

**XFELs for beginners - workshop summary**

**45-years of Polish-Italian collaboration  
in the National Laboratory of Frascati**

Andrzej Kisiel

**News from SOLARIS**

**Synchrotronowe badania fundamentalnego odbicia światła  
związków półprzewodnikowych grupy II-VI**

Andrzej Kisiel

Bulletin of the Polish Synchrotron Radiation Society

Vol.21, June 2021

# SYNCHROTRON RADIATION IN NATURAL SCIENCE

## Dear Readers,



On behalf of the Editorial Team, it is my pleasure to deliver the first issue of this year's Synchrotron Radiation in Natural Science. Present release reports on recently held workshop entitled "XFELs for beginners" being organized by the Polish Synchrotron Radiation Society together with the National Centre for Nuclear Research (NCBJ) in Warsaw and the Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences (IFJ PAN) in Krakow. Further, we publish an article describing the story of great scientific collaboration between Polish researchers and scientists from the National Laboratory of Frascati in Italy.

The present issue also delivers the latest news from SOLARIS synchrotron and provides information on cutting-edge achievements and developments as well as new opportunities for users. The present Bulletin issue is supplemented with a review on Synchrotron studies of the fundamental reflectivity of light in the semiconductors prepared by professor Andrzej Kisiel from Jagiellonian University. We hope that each reader will find interesting and inspiring materials.

On behalf of Editorial Team,

### Editor-In-Chief Jakub Szlachetko

[jakub.szlachetko@ifj.edu.pl](mailto:jakub.szlachetko@ifj.edu.pl)  
Institute of Nuclear Physics  
Polish Academy of Sciences  
Radzikowskiego 152  
31-342 Kraków, Poland

## Editorial board

*Co-Editor, Graphics & Style*

### Zuzanna Pietralik-Molińska

Faculty of Physics  
Adam Mickiewicz University  
Uniwersytetu Poznańskiego 2  
61-614 Poznań, Poland



*Co-Editor, Auxiliary Editing*

### Joanna Czaplą-Masztafiak

Institute of Nuclear Physics  
Polish Academy of Sciences  
Radzikowskiego 152  
31-342 Kraków, Poland



*Co-Editor, Graphics & Style*

### Augustyn Moliński

Faculty of Physics  
Adam Mickiewicz University  
Uniwersytetu Poznańskiego 2  
61-614 Poznań, Poland



*Co-Editor, Research Section*

### Wojciech Błachucki

Institute of Nuclear Physics  
Polish Academy of Sciences  
Radzikowskiego 152  
31-342 Kraków, Poland



*Co-Editor, Scientific News*

### Edyta Piskorska-Hommel

Institute of Low Temperature  
and Structure Research  
Polish Academy of Sciences  
Okólna 2, 50-422 Wrocław, Poland



*Co-Editor, Scientific News  
& Administrative management*

### Anna Wach

Institute of Nuclear Physics  
Polish Academy of Sciences  
Radzikowskiego 152  
31-342 Kraków, Poland



*Co-Editor, SOLARIS News*

### Katarzyna Bester-Ostrowska

National Synchrotron Radiation  
Centre SOLARIS  
Jagiellonian University,  
Czerwone Maki 98  
30-392 Kraków, Poland



*Co-Editor, SOLARIS news*

### Sylvia Orzechowska

National Synchrotron Radiation  
Centre SOLARIS  
Jagiellonian University,  
Czerwone Maki 98  
30-392 Kraków, Poland





## Ladies and Gentlemen,

We would like to thank all the people and institutions who contributed to the success of the second workshop entitled “XFELs for beginners” that took place on 27th-28th of April 2021. Due to the situation related to the COVID-19 pandemic, we decided to organize the “XFELs for beginners” workshop as the online meeting.

For many years, the Polish Synchrotron Radiation Society (PTPS) has actively participated in promoting scientific research conducted on synchrotron sources as well as in popularizing research performed at X-ray free electron lasers (XFEL). In this context, on the 27th - 28th of April 2021, the Polish Synchrotron Radiation Society together with the National Centre for Nuclear Research (NCBJ) in Warsaw and the Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences (IFJ PAN) in Krakow have organized a workshop entitled: "XFELs for beginners", with the aim to familiarize Polish scientists with the subject of research and measurement methods at X-ray Free Electron Lasers. This was the second edition of this workshop. The first workshop took place in April 2018 at IFJ PAN in Krakow and covered topics related to the research, construction and applications of X-ray lasers.

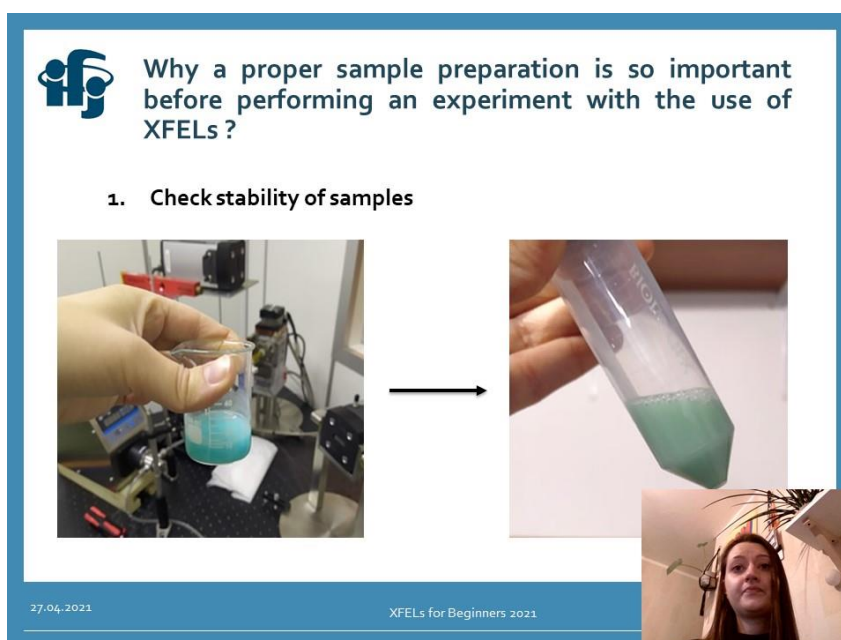


Figure 1: screenshot of practical lecture given by PhD student Wiktoria Stańczyk from Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences who addresses issues of sample stability for XFEL experiments.

Due to the epidemiological reason, the second workshop has been held remotely and included lectures given by scientists working directly with XFEL facilities. Exceptionally, during the workshop, we conducted an online course dedicated to the preparation of experiments for XFEL research using the laboratories of the Department of Applied Spectroscopy at the Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences in Krakow. The online course has been prepared by researchers from IFJ PAN and aimed to familiarize the workshop participants with the methods of sample preparation for research with X-ray lasers as well as with the use of high energy resolution X-ray spectroscopy setups.

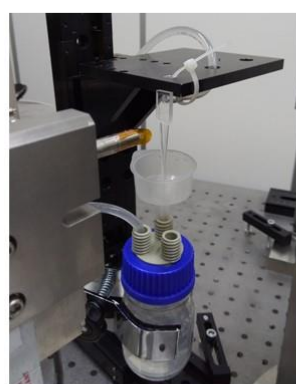
Thanks to the combination of online lectures with course on experimental preparations and executions, the workshop met with great interest and we recorded three times more participants from Polish institutes and universities as compared to the first edition. For workshop lectures, we had 12 excellent presentations from scientists working at the forefront of XFEL research: dr hab. inż. Jerzy Antonowicz (Warsaw University of Technology), dr Camila Bacellar Cases da Silveira (Instrument scientist at Alvra, SwissFEL), prof. Wojciech Gawęda (Universidad Autónoma de Madrid), dr. Jacek Krzywiński (National Center for Nuclear Research & Stanford Linear Accelerator Center), prof. Anders Madsen (Group Leader, Materials Imaging and Dynamics (MID), European XFEL), dr. Adrian Mancuso (Serial Femtosecond Crystallography (SPB/SFX) Instrument, European XFEL), dr. Christopher Milne (Leading Scientist and Group Leader, FXE, European XFEL), dr. Przemysław Nogly (ETH Zurich), dr. Wojciech Roseker (DESY, Coherent X-ray Scattering (FS-CXS)), dr hab. Ryszard Sobierajski (Institute of Physics PAN), prof. Beata Ziaja-Motyka (DESY, Center for Free-Electron Laser Science and Institute of Nuclear Physics PAN). The presentations covered a variety of research areas, including XFEL machine operation, X-ray pulse diagnostics, instrumentation, description of beamlines as well as a wide range of applications. It is worth to note that application of XFELs includes fundamental and interdisciplinary research ranging from atomic and molecular interactions, towards materials research, chemistry and biology, just to name a few.



Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences  
Department of Applied Spectroscopy



## Liquid jet sample delivery systems



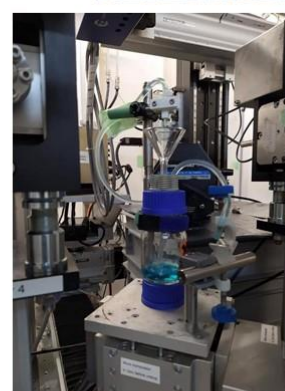
1 mm jet (quartz nozzle)  
Distilled water



0,5 mm jet (quartz nozzle)  
ZnO nanoparticle suspension



3 mm jet (printed nozzle)  
Phenanthroline



3 mm jet (printed nozzle)  
Copper (II) sulfate

Figure 2: screenshot of practical lecture given by PhD student Rafał Fanselow from Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Sciences who describes types of delivery systems for liquid-jet samples for XFEL experiments.

The aim of the practical course that supplemented the lectures was to familiarize the scientists and students with types of preliminary works that can be performed in home laboratory as a preparation of the XFEL campaign. The course was entirely prepared by group of scientists and students working in the Department of Applied Spectroscopy at the Institute of Nuclear Physics in Krakow. The team was led by dr Wojciech Błachucki with the help of dr Anna Wach, dr Joanna Czapla-Masztafiak and course content was prepared by PhD students: Wiktoria Stańczyk M. Sc., Rafał Fanselow M. Sc., Klaudia Wojtaszek M. Sc. and Krzysztof Tyrąła M. Sc.. The team recorded six movies that covered important aspects of preparation towards the XFELs projects like sample preparation for XFEL campaign, test of samples stability or preparation of liquid jet setups. In addition, the course covered the area of high energy resolution X-ray spectroscopy methods and addressed X-ray spectrometer alignments as well as data acquisition and analysis of X-ray absorption and X-ray emission signals.

Summarizing, we would like to thank all the speakers, invited guests and participants for active participation in the second “XFELs for beginners” 2021 workshop. We would like to thank the Polish Synchrotron Radiation Society, the National Centre For Nuclear Research and the Institute of Nuclear Physics Polish Academy of Science for their active support, participation and help in organizing this event.

We hope that next, the third “XFELs for beginners” workshop that is planned in the future can be conducted in a classical, face-to-face form.

With our kind regards,

#### **Chairs of the organizing committee:**

dr hab. Jakub Szlachetko

*the Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences*

prof. dr. hab. Wojciech M. Kwiatek

*President of Polish Synchrotron Radiation Society,  
the Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences*

#### **On behalf of the Organizing Committee:**

dr Wojciech Błachucki

*the Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences*

dr Joanna Czapla-Masztafiak

*the Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences*

dr hab. Ryszard Sobierajski

*the Institute of Physics, Polish Academy of Sciences*

dr Anna Wach

*the Institute of Nuclear Physics, Polish Academy of Sciences*

## 45-years of Polish-Italian collaboration in the National Laboratory of Frascati

A. Kisiel<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, 30-348 Kraków*

\*e-mail: andrzej.kisiel@uj.edu.pl

Opisano 45-lat polsko-włoskiej współpracy w Narodowym Laboratorium w Frascati w zakresie wykorzystania w badaniach półprzewodników promieniowania synchrotronowego z pierścienia akumulującego ADONE oraz elektronowo - pozytonowego zderzacza DAΦNE.

Abstract: 45-years of Polish-Italian collaboration in the National Laboratory of Frascati is presented and describes the semiconductor investigations with the use of the synchrotron radiation from the ADONE storage ring and the electron - positon collider DAΦNE.

DOI:  
10.36184/SRNS.2021.21.004  
Received: 12 May 2021  
Published: 30 June 2021



The beginnings and development of scientific cooperation between the Institute of Physics of the Jagiellonian University, the Institute of Physics of the University of Rome “La Sapienza” and the National Laboratory of Frascati (LNF)<sup>1</sup>, which is a part of the National Institute for Nuclear Physics (INFN)<sup>2</sup> have already been described in earlier publications<sup>1-3</sup>. On the occasion of the forty-fifth anniversary of this scientific cooperation, it is worth recalling the preceding events that played an important role.

In the spring of 1971, during the scientific scholarship at the Institute of Physics of the University of Rome “La Sapienza”, the author of this article received a proposition from his supervisor, Professor F. Bassani, to undertake joint optical studies on semiconductors in the photon energy range of 10 – 100 eV. At that time, Professor F. Bassani was the head of the Solidi Roma Group, which conducted optical research using vacuum ultraviolet synchrotron radiation generated from 1.1 GeV synchrotron of the National Institute for Nuclear Physics in Frascati. Professor Bassani’s proposal was a consequence of the planned extension of studies at the Department of Experimental Physics of the Institute of Physics, Jagiellonian University,

toward the fundamental light reflection studies of semiconductors in the photon energy range above 6 eV, i.e. to the vacuum ultraviolet energy range.

In the years 1972-74, during visits to the Institute of Physics of the Jagiellonian University, members of the Solidi Roma Group, Professor G. Chiarotti, Dr A. Balzarotti and Dr M. Piacentini, the assumptions of the planned cooperation were formulated and written down. In January 1975, during a four-month research stay at the National Laboratory of Frascati (LNF), the author of the article joined the optical synchrotron studies in vacuum ultraviolet of the hydrogenated palladium thin films. Unfortunately, before the end of the research, the electron synchrotron was seriously damaged and was finally decommissioned in 1976. The only trace of these joint studies is the publication on the influence of hydrogenation on the electrical properties of palladium thin films<sup>4</sup>. Shortly after the synchrotron was damaged, as part of the PULS<sup>3</sup> program, the Solidi Roma Group began construction of the laboratory of synchrotron radiation using 1.5 GeV of the ADONE storage ring<sup>5,6</sup>, also located at the National Institute for Nuclear Physics in Frascati.

<sup>1</sup> Laboratori Nazionali di Frascati (LNF), Frascati – National Laboratory of Frascati, Frascati

<sup>2</sup> Istituto Nazionale di Fisica Nucleare (INFN) in Frascati – National Institute for Nuclear Physics, Frascati

<sup>3</sup> Programma per Utilizzazione della Luce di Sincrotrone - Program of Utilization of Synchrotron Radiation

In December 1975, during a visit to the Institute of Physics JU, professor Bassani met with the Rector of the Jagiellonian University, professor M. Karaś, and encouraged him to prepare a direct collaboration agreement with the University of Rome I "La Sapienza". This agreement would allow the free exchange of employees and scientific ideas, as well as the financing of joint scientific research using synchrotron radiation. Professor Bassani had to demonstrate a great ability to convince, because just a few days after this conversation, Rector Professor M. Karaś sent intention letters to the President of the National Research Council (CNR<sup>‡</sup>) and the President of the National Institute for Nuclear Physics (INFN). The direct collaboration agreement between the Jagiellonian University and the University of Rome was finally negotiated and signed at the end of 1979. At that time, it only included joint research in the field of application of synchrotron radiation in solid state physics. Over the years, other fields of science were incorporated into this agreement and in this form has survived to this day. The signing of the agreement coincided with the commissioning of the PULS Laboratory in Frascati and the launching of the first synchrotron radiation beamline for the X-ray absorption spectroscopy measurements, which was led by Prof. S. Mobilio. A few months after the launch of this beamline, joint Polish-Italian studies began, which focused on the analysis of local coordination of atoms in  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ternary compounds with the use of the Extended X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS) analysis. Our collaborating group consisted of Prof. A. Balzarotti, Dr P. Letardi and Dr N. Motta from the Italian side, and Dr M. Czyżyk, the author of the article, Dr M. Podgórnny and Dr M. Zimnal-Starnawska from the Polish side. The obtained experimental results could not be explained based on the previously existing models of the local structure in ternary semiconducting crystals. Therefore, we developed a new statistical model of the local structure of atoms that correctly described the results obtained for tetrahedrally ordered ternary compounds<sup>7-9</sup>. Our model, known as a "rigid cation model", has since been used and cited in publications by many authors (see in Fig. 1 - more than 560 times).

After the start of operation of the second X-ray beamline in the PWA<sup>‡</sup> laboratory, led by Prof. E. Burattini and operated in hard X-ray energies up to 25 keV, new research opportunities in X-ray absorption spectroscopy (XAS) emerged in Frascati. Thanks to informal cooperation with the laboratories of growing crystals, i.e. group of Prof. A. Mycielski from the Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences in Warsaw and group of Prof. W. Giriat from IVIC, Centro de Fisica in Caracas, high-quality crystals were obtained for research. Obtained II-VI semiconductor compounds, as well as their ternary semiconducting crystals and ternary alloy compounds with transition metals, were comprehensively studied in terms of the electronic structure of the conduction band using the X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) method. XANES analysis provided important information about the density of states in the conduction band of semiconductors (for instance in the paper<sup>10,11</sup>), which was also described in details in the review article<sup>9</sup>. In 1988, after the agreements on direct cooperation between the Jagiellonian University and the University of Trento as well the Rome University "Tor Vergata", XANES research was significantly intensified. Since then, close and effective collaboration has been established between the author and scientists from the University of Trento: professor G. Dalba, professor P. Fornasini and Dr F. Rocca. As a result, the time dedicated to measurements at the PWA X-ray beamline has increased, which allowed studying of many semiconductor materials<sup>10,11</sup>.

The launch of the synchrotron beamline for the optical studies in vacuum ultraviolet (VUV), led by prof. M. Piacentini, made it possible to undertake joint research on the fundamental reflectivity of light for compounds from the II-VI group in the energy range of 10 – 30 eV. These studies complemented the fundamental reflectivity results obtained at the Institute of Physics of the Jagiellonian University which informed on the electronic transitions from the valence band to the conduction band for group II-VI compounds and their ternary alloy compounds with transition metals. Synchrotron studies revealed new important information about the electronic transitions from the highest occupied

<sup>‡</sup> Consiglio Nazionale delle Ricerche

<sup>‡</sup> PWA - Programma Wiggler ADONE

atomic states to specific singular points in the conduction band of the studied materials<sup>12-14</sup>.

The ADONE storage ring was permanently closed in 1994. Before this date a large group of

researchers, presented in Table I, worked in the experimental studies of EXAFS, XANES and the fundamental reflectivity of light in the vacuum ultraviolet as well as in the field of theoretical analysis of the obtained experimental results.

**Tab. I** Polish and Italian collaborators in the PULS – ADONE program.

Affiliation	Collaborators
Institute of Physics, Jagellonian University	Dębowska D., Czyżyk M., Hołda A., Kisiel A., Konior J., Kozubski R., Łażewski J., Markowski R., Rodzik A., Podgórnny M. & Zimnal-Starnawska M.
Institute of Physics of the Polish Academy of Sciences, Warszawa	Ławniczak-Jabłońska K. & Mycielski A.
Institute of Physics of the Military Technical Academy, Warszawa	Demianiuk M.
Istituto di Fisica Università di Roma "Tor Vergata", Roma	Balzarotti A., Motta N. & Letardi P.
Istituto di Struttura della Materia del C.N.R., Frascati, and Dipartimento di Energetica, Università di Roma "La Sapienza",	Antonangeli F., Lama F., Piacentini M. & Zema N.
Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati	Boscerini F., Burattini E., Mobilio S. & Pascarelli S.
Istituto di Fisica, Università degli Studi di Trento, Trento	Dalba G., Fornasini P. & Rocca F.
Physics Department, Lancaster University, Lancaster	Ali Dahr A-I. i & Lee P.M.
IVIC, Centro de Física, Caracas	Giriat W.

After the shutdown of the ADONE storage ring, the scientific collaboration with LNF continued. For the next several years, we theoretically processed the collected experimental data. During this period, the collaboration between the Institute of Physics of Jagiellonian University<sup>6</sup> and Dipartimento di Energetica of Rome University<sup>7</sup> focused on resonant photo-emission study of ZnMnSe, CdFeTe and CdFeSe ternary compounds using the synchrotron radiation from ALADDIN at the Synchrotron Radiation Center in Wisconsin<sup>8</sup>.

As part of this collaboration, ternary alloys of II-VI compounds with transition metals were studied using photoacoustic spectroscopy. The results of these studies were published in 5 scientific articles.

In 1998, theoretical work began on improving the statistical model of rigid cations, published by us in 1984. As a result of these studies, a statistical strained-tetrahedra model was developed and proposed by Dr B.V. Robouch, the author of the article and Prof. J. Konior<sup>15,16</sup>. In comparison to the model of rigid cations, the strained-tetrahedra model gave better fits to the

<sup>6</sup> The following people participated in the research: Dr Dębowska D., Prof. Kisiel A., Dr Rodzik A. & Dr Zimnal-Starnawska M.

<sup>7</sup> The following people participated in the research: Dr Felici A. C., Dr Lama F., Dr Mangiantini M., Prof. Papa T., prof. Piacentini M., & Dr Zema N.

<sup>8</sup> An Italian-American collaboration with the Synchrotron Radiation Center in Wisconsin was used.



experimental results obtained from the EXAFS analysis. The model was then adapted to the analysis of phonon spectra<sup>2</sup>, which, like EXAFS analysis, well describes the local, preferential distribution of atoms in the crystal and expressed by the Site Occupation Preference (SOP) coefficients.

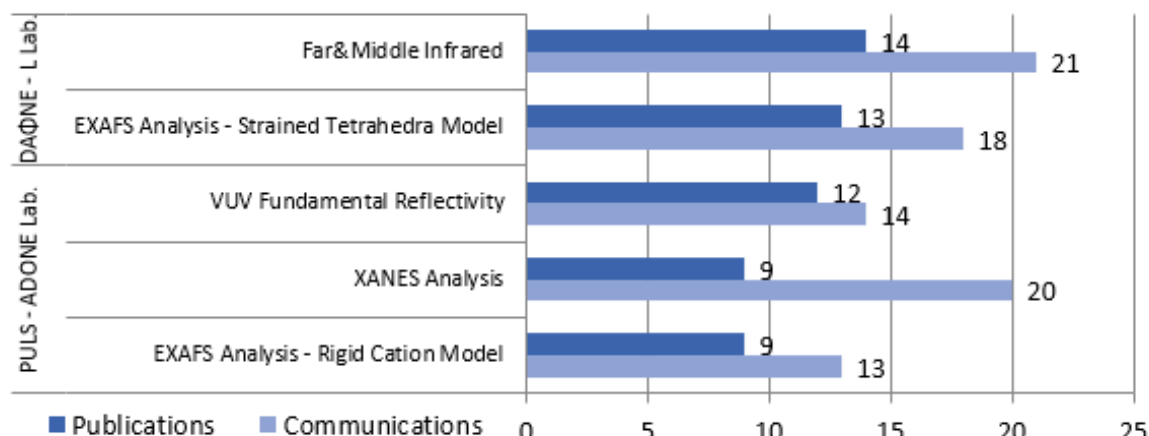
In the hall, after dismantling the ADONE storage ring, the electron-positron collider DAΦNE<sup>4</sup> was built and put into operation within four years (1998). DAΦNE was characterized by the particle energy of 510 MeV and the expected colossal beam current of 5 A. Three years later, in 2001, the DAΦNE-L Synchrotron Laboratory (led by professor E. Burattini), with three beamlines of synchrotron radiation, was launched. These beam-lines allowed for research in the field of: (1) soft X-ray radiation, (2) infrared radiation (FIR and MIR) (SINDBAD line) and (3) vacuum ultraviolet. The X-ray beamline is managed by Dr A. Balerna and the SINDBAD beamline is led by Dr M. Castelli Guidi.

At the DAΦNE-L Laboratory, research was funded based on awarded grants. As a result, the previously concluded direct cooperation agreements between the Jagiellonian University and the Universities of Rome and the University of Trento have lost their original, very important significance. The advantage of the new grant system was the possibility of greater participation in synchrotron research also by other Polish scientific institutions. The Polish users focused primarily on research with the use

of infrared radiation beamline (SINDBAD) and soft X-ray beamline (XANES and EXAFS analysis).

After the launch of the DAΦNE-L Laboratory, Polish-Italian cooperation in LNF was resumed by the author of the article and Dr P. Zajdel from the Institute of Physics of the University of Silesia. Earlier, Dr P. Zajdel, as a PhD student at the Institute of Physics of the Jagiellonian University, in cooperation with PULS-ADONE, theoretically processed the experimental results of the XANES analysis for sulfides and selenides of transition metals. At the DAΦNE-L Laboratory, he participated in middle infrared (MIR) research for hydrogenated CdTe and in XANES and EXAFS studies for chromium and antimony copper sulphides and in XANES research for rare earth intermetallic compounds<sup>9</sup>. Currently, habilitation Dr P. Zajdel and his team are preparing the next publication together with the DAΦNE-L Laboratory.

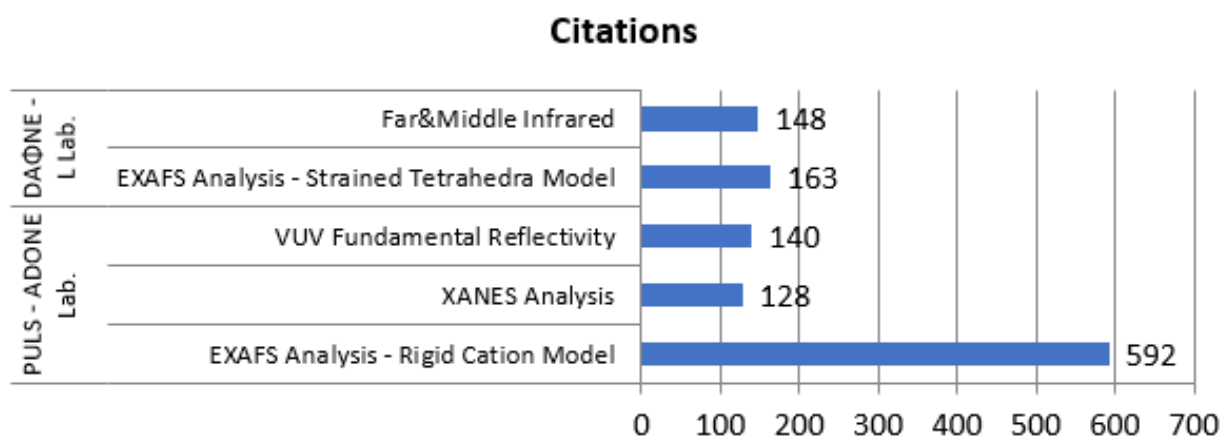
The author of the article convinced the group from the Institute of Physics of the University of Rzeszów, led by professor E. Szeregij, to undertake synchrotron studies of phonon spectra in far infrared (FIR) for a series of ternary and quaternary semiconductor compounds from groups II-VI. Valuated researchers from institutes in Russia also participated in the research<sup>10</sup>. The obtained phonon spectra were used in the strained-tetrahedra model to determine the atomic site occupation preference (SOP) in deformed elementary tetrahedrons of the studied ternary and quaternary semiconductor compounds.



**Fig. 1** Number of communications presented at conferences and number of published articles from completed research studies in the PULS-ADONE Laboratory and DAΦNE-L Synchrotron Laboratory.

<sup>2</sup> Authors: Dr Robouch B. V., prof. Kisiel A. & prof. Szeregij E. M.

<sup>10</sup> Prof Ivanov-Omskii, V. I., prof Kutcharenko I. & prof Vodopyanov L.



**Fig. 2** The summarized citations of publications from the completed research programs.

**Tab. II** Cooperating with the Synchrotron Laboratory DAΦNE-L.

Affiliation	Collaborators
Synchrotron Laboratory DAΦNE-L Far infrared beamline	Arcangeletti, E. Calvani P., Castelli Guidi M. (principal), Marcelli A., Nucara A., Pastorino P., Piccinini M. & Sacchetti A.
Synchrotron Laboratory DAΦNE-L Soft X-ray beamline	Balerna A. (principal), Burattini E., Cinque G. & Robouch B.V. (earlier Associazione EURATOM-ENEA sulla Fusione, Centro Ricerche Frascati)
Institute of Physics, Jagiellonian University	Kisiel A., Konior J., Kocurek K. & Stanek J.
Institute of Physics, University of Rzeszów	Cebulski J., Hus R., Pociask M., Polit J. & Szeregii E.M. (principal)
Institute of Physics, University of Silesia.	Fijałkowski M., Szubka M., Talik E., Zajdel P.
Institute of Nuclear Physics of the Polish Academy of Sciences in Cracow	Kwiatk W.M., Banaś A. & Podgórczyk M.
AGH University of Science and Technology in Cracow	Długosz E., Hasik M., Paluszkiewicz C. & Wesołucha

In 2002, Prof. W. M. Kwiatek from the Institute of Nuclear Physics of the Polish Academy of Sciences in Cracow joined the collaboration with the DAΦNE-L Laboratory. With his team, he conducted comprehensive research of biological materials using a synchrotron X-ray beamline and far infrared beamline. Further, groups from the Institute of Nuclear Physics PAS the Institute of Physics JU and the AGH University of Science and Technology participated in the research on biological materials.

Assessment of Polish-Italian cooperation during the period of using synchrotron radiation from the ADONE storage ring and the electron-

positron collider DAΦNE seems to be very positive.

The results of joint scientific research have been presented at many international conferences and published in prestigious journals. Fig. 1 presents the effectiveness of completed synchrotron studies in the PULS-ADONE program and in the DAΦNE-L Laboratory. The dark blue bar shows the sum of communications presented at conferences and articles published in journals that do not record citations. The light blue bar gives the sum of publications in journals informing about the number of citations of an article. Figure 2 presents the summarized

citations of publications from the five completed research programs.

The analysis of Figure 1 and 2 confirms that the completed research programs are of a high scientific level. The statistical model of rigid cations, describing the local structure of tetrahedrally ordered ternary compounds crystals, has proved to be a highly valued and widely cited contribution. Moreover, the scientific value of the remaining completed research programs, assessed by citation factors, ranges from 10.6 to 14.2 citations per publication and therefore significantly exceeds the average citation factors for the most renowned English-language physics journals (except Nature).

The cooperation of Polish scientific institutions with the National Laboratory in Frascati lasts 45 years. Currently, the research groups of prof. W. M. Kwiatek and dr hab. P. Zajdel actively cooperate with the DAΦNE-L Synchrotron Laboratory. These groups are writing the current and future history of collaboration with the National Laboratory in Frascati.

## References

1. Kisiel, A. My First Experiences with Synchrotron Radiation. *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* **7**, 10–12 (2008).
2. Kisiel, A. Kalendarium aktywności Instytutu Fizyki i władz Uniwersytetu Jagiellońskiego w staraniach o dostęp i wykorzystywanie źródeł promieniowania synchrotronowego w pracach badawczych. *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* **12**, 56–62 (2013).
3. Kisiel, A., Pukowska, B. & Zimnal-Starnawska, M. Działalność Naukowa Zakładu Fizyki Ogólnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego (1970-2002). <http://www.if.edu.pl/pracownicy/wywiady>.
4. Antonangeli, F. *et al.* Influence of the hydrogenation on the electrical resistance of palladium thin films. *Phys. Status Solidi A* **42**, K41–K45 (1977).
5. Valente, V., Salvini, G., Ciaffoni, O. & Calvetti, M. *Strada del Sincrotrone km 12: 50 anni di acceleratori e particelle nei laboratori di Frascati.* (Istituto Nazionale di Fisica Nucleare, Imprimenda Azienda Tipografica – Limena 2007),
6. Laboratori Nazionali di Frascati dell' Istituto Nazionale di Fisica Nucleare 1955 – 1985, (Servizio Documentazione dei Laboratori Nazionali di Frascati 1985).
7. Balzarotti, A. *et al.* Local structure of ternary semiconducting random solid solutions: Extended X-ray-absorption fine structure of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *Phys. Rev. B* **30**, 2295–2298 (1984).
8. Balzarotti, A. *et al.* Model of the local structure of random ternary alloys: Experiment versus theory. *Phys. Rev. B* **31**, 7526–7539 (1985).
9. Kisiel, A. Wybrane zagadnienia synchrotronowej absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (SXAS). *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* **20**, 99–117 (2020).
10. Kisiel, A. *et al.* X-ray-absorption spectroscopy of ZnTe, CdTe, and HgTe: Experimental and theoretical study of near-edge structures. *Phys. Rev. B* **39**, 7895–7904 (1989).
11. Kisiel, A. *et al.* X-ray near-edge structure of the II-VI compounds containing manganese: Experimental and theoretical studies of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  and  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ . *Phys. Rev. B* **44**, 11075–11084 (1991).
12. Kisiel, A., Zimnal-Starnawska, M., Antonangeli, F., Piacentini, M. & Zema, N. d-core transitions in ZnTe, CdTe and HgTe. *Il Nuovo Cimento D* **8**, 436–446 (1986).
13. Kisiel, A. *et al.* Room-temperature fundamental reflectivity spectra of  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  in the 0.5–30 eV energy range. *J. Phys. C Solid State Phys.* **20**, 5601–5612 (1987).
14. Kisiel, A. Synchrotronowe badania fundamentalnego odbicia światła związków półprzewodnikowych grupy II-VI. *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* **21**, 15–30 (2021).
15. Robouch, B. V., Kisiel, A. & Konior, J. Statistical model for site occupation preferences and shapes of elemental tetrahedra in the zinc-blende type semiconductors GaInAs, GaAsP, ZnCdTe. *J. Alloys Compd.* **339**, 1–17 (2002).
16. Robouch, B. V., Kisiel, A. & Konior, J. Statistical model for atomic distances and site occupation in zinc-blende diluted magnetic semiconductors (DMSs). *J. Alloys Compd.* **340**, 13–26 (2002).

# News from SOLARIS



## New techniques and new users - summary of the seventh open call for beamtime

On April 1, the seventh call for proposals for beamtime at the Solaris synchrotron was completed. As many as 84 research teams from Poland and abroad, representing 31 scientific institutions, joined the competition. 48 proposals concerned the beamlines XAS, UARPES, PHELIX, DEMETER and 36 the electron cryo microscope.

In the seventh call for beamtime the DEMETER beamline with two end stations - PEEM and STXM microscope was made available for the first time. The new STXM microscope met with particular interest of scientific groups conducting research in the field of earth science and environment, as well as environmental engineering and technology. Nevertheless, as in the previous edition, the greatest number of proposals concerned experiments in the field of physics and biology.



We are proud that scientists from an increasing number of research centers are interested in the possibility of conducting research at the SOLARIS Center. At the same time, when

analyzing the affiliations of our users, we can happily say that a scientific community that is faithful to our research infrastructure is being created around SOLARIS.

“This is very important to us, because thanks to their experience and suggestions, we can improve our scientific offer.” - says Alicja Górkiewicz MA, manager of the SOLARIS User Office.

To our satisfaction, this year, for the first time, scientists representing such institutions as the Institute of Immunology and Experimental Therapy of the Polish Academy of Sciences in Wrocław, the Military University of Technology in Warsaw, as well as the Indian Institute of Technology from Varanasi, India and Universidad Complutense de Madrid from Spain, were participated in the competition.

The continuous development of the SOLARIS synchrotron has a direct impact on the increase in the number of research centers interested in starting cooperation and experiments on the available beamlines. Scientific institutions from Italy, France, Russia, and Ukraine, as well as from Greece, China, and India have joined the group of the interested parties.

## Expansion of the SOLARIS facility is on its way

On February 4th, 2021, the President of the City of Kraków issued Building Permit for the strategic project “Reconstruction and Expansion of the Solaris NSRC Centre”.

“The event is a milestone for the project, on the meaning of that, in a few months, after completion of the current last phase of the engineering documentation, tender for construction works will be opened. The works should commence in the second half of 2021” -

# News from SOLARIS



says MSc Eng. Paweł Bulira, Deputy Technical Director at SOLARIS.

The area of the synchrotron will be significantly increased, with new beamlines located in the new section, as it was impossible to locate them in the currently available space. These will include SOLCRYM beamline for structural research. SOLCRYM beamline end stations will enable analyses of the structure of proteins, viruses, nucleic acids, and polymers.

Due to dynamic development of SOLARIS Centre and its opened and planned projects, the concept of the developed building has undergone many changes and optimisation measures in the final engineering phase.

This has allowed for inclusion, apart from the originally planned functions and spaces, of a microscope system within the development of the National Cryo - EM Centre. The building will also house a system for recovery and condensation of helium used for experiments, as well as the server room infrastructure.

The value of the investment is 22 million PLN. The development is possible owing to the subsidy granted by the Ministry of Education and Science (previous name Ministry of Science and Higher Education).



Cryo – electron microscope Glacios is a part of the SOLARIS Centre research infrastructure

On January 2021 the representatives of SOLARIS Centre and LABSOFT company officially signed in the handover protocol of Glacios cryo-electron microscope. It will extend the offer of the National Cryo-EM Centre.

Along with this fact our Centre becomes the only one in Poland, which provides two complementary cryo-electron microscope with the highest technical parameters.

The purchase of a microscopes was realized under the EU's Smart Growth Operational Programme (Measure 4.2 "Development of modern research infrastructure of the science sector"). An operation of the second, next to the Titan Krios G3i, cryo- electron microscope is dedicated not only to the scientific experiments but also to the commercial companies interested in the research using Cryo - EM technique (around 40% of research time).

"We have been trying to purchase a microscope because Polish companies keep asking us about the possibility of carrying out measurements using the Cryo-EM technique" - says Michał Młynarczyk MA, Finance and Administration Deputy Director at SOLARIS Centre.

"We are keen to enable Polish companies to access this exciting new technology, which is developing very fast and is currently becoming the most important one used in structural biology. The achievable results facilitate the understanding of the cellular mechanisms behind human diseases, the design of new drugs, and the optimization of existing drug molecules. The technique is also successfully being applied in nanotechnology and other fields an important for science and industry" – adds Dr. hab. Sebastian Glatt, leader of National Cryo - EM

# News from SOLARIS



Centre at the SOLARIS NSRC and Max Planck Research Group leader at the Malopolska Centre of Biotechnology, which is the main partner of SOLARIS Centre in the implementation of the centre.



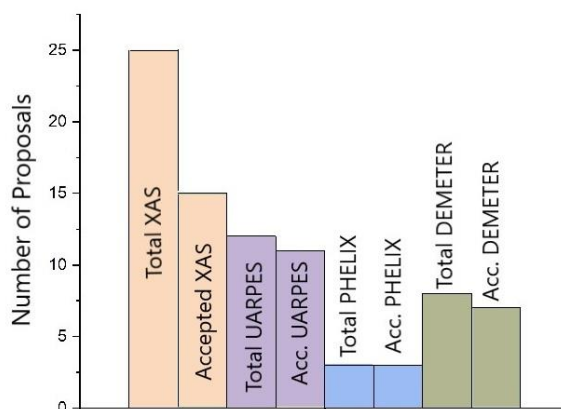
The first open call for measurement time of commercial and non-commercial institutions is planned for the third quarter of this year. The research will be charged. A detailed calendar of available research time as well as a price list will be posted soon on the SOLARIS Centre website.

## Summary of the results of the seventh call for applications for research time

In the seventh call for applications for beamtime on the SOLARIS infrastructure 84 applications were submitted, which is a significant increase

in the number of research groups interested in measurements compared to the previous call, i.e. by over 25 %. The International Evaluation Committee gave a positive assessment to 36 applications, of which 3 out of 7 submitted through the CERIC-ERIC consortium.

For the first time in the competition procedure, the DEMETER beamline with two end stations - the STXM and PEEM microscopes was made available. Decisions regarding the allocation of beamtime on the Cryo-EM should be expected at the turn of June and July.



Research groups will be able to carry out their experiments using the SOLARIS infrastructure from September 2021 to February 2022.

We remind you that it is possible to submit an application for the so-called "Quick Access" to beamlines. This mode makes it possible to check whether the planned experiment has a chance to be realized in a regular call for proposals or whether there is a need to conduct research quickly due to the potentially high scientific value.

*We acknowledge support of Emilia Król in preparation Solaris News section.*



# CALL FOR PROPOSALS

## COMING SOON!

deadline: October 1st, 2021

# SOLARIS

NATIONAL SYNCHROTRON  
RADIATION CENTRE

more information  
[www.synchrotron.pl](http://www.synchrotron.pl)

Accepted experiments will be carried out at SOLARIS from March till August 2022  
Scientists will be able to apply for beam or research time on:

## XAS beamline

**Source:** a bending magnet  
**Photon energy range:** 150–2000 eV  
**Radiation polarisation:** linear (horizontal) and elliptical

**Research techniques:**

XPEEM,  $\mu$ -XAS,  $\mu$ -XPS. These techniques allow for surface imaging of chemical, electronic and magnetic properties of samples.

**XAS end station** – XAS, XMCD, XMLD. The X-ray absorption spectroscopy provides information on a chemical state and the local sample structure with element selectivity. Thanks to the control of radiation polarization, the XMCD and XMLD phenomena allow study of magnetic and crystal structure of the materials.

## UARPEPES beamline

**Source:** a quasi-periodic undulator  
**Photon energy range:** 8–150 eV  
**Radiation polarisation:** linear vertical, linear horizontal, circular, elliptical, linear skewed

**Research techniques:**

**ARPES** The technique allows for electron energy and momentum measurements, that is research on electronic band structure of the materials in three dimensions including the effects of electron correlations.

## PHELIX beamline

**Source:** an elliptically polarizing undulator  
**Photon energy range:** 50–1500 eV  
**Radiation polarisation:** linear (horizontal, vertical, inclined), circular

**Research techniques:**

**SX-ARPES, SR-ARPES, CD-ARPES, ResPES, XPS, UPS, XAS (TFY, TEY).**

**SX-ARPES** enables mapping the band structure of materials in three dimensional k-space. **SR-ARPES** provides the direct 3D spin texture information of electronic states. Combining this method with **CD-ARPES** in the same UHV system helps to understand better the investigated systems excluding the influence of different surface quality and its impact on the outcome.

**ResPES** is a useful method for strongly-correlated electron systems.



# CALL FOR PROPOSALS

## COMING SOON!

deadline: October 1st, 2021

# SOLARIS

NATIONAL SYNCHROTRON  
RADIATION CENTRE

more information  
[www.synchrotron.pl](http://www.synchrotron.pl)

Accepted experiments will be carried out at SOLARIS from March till August 2022  
Scientists will be able to apply for beam or research time on:

## DEMETER beamline

**Source:** an elliptically Polarized Undulator EPU

**Photon energy range:** 150-2000 eV

**Radiation polarisation:** arbitrary linear (horizontal, vertical, skewed), circular, elliptical

**Research techniques:**

**PEEM end-station:** XAS, XMCD and XPS spectroscopies are implemented with a lateral resolution of tens of nanometers. In this way, surface imaging with chemical, electronic and magnetic sensitivity is realized.

**STXM end-station:** X-ray transmission (single point or arbitrary line) – in transmission mode different experimental technique can be applied: NEXAFS, XMCD and XMLD, ptychography; Fluorescence yield. The STXM microscope is a new state-of-art setup providing elemental and chemical specificity, as well as sensitivity to polarization effects related to the magnetic and crystal structure of the materials.

## TITAN KRIOS G3i

**Cryo-Electron Microscope**

**Optimum accelerating voltage:** 200 and 300 kV

**Detectors:** Gatan K3 BioQuantum, Falcon 3EC, Ceta 16M Camera 300 kV

**Research techniques:** single particle analysis (SPA), electron tomography in structural biology

## Apply for beamtime through CERIC-ERIC

Access to CERIC-ERIC is open to researchers from all over the world through two Calls for Proposals per year organized in the same time as at the SOLARIS.

It is free of charge for academic and non-proprietary research requiring access to one or more techniques. The Ceric-ERIC guarantees an access to nearly 50 multi-probe techniques based on the use of electrons, ions, neutrons and photons. In addition to the possibility to access several instruments through a single application, **CERIC offers support for mobility, accommodation for two people per research group and awards for high quality open access publications.** The condition for free access is the publication of the results of the experiments, with the appropriate references to the facilities and to the local contacts involved.

To apply, use the link "Submit a new CERIC proposal" in the VUO.



## Synchrotronowe badania fundamentalnego odbicia światła związków półprzewodnikowych grupy II-VI

A. Kisiel<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>*Instytut Fizyki im. Mariana Smoluchowskiego, Uniwersytet Jagielloński, 30-348 Kraków*

\*e-mail: andrzej.kisiel@uj.edu.pl

W artykule przedstawiono przegląd badań fundamentalnego odbicia światła przy użyciu promieniowania synchrotronowego dla związków półprzewodnikowych II-VI, ich potrójnych roztworów stałych i stopów potrójnych z metalami przejściowymi. Szczególną uwagę poświęcono analizie przejść optycznych w zakresie energii powyżej 10 eV, pochodzących ze stanów atomowych (stany rdzeniowe) do gęstości stanów pasma przewodnictwa. Omówione przykłady pokazały istotne zalety i ograniczenia stosowania analizy fundamentalnego odbicia światła do badań struktury pasmowej półprzewodników.

Synchrotron studies of the fundamental reflectivity of light in the II-VI group semiconductor compounds

**Abstract:** In the article the review of the synchrotron studies of the fundamental reflectivity of light for the II-VI group semiconducting compounds and their ternary solutions as well their alloys with transition metals have been presented. A special attention the electron transitions from the atomic core states to the conduction band density of states for the II-VI semiconductor compounds was devoted. The advantages and the limitations of the fundamental reflectivity of light applications to the semiconductor band structure analysis have been discussed.

DOI:

10.36184/SRNS.2021.21.015

Received: 20 April 2021

Published: 30 June 2021

PACS/topics: fundamental reflection of semiconductor light in vacuum ultraviolet, group II-VI semiconductor compounds, triple solid solutions of II-VI compounds, triple alloys of II-VI compounds with transition metals, amorphous semiconductors



### Wprowadzenie

Badania fundamentalnego odbicia światła półprzewodników zostały zapoczątkowane w połowie lat pięćdziesiątych ubiegłego stulecia, najpierw dla monokryształów germanu<sup>1</sup> i krzemu<sup>2</sup>, a następnie dla monokryształów związków półprzewodnikowych utworzonych z atomów III i V kolumny tablicy Mendelejewa<sup>3,4</sup> lub z atomów II i VI kolumny tej tablicy<sup>5-7</sup>. Badania te poprzez zależność współczynnika odbicia światła od przejść elektronowych z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa półprzewodnika, stały się ważnym źródłem informacji o jego strukturze pasmowej<sup>8-11</sup>. W półprzewodnikach fundamentalne odbicie światła rozciąga się od energii światła odpowiadającej krawędzi absorpcji podstawowej (krawędź wzbroniona  $E_g$ ) do energii około 30 eV. Do badań odbicia światła używano zwykle kilku różnych źródeł światła

i detektorów promieniowania, pokrywających pełny zakres pomiarowy. Freeouf<sup>11</sup> zapoczątkował stosowanie promieniowania synchrotronowego<sup>1</sup> do badania fundamentalnego odbicia światła dla szeregu związków półprzewodnikowych grupy II – VI. W obszernej publikacji zestawiał i porównał własne wyniki badań synchrotronowych z badaniami uzyskanymi przez innych autorów przy użyciu konwencjonalnych źródeł światła. Dalszy postęp w badaniach fundamentalnego odbicia światła związków półprzewodnikowych grupy II-VI z użyciem promieniowania synchrotronowego<sup>2</sup> został uzyskany w trakcie kilkunastoletniej owocnej współpracy naukowej<sup>3</sup> polskiej grupy z Zakładu Fizyki Ogólnej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego kierowanej przez autora tego artykułu<sup>12</sup> z włoską grupą kierowaną przez Prof. Mario Piacentinię z Istituto di Struttura della Materia CNR<sup>4</sup> a następnie

<sup>1</sup> 240 MeV electron storage ring at the University of Wisconsin Physical Science Laboratory

<sup>2</sup> Pierścień kumulujący ADