli od ich prędkości, którą można przyjąć jako zerową do końcowej relatywistycznej prędkości. Krzywa przerywana na rys. 3 ilustruje ten przypadek, krzywa ciągła natężenie promieniowania dla maksymalnej energii 1 GeV.

W praktyce są stosowane poniżej podane formuły charakteryzujące promieniowanie synchrotronowe z pierścieni kumulujących

$$\lambda_c[\text{\AA}] = 5,59 \frac{R[m]}{(E[\text{GeV}])}, \qquad (4)$$

$$\frac{I}{\Delta\lambda} \left[ \frac{\text{fotonów}}{\text{s} \cdot \text{\AA} \cdot \text{mA} \cdot \text{mrad}} \right] = 7,9 \times 10^4 G(y) \text{ i } [\text{mA}] \frac{(E[\text{GeV}])^7}{(R[m])^2} \lambda \text{ [Å]}$$
(5)

oraz gdy  $y \ll 1$  tzn.  $\lambda \gg \lambda_c$ 

$$\frac{I}{\Delta\lambda} \left[ \frac{\text{fotonów}}{\mathbf{s} \cdot \mathbf{\hat{A}} \cdot \mathbf{mA} \cdot \mathbf{mrad}} \right] = 9,35 \times 10^{13} \text{ i } [\text{mA}] \frac{(R[m])^{1/2}}{(\lambda[\mathbf{\hat{A}}])^{4/3}}.$$
 (6)

518



Rys. 3. Rozkład spektralny promieniowania emitowanego przez elektrony w synchrotronie elektronowym w Frascati. Linia ciągła dla monoenergetycznych elektronów o energii 1 GeV. Linia przerywana opisuje przecałkowany rozkład promieniowania [2]



Rys. 4. Rozkład spektralny promieniowania dla kilku różnych urządzeń [1]

Wzór (5) określa strumień fotonów całkowany w całym stożku promieniowania, lecz wysyłany jedynie w kącie jednego miliradiana.

Z rozważań wynika, że całkowita moc wypromieniowana w całym widmie długości fal może być opisana zależnością

$$P_{\rm tot} = \frac{2}{3} \frac{e^2 c \beta^4 \gamma^4}{R^2} \,. \tag{7}$$

Z tego związku widać, że całkowita moc zależy od czwartej potęgi energii cząstki promieniującej. Straty energii w pierścieniu kumulującym powodowane 4 – Postępy Fizyki, Tom 28/5

**519** 

przez promieniowanie synchrotronowe wynoszą przy każdym pełnym obiegu cząstki

$$\delta E = \frac{2\pi R P_{\text{tot}}}{c\beta}, \qquad (8)$$

np. w 5-GeV pierścieniu kumulującym o promieniu 10 m straty energii w trakcie jednego obiegu elektronu wynoszą 5,5 MeV. Tak duże straty energii cząstki trudno uzupełniać i wobec tego przy budowie dużych akceleratorów jest brany pod uwagę istotny udział promieniowania w stratach energii przyspieszanych cząstek. W tablicy 2 zestawiono parametry charakterystyczne dla kilku synchrotronów i pierścieni kumulujących, przy pomocy których są prowadzone badania spektroskopowe.

т	ิล	be	1	я.	2
				-	_

Akceleratory i pierścienie akumulujące (Storage Rings) uż <b>ywa</b> ne jako źródła światła	Maksym. energia E[GeV]	Promień <i>R</i> [m]	Średni prąd I[mA]	λ _σ [Å]
National Bureau of Standards (=NBS).				
Washington	0,18	0,83	1	.800
INS - SOR, Tokio	1,3	4,0	<b>3</b> 0 ,	10
Frascati Synchrotron, Włochy	1,1	3,6	9	15
DESY = Deutsches Elektronen Synch.,		1.1		
Hamburg	. 7,5	31,7	1030	0,82
Wisconsin pierścień akumulacyjny	0,24	0,54	10	220
Bonn I	2,3	7,65	30	3,5
Bonn II	0,5	1,7	30	76
Moskwa	0,68	2	-	35,6
Erewan (ZSRR)	6,0	24,65	22	0,64
DNPL, Daresbury	5,0	20,8	<b>4</b> 0	1,8
CEA (Cambridge, Mass.)	3,0	26,0	30	0,7
PTB (Braunschweig)	0,14	0,46		937
ACO (Orsay) pierścień kumulacyjny	0,55	1,1	100	30
SLAC (Stanford) pierścień kumula-	11 L .			
cyjny	2,5 3,5	12,7	250	4,5
INS — SOR (Tokio) pierścień kumula-	120			
cyjny ·	0,3	1	100	200
DESY (Hamburg) pierścień kumula-	1,75	12,12	1000	12,7
cyjny	3,5		200	1,58

Promieniowanie synchrotronowe nie jest spójne, a jego natężenie wzrasta proporcjonalnie do liczby elektronów na orbicie. Dla dużej gęstości elektronów, tzn. gdy odległość pomiędzy elektronami jest porównywalna z długością fali promieniowania należy spodziewać się efektów świadczących o częściowej koherencji wiązki. Wyraża się to faktem, że moc wypromieniowana nie byłaby zależna liniowo od liczby elektronów na orbicie. W granicznym przypadku moc wypromieniowana powinna zależeć od  $n^2$ , gdzie n jest liczbą elektronów. Taki

520 ···

stopień koherencji nie może być jednak zrealizowany ze względu na ekranujący ładunek przestrzenny, a także inne oddziaływania.

Promieniowanie synchrotronowe jest w wysokim stopniu spolaryzowane w plaszczyźnie toru cząstki promieniującej. Na stycznej do toru elektronów,



Rys. 5. Rozkład spektralny promieniowania dla dwu różnych polaryzacji. Linia ciągła — składowa równoległa do orbity, linia przerywana — składowa prostopadła [2]



Rys. 6. Stopień polaryzacji promieniowania w funkcji długości fali [2]

tzn. na osi stożka promieniowania, wiązka jest spolaryzowana liniowo, zaś w jego wnętrzu eliptycznie lub kołowo. Rozkłady widmowe składowych równoległej i prostopadłej nie różnią się istotnie między sobą (rys. 5). Stopień polaryzacji światła definiowany jako  $(I_{\parallel} - I_{\perp})/I_{\parallel} + I_{\perp}$  zależy wyraźnie od długości fali, nie spada jednakże poniżej 80% (rys. 6).

Podsumowując należy stwierdzić, że promieniowanie synchrotronowe:

— 1. jest nadzwyczaj intensywnym ciągłym promieniowaniem rozciągającym się od podczerwieni do obszaru miękkiego promieniowania rentgenowskiego,

2. odznacza się wysoką kolimacją wiązki w kierunku stycznej do orbity cząstek promieniujących,

3. posiada wysoką stabilność natężenia,

4. jest w znacznym stopniu spolaryzowane,

5. może służyć jako źródło standardowe, ponieważ z innych wielkości fizycznych, jak np. energia cząstki promieniującej, promień orbity, natężenie prądu elektronów, można wyliczyć natężenie i rozkład widmowy wiązki światła,

6. może być również łatwo użyte jako źródło światła w warunkach ultra wysokiej próżni.

Wymienione powyżej wyjątkowe zalety promieniowania synchrotronowego nadzwyczaj korzystne przy stosowaniu go w spektroskopii ciała stałego, znalazły również szerokie zastosowanie w badaniach współczynnika odbicia i transmisji dla wielu materiałów półprzewodnikowych. Prześledzenie na kilku przykładach użycia promieniowania synchrotronowego w badaniach spektroskopowych da lepsze wyobrażenie o przydatności tego nowego narzędzia.

## 3. Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii optycznej półprzewodników

Zespolona stała dielektryczna  $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  określająca własności elektronowe ciał stałych może być wyrażona poprzez współczynnik załamania *n*, współczynnik ekstynkcji *k* względnie współczynnik odbicia *R*. Ten fakt stanowi punkt wyjścia w badaniach struktury elektronowej ciał stałych metodami spektroskopii optycznej [5, 6, 7, 8]. Biorąc pod uwagę dyspersyjne relacje Kramersa-Kröniga dla  $\varepsilon_1$  i  $\varepsilon_2$  wyrażone w postaci

$$\varepsilon_{1}(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} \mathfrak{I} \int_{0}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_{2}(\xi) d\xi}{\xi^{2} - \omega^{2}}, \qquad \varepsilon_{2}(\omega) = \frac{2\omega}{\pi} \mathfrak{I} \int_{0}^{\infty} \frac{\varepsilon_{1}(\xi) d\xi}{\omega^{2} - \xi^{2}}$$
(9)

oraz bardzo podobne relacje dla n, k oraz współczynnik odbicia R [9, 7, 8, 10] staje się łatwo widoczna konieczność posiadania zależności  $n(\omega), k(\omega)$  względnie  $R(\omega)$  w jak najszerszym zakresie częstości  $\omega$ . Jest to bowiem bardzo istotne, że poprawny opis własności elektronowych półprzewodników uwzględniający opis struktury pasmowej w całej strefie Brillouina, można uzyskać tylko wtedy, gdy znane są stałe optyczne materiału w szerokim zakresie energii światła.

W badaniach prowadzonych w całym zakresie długości fal światła dostępnym w wiązkach promieniowania synchrotronowego można wyseparować kilka grup zagadnień. Dotyczą one:

1. badania własności elektronów walencyjnych opisywanych przez modele struktury pasmowej,

2. badania w ciele stałym własności i oddziaływań stanów elektronowych zamkniętych powłok, czyli badania własności tzw. stanów rdzeniowych,

522

3. badania własności plazmy elektronowej np. określanie częstości plazmowej plazmonów objętościowych i powierzchniowych.

Powyższe problemy badawcze są rozwiązywane zwykle przez 1) analizę rozkładów energetycznych i kątowych fotoelektronów dla niskich i wysokich energii światła padającego [11, 12], 2) analizę strat energii elektronów w badanych materiałach [13, 14], 3) wyznaczanie współczynników ekstynkcji  $k(\omega)$ i odbicia  $R(\omega)$  w jak najszerszym zakresie częstości  $\omega$  z zastosowaniem bezpośrednich metod wyznaczania  $k(\omega)$  i  $R(\omega)$ , względnie przy użyciu metod modulacyjnych odznaczających się wyższą czułością i zdolnością rozdzielczą.

Wymienione powyżej dwie pierwsze metody dostarczają wielu ważnych informacji o strukturze elektronowej ciał stałych, jednakże w dalszym wykładzie ograniczę się jedynie do zilustrowania wyników uzyskanych z pomiarów współczynników odbicia względnie transmisji.

## 3.1. Własności elektronów walencyjnych

Przejścia elektronowe w strukturze pasmowej ciała stałego tworzonej głównie przez elektrony walencyjne i na ogół zaniedbywane w podejściach teoretycznych oddziaływania zewnętrznych elektronów rdzeniowych (elektronów z powłok zamkniętych), określają absorpcję optyczną, a tym samym współczynnik odbicia. Typowe widma współczynnika odbicia dla CdTe przedstawiają rysunki 7,



Rys. 7. Fundamentale odbicia dla CdTe w zakresie energii 1-6 eV [15]

8, 9. Oznaczone literami na rys. 7 i 8 maksima współczynnika odbicia odpowiadają przeskokom elektronowym z pasm walencyjnych do odpowiednich pasm przewodnictwa w różnych punktach wysokiej symetrii w pierwszej strefie Brillouina (rys. 10). Analiza tego widma prowadzi do ważnego z punktu widzenia teorii pasmowej, porównania wyliczonych teoretycznie odstępów pomiędzy pasmami z rzeczywistymi położeniami pasm na skali energii. Rys. 11 jest ilustracją dobrej zgodności przewidywań teoretycznych z wynikami doświad-



Rys. 8. Fundamentale odbicia dla CdTe w zakresie energii 6-20 eV [15]



Rys. 9. Fundamentale odbicia dla CdTe w zakresie energii 1—25 eV uzyskane w wiązce synchrotronowej [16]

czalnymi dla CdTe uzyskanymi w wiązce synchrotronowej. W zakresie widmowym  $E_0 < E < 20$  eV, gdzie  $E_0$  jest szerokością przerwy wzbronionej materiału, badania fundamentalnego odbicia  $R(\omega)$  względnie współczynnika ekstynkcji  $k(\omega)$ , prowadzone wcześniej z zastosowaniem gazowych źródeł światła [15] znajdują obecnie pełne potwierdzenie w rezultatach otrzymywanych przy użyciu

524

promieniowania synchrotronowego [16] (rys. 9). Ze względu na duże natężenie wiązki analizującej można oczekiwać znalezienia bardziej subtelnej struktury widma. Zastosowanie metod termomodulacji [17], a następnie elektromodu-



Rys. 10. Struktura pasmowa CdTe

lacji [18] do badań w dalszym próżniowym nadfiolecie otworzyło całkiem nowe możliwości poznawcze. Aspnes i Olsen [18] stosując do monokryształów GaP i GaAs elektromodulację na niklowych barierach Schoottky'ego uzyskali nad-



Rys. 11. Porównanie teoretyczne wyznaczonego współczynnika odbicia z wynikami doświadczalnymi [16]

zwyczaj bogatą dobrze rozdzieloną strukturę (rys. 12), którą interpretują zaledwie w niewielkiej części. Główną uwagę w tej pionierskiej publikacji zwrócili na dwa maksima w obszarze 20 eV, które przypisują przejściom elektronowym z poziomów rdzeniowych d.

Istotne informacje o własnościach elektronowych półprzewodników daje również efektywna liczba elektronów  $N_{\rm ef}$  biorących udział w absorpcji światła od energii zerowej do energii  $E_1$ . Efektywną liczbę elektronów można wyrazić wzorem







gdzie V₀ jest objętością atomu. Efektywną liczbę elektronów można również wyrazić wprost przez współczynnik absorpcji  $\alpha(E)$ 

$$N_{\rm ef}(E_1) = C \int_{0}^{E_1} a(E) dE .$$
 (11)

Zależność Net w funkcji energii fotonów przedstawia rys. 13. Z tego rysunku można łatwo odczytać, że np. dla CdTe dla energii niższych od 10 eV praktycznie cały ładunek efektywny elektronów walencyjnych uczestniczy w procesie przewodnictwa, zaś dla CdS względnie CdO zachodzi to przy znacznie wyższych energiach.

## 3.2. Własności stanów rdzeniowych

Przeskokom elektronów z głębszych zapełnionych powłok elektronowych - do pasm utworzonych przez elektrony walencyjne towarzyszy również selektywna absorpcja odpowiedniej energii promieniowania. Wiadomo ponadto, że ze wzrostem i ekstremami współczynnika absorpcji jest skojarzony wzrost i ekstrema w wartościach współczynnika odbicia [6, 7]. Ta zasada wynikajaca z relacji Kramersa-Kröniga dla stałych optycznych, z niezupełnie jeszcze wyjaśnionych przyczyn, nie jest spełniona dla energii światła powyżej 20 eV. Dla energii wyższych współczynnik odbicia stopniowo maleje do wartości setnych procenta przy jednocześnie znacznej absorpcji materiału. Z tej przyczyny dla niższych energii bada się zazwyczaj współczynnik odbicia R, zaś dla wyższych tylko współczynnik absorpcji. Nakłada to nowe wymagania dla technologii przygotowywania bardzo cienkich próbek, częściowo przezroczystych dla promieniowania analizującego. Dla znacznej grupy półprzewodników krystalizujących w strukturze diamentu, blendy cynkowej lub wurcytu stwierdza się w obszarze bliższego nadfioletu próżniowego obecność struktury związanej z przejściami ze stanów atomowych d do pasm przewodnictwa. Na rys. 8 w widmie współczynnika odbicia struktura oznaczona przez  $d_1$  i  $d_2$  jest wg Cardony i Greenawaya [15] strukturą związaną z przejściami z poziomów atomowych 4d względnie 3d rozszczepionych przez oddziaływanie spin-orbita  $(d_{3/2}, d_{5/2})$ . Jak wspomniano wcześniej, Aspnes i Olsen [18] poświęcili więcej miejsca badaniom przejść atomowych d dla GaP z zastosowaniem elektromodulacji bariery Ni-GaP. Obserwowane w widmie składowe  $d_{5/2}$  i  $d_{3/2}$  są dobrze rozdzielone, a wielkość rozszczepienia spin orbita jest bliska wielkości znanej dla atomu swobodnego. Otrzymane doświadczalnie widmo odbicia różni się jednakże od widma odbicia przewidywanego teoretycznie (rys. 14). Autorzy ze względu na. spodziewany znaczny udział efektów ekscytonowych kwestionują więc przydatność przybliżenia jednoelektronowego do rozważań wzajemnego oddziaływania stanów rdzeniowych z pasmami przewodnictwa. Najważniejszym rezultatem tej pionierskiej pracy wydaje się wniosek oparty na analizie elementów macierzowych interakcji pomiędzy pasmami d a pasmem przewodnictwa. Dla GaP dominuje przejście pomiędzy stanem d o energii niezależnej od wektora falowego k a pasmem przewodnictwa w pobliżu punktu X strefy Brillouina. (rys. 15). Elementy macierzowe oddziaływania dla innych punktów strefy Brillouina okazały się znacznie mniejsze.

W tablicy 3 zestawiono energię stanów rdzeniowych ZnTe i CdTe uzyskane metodą fotoemisji promieniowania X [20]. W optycznym widmie absorpcyjnym dla tych materiałów można odnaleźć w odpowiednich obszarach widmowych strukturę, którą można przypisać przejściom ze stanów rdzeniowych. W poka-



Rys. 14. Porównanie współczynnika odbicia wyznaczonego doświadczalnie z teoretycznie wyznaczoną urojoną częścią stałej dielektrycznej [19]



Rys. 15. Struktura pasmowa GaP [19]

528

529

Tabela 3

Położenie energetyczne poziomów rdzeniowych dla CdTe i ZnTe wyznaczone metodą fotoemisji promieni X [20]

		Cd[eV]	Zn[eV]	Te[eV] w CdTe
1	4d5/2	10,8		40
	$4d_{3/2}$	11,6		41,5
	4p	68,3	- 1-	×
	48	109,4		168,8
	$3d_{5/2}$	404,7	9,7	572,2
	$3d_{3/2}$	411,6	10,3	582,6
	$3p_{3/2}$	617,7	88,7	818,75
	$3p_{1/2}$	651,9	91,9	869,6
	38	771,4	139,8	1005,5
	$2p_{3/2}$		1021,3	
	$2p_{1/2}$		1044,4	
	28		1195	

zanej na rys. 16 strukturze dla CdTe i ZnTe można dopatrzyć się przejść z poziomów 4p oraz 4s kadmu i 3p cynku. Dla porównania pokazano na rys. 17 strukturę dla ZnSe i ZnS, w których obserwuje się wyraźne rozszczepienie spin-





orbita. Rozmazany i słabo widoczny obraz tego rozszczepienia na widmie CdTe i ZnTe Cardona i Haensel [21] wyjaśniają obecnością przejść pomiędzy zapełnionymi powłokami d a nie zapełnionymi powłokami telluru względnie kadmu. Podobny mechanizm tłumaczy rozmycie widma dla związków siarki i selenu z ołowiem [21].



Rys. 17. Przekrój czynny na pochłanianie dla ZnS i ZnSe w zakresie energii 85—100 eV [21] 3.3. Własności plazmy elektronowej

Dla układu N elektronów w ciele stałym opisuje się częstość plazmową [1] wzorem

$$\omega_p = \left(\frac{4\pi N e^2}{m}\right)^{1/2},\tag{12}$$

gdzie e jest ładunkiem, a m masą elektronów. Częstość plazmową  $\omega$  można związać z zespoloną stałą dielektryczną wyrażeniami

$$\int_{0}^{\infty} \omega \varepsilon_{2}(\omega) d\omega = \frac{1}{2} \pi \omega_{p}^{2} , \qquad (13)$$

$$\int_{0}^{\infty} \omega Im \, \varepsilon^{-1}(\omega) \, d\omega = - \frac{1}{2} \pi \omega_p^2 \,. \tag{14}$$

Dla półprzewodników częstość plazmowa przypada zwykle w obszarze energii pomiędzy 10 a 30 eV. W tym zakresie energii należy bowiem oczekiwać absorpcji energii przez plazmony powierzchniowe i objętościowe. Dla półprzewodników dotychczasowa ewidencja doświadczalna tego efektu nie jest dostatecznie przekonywająca, gdyż w podobnym zakresie energii pojawiają się przejścia związane z poziomami d. Rozstrzygnięcie, który z efektów powoduje występowanie struktury w widmie odbicia światła, jeszcze nie zawsze jest możliwe na podstawie posiadanych danych.

E . Cont

#### 4. Podsumowanie

Z tego krótkiego przedstawienia problemów spektroskopii w próżniowym nadfiolecie widać, że badania w szerokim zakresie energii mogą być wartościowym źródłem informacji o własnościach elektronowych i o strukturze pasmowej w ciele stałym, jak również o własnościach i oddziaływaniach elektronów z głębszych powłok atomowych. Przytoczone przykłady sygnalizują zaledwie część bardziej charakterystycznych problemów badawczych w spektroskopii próżniowego nadfioletu. Obecny stan badań nie jest jeszcze zadawalający i dopiero bardziej szczegółowe rozpatrzenie widm optycznych z jednoczesnym współdziałaniem teorii może doprowadzić do wytworzenia prawidłowego obrazu struktury elektronowej ciał stałych.

#### Literatura

- [1] F. Brown, Solid State Phys. 29, 1(1974).
- [2] A. Balzarotti, L. Bartolini, A. Bianconi, E. Burattini, M. Grandolfo, R. Habel, M. Piacentini, Report LNF-72/98, Rome 1972.
- [3] R. P. Godwin, Springer Tracts in Modern Physics 51, 1 (1969).
- [4] A. A. Sokolov, T. M. Ternov, Sinkhrotromnoye izluchenye, Nauka, Moskva 1966.
- [5] D. L. Geenway, G. Harbeke, Optical Properties and Band Structure of Semiconductors, Pergamon Press, Oxford 1968.
- [6] J. C. Phillips, Solid State Phys. 18, 55 (1966).
- [7] J. Tanc, Progr. in Semiconductors 9, 87 (1965).
- [8] A. Kisiel, Postepy Fizyki 24, 35 (1973).
- [9] T. S. Moss, Optical Properties of Semiconductors, Butterworth 1959.
- [10] F. Jahoda, Phys. Rev. 107, 1261 (1957).
- [11] N. J. Shevcik, J. Tejeda, D. W. Langer, Phys. Status Solidi (b) 59, 87 (1973).
- [12] C. Kunz, Proc. Optical Spectr. Solids, Taormina, September 6-9, 1976.
- [13] T. Tomoda, M. Mannami, J. Phys. Soc. Jap. 27, 1204 (1969).
- [14] R. L. Hengehold. F. L. Pedrotti, Phys. Rev. 6, 2262 (1972).
- [15] M. Cardona, D. L. Greenaway, Phys. Rev. 131, 98 (1963).
- [16] J. L. Freeouf, Phys. Rev. B7, 3810 (1973).
- [17] M. Piacentini, C. G. Olson, D. W. Lynch, IVth Internat. Conf. Vacuum Ultraviolet Radiation Phys., Hamburg, July 21-26, 1974.
- [18] D. E. Aspnes, C. G. Olson, D. W. Lynch, Phys. Rev. 13, 12, 2527 (1975).
- [19] Y. Petroff, Proc. 13th Internat. Conf. Phys. Semiconductors, Rzym 1976, s. 975.
- [20] C. J. Vesely, R. L. Hengehold, D. W. Langer, Phys. Rev. B5, 2296 (1972).
- [21] M. Cardona, R. Haensel, Phys. Rev. B1, 2605 (1970).

ſ

Wanda Szymańska, Tomasz Dietl, Ryszard J. Iwanowski

Instytut Fizyki PAN Warszawa

# Rozpraszanie elektronów i zjawiska transportu w chalkogenidkach rtęci

Electron Scattering and Transport Phenomena in Mercury Chalcogenides

Abstract: The main features of the theoretical model used in the analysis of the electron scattering mechanisms and transport phenomena in narrow-gap zinc-blende semiconductors are described. The comparison of experimental results and theoretical calculations is given for HgSe,  $Cd_xHg_{1-x}Se$  and HgTe.

Własności fizyczne związków półprzewodnikowych HgTe, HgSe oraz związków mieszanych  $\operatorname{Cd}_x \operatorname{Hg}_{1-x}$ Te i  $\operatorname{Cd}_x \operatorname{Hg}_{1-x}$ Se w zakresie składów  $0 < x \leq 0.30$ są intensywnie badane w ciągu ostatnich kilku lat. Badania tych materiałów są niezwykle interesujące ze względu na możliwość uzyskania w sposób ciągły zmiany przerwy energetycznej  $E_0$  od wartości ujemnych (tzw. struktura odwrócona) do wartości dodatnich (tzw. struktura prosta). Schematyczny układ pasm energetycznych dla tych związków przedstawiony jest na rys. 1.

Przyjrzyjmy się podstawowym, charakterystycznym cechom tych związków. HgTe oraz  $\operatorname{Cd}_{x}\operatorname{Hg}_{1-x}$ Te otrzymuje się zarówno typu p, jak i typu n. Górna granica możliwości domieszkowania na typ n wynosi około  $1,5 \times 10^{18}$  cm⁻³. Ruchliwości elektronów w próbkach domieszkowanych są niewielkie i obserwuje się duże rozrzuty ruchliwości w próbkach pochodzących z różnych wytopów i technologii. Z tego powodu badania efektów transportu dla wyższych koncentracji elektronów są bardzo utrudnione. Niezwykle interesujące możliwości badań dają natomiast czyste materiały, które otrzymuje się bardzo dobrej jakości.

Zupełnie inną sytuację mamy w układzie HgSe-CdSe. Materiały te są zawsze typu *n*. Zakres otrzymywanych koncentracji elektronów jest dość duży (dla HgSe od ~ $3 \times 10^{16}$  cm⁻³ do ~ $3 \times 10^{19}$  cm⁻³). Ruchliwości elektronów w próbkach

pochodzących z różnych wytopów, a nawet technologii nie różnią się wiele między sobą, co świadczy o małym wpływie kompensacji. Charakterystyczną cechą jest silna zależność ruchliwości od temperatury, np. w HgSe ruchliwość maleje 3—4 razy przy przejściu od 77 K do 300 K w całym zakresie koncentracji. Jeszcze większą zmienność temperaturową ruchliwości obserwuje się w związkach  $Cd_xHg_{1-x}Se$  w zakresie składów  $0 < x \leq 0,3$ . Wymienione powyżej własności tych materiałów sprawiają, że są one bardzo ciekawe z punktu widzenia badań nad mechanizmami rozpraszania elektronów i efektami transportu. Badaniami tymi można bowiem objąć szeroki przedział koncentracji elektronów, a zmieniając zawartość kadmu w składach mieszanych można regulować znak



Rys. 1. Struktura pasmowa w otoczeniu punktu  $\Gamma$  strefy Brillouina półprzewodników o strukturze blendy cynkowej: a) struktura odwrócona, b) struktura pasmowa w pobliżu przejścia półmetal-półprzewodnik, c) struktura prosta

i wielkość przerwy energetycznej, co w sposób zasadniczy wpływa na procesy rozproszeniowe i zjawiska transportu elektronowego. W chwili obecnej istnieje już szereg prac poświęconych tym związkom, przedstawiających wyniki doświadczalne dla mierzonych efektów transportu i porównanie ich z teorią. W [1] badano współczynnik Halla  $(R_{\rm H})$  i ruchliwość  $(\mu)$  w HgSe dla zakresu koncentracji  $3.6 \times 10^{16} < n < 4 \times 10^{18}$  cm⁻³ i temperatur  $4.2 {\rm K} \leq T \leq 300 {\rm K}$ . W [2] badaniami objęto szerszy zakres zjawisk transportu w HgSe: oprócz  $R_{\rm H}$  i  $\mu$ , badano siłę termoelektryczną  $(\alpha)$ , podłużny efekt Nernsta-Ettingsbausena  $(\varDelta a_{\infty})$  i liczbę Lorentza (L). Rozszerzono zakres koncentracji elektronów (dla najsilniej domieszkowanej próbki  $n \approx 3 \times 10^{19}$  cm⁻³). W [3] przedstawiono wyniki doświadczalne i porównanie ich z teorią dla  $R_{\rm H}$  i  $\mu$  w związkach mieszanych Cd_xHg_{1-x}Se dla składów  $0 < x \leq 0.25$  w zakresie  $4.2 {\rm K} \leq T \leq 300 {\rm K}$ .

Opierając się na wynikach tych prac można przedstawić w ogólnych zarysach jaki model teoretyczny stosuje się obecnie przy obliczaniu efektów transportu oraz jak wygląda porównanie obliczeń wykonanych w oparciu o ten model z wynikami doświadczalnymi. Podstawowe założenie modelu [4] stosowanego w [2] i [3] są następujące:

1. Zależność energii od wektora falowego -E(k) — w pasmie przewodnictwa

opisywano wg modelu Kane'a ze sferyczną poprawką od wyższych pasm. Zakładano, że pasmo walencyjne jest sferyczne i paraboliczne.

2. Funkcje falowe elektronu w pasmie przewodnictwa przyjmowano z modelu trójpasmowego Kane'a. Funkcje te jak wiadomo opisują elektron zarówno w pasmie o symetrii  $\Gamma_6$ , jak i  $\Gamma_8$ , jeżeli do wyrażenia na periodyczną część funkcji Blocha  $-u_{k,j_z}(\mathbf{r})$  podstawić odpowiednie dla danej struktury wyrażenia na współczynniki a, b i c określające wkład funkcji typu s i p do pełnej funkcji falowej.

3. Wzięto pod uwagę następujące mechanizmy rozpraszania elektronów:

- a) rozpraszanie na naładowanych centrach (zjonizowane donory, akceptory i ciężkie dziury),
- b) rozpraszanie na fononach optycznych poprzez oddziaływanie polarne i niepolarne,
- c) rozpraszanie na fononach akustycznych poprzez potencjał deformacyjny,

d) rozpraszanie elektron-elektron.

4. Przy obliczaniu prawdopodobieństw przejść elektronu uwzględniane były przejścia bez zmiany i ze zmianą liczby kwantowej  $j_z$  (rzut całkowitego momentu pędu na oś z).

5. Potencjały zaburzające wolnozmienne na obszarze komórki elementarnej (potencjał kulombowski dla rozpraszania na naładowanych centrach, potencjał Fröhlicha dla rozpraszania na fononach optycznych poprzez oddziaływanie polarne) ekranowano przy użyciu funkcji dielektrycznej  $\varkappa(q, \omega)$ . Elektronowy przyczynek do f.d. opisywano w ramach przybliżenia chaotycznych faz (RPA).

Wyrażenia opisujące przewodnictwo elektryczne ( $\sigma$ ), elektronowe przewodnictwo cieplne ( $K_e$ ) i siłę termoelektryczną ( $\alpha$ ) otrzymano rozwiązując równanie Boltzmanna (bez pola magnetycznego) przy pomocy procedury wariacyjnej.

Na rys. 2 przedstawiono dostępne eksperymentalne dane dotyczące zależności ruchliwości elektronów  $\mu = |R_{\rm H}|\sigma$  od koncentracji¹ w HgSe dla T = 4,2 K i porównanie ich z krzywą teoretyczną. Krzywą teoretyczną obliczono dla rozpraszania na naładowanych centrach przy założeniu braku kompensacji. Potencjał kulombowski naładowanego centrum ekranowano statyczną funkcją dielektryczną  $\varkappa(q)$ , którą można zapisać w następującej postaci:

$$\varkappa(q) = \varkappa_L + \varkappa_e(q) + \varkappa_h(q)^{ ext{intra}} \,, \quad \varkappa_e(q) = \varkappa_e(q)^{ ext{inter}} + \varkappa_e(q)^{ ext{intra}} \,.$$

 $\varkappa_L$  jest sieciowym statycznym przyczynkiem do funkcji dielektrycznej,  $\varkappa_e(q)$  jest elektronowym statycznym przyczynkiem, na który składają się  $\varkappa_e(q)^{\text{inter}}$  — przyczynek od przejść międzypasmowych i  $\varkappa_e(q)^{\text{intra}}$  — przyczynek od przejść wewnątrzpasmowych (inaczej mówiąc ekranowanie przez swobodne elektrony w pasmie przewodnictwa).  $\varkappa_h(q)^{\text{intra}}$  opisuje ekranowanie przez ciężkie dziury ².

¹ Koncentrację elektronów *n* wyznaczano ze wzoru  $n = \frac{1}{e|R_{H}|}$ 

² Wyraz ten odgrywa rolę w przypadku obecności dziur, a więc w czystych próbkach i odpowiednio wysokich temperaturach.

5 — Postępy Fizyki, Tom 28/5

Jak wiadomo [5], w strukturze odwróconej  $\varkappa_e(q)^{\text{inter}}$  w zakresie q istotnym z punktu widzenia rozpraszania elektronów zależy zarówno od n jak i od q. Przyczynki wewnątrzpasmowe elektronowy i dziurowy obliczone dla tego samego zakresu q mają dość złożoną zależność od q wyraźnie odbiegającą od zależności dawanej przez przybliżenie Thomasa-Fermiego (efekt ten jest mało istotny jedynie w pasmie o symetrii  $\Gamma_6$  w obszarze parabolicznym). Dokładne



Rys. 2. Ruchliwość elektronów w HgSe w funkcji koncentracji elektronów w temperaturze 4,2K (wg [2]). Linia ciągła – krzywa teoretyczna

omówienie tej tematyki przekracza ramy artykułu, można je znaleźć w [4]. Należy jedynie zaznaczyć, że ta złożona zależność pełnej funkcji dielektrycznej od q została uwzględniona w rozsądnych granicach w wyrażeniach na prawdopodobieństwo przejścia.

Na rys. 3 przedstawiono porównanie wyników doświadczalnych z teoretycznymi dla T = 77 K. Przedstawiono również wkłady do całkowitej ruchliwości od poszczególnych mechanizmów rozpraszania. Należy zwrócić uwagę na bardzo istotny już w tej temperaturze mechanizm rozpraszania elektronów na fononach optycznych poprzez oddziaływanie polarne. Przechodząc do rys. 4 przedstawiającego wartości ruchliwości dla 300K widać, że mechanizm ten dominuje w całym zakresie koncentracji elektronów. Ekranowanie oddziaływania polarnego elektronów z fononami optycznymi powinno być zasadniczo opisane przez dynamiczną funkcję dielektryczną  $\varkappa_e(q, \omega)$ , gdzie q ma znaczenie wektora falowego fononu, ω --- częstości. Zgodnie z powszechnie przyjętą procedurą słuszną w przypadku próbek o dość dużej koncentracji, założono, że oddziaływanie to można ekranować statyczną elektronową funkcją dielektryczną  $\varkappa_e(q)$ . Znajomość tej funkcji dielektrycznej oraz częstości poprzecznych fononów optycznych  $\omega_{\pi^0}$  pozwala opisać to rozpraszanie bez jakichkolwiek dodatkowych parametrów dopasowania. Oprócz rozpraszania wewnątrzpasmowego, dla którego stan początkowy i końcowy elektronu leżą w pasmie przewodnictwa, uwzględniono również w rachunkach rozpraszanie międzypasmowe, kiedy elektron emitując



Rys. 3. Ruchliwość elektronów w HgSe w funkcji koncentracji elektronów w temperaturze 77K (wg [2]). Linia ciągła — krzywa teoretyczna. Linie przerywane oznaczają wkład do całkowitej ruchliwości od rozpraszania na centrach kulombowskiego potencjału (CC), fononach optycznych: oddziaływanie polarne (PO), niepolarne (NP) i fononach akustycznych (AC)



Rys. 4. Ruchliwość elektronów w HgSe w funkcji koncentracji elektronów w temperaturze 300K (wg.[2]). Oznaczenia jak na rys. 3

fonon przechodzi do pasma walencyjnego [6]. Rozpraszanie to jest istotne w czystych próbkach i dość niskich temperaturach ( $E_{\rm F} \sim \hbar \omega_{\rm LO}$ ,  $E_{\rm F}$  jest poziomem Fermiego). Zarówno w 77K jak i w 300K widać dla wyższych koncentracji elektronów wpływ na ruchliwość rozpraszania na fononach optycznych poprzez ^{5*} oddziaływanie niepolarne oraz rozpraszania na fononach akustycznych. Elementy macierzowe dla niepolarnego oddziaływania z fononami optycznymi podano w [7]. Występują w nich dwie stałe zwane stałymi optycznego potencjału deformacyjnego. Ich wartości są znane na razie jedynie z oszacowań teoretycznych. Należy zwrócić uwagę na to, że oddziaływanie to jest możliwe tylko wtedy, gdy funkcja falowa elektronu zawiera domieszkę funkcji typu p, a więc w strukturze odwróconej jest możliwe od dna pasma, a w prostej dopiero dla wyższych energii elektronów. Można wspomnieć, że o ile oddziaływanie polarne jest możliwe tylko z podłużną gałęzią fononów optycznych, o tyle niepolarne zarówno z podłużną, jak i z poprzecznymi, a nawet to ostatnie wyraźnie dominuje.

Rozpraszanie na fononach akustycznych opisano w uogólnionym modelu potencjału deformacyjnego Bira i Pikusa [8]. W modelu tym występuje 5 nieznikających elementów macierzowych zwanych stałymi potencjału deformacyjnego (jeden z nich, jak się wydaje, można zaniedbać). Ogromną zaletą modelu Bira i Pikusa jest to, że występujące w nim stałe są związane z potencjałami deformacyjnymi wyznaczanymi z pomiarów ciśnieniowych (ciśnienie jednoosiowe i hydrostatyczne). Jeżeli wykorzystać te związki, pozostaje jedna tylko stała jako parametr dopasowania, np. stała C, której wartość wyznaczono w [2] dla HgSe: C = -10,5 eV. W obliczeniach uwzględniono zarówno rozpraszanie na podłużnych fononach akustycznych, jak i na poprzecznych, które występuje wtedy, kiedy w funkcji falowej elektronu mamy przyczynek od funkcji typu p.

Ogólne podsumowanie rys. 2, 3 i 4 jest następujące: przebiegi  $\mu(n)$  w całym zakresie temperatur dają się dobrze opisać przez wymienione powyżej mechanizmy rozpraszania, przy czym w teorii występuje jeden parametr dopasowania — stała C potencjału deformacyjnego. Dominującymi mechanizmami rozpraszania są rozpraszanie na naładowanych centrach i na fónonach optycznych poprzez oddziaływanie polarne. W wyższych koncentracjach i temperaturach rolę nie do zaniedbania odgrywają rozpraszanie na fononach optycznych poprzez oddziaływanie niepolarne i rozpraszanie na fononach akustycznych.

Rys. 5 przedstawia przebiegi  $\mu(T)$  dla sześciu wybranych próbek. Dla tych próbek założono pewien stopień kompensacji, tak aby uzyskać dla T = 4,2 K zgodność ruchliwości teoretycznej z doświadczalną. Jak widać, teoretyczne przebiegi  $\mu(T)$  zgadzają się z doświadczalnymi z dokładnością około 10%. Gorszą zgodność obserwuje się jedynie w przypadku najczystszej próbki, dla której wyniki doświadczalne wzięto z pracy [1].

Pomiary dla pozostałych próbek przeprowadzono w Instytucie Fizyki PAN i zmierzono dla nich ponadto wszystkie wymienione we wstępie efekty transportu.

Rys. 6 i 7 przedstawiają wpływ poszczególnych mechanizmów rozpraszania na  $\mu(T)$  dla próbki najczystszej i najbrudniejszej.

Na rys. 8 przedstawiono siłę termoelektryczną w funkcji koncentracji elektronów dla kilku wybranych temperatur w próbkach HgSe. Przy obliczeniu krzywych teoretycznych oprócz wyżej wymienionych mechanizmów rozpra-



Rys. 5. Ruchliwość elektronów w HgSe w funkcji temperatury dla próbek o podanych koncentracjach elektronów w temperaturze 4,2K (wg [2]). Linie ciągłe — krzywe teoretyczne



Rys. 6. Ruchliwość elektronów w HgSe w funkcji temperatury dla próbki o koncentracji elektronów 3,6 × 10¹⁶ cm⁻³ w temperaturze 4,2 K (wg [2]). Linia ciągła — krzywa teoretyczna. Linie przerywane oznaczają wkład do całkowitej ruchliwości od rozpraszania na naładowanych centrach (donory, akceptory, dziury) — (CC) i na fononach optycznych przez oddziaływanie polarne (PO). Zaznaczono również udział w oddziaływaniu polarnym przejść wewnątrz-pasmowych (PO_{intra}). Punkty eksperymentalne: 0 [1]



Rys. 7. Zależność ruchliwości od temperatury w próbce HgSe o koncentracji elektronów  $3,08 \times 10^{10}$  cm⁻³ (wg [2]). Linia ciągła — krzywa teoretyczna. Linie przerywane oznaczają wkład do całkowitej ruchliwości od rozpraszania na zjonizowanych domieszkach (CC), fononach optycznych: oddziaływanie polarne (PO) i niepolarne (NP) i fononach akustycznych (AC). Punkty eksperymentalne: + [2]



Rys. 8. Zależność siły termoelektrycznej w HgSe od koncentracji elektronów w temperaturze 30K, 100K, 200K i 300K (wg [2]). Linie ciągłe — krzywe teoretyczne. Linie przerywane obliczono dla 300K zaniedbując kolejne rozpraszanie na fononach (krzywa górna) oraz rozpraszanie elektron-elektron (krzywa dolna)

szania uwzględniono rozpraszanie elektron-elektron [4, 9]. Rozpraszanie to nie ma praktycznie wpływu na ruchliwość w próbkach silnie zdegenerowanych [9], w istotny natomiast sposób wpływa na siłę termoelektryczną, efekty termomagnetyczne i liczbę Lorentza. Dokładne omówienie wpływu rozpraszania *e-e*  na te efekty transportu zamieszczono w [2]. Jedynie w 30K krzywa teoretyczna a(n) nie wykazuje dobrej zgodności z przebiegiem doświadczalnym, leżąc systematycznie poniżej punktów doświadczalnych. Jest to związane z wpływem unoszenia fononowego na siłę termoelektryczną, który nie został uwzględniony w obliczeniach przedstawionych na rys. 8.



Rys. 9. Podłużny efekt Nernsta-Ettingshausena w HgSe w funkcji koncentracji elektronów dla temperatury 30K (wg [2]). Linia ciągła – krzywa teoretyczna



Rys. 10. Podłużny efekt Nernsta-Ettingshausena w HgSe w funkcji koncentracji elektronów dla temperatury 100K (wg [2]). Oznaczenia jak na rys. 9



Rys. 11. Podłużny efekt Nernsta-Ettingshausena w HgSe w funkcji koncentracji elektronów dla temperatury 300K (wg [2]). Oznaczenia jak na rys. 9

Rys. 9, 10 i 11 przedstawiają kolejno  $\Delta a_{\infty}(n)$  dla trzech wybranych temperatur: 30K, 100K i 300K. Jak wiadomo, podłużny efekt *N-E* jest jednym z efektów transportu najbardziej czułych na procesy rozpraszania elektronów. Można tu przypomnieć, że w przypadku kiedy procesy rozproszeniowe elektronów nie zależą od energii, efekt ten znika tożsamościowo. Jak widać, dla T = 30 K, kiedy jedynym istotnym mechanizmem rozpraszania jest rozpraszanie na naładowanych centrach, zgodność teorii z doświadczeniem jest bardzo dobra. Gorsze zgodności obserwuje się dla 100 K i 300 K. Należy jednak podkreślić, że krzywe teoretyczne nie są krzywymi dopasowywanymi, ale że obliczone są tu bezwzględne wartości tego efektu dla tego samego zestawu parametrów, który był stosowany w rachunkach wszystkich pozostałych efektów transportu. W świetle tej uwagi zgodności wyników doświadczalnych i teoretycznych należy uznać za zadowalające.

Jeszcze jedną wielkością badaną w [2] jest liczba Lorentza  $L = K_{e}/\sigma T$ . W przypadku silnie zdegenerowanego gazu elektronowego i elastycznego rozpraszania elektronów  $L = L_{0}$ , gdzie

$$L_0 = (\pi^2/3)(k_0/e)^2$$
.

Odchylenie wartości  $L/L_0$  od jedności w próbkach, dla których  $\eta = E_F/k_0 T \gg 1$ świadczy więc o nieelastyczności procesów rozproszeniowych. W badanym zakresie temperatur w próbkach HgSe dużą rolę odgrywają dwa silnie nieelastyczne mechanizmy rozpraszania: rozpraszanie na fononach optycznych



Rys. 12. Zależność liczby Lorentza (w jednostkach  $L_0$ ) od temperatury dla próbek HgSe o koncentracjach elektronów około 10¹⁸ cm⁻³ (wg [2]). Linia ciągła — krzywa teoretyczna. Linia przerywana jest obliczona zaniedbując rozpraszanie elektron–elektron

poprzez oddziaływanie polarne i rozpraszanie elektron-elektron. Na rys. 12 podano punkty eksperymentalne  $L/L_0$  w szerokim zakresie temperatur dla koncentracji elektronów  $n \sim 10^{18}$  cm⁻³. Krzywa ciągła jest krzywą teoretyczną obliczoną dla wszystkich uwzględnianych powyżej mechanizmów rozpraszania. Widać, że w niskich temperaturach, kiedy dominującym mechanizmem rozpraszania jest elastyczne rozpraszanie na zjonizowanych centrach,  $L/L_0 \approx 1$ . W wyższych temperaturach widać wyraźne odchylenie  $L/L_0$  od jedności świadczące o dużej roli procesów nieelastycznych. Rolę poszczególnych procesów nieelastycznych można ocenić porównując krzywą ciągłą i przerywaną, która została obliczona z wyłączeniem rozpraszania e-e. Odchylenie  $L/L_0$  od jedności dane przez krzywą przerywaną spowodowane jest głównie wpływem nieelastycznego rozpraszania na fononach optycznych poprzez oddziaływanie polarne. Wpływ ten, jak widać, jest bardzo istotny, ale do uzyskania dobrej zgodności z doświadczeniem konieczne jest uwzględnienie rozpraszania e-e i dopiero krzywa ciągła uwzględniająca wszystkie mechanizmy rozpraszania daje bardzo dobrą zgodność z wynikami eksperymentalnymi.

W podsumowaniu części poświęconej HgSe należy stwierdzić, że naszkicowany powyżej schematycznie model teoretyczny dobrze opisuje wszystkie badane efekty transportu, w ramach tego samego zestawu podstawowych parametrów wyznaczonych z niezależnych doświadczeń (dokładne zestawienie wszystkich przyjętych wartości tych parametrów można znaleźć w [2]) z jednym parametrem dopasowania (stała C potencjału deformacyjnego).

Ten sam model został użyty przy interpretacji ruchliwości elektronów w składach mieszanych  $\operatorname{Cd}_{x}\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Se}[3]$ . Na rys. 13 i 14 przedstawiono zależność  $\mu(x)$  eksperymentalną i teoretyczną dla dwóch wybranych koncentracji elektronów:  $5 \times 10^{17}$  cm⁻³ i  $2 \times 10^{18}$  cm⁻³ odpowiednio.

Podano również wkłady do ruchliwości od poszczególnych mechanizmów rozpraszania. Parametry materiałowe w funkcji składu przyjęto albo z niezależnych doświadczeń, albo z interpolacji między wartościami tych parametrów dla HgSe i CdSe.

Oprócz wymienionych powyżej dla HgSe mechanizmów rozpraszania uwzględniono rozpraszanie stopowe [10]. Rozpraszanie to wnosi jeszcze jeden parametr dopasowania, który został wyznaczony w [10] z przebiegów  $\mu(x)$ dla T = 4,2 K.

Charakterystycznym rysem jest silne monotoniczne malenie ze wzrostem składu ruchliwości określonych przez poszczególne mechanizmy rozpraszania. Wyjątek stanowi jedynie ruchliwość określona przez rozpraszanie na fononach optycznych poprzez oddziaływanie niepolarne (jest to oczywiste ze względu na malenie ze wzrostem składu przyczynku od funkcji typu p do pełnej funkcji falowej elektronów). Tak jak w przypadku HgSe, dla T = 300 K dominującym mechanizmem rozpraszania jest rozpraszanie na fononach optycznych poprzez oddziaływanie polarne. Aby wyjaśnić przebieg w funkcji składu ruchliwości określonej przez to rozpraszanie, należy uwzględnić szereg czynników, z których najważniejszymi są:

1) zmiana gęstości stanów na poziomie Fermiego w funkcji składu,

- 2) zmiana struktury funkcji falowej związana z przejściem od struktury odwróconej do prostej,
- 3) zmiana postaci funkcji dielektrycznej związana z przejściem od struktury odwróconej do prostej,

4) zmiana parametrów materiałowych w funkcji składu.

Dokładna analiza tego problemu przeprowadzona jest w [3]. Przebieg teoretycznej ruchliwości w funkcji składu określonej przez wszystkie mechanizmy


Rys. 13. Zależność ruchliwości elektronów od składu dla temperatury 300K w próbkach  $Cd_xHg_{1-x}Se$  o koncentracji elektronów  $5 \times 10^{17}$  cm⁻³ (wg [3]). Zaznaczono wkład do całkowitej teoretycznej ruchliwości ( $\mu_{tot}$ ) od rozpraszania stopowego ( $\mu_d$ ), rozpraszania na centrach kulombowskiego potencjału ( $\mu_{co}$ ), fononach optycznych: oddziaływanie polarne ( $\mu_{po}$ ), oddziaływanie niepolarne ( $\mu_{pp}$ ) i fononach akustycznych ( $\mu_{ac}$ ). Punkty eksperymentalne:  $\bigcirc$  [3]



Rys. 14. Zależność ruchliwości elektronów od składu dla temperatury 300K w próbkach  $Cd_xHg_{1-x}Se$  o koncentracji elektronów  $2 \times 10^{18}$  cm⁻³ (wg [3]). Oznaczenia jak na rys. 13

rozpraszania łącznie działające zgadza się dobrze z przebiegiem eksperymentalnym dla obydwu koncentracji elektronów.

Na zakończenie można pokazać zastosowanie przedstawionego modelu do analizy ruchliwości i siły termoelektrycznej w czystej próbce HgTe ( $n_{4,2} = 2 \times 10^{15}$  cm⁻³). Na rys. 15 przedstawiona jest dla tej próbki ruchliwość w zakresie temperatur  $4,2 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$ . Wyraźne przegięcie krzywej dla  $T \sim 40 \text{ K}$ 



Rys. 15. Zależność ruchliwości elektronów od temperatury w samoistnych próbkach HgTe (wg [22]). Linia ciągła — krzywa teoretyczna



Rys. 16. Zależność siły termoelektrycznej od temperatury w samoistnej próbce HgTe (wg [22]). Linia ciągła — krzywa teoretyczna. Punkty eksperymentalne: • [22]

obserwowane zarówno w eksperymencie, jak i teorii związane jest z międzypasmowym rozpraszaniem na fononach optycznych [6]. Odstępstwa krzywej teoretycznej od doświadczalnej w niskich temperaturach związane są prawdopodobnie z obecnością stanów akceptorowych [11], które silnie wpływają na efekty transportu, a które nie były uwzględnione w ramach prezentowanego modelu. Należy wspomnieć, że polarne oddziaływanie elektronów z fononami optycznymi ekranowano dynamiczną międzypasmową funkcją dielektryczną [6]. Było to konieczne ze względu na małą koncentrację elektronów w badanej - próbce i załamanie się w związku z tym założeń, które w przypadku HgSe pozwalały stosować statyczną elektronową funkcję dielektryczną.

Na rys. 16 przedstawiono zależność  $\alpha(T)$  dla tej samej próbki HgTe w zakresie temperatur 60 K  $\leq T \leq 300$  K. Poniżej 60 K analizę teoretyczną komplikuje wyraźne występowanie unoszenia fononowego. Odchylanie się krzywej teoretycznej od punktów eksperymentalnych w  $T \sim 300$  K spowodowane jest nieuwzględnionym w obliczeniach przyczynkiem od ciężkich dziur do siły termoelektrycznej.

#### Literatura

- S. L. Lehoczky, J. G. Broerman, D. A. Nelson, C. R. Whitsett, Phys. Rev. B9, 1598 (1974).
- [2] T. Dietl, W. Szymańska, J. Phys. Chem. Solids, w druku.
- [3] R. J. Iwanowski, T. Dietl, W. Szymańska, J. Phys. Chem. Solids, w druku.
- [4] W. Szymańska, T. Dietl, J. Phys. Chem. Solids, w druku.
- [5] L. Liu, E. Tosatti, Phys. Rev. B2, 1926 (1970).
- [6] W. Walukiewicz, J. Phys. C; Solid State Phys. 9, 1945 (1976).
- [7] P. Bogusławski, Phys. Status Solidi (b) 70, 53 (1975).
- [8] W. Szymańska, P. Bogusławski, W. Zawadzki, Phys. Status Solidi (b) 65, 641 (1974).
- [9] J. I. Rawicz, E. A. Efimowa, W. I. Tamarczenko, Phys. Status Solidi (b) 43, 11 (1971).
- [10] R. J. Iwanowski, J. Kossut, T. Dietl, Proc. 13th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, ed. F. G. Fumi, Rome 1976, s. 491.
- [11] B. L. Gelmont, M. I. Dyakonov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 62, 713 (1972).
- [12] C. R. Whitsett, Phys. Rev. 138, A829 (1965).
- [13] R. F. Brebrick, A. J. Strauss, Proc. Int. Conf. on II-VI Compounds, Providence 1967, ed. W. A. Benjamin Inc., New York 1967, s. 425.
- [14] R. R. Gałązka, Prace IF PAN 26, Warszawa 1972,
- [15] S. S. Shałyt, S. A. Aliev, Fiz. Tverd. Tela 6, 1979 (1964); 7, 1673 (1965).
- [16] M. Baj, S. Porowski, High Temperatures High Pressures 6, 95 (1974).
- [17] S. A. Aliev, I. N. Dubrovskaya, L. L. Korenblit, B. J. Moishes, W. M. Mushdaba, J. I. Ravich, I. A. Smirnov, W. I. Tamarchenko, S. S. Shalyt, Proc. 9th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, Izd. Nauka, Moscov 1968, s. 659.
- [18] J. Stankiewicz, W. Giriat, Phys. Rev. B13, 665 (1976).
- [19] C. Finck, S. Otmezguine, G. Weill, C. Verié, Proc. 11th Int. Conf. on Physics of Semiconductors, Warsaw 1972, ed. PWN, Warszawa 1972, s. 944.
- [20] R. R. Gałązka, Phys. Lett. A32, 101 (1970).
- [21] W. I. Ivanov-Omski, B. T. Kolomiec, W. K. Ogorodnikov, K. P. Smekalova, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 4, 264 (1970).
- [22] T. Dietl, W. Szymańska, praca w przygotowaniu. /

546

## Michael Pollak

University of California Riverside CA 92502, USA

# Krótkożyciowe fotoprądy w materiałach nieuporządkowanych

## Transient Photocurrent in Disordered Solids

Abstract: A very brief review is given of the Scher Montroll theory for transient photocurrent in disordered solids. The physical content of this phenomenological theory is clarified. It is shown that the time dependence of the photocurrent should have qualitatively different features for the hopping and the trap-controlled transport mechanisms.

Pomiar zależności fotoprądu od czasu, w standardowym układzie laboratoryjnym, stał się obecnie jedną z najczęściej używanych metod określania ruchliwości dryfowej,  $\mu_d$ , nośników prądu w ciele stałym. W wyidealizowanym przypadku

$$I(t) = \text{const. dla } t < t_r, \quad I(t) = 0 \text{ dla } t > t_r.$$
(1)

Wielkość  $\mu_d$  otrzymuje się z czasu przelotu,  $t_r$ , określanego czasem gwałtownego spadku fotoprądu I(t) (zero skali czasu jest momentem zaniku sygnału świetlnego, lub zmiany jego intensywności).

W ciałach amorficznych I(t) nie jest idealną schodkową funkcją opisaną zależnością (1). Żanik fotoprądu w czasie jest najczęściej łagodny, tak że wykres I(t) nie pozwala określić jednoznacznie wartości  $t_x$ .

Jedną z cech charakterystycznych ciał amorficznych jest istnienie dużej koncentracji stanów zlokalizowanych w bezpośrednim sąsiedztwie stanów rozciągłych (tuż poniżej pasma przewodnictwa oraz tuż powyżej pasma walencyjnego). Procesy krótkożyciowego fotoprądu są związane z przejściami pomiędzy stanami zlokalizowanymi. Rozważa się zwykle dwa mechanizmy takich procesów: transport z pułapkowaniem nośników, w którym przejścia pomiędzy stanami zlokalizowanymi zachodzą poprzez wzbudzenia do pasma stanów rozciągłych, oraz transport hoppingowy, w którym nośniki tunelują pomiędzy stanami zlokalizowanymi. Równanie transportu jest równaniem Boltzmanna, które można napisać w formie

$$f_a = \sum_{\beta} (f_{\beta} w_{\beta a} - f_a w_{a\beta}) .$$
⁽²⁾

Ważną cechą zarówno procesu hoppingu, jak i pułapkowania w amorficznym ciele stałym, jest ogromny rozrzut wartości prawdopodobieństw przejść  $w_{\alpha\beta}$ , wynikający z faktu, że  $w_{\alpha\beta}$  jest funkcją wykładniczą zmiennej losowej.

Fenomenologiczna teoria Schera i Montrolla [1] (dalej używamy skrótu SM) wyjaśniająca zachowanie się fotoprądu I(t) w ciałach amorficznych opiera się na modelu, w którym nośniki przeskakują pomiędzy węzłami regularnej sieci. Model różni się od konwencjonalnego problemu przypadkowego błądzenia tym, że przeskoki nie są determinowane poprzez proste prawdopodobieństwo przejścia pomiędzy węzłami sieci, ale są dane przez bardziej ogólną funkcję gęstości prawdopodobieństwa  $\psi(t)$ , która określa prawdopodobieństwo tego, że nośnik opuści węzeł po czasie t, liczonym od momentu, w którym nośnik się na tym węźle znalazł. Wszystkim węzłom przypisuje się takie same  $\psi(t)$ . Dla normalnego problemu z określonym prawdopodobieństwem przejścia,  $w, \psi(t) = W \exp(-wt)$ . SM badają w szczególności przypadek, gdzie

$$\psi(t) \sim t^{-(1+\alpha)}$$
, gdzie  $0 < \alpha < 1$ . (3)

Taka funkcja gęstości prawdopodobieństwa jest rezultatem superpozycji procesów z określonym prawdopodobieństwem przejścia

$$\psi(t) = \int dw \, W \exp\left(-wt\right) p\left(w\right) \,. \tag{4}$$

Kiedy prawdopodobieństwo przejścia, w, jest wykładniczą funkcją zmiennej losowej o stałym rozkładzie prawdopodobieństwa, wtedy p(w) = 1/w oraz  $\psi(t) \sim 1/t$ . Natomiast, kiedy rozkład prawdopodobieństwa zmiennej losowej nie jest stały, funkcja  $\psi(t)$  ma nieco zmienioną formę, jak to ma miejsce w wypadku opisanym równaniem (3).

Gdybyśmy śledzili nośnik poruszający się w sieci tak jak tego wymaga model SM (rozkład dany równaniem (4)) zauważylibyśmy, że nośnik ten wykonuje przeskoki, których prawdopodobieństwa dane są funkcją gęstości p(w). Symuluje to sytuację, jaką mamy w ciele amorficznym, w którym nośnik wykonuje sekwencję przeskoków, z których każdy ma inne prawdopodobieństwo.

SM pokazują, że transport w ich modelu dany jest poprzez funkcję

$$f_{I}(t) = \int_{0}^{t} dx \varphi(t-x) \sum_{J} \left[ P_{JI} f_{J}(x) - P_{IJ} f_{I}(x) \right], \qquad (5)$$

gdzie  $f_I$  jest prawdopodobieństwem tego, że nośnik jest w węźle I sieci SM;  $P_{IJ}$  jest prawdopodobieństwem tego, że nośnik opuszczający węzeł I znajdzie się na węźle J; funkcja  $\varphi(\tau)$  jest określona poprzez funkcję  $\psi(\tau)$ .

**54**8

Zależność fotoprądu od czasu dana przez teorię SM jest następująca:

$$I(t) \sim t^{-(1-\alpha)} \quad \text{dla} \quad t \ll t_{\pi}, \quad I(t) \sim t^{-(1+\alpha)} \quad \text{dla} \quad t > t_{\pi}.$$
(6)

Tego rodzaju zależność dla dostatecznie małych  $\alpha$  nie pozwala znaleźć wartości czasu przelotu z wykresu I w funkcji t, co więcej, t, w równaniu (5) nie ma tak prostego znaczenia jak w równaniu (1) i nie można z niego wyznaczyć  $\mu_d$ .

Zależność opisana wzorem (6) była obserwowana w wielu materiałach amorficznych i jest rzeczą bezsporną, że teoria SM jest właściwym opisem zjawisk krótkożyciowych fotoprądów. Uważa się obecnie, że teoria SM jest właściwym opisem zarówno hoppingu jak i procesów transportu z udziałem pułapkowaniai że te oba procesy mają podobne I(t).

Dalej postawimy sobie za zadanie odpowiedzieć na dwa następujące pytania: 1. Dlaczego równanie (5), które opisuje proces transportu w układzie jednorodnym sieci SM (proces nie jest procesem Markowa) reprezentuje również proces transportu w ciele amorficznym, a więc w niejednorodnym ośrodku (proces ten jest procesem Markowa).

2. Czy jest prawdziwym stwierdzenie, że model SM oraz ich wyrażenia na fotoprąd (równanie (6)) reprezentują zarówno procesy hoppingu, jak i przewodnictwa z udziałem pułapek?

Odpowiedź na pierwsze z tych pytań wiąże się z faktem, że rozstrzygnięcie czy proces jest procesem Markowa, czy też nie zależy, chociaż może to brzmieć paradoksalnie, nie tylko od samego procesu, ale również od tego, jak ten proces opisujemy [2]. Na przykład, dla prostego modelu swobodnego błądzenia w jednowymiarowym układzie jednakowych węzłów z zadanym prawdopodobieństwem przejść międzywęzłowych, prawdopodobieństwo tego, że węzeł jest zajęty przez nośnik jest opisane prostym równaniem Boltzmanna, które, jak wiemy, opisuje procesy Markowa. Jeżeli teraz poklasyfikujemy węzły na grupy i będziemy interesowali się faktem, czy jakiś dowolny węzeł grupy jest zajęty, wtedy okaże się, że wyrażenie określające prawdopodobieństwo tego, że grupa jest zajęta (w sensie, że jeden z jej węzłów jest zajęty) nie jest wyrażeniem dla procesu Markowa [2].

Tego rodzaju grupowanie może być szczególnie korzystne w analizie makroskopowo jednorodnego amorficznego ciała stałego. Ponieważ większe grupy są do siebie bardziej podobne, począwszy od pewnego wymiaru grup można je uważać za identyczne. Zatem, w sensie układu grup w materiale, można go uważać za jednorodny. Z drugiej strony grupowanie powoduje, że teoria opisująca procesy w takim materiale nie jest teorią procesu Markowa. Jest to odpowiedź na pierwsze z postawionych wyżej pytań. Naturalnie, grupy węzłów w fizycznym układzie muszą odpowiadać węzłom w sieci SM.

Rozważny teraz drugie z postawionych pytań i zacznijmy od mechanizmu transportu z udziałem pułapek. Można pokazać [2], że jeżeli procesy transportu pomiędzy stanami zlokalizowanymi zachodzą wyłącznie poprzez wzbudzenia do stanów rozciągłych, równanie Boltzmanna może być napisane w dobrym przybliżeniu w postaci

$$f_i = \sum_j (f_j w_{ji} - f_i w_{ij}), \qquad (7)$$

gdzie indeksy i oraz j odnoszą się do stanów zlokalizowanych. Prawdopodobieństwa przejść mogą być wtedy napisane następująco

$$w_{ji} = w_{jc} w_{ci} \Big| \sum_{k} u_{ck} , \qquad (8)$$

gdzie  $w_{jc}$  jest prawdopodobieństwem przejścia ze stanu j do stanu rozciągłego, a  $w_{ci}$  ze stanu rozciągłego do stanu zlokalizowanego i, suma zaś jest wzięta po wszystkich stanach zlokalizowanych. Czynnik

$$w_{ci} \Big| \sum_{k} w_{ck} \equiv p_{ij} , \qquad (9)$$

ma charakter prawdopodobieństwa tego, że nośnik wzbudzony ze stanu jznajdzie się w stanie *i*. Ponieważ  $w_{jc}$  przypisujemy wzbudzeniu, a  $w_{ci}$  powrotowi ze stanu rozciągłego,

$$w_{ic} = w_0 \exp\left(-E_i/kT\right), \quad w_{ci} = w_0,$$
 (10)

gdzie  $E_j$  jest głębokością pułapki j. Ważnym elementem jest tutaj fakt, że  $w_{ij}$  zależy silnie od zmiennej losowej związanej tylko z j (a nie z i).

Następnym krokiem jest pogrupowanie centrów zlokalizowanych. Robimy to poprzez podzielenie materiału na małe sześcianiki, które są jednak dostatecznie duże, aby były one do siebie dostatecznie podobne. Taki układ jest identyczny z układem węzłów sieci SM, przy czym każdy sześcianik odpowiada węzłowi sieci SM. Wielkość  $P_{IJ}$  występująca w równaniu (5) może być skonstruowana z  $p_{ij}$ , występujących w równaniu (9), następująco

$$P_{IJ} = \sum_{j} p_{ij}, \qquad (11)$$

gdzie sumowanie przebiega poprzez wszystkie stany j należące do grupy sześcianika J. Funkcja  $\psi$  potrzebna do wyznaczania  $\varphi$  w równaniu (5) ma postać

$$\psi(t) = \int dw \, p(w) \, W \exp(-wt) \,, \tag{12}$$

gdzie funkcją gęstości prawdopodobieństwa p(w) jest powiązana z funkcją rozkładu prawdopodobieństwa głębokości pułapek związkiem p(w) dw = p(E) dE. Równanie (12) zakłada, że nośnik wzbudzony z J nie wraca tam natychmiast. Jeżeli takie założenie nie jest spełnione,  $\psi(t)$  również istnieje, ale ma bardziej złożoną postać. Tak więc, istnieje wzajemna odpowiedniość procesów transportu z udziałem pułapek i modelu SM. Ponieważ równanie (12) jest takie same jak równanie (4) z odpowiednim p(w), I(t) dane równaniem (6) opisuje prawidłowo zależność czasową krótkożyciowych procesów fotoprądu, związanego z pułap-kowaniem w ciele amorficznym.

Rozważmy obecnie transport hoppingowy. Jest on opisany również równaniem (7), z tym, że forma  $w_{ii}$  jest zupełnie inna niż podana dla poprzedniego

$$w_{ij} = w_c \exp\left(-2r_{ij}/a\right), \tag{13}$$

gdzie a jest odpowiednim promieniem Bohra stanu zlokalizowanego. Ważną różnicą pomiędzy procesem z udziałem pułapek, a procesem hoppingowym transportu jest to, że  $w_{ij}$  zależy wykładniczo nie tylko od zmiennych zależnych jedynie od własności stanu wyjściowego. Konsekwencją tego jest fakt, że stan zlokalizowany, charakteryzujący się długim czasem pozostawania na nim nośnika (daleki najbliższy sąsiad) jest również stanem, na który nie jest łatwo nośnikowi wejść. W procesie z udziałem pułapek stan długożyciowy (głęboka pułapka) łatwo przechwytuje nośniki.

Prosta metoda grupowania poprzez zamykanie centrów w sześcianiki nie jest tutaj użyteczna. Zamiast niej grupujemy centra poczynając od najbliższych sąsiadów, rozszerzając wartość  $r_{ij}$  aż do wartości bliskiej krytycznej odległości perkolacyjnej  $r_c$ . Taka procedura daje następującą sytuację. Grupy centrów są połączone ze sobą w ciągłe łańcuchy poprzez prawdopodobieństwo przejścia odpowiadające wielkości  $r_c$ ,  $w_c = w_0 \exp(-2r_c/a)$ . Niektóre grupy są odseparowane od łańcuchów na odległości większe niż  $r_c$ . Te grupy połączone są z łańcuchami poprzez prawdopodobieństwa przejścia  $w \ll w_c$ . Z tego też powodu nośniki na nie nie przechodzą, i grupy takie można zaniedbać w rozważaniach transportu. Z drugiej strony, prawdopodobieństwa przejść w grupach są, z konstrukcji, dużo większe niż  $w_c$ . Zatem (dla małego rozrzutu energii centrów) po czasie  $t \approx w_i^{-1}$  od momentu wejścia nośnika do grupy J, prawdopodobieństwo znalezienia nośnika na jedným z centrów grupy jest równe  $n_J^{-1}$ , gdzie  $n_J$  jest liczbą centrów w grupie J. Przy spełnionej relacji  $\Delta t \gtrsim w_i^{-1}$ , mamy

$$f_J(t+\Delta t) = f_J(t) + \left(\sum_I \frac{f_I(t)}{n_I} w_c - N_J \frac{f_J}{n_J}\right) \Delta t.$$
(14)

 $N_J$  jest liczbą grup I połączonych z grupą J poprzez  $w_c$ . Równanie (14) nie jest całkowicie homogeniczne ze względu na wskaźnik grupy, ponieważ  $N_J$  oraz  $n_J$ zmieniają się od grupy do grupy. Ponieważ jednak ta zmienność jest do zaniedbania w porównaniu z wykładniczą zależnością  $w_c$ , uzasadnionym jest wzięcie tutaj wartości średnich  $\langle n \rangle$  oraz  $\langle N \rangle$  zamiast  $n_J$  oraz  $N_J$ . Równanie (7) ma wtedy postać

$$\frac{df_I}{at} = \frac{w_c}{\langle n \rangle} \left( \sum_J f_J - \langle N \rangle f_I \right), \tag{15}$$

przy czym rozumie się, że równanie nie może być używane przy rozdzielczości czasu lepszej niż  $w_i^{-1}$ . Równanie (15) opisuje standardowy problem przypadkowego błądzenia z jednym prawdopodobieństwem przejścia  $w_c$ . Zależność prądu od czasu dla tego wypadku jest następująca:

I(t) = const. dla  $t \ll t_r$ , I(t) = 0 dla  $t \gg t_r$ . (16) 6 – Postępy Fizyki, Tom 28/5 Zależność prądu hoppingowego od czasu jest zatem inna niż dla prądu z udziałem pułapek. Zależność prądu hoppingowego od czasu charakteryzuje ostry spadek dla  $t > t_z$ , zatem wartość czasu przelotu daje się łatwo określić z wykresu I(t).

Tłumaczył Jan Chroboczek

#### Literatura

H. Scher, E. W. Montroll, Phys. Rev. B12, 2455 (1975).
 M. Pollak, praca ukaże się w Phil. Mag.

### 552

### Jan Chroboczek

Instytut Fizyki PAN Warszawa

# Teoria perkolacji i półprzewodniki

## **Percolation** Theory and Semiconductors

Abstract: A brief review of the percolation theory in regular and irregular lattices is given. Some results of the percolation theory are shown to account satisfactorily for the concentration dependence, magneto- and piezo-resistance of impurity conduction in semiconductors.

## 1. Co to jest teoria perkolacji

Teoria opisująca zjawiska typu propagacji cieczy w porowatym ośrodku nosi nazwę teorii perkolacji (dalej używamy skrótu TP) [1-3]. Zjawiska takie to na przykład rozprzestrzenianie się informacji czy epidemii w grupie ludzi, transport elektronów poprzez tunelowanie między stanami domieszkowymi, wędrówka w labiryncie, czy też przeciekanie cieczy, przez filtr. Przykłady te łączy jedna wspólna cecha, mianowicie to, że ośrodek, w którym propagacja następuje, ma chaotyczną, ale ustaloną strukturę.

Naczelnym problemem TP jest znalezienie warunku na to, aby ciecz rozchodząca się z pewnego obszaru ośrodka dotarła do jego innej, dowolnej części (będziemy dalej używali terminów "ciecz" i "ośrodek" w takim sensie jak w podanych wyżej przykładach).

Precyzyjniej można problem ten postawić posługując się modelem propagacji cieczy w sieci regularnej kanałów, które nazywać będziemy wiązaniami, przecinających się w punktach, które nazywać będziemy węzłami. Element losowy wprowadzamy do tak skonstruowanej sieci na dwa sposoby,

1. Przez przypisanie określonego prawdopodobieństwa q zablokowania dla przepływu cieczy węzła sieci (p = 1-q jest zatem prawdopodobieństwem tego, że losowo wybrany węzeł jest dla cieczy przepuszczalny).

6*

2. Przez przypisanie określonego prawdopodobieństwa q zablokowania dla przepływu cieczy wiązania sieci (p = 1 - q jest zatem prawdopodobieństwem tego, że losowo wybrane wiązanie przepuszcza ciecz).

Problemem podstawowym TP jest znalezienie prawdopodobieństwa P(p)tego, że ciecz rozchodząca się z określonego źródła dotrze do wszystkich węzłów. P(p) nazywa się prawdopodobieństwem perkolacji. Oczywiście P(0) = 0 oraz P(1) = 1 i P(p) jest niemalejącą funkcją p. W zależności od tego czy element losowy wprowadza się poprzez blokowanie przypadkowe węzłów, czy też wiązań, mówimy o perkolacji węzłów lub perkolacji wiązań (ang. sites, skrót (s), lub ang. bonds, skrót (b)). Można ściśle pokazać, że problem znalezienia P(p)sprowadza się do znalezienia prawdopodobieństwa  $P_N(p)$ , tego, że ciecz rozchodząca się z pojedynczego węzła-źródła zwilży N węzłów sieci, przy czym  $N \to \infty$ , zatem,

$$P(p) = \lim_{N \to \infty} [P_N(p)].$$
⁽¹⁾

Układ N węzłów połączonych niezablokowanymi wiązaniami będziemy nazywali gronem (ang. cluster) o wymiarze N. Przy rozważaniu problemów przewodzenia układu, niezerowe  $P_{\infty}(p)$  oznacza, że prawdopodobieństwo znalezienia ścieżki złożonej z niezablokowanych wiązań przechodzącej przez skończony obszar sieci jest niezerowe. Scieżkę taką będziemy nazywali ścieżką perkolacyjną.

Drugim ważnym pojęciem TP jest prawdopodobieństwo  $p = p_c$ , przy jakim funkcja P(p) staje się większa od zera. Prawdopodobieństwo  $p_c$  nazywa się prawdopodobieństwem krytycznym. Definiuje się go następująco:

$$p_c = \sup(p; \text{ takich, } \text{ ze } P(p) = 0)$$
. (2)

Relacje (1) i (2) obowiązują dla perkolacji wiązań i węzłów. Odpowiednie wielkości pojawiające się w równaniach oznaczać będziemy wskaźnikiem (b) lub (s) dla odróżnienia typu perkolacji.

Problem znalezienia P(p) i  $p_c$  jest najczęściej rozwiązywany numerycznie metodą Monte Carlo [4]. Rysunek 1 pokazuje funkcje  $P^{(s)}(p)$  oraz  $P^{(b)}(p)$  dla kilku sieci regularnych [5]. Jak widać, perkolacja jest procesem progowym, tzn. wartości  $p_c^{(s)}$  i  $p_c^{(b)}$  są dobrze określone i funkcja P(p) szybko wzrasta dla  $p > p_c$ . Z teorii wynika, że  $p_c^{(s)} \leq p_c^{(b)}$ .

W tabeli 1 zebrane zostały wyniki numeryczne dla sieci przestrzennych. Dla perkolacji węzłów wielkość  $f \cdot p_c^{(s)} \equiv \text{CVF}$  (frakcja krytyczna) jest wartością w przybliżeniu stałą, gdzie f jest współczynnikiem upakowania. Jest to część przestrzeni, którą zajmują kule opisane na odblokowanych węzłach przy  $p = p_c$ . Dla perkolacji wiązań inwariantna jest wielkość,

$$B_{c} = z p_{c}^{(b)} = d/(d-1) = \begin{cases} 2 & \text{dla } d = 2 \\ 1,5 & \text{dla } d = 3 \end{cases},$$
(3)

gdzie z jest liczbą koordynacyjną sieci, a d jest wymiarowością sieci. Jak widać z tabeli 1, wartości  $B_c$  są istotnie bliskie wartości danej wzorem (3).



Rys. 1. Prawdopodobieństwo perkolacji węzłów  $P^{(s)}(p)$  i perkolacji wiązań  $P^{(b)}(p)$  w funkcji prawdopodobieństwa odblokowania wiązania lub węzła, p, dla kilku sieci regularnych. fcc: sieć kubiczna płasko centrowana; hex: heksagonalna; sc: prosta kubiczna; tetra: tetragonalna (wg [5])

Tabela 1

Sieć	Kubiczna płasko- centrowana	Kubiczna przestrzennie centrowana	Kubiczna prosta	Diamentu	
£	12	8	6	4	
f	0,74	0,68 -	0,52	0,34	
$p_c^{(s)}$	0,195	0,234	0,307	0,425	
$CVF = fp_c^{(s)}$	0,144	0,165	0,160	0,1 <b>45</b>	
$p_c^{(b)}$	0,199	0,178	0,247	0,388	
$B_c = z p_c^{(b)}$	1,43	1,42	1,48	1,55	

Wyniki numeryczne dla kilku wybranych sieci regularnych (objaśnienia oznaczeń w tekście)

Progowy charakter funkcji P(p) implikuje podobne zachowanie się przewodnictwa ośrodka G(p). Ponieważ pierwsza utworzona w ośrodku ścieżka perkolacyjna jest bardzo pokrzywiona i ma wiele ślepych odnóg, przewodnictwo powinno rosnąć wolniej niż P(p) w pobliżu  $p_c$ , po czym funkcje P(p) i G(p) powinny zachowywać się podobnie. Obliczeń przewodnictwa sieci dokonuje się przypisując pewne określone przewodnictwo otwartemu wiązaniu i zerowe zablokowanemu. Obok metody Monte Carlo, obliczenia przewodnictwa losowo wybranej sieci oporów dokonuje się dwiema metodami, metodą ośrodka efektywnego i metodą ścieżki krytycznej [3]. Pierwsza z tych metod pozwala znaleźć wartość przewodnictwa skończonych obszarów sieci w sposób analityczny. Podstawą metody jest rozbicie pola elektrycznego w sieci na dwa: jednorodne, dające stałą różnicę potencjałów na stałą sieci, oraz pole fluktuujące, którego średnia na dostatecznie dużym obszarze jest równa zeru. Z warunku znikania tej średniej otrzymujemy wartość elementu przewodnictwa sieci efektywnej  $g_m$ . Dla przykładu, dla binarnego rozkładu przewodnictw (przewodnictwo g = 1 o prawdopodobieństwie występowania w sieci równym p, i g = 0 o prawdopodobieństwie 1-p) dla sieci o liczbie koordynacyjnej z,

$$g_m = 1 - (1 - p)/(1 - 2/z)$$
,

zatem przy  $p = p_0 = 2/z$  mamy  $g_m = 0$  i sieć przestaje przewodzić, dla p > 2/z mamy  $g_m > 0$  oraz G(p) > 0 (patrz rys. 2). Na rysunku zaznaczono również



Rys. 2. Zależność przewodnictwa sieci G i prawdopodobieństwa perkolacji P od prawdopodobieństwa odblokowania wiązania sieci, p. Linia ciągła reprezentuje zależność otrzymaną metodą ośrodka efektywnego, linia przerywana jest prawdopodobieństwem perkolacji razy p. Punkty otrzymano met. Monte Carlo dla rozkładu binarnego. Strzałki wskazują wartości prawdopodobieństwa krytycznego perkolacji. Dla sieci kwadratowej  $p_0 = 1/2$ , dla sieci kubicznej  $p_0 = 1/3$ . W pobliżu progu perkolacji wartości G(p) układają się wg zależności potęgowej parametru  $(1-p/p_c)$  (wg [3])

wartość  $p_c$  dla sieci. Jak widać wartości  $p_0$  i  $p_c$  są dość bliskie. Dla sieci trójwymiarowej widoczne jest odstępstwo od liniowej zależności funkcji G(p) przy  $p_t \rightarrow p_c$ . Ponieważ w tym zakresie rozmiary gron silnie fluktuują, analogicznie do zjawisk krytycznych, przewodnictwo daje się wyrazić poprzez parametr krytyczny i wykładnik krytyczny,

$$\boldsymbol{G}(\boldsymbol{p}) = (1 - \boldsymbol{p}/\boldsymbol{p}_c)^{\mathrm{s}} \equiv \boldsymbol{\varepsilon}^{\mathrm{s}}.$$

Podobnie, średnia liczba gron, średni wymiar grona, oraz P(p) dają się wyrazić przez odpowiednie wykładniki krytyczne oraz  $\varepsilon$ . Ze względu na ogromny rozwój fizyki zjawisk krytycznych w ostatnich latach, zachowanie układów perkolujących w rejonie krytycznym ma w tej chwili znaczną i ciągle rosnącą literature [6].

556

Jeżeli występujące w sieci przewodnictwa różnią się od siebie znacznie, przewodnictwo sieci szacuje się metodą ścieżki krytycznej. Naturalnie, przy znacznym rozkładzie wartości g ścieżka o najmniejszym oporze silnie dominuje w całkowitym przewodnictwie sieci. Ambegaokar, Halperin i Langer [7] podali konstrukcję myślową pozwalającą oszacować przewodnictwo ścieżki krytycznej. Usuńmy najpierw wszystkie elementy przewodzące z sieci i następnie wstawiajmy je z powrotem, poczynając od największych przewodnictw. Wartość  $g = g_c$ , dla której kompletuje się ścieżka perkolacyjna, jest szukaną wartością przewodnictwa krytycznego, a ścieżka tak skompletowana — ścieżką krytyczną. Oczywiście,

$$p_c = \int\limits_{g_c}^{g_{\max}} dg f(g) ,$$

gdzie f(g) jest funkcją rozkładu przewodnictw w sieci. Ponieważ oporność elementu  $g_c$  decyduje o przewodnictwie ścieżki krytycznej, a ta z kolei decyduje o przewodnictwie sieci,  $G \sim g_c$ .

Pierwsze porównania TP sieci regularnych z doświadczeniem zawdzięczamy Scherowi i Zallenowi [8]. Pokazali oni, że binarny układ 3-wymiarowy przewodzących i nieprzewodzących kul zaczyna przewodzić przy  $\sim 15\%$  kul przewodzących w mieszaninie. Jest to niemal dokładnie zgodne z wartością CVF dodaną w tabeli 1.

Stosunkowo niedawno pojawiły się dwie prace, w których porównano rezultaty TP węzłów i TP wiązań z pomiarami przewodnictwa w pierwszym wypadku arkusza półprzewodzącego materiału, który perforowano tak, że tworzyła się stopniowo sieć kwadratowa nakładających się otworów, a w drugim wypadku z pomiarami przewodnictwa metalowej siatki, którą w sposób losowy przecinano między jej węzłami [9]. Wyniki obu tych prostych eksperymentów są w znakomitej zgodności z rezultatami TP sieci regularnych.

Zajmiemy się teraz problemem perkolacji w układzie węzłów rozłożonych przypadkowo w przestrzeni 2- lub 3-wymiarowej, [10]. Dowolne węzły *i* oraz *j* mogą być połączone wiązaniem w zależności od tego czy jest spełnione dla nich kryterium wiązania, mogące być funkcją jednego lub więcej parametrów wiązania. Dla najprostszego wypadku, kiedy wiązanie zależy jedynie od odległości  $r_{ij}$  między węzłami, kryterium wiązania dane jest funkcją,

 $B_{ij} = H(R - r_{ij}), \qquad (3)$ 

gdzie

$$H(x) = \begin{cases} 0 & \text{dla } x < 0 \\ 1 & \text{dla } x \ge 0 \end{cases}.$$

Jeżeli istnieje układ węzłów takich, że  $B_{12} \neq 0, B_{23} \neq 0, ..., B_{n-1} \not= 0$  wtedy węzły 1, 2...*n* należą do jednego grona o wymiarze *n*, z parametrem wiązania *R* (stąd nazwa *R* — perkolacja). Podobnie jak w wypadku perkolacji w sieciach regularnych podstawowym problemem TP w sieciach nieregularnych jest znalezienie warunku utworzenia grona nieskończonego. Sprowadza się to w wypadku

Praca	Pc	$R_c/2r_s$	Bc	CVF
[15]	0,29±0,03	0,66 ±0,02	2,32	0,25
[10]	$0,34 \pm 0,01$	$0,715 \pm 0,02$	2,92	0,29
[11]	$0,37 \pm 0,01$	$0,721 \pm 0,008$	3,00	0,31

Wyniki numeryczne dla sieci nieregularnych (objaśnienia oznaczeń w tekście)

R—perkolacji do znalezienia takiego  $R = R_c$  (wartość  $R_c/2 = r_c$  nazywa się promieniem krytycznym), dla którego tworzy się w sieci grono nieskończone. Wartość  $R_c$  znajduje się zazwyczaj metodami Monte Carlo, dla ustalonego, losowo wybranego układu znacznej ilości węzłów w przestrzeni. W tabeli 2 zebrano wyniki numeryczne dla R—perkolacji. Wielkości zebrane w tabeli 2 mają następujące znaczenie, przy czym  $N_s$  jest koncentracją węzłów w przestrzeni,

$$p_{c} = N_{s} \frac{4\pi}{3} r_{c}^{3} = \frac{4\pi}{3} r_{c}^{3} / \frac{4\pi}{3} r_{s}^{3} = (r_{c}/r_{s})^{3}, \qquad (3)$$
gdzie  $N_{s} \frac{4\pi}{3} r_{s}^{3} = 1$ ,

$$R_c/2r_s = 2r_c/2r_s = r_c/r_s, \qquad (4)$$

oraz

$$B_c = N_s \frac{4\pi}{3} R_c^3 \tag{5}$$

jest liczbą wiązań przypadających na węzeł przy perkolacji.

Ogólniej wartość  $B_c$  określa się następująco. Zdefiniujmy powierzchnię zależną od parametru L, S(L), będącą miejscem geometrycznym punktów, dla których prawdopodobieństwo zwilżenia ze źródła umieszczonego w jej środku symetrii jest równe p. Powierzchnia, dla której to prawdopodobieństwo jest równe  $p_c$ , nazywa się powierzchnią krytyczną, a objętość zamknięta  $S(L_c)$ nazywa się objętością krytyczną,  $V_c$ . Oczywiście,

$$V_c = V(L_c) = \int dv \,_i B_{ij} \,. \tag{6}$$

Wielkość  $B_c$  jest wtedy równa  $N_sV_c$ , czego szczególnym przypadkiem jest wyrażenie (5). Dla R-perkolacji ze wzorów (3) i (5) wynika relacja,

$$B_c = 8 p_c$$
 .

Wielkość CVF, w analogii do tej wielkości zdefiniowanej dla sieci regularnych, jest częścią przestrzeni zajętą przez częściowo przekrywające się powierzchnie krytyczne. Dla R-perkolacji są to naturalnie kule. Łatwo jest pokazać, że CVF jest prawdopodobieństwem tego, że w kuli o promieniu  $r_c$  ze środkiem w dowolnym węźle znajdzie się inny węzeł; prawdopodobieństwo to jest równe  $1-\exp(-p_c)$ . Wielkości zestawione w tabeli 2 nie są niezależne. Zestawiono je jednak tutaj dlatego, że różni autorzy posługują się różnymi wielkościami dla uwypuklenia różnych treści fizycznych. Na przykład ścieżka perkolacyjna scharakteryzowana jest przez  $R_c = 0,7 \cdot 2r_s$ , zatem średnie odległości centrów w ścieżce perkolacyjnej są znacznie mniejsze (o czynnik 0,7) od odległości średniej ( $2r_s$ ). Wielkość  $B_c = 2,7$  pokazuje, że ścieżka perkolacyjna ma ślepe odgałęzienia i pętle, inaczej wielkość ta byłaby równa 2.

Wartości parametrów opisujących perkolację w ośrodkach, w których S(L)jest niesferyczne, podała w licznych pracach grupa z Instytutu im Ioffe [11—13]. Okazuje się, że dla figur (brył) wypukłych wartości  $B_c$  leżą w przedziale 2,3—3,1. Okazuje się, [12], że wartości  $B_c$  są dokładnie takie same dla brył, które można nawzajem w siebie przekształcić poprzez transformację liniową. W szczególności ważny jest dla nas przypadek elipsoidy obrotowej, ponieważ jest to bryła, którą można otrzymać z kuli poprzez transformację liniową. Zatem dla perkolacji z  $S(L_c)$  w formie elipsoidy obrotowej możemy bezpośrednio używać rezultatów R—perkolacji. Będziemy z tego korzystali w następnej części pracy.

## 2. Zastosowania teorii perkolacji w fizyce półprzewodników

Teoria perkolacji jest szeroko stosowana w fizyce materiałów amorficznych. Omówimy tutaj jednak przede wszystkim jej zastosowanie do zjawisk przewodnictwa domieszkowego w półprzewodnikach, ponieważ układ fizyczny, z którym mamy tu do czynienia, jest znacznie prostszy i dobrze poznany.

## 21 Przewodnictwo hoppingowe

Prawdopodobieństwo tunelowania pomiędzy płytkimi domieszkami w półprzewodniku  $P_{ij}$  zależy wykładniczo od odległości pomiędzy centrami domieszkowymi,

$$\boldsymbol{P}_{ij} \sim \exp\left(-2r_{ij}/a^*\right),\tag{7}$$

gdzie  $a^*$  jest odpowiednim promieniem Bohra domieszki. Ponieważ domieszki rozłożone są losowo w krysztale, mamy do czynienia z siecią nieregularną węzłów. Ponieważ rozrzut wartości  $r_{ij}$  jest duży, postać  $P_{ij}$  implikuje możliwość stosowania metody ścieżki krytycznej do wyznaczania przewodnictwa sieci przewodnictw proporejonalnych do  $P_{ij}$ , zatem,

$$G(R_c) = G_0 \exp\left(-\frac{2R_c}{a^*}\right).$$

Korzystając z wyrażenia na  $R_c$ ,

$$G(R_c) = G_0 \exp\left\{-\frac{2}{a^*} \left(\frac{3B_c}{4\pi N_s}\right)^{1/3}\right\} = G_0 \exp\left\{-\frac{1.78}{a^* N_s^{1/3}}\right\}$$
(8)

Rys. 3 pokazuje zależność przewodnictwa hoppingowego w germanie domieszkowanym galem (promień Bohra  $a^* = 87$  Å) od  $N^{-1/3} \sim r_s$  [14]. Jak widać z ry-

sunku, punkty doświadczalne z różnych laboratoriów układają się na liniach prostych o nachyleniu bardzo bliskim wartości wynikającej ze wzoru (8). Warto tu podkreślić, że poprzednio stosowane metody szacowania zależności przewodnictwa w hoppingu od koncentracji, polegające na założeniu poissonowskiego



Rys. 3. Zależność przewodnictwa hoppingowego w Ge domieszkowanym Ga od koncentracji akceptorów. We wzorze (8) przyjęto  $a^* = 87$  Å. Jak widać, wartość a jest bliska wartości teoretycznej (1,77). Wielkość  $\varrho_a^{(1)}$  jest wartością oporności ekstrapolowanej do 1/T = 0

rozkładu odległości między domieszkami, nie dają zgodności z doświadczeniem. Wynika to z tego, że założenie statystyki odległości jest naturalnie prawidłowe dla całego układu domieszek, lecz jest błędne dla tych domieszek, które wchodzą w skład ścieżki perkolacyjnej, ponieważ, jak była mowa wyżej, ścieżka perkolacyjna selekcjonuje w całym układzie domieszek takie, które leżą od siebie stosunkowo blisko.

#### 2.2. Przejście metal-niemetal

Ważnym zastosowaniem R—perkolacji jest badanie warunku przejścia metal-niemetal w domieszkowanym półprzewodniku. Przy zwiększaniu koncentracji domieszek dochodzimy do koncentracji, przy której funkcje falowe domieszek nakładają się na tyle, że tworzy się pasmo domieszkowe o przewodnictwie metalicznym. Przejście to dla płytkich domieszek jest stosunkowo wyraźne. Rys. 4, wzięty z pracy Holcomba i Rehra [15] pokazuje, że przebieg zależności koncentracji nośników w pasmie metalicznym od koncentracji domieszek jest zasadniczo taki sam jak zależności P(p). Wartości  $p_c$  odpowiada



Rys. 4. Porównanie wyników TP z zależnością koncentracji nośników w pasmie domieszkowym  $n_H$  znormalizowanym przez koncentrację domieszek  $n_D$ . Dla Ge (Sb) wyniki teoretyczne i punkty doświadczalne nie są zbieżne, ponieważ Sb ma stan wzbudzony blisko stanu podstawowego (wg [15])

koncentracja ok. 10¹⁷ atomów Sb/cm³ w Ge. Jeżeli weźmiemy  $B_c = 2,3$ , koncentracja  $N_s = 10^{17}$  cm⁻³ daje  $r_c = 95$  Å  $\cong 2a^*$  dla Sb w Ge. Zatem pasmo tworzy się wtedy, kiedy domieszki są średnio od siebie oddalone na odległość dwu promieni Bohra. Wynik ten jest całkowicie zbieżny z oszacowaniem Motta dla przejścia metal-niemetal [16] (izolator ekscytonowy — pasmo domieszkowe).

## 2.3. Piezoopór i magnetoopór w hoppingu

Innym bardzo interesującym zastosowaniem TP w przewodnictwie domieszkowym jest interpretacja zmian oporności półprzewodnika przy przykładaniu jednoosiowego ciśnienia (piezoopór) lub przy przykładaniu pola magnetycznego magnetoopór), poprzez zmianę objętości krytycznej domieszek. Powróćmy jeszcze do problemu powierzchni S(L), którą nazywaliśmy poprzednio miejscem geometrycznym punktów o jednakowym prawdopodobieństwie zwilżenia z węzła umieszczonego w jej środku symetrii. Oczywiście, dla półprzewodnictwa hoppingowego, powierzchnia S(L) jest miejscem geometrycznym punktów, dla których prawdopodobieństwo przejścia do domieszki umieszczonej w jej centrum jest jednakowe. Ponieważ prawdopodobieństwo przejścia jest proporcjonalne do kwadratu przekrycia (całki nakładania funkcji domieszek), powierzchnia S(L) jest powierzchnią stałego przekrycia. Wzór (7) jest szczególnym przypadkiem dla sferycznych funkcji falowych domieszek. Wygodnie jest zdefiniować parametr L następująco:

$$\boldsymbol{L} = -\ln \boldsymbol{P}_{ii}(\boldsymbol{r}_{ii}); \tag{9}$$

podstawiając wielkość  $P_{ij}$  ze wzoru (7) mamy,

$$L = 2r_{ij}/a^* . \tag{10}$$

Ze wzoru (9) wynika, że zwiększając L przechodzimy do powierzchni S o mniejszym prawdopodobieństwie przejścia. W ten sposób dochodzimy do powierzchni  $S(L_c)$ .

Sferycznej funkcji falowej domieszki typu s odpowiada funkcja,

$$\psi = (\pi a^3)^{-1/2} \exp(-r/a) . \tag{11}$$

Przy przyłożeniu jednoosiowego ciśnienia funkcja falowa płytkiej domieszki, opisana wzorem (11), ulega deformacji i powierzchnia stałego przekrycia staje się elipsoidą obrotową. Dla akceptora w Ge w granicy nieskończenie wysokiego naprężenia mamy

$$\psi = (\pi a^2 b)^{-1/2} \exp\left\{-\left(\frac{x^2+y^2}{a^2}+\frac{z^2}{b^2}\right)^{1/2}\right\};$$
 (12)

w analogii do wzoru (10), dla elipsoidy mamy,

$$L = 2\left(\frac{x^2 + y^2}{a^2} + \frac{z^2}{b^2}\right)^{1/2}$$
(13)

Dla naprężenia ściskającego w kierunku [001], wartości a oraz b wyznaczone z rachunku wariacyjnego są następujące [17],

$$a = 93 \text{ Å}, \ b = 129 \text{ Å oraz } (a^2b)^{1/3} = 103 \text{ Å}$$
 (14)

Ponieważ, wg pracy [12], wielkość  $B_c = V_c N_s$  dla elipsoidy obrotowej jest taka jak dla kuli (wynosi ona wg tabeli 2, 3,0±0,3), mamy korzystając ze wzoru (13),

$$V_c = \left(rac{aL_c}{2}
ight)^2 rac{bL_c}{2} rac{4}{3} \pi = a^2 b L_c^3 rac{\pi}{6} ;$$

zatem

$$\frac{\pi}{6}a^2bL_c^3 N_s = B_c = 3\pm 0,3, \qquad (15)$$

biorąc  $B_c \approx 2.9$  za Shklovskim, mamy, korzystając ze wzoru (9)

$$P_{ij} \sim \exp\left(-\frac{1,77}{(a^2b)^{1/3}N_s^{1/3}}\right);$$
 (16)

zatem, używając metody ścieżki krytycznej, oporność zależy od koncentracji domieszek i parametrów a oraz b, następująco,

$$\varrho = \varrho_0 \exp\left(\frac{1}{(a^2 b)^{1/3} N_s^{1/3}}\right), \tag{17}$$

gdzie eo jest stałą materiałową.



Rys. 5. Zależność oporności próbek Fritzschego i Cuevasa z rys. 3 przy różnych wartościach jednoosiowego naprężenia ściskającego X, w kierunku [001]. Dla  $X = 6 \times 10^9$  dyn/cm² wielkość  $v_a^{1/9} = (a^2b)^{1/2}$  jest dokładnie taka jak to wynika z rachunku wariacyjnego dla płytkiego akceptora (p. wzór (14))

Rysunek 5 przedstawia zależność oporności Ge domieszkowanego Ga przy T = 4,2 K, od koncentracji Ga, przy różnych naprężeniach [18]. Dla największego naprężenia użytego w doświadczeniu wielkość  $(a^2b)^{1/3}$  oszacowana z nachylenia prostej wynosi 102 Å. Jest to wartość doskonale zgodna z oszacowaniem z rahcunku wariacyjnego, którą podano wyżej, (wzór (14)).

Inną metodą deformowania funkcji falowej domieszki jest przyłożenie silnego pola magnetycznego. Wiadomo [19], że diamagnetyczne efekty powodują kurczenie się funkcji falowej, tak, że ulega ona najsilniejszemu zwężeniu w kierunku prostopadłym do pola, nieco tylko zmieniając rozciągłość w kierunku do niego równoległym. Prawdopodobieństwo przejścia hoppingowego zmniejsza się przy przyłożeniu pola magnetycznego. Zamiast wyrażenia (7) mamy, [19],

$$P_{ij} \sim \exp\left(-\frac{2r_{ij}}{a^*}\right) \exp\left(-\frac{1}{12}\frac{a^*r_{ij}^3}{\lambda^4}\right),\tag{18}$$

gdzie,

 $\lambda = \left(rac{c\hbar}{eH}
ight)^{1/2}.$ 

Używając metody ścieżki krytycznej, ze wzoru (18) otrzymujemy wyrażenie

$$\varrho(H)/\varrho(0) = \exp\left(-0.06\frac{a^*}{\lambda^4 N_s}\right). \tag{19}$$

Wyrażenie to jest prawidłowe dla niezbyt silnych pól magnetycznych (w Ge typu n, do ok. 70 kG, w GaAs typu n do ok. 20 kG). Przy silnych polach magnetycznych

$$P_{ij} \sim \exp\left\{-\frac{x_{ij}^2 + y_{ij}^2}{2\lambda^2} - 2\frac{z_{ij}}{a_H}\right\},$$
 (20)

gdzie wielkość  $a_H$  związana jest z energią jonizacji domieszki następująco,

$$a_H = \hbar/\sqrt{2m^*E(H)}$$
.

Powierzchnia opisana równaniem

$$\frac{x^2+y^2}{2\lambda^2} + \frac{2z}{a_H} = L \tag{21}$$

jest złożeniem dwu paraboloid obrotowych. Należy przypuszczać, że wartość  $B_c$  dla takiej bryły będzie niemal taka sama jak dla elipsoidy obrotowej, ponieważ powierzchnie te mają zbliżony kształt. Dla powierzchni opisanej wzorem (21)

$$V_c = \pi \lambda^2 a_H L_c^2 ,$$

zatem

$$L_c = (B_c/\pi\lambda^2 a_H N_s)^{1/2}$$

i ostatecznie, kładac  $q = (B_c/\pi)^{1/2}$ ,

$$\varrho(H)/\varrho(0) = \exp\left(-\frac{q}{\sqrt{\lambda^2}a_H N_s}\right). \tag{22}$$

Rysunek 6 przedstawia porównanie wyników doświadczalnych z teorią [20], dla Ga As typu n. Najlepsze dopasowanie autorzy pracy [20] otrzymali dla q = 0.68; z wartości  $B_c = 3$ , podanej w pracy [12], wynika wartość q = 0.98, która jest znacznie wyższa od wartości użytej w dopasowaniu. Jednak wynik otrzymany z TP zasługuje na uwagę z tego względu, iż poprzednie teoretyczne rezultaty (np. [19]) nie tłumaczyły odstępstwa zależności  $\rho(H)/\psi(0)$  od prostej zależności eksponencjalnej od  $H^2$ .

Jak widzimy, TP objaśnia bardzo dobrze szereg zjawisk obserwowanych w przewodnictwie domieszkowym w półprzewodnikach. Można zaryzykować



Rys. 6. Zależność oporności GaAs n typu (trzy różne koncentracje domieszek) od natężenia pola magnetycznegę. Linie ciągłe na lewej części rysunku odpowiadają wzorowi (19), a linie ciągłe na prawej części rysunku wzorowi (22) z wartością q = 0.68

twierdzenie, że zgodność przewidywań TP z obserwacjami doświadczalnymi w transporcie domieszkowym stała się podstawą ugruntowania roli TP w fizyce ciała stałego. Problemy materiałów amorficznych czy też tzw. rozcieńczonych magnetyków [21] rozwiązuje się obecnie w wielu wypadkach używając rezultatów teorii perkolacji.

#### Literatura

- [1] H. L. Frish, J. M. Hammersley, J. Soc. Ind. Appl. Math. 11, 894 (1963).
- [2] V. K. S. Shante, S. Kirkpatrick, Adv. Phys. 20, 325 (1971).
- [3] S. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. 45, 574 (1973).
- [4] J. M. Hammersley, D. C. Hanscomb, Monte Carlo Methods, Methuen and Co Ltd., London 1964, s. 134.
- [5] H. L. Frish, J. M. Hammersley, D. J. A. Welsh, Phys. Rev. 126, 949 (1962).
- [6] J. W. Essam, *Phase Transitions and Critical Phenomena*, Domb and Green edit., Academic Press, N. Y. 1972, s. 197.
- [7] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, J. S. Langer, Phys. Rev. B4, 465 (1971).
- [8] H. Sher, R. Zallen, J. Chem. Phys. 53, 3759 (1970).
- [9] B. P. Watson, P. L. Leath, Phys. Rev. Lett. 27, 1719 (1971).
- [10] C. H. Seager, G. E. Pike, Phys. Rev. B10, 1421 (1974).
- G. E. Pike, C. H. Seager, Phys. Rev. B10, 1435 (1974).
- [11] A. S. Skal, B. I. Shklovskii, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 7, 1589 (1973).

- [12] B. I. Shklovskii, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 6, 1197 (1972).
- [13] B. I. Shklovskii, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 61, 2033 (1971).
- [14] J. Chroboczek, H. Fritzsche, C. L. Jiang, M. Pollak, Proc. XIII Internat. Conf. Phys. Semicond., edit. F. G. Fumi, Tipografia Marves, Roma 1976, s. 1113.
- [15] D. F. Holcomb, J. J. Rehr, Phys. Rev. 183, 773 (1969).
- [16] N. F. Mott, Rev. Mod. Phys. 40, 677 (1968).
- [17] F. H. Pollak, Phys. Rev. 138, A618 (1965).
- [18] J. Chroboczek, H. Fritzsche, C. L. Jiang, M. Pollak, w przygotowaniu.
- [19] N. Mikoshiba, Phys. Rev. 127, 1962 (1962).
- [20] H. Kahlert, J. Geiger, G. Landwehr, A. Schlachetzki, H. Salow, Proc. XII Internat. Conf. Phys. Semicond., M. H. Pilkunh edit., B. G. Teubner, Stuttgart 1974, s. 269.
- [21] Zobacz np. Amorphous Magnetism Conference Proceedings, Detroit 1972 oraz B. J. Last, J. Phys. C5, 2805 (1972).

#### Zbigniew W. Gortel

Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytet Warszawski Warszawa

# Stany rezonansowe w półprzewodnikach o zerowej przerwie energetycznej

### **Resonance States in Gapless Semiconductors**

Abstract: The results of the most significant experiments indicating the existance of the acceptor resonance states in gapless  $Hg_{1-x}$   $Cd_xTe$  alloys are reviewed. All existing types of theoretical models of the states are described and briefly discussed. Also theoretical attempts to explain observed anomalies in transport coefficients are cited.

## 1. Wstęp

Stany rezonansowe w półprzewodnikach cieszą się w ostatnich latach wzrastającym zainteresowaniem zarówno eksperymentatorów, jak i teoretyków zajmujących się fizyką półprzewodników. Poświęcony był im referat przeglądowy L. Sosnowskiego na seminarium w Jaszowcu w roku 1973 [1]. W niniejszym przeglądzie chcemy dokładniej opisać tylko jeden ze wspomnianych przez Sosnowskiego typów stanów rezonansowych — obserwowanych w zeroprzerwowych (półmetalicznych) stopach  $Hg_{1-x}$  Cd_xTe dla 0 < x < 0,16. Pominiemy stany rezonansowe związane z domieszkami metali przejściowych o niewypełnionej powłoce 3d, czy też z bocznymi minimami pasma przewodnictwa w półprzewodnikach szerokoprzerwowych.

Rys. 1 obrazuje schemat struktury pasmowej stopów  $\text{Hg}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$  i jej zależność od składu x lub ciśnienia hydrostatycznego P. Brak symetrii inwersyjnej umożliwia przekrycie się obu pasm  $\Gamma_8$ , mniejsze niż 1 meV. Początek skali energii przyjmiemy w punkcie degeneracji pasm  $\Gamma_8$ . W HgTe dla  $T \cong 0$  K,  $E_g = -302,5$  meV, masa efektywna elektronów  $m_e = 0,03 m_0$ , masa dziur  $m_h$ znana jest mniej dokładnie i zawiera się w przedziale 0,3 do 0,7  $m_0$  ( $m_0$  — masa 7 — Postępy Fizyki, Tom 28/5 swobodnego elektronu). W miarę zbliżania się do konfiguracji z  $E_g = 0$  (czyli dla  $x \rightarrow x_c$  lub  $P \rightarrow P_c$ ) masa efektywna elektronów maleje, podczas gdy masa dziur ciężkich nie zmienia się. Krytyczna wartość  $x_c = 0,16$  dla  $T \cong 0$  K. Powyższe, niepełne informacje wystarczą nam do późniejszych rozważań. Pełniejsze dane dotyczące własności stopów HgCdTe można między innymi znaleźć w artykułach przeglądowych [2] i [3].

Jest rzeczą oczywistą, że w półmetalicznych stopach HgCdTe wszelkie stany związane ze zlokalizowanymi defektami struktury krystalicznej muszą być zdegenerowane z pasmem  $\Gamma_8^{\nu}$  lub  $\Gamma_8^{C}$ . Ze względów tradycyjnych nazywać je



Rys. 1. Schemat struktury pasmowej stopów  $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_x\operatorname{Te}$ i jej zależność od składu x lub ciśnienia P (z pracy [30])

będziemy odpowiednio donorami lub akceptorami. Rozważania teoretyczne Liu i Brusta [4] wskazały na to, że defekty takie mogą prowadzić do istnienia wąskich maksimów na tle gęstości stanów w pasmie energii dozwolonych -czyli do istnienia wirtualnych (rezonansowych) stanów zlokalizowanych. Teorie Liu i Brusta referował szczegółowo Sosnowski [1], ograniczymy się więc do jakościowego omówienia jej wyników. Przyjmuje ona istnienie dwóch sferycznych, parabolicznych pasm, walencyjnego i przewodnictwa, zdegenerowanych w k = 0. Potencjał domieszki (donoru) jest sumą ekranowanego potencjału kulombowskiego i potencjału silnie zlokalizowanego, który jest jedynym czynnikiem sprzegającym oba pasma w reprezentacji Wanniera. W nieobecności tego sprzężenia, w przyjętym modelu nieoddziałujących pasm, potencjał kulombowski prowadzi do powstania szeregu stanów wodoropodobnych, zbudowanych ze stanów pasma przewodnictwa i zdegenerowanych z pasmem walencyjnym. Sprzeżenie międzypasmowe sprzega stany pasma walencyjnego ze zdegenerowanymi z nimi stanami wodoropodobnymi i umożliwiając przejścia między nimi prowadzi do poszerzenia poziomów wodoropodobnych.

Powyższy jakościowy obraz pozwala również zrozumieć dlaczego w półmetalicznych stopach HgCdTe nie obserwuje się stanów rezonansowych zdegenerowanych z  $\Gamma_8^V$ , a tylko z  $\Gamma_8^C$ . W obecności wzajemnego sprzężenia — poprzez potencjał defektu — funkcji Blocha obu pasm, funkcja falowa płytkiego stanu zlokalizowanego  $\psi_L$  jest mieszaniną funkcji falowych z obu pasm, odpowiadających energiom bliskim zeru. W tym obszarze energii ilość stanów pasma walencyjnego znacznie przewyższa ilość stanów pasma przewodnictwa, bo  $m_e/m_p \ll 1$ . W  $\psi_L$  dominują wiec składowe pochodzące z pasma walencyjnego. Jeżeli stan  $\psi_L$ o energii  $E_L$  jest zdegenerowany z pasmem n, to prawdopodobieństwo przejścia elektronu ze stanu  $\psi_L$  do stanu blochowskiego  $\psi_n(E_L)$  jest proporcjonalne do  $|\langle \psi_L | \psi_n(E_L) \rangle|^2 g_n(E_L)$ , gdzie  $g_n(E_L)$  jest gęstością stanów w pasmie n na poziomie  $E_L$ . Oba czynniki w tym prawdopodobieństwie są względnie duże, gdy  $E_L$  jest zdegenerowane z pasmem walencyjnym ( $n = \Gamma_8^V$ ). Faktycznie więc stan  $\psi_L$  nie jest stanem zlokalizowanym, a jego szerokość połówkowa jest bardzo duża w porównaniu z  $E_L$ . Dla  $E_L$  zdegenerowanego z pasmem przewodnictwa oba czynniki są niewielkie i można spodziewać się małej szerokości połówkowej czyli długiego czasu życia elektronu w stanie  $\psi_L$ . Zobaczymy później, że konkretne modele teoretyczne potwierdzają powyższy, jakościowy obraz, niezależnie od przyjętych założeń o potencjale defektu.

Dalszy układ artykułu będzie następujący. Rozdział 2 poświęcimy omówieniu wybranych wyników eksperymentów wskazujących na istnienie stanów rezonansowych. W rozdziale 3 omówimy istniejące modele teoretyczne i przedyskutujemy ich zdolność wyjaśnienia obserwowanych własności stanów rezonansowych.

## 2. Omówienie danych doświadczalnych

Przyjęcie hipotezy istnienia stanów rezonansowych zdegenerowanych z pasmem przewodnictwa w półmetalicznych HgTe i HgCdTe pozwala zinterpretować wyniki szeregu eksperymentów — zarówno optycznych, jak i transportowych. Omówimy teraz krótko niektóre z nich.

## 2.1. Doświadczenia magnetooptyczne

Tuchendler i in. [5] i Grynberg [6] przeprowadzili eksperymenty rezonansu cyklotronowego w HgTe typu n w zakresie energii fotonów 0,5—10 meV i pół magnetycznych do 60 kG. Poza dobrze zrozumianymi i zinterpretowanymi ilościowo przejściami optycznymi między landauowsko rozszczepionymi pasmami  $\Gamma_8^V$  i  $\Gamma_8^C$  zaobserwowano pewne dodatkowe przejścia dla pół magnetycznych powyżej 20 kG. Rys. 2 przedstawia typową w tych eksperymentach zależność położeń minimów transmisji od pola magnetycznego dla różnych energii promieniowania. Interesujące nas przejścia leżą na linii oznaczonej Imp. Autorzy wiążą je z przejściami optycznymi z poziomu zlokalizowanego (jego 7*





Rys. 2. Położenie minimów transmisji w funkcji pola magnetycznego dla różnych energii promieniowania w konfiguracji Faradaya (z pracy [6])



Rys. 3. Zależność transmisji od pola magnetycznego przy polaryzacji  $\sigma^+$  w konfiguracji Faradaya dla różnych energii promieniowania.  $H \parallel [111], T = 4,2K$  (z pracy [8])

energię dalej oznaczymy  $E_{A_0}$ ), leżącego w tym materiale poniżej poziomu Fermiego  $E_F$ , na jeden z poziomów landauowskich pasma przewodnictwa  $\Gamma_8^O$ (konkretnie na poziom b (1)). Poziom  $E_{A_0}$  jest zdegenerowany w całym zakresie pół z niższym niż b(1) poziomem landauowskim pasma  $\Gamma_8^O$ . Jeśli interpolacja liniowa jest uzasadniona, to w zerowym polu magnetycznym ma on energię  $E_{A_0} = 0.7 \text{ meV}$  i jest zdegenerowany z pasmem przewodnictwa.

Doświadczenia rezonansu cyklotronowego przeprowadzano także w HgTe typu p w zakresie energii fotonów 300—330 meV i pól magnetycznych do 60 kG [7, 8]. Poza przejściami między landauowsko rozszczepionymi poziomami pasma  $\Gamma_6$  i pasma przewodnictwa  $\Gamma_8^C$  obserwowane są pewne dodatkowe przejścia. Na rys. 3 podano typowe zależności transmisji od pola magnetycznego dla różnych wartości energii fotonów. Wspomniane dodatkowe przejścia odpowiadają minimom oznaczonym  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$ . Obserwuje się je tylko w materiałach typu pZależność położenia linii  $\alpha$ ,  $\beta$  i  $\gamma$  od pola magnetycznego przedstawiono na rys. 4



Rys. 4. Zależność energii przejść linii a,  $\beta$  i  $\gamma$  od pola magnetycznego (z pracy [8])

Według autorów, linie  $a, \beta$  i  $\gamma$  związane są z przejściami z jednego z poziomów landauowskich pasma  $\Gamma_6$  (konkretnie z  $O_{\Gamma_6}^-$ ) na poziomy zlokalizowane, których energie ekstrapolowane liniowo do zerowego pola wynoszą odpowiednio  $E_{A_0} = 0.7 \pm 0.2$  meV dla linii  $\gamma$  i  $E_{A_1} = 2.2 \pm 0.3$  meV dla linii a i  $\beta$ . Dokładność eksperymentów nie pozwala wykluczyć możliwości, że linie a i  $\beta$  mogą w H = 0odpowiadać dwom różnym, bardzo bliskim sobie energiom. Suma szybkości zmian w polu magnetycznym energii przejścia  $O_{\Gamma_6}^- \rightarrow E_{A_0}$  (0.39 meV/kG) i omawianego poprzednio przejścia  $E_{A_0} \rightarrow b(1)$  (0.096 meV/kG) jest w dobrej zgodności z szybkością zmian odległości  $O_{\Gamma_6}^- \rightarrow b(1)$  (0.51 meV/kG). Schematycznie przedstawiono te przejścia na rys. 5. Linie a i  $\beta$  odpowiadające przejściom z innego poziomu landauowskiego pasma  $\Gamma_6$  (z  $1_{\Gamma_6}^-$ ) na rozszczepiony polem magnetycznym stan  $E_{A_1}$  były również obserwowane i otrzymane wyniki są spójne z opisanymi [8]. Ostatnio poziom  $E_{A_1}$  zaobserwowano w eksperymentach magnetooptycznych przeprowadzonych dla szeregu próbek  $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_x\operatorname{Te}$  o różnych składach [9]. Odpowiadające tym eksperymentom wartości  $E_{A_1}$  naniesione zostały na rys, 8.

Przedstawione powyżej w skrócie wyniki eksperymentów magnetooptycznych w HgTe każą wnioskować, że gęstość stanów w pasmie przewodnictwa



Rys. 5. Schemat przejść optycznych  $O_{\Gamma_6}^- \to E_{A_0}$  i  $E_{A_0} \to b(1)$  w funkcji pola magnetycznego. Zaznaczono wspołczynniki szybkości zmian energii tych przejść w funkcji pola H (z pracy [8])

ma ostre maksima w pobliżu energii  $E_{A_0}$  i  $E_{A_1}$ . Energia tych poziomów rezonansowych względem punktu degeneracji pasm  $\Gamma_8$  wzrasta liniowo ze wzrostem pola magnetycznego w zakresie 20—60 kG. Szybkości tego wzrostu wynoszą  $0.07 \pm 0.02 \text{ meV/kG}$  dla  $E_{A_0}$  i  $0.09 \pm 0.02 \text{ meV/kG}$ , oraz  $0.06 \pm 0.02 \text{ meV/kG}$ dla dubletu  $E_{A_1}$ . Szybkości te są duże w porównaniu z typowymi zeemanowskimi szybkościami zmian poziomów akceptorowych.

## 2.2. Eksperymenty transportowe

Własności niskotemperaturowego transportu elektrycznego w półmetalicznych HgTe i  $Hg_{1-x}Cd_xTe$  badano i opisano w wielu pracach [10-26]. Są one na ogół dobrze zrozumiane i zinterpretowane w materiałach typu *n*. W materiałach typu *p* własności te okazały się trudne do interpretacji i obecnie zrozumiane są w zasadzie tylko jakościowo. Wspólną cechą większości interpretacji jest wzięcie pod uwagę istnienia lokalnych stanów rezonansowych zdegenerowanych z pasmem przewodnictwa.

W naszym przeglądzie musimy ograniczyć się do przytoczenia tylko kilku wybranych wyników eksperymentalnych. Finck i in. [17] wykonali pomiary własności galwanomagnetycznych dla szeregu półmetalicznych próbek HgCdTe. Na rys. 6 przedstawiona jest temperaturowa zależność niskopolowej stałej Halla  $|R_{\rm H}|$  i ruchliwości hallowskiej  $\mu_{\rm H}$  w dwóch stopach o różnym składzie. Na krzywych  $\mu_{\rm H}$  występuje głębokie minimum dla  $T_1 \cong 9$ K i słabsze dla



Rys. 6. Anomalie temperaturowej zależności  $R_{\rm H}$  i  $\mu_{\rm H}$  w Hg_{1-z}Cd_zTe (z pracy [17])

 $T_2 \simeq 40$  K. Na krzywych  $|R_{\rm H}|$  występują w tych samych miejscach słabe anomalie. Podobne anomalie komunikowano w wielu cytowanych wyżej przeach.

1

Obecnie przyjmuje się, że anomalie obserwowane w transporcie związane są z istnieniem zlokalizowanych akceptorowych poziomów rezonansowych w paśmie przewodnictwa. Poziom taki działa jak pułapka elektronowa przechwytując te elektrony z pasma przewodnictwa, których energia bliska jest energii tego poziomu. Ze względu na skończony czas życia elektronu na tym poziomie, taka sama ilość elektronów jest w jednostce czasu przechwytywana i uwalniana przez wszystkie pułapki w krysztale. Ponieważ kierunek ruchu uwolnionego z pułapki elektronu nie jest skorelowany z kierunkiem prądu, więc procesy przechwytywania i uwalniania elektronów przez pułapki działają jako pewien proces ich rozpraszania. Nazywać go będziemy rezonansowym procesem rozpraszania. Czas relaksacji dla tego procesu zależy silnie od energii i jego odwrotność ma maksimum dla energii bliskich energii poziomu rezonansowego. Statystyka elektronów w rozpatrywanym zakresie temperatur jest w materiałach tych wysoce zdegenerowana. Istotnym więc dla procesów transportu czasem relaksacji jest czas relaksacji elektronów znajdujących się w pobliżu poziomu Fermiego  $E_F$ . Jeżeli poziom ten, zmieniając z jakiegokolwiek powodu swoje położenie, przechodzi przez poziom rezonansowy, to proces rezonansowego rozpraszania elektronów staje się bardzo wydajny powodując gwałtowny spadek ruchliwości. Jednym z czynników powodujących zmiany  $E_F$  jest temperatura. Dla koncentracji pułapek elektronowych nie większych niż 10¹⁸ cm⁻³ w półmetalicznych stopach HgCdTe,  $E_F$  rośnie liniowo ze wzrostem T [22]. Oczekiwać trzeba niemonotonicznego, anomalnego zachowania się temperaturowej zależności wszystkich związanych z ruchliwością współczynników transportowych w pobliżu temperatur, dla których  $E_F$  mija poziom rezonansowy. Na przykład na rys. 7 przedstawiona jest zależność  $\mu(T)$  obliczona na podstawie zmierzonych



Rys. 7. Zależność ruchliwości elektronów od temperatury dla  $Hg_{0,9}Cd_{0-1}$ Te typu p. Koncentracja akceptorów  $N_A = 6 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3} \text{ z} \text{ (pracy [24])}$ 

zależności temperaturowych  $\rho$ ,  $R_{\rm H}$  i  $\Delta \rho/\rho H^2$ , przy założeniu dwunośnikowego charakteru przewodnictwa w  ${\rm Hg}_{0,9}{\rm Cd}_{0,1}{\rm Te}$ . Wyraźnie widoczna jest anomalia dla  $T \cong 10 {\rm K}$ .

Finck i in. [17] obliczyli energie poziomu Fermiego dla obu temperatur, w których obserwowane były anomalne zachowania współczynników transportowych w stopach HgCdTe o różnym składzie. Zgodnie z opisaną hipotezą energie te pokrywają się z energiami dwóch poziomów rezonansowych  $E_{A_1}$ i  $E_{A_2}$ . Na podstawie zaobserwowanych zmian własności obu anomalii spowodowanych małymi odchyleniami stechiometrii próbek, autorzy sugerują, że poziomy rezonansowe  $E_{A_1}$  i  $E_{A_2}$  związane są z lukami po Hg, będącymi centrami akceptorowymi w związkach rtęci.

Wartości energii stanów rezonansowych  $E_{A_1}$  i  $E_{A_2}$  podane przez Fincka i in. [17] dla próbek o różnym składzie ujęto w tabeli 1. Cechą charakterystyczną jest silna zależność energii obu poziomów od składu, którą to zależność rozumieć można jako zależność od wartości  $E_g$  — ujemnej przerwy energe-

574

T	ab	el	a	1
---	----	----	---	---

x (%)	 0	11,3	12	12,9	14
$E_{\mathcal{A}_1}(\mathrm{meV})$	2,25	5,2	5,9	6,1	11
$E_{A_3}$ (meV)	 9,5	12,0	14,0	16	21

Zależność energii poziomów rezonansowych od składu w stopach Hg1-xCdxTe (według [17])

tycznej  $\Gamma_6 - \Gamma_8$  w tych materiałach. Wartość tej przerwy można zmieniać w danym stopie, stosując ciśnienia hydrostatyczne (patrz rys. 1). Mauger i in. [21] badali anomalie zależności ruchliwości od przyłożonego ciśnienia hydrostatycznego dla próbki o zawartości 14% kadmu. Wyniki ich pomiarów



Rys. 8. Eksperymentalna zależność energii  $E_{A_1}$  od  $E_g$  w półmetalicznych stopach  $\operatorname{Hg}_{1-z}\operatorname{Cd}_{z}\operatorname{Te}$ : × — pomiary ciśnieniowe, transport (praca [21]),  $\bigcirc$  — transport, różne składy (praca [17]), • — pomiary magnetooptyczne, różne składy (praca [9]) (z pracy [9])

przeliczone na zależność energii poziomu rezonansowego od  $E_g$  naniesione są na rys. 8 łącznie z wynikami Fincka dla poziomu  $E_{A_1}$  i wynikami pomiarów magnetooptycznych. Wszystkie te punkty układają się na gładkiej krzywej. Charakterystyczna jest silna zależność  $E_{A_1}$  od  $E_g$  dla  $|E_g| \leq 120$  meV.

Należy tutaj jeszcze wspomnieć, że nie zaobserwowano w [17] anomalii w transporcie związanych z widocznym w magnetooptyce poziomem rezonan-

 $\mathbf{575}$ 

576

sowym  $E_{A_0} = 0.7$  meV. Obserwuje się jednak w [17] systematyczny spadek  $\mu_{\rm H}$ dla T < 1.5 K we wszystkich badanych probkach. Dokładna analiza domieszek wykazała istnienie małych ilości Cu, które mogłyby być odpowiedzialnę za poziom  $E_{A_0}$ . Być może obserwowane przez Sogoluba i in. [15] anomalie ruchliwości dla  $T \cong 1$  K mają tę samą przyczynę.

Kozacki i in. [25] przeprowadzili eksperymenty galwanomagnetyczne w Hg_{0,845}Cd_{0,155}Te przygotowanym tak, by zredukować do minimum ilość luk po Hg. Jedynymi domieszkami akceptorowymi były Cu i Al. Zaobserwowane anomalie wskazują na istnienie poziomu rezonansowego  $E_A = 5,4$  meV. Wyniki badań ciśnieniowych wskazują na to, że  $E_A$  bardzo słabo zależy od  $E_g$  (które w tym materiale jest ujemne i bliskie zera) w odróżnieniu od stanów  $E_{A_1}$  i  $E_{A_2}$ (których energia w tym materiale jest znacznie większa od  $E_A$ ). Podobne własności obserwowanego rezonansowego pasma domieszkowego o energii w przedziale 2,5—3,5 meV komunikują Brandt i in. [24] dla Hg_{0,9}Cd_{0,1}Te o dużej koncentracji akceptorów ( $N_A > 10^{16}$  cm⁻³).

### 3. Modele teoretyczne i ich dyskusja

Jak już wspomnieliśmy we Wstępie, wszystkie stany związane z istnieniem zlokalizowanych defektów w półmetalicznych stopach HgCdTe muszą być zdegenerowane z kontinuum energii stanów dozwolonych. Funkcje falowe takich stanów nie znikają w nieskończoności, co czyni bezużytecznymi wszystkie metody wariacyjne stosowane z powodzeniem w przybliżeniu masy efektywnej do opisu stanów zlokalizowanych w półprzewodnikach o niezerowej przerwie wzbronionej.

Badania teoretyczne można podzielić w zasadzie na dwie grupy. Jedną z nich stanowią usiłowania teoretycznego opisu samych stanów rezonansowych. Wychodząc z pewnych założeń o potencjale defektu, powinny one podać wyrażenia na zmianę gęstości stanów w pasmie wywołaną istnieniem defektu. Testem dla tego typu teorii byłaby jch zdolność odtworzenia zależności energii poziomów od  $E_q$  i pola magnetycznego.

Teorie drugiej grupy mają cel skromniejszy: ilościowe wyjaśnienie obserwowanych anomalii transportowych przy przyjęciu pewnych fenomenologicznych parametrów opisujących rozpraszanie elektronów na stanie rezonansowym.

Omówimy teraz istniejące modele należące do pierwszej ze wspomnianych grup. Istnieją zasadniczo dwa poglądy na naturę defektów prowadzących do pojawienia się stanów rezonansowych. Według jednego z nich defekty te to domieszki podstawieniowe wytwarzające długozasięgowy, wolnozmienny potencjał. Poza Liu i Brustem, których pracę [4] omówiliśmy już we wstępie, pogląd taki reprezentują Gelmont i Dyakonov [27].

Autorzy [27] wychodzą ze standardowego równania masy efektywnej dla pasm  $\Gamma_8$  w przybliżeniu sferycznosymetrycznym. Od równań rozwiązywanych dla stanów akceptorowych w półprzewodnikach typu InSb różnią je tylko numeryczne wartości parametrów pasmowych. Są one teraz takie, że jedno z podpasm  $\Gamma_8$  jest pasmem elektronowym. Potencjał domieszki V(r) przyjęto w postaci potencjału kulombowskiego ekranowanego statyczną stałą dielektryczną  $\varkappa$ . Zaniedbano w V(r) część silnie zlokalizowaną. Rozważane równanie i jego rozwiązania mają następujące własności:

a) dla żadnych wartości energii nie ma ono rozwiązań odpowiadających stanom związanym, tzn. zanikających wykładniczo dla  $r \rightarrow \infty$ . Domieszki powodują więc tylko zmianę gęstości stanów w ciągłym widmie energii dozwolonych;

b) duża różnica mas dziur i elektronów,  $\beta = m_e/m_h \leq 1$ , powoduje zasadniczo różny wpływ akceptorów (V > 0) i donorów (V < 0) na wspomnianą zmianę gęstości stanów. Dla akceptorów zmiana ta ma szereg ostrych maksimów dla pewnych energii wewnątrz pasma przewodnictwa. Ich położenia bliskie są dla  $\beta \leq 1$  położeniom dyskretnych poziomów akceptorowych w półprzewodnikach typu InSb. Względna szerokość tych maksimów (poziomów rezonansowych) propercjonalna jest do  $\beta^{n/2} \leq 1$  (n — liczba całkowita zależna od stanu). Dla donorów, rolę  $\beta$  odgrywa  $\beta^{-1} \ge 1$ , więc zmiana gęstości stanów jest gładką funkcją energii — donory nie dają stanów rezonansowych;

c) energia podstawowego rezonansowego stanu akceptorowego (n = 3) wynosi  $E_0 = \frac{4}{9} m_h e^4/2\hbar^2 \varkappa^2 \simeq 6$  meV dla HgTe, a jego szerokość względna  $\Gamma/E_0 \propto \beta^{3/2}$ wynosi około 0,2.

Ze względu na niezależność  $m_h$  od wartości przerwy energetycznej  $E_g$  (dziurowe, ciężkie pasmo  $\Gamma_8^V$  nie oddziałuje z  $\Gamma_6$ ) stan ten praktycznie nie zmienia swej energii ani ze zmianą składu w  $\operatorname{Hg}_{1-x}\operatorname{Cd}_x\operatorname{Te}$ , ani pod wpływem ciśnienia hydrostatycznego. Odpowiadałoby to własnościom obserwowanego przez Kozackiego i in. [25] stanu rezonansowego  $E_A = 5,4$  meV. W jednej z późniejszych prac Gelmont i in. [28] uwzględniają w hamiltonianie masy efektywnej poprawki wynikające z nielokalnego charakteru oddziaływania wymiennego w przybliżeniu Hartree-Focka. Obniża to obliczoną energię podstawowego stanu rezonansowego do  $E_0 = 0,17m_h e^4/2\hbar^2 \varkappa^2 \cong 2,3$  meV.

Omawiając wyniki eksperymentalne wspominaliśmy, że najbardziej systematycznie przebadane stany rezonansowe  $E_{A_1}$  i  $E_{A_2}$  są prawdopodobnie związane z lukami po rtęci. Także brak silnej korelacji między koncentracją elektronów, a energią tych stanów zdaje się wskazywać na to, że w potencjale defektu odpowiedzialnego za te stany główną rolę odgrywa część silnie zlokalizowana, a wpływ ewentualnej części wolnozmiennej można zaniedbać. Stało się to punktem wyjścia dla kilku prac teoretycznych [29-33]. Stosuje się w nich formalizm funkcji Greena będący najwygodniejszym narzędziem do badania stanów rezonansowych.

Hamiltonian elektronu krystalicznego w obecności defektu ma postać

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}, \qquad (1)$$

gdzie operatory  $H_0$  i  $\hat{U}$  są odpowiednio hamiltonianem elektronu w krysztale idealnym i jego energią potencjalną w obecności defektu. Operatory Greena dla problemu niezaburzonego i zaburzonego, zdefiniowane odpowiednio jako

$$\hat{G}_0(E) = (E - \hat{H}_0)^{-1}$$
 i  $\hat{G}(E) = (E - \hat{H})^{-1}$ , powiązane są równaniem Dysona  
 $\hat{G} - \hat{G}_0 = \hat{G}_0 \hat{U} \hat{G}$ . (2)

E ma w razie potrzeby małą, dodatnią część urojoną. Zmiana gęstości stanów wywołana wprowadzeniem defektu to

$$\delta g(E) = -\frac{1}{\pi} \operatorname{Im} \operatorname{Tr}(\hat{G} - \hat{G}_0) .$$
(3)

Położenia maksimów tej funkcji i ich szerokość połówkowa wyznaczają położenia i szerokości poziomów rezonansowych. Występujący w (3) ślad obliczać można w dowolnej reprezentacji, którą dobiera się w zależności od założonych własności operatora  $\hat{U}$ .

Mauger i Friedel [30] oraz Liu i Vérié [31] (dalej oznaczać będziemy te prace jako MF i LV) zakładają pewne własności  $\hat{U}$  w reprezentacji Wanniera  $a_n(r-R_n)$ . Funkcję  $a_n(\mathbf{r} - \mathbf{R}_n)$  można tak skonstruować, by była możliwie jak najlepiej zlokalizowana wokół położenia  $R_{\mu}$ . W MF i LV zakłada się, że silna lokalizacja  $\hat{U}$ implikuje, że nie znikają tylko te jego elementy macierzowe, które liczone są między funkcjami Wanniera zlokalizowanymi na tym węźle, w którym znajduje się defekt:  $R_{\mu} = 0$ . Zakłada się też, że spośród tych elementów macierzowych znikają ponadto te, które liczone są między funkcjami Wanniera odpowiadającymi pasmom dostatecznie odległym od położenia spodziewanego poziomu rezonansowego. W MF uwzględnia się tylko dwa pasma ( $\Gamma_8^V$  i  $\Gamma_8^C$  dla półmetalu i  $\Gamma_8$  i  $\Gamma_6$  dla półprzewodnika), a w LV oba pasma  $\Gamma_8$  i pasmo  $\Gamma_6$  (patrz rys. 1). W rezultacie, z nieznikających elementów macierzowych  $\hat{U}$  można utworzyć macierz V wymiaru  $2 \times 2$  o trzech niezależnych od siebie elementach (MF) lub macierz wymiaru 3×3 o sześciu niezależnych parametrach (LV). Wiersze i kolumny V numerowane są indeksem uwzględnionych pasm. W formalizmie obu prac nie ma miejsca na uwzględnienie ewentualnych własności symetrii potencjału  $\hat{U}$ . W konkretnych obliczeniach autorzy przyjmują albo równość wszystkich elementów macierzy V (MF), albo założenie, że  $V_{ii} V_{ij} = |V_{ij}|^2$ ,  $V_{ii} \neq V_{ji}$  dla  $i \neq j = 1, 2, 3$  (LV).

Z nieco innych założeń dotyczących elementów macierzowych  $\hat{U}$  wychodzi Bastard, Nozieres i in. [29, 32, 33]. Pracują oni w reprezentacji Luttingera-Kohna. Funkcje Luttingera-Kohna mają postać  $\varphi_{nk}(\mathbf{r}) = \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r})\varphi_{n0}(\mathbf{r})$ , gdzie  $\varphi_{n0}$  — funkcja Blocha dla  $\mathbf{k} = 0$ . Bastard zakłada, że silna lokalizacja  $\hat{U}$  implikuje w tej reprezentacji niezależność elementów macierzowych  $\hat{U}$  od wektorów  $\mathbf{k}$  i  $\mathbf{k}'$ . Ograniczając się tylko do pasm  $\Gamma_8$  (wtedy *n* przebiega 4 wartości) i korzystając z własności symetrii  $\hat{U}$  i funkcji  $\varphi_{nk}$  można pokazać, że znikają wszystkie pozadiagonalne w *n* elementy macierzowe  $\hat{U}$ , a wszystkie diagonalne są sobie równe. Zatem macierz V utworzona z elementów macierzowych  $\hat{U}$  jest proporcjonalna do macierzy jednostkowej wymiaru  $4 \times 4$ :  $\mathbf{V} = V\mathbf{1}$ . Należy tu podkreślić, że w reprezentacji Blocha czy też Wanniera, potencjał  $\hat{U}$  odpowiadający wyborowi Bastarda, posiada międzypasmowe elementy macierzowe, bo  $\varphi_{nk}$ dla  $\mathbf{k} \neq 0$  zawiera domieszki funkcji Blocha z innych pasm. Korzystając z postaci operatora  $\hat{G}_0(E)$  w obu reprezentacjach i z równania Dysona (2) można pokazać, że położenia maksimów  $\delta g(E)$  danego wzorem (3) znaleźć można rozwiązując — w każdej w omawianych teorii — równanie

$$\operatorname{Redet}[\mathbf{1} - \mathbf{K}(E)\mathbf{V}] \equiv \operatorname{Re}\Delta(E) = \mathbf{0}, \qquad (4)$$

gdzie występujące pod symbolem wyznacznika macierze mają wiersze i kolumny numerowane indeksem pasmowym uwzględnionych w poszczególnych teoriach pasm. V jest omówioną wyżej macierzą elementów macierzowych  $\hat{U}$ . K(E) okazuje się macierzą diagonalną w obu typach teorii i wyraża się przez elementy macierzowe operatora  $\hat{G}_0(E)$ .

W teorii Bastarda  $K(E) = K(E)\mathbf{1}$ , gdzie

$$\operatorname{Re} K(E) \propto \operatorname{f} \int \frac{g(E')}{E - E'} dE' \,. \tag{5}$$

g(E) jest sumaryczną gęstością stanów w krysztale idealnym wnoszoną przez oba uwzględnione pasma  $\Gamma_s: g(E) = g_c(E) + g_v(E)$ . I oznacza całkowanie w sensie wartości głównej. Oczywiście Im  $K(E) \propto -g(E)$ , na mocy relacji Kramersa-Kröniga.

W teoriach MF i LV każdy z elementów diagonalnej macierzy K(E) charakteryzuje inne z uwzględnionych pasm. Każdy z tych elementów dany też jest wzorem (5) z g(E) zastąpionym przez  $g_i(E)$  — gęstość stanów w odpowiadającym mu pasmie idealnego kryształu.

Jak już wspominaliśmy, macierz V w teorii MF ma wszystkie elementy równe V. Równanie (4) przybiera wtedy postać

$$1/V = \operatorname{Re} K_c(E) + \operatorname{Re} K_v(E) \equiv \operatorname{Re} K(E), \qquad (6)$$

gdzie  $\operatorname{Re} K_c$  i  $\operatorname{Re} K_v$  obliczone są odpowiednio z  $g_c$  i  $g_v$ , gęstościami stanów w pasmach przewodnictwa i walencyjnego. W teorii Bastarda, dla półmetalicznych HgCdTe, równanie (4) będzie też miało postać (6).

W badanych materiałach  $\beta = m_e/m_h \ll 1$ . W pobliżu E = 0 gęstość statiów w każdym z pasm jest proporcjonalna do (masa na dnie pasma)^{3/2}. Gdy pasma walencyjne i przewodnictwa mają porównywalne szerokości, to dla  $E \cong 0$ mamy  $\operatorname{Re} K_v \gg -\operatorname{Re} K_e > 0$  (patrz wzór (5)). Zatem prawa strona w (6) jest zawsze dodatnia dla  $|E| \cong 0$ . Na rys. 9 przedstawiono graficzny sposób rozwiązania równania (6). Dla donorów (V < 0) pozioma linia y = 1/V i wykres  $\operatorname{Re} K(E)$ nie przecinają się i zmiana gęstości stanów  $\delta g(E)$  jest gładką funkcją energii. Dodatkowe elektrony wprowadzone przez donory nie będą w wirtualnych stanach zlokalizowanych wokół defektu, ale w stanach swobodnych pasma przewodnictwa. Wniosek ten pokrywa się z wnioskiem z teorii Gelmonta i Dyakonova i przyczyna takiego zachowania jest ta sama:  $\beta \ll 1$ . Dla akceptorów (V > 0) linia pozioma y = 1/V przecina się z  $\operatorname{Re} K(E)$  dla dodatnich  $E_A$  o ile  $V > V_0 \equiv [\operatorname{Re} K(0)]^{-1}$ . Szerokość połówkowa poziomu  $E_A$  jest w obu typach teorii proporcjonalna do  $g_c(E_A)$  i odwrotnie proporcjonalna do  $(d \operatorname{Re} \Delta(E)/dE)_{E=E_A}$ i prowadzi do  $\Gamma/E_A = \beta^{3/2}$ , wielkości tego samego rzędu co w teorii Gelmonta ٢
i Dyakonowa. Nie jest to wynik dziwny w świetle jakościowych rozważań opisanych we Wstępie.

Rys. 9 pozwala też na próbę jakościowego przewidzenia zależności  $E_A(E_g)$ . W miarę malenia  $|E_g|$  maleje  $m_e$ , a  $m_h$  nie zmienia się. Maleje zatem  $g_c(E)$ , co dla  $E \cong 0$  pociąga za sobą malenie  $|\operatorname{Re} K_c(E)|$  w (6). Zatem prawa strona (6) rośnie. Nawet stosunkowo niewielki jej wzrost może spowodować, zgodnie z rys. 9, znaczny wzrost  $E_A$ . W myśl tego rozumowania Bastard [33] i LV obliczają  $E_A(E_g)$  przyjmując, że gęstość stanów w pasmie rozciągającym się w przedziale  $0 \leq E \leq 2W$  i mającym masę efektywną m na dnie równa jest



Rys. 9. Schematyczny wykres zależności Re  $K(E) = \operatorname{Re} K_v(E) + \operatorname{Re} K_c(E)$  od energii. Linią przerywaną zaznaczono zależność gęstości stanów od energii. Dla  $O < V < V_0$  i dla V < 0 obecność defektu nie prowadzi do powstania stanu rezonansowego (z pracy [30])

 $m^{3/2}E^{1/2}(2W-E)^{1/2}/\pi^2\hbar^2W^{1/2}$ . Biorąc analogiczne wyrażenia dla wszystkich pasm i zakładając, że ze zmianą  $E_g$  zmienia się tylko  $m_e$ , otrzymują  $E_A$  malejące ze wzrostem  $m_e$ .

Powyższa próba wytłumaczenia zależności  $E_A$  od  $E_g$  wymaga krytycznej analizy. Prawą stronę wzoru (5) na  $\operatorname{Re} K_c(E)$  można zapisać w postaci

$$-\int rac{g_{c}(E')}{E'}\,dE' + E\, \Im\,\int rac{g_{c}(E')}{E'(E-E')}\,dE'\;.$$

Dla  $E \cong 0$  największy wkład do drugiej z nich daje obszar całkowania  $E' \cong 0$ (bo dla  $E' \ge E$  funkcja podcałkowa ma mianownik  $\propto E'^2$ ), gdzie przybliżenie  $g_c(E) \propto m_e^{3/2}$  jest uzasadnione. Pierwsza całka, niezależna od E i co do wartości bezwzględnej znacznie przewyższająca drugą dla  $E \cong 0$ , zależy w sposób istotny od charakteru  $g_c(E')$  w głębi pasma przewodnictwa. Zmiany  $E_g$  — rzędu 100 meV — powodują największe i ilościowo znane zmiany  $g_c(E)$  w pobliżu dna pasma. Istotne dla zależności drugiej z całek od  $E_g$  zmiany  $g_c(E)$  w głębi pasma są nieznane i prawdopodobnie niewielkie. Trudno zatem nawet jakościowo przewidzieć charakter zmian pierwszej z całek, a w rezultacie nawet kierunek zmian  $E_A$  przy zmianach  $E_g$ . Bastard i LV otrzymali silną zależność  $E_A(E_g)$ dzięki nieuzasadnionemu założeniu, że  $g_c(E)$  jest proporcjonalne do  $m_e^{3/2}$  w całym pasmie. Wydaje się więc, że wyjaśnienie silnej zależności  $E_A$  od składu czy też ciśnienia hydrostatycznego jest nadal sprawą otwartą.

Omówimy teraz próbę Liu i Vériégo [34] teoretycznego wyjaśnienia anomalii współczynników transportowych. Rozpraszanie elektronów na stanach rezonansowych zostało opisane czasem relaksacji  $\tau_r(E)$ . Przyjmuje się, że  $\tau_r^{-1}(E)$ ma kształt lorentzowski o szerokości  $\Gamma$  dla  $E \cong E_A$ . Najistotniejszym założeniem. jest małość  $\Gamma$  w porównaniu z termicznym rozmyciem rozkładu elektronów:  $\Gamma \ll kT$ . Założenie takie wydaje się uzasadnione w świetle omówionych modeli teoretycznych. Pozwala ono zaniedbać zależność od E na obszarze rezonansu. czasu relaksacji  $\tau_b$  opisującego pozostałe procesy rozpraszania. Otrzymane przy tych założeniach przewodnictwo ma postać  $\sigma = \sigma_b - \sigma_r$ , gdzie  $\sigma_b$  jest przewodnictwem w nieobecności rozpraszania rezonansowego. Poprawka na rozpraszanie rezonansowe,  $\sigma_r$ , jest proporcionalna do  $[g_c(E_A)\Gamma/kT](-df_0/dx)x = (E_F - E_A)/kT$ , gdzie  $f_0(x)$  jest funkcją rozkładu Fermiego-Diraca. Człon –  $df_0/dx$  ma maksimum dla  $E_F = E_A$ , co łącznie z zależnością  $E_F(T)$  określa kształt anomalii dla  $\sigma(T)$ . Szerokość anomalnego minimum na zależności  $\sigma(T)$  określona jest więc przez poszerzenie termiczne, a głębokość tego minimum jest związana z szerokością. stanu rezonansowego. Autorzy podają także wyrażenia na niskopolową stałą Halla. i magnetoopór. Obie te wielkości są proporcjonalne do  $\sigma_r/\sigma_b$ , czyli w miejscu anomalii maja one maksimum zamiast eksperymentalnie obserwowanego minimum.

Warto zauważyć, że dla  $\Gamma \gg kT$  nie można z  $\sigma$  wydzielić części odpowiedzialnej za rozpraszanie rezonansowe. Wtedy  $\sigma(E_F)$  ma dla  $E_F = E_{\dot{A}}$  lorentzowskie minimum o szerokości  $\Gamma$ . Istnieje kilka prób interpretacji danych eksperymentalnych w duchu tego modelu [26, 29, 30], ale wydaje się, że dla interesujących nas stanów rezonansowych właściwsze jest założenie  $\Gamma \ll kT$ .

Próbując wyjaśnić anomalne zachowanie się  $\sigma(T)$  należy brać pod uwage niemonotoniczną zależność położenia poziomu Fermiego (a więc i koncentracji elektronów w pasmie przewodnictwa) od temperatury. Spowodowane jest to odmiennym zachowaniem się donorów i akceptorów. Donory nie wiążą elektronów w wirtualnych stanach zlokalizowanych. Są więc one zjonizowane nawet w T = 0 K. Ilość zjonizowanych akceptorów zależy od T. Warunek elektrycznej obojętności kryształu, wyznaczający zależność  $E_{\rm F}(T)$  ma więc postać

$$p + N_D = n + N_A \left[ 1 + 4 \exp\left(\frac{E_F - E_A}{kT}\right) \right]^{-1}, \qquad (7)$$

gdzie  $p, n, N_D$  i  $N_A$  są odpowiednio koncentracjami dziur, elektronów, donorów i akceptorów. Czynnik 4 pochodzi od czterokrotnej degeneracji poziomu  $E_A$ . [27, 32]. Ponieważ  $E_F$  znajduje się zawsze w pasmie przewodnictwa, więc elektrony są zdegenerowane, a dziury nie. Zatem  $n = (E_F/E_A)^{3/2} N_0$ , p = $= 3\sqrt{\pi}(m_h kT/m_e E_A)^{3/2} \exp(-E_F/kT) N_0/4$ , gdzie  $N_0 = (2m_e E_A/\hbar^2)^{3/2}/3\pi^2$  jestkoncentracją elektronów, dla której  $E_F = E_A$ . Obliczone na podstawie (7) przez Gelmonta i in. [18] zależności n(T) dla dwóch wartości  $N_D$  i kilku  $N_A$ wykreślono na rys. 10. Zrozumienie niemonotonicznego charakteru tych zależności jest proste. Na przykład dla  $N_D > N_{\circ}$  i T = 0 wartość n maleje ze wzrostem  $N_A$  według prawa  $n = N_D - N_A$  tak długo, jak długo  $N_D - N_A > N_0$ . Jest tak, bo  $E_F > E_A$  i wszystkie akceptory są zjonizowane. Gdy  $N_A = N_D - N_0$ to  $E_F = E_A$  i dalszy wzrost  $N_A$  nie powoduje już malenia n (ani  $E_F$ ), bo jonizacja przybywających akceptorów nie jest energetycznie korzystna. Wzrost temperatury w tej sytuacji powoduje dalszą jonizację akceptorów i ten proces jest wydajniejszy niż proces generacji par elektron-dziura. Zatem n maleje ze wzrostem T. W wyższych temperaturach zaczyna dominować generacja par i nzaczyna wzrastać. W rezultacie zależność n(T) czy też  $E_F(T)$  mają widoczne



Rys. 10. Obliczona zależność koncentracji elektronów swobodnych *n* od temperatury *T* dla różnych koncentracji akceptorów:  $1 - N_A = 0$ ;  $2 - N_A = N_0$ ;  $3 - N_A = 10N_0$ ;  $4 - N_A = 50N_0$ ;  $5 - N_A = 100N_0$ . Koncentracje donorów; a)  $N_D = 0.8N_0$ ; b)  $N_D = 1.6N_0$  (z pracy [18])

na rys. 10 minima. Przyjmując  $E_A = 2,2 \text{ meV w HgTe, mamy } N_0 \cong 2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ . Z rys. 10 widzimy, że dla  $N_A = 10 N_0 \cong 2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i  $N_D = 1,6 N_0 \cong 3,2 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ minimum *n* występuje dla  $T \cong 0,25 E_A/k \cong 6 \text{ K}$ i wtedy  $E_F \cong 2 \text{ meV}$ . Możemy więc oczekiwać, że minimum na zależności  $\sigma(T)$  dla tych temperatur jest spowodowane nałożeniem się omówionego tu efektu i rozpraszania rezonansowego. Minimum to może być dodatkowo pogłębione ze względu na wzrost roli rozpraszania na zjonizowanych akceptorach.

#### 4. Uwagi końcowe

W świetle przedstawionych faktów doświadczalnych i teoretycznych istnienie szeregu stanów rezonansowych w półmetalicznych stopach HgCdTe wydaje się bezsporne. Istniejące dane eksperymentalne zdają się wskazywać, że stany te mogą pochodzić od domieszek podstawieniowych (prawdopodobnie stan  $E_{A_0} = 0,7$  meV i  $E_A = 5,4$  meV) i od luk po rtęci (stany  $E_{A_1}$  i  $E_{A_2}$ ). Istniejące modele teoretyczne nie wyjaśniają jak dotąd zadowalająco w sposób ilościowy obserwowanych własności tych stanów oraz związanych z nimi anomalii w transporcie. Zależność stanów  $E_{A_1}$  i  $E_{A_2}$  od  $E_g$  wymaga ponownego przeanalizowania, gdyż istniejące próby jej wyjaśnienia wydają się opierać na fałszywych przesłankach. Brak też jak dotąd prób wyjaśnienia zachowania się tych stanów w polu magnetycznym. Oba te problemy badane są obecnie przez J. Szymańskiego, L. Świerkowskiego i autora tego przeglądu.

Wspomnijmy jeszcze o próbie Walukiewicza [35] wyjaśnienia tych anomalii w transporcie, które wiążemy z poziomem  $E_{A_2}$ . Dla  $T \neq 0$  istnieją w pasmie walencyjnym stany niezapełnione. Możliwe są zatem przejścia elektronowe z pasma przewodnictwa do pasma walencyjnego z jednoczesną emisją podłużnego fononu optycznego  $\hbar\omega_{LO}$ . Jest to dodatkowy, nieelastyczny proces rozpraszania, efektywny wtedy, gdy  $E_m + \hbar\omega_{LO} = E_F$ , gdzie  $E_m < 0$  jest położeniem maksimum gęstości stanów pustych w pasmie walencyjnym. Według Walukiewicza proces ten prowadzi w samoistnym HgTe do pojawienia się minimum w zależności  $\sigma(T)$  dla  $T \cong 40$  K.

Proponowany proces rzeczywiście powinien powodować anomalie w transporcie, ale nie miałyby one chyba obserwowanych własności. W temperaturze, w której obserwuje się wspomnianą anomalię,  $E_F$  zmienia się od 9,5 meV dla x = 0 do 21 meV dla x = 0,14 (patrz tabela 1). Jednocześnie  $E_m$  nie zmienia się. Zatem, wraz ze wzrostem x rośnie  $E_F + |E_m|$ , podczas gdy zmiany  $\hbar\omega_{LO}$  są nieznaczne. Wydaje się więc, że warunek Walukiewicza nie mógłby być spełniony w tych temperaturach, w których obserwuje się wspomnianą anomalię dla materiałów o  $x \neq 0$ .

#### Literatura

- [1] L. Sosnowski. Postępy Fizyki 25, 5 (1974).
- [2] D. Long, J. L. Schmit, Semiconductors and Semimetals, ed. R. K. Willardson, A. C. Beer, Academic Press, New York—London 1970, s. 175.
- [3] N. N. Berchenko, M. W. Pashkovskij, Uspekhi. Fiz. Nauk 119, 223 (1976).
- [4] L. Liu, D. Brust, Phys. Rev. 157, 627 (1967).
- [5] J. Tuchendler, M. Grynberg, Y. Couder, H. Thomé, R. de Toullec, *Phys. Rev.* B8, 3884 (1975).
- [6] M. Grynberg, Rozprawy Uniwersytetu Warszawskiego nr 80, Wydawnictwa UW, Warszawa 1975.
- [7] G. Bastard, Y. Gouldner, C. Rigaux, N'Guyen Hy Hau, J. P. Vieren, M. Menant, A. Mycielski, Phys. Lett. 46A, 99 (1973).
- [8] G. Bastard, These, Université de Paris (1974).
- [9] Y. Gouldner, C. Rigaux, A. Mycielski, Y. Couder w druku.
- [10] W. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kolomiec, W. K. Ogorodnikov, K. P. Smekalova, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 1, 289 (1967).
- [11] W. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kolomiec, K. P. Smekalova, W. A. Smirnov, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 2, 1197 (1968).
- [12] W. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kolomiec, V. K. Ogorodnikov, K. P. Smekalova, *Fiz. Tekh. Poluprovodn.* 4, 264 (1970).
- [13] N. B. Brandt, O. N. Belousova, L. A. Bovina, W. I. Stafeev, Ya. G. Ponomarev, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 66, 330 (1974).
- [14] Osamu Ohtsuki, Ryuishi Veda, Koji Shinohara, Yoichi Veda, Japan J. Appl. Phys.
   10, 1288 (1971).
- 8 Postępy Fizyki, Tom 28/5

- [15] W. W. Sogolub, W. I. Ivanov-Omskij, W. M. Muzhdaba, S. S. Shalyt, Fiz. Tver. Tela 13, 1738 (1971).
- [16] C. T. Elliot, J. Melngailis, T. C. Harman, J. A. Kafalas, W. C. Kernan, Phys. Rev. B5, 2985 (1972).
- [17] C. Finck, S. Otmezguine, G. Weil, C. Vérié, Proc. 11th Int. Conf. Phys. Semiconductors PWN, Warszawa 1972, str. 944.
- [18] B. L. Gelmont, M. I. Dykonov, W. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kolomiec, W. K. Ogorodnikov, K. P. Smekalova, Proc 11-th Int. Conf. Phys. Semiconductors, PWN, Warszawa 1972, str. 938.
- [19] R. Dornhaus, H. Happ, K. H. Müller, G. Nimtz, W. Schlabitz, P. Zaplinski, Proc. 12-th Int. Conf. Phys. Semiconductors, ed. M. H. Pilkuhn, B. G. Teubner, Stuttgart 1974, str. 1157.
- [20] W. I. Ivanov-Omskij, B. T. Kolomiec, W. A. Smirnov, Fiz. Tekh. Poluprovodn. 8, 620 (1974).
- [21] A. Mauger, S. Otmezguine, C. Vérié, J. Friedel, Proc. 12-th Int. Conf. Phys. Semiconductors, ed. M. H. Pilkuhn, B. G. Teubner, Stuttgart 1974, str. 1166.
- [22] N. B. Brandt, O. N. Belousova, Ya. G. Ponomarev, Fiz. Tver. Tela 17, 3585 (1975).
- [23] R. Dornhaus, G. Nimtz, W. Schlabitz, H. Burkhard, Solid State Commun. 17, 837 (1975).
- [24] N. B. Brandt, O. N. Belousova, Ya. G. Ponomarev, J. R. Anderson, J. Low Temp. Phys. 24, 471 (1976).
- [25] A. Kozacki, S. Otmezguine, G. Weil, C. Vérié, Proc. 13th Int. Conf. Phys. Semiconductors, ed. F. G. Fumi, Roma 1976, str. 467.
- [26] J. Stankiewicz, W. Giriat, Phys. Rev. B13, 665 (1976).
- [27] B. L. Gelmont, M. I. Dyakonov, Zh. Eks. Teor. Fiz. 62, 713 (1972).
- [28] B. L. Gelmont, W. I. Ivanov-Omskij, W. K. Ogorodnikov, Phys. Status Solidi (b) 69, 717 (1975).
- [29] G. Bastard, Y. Gouldner, A. Mycielski, P. Nozieres, C. Rigaux, Proc. 12-th Int. Conf. Phys. Semiconductors, ed. M. H. Pilkuhn, B. G. Teubner, Stuttgart 1974, str. 1162.
- [30] A. Mauger, J. Friedel, Phys. Rev. B12, 2412 (1975).
- [31] L. Liu, C. Vérié, Phys. Rev. Lett. 37, 453 (1976).
- [32] G. Bastard, P. Nozieres, Phys. Rev. B13, 2560 (1976).
- [33] G. Bastard, Phys. Status Solidi (b) 80, 641 (1977).
- [34] L. Liu, C. Vérié, Solid State Commun. 20, 13 (1976).
- [35] W. Walukiewicz, Phys. Rev. Lett. 33, 650 (1974).

#### Michał Nawrocki

Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytetu Warszawskiego Warszawa

# Zastosowanie metody orientacji optycznej w badaniach półprzewodników

# Optical Orientation Method in the Semiconductors Investigations

Abstract: The principles of optical spin orientation in semiconductors are discussed. Some aspects of optical orientation of free carriers are presented (determination of lifetimes and spin relaxation times, optical detection of ESR and NMR). The extension of these methods to excitonic orientation is also summarized.

## 1. Wstęp

Proces oddziaływania światła z badaną substancją, w którym zachodzi przekazywanie substancji zarówno energii jak i momentu pędu fotonów prowadzić może do obsadzenia poziomów spinowych istotnie różnego od obsadzenia równowagowego.

Zjawisko to, określane jako orientacja optyczna, znalazło dość dawno zastosowanie w badaniach stanów atomowych w gazach [1] oraz stanów zlokalizowanych w ciałach stałych [2]. W 1968 roku Lampel wykonał pierwszy eksperyment [3], w którym uzyskano orientację optyczną elektronów przewodnictwa w półprzewodniku. W 1971 roku stwierdzono [4] występowanie zjawiska orientacji optycznej w procesach związanych z kreacją i rekombinacją ekscytonów. Eksperymenty te dały początek szybkiemu rozwojowi badań orientacji optycznej w półprzewodnikach [5, 6].

Obecnie nie ulega wątpliwości, że badania te mogą dostarczyć wielu nowych informacji dotyczących procesów rekombinacji, relaksacji spinowej, oddziaływań elektron-jądro, mechanizmów kreacji i rekombinacji ekscytonów swobod-8* nych i związanych oraz wpływu pól zewnętrznych (np. pole magnetyczne, ciśnienie jednoosiowe) na te procesy. Pomiary orientacji optycznej stwarzają także nowe możliwości w badaniach rezonansu elektronowego oraz jądrowego.

Dotychczasowe badania orientacji optycznej w półprzewodnikach prowadzone były głównie we Francji (Ecole Normale Supérieure, Ecole Polytechnique, Paryż) oraz w ZSRR (Instytut Fizyko-Techniczny, Leningrad). Można mieć nadzieję, że również w Polsce, mającej duże tradycje w zakresie badań dotyczących pompowania optycznego w gazach, metody orientacji optycznej będą coraz szerzej stosowane w odniesieniu do półprzewodników. W tej sytuacji uznano za celowe przedstawienie podstawowych pojęć z tego zakresu oraz dokonanie krótkiego przeglądu stosowanych metod eksperymentalnych oraz uzyskiwanych wyników.

2. Pojęcia podstawowe

Stopień polaryzacji światła (np. kołowej, prawoskrętnej) zdefiniujemy jako

$$P_{\text{św}} = \frac{I(\sigma^+) - I(\sigma^-)}{I(\sigma^+) + I(\sigma^-)}, \qquad (1)$$

gdzie  $I(\sigma^+)$  oraz  $I(\sigma^-)$  są odpowiednio natężeniami składowej spolaryzowanej prawo- i lewoskrętnej.

Podobnie można zdefiniować stopień orientacji elektronów (np. elektronów w pasmie przewodnictwa) w stosunku do wybranego kierunku kwantyzacji.

Niech  $n_+$  i  $n_-$  będą odpowiednio koncentracjami elektronów o rzucie spinu na kierunek kwantyzacji równym  $+\frac{1}{2}$  i  $-\frac{1}{2}$ . Wówczas stopień orientacji elektronów można zdefiniować jako

 $P_{e} = \frac{n_{+} - n_{-}}{n_{+} + n_{-}} \tag{2}$ 

 $(n_+ + n_- = n$  jest całkowitą koncentracją elektronów). Orientacji tej odpowiada magnetyzacja

$$M_z = -\frac{1}{2}g^*\mu_{\rm B}nP_e\,,\tag{3}$$

gdzie:  $g^*$  — czynnik Landego dla elektronów,  $\mu_{\rm B}$  — magneton Bohra. Załóżmy teraz, że oświetlając półprzewodnik światłem o energii  $h\nu \ge E_g$  ( $E_g$  — wielkość przerwy energetycznej) wytworzyliśmy w momencie początkowym orientację elektronową

$$P_{ei} = \frac{n_{+i} - n_{-i}}{n_{+i} + n_{-i}},\tag{4}$$

przy czym oś kwantyzacji pokrywa się z kierunkiem rozchodzenia się światła. Wartość  $P_i$  zależeć będzie oczywiście zarówno od natury światła wzbudzającego, jak i od symetrii funkcji falowych stanu początkowego i końcowego. Jeśli przez  $\pi_+$  ( $\sigma^+$ ) i  $\pi_-(\sigma^+)$  oznaczymy względne prawdopodobieństwo przejść do stanu  $+\frac{1}{2}$  i  $-\frac{1}{2}$  pod wpływem światła spolaryzowanego prawoskrętnie ( $\sigma^+$ ), to orientacja elektronów wytworzona przez to światło będzie

$$P_{ei}(\sigma^{+}) = \pi_{+}(\sigma^{+}) - \pi_{-}(\sigma^{+}) .$$
(5)

Przy wzbudzeniu światłem spolaryzowanym lewoskrętnie ( $\sigma^{-}$ ) będziemy mieli

$$P_{ei}(\sigma^{-}) = \pi_{+}(\sigma^{-}) - \pi_{-}(\sigma^{-}) . \qquad (6)$$

Warto zauważyć, że ze względu na kramersowskie sprzężenie stanów spinowych  $+\frac{1}{2}$  i  $-\frac{1}{2}$  oraz na fakt, że polaryzacja  $\sigma^+$  zamienia się w polaryzację  $\sigma^-$  przy transformacji odwrócenia czasu mamy

$$\pi_+(\sigma^+) = \pi_-(\sigma^-) \quad \text{oraz} \quad \pi_-(\sigma^+) = \pi_+(\sigma^-) . \tag{7}$$

Stad

$$P_{ei}(\sigma^{+}) = -P_{ei}(\sigma^{-}).$$
(8)

W efekcie występujących w półprzewodniku oddziaływań wytworzona początkowo orientacja elektronów będzie zmieniać się w czasie, podlegając relaksacji. W celu znalezienia fenomenologicznego opisu tego procesu przyjmijmy następujące założenia:

a) Stopień orientacji elektronowej zależy tylko od szybkości generacji elektronów, szybkości ich rekombinacji oraz szybkości relaksacji spinowej.

b) Stany w pasmie przewodnictwa, w którym generowane są elektrony, są charakteryzowane przez jeden czas życia elektronów ( $\tau$ ) i jeden czas relaksacji spinowej ( $T_1$ ).

c) Rozważa się półprzewodnik typu p, w którym przy braku oświetlenia nie ma elektronów swobodnych. Przyjmujemy równocześnie, że w dalszych rozważaniach można pominąć orientację dziur. Podejście takie jest uzasadnione ze względu na to, iż koncentracja generowanych światłem dziur jest mała w stosunku do całkowitej koncentracji dziur, a jednocześnie czas relaksacji spinowej dziur jest bardzo krótki.

Jeśli powyższe założenia są spełnione, mamy następujący układ równań opisujących koncentrację n i stopień orientacji P elektronów:

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau}, \quad \frac{d(nP_e)}{dt} = GP_{ei} - \frac{nP_e}{\tau} - \frac{nP_e}{T_1}, \quad (9)$$

gdzie G — szybkość generacji elektronów. Rozwiązując układ równań (9) dla warunków stacjonarnych otrzymuje się:

$$n = G\tau, \qquad (10)$$

$$P_{e} = P_{ei} \frac{T_{1}}{T_{1} + \tau} = P_{ei} \frac{T_{1}^{*}}{\tau}, \qquad (11)$$

gdzie  $\frac{1}{T_1^*} = \frac{1}{T_1} + \frac{1}{\tau}$  jest szybkością dezorientacji.

Z wzoru (11) wynika, że stopień orientacji w warunkach stacjonarnych zależy od wzajemnej relacji między czasem rekombinacji i czasem relaksacji spinowej. Gdy  $T_1 > \tau$ ,  $P \simeq P_i$ , natomiast gdy  $T_1 < \tau$ ,  $P \ll P_i$ . Z zależności tych wynika w szczególności, że pomiary orientacji optycznej będą znacznie łatwiejsze w materiałach, w których  $T_1 > \tau$ .

Podobnie jak stopień polaryzacji światła definiuje się stopień polaryzacji luminescencji:

$$P_{L} = \frac{L_{+} - L_{-}}{L_{+} + L_{-}}, \qquad (12)$$

gdzie  $L_+$  i  $L_-$  są natężeniami luminescencji spolaryzowanej kołowo prawoi lewoskrętnie. Jeśli  $r_+(\sigma^+)$  i  $r_+(\sigma^-)$   $(r_-(\sigma^+)$  i  $r_-(\sigma^-))$  są względnymi prawdopodobieństwami przejść ze stanu  $+\frac{1}{2}$  (odpowiednio  $-\frac{1}{2}$ ) związanymi z emisją światła spolaryzowanego prawo i lewoskrętnie to mamy:

$$L_{+} = n_{+}r_{+}(\sigma^{+}) + n_{-}r_{-}(\sigma^{+}), \quad L_{-} = n_{+}r_{+}(\sigma^{-}) + n_{-}r_{-}(\sigma^{-}).$$
(13)

Ponieważ  $r_+(\sigma^+) = r_-(\sigma^-)$  oraz  $r_+(\sigma^-) = r_-(\sigma^+)$  (p. uwaga do wzoru (7)), więc

$$P_{L} = P_{e}[r_{+}(\sigma^{+}) - r_{-}(\sigma^{+})].$$
(14)

Dla rekombinacji pasmo-pasmo, bądź pasmo-płytki akceptor elementy macierzowe przejść są takie same jak dla absorpcji, tzn.:

$$r_{\pm}(\sigma^{\pm}) = \pi_{\pm}(\sigma^{\pm}) . \tag{15}$$

Stad ostatecznie

$$P_L = P_e \cdot P_{ei}(\sigma^+) . \tag{16}$$

Z zależności tej wynika, że każda zmiana stopnia orientacji elektronowej wywołuje proporcjonalną zmianę stopnia polaryzacji luminescencji. Stąd wniosek, że pomiar stopnia orientacji luminescencji dostarcza zawsze informacji o stopniu orientacji elektronowej. Wniosek ten stanowi podstawę interpretacji wszelkich pomiarów, w których stosuje się metody orientacji optycznej.

### 3. Wpływ pola magnetycznego na orientację elektronową

Umieśćmy badaną próbkę w polu magnetycznym  $B_x$  równoległym do osi Oxukładu współrzędnych i oświetlmy ją światłem spolaryzowanym kołowo, rozchodzącym się w kierunku osi Oz (rys. 1). W tych warunkach magnetyzacja M(t)generowana w chwili początkowej równolegle do osi Oz będzie wykonywać precesję wokół osi Ox z częstością larmorowską  $\omega_x = \gamma B_x$ , gdzie  $\gamma = g^* \mu_B / \hbar$ . Ze względu na rekombinację elektronów oraz na występowanie relaksacji spinowej wytworzona w momencie początkowym magnetyzacja będzie dążyła do zera. Jeśli w ciągu czasu odpowiadającego zanikowi orientacji liczba obrotów precesyjnych będzie duża ( $B_x$ — duże) — obserwowana średnia wartość magnetyzacji będzie równa zeru. Jest to zjawisko analogiczne do występującego w gazach efektu Hanle [2]. Znajdźmy wyrażenie na stopień polaryzacji luminescencji w poprzecznym polu magnetycznym w warunkach stacjonarnych. Zmiany w czasie wektora magnetyzacji M(t) dane są równaniem

$$\frac{d\boldsymbol{M}(t)}{dt} = \gamma \boldsymbol{M}(t) \times \boldsymbol{B}_x - \frac{\boldsymbol{M}(t) - \boldsymbol{M}}{\boldsymbol{T}_1^*}, \qquad (17)$$

gdzie M jest magnetyzacją w warunkach stacjonarnych dla B = 0. Wektor M jest równoległy do osi Oz, a jego wartość wynosi

$$M = -\frac{g^*}{2} \mu_{\rm B} n P_{ei} \frac{T_1^*}{\tau} \,. \tag{18}$$



Rys. 1. Konfiguracja umożliwiająca badanie wpływu poprzecznego pola magnetycznego na stopień polaryzacji luminescencji

Przy obserwacji polaryzacji luminescencji dla światła emitowanego w kierunku Oz interesuje nas składowa  $M_z$  magnetyzacji. Rozwiązując równanie (18) dla warunków stacjonarnych mamy

$$M_z = M \frac{1}{1 + (\omega_x T_1^*)^2}.$$
 (19)

Stąd, korzystając z wzorów (3), (16) i (18) otrzymuje się następujące wyrażenie:

$$P_{L} = P_{ei}^{2} \frac{T_{1}^{*}}{\tau} \frac{1}{1 + (\omega_{x} T_{1}^{*})^{2}}.$$
 (20)

Tak więc zależność stopnia polaryzacji luminescencji od indukcji poprzecznego pola magnetycznego ma charakter krzywej lorentzowskiej o szerokości połówkowej

$$\Delta B_x = \frac{1}{\gamma T_1^*} = \frac{1}{\gamma T_1} + \frac{1}{\gamma \tau} \,. \tag{21}$$

Z wzoru tego wynika, że wyznaczając eksperymentalnie  $\Delta B_x$  możemy znaleźć kombinację  $\gamma T_1$  oraz  $\gamma \tau$ .

## 4. Wpływ oddziaływania elektron-jądro na orientację elektronową

Pomijane dotychczas oddziaływanie elektron-jądro można uwzględnić wprowadzając następujący uproszczony model fenomenologiczny. Załóżmy, że w badanym materiale występuje tylko jeden rodzaj jąder o spinie  $\frac{1}{2}$  i że oddziaływanie elektron-jądro prowadzi wyłącznie do tzw. relaksacji "flip-flop" [3]. W efekcie takiego oddziaływania zarówno spin jądra, jak i spin elektronu zmieniają się o jeden ( $\Delta m_s = -\Delta m_n = 1$ , gdzie  $m_s$  i  $m_n$  są spinowymi liczbami kwantowymi dla elektronu i jądra). Rozwiązując równanie kinetyki dla takiego modelu otrzymuje się dla warunków stacjonarnych następujące wyrażenia na stopień orientacji elektronowej  $P_e$  i stopień orientacji jądrowej  $P_n$  [18]:

$$P_n = f P_e , \qquad (22)$$

$$P_{e} = P_{0} \left[ 1 + \frac{\tau}{T_{1}} + \frac{\tau}{T_{n}} (1 - f) \right]^{-1}, \qquad (23)$$

$$f = \frac{t_s}{t_s + t_e}, \qquad (24)$$

gdzie  $t_e$  — czas relaksacji spinowej jąder związanej z oddziaływaniem jądroelektron,  $t_s$  — czas relaksacji spinowej iąder związanej z innymi procesami,  $T_n$  — czas relaksacji spinowej elektronów związanej z oddziaływaniem elektronjądro. Wzór (23) różni się od wzoru (11), w którym nie uwzględniono oddziaływania elektron-jądro, ostatnim członem, opisującym relaksację spinową elektronów związaną z tym procesem. Relaksacja ta odgrywa istotną rolę wówczas, gdy współczynnik efektywności polaryzacji jąder f jest mały, tzn. gdy  $t_e > t_s$ , co fizycznie odpowiada sytuacji, w której stopień polaryzacji jąder jest niski. W przeciwnym przypadku, gdy elektrony efektywnie polaryzują jądra ( $t_e < t_s$ ,  $f \rightarrow 1$ ) ostatni człon we wzorze (23) dąży do zera.

Istotnym wnioskiem wynikającym z równań (22) i (23) jest stwierdzenie, że zmiana stopnia orientacji jąder wywołuje zmianę stopnia polaryzacji elektronów, co z kolei zgodnie z wzorem (16) powoduje zmianę stopnia polaryzacji luminescencji.

### 5. Orientacja optyczna ekscytonów

W przypadku orientacji optycznej ekscytonów [7] występuje szereg zjawisk nowych w stosunku do orientacji optycznej swobodnych nośników. Wynika to przede wszystkim z faktu, że moment pędu ekscytonu, składającego się z elektronu i dziury o spinach połówkowych, jest liczbą całkowitą. W związku z tym można uzyskać orientację optyczną ekscytonów zarówno dla światła spolaryzowanego kołowo jak i liniowo. W efekcie również luminescencja zwiazana z rekombinacją zorientowanych ekscytonów może być spolaryzowana zarówno kołowo, jak i liniowo. Prst to zjawisko, które nie występuje w przypadku orientacji optycznej pojedynczych nośników (nie występuje ono zresztą również dla ekscytonów związanych na neutralnych domieszkach). Sytuacja taka stwarza możliwość zmiany rodzaju polaryzacji luminescencji ekscytonowej (kołowej na liniową, bądź odwrotnie) pod wpływem czynników zewnętrznych takich jak pole magnetyczne, pole elektryczne, naprężenie jednoosiowe [8]. Doświadczalne stwierdzenie tego rodzaju efektów jest bardzo trudne ze względu na konieczność rezonansowej kreacji ekscytonów (bez wolnonośnikowych stanów pośrednich). Tylko wówczas możliwy jest bowiem proces absorpcji fotonu i generacji ekscytonu, w którym następuje bezpośredni przekaz określonego momentu pędu (np. spolaryzowany kołowo prawoskrętnie foton daje zorientowany kołowo prawoskrętnie ekscyton).

Oprócz badań opisanych wyżej procesów rezonansowej orientacji ekscytonów, pomiary stopnia orientacji luminescencji ekscytonowej przy różnych energiach wzbudzenia, stopnia dezorientacji w zewnętrznym polu magnetycznym itp. dostarczają szeregu informacji dotyczących czasów życia i procesów rekombinacji oraz czasów i mechanizmów tworzenia się ekscytonów swobodnych i związanych.

#### 6. Stosowane układy pomiarowe

Schemat uniwersalnego układu pomiarowego dostosowanego do badań półprzewodników metodami orientacji optycznej przedstawiono na rys. 2. W układzie tym źródłem pobudzenia jest laser barwnikowy (LB) pompowany





laserem argonowym (LA). Światło lasera barwnikowego przerywane jest czoperem P z częstością  $f_1$ , a następnie trafia do modulatora (Md) zmieniającego polaryzację liniową wiązki raz na prawo, a raz na lewoskrętną z częstościa f. Nastepnie wiązka odbiją sie od maleńkiego zwierciądełka płaskiego (Z) i pada na badana próbke (S) umieszczoną wraz z kriostatem (pomiary wykonuje sie z reguły w temperaturach helowych) w magnesie (MG). Próbka znajduje sie równocześnie wewnatrz cewki (C), która może być zasilana z generatora czestości radiowej. Luminescencja wychodząca z próbki jest ogniskowana układem soczewek (L) na szczelinie monochromatora (M), przechodząc po drodze przez analizator (A). Światło ze szczeliny wyjściowej monochromatora pada na fotopowielacz (F), sygnał którego podawany jest na układ dwu detektorów synchronicznych, do których doprowadza się równocześnie sygnały odniesienia z poszczególnych modulatorów. Sygnały z wyjść detektorów podawane sa na samopis wielokanałowy. Równocześnie sygnały te podawane sa na układ dzielacy. dający na samopis wartość ilorazu. W ten sposób na samopisie zapisywany jest sygnał proporcjonalny do całkowitego natężenia luminescencji  $(f_1)$ , sygnał różnicowy  $(f_2)$  oraz stosunek sygnału różnicowego do sygnału całkowitego, proporcjonalny do stopnia polaryzacji luminescencji (12). Jako modulator fazowy Md zastosować można np. wirującą ćwierćfalówke [9] badź modulator piezooptyczny [10].

Przedstawiony układ pomiarowy stanowi swego rodzaju układ idealny i w konkretnych warunkach laboratoryjnych poszczególne elementy mogą być zastąpione innymi, aktualnie dostępnymi. W szczególności zamiast lasera barwnikowego można zastosować inne źródło światła wzbudzającego, a układ detekcji i rejestracji może zostać znacznie uproszczony. Należy podkreślić, że większość publikowanych dotychczas wyników eksperymentalnych uzyskano właśnie w oparciu o takie uproszczone układy pomiarowe.

## 7. Orientacja optyczna swobodnych elektronów w związkach półprzewodnikowych III-V

Ogromna większość prac z zakresu orientacji optycznej swobodnych elektronów publikowanych dotychczas dotyczy związków półprzewodnikowych grupy III—V. Półprzewodniki te krystalizują w strukturze blendy cynkowej, a ich struktura pasmowa została przedstawiona schematycznie na rys. 3. Na tym samym rysunku przedstawiono reguły wyboru dla przejść wywołanych światłem spolaryzowanym kołowo (liczby przy strzałkach symbolizujących poszczególne przejścia oznaczają ich względne prawdopodobieństwa).

Dla energii fotonów  $h\nu \simeq E_g$  będą zachodziły przejścia tylko z czterokrotnie zdegenerowanego podpasma  $\Gamma_8$ . Zgodnie z oznaczeniami przyjętymi we wzorze (5) względne prawdopodobieństwa tych przejść wynoszą:

$$\pi_+(\sigma^+) = \frac{1}{4}, \quad \pi_-(\sigma^+) = \frac{3}{4}.$$

 $\mathbf{592}$ 

1.8 M.



Rys. 3. Schemat struktury pasmowej (a) oraz reguły wyboru dla przejść optycznych  $\sigma^+$  (b) w półprzewodniku o strukturze blendy cynkowej

Stąd, zgodnie z wzorem (5) stopień orientacji spinowej elektronów w pasmie przewodnictwa (bęz uwzględnienia relaksacji spinowej i rekombinacji) wynosi

$$P_i(\sigma^+) = -\frac{1}{2} = -50 \% \quad (h\nu \simeq E_g) .$$
 (25)

Orientacji tej odpowiada stopień polaryzacji

$$P_L = -25\%$$
 (26)

Gdybyśmy wzbudzali elektrony wyłącznie ze spin-orbitalnie odszczepionego podpasma  $\Gamma_7$ , to mielibyśmy  $\pi_+(\sigma^+) = \frac{1}{2}$ , a stąd

$$P_i(\sigma^+) = \frac{1}{2} = 50\%$$
 oraz  $P_L = 25\%$  (27)

Wobec tego przy pobudzaniu światłem o energii  $h\nu = E_g + \Delta$ , wywołującym przejścia zarówno z podpasma  $\Gamma_8$ , jak i  $\Gamma_7$  stopień orientacji elektronów (bez uwzględnienia relaksacji spinu i rekombinacji) wynosi

$$P_{i}(\sigma^{+}) = 0 \quad \text{oraz} \quad P_{L}(\sigma^{+}) = 0 \quad (h\nu = E_{\sigma} + \Delta) . \tag{28}$$

W powyższych rozważaniach nie brano pod uwagę zależności współczynnika absorpcji od energii oraz charakteru funkcji falowych w podpasmach  $\Gamma_8$  i  $\Gamma_7$ dla  $k \neq 0$ . Po uwzględnieniu tych czynników uzyskuje się przebieg zależności stopnia polaryzacji luminescencji od energii przedstawiony dla przypadku GaAs na rys. 4, krzywa 2. Na tym samym rysunku przedstawiono krzywą eksperymentalną 1 uzyskaną w pracy [11]. Charakter obu krzywych jest analogiczny, aczkolwiek wartości eksperymentalne są znacznie niższe niż wartości teoretyczne. Wynika to w oczywisty sposób z faktu, że krzywą teoretyczną



Rys. 4. Stopień polaryzacji luminescencji w GaAs w funkcji energii światła wzbudzającego [11]

znaleziono przy niefizycznym założeniu braku rekombinacji i relaksacji spinowej. W rzeczywistości stopień polaryzacji luminescencji np. dla energii  $hv \simeq E_g$  nie wynosi  $-\frac{1}{4}$  (26) ale zgodnie z wzorem (16)

$$P_L = -\frac{1}{4} \frac{T_1}{T_1 + \tau} \,. \tag{29}$$

Podobnie dla innych energii dezorientacja elektronów prowadzi do obniżenia wartości  $P_L$ . Zgodnie z (16) i (21) czasy  $T_1$  oraz  $\tau$  mogą być znalezione, jeśli



Rys. 5. Depolaryzacja luminescencji w poprzecznym polu magnetycznym w GaAs i GaAlAs [12]

oprócz pomiaru stopnia polaryzacji luminescencji wykona się pomiar depolaryzacji luminescencji w poprzecznym polu magnetycznym. Wynik takiego pomiaru dla GaAs [12] przedstawiono na rys. 5. Przebieg  $P_L = f(B)$  ma rzeczywiście, zgodnie z (20) charakter krzywej lorentzowskiej. Mierząc jej szerokość połówkową uzyskano, w oparciu o równoczesne pomiary stopnia polaryzacji luminescencji bez pola następujące wartości czasu relaksacji spinowej i czasu rekombinacji dla GaAs [12] w 77K

$$au = 1,4 \pm 0,2 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{s} \,, \quad T_1 = 2,8 \pm 0,6 \cdot 10^{-10} \,\mathrm{s} \,.$$

Analogiczną metodą udało się uzyskać dane dotyczące  $\tau$  i  $T_1$  dla szeregu innych półprzewodników. I tak dla InSb (4,2 K) $\tau = 8 \cdot 10^{-8}$ s,  $T_1 = 2,7 \cdot 10^{-9}$ s [13], dla GaSb (1,5 K)  $\tau = (5 \div 40) \cdot 10^{-9}$ s,  $T_1 = (5,7 \div 18) \cdot 10^{-9}$ s [14], dla Al_xGa_{1-x}As (4,2 K), 0,07  $\leq x \leq 0,28$ ,  $\tau = (0,2 \div 7,9) \cdot 10^{-9}$ s,  $T_1 = (0,4 \div 1,2) \cdot 10^{-9}$ s. [15]

Mimo znajomości czasów relaksacji spinowej elektronów nie udało się, jak dotąd, znaleźć jednoznacznej odpowiedzi na pytanie, jaki jest mechanizm tej relaksacji. Jak dotąd żaden z proponowanych modeli [15] nie został potwierdzony eksperymentalnie. Można mieć nadzieję, że dalsze pomiary, a w szczególności pomiary zależności czasu relaksacji spinowej od temperatury pozwolą to zagadnienie wyjaśnić.

## 8. Optyczna detekcja rezonansu elektronowego w półprzewodnikach

Zgodnie z wzorem (16) każda zmiana stopnia orientacji elektronowej może być stwierdzona w oparciu o pomiar stopnia polaryzacji luminescencji.

Wyobraźmy sobie, że umieszczamy badaną próbkę w niewielkim, podłużnym (tzn. równoległym do kierunku rozchodzenia się światła) polu magnetycz-



Rys. 6. Krzywa różniczkowa rezonansu elektronowego w GaSb [16]

nym  $B_z$ . Przyłożenie do takiej próbki dodatkowego poprzecznego pola o częstości radiowej  $\omega$  takiej, że  $\hbar\omega = g^*\mu_B B_z$ , powodować będzie przejścia elektronowe między podpoziomami zeemanowskimi. Przejścia te wywołają zmianę stopnia orientacji elektronowej, a co za tym idzie stopnia polaryzacji luminescencji. Daje to możliwość optycznej detekcji elektronowego rezonansu spinowego. Krzywą rezonansową uzyskaną w taki sposób [16] przedstawiono na rys. 6. (W pracy [16] oprócz stałego podłużnego pola magnetycznego  $B_z$  stosowano dodatkowo pewne žmienne podłużne pole magnetyczne  $\Delta B_z$ , skąd różniczkowy charakter krzywej rezonansowej). Podobne eksperymenty wykonywano także dla GaAs i InP [17]. Podstawowe zalety optycznej detekcji rezonansu elektronowego to:

a) Wysoka czułość metody.

b) Możliwość pomiaru czynnika Landego dla swobodnych elektronów w czystych materiałach (bez konieczności wprowadzania do materiału donorów).

c) Niezależność wzbudzenia przejść rezonansowych i detekcji dająca możliwość stosowania dużych mocy częstości radiowej bez obawy wywołania zakłóceń w układzie pomiarowym.

## 9. Optyczna detekcja rezonansu jądrowego w półprzewodnikach

W układzie analogicznym jak w przypadku obserwacji rezonansu elektronowego może być również obserwowany spinowy rezonans jądrowy. Weźmy materiał, w którym obserwuje się generowaną optycznie, za pośrednictwem elektronów orientację jąder. W podłużnym polu magnetycznym następuje



Rys. 7. Krzywa rezonansu jądrowego w GaAlAs [18]

rozszczepienie zeemanowskie poziomów jądrowych. Poprzeczne pole o częstości radiowej powodować będzie przejścia pomiędzy rozszczepionymi poziomami spinowymi jąder, co prowadzić będzie do zmiany ich stopnia orientacji. Zgodnie z wzorem (22) zmiana stopnia orientacji jąder wywoła zmianę stopnia orientacji elektronów, a zatem zgodnie z (16) zmianę stopnia polaryzacji luminescencji. Stwarza to możliwość optycznej detekcji spinowego rezonansu jądrowego.

Opisana metoda badania rezonansu charakteryzuje się wysoką czułością, a jej dodatkową zaletą jest możliwość wykonywania pomiarów na bardzo małych próbkach. Wyniki pomiarów tego typu [18] przedstawiono na rys. 7.

# 10. Orientacja optyczna swobodnych ekscytonów w półprzewodnikach II---VI

Ze względu na swą symetrię i strukturę energetyczną półprzewodniki grupy II—VI o strukturze wurcytu szczególnie dobrze nadają się do eksperymentów dotyczących orientacji optycznej ekscytonów. W półprzewodnikach tych światło o wektorze propagacji równoległym do osi c kryształu i energii

596

 $hv = E_g$  może generować wyłącznie ekscytony o funkcjach falowych opisywanych przez reprezentację nieprzywiedlną  $\Gamma_5$  [8]. Funkcjom tym odpowiada wartość rzutu całkowitego momentu pędu na kierunek rozchodzenia się światła równa  $M = \pm 1$ . W tej sytuacji fotony mogą bezpośrednio przekazywać ekscytonom swój moment pędu. W efekcie światło o energii odpowiadającej energii ekscytonu spolaryzoware kołowo prawoskrętnie będzie generować tylko ekscytony o funkcjach falowych odpowiadających M = +1 ( $\Gamma_5^+$ ), a światło spolaryzowane lewoskrętnie — tylko ekscytony o funkcjach falowych odpowiadających M = -1 ( $\Gamma_5^-$ ). Światło spolaryzowane liniowo, które można traktować jako superpozycję obu polaryzacji kołowych, będzie generować ekscytony o funkcjach

597



Rys. 8. Widmo luminescencji liniowej w CdSe: a — całkowita luminescencja próbki, b — luminescencja spolaryzowana liniowo przy wzbudzeniu spolaryzowanym liniowo światłem (stopień polaryzacji luminescencji  $P_L = 42\%$ , energia wzbudzenia  $h\nu =$  energia ekscytonu + dwa razy energia fononu LO)

falowych będących superpozycją funkcji z M = +1 i M = -1. Ponieważ reguły wyboru dla luminescencji rezonansowej są analogiczne jak dla absorpcji ekscytonowej, to w pobudzanych rezonansowo półprzewodnikach o strukturze wurcytu powinno obserwować się (jeśli zaniedbać efekty dezorientacji) 100% polaryzację luminescencji. Podstawowy problem stanowi tutaj konieczność detekcji luminescencji przy tej samej długości fali, przy której następuje wzbudzenie. Trudność tę można ominąć, wzbudzając luminescencję światłem o wyższej energii, różniącej się od energii ekscytonu o całkowitą wielokrotność energii fononu optycznego. Jak pokazano, [7] w takim przypadku, dzięki małemu prawdopodobieństwu dezorientacji ekscytonu w procesie oddziaływania z fononem optycznym można uzyskać stermalizowane ekscytony o bardzo wysokim stopniu orientacji. Otrzymane tą metodą widmo liniowej orientacji luminescencji ekscytonowej w CdSe [19] przedstawiono na rys. 8. Charakterystyczne jest, że zgodnie z przewidywaniami orientację liniową obserwuje się tylko dla ekscytonu swobodnego.

Badając stopień polaryzacji luminescencji w podłużnym polu magnetycznym wyznaczono w pracy [19] czas dezorientacji spinowej ekscytonu. Czas ten jest różny dla różnych energii wzbudzania, a jego wartość maksymalna wynosi  $7 \cdot 10^{-12}$ s. Pomiary stopnia polaryzacji luminescencji w podłużnym polu magnetycznym pozwoliły także stwierdzić występowanie przewidywanego już dawniej [8] efektu skręcenia płaszczyzny polaryzacji luminescencji (rezonansowy efekt Faradaya).

Jeśli chodzi o pomiary orientacji optycznej ekscytonów związanych, to przegląd wyników eksperymentalnych oraz stosowanych modeli interpretacyjnych znaleźć można w pracach [20].

Na zakończenie warto podkreślić, że po pierwszym okresie dość szybkiego rozwoju badań orientacji optycznej, kiedy to każdy pomiar przynosił nowe, aczkolwiek dość powierzchowne informacje, obecnie skoncentrowano się na szczegółach badanych procesów i ich mikroskopowej interpretacji. Podejściu takiemu sprzyja upowszechnianie się laserowych technik eksperymentalnych, coraz czulszych metod detekcji, monochromatorów o dużej zdolności rozdzielczej itd.

Można mieć nadzieję, że badania te dostarczą wielu dalszych informacji dotyczących półprzewodników oraz elementarnych procesów w nich zachodzących.

#### Literatura

- [1] C. Cohen-Tannoudji, A. Kastler, Progr. in Optics 5, 1 (1966).
- [2] J. Margerie, Proc. XI Colloque Ampère, Bordeaux 1963, Francja.
- [3] G. Lampel, Phys. Rev. Lett. 20, 491 (1968).
- [4] E. F. Gross, A. I. Ekimov, B. S. Razbirin, V. I. Safarov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 14, 108 (1971).
- [5] G. Lampel, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Teubner, Stuttgart 1974, str. 743.
- [6] B. P. Zakharchenya, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., PWN, Warszawa 1972, str. 1327.
- [7] A. Bonnot, R. Planel, C. Benoît à la Guillaume, Phys. Rev. B9, 690 (1974); S. A. Permogorov, J. W. Morozenko, B. A. Kazennov, Fiz. Tverd. Tela 17, 2970 (1975).
- [8] G. L. Bir, G. E. Picus, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 64, 2210 (1973).
- [9] J. C. Suits, Rev. Sci. Instrum. 42, 19 (1971).
- [10] S. N. Jasperson, S. E. Schatterly, Rev. Sci. Instrum. 40, 761 (1969).
- [11] B. P. Zakharchenya, V. G. Fleisher, R. I. Dzhioev, Yu. P. Veshchunov, I. B. Rusanov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. Pisma 13, 195 (1971).
- [12] R. I. Dzhioev, B. P. Zakharchenya, L. M. Kanskaya, O. A. Ninus, V. G. Fleisher, Phys. Status Solidi (b) 50, 39 (1972).
- [13] R. Bichard, P. Lavallard, C. Benoît à la Guillaume, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., Stuttgart 1974, s. 766.

- [14] C. Hermann, Praca doktorska, Uniwersytet Paryż 6 (1976).
- [15] A. H. Clark, R. D. Burnham, D. J. Chadi, R. M. White, Phys. Rev. B12, 5758 (1975).
- [16] C. Hermann, G. Lampel, Phys. Rev. Lett. 27, 373 (1971).
- [17] C. Weisbuch, G. Fishman, J. Luminescence 12/13, 219 (1976).
- [18] A. I. Ekimov, V. I. Safarov, Proc. Int. Conf. Semicond. Phys., PWN, Warszawa 1972, s. 1351.
- [19] M. Nawrocki, R. Planel, C. Benoît à la Guillaume, Phys. Rev. Lett. 36, 1343 (1976).
- [20] G. Fishman, C. Hermann, G. Lampel, J. Phys. (Paris) 35, C3-13 (1974); C. Benoît à la Guillaume, J. Phys. (Paris) 35, C3-1 (1974).

### Robert R. Gałązka

Instytut Fizyki PAN Warszawa

## Półprzewodniki półmagnetyczne

#### Semimagnetic Semiconductors

Abstract: The paper considers a new group of solid states — alloys between semiconducting and magnetic compounds. The materials conserve main properties characteristic for semiconductors (doping in wide range of concentration on n and p type, well defined band structure E(k)) but contain strong localized spins introduced by transition elements. New physical phenomena are observed mainly at low temperatures and in the presence of magnetic field. Experimental results are presented for HgMnTe and CdMnTe type of mixed crystals.

### 1. Wstęp

Fizyka ciała stałego wyróżnia kilka grup materiałów jak np. metale, półprzewodniki, dielektryki. Kryterium, według którego klasyfikuje się ciała stałe, są ich własności fizyczne — wspólne dla danej grupy materiałów, inne niż dla innej grupy ciał stałych.

Jedną z najmłodszych grup materiałów stanowią półprzewodniki magnetyczne. Materiały te wyróżniono z szerokiej grupy magnetyków ze względu na ich własności elektryczne, a również częściowo optyczne, które są zbliżone do własności typowych materiałów półprzewodnikowych.

W tym artykule postaramy się uzasadnić tezę, że istnieje potrzeba wyróżnienia nowej grupy ciał stałych — półprzewodników półmagnetycznych szerokiej grupy materiałów o własnościach fizycznych różnych od innych grup materiałowych.

Ze względu na związek jaki istnieje między półprzewodnikami magnetycznymi oraz półprzewodnikami półmagnetycznymi w dalszej części artykułu omówimy podstawowe cechy półprzewodników magnetycznych, a następnie przejdziemy do głównego tematu artykułu.

9*

### 2. Półprzewodniki magnetyczne

Z punktu widzenia składu chemicznego półprzewodniki magnetyczne [1] są to związki chemiczne dwu- lub więcej składnikowe zawierające, jako jeden ze składników, pierwiastki ziem rzadkich jak np. Eu, Gd, Sm lub pierwiastki metali przejściowych jak np. Mn, Fe, Cr, ...

Pierwiastki te charakteryzują się silnym momentem spinowym wynikającym z istnienia niezapełnionej orbity elektronowej 4f w przypadku pierwiastków ziem rzadkich lub 3d w metalach grupy żelaza *.

Obecność zlokalizowanych silnych momentów spinowych, regularnie rozłożonych w sieci krystalicznej, jest przyczyną istnienia oddziaływań wymiennych spinowych i uporządkowania magnetycznego. Z punktu widzenia fizyki magnetyzmu półprzewodniki magnetyczne są silnymi magnetykami — ferro-, antyferrolub ferrimagnetykami.

Przewodnictwo elektryczne tych materiałów jest większe niż dielektryków i mniejsze niż metali — co było jedną z głównych przyczyn nazwania tych magnetyków półprzewodnikami magnetycznymi.

Większość półprzewodników magnetycznych otrzymuje się w postaci proszków, spieków lub małych milimetrowych monokryształów. Skomplikowana termodynamika procesów technologicznych oraz trudności występujące przy krystalizacji tych materiałów nie pozwalają, w większości przypadków, na otrzymanie próbek o niskiej koncentracji nośników. Zarówno typ przewodnictwa jak i wysoka koncentracja nośników prądu, zwykle rzędu 10¹⁹—10²¹ cm⁻³, są związane z niestechiometrią materiału b. trudną lub nawet niemożliwą do usunięcia na drodze zwykłych procesów technologicznych.

Spośród wielu setek związków i stopów najlepiej poznano własności chalkogenidków Eu:EuS, EuSe, EuTe oraz związków potrójnych krystalizujących w strukturze spinelu typu  $A^{II}Cr_2B_4^{VI}$ , np.  $HgCr_2S_4$ ,  $CdCr_2Se_4$ .

Mimo wielu prac poświęconych badaniu własności fizycznych półprzewodników magnetycznych struktura energetyczna tych materiałów rozumiana jąko zależność  $E_N(k)$ , gdzie N numeracja pasma, pozostaje w zdecydowanej większości przypadków nieznana. W większości przypadków autorzy posługują się zależnością energii od gęstości stanów  $E(\varrho)$  co jest b. pomocne przy interpretacji wielu eksperymentów. Przykład takiej struktury przedstawia rys. 1.

Mimo wszystkich istniejących trudności półprzewodniki magnetyczne są intensywnie badane w wielu laboratoriach. Zaobserwowano szereg nowych bardzo silnych efektów zarówno we własnościach optycznych, np. silne przesu-

[•] Pełna definicja: "pierwiastki przejściowe" obejmuje 42 pierwiastki układu okresowego o niezapełnionych orbitach d lub f; 24 z niezapełnioną orbitą d z grup żelaza, platyny i palladu, 14 z niezapełnioną orbitą f pierwiastków ziem rzadkich i 4 aktynowce. Jeśli doliczyć transuranowce, należy dodać jeszcze 6 aktynowców. W artykule mówiąc o metalach przejściowych wyróżniamy pierwsze 24 pierwiastki. Związki aktynowców stanowią osobną grupę materiałów i nie są zaliczane do półprzewodników magnetycznych.

nięcia pików absorpcji w funkcji temperatury jak i elektrycznych, np. tzw. gigantyczny magnetoopór. Szczególnie silne efekty występują w pobliżu temperatury przejścia fazowego paramagnetyk-ferro, antyferro- lub ferrimagnetyk oraz w polach magnetycznych.



Rys. 1. Schemat zależności energii od gęstości stanów w półprzewodnikach magnetycznych

Fizyka półprzewodników magnetycznych jest jeszcze bardzo młodą gałęzią fizyki i mimo wielu prac doświadczalnych i teoretycznych istnieją zasadnicze trudności w spójnym opisie własności fizycznych tych materiałów.

#### 3. Półprzewodniki półmagnetyczne

Jeśli w półprzewodniku magnetycznym zastąpić częściowo pierwiastek przejściowy pierwiastkiem nie wyróżniającym się silnym momentem spinowym, otrzymamy półprzewodnik półmagnetyczny. Zauważymy od razu, że dzięki takiemu zabiegowi burzymy symetrię ustawień atomów przejściowych, zakłócamy w istotny sposób porządek magnetyczny materiału.

Następujące kryteria można przyjąć za istotne dla półprzewodników półmagnetycznych:

1. Są to stopy (roztwory stałe) zawierające jako składnik pierwiastek przejściowy.

2. Są to materiały o niezaburzonej strukturze energetycznej E(k) półprzewodnika macierzystego, przynajmniej w tym punkcie strefy Brillouina gdzie pasma przewodnictwa i walencyjne są najbliżej siebie. Przerwa energetyczna, niektóre parametry pasm mogą się zmieniać, a e dalej możemy stosować ten sam opis teoretyczny struktury pasmowej, który stosujemy do półprzewodników. 3. Są to materiały, które można domieszkować w szerokim zakresie koncentracji nośników na typ n i p.

Inaczej mówiąc, są to półprzewodniki zawierające silne, zlokalizowane momenty spinowe. Tym samym spin elektronu zaczyna odgrywać bardzo poważną rolę, a całkowita energia układu silnie zależy od oddziaływań spinowych. Tworząc półprzewodnik półmagnetyczny wprowadzamy do półprzewodnika, na drodze chemicznej, nowy typ oddziaływań — oddziaływanie wymienne spinowe, które bedzie wpływać na własności fizyczne materiału.

Tak sformułowane kryteria wyraźnie wyróżniają nową grupę ciał stałych leżących na pograniczu półprzewodników i magnetyków, ale o własnościach istotnie różnych od własności obu tych grup materiałów.

Zastanówmy się obecnie jak liczna, przynajmniej potencjalnie, jest grupa półprzewodników półmagnetycznych.

Rys. 2 przedstawia przykład, jak można otrzymać półprzewodniki półmagnetyczne na bazie kilku znanych związków półprzewodnikowych typu III—V



Rys. 2. Przykład jak można tworzyć półprzewodniki półmagnetyczne. Oczywiście można również tworzyć skośne połączenia np GaMnSb, ZnFeSe...

i II—VI, jeśli weźmiemy pod uwagę tylko 3 metale przejściowe z 42 potencjalnych kandydatów. Biorąc pod uwagę tylko pierwiastki przedstawione na rys. 2, można otrzymać 54 różne półprzewodniki półmagnetyczne. Stosując regułę, że zawsze zamieniamy kation metalem przejściowym lub pierwiastkiem ziem rzadkich możemy, przynajmniej potencjalnie, wytworzyć tysiące materiałów typu półprzewodników półmagnetycznych.

Oczywiście obowiązują ostre kryteria, jakie zawsze muszą być spełnione przy otrzymywaniu roztworów stałych. Ze względu na różnice struktur krystalicznych, stałych sieci, wiązań chemicznych, wartościowości pierwiastków itp. liczba ta ulegnie istotnemu zredukowaniu. W ostatecznym rachunku pozostanie jednak minimum ponad sto różnych realnych kombinacji roztworów stałych, w których niezależnie można zmieniać procentową zawartość pierwiastka przejściowego.

Warto podkreślić jeszcze raz, że w swoich krańcowych przypadkach półprzewodniki półmagnetyczne przechodzą w sposób ciągły w półprzewodniki lub magnetyki (półprzewodniki magnetyczne) i łączą w sobie cechy zarówno półprzewodników jak i magnetyków.

## 4. Oczekiwane własności półprzewodników półmagnetycznych

Zastanówmy się obecnie, jakie zmiany nastąpią w całkowitej energii układu półprzewodnika, jeśli wprowadzimy zlokalizowane momenty spinowe. Jeśli założymy, że dalej możemy stosować przybliżenie jednoelektronowe i przybliżenie masy efektywnej, to hamiltonian masy efektywnej zapiszemy obecnie w postaci

$$H=-rac{\hbar^2}{2m^*}\,arDelta+V(\mathbf{r})+H_m$$

gdzie  $m^*$  — masa efektywna, V(r) — potencjał pól zewnętrznych,  $H_m$  — symbolicznie zapisany człon związany z oddziaływaniami spinowymi.

Postać członu  $H_m$  zależy od rodzaju przybliżeń, jakie chcemy stosować, od rodzaju oddziaływań spinowych, które chcemy uwzględnić [2]. Człon ten nie istniał w hamiltonianie opisującym półprzewodnik. Typowe półprzewodniki jak Si, Ge są diamagnetykami o przenikalności magnetycznej rzędu  $-10^{-6}$ ,  $-10^{-7}$ Gs⁻¹, zaniedbanie więc wymiennych oddziaływań spinowych było w pełni uzasadnione.

Jedną z prostych form członu  $H_m$  jest postać zaproponowana przez Heisenberga:

$$H_m = \sum_k J(\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \, \hat{\sigma} \, \hat{S}_k$$

gdzie J jest całką wymiany,  $\hat{\sigma}$  operatorem spinu elektronu,  $\hat{S}_k$  operatorem spinu atomu pierwiastka przejściowego,  $R_k$  — położenie atomu, r — położenie elektronu. Sumowanie obejmuje wszystkie atomy pierwiastka przejściowego.

Postać członu  $H_m$  w istotny sposób komplikuje matematycznie równanie masy efektywnej [3], mimo że nie obejmuje bezpośredniego oddziaływania pomiędzy atomami paramagnetycznymi (tzw. mechanizm nadwymiany). Zastanówmy się jednak, jakich zmian tylko w tym przybliżeniu możemy oczekiwać w fizycznym obrazie półprzewodnika.

Człon  $H_m$  sprzęga spin elektronu ze spinem pierwiastka przejściowego, półprzewodnik staje się paramagnetyczny. Pierwszy wniosek możemy sformułować następująco:

1. Wszystkie efekty fizyczne związane bezpośrednio ze spinem elektronu będą różne niż w typowych półprzewodnikach.

Ponieważ efekty spinowe np. rozszczepienie spinowe poziomów Landaua,

efekt Faradaya itp. najsilniej występują w niskich temperaturach i zewnętrznych polach magnetycznych, stąd drugi wniosek:

2. Istotne zmiany własności fizycznych w porównaniu do półprzewodników powinny występować w półprzewodnikach półmagnetycznych, przede wszystkim w niskich temperaturach i w obecności zewnętrznych pół magnetycznych.

Już te dwa wnioski, mimo swego ogólnego charakteru, pozwalają na pewne ukierunkowanie badań.

Można również spojrzeć na półprzewodniki półmagnetyczne od strony fizyki magnetyków. W półprzewodnikach możemy w szerokim zakresie regulować



Rys. 3. Paramagnetyczna temperatura Curie w funkcji stosunku koncentracji swobodnych nośników do koncentracji zlokalizowanych spinów koncentracji atomów pierwiastków przejściowych [6]

koncentrację nośników prądu. Istnieje mechanizm przenoszenia oddziaływań wymiennych spinowych przez swobodne nośniki. Teoria KKKY (od nazwisk Ruderman, Kittel, Kasuya, Yoshida [3, 4, 5]) przewiduje b. niezwykłe zachowanie się paramagnetycznej temperatury Curie w funkcji stosunku koncentracji swobodnych nośników do koncentracji zlokalizowanych spinów — rys. 3 [6]. Zgodnie z teorią w półprzewodnikach półmagnetycznych istnieje unikalna możliwość zmiany typu magnetyka przez zmianę koncentracji nośników lub zmianę koncentracji atomów pierwiastka przejściowego. Nie ograniczając się tylko do oddziaływań typu RKKY można stwierdzić, że możliwość zmiany ilości zlokalizowanych spinów pozwala na badania ewolucji oddziaływań spinowych, zależność typu magnetyzmu i temperatur przejść fazowych, statyki i dynamiki wymiennych oddziaływań spinowych w znacznie szerszym niż dotąd zakresie [7]. Badania półprzewodników półmagnetycznych mogą się okazać szczególnie po-



Rys. 4. Zależność  $E_0 = E_{\Gamma_0} - E_{\Gamma_0}$  od składu molowego w kryształach  $Hg_{1-x}Mn_x$ Te

mocne w rozwiązaniu szeregu trudnych problemów szkieł spinowych — problemów b. aktualnych w dzisiejszej fizyce magnetyków.

Badania fizyki półprzewodników półmagnetycznych powinny przynieść pełniejszy obraz oddziaływań zachodzących w ciałach stałych, wspólny zarówno dla fizyki półprzewodników jak i magnetyków.

## 5. Niektóre własności $Hg_{1-x}Mn_xTe$ i $Cd_{1-x}Mn_xTe$

Z licznej grupy półprzewodników półmagnetycznych przedstawimy obecnie niektóre własności stopów typu HgMnTe i CdMnTe. Rys. 4 i 5 przedstawiają zmianę przerwy energetycznej w funkcji *x* dla obu wymienionych stopów.





Rys. 5. Zależność energii swobodnego ekscytonu od składu molowego w kryształach Cd_{1-x}Mn_xTe. Przerwa energetyczna jest większa o energię wiązania ekscytonu – rzędu kilku meV



Rys. 6. Amplituda oscylacji Szubnikowa de Haasa w funkcji temperatury w kryształach  $Hg_{1-x}Mn_xTe$ . A i B — x = 0,02, C — x = 0,04. W próbkach A i C koncentracja elektronów jest rzędu  $10^{15}$  cm⁻³, w B —  $10^{17}$  cm⁻³

Jest to przebieg dość typowy dla kryształów mieszanych związków półprzewodnikowych. Rys. 6 i 7 przedstawiają kolejno zależności amplitudy oscylacji magnetooporu (efekt Szubnikowa de Haasa) od temperatury w HgMnTe [8] oraz efektu Faradaya w CdMnTe [9, 10].

Charakter amplitudy oscylacji SzdH jest zupełnie inny niż obserwowany dotychczas w półprzewodnikach. Minimum oscylacji przesuwa się w stronę wyższych temperatur ze wzrostem koncentracji elektronów jak również ze wzrostem zawartości Mn. Jest to całkowicie nowv efekt fizyczny nieobserwowany dotychczas. Obraz poziomów Landaua, a przede wszystkim obraz poziomów



Rys. 7. Efekt Faradaya mierzony w polu 5 kGs dla CdTe i CdMnTe

spinowych jest inny niż w półprzewodnikach, a dodatkowo jest funkcją temperatury [11, 12].

Efekt Faradaya obserwowany w CdMnTe jest około 100 razy większy niż w CdTe. Stwierdzono, że jest on związany z silnym rozszczepieniem ekscytonu. Rozszczepienie ekscytonu jest również blisko 100 razy większe niż normalnie obserwowane w półprzewodnikach. Szerokie omówienie obserwowanych efektów znajduje się w osobnych publikacjach. Zamieszczone rysunki mają za zadanie zilustrować wielkość efektów, jakie się obserwuje już przy niewielkim procencie Mn w stopie. Efekty te są bardzo silne, różne zarówno ilościowo jak i jakościowo od efektów tego typu obserwowanych w półprzewodnikach.

Dotychczas przeprowadzone pomiary i badania pozwalają stwierdzić, że fizyka półprzewodników półmagnetycznych otwiera nową kartę w fizyce ciała stałego i szerokie perspektywy badawcze.

#### Literatura

- S. Methfessel, D. C. Mattis, Magnetic Semiconductors, seria Handbuch der Physik, Bd XVIII/1, Springer-Verlag 1968.
- [2] S. W. Wąsowski, Magnetizm, Nauka, Moskwa 1971.

609

- [3] A. M. Ruderman, C. Kittel, Phys. Rev. 96, 99 (1954).
- [4] T. Kasuya, Progr. Theor. Phys. Japan 16, 45 (1956).
- [5] K. Yoshida, Phys. Rev. 106, 893 (1957).
- [6] F. Holzberg, T. K. McGuire, S. Methfessel, J. C. Suits, Phys. Rev. Lett. 13, 18 (1964).
- [7] G. B. Benedek, Proc. Intern. Conf. Magnetism, Nottingham 1964.
- [8] M. Jaczyński, R. R. Gałązka, Mat. Konf. Jaszowiec 1976.
- [9] J. Gaj, R. R. Gałązka, Mat. Konf. Jaszowiec 1976.
- [10] J. Gaj, R. R. Gałązka, M. Nawrocki, Solid State Comm., w druku.
- [11] G. Bastard, C. Rigaux, Y. Gouldner, J. Kossut, J. Mycielski, A. Mycielski, M. Jaczyński, W. D. Dobrowolski, Mat. Konf. Jaszowiec 1977.
- [12] M. Jaczyński, J. Kossut, R. R. Gałązka, Proc. III Intern. Conf. Narrow-Gap Semicond., Warszawa 1977.

# ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI

#### Ogólnopolskie Sympozjum Historii Fizyki w Warszawie

Pierwszego kwietnia 1976 r. rozpoczęła działalność utworzona przy Zarządzie Głównym PTF Komisja Historii Fizyki, której kierownictwo objął prof. dr Roman Ingarden z Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu. Komisja ta postawiła sobie za cel aktywizację prowadzonych w Polsce badań z dziedziny historii fizyki, w szczególności zaś podjęcie działań zmierzających do gromadzenia i rejestracji materiałów źródłowych dotyczących rozwoju fizyki w Polsce. Istniejące w tym zakresie poważne braki spowodowane są w dużej mierze zniszczeniem i zaginięciem wielu dokumentów i materiałów archiwalnych w czasie działań wojennych, lecz również zbyt małym, do tej pory, zainteresowaniem historią fizyki w naszym kraju i brakiem ośrodka prowadzącego systematyczne badania w tej dziedzinie.

Sytuacja ta uległa zmianie z chwilą, gdy dzieje rozwoju fizyki stały się przedmiotem bliższego zainteresowania ze strony Zakładu Historii Nauki, Oświaty i Techniki PAN, którego przedstawiciele zaproszeni zostali do udziału w pracach Komisji Historii Fizyki PTF. Pierwszym konkretnym zadaniem, jakie Komisja Historii Fizyki i ZHNOiT postawiły sobie w czasie ubiegłorocznego, inauguracyjnego zebrania, było zorganizowanie ogólnopolskiego sympozjum, które stanowiłoby przegląd dotychczasowych dokonań w omawianej dziedzinie badań i dało możliwość omówienia stanu obecnego i perspektyw rozwoju historii fizyki w Polsce.

Sympozjum to zorganizowane pod auspicjami ZHNOiT i PTF odbyło się w Pałacu Staszica w Warszawie w dniach 25 i 26 lutego 1977 r. W obradach jego udział wzięło kilkadziesiąt osób z rozmaitych ośrodków naukowych, zaś program wypełniły dwa dłuższe (45 min) referaty prof. dr Romana Ingardena (*Mieczysław Wolfke*, *Wojciech Rubinowicz i początki optyki kwantowej*), prof. dr Andrzeja Wróblewskiego (*Historia nauki w uniwersyteckim programie fizyki*) oraz 18 krótkich (15 min) referatów stanowiących w większej części sprawozdania z własnych prac badawczych. Drugiego dnia po południu odbyła się, pod przewodnictwem prof. dr Bogdana Suchodolskiego, dyskusja panelowa na temat "Stan, potrzeby i perspektywy rozwoju historii fizyki w Polsce". W czasie otwarcia obrad w imieniu Zakładu Historii Nauki, Oświaty i Techniki PAN zabrał głos prof. dr Jerzy Dobrzycki, zaś w imieniu Polskiego Towarzystwa Fizycznego powitał zebranych prof. dr Zdzisław Wilhelmi.

Niemożliwe jest omówienie w krótkim sprawozdaniu treści wszystkich wygłoszonych na sympozjum referatów. Ich zakres tematyczny był bardzo rozległy — większość związana była z rozwojem fizyki w Polsce począwszy od wieku XVII, a skończywszy na okresie międzywojennym (do materiałów sympozjum dołączony został także niewygłoszony referat na temat powojennych dziejów łódzkiego ośrodka fizyki). Kilka referatów poświęconych było powszechnej historii fizyki, rozwojowi jej pojęć (m. in. referat prof. dr Zbigniewa Strugalskiego z Politechniki Warszawskiej *Historia rozwoju pojęcia fizycznego "energia*"). Trzy referaty dotyczyły zagadnień z dziedziny metodologii i filozofii nauki, zaś jeden stanowił przegląd światowej działalności wydawniczej w zakresie historii fizyki.

Jakkolwiek trudno powiedzieć, czy sympozjum historii fizyki spełniło w pełni swą rolę, która polegać miała m. in. na przedyskutowaniu perspektyw rozwoju tej dziedziny badań w Polsce, było to spotkanie bardzo pożyteczne i interesujące. Dla osób zainteresowanych historią fizyki i jej rozwojem w naszym kraju mogło też stanowić źródło uzasadnionego optymizmu. W moim przekonaniu główną podstawę tego optymizmu stanowi fakt, że — jak dowiódł tego przebieg obrad — coraz większa liczba fizyków zaangażowanych w działalność dydaktyczną docenia rolę jaką historia fizyki odegrać może w procesie nauczania. Tego rodzaju "społeczne zapotrzebowanie" pobudzić powinno rozwój oryginalnych, samodzielnych badań i doprowadzić do okrzepnięcia historii fizyki jako autonomicznej dziedziny badawczej, związanej z fizyką, lecz mającej własną problematykę i własną metodologię.

> Krzysztof Szymborski Zakład Historii Nauki, Oświaty i Techniki

### Ogólnopolskie Seminarium Neutronowe w Łodzi

W dniach 6—7 maja 1977 roku w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Łódzkiego odbyło się Ogólnopolskie Seminarium Neutronowe. Zostało ono zorganizowane przez Zakład Fizyki Jądrowej Niskich Energii przy współudziale Zakładu Fizyki Ciała Stałego Instytutu Fizyki UŁ. Seminarium było poświęcone zagadnieniom wykorzystania neutronów do badań jądra atomowego, do badań dynamiki i struktury fazy skondensowanej, do badań z dziedziny biofizyki oraz zastosowaniu neutronów w technice i praktyce.

W obradach wzięło udział ponad 40 uczestników z łódzkich instytutów naukowo-badawczych oraz z ośrodka warszawskiego, krakowskiego, z Katowic, Gliwic i Lublina. Podczas Seminarium wygłoszono ponad 20 referatów i komunikatów. Zgrupowanie ich wokół zagadnień: 1) neutrony szytkie w badaniach jądra atomowego, 2) neutrony powolne w badaniach jądra atomowego, 3) neutrony w badaniach fazy skondensowanej, 4) neutrony w badaniach technicznych i 5) zastosowanie neutronów w biofizyce i medycynie, pozwoliło na ukazanie szerokiego wachlarza możliwości wykorzystania neutronów zarówno jako narzędzia poznawczego jak i narzędzia o dużym znaczeniu praktycznym.

Niestety, jak stwierdził w podsumowaniu prof. L. Natanson, "zabrakło czasu, by w ramach tego pożytecznego i interesującego seminarium przedyskutować bardziej szczegółowo niektóre interesujące uczestników zagadnienia".

Planuje się wydanie materiałów Seminarium w serii Wydawnictw Uniwersytetu Łódzkiego.

Lech Lasoń, Marian Przytuła

## I Międzynarodowe Sympozjum "Struktura hadronów i ich wielorodna produkcja" w Kazimierzu Dolnym

W dniach 23—28 maja 1977 r. odbyło się w Domu Pracy Twórczej Architekta w Kazimierzu Dolnym I Międzynarodowe Sympozjum "Struktura hadronów i ich wielorodna produkcja". Organizatorem sympozjum był Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego. W sympozjum wzięło udział 26 osób z CERN-u, Austrii, CSRS, Francji, NRD, RFN, Szwajcarii, Włoch, USA i 44 osoby z ośrodków krajowych w Krakowie, Warszawie i Wrocławiu. Łącznie przedstawiono 33 referaty przeglądowe i komunikaty z prac własnych. Zostaną one opublikowane przez Wydawnictwa Uniwersytetu Warszawskiego.

Tematyka sympozjum dotyczyła procesów produkcji wielu cząstek z punktu widzenia dynamiki kwarkowo-gluonowej. Panuje obecnie powszechne przekonanie, że procesy produkcji wielu cząstek stanowią klucz do zrozumienia dynamiki oddziaływań silnych. W ostatnich latach dokonany został istotny postęp w badaniach doświadczalnych w tej dziedzinie. Obok "klasycznych" procesów produkcji wielorodnej zderzeń hadron-hadron przy wysokich energiach, bada się obecnie intensywnie produkcję wielorodną w zderzeniach głęboko nieelastycznych lepton-hadron i hadron-hadron oraz w procesie anihilacji  $e^+e^- \rightarrow$  hadrony. Wielkie zaintere-sowanie wzbudza wyłaniająca się z tych doświadczeń uniwersalność końcowych stanów wielohadronowych niezależnie od rodzaju procesu produkcji. Być może otwiera się przed nami niezwykła możliwość, że obserwowana uniwersalność produkcji wielorodnej w pozornie tak różnych zderzeniach pozwoli na zrozumienie oddziaływań silnych na gruncie kwarkowo-gluonowej struktury badronów.

Warto również podkreślić, że tematyka sympozjum była ściśle związana z badaniami doświadczalnymi i teoretycznymi prowadzonymi w ośrodku warszawskim i krakowskim. Podkreślił to prof. Jerzy Pniewski w swoim wystąpieniu otwierającym sympozjum wskazując, że badania fizyków polskich odgrywały i nadal odgrywają często pionierską rolę w tej dziedzinie w skali światowej.

Obrady sympozium toczyły sie w kilku sesjach. Pierwszy dzień poświecony był próbom syntetycznego spojrzenia na wspomniana już uniwersalność wielorodnej produkcji w reakcjach. indukowanych przez leptony i hadrony i próbom sformułowania ich fenomenologicznego opisu w oparciu o dynamike kwarkowo-gluonowa (referaty wygłosili K. Böckmann, S. Brodsky, F. Gutbrod, J. Królikowski i S. Pokorski, W. Majerotto, H. Satz, K. Sachrajda). Wiele czasu poświecono zjawiskom produkcji cząstek w tzw. strugach (ang. jets) i poszukiwanemu mechanizmowi ich formowania się, niezależnie od typu zderzenia. Następna sesja poświęcona była. bardziej szczegółowej analizie "klasycznych" zderzeń hadron-hadron z produkcją cząstek z małymi pędami poprzecznymi (J. Kalinowski i S. Pokorski, M. Le Bellac, D. Morrison, H. Navelet, A. Para, K. Schilling, R. Sosnowski). Dyskusja koncentrowała się tutaj głównie wokół problemu korelacji miedzy produkowanymi czastkami i wokół problemu pomeronu. Przedmiotem kolejnej sesji były wybrane zagadnienia teorii z cechowaniem nieabelowym (J. Baacke, A. Czechowski, J. Ellis, P. Minkowski). Przedstawiono szereg nowych wyników dotyczących. prób ujęcia dynamiki kwarków i gluonów w ramach kwantowej teorii pola. W czasie dyskusji zderzeń hadron-jądro (A. Białas, G. Białkowski, S. Brodsky, D. Treleani, A. Ziemiński) omówiono wiele różnych idei teoretycznych na temat propagacji w jadrze nieasymptotycznych stanów hadronowych. Ostatni dzień obrad poświęcony był głęboko nieelastycznym zderzeniom hadron-hadron, to znaczy produkcji cząstek z dużymi pedami poprzecznymi w tych zderzeniach (K. Baier, L. Stodolsky, P. Darriulat, S. Brodsky, D. Wegener, G. Fontaine, K. Kinoshita, G. Ranft). Przedstawione zostały bardzo ciekawe, nowe argumenty w dyskusji czy za produkcję cząstek z dużym  $p_{\tau}$  odpowiedzialne są zderzenia kwark-kwark, czy też zderzenia. bardziej skomplikowanych podukładów początkowych hadronów. Zupełnie nowe były sugestie, że najważniejszą rolę w tej produkcji odgrywają gluony.

Ogólnie biorąc w czasie trwania sympozjum przedstawiono wiele nowych i niezwykle interesujących wyników doświadczalnych i teoretycznych. W swoim wystąpieniu końcowym prof. Leo Stodolsky podkreślił, że konferencja ta, bodajże jako pierwsza w świecie, koncentrowała się na tematyce traktowanej dotychczas raczej rozłącznie (klasyczne zderzenia hadronowe z jednej strony i obraz partonowy dla zderzeń głęboko nieelastycznych z drugiej) i była przez to niezwykle wartościowym spotkaniem przyczyniającym się do rozwoju badań nad fundamentalną strukturą materii. Mamy nadzieję, że sympozjum zbliżyło nas do odpowiedzi na pytanie, co to jest kwark i jak oddziałuje. K. Zalewski: Wykłady z termodynamiki fenomenologicznej i statystycznej. PWN, Warszawa 1976, str. 200, cena zł 20.--

N

E

 $\mathbf{Z}$ 

J

E

Książka K. Zalewskiego cieszy się zasłużonym powodzeniem. Jest to już jej czwarte wydanie. Po raz pierwszy ukazała się w druku w roku 1965. Wydanie obecne jak i poprzednie daje wersję książki znacznie przerobioną. Początkowo miał miejsce podział na dwie części: cz. I Termodynamika fenomenologiczna, cz. II Termodynamika statystyczna. Obecnie, m. in. ze względów pedagogicznych, Autor zrezygnował z wyłożenia termodynamiki fenomenologicznej jako wstępu do termodynamiki statystycznej. Niemniej pewien podział utrzymał się i dopiero od rozdziału V mamy do czynienia z częścią "statystyczną", a poprzedzająca (z wyjątkiem znacznej części rozdziału I i kilku paragrafów rozdziału II) jest bardziej "termodynamiczna". Przerobiona wersja idzie w kierunku zmian programu wykładu kursowego. Mianowicie do niedawna w programie wykładów kursowych z fizyki teoretycznej (studium fizyki) był wykład z termodynamiki i fizyki statystycznej (1 semestr, 3 godz. tygodniowo, tzn. ok. 45 godz. wykładowych). Obecnie zamiast wyżej wspomnianego wykładu wprowadzono wykład z fizyki statystycznej zakładając, że materiał z termodynamiki zostanie wyłożony przez eksperymentatorów na wykładzie z fizyki ogólnej.

Należy podkreślić, że jeśli chodzi o wykłady kursowe to pożądane są m. in. szeroko dostępne podręczniki zawierające materiał podany w sposób możliwie jednolity, który może być wyłożony w ciągu jednego semestru. Zaletą książki K. Zalewskiego jest, jej zwięzłość, odpowiednio dobrany materiał, ilustracja teorii dobrze dobranymi przykładami, bardzo dużo zadań, których przerobienie choć w części gwarantuje dobre opanowanie materiału. Wydaje się, że w następnym wydaniu warto byłoby dodać więcej wskazówek oraz zamieścić odpowiedzi.

Materiał podręcznika podano w siedmiu rozdziałach. Pierwszy rozdział poświęcony jest w zasadzie elementom teorii prawdopodobieństwa. Drugi rozdział pierwszej zasadzie termodynamiki. Trzeci rozdział związany jest przede wszystkim z drugą zasadą termodynamiki przy wystartowaniu ze statystycznej definicji entropii według Boltzmanna. Omówiono tu również trzecią zasadę termodynamiki. Pożyteczne okazuje się wprowadzenie pojęcia równowagi niezupełnej układu, co pomaga w zrozumieniu, dlaczego istnieje entropia resztkowa w zerze absolutnym. Rozdział czwarty poświęcony jest termodynamice układów o zmiennej liczbie cząstek. Rozdział piąty poświęcony jest rozkładom opisującym odpowiednie zespoły kanoniczne i zastosowaniu do znajdowania funkcji termodynamicznych gazu doskonałego, kryształu, promieniowania ciała czarnego. W rozdziałe szóstym otrzymano wzory na sumy statystyczne dla układów fermionów i bozonów oraz odpowiednie wzory na funkcje rozkładu. Autor używa zamiast "suma stanów" terminu "funkcja rozdziału". Może się on mylić z "funkcją rozkładu" i nie znajduje uznania w "Encyklopedii Fizyki". Rozdział szósty poświęcony jest wyprowadzeniu wzorów na rozkłady Fermiego-Diraca i Bosego-Einsteina i zastosowaniu ich do opisu gazów zdegenerowanych. Ostatni rozdział poświęcony jest teorii fluktuacji oraz relacjom Onsa-

10 - Postępy Fizyki, Tom 28/5

E

R

С

gera dla współczynników tzw. równań fenomenologicznych łączących przepływy z siłami termodynamicznymi.

Przy czytaniu książki nasunęła mi się następująca uwaga. Teoria promieniowania ciała czarnego jak i teoria zwyrodniałego gazu elektronowego jest sukcesem wprowadzenia statystyk kwantowych. Opierają się one na postulacie mechaniki kwantowej o nierozróżnialności cząstek jednego rodzaju. W tej sytuacji właściwa jest reprezentacja obsadzeń, gdzie podaje się liczby cząstek w odpowiednich stanach, a niektóre cząstki są w tych stanach. Najprostszą ilustracją zastosowania reprezentacji obsadzeń jest kwantowomechaniczny wzór na energię oscylatora, gdzie n daje liczbę cząstek obsadzających dany stan energetyczny. W tym miejscu korzystamy z zasady identyczności cząstek, a więc tego co jest podstawą statystyki kwantowej. Wobec tego w rozdziale "Statystyki kwantowe" pożyteczna byłaby uwaga, że już uprzednio otrzymano funkcje termodynamiczne promieniowania (a także kryształu) w oparciu o statystykę kwantową.

Książkę K. Zalewskiego warto polecić jako podręcznik dla studentów. Z tym, że specjalizujący się w fizyce teoretycznej powinni zajrzeć do obszerniejszych podręczników, by przeczytać np. o twierdzeniu Liouville'a czy też o macierzy gęstości.

Zygmunt Galasiewicz

en en en trakt Loterationsson Loterationsson

B. M. Jaworski, A. A. Piński: Elementy fizyki, tom 1 i 2, PWN, Warszawa 1977 (1), 1976 (2), str. 380+604, cena zł 66.— +85.—

Elementy fizyki są oryginalnym podręcznikiem, w którym autorzy konsekwentnie łączą wykład fizyki klasycznej z fizyką współczesną. W ośmiu częściach noszących tytuły "Ruch i siły", "Prawa zachowania", "Kinetyczno-cząsteczkowa teoria gazów", "Siły molekularne i stany skupienia materii", "Elektrodynamika", "Drgania i fale", "Podstawy fizyki kwantowej atomów, molekuł i ciał stałych" oraz "Podstawy fizyki jądrowej oraz fizyki cząstek elementarnych", przedstawiono olbrzymi materiał zarówno pod względem tematycznym, jak i treściowym.

Ideę łączenia fizyki współczesnej z klasyczną zauważa się poczynając od pierwszych części noszących typowo klasyczne tytuły. Wystarczy wymienić omówienie i przedyskutowanie zakresu stosowalności zasady nieoznaczoności w związku z równaniami ruchu i warunkami początkowymi, powiązanie zasad zachowania z symetriami czasoprzestrzeni, oryginalne na tym poziomie dzieła, relatywistyczne przedstawienie pola magnetycznego prądów, ciepło właściwe gazów i ciał stałych, podstawy optyki i mechaniki kwantowej i wiele innych.

Książka jest napisana w formie dość skondensowanej, a przy tym bardzo jasno. Autorzy zwrócili uwagę wyłącznie na stronę fizyczną omawianych zagadnień ograniczając stronę matematyczną do matematyki elementarnej. W związku z tym, w przypadku wielu trudniejszych zagadnień (cząstka w prostokątnej jamie potencjału, oscylator kwantowy czy atom wodoru w mechanice kwantowej) ograniczyli się do podania końcowych wyników, lub do stosowania nie zawsze najściślejszej ale za to poglądowej metody — analogii.

Niestety, zdarzają się w książce pewne drobne nieścisłości, a nawet błędy. I tak np. w § 9.8 (tom 1, s. 82) ze względu na niekulistość Ziemi w zasadzie nie wolno stosować prawa grawitacji, zaś układu "rakieta-gazy spalinowe" w polu grawitacyjnym Ziemi nie można uważać za układ odosobniony (1, § 15.5, s. 137) i w związku z tym nie można do niego stosować zasady zachowania pędu w sformułowaniu podanym wcześniej. Zachodzi obawa, że mniej zaawansowanemu czytelnikowi rysunek 13.2 (2, s. 154) nie wyjaśni sensu umieszczonego pod nim tekstu. Podany na stronicy 406⁶ wzór powinien mieć postać

$$\tau_n = \frac{t}{\ln \frac{I_0}{l_1}}.$$

617

Przy okazji należy zauważyć, iż w ogóle wzór ten nie jest szczęśliwy, gdyż zawiera  $I_0$ , czyli według (26.22) i (26.24) natężenie promieniowania w chwili t = 0s, którego w doświadczeniu na pewno nie mierzymy. W doświadczeniu mierzy się w punktach odległych od katody o  $x_1 = v \cdot t_1$ 

i 
$$x_2 = v \cdot t_2$$
 natężenia  $I_1 = I_0 \exp\left(-\frac{t_1}{\tau_n}\right)$  i  $I_2 = I_0 \exp\left(-\frac{t_2}{\tau_n}\right)$ . Ze związków tych znajdujemy, iż $\tau_n = \frac{x_2 - x_1}{v} \left(\ln \frac{I_1}{I_2}\right)^{-1}$ .

Przekład jest na ogół poprawny, choć zdarzają się niezbyt szczęśliwe zwroty, jak np. "W pobliżu masowych ciał powstaje pole grawitacyjne" (1, s. 213¹⁰), "...linie sił pola indukcyjnego zamykają się same w sobie" (2, s. 93₁₁).

Jest w książce trochę błędów; w tym także natury drukarskiej. Oto niektóre z nich. W tabelce: Wyprowadzenie drugie (1, s. 212) powinno być  $\xi = \frac{g}{k} = \text{const}$  lub  $\xi = \frac{w}{k} = \text{const}$ , ale wtedy trzeba dodać g = w. "Im mniejszą jest siła tarcia w porównaniu z siłą sprężystą, tym mocniej tłumione są drgania" (2, s. 167₁₂). Na stronicy 160⁴ (2) we wzorze sin  $\frac{\beta}{2} = \dots = \sin \frac{na}{2}$ powinno być = sin  $\frac{Na}{2}$ . "Ta różnica potencjałów ... jest proporcjonalna do prądu w kondensatorze" (2, s. 171³). Bez sensu jest zdanie "Doświadczenia te pozwoliły praktycznie potwierdzić relatywistyczne prawo, któremu podlega czasu zgodnie z przekształceniami Lorentza" (2, s. 246₃₋₁). Trioda posiada jedną, a nie dwie siatki, jak można przeczytać na stronicy 251⁴ (2). We wzorze  $H = \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\mu_0}} E$  (2, s. 255⁶) opuszczono E. W ostatnim wierszu na stronicy 261 (2) napisano"... będziemy nazywać współczynnikiem pochłaniania" zamiast "załamania". Istnieje też błąd w erracie (2, s. 389₀). Powinno tam być  $\omega^{s/s}$ , a nie  $\omega^{sis}$ .

Można by dyskutować z autorami nad wieloma zagadnieniami poruszonymi lub pominiętymi w książce (np. brak wzmianki o warunku równowagi termodynamicznej między ciałem a polem elektromagnetycznym przy omawianiu promieniowania temperaturowego), z tłumaczami natomiast, czy używać przymiotnika niutonowski (Spis treści t. 1) i makswelowski (2, s. 358) zamiast newtonowski i maxwellowski.

Wydana pod względem graficznym bardzo starannie książka może stanowić doskonałą pomoc zarówno dla uczniów starszych klas liceum, jak i dla studentów tych kierunków studiów, gdzie fizyka jest przedmiętem pomocniczym. Zadanie to spełniałaby znacznie lepiej, gdyby szczególnie drugi tom staranniej przygotowano do druku.

Henryk Piersa
O

R

K

T

#### PTF

## Weisskopf laureatem Medalu Smoluchowskiego

Polskie Towarzystwo Fizyczne przyznało Medal Smoluchowskiego (1977) V. F. Weisskopfowi za wybitny wkład do rozwoju wielu dziedzin fizyki oraz za zasługi w zakresie pomocy udzielanej fizykom polskim.

Victor F. Weisskopf urodził się w r. 1908 w Wiedniu, tam też w r. 1926 rozpoczął studia fizyki. W r. 1928 przeniósł się na uniwersytet w Getyndze, gdzie zetknął się z Maxem Bornem, Jamesem Frankiem, P. Jordanem, W. Heitlerem i P. Ehrenfestem. Po uzyskaniu stopnia doktora był przez krótki czas asystentem Heisenberga w Lipsku, wr. 1933 wykładał na uniwersytecie w Charkowie (gdzie wówczas pracowali Landau i Lifszic), nastepnie uzyskał roczne stypendium Rockefellerowskie, wykorzystał które na studia w Kopenhadze u Nielsa Bohra i w Cambridge. Potem był asystentem Pauliego w Zurychu. W r. 1937 wyemigrował do Zjednoczonych i został profesorem Stanów uniwersytetu w Rochester. W r. 1943 został powołany do Los Alamos Scientific Laboratory do prac nad bombą atomową. Pracowało tam grono najwybitniejszych fizyków, m. in. Bohr, Fermi, Chadwick, Peierls, Sègre, Bethe. Weisskopf był kierownikiem sekcji fizyki teoretycznej, zyskał sobie wówczas przydomek "wyrocznia Los Alamos". W r. 1946 został profesorem MIT. W latach 1960-1965 był Dyrektorem Generalnym CERN-u. Pełniąc te funkcję udzielał wyjątkowej pomocy fizykom polskim, co umożliwiło im korzystanie z urządzeń CERN-u i ustabilizowało udział Polaków w pracach CERN-u.

Weisskopf jest autorem dużej liczby bardzo istotnych prac z dziedziny teorii pola, elektrodynamiki, fizyki jądrowej, fizyki wysokich energii i cząstek elementarnych. W szczególności należy tu wymienić prace, które w sposób zasadniczy wpłynęły na rozwój fizyki: teoria szerokości poziomów energetycznych atomu i ich podstawowego związku z czasem życia (1931), zapoczątkowanie dyskusji o polaryzacji próżni (1936), pokazanie, że energia własna elektronu jest rozbieżna tylko logarytmicznie w teorii Diraca (1939) — co bardzo pomogło w postępach teorii renormalizacji w latach 1947/48, podstawy statystycznej teorii reakcji jądrowych (1937), optyczny model jądra atomowego (1954 wspólnie z H. Feshbachem i C. E. Porterem).

Publikacje Weisskopfa podzielić možna na 4 grupy:

1) prace czysto naukowe (tu włączyć należy napisaną wspólnie z J. M. Blattem fundamentalną monografię jądra atomowego),

2) referaty zbiorcze, podsumowania — są niezwykle jasne i stanowią popularyzację na najwyższym poziomie. Ktoś się kiedyś wyraził, że żadne zebranie fizyków jądrowych nie jest zupełnie kompletne bez podsumowania przez Weisskopfa.

3) serie artykułów na główne tematy fizyki interpretujące mechanikę kwantową i fizykę cząstek elementarnych,

4) pisma o nauce w ogólności, jak np. The significance of science, Science and ethics czy Man and nature.

Weisskopf był prezydentem Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego (1960), otrzymał Medal Maxa Plancka (1956), jest członkiem Francuskiej, Austriackiej i Bawar-Akademii Nauk, członkiem Royal skiej Society of Edinburgh, członkiem honorowym Francuskiego Towarzystwa Fizycznego i członkiem zagranicznym Duńskiego Towarzystwa Fizycznego.

#### Oddział Koszaliński

W dniu 10 czerwca 1977 odbyło się Walne Zebranie Oddziału Koszalińskiego PTF, na którym wybrano nowy Zarząd:

prezes - Witold Precht (WSI Koszalin),

wiceprezes — Franciszek Garszczyński (WSP Słupsk),

sekretarz — Janusz Zmijan (WSI Koszalin), skarbnik — Roman Olik (WSI Koszalin), przewodniczący Sekcji Odczytowej — Zdzisław Dubiella (WSI Koszalin),

przewodniczący Współpracy z Przemysłem – Marian Malicki (WSI Koszalin), członkowie Zarządu – Cezary Bieńkowski (WSI Koszalin) i Anna Małecka (WSP Słupsk).

Oddział prowadzi działalność w zakresie popularyzacji i podnoszenia zakresu wiadomości z fizyki wśród młodzieży szkół średnich, udziału w opiniowaniu programów nauczania i projektów podręczników szkolnych z fizyki, intensyfikacji procesu wkraczania fizyki technicznej do przemysłu regionu koszalińskiego, popierania twórczości naukowo-badawczej członków, a w szczególności udzielania pomocy uzdolnionym fizykom w realizacji stażów krajowych i zagranicznych, udziału w konferencjach, sympozjach, szkołach itp.

## EPS

## Rada EPS

Zebranie Rady EPS odbyło się w dniach 24 i 25 marca 1977 w Bruges. Rada jednomyślnie poparła apel prof. Casimira w sprawie pomocy dla fizyków rumuńskich (patrz *Postępy fizyki*, Kronika, zesz. 3/77).

#### Finanse

Prowizoryczne sprawozdanie finansowe wykazało nadwyżkę budżetową, co uzyskano dzięki bardzo poważnym obcięciom wydatków administracyjnych. W tej chwili jednak sekretariat EPS jest obciążony do granic swoich możliwości. Zatwierdzony na rok 1977 budżet przewiduje 341 000 Fr Szw. dochodów (składki członkowskie, dary i wpływy z wydawnictw) i 319 000 Fr Szw. wydatków (w tym 130 000 Fr Szw. na fundusz osobowy sekretariatu).

### **Konferencje**

Trwają w dalszym ciągu przygotowania do Konferencji Generalnej EPS w York w r. 1978. Rozważono właściwy dobór tematyki sesji plenarnych. Komitet Doradczy d/s Fizyka i Społeczeństwo wydał apel do towarzystw członkowskich EPS o powołanie w swoich krajach grup studyjnych dla przygotowania raportów o różnych aspektach oddziaływania fizyka — społeczeństwo (patrz Postępy Fizyki, Kronika zesz. 3/77). Wyniki tych raportów będą przedstawione na popołudniowych sesjach równoległych w York.

Komitet Konferencyjny z zadowoleniem stwierdził, iż otrzymuje coraz więcej wniosków z krajów Europy Wschodniej o udzielenie patronatu EPS organizowanym tam konferenciom. Wyrażono nadzieje, że następne "żółte" zeszyty Europhysics News zawierać beda wiecej informacji o organizowanych w Europie Wschodniej konferencjach. Komitet Konferencyjny z zaniepokojeniem zwraca uwage, że tematyka wielu konferencji powtarza się w różnych krajach. Oddział Fizyki Atomowej próbuje skłonić organizacje narodowe, aby zaniechały urządzania dorocznych zjazdów, a w to miejsce proponuje urządzanie ogólnoeuropejskiej konferencji. która odbywałaby się kolejno w różnych krajach. Oddział Materii Skondensowanej również rozpoczął działania w tym kierunku.

## Współpraca z UNESCO

EPS pragnie stworzyć ścisłe związki z organizacjami koordynującymi działalność w naukach pokrewnych jak astronomia czy biologia. Rada EPS postanowiła zwrócić się do UNESCO o afiliację, tymczasem najniższego stopnia (wymiany informacji), co nie pociąga za sobą zobowiązań finansowych.

## Kształcenie

Ukazał się trzeci zeszyt Europhysics Education News (marzec 1977). Przynosi artykuły z 14 krajów na temat nauczania fizyki w szkołach średnich zawierające dużo uwag krytycznych.

Rada EPS zatwierdziła dotychczasową działalność organów EPS w sprawie stworzenia systemu stypendialnego EPS. W niektórych krajach, związanych umowami bilateralnymi, realizacja tego systemu napotyka duże trudności.

Niemniej Rumunia zaofiarowała oddanie do dyspozycji EPS 4-5 stypendiów.

## **Publikacje**

Udzielono pozwolenia Komitetowi Wykonawczemu na prowadzenie negocjacji z angielskim Institute of Physics w sprawie wydawania nowego czasopisma poświęconego kształceniu na poziomie uniwersyteckim. Institute of Physics podejmuje się wziąć na siebie przez pierwsze 5 lat ryzyko finansowe wydawnictwa, a potem przekazać czasopismo EPS-owi.

## Fellow of the EPS

Rada EPS wybrała prof. H. B. G. Casimira pierwszym fellow of the EPS. Prof. Casimir, wybitny fizyk holenderski, był jednym z inicjatorów EPS, a w marcu 1977 zakończył swoją kadencję w Radzie.

## Komitet Wykonawczy

Rada EPS dokonała wyboru członków Komitetu Wykonawczego na kadencję 1977/78:

prezydent - I. Ursu (Rumunia),

wiceprezydent — W. Martienssen (RFN), sekretarz — M. Guenin (Szwajcaria),

zastępca sekretarza — L. A. A. Thomas (W. Brytania),

skarbnik — O. S. Heavens (W. Brytania), członkowie — S. Kapica (ZSRR),

- S. Loesche (NRD),

- P. Radvanyi (Francja),

- Z. Wilhelmi (Polska),

- A. Zichichi (Włochy).

#### Sekcja Fizyki Słońca

Odbyły się wybory do zarządu nowo utworzonej Sekcji Fizyki Słońca Oddziału Astronomii i Astrofizyki: przewodniczący — C. Jordan (Oxford), sekretarz — A. D. Fokker (Utrecht), członkowie — R. M. Bonnet (Verrières-de-Buisson), C. Chiuder (Florencja), P. Maltby (Oslo), W. Mattig (Freiburg, RFN), H. Nussbaumer (Zurych), J. C. Pecker (Paryż), M. Pick (Meudon), I. W. Roxburgh (Londyn), J. O. Stenflo (Lund) i C. Zwaan (Utrecht).

#### Mianowania profesorów

: Rada Państwa nadała tytuły naukowe: profesora zwyczajnego nauk fizycznych Grzegorzowi Białkowskiemu, prof. nadzwyczajnemu w Uniwersytecie Warszawskim,

## Biofizycy warszawscy

Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Biofizycznego oraz Sekcja Biofizyki Oddziału Warszawskiego Polskiego Towarzystwa Fizycznego organizowała w okresie od lutego 1976 do lutego 1977 regularne comiesięczne spotkania naukowe, na których wygłoszono 8 referatów z różnych dziedzin biofizyki.

Biofizycy warszawscy byli również organizatorami I Zimowej Szkoły Biofizyki Teoretycznej, która odbyła się w lutym 1977 (patrz oddzielna notatka).

#### ."Maria" osiągnęła pełną moc

W dniu 30 maja 1977 reaktor Maria w Instytucie Badań Jądrowych w Świerku osiągnął pełną moc, przewidzianą projektem, 30 MW.

Od połowy 1975 r. nowy reaktor przy mocy 10 MW osiągnął nominalne parametry jądrowe. W kolejnych etapach powiększano liczbę elementów paliwowych powiększając moc do 15, 20 i 25 MW.

Obecnie, przy 19 elementach paliwowych, Maria ma moc 30 MW i dzięki dużej objętości rdzenia pozwala na instalowanie pętli i sond do badań materiałowych i produkcji izotopów.

Rezonans IBJ 9, No 5, 1977

#### Inauguracia SPS

Dnia 7 maja 1977, dokładnie w dwadzieścia pięć lat od założenia CERN-u, odbyła się oficjalna uroczysta inauguracja nowego wielkiego akceleratora — 400 GeV SPS (supersynchrotronu protonowego). Uroczystości, w której wzięli udział przedstawiciele rządów państw członkowskich CERN-u, delegaci bratnich organizacji, najwybitniejsi fizycy z dziedziny wysokich energii i pracownicy CERN-u, przewodniczył prezydent Rady CERN-u P. Levaux. Dla podkreślenia wspólnoty wysiłku nie było wybranej osoby, która by przecinała wstęgę badź naciskała symboliczny guzik — po prostu wciągnięto na maszty flagi 12 państw członkowskich CERN-u.

Parametry SPS podaliśmy w Kronice w zeszycie 1/1977. Warto tylko dodać, że budowę zakończono przedterminowo i to kosztem mniejszym od preliminowanego.

Europhysics News 8, No 5, 1977

#### I Zimowa Szkoła Biofizyki Teoretycznej

W dniach od 6 do 15 lutego 1977 odbyła się w Kowarach K. Jeleniej Góry I Zimowa Szkoła Biofizyki Teoretycznej. Organizatorami Szkoły był Oddział Warszawski Polskiego Towarzystwa Biofizycznego i Sekcja Biofizyki Oddziału Warszawskiego Polskiego Towarzystwa Fizycznego. Przewodniczącą Komitetu Organizacyjnego była doc. dr hab. Ewa Skrzypczak, a sekretarzem — mgr Włodzimierz Mandecki.

Głównym tematem Szkoły były problemy modelowania układów biologicznych. Wykłady dotyczyły następujących zagadnień: termodynamika układów biologicznych, metody analizy przebiegów fizjologicznych, regulacja genetyczna, modelowanie procesów ekologicznych.

Następna Szkoła Biofizyki Teoretycznej planowana jest na luty 1978.

## XIV Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej

Tegoroczna XIV Zimowa Szkoła Fizyki Teoretycznej odbyła się w Karpaczu-Bierutowicach w dniach od 7 do 20 marca. Organizatorem był, tak jak zwykle, Instytut Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Wrocławskiego.

Tematem Szkoły były zjawiska kolektywne w ciałach stałych i helu. W ramach tej tematyki wyodrębnić można 3 cykle wykładów:

1. Teoria nadpłynności ³He i ⁴He: R. Graham (Essen, RFN), K. Maki (Univ. of California, USA), G. Rowlands (Warwick, W. Brytania), W. A. B. Evans (Canterbury, W. Brytania), M. Vuorio (Helsinki, Finlandia). M. Mięsowicz (Kraków, Polska), J. Czerwonko (Wrocław, Polska), Z. Galasiewicz (Wrocław, Polska).

2. Teoria przejść fazowych grupa i renormalizacyjna: A. M. Polyakov (Moskwa, ZSRR), V. E. Fedyanin (Dubna, ZSRR), F. Mancini (Edmonton, Kanada), Z. Racz (Budapeszt, Wegry), J. Solyom (Budapeszt, Wegry), J. Przystawa (Wrocław, Polska). 3. Teoria strukturalnych przejść fazowych: S. Barišić (Zagrzeb, Jugosławia), A. F. Andreev (Instytut Landaua, Moskwa, ZSRR), A. S. Davydov (Kijów, ZSRR), E. G. Maksimov (Moskwa, ZSRR), H. Beck (Bazylea, Szwajcaria), J. Schweitzer (Iowa, USA).

Oprócz wykładów odbywały się też seminaria omawiające problemy związane z tematyką Szkoły.

W Szkole wzięło udział około 80 fizyków, w tym 22 zza granicy. Dyrektorem Szkoły był prof. dr Z. M. Galasiewicz. Wykłady i seminaria odbywały się rano i popołudniu, natomiast wieczorami uczestnicy spotykali się na nieoficjalnych dyskusjach. Dzięki udziałowi wybitnych specjalistów udało się, podobnie jak w latach ubiegłych, zapewnić wysoki poziom wykładów. Wydaje się ponadto, że została stworzona odpowiednia atmosfera ułatwiająca nawiązanie licznych kontaktów naukowych.

Z. M. Galasiewicz

## XI Międzyszkolny Turniej Fizyczny o puchar JM Rektora WSP w Opolu

Oddział Opolski Polskiego Towarzystwa Fizycznego przy współudziale Kuratorium Oświaty i Wychowania w Opolu zorganizował XI Międzyszkolny Turniej Fizyczny o puchar Jego Magnificencji Rektora WSP w Opolu.

Turniej przebiegał w trzech etapach. W pierwszym etapie, stanowiącym wstępną selekcję uczestników, wzięło udział 500 uczniów z 47 szkół województwa opolskiego. Do drugiego etapu zakwalifikowało się 58 uczniów z 20 szkół, a do rozgrywek 25 uczniów z 10 szkół. W pierwszym etapie turnieju uczestnicy rozwiązywali test, w drugim zadania rachunkowe z fizyki, natomiast w rozgrywkach finałowych uczniowie odpowiadali na pytania z zakresu historii fizyki, najnowszych osiągnięć fizyki i techniki oraz rozwiązywali problemowe zadania doświadczalne.

Puchar Jego Magnificencji Rektora WSP w Opolu zdobyła drużyna Zespołu Szkół Mechanicznych w Nysie, a zawodnik tej drużyny Kazimierz Stopyra zwyciężył w klasyfikacji indywidualnej Turnieju.

Finaliści Turnieju wykazali się dobrym przygotowaniem do zawodów i bardzo dobrą znajomościa przedmiotu z zakresu programu szkoły średniej.

Obecnie trwają przygotowania do kolejnego XII Międzyszkolnego Turnieju Fizycznego o puchar Jego Magnificencji Rektora Wyższej Szkoły Pedagogicznej im. Powstańców Śląskich w Opolu.

J. Musielok

#### Współdziałanie nauka - przemysł

Oddziaływanie badań podstawowych na rozwój przemysłu i odwrotnie, wpływ "zamówień" przemysłu na badania podstawowe omawia, na przykładzie historii Bell Laboratories, Lillian Hartmann Hoddeson w marcowym zeszycie *Physics Today*.

#### Źródła promieniowania synchrotronowego

Stale rosnące zapotrzebowanie na promieniowanie synchrotronowe spowodowało w USA zatwierdzenie projektów rozbudowy źródeł promieniowania synchrotronowego w trzech centrach naukowych.

W Brookhaven National Laboratory źródło będzie się nazywać "National Synchrotron Light Source" i będzie się składać z 2,5 GeV pierścienia akumulującego elektronów (dla uzyskiwania promieniowania X) oraz z 700 MeV pierścienia akumulującego elektronów (głównie dla uzyskiwania miękkiego promieniowania X). Do obu pierścieni elektrony beda wstrzykiwane z 700 MeV synchrotronu wzmacniającego, do którego z kolei elektrony beda wprowadzane z akceleratora liniowego. Koszty inwestycyjne urządzenia preliminuje się na 24.106 dol., a roczny koszt samej eksploatacji (z wyłączeniem kosztów prac badawczych) na 2,1·10⁶ dol. Przewiduje się zastosowania w dziedzinie fizyki ciała stałego, chemii, biologii i pewnych gałęzi techniki.

Uniwersytet Wisconsin, który już od kilku lat eksploatuje 240 MeV pierścień akumulujący TANTALUS I, pragnie kosztem 3.10⁶ dol. zbudować urządzenie ALADDIN mogące służyć jako źródło nadfioletu próżniowego i miękkich promieni X. Projektuje się 30—40 okienek, z których każde promieniować będzie 10¹³—10¹⁵ fotonów na sekundę. Termin rozpoczęcia pracy ALADDIN-a przewiduje się w dwa i pół roku po uruchomieniu funduszy na budowę.

W Uniwersytecie Stanforda czynny jest od 1974 r. 4 GeV pierścień akumulujący SPEAR produkujący fotony od widzialnej części widma aż do 40 keV. Preliminuje się 2,8·10⁶ dol. na rozbudowę, która obejmuje m. in. nowe wyjścia i monochromatory nadfioletu próżniowego i obszaru widzialnego widma.

Physics Today, March 1977

#### Nowe czasopismo

W drugiej połowie 1976 r. zaczęło ukazywać się nowe czasopismo — kwartalnik Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics. Redaktorami są J. U. Keller i C. G. Stojanoff, wydawcą Walter de Gruyter Inc., Elmsford (N. Y.).

Kwartalnik poświęcony jest przede wszystkim podstawom fizycznym termodynamiki nierównowagowej, wynikom doświadczalnym badań zjawisk nierównowagowych, pomiarom współczynników transportu, a także zastosowaniom technologicznym termodynamiki nierównowagowej.

#### Spacerkiem po nauce

Brytyjski Institute of Physics wydał antologię zebraną przez R. L. Webera pt. *A Random Walk in Science*. Tytuł jest całkowicie usprawiedliwiony — antologia zawiera artykuły, urywki, a nawet wiersze bardzo różnego charakteru. Znajdujemy tam np. tekst dekretu kardynała, legata papieskiego w królestwie Francji o utworzeniu uniwersytetn w Tuluzie w r. 1229. Na mocy tego dekretu dozwolone było m. in. studiowanie fizyki Arystotelesa, zakazanej w uniwersytecie paryskim.

Przytoczony jest fragment Podróży Gulliwera Świfta będący satyrą na towarzystwa naukowe, w szczególności the Royal Society. Sprawozdanie Sir Humphry Davy'ego z jego eksperymentów nad topieniem lodu przy pomocy tarcia, którego wyniki Davy błędnie interpretował, ale które było przez długi czas cytowane.

Wspomnienie R. W. Wooda o tym jak się przekonał, że "promieniowanie N" odkryte przez R. Blondlota w Nancy nie istnieje w ogóle.

Znany dowcip G. Becka, H. Bethego i W. Riezlera — praca na temat związku między absolutną temperaturą topnienia lodu a stałą Sommerfelda subtelnej struktury, przyjęta i opublikowana przez niekrytycznego lub nieuważnego redaktora Naturwissenschaften.

Wybór wypowiedzi i przepowiedni wybitnych osób, np. Edisona o nieprzydatności prądów zmiennych (w r. 1889), admirała Leahy o bombie atomowej: "the bomb will never go off and I speak as an expert in explosives" (r. 1945!).

Parodia pracy Chandrasekhara wydrukowana w formacie Astrophysical Journal.

Wspomnienie D. Glasera o tym jak *Physical Review Letters* odrzuciło jego pierwszą pracę o komorze pęcherzykowej, ponieważ użył słowa "bubblet", którego nie ma w słowniku Webstera, oraz jak Komisja Energii Atomowej i Narodowa Fundacja Naukowa odmówiły finansowania badań, stwierdzając, że zamierzenie jest zbyt mało konkretne, by można było wydawać rządowe pieniądze.

Znajdujemy też życiorys słynnego uczonego Moiré, odkrywcy znanego efektu.

Dowóđ, oparty na tekście biblijnym, że niebo jest gorętsze niż piekło.

Słynne przemówienie Wilkinsona na bankiecie w czasie Konferencji Struktura Jądra (Kingston 1960) na temat techniki wyświetlania przezroczy.

Wreszcie — słownik dla czytających prace. Oto kilka przykładów: od dawna wiadomo czytaj: nie chciało mi się wyszukać właściwej literatury; pokazano typowe wyniki — czytaj pokazano najlepsze wyniki; zgodność z przewidywaną krzywą jest doskonała — czytaj: dość dobra; jest dobra — czytaj: kiepska; jest niezła — czytaj: urojona; wyniki te będą opublikowane później — czytaj: możliwe, że kiedyś wrócę do tej sprawy.

Poza tym znajdujemy w tej niezwykłej książce wiele innych, mniej lub więcej zabawnych anegdot, parodii i wspomnień.

## J. Zawojski

#### (1907-1976)

Dnia 9 października 1976 zmarł Jewgienij Konstantinowicz Zawojski, wybitny fizyk radziecki.

J. K. Zawojski urodził się w r. 1907 w Kazaniu, tam studiował fizykę i tam przez dużą część życia pracował. W r. 1933 przeprowadził pierwsze eksperymenty rezonansowego pochłaniania częstości radiowych w cieczach i gazach. Potem opracował metodę modulacji stałego pola magnetycznego polem częstości akustycznych. W r. 1944 odkrył zjawisko elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR). Metoda ta stała się ważnym narzędziem badań fizycznych. Badania subtelnej i nadsubtelnej struktury widm, kształtu linii EPR i relaksacji paramagnetycznej pozwoliły na wyjaśnienie wielu zagadnień związanych ze strukturą materii.

Gdy w ZSRR rozpoczęły się na dużą skalę badania w dziedzinie fizyki jądrowej, Kurczatow zaprosił Zawojskiego do współpracy w Instytucie Energii Atomowej w Moskwie. Tam Zawojski w r. 1952 opracował nową metodę rejestracji śladów cząstek naładowanych — kamerę luminescencyjną, której działanie oparte jest na przetworniku optoelektronicznym, bardzo wysokiej czułości. Później Zawojski wraz ze swoimi współpracownikami opracował wzmacniacze optoelektroniczne pozwalające na rejestrację impulsów pikosekundowych.

W końcu lat pięćdziesiątych Zawojski zajął się problemem syntezy termojądrowej. Odkrył zjawisko magneto-akustycznego rezonansu w plazmie. Badał mechanizm dysypacji energii w plazmie. Odkrył zjawisko turbulentnego nagrzewania plazmy. W r. 1968 zwrócił

۱

uwagę na możliwość nagrzewania plazmy wiązką relatywistycznych elektronów.

Zawojski prowadził także działalność w organizowaniu nauki, a przez ostatnie pół roku był redaktorem naczelnym czasopisma Uspiechy Fiziczeskich Nauk.

Był członkiem Akademii Nauk ZSRR. UFN 121, No 4/1977

## Jesse DuMond

#### (1892-1976)

Dnia 4 grudnia 1976 zmarł Jesse DuMond, profesor emerytowany California Institute of Technology.

Jesse William Monroe DuMond urodził się 11. 7. 1892 w Paryżu. Studiował w Cal Tech i od 1921 był profesorem tej uczelni. Zajmował się badaniem rozproszenia comptonowskiego i otrzymał wyniki będące pierwszym eksperymentalnym potwierdzeniem rozkładu pędów elektronów orbitalnych w atomie, przewidzianego przez mechanikę kwantowa. Konstruował świetnie pomyślane spektrometry promieniowania X i y - najpierw wielokryształowe, a następnie ż wygiętym kryształem. Połaczenie dwóch spektrometrów β wysokiej świetlności ze spektrometrem γ z wygiętym kryształem stanowiło narzędzie badania poziomów energetycznych jąder i pozwoliło na potwierdzenie teorii Bohra-Mottelsona kolektywnego modelu jądra. W latach trzydziestych Du-Mond zajmował się wyznaczaniem stałych uniwersalnych --- wyznaczaniem stałej Avogadra z pomiarów dyfrakcji promieniowania X i wyznaczaniem stosunku h/e z krótkofalowej granicy widma ciągłego promieniowania X.

Wspólnie z C. Cohenem ogłosił w 1957 r.

dzieło *Fundamental Constants of Physics*, w którym podaje wartości liczbowe najważniejszych stałych fizycznych i poddaje krytycznej analizie sposoby ich wyznaczania.

W latach 1960—1966 był członkiem Komisji Mas Atomowych i Stałych Fundamentalnych IUPAP. Był członkiem National Academy of Sciences, doktorem honoris causa uniwersytetu w Uppsali i Uniwersytetu Prowincji Manitoba.

Physics Today, April 1977

## C. H. Westcott

#### (1912-1977)

Dnia 10 stycznia 1977 zm arł C. H. Westcott jeden z pionierów badań neutronów.

Carl H. Westcott urodził się w maju 1912 r. w Reading (Anglia). Studiował w Cambridge. W 1934 r. ogłosił pracę *Radioactivity induced* by bombardment with neutrons of different energies (Nature, August 1934). Badał przekroje czynne na rozpraszanie neutronów. Prowadził prace nad spowalnianiem neutronów.

W czasie II wojny światowej zajmował się problemem anten radarowych i był współautorem jednej z pierwszych książek o radarze *Principles of Radar*. W 1950 wyemigrował do Kanady, gdzie został profesorem Uniwersytetu McGill w Montrealu, a od 1954 prowadził badania w Atomic Energy of Canada Ltd. W okresie 1963—1966 pracował w Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej w Wiedniu, gdzie był inicjatorem i założycielem sekcji, której zadaniem jest zbieranie danych dotyczących fizyki jądrowej (Nuclear Data Unit).

Physics in Canada 33, No 1, 1977

## Informacje dla Autorów

Komitet Redakcyjny w celu skrócenia cyklu wydawniczego prosi autorów o opracowywanie materiałów przeznaczonych do druku w "Postępach Fizyki" zgodnie z podanymi niżej wytycznymi:

1. Maszynopisy pracy (oryginał i jedną kopię) należy nadsyłać pod adresem: Redakcja Postępów Fizyki, ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa. W liście towarzyszącym prosimy podać dokładny adres do dalszej korespondencji (do przesłania korekty i honorarium autorskiego). O przyjęciu pracy do druku decyduje Komitet Redakcyjny.

2. Maszynopis winien być napisany na arkuszach formatu A4 jednostronnie, z podwójną interlinią (nie więcej niż 30 wierszy na stronie) i marginesem 3,5 cm z lewej strony.

3. Pierwsza strona maszynopisu winna zawierać imię i nazwisko autora, miejsce pracy z adresem, tytuł pracy w języku polskim i angielskim oraz streszczenie (do 20 wierszy maszynopisu) w języku polskim i angielskim (wymagania te nie odnoszą się do recenzji książek, notatek do kroniki i sprawozdań ze zjazdów i konferencji).

4. Rozdziały, paragrafy, wzory, rysunki, tablice i odsyłacze do literatury należy numerować kolejno przy użyciu cyfr arabskich. Prosimy używać liter tylko łacińskich i greckich oraz nawiasów okrągłych, kwadratowych czy sześciennych i wpisywać je ręcznie przy braku odpowiednich czcionek.

5. Wzory należy wpisywać czytelnie, a w szczególności bardzo wyraźnie wpisywać wskaźniki i wykładniki potęg. Symbole wielkości wektorowych należy podkreślić czarnym ołówkiem, gdy będą wydrukowane tłustym drukiem (nie rysować strzałek).

6. Rysunki należy wykonać starannie w jednym egzemplarzu na oddzielnych arkuszach w formie 2 do 4 razy większej niż mają być w druku. Napisy, ograniczone do minimum, winny być czytelne i tylko w języku polskim. Na odwrocie rysunku należy podać jego numer, nazwisko autora i pierwsze wyrazy tytułu pracy. Podpisy do rysunków, tablice (z ich tytułami) i spis literatury winny być napisane na oddzielnych stronach.

7. Wszelkie przypisy i uwagi, numerowane kolejno gwiazdkami, winny być zamieszczone nie w spisie literatury, a u dołu strony, na której są odsyłacze.

8. Spis literatury winien być sporządzony według wzoru:

- [1] A. Białas, W. Czyż, Acta Phys. Pol. B5, 523 (1974).
- [2] A. Bohr, B. R. Mottelson, Nuclear Structure, t. 1, Benjamin, New York 1969, str. 100.
- [3] N. N. Bogolyubov, D. V. Shirkov, Vvedenie v teoryu kvantovannych polei, Nauka, Moskva 1973, str. 240.

Skróty nazw czasopism i transliteracja z alfabetów nielacińskich według *Physics Abstracts*. Odsyłacze do literatury w tekście pracy powinny być w nawiasach kwadratowych.

9. Autora obowiązuje wykonanie korekty autorskiej, którą należy zwrócić w ciągu 3 dni pod adresem: Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Dział Czasopism, ul. Smoleńsk 14, 31-112 Kraków. Przetrzymywanie korekty może spowodować przesunięcie artykułu do następnego zeszytu.

10. Autor otrzymuje bezpłatnie 25 egz. odbitek pracy. Dodatkowe odbitki można zamawiać odpłatnie przy przesyłaniu korekty autorskiej. Cena za 1 egz. odbitki o objętości 1—16 s. wynosi zł 8.—

## POSTĘPY FIZYKI

(dwumiesięcznik)

## Warunki prenumeraty czasopisma

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

Prenumeratę na kraj przyjmują Oddziały RSW "Prasa-Książka-Ruch" oraz urzędy pocztowe i doręczyciele w terminach:

- do dnia 25 listopada na styczeń, I kwartał, I półrocze roku następnego i cały rok następny
- do dnia 10 każdego miesiąca poprzedzającego okres prenumeraty na pozostałe okresy roku bieżacego.

Jednostki gospodarki uspołecznionej, instytucje i organizacje społeczno-polityczne składają zamówienia w miejscowych Oddziałach RSW "Prasa-Książka-Ruch".

Zakłady pracy w miejscowościach, w których nie ma Oddziałów RSW oraz prenumeratorzy indywidualni, zamawiają prenumeratę w urzędach pocztowych lub u doręczycieli.

Prenumeratę ze zleceniem wysyłki za granicę, która jest o 50% droższa od prenumeraty krajowej, przyjmuje RSW "Prasa—Książka—Ruch", Centrala Kolportażu Prasy i Wydawnictw, ul. Towarowa 28, 00-958 Warszawa, konto PKO nr 1531-71, w terminach podanych dla prenumeraty krajowej.

Bieżące i archiwalne numery można nabywać lub zamówić we Wzorcowni Wydawnictw Naukowych PAN — Ossolineum — PWN, Pałac Kultury i Nauki (wysoki parter) 00-901 Warszawa oraz w księgarniach naukowych "Domu Książki".

## 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, Polanc.

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

Tylko prenumerata zapewnia regularne otrzymywanie czasopisma

Cena zł 15.—

# TRESĆ

Teodor Kopcewicz (1910-1976) (T. Skaliński)	473
M. Suffezynski - Ekseytony związane na neutralnych domieszkach	481
M. Miąsek – Głębokie stany domieszkowe w polprzewodnikach	495
A. Kisiel — Spektroskopia optyczna w próźniowym nadfiolecie	515
W. Szymanska, T. Dietl, R. J. Iwanowski - Rozpraszanie elektronów i zja-	
wiska transportu w chalkogenidkach rtęci.	533
M. Pollak - Krótkołyciowe fotoprądy w materialach nieuporządkowanych	
(thum J. Chroboczek)	547
J. Chroboczek Teoria perkolacji i polprzewodniki .	553
Z. W. Gortel - Stany rezonansowe w połprzewodnikach o zerowej przerwie ener-	
getycznej	567
M. Nawrocki - Zastosowanie metody orientacji optycznej w badaniach pół-	
przewodników	585
R. R. Galązka – Polprzewodniki połmagnetyczne	601
ZE ZJAZDÓW I KONFERENCJI	
K. Szymborski – Ogólnopolskie Sympozium Historii Fizyki w Warszawie	611
L. Lason, M. Puwtuła – Ogolnonolskie Seminarium Neutronowe w Łodzi	619
G. Białkowski, S. Pokorski – I. Miedzynarodowe Sympozium Struktura	012
hadronów i jeh wielorodna produkcja" w Kazimierzu Dolnym	612
PROFNZIE	
$\mathbf{V}$ Zalamaki . Waldala a tamadayaniki farahanalarianai i atatantuanai .	
L Zatewski — Wykłady z termodynamiki ienomenologicinej i statystyc nej	
D M Langershi A A Disahi There de Cardei (II Disara)	010
D. M. Jaworski, A. A. Finski — Elementy nzyki (H. Piersa)	016
KRONIKA	

# CONTENTS

T. Kopcewicz (1910-1976) (T. Skalinski)	4		+		*	+				473
M. Suffczyński - Excitons Bound to Neutral Impurities										481
M. Miąsek Deep Impurity States in Semiconductors						+				495
A. Kisiel - Optical Spectroscopy in Vacuum Ultraviolet .						1	÷.			515
W. Szymańska, T. Dietl, R. J. Iwanowski - Electron Scatt	tei	ing	z a	nd	T	ra	nsj	001	rt	
Phenomena in Mercury Chalcogenides				÷						533
M. Pollak - Transient Photocurrent in Disordered Solids										547
J. Chioboczek - Percolation Theory and Semiconductors				-	-					553
Z. Gortel - Resonance States in Gapless Semiconductors .		4								567
M. Nawrocki - Optical Orientation Method in the Semico	nd	luc	to	18	In	v	est	iga	1-	
tions					1					585
R. R. Galązka - Semimagnetic Semiconductors	÷		-		1	T	2	÷	2	601
MEETINGS AND CONFERENCES REVIEWS										

CHRONI LE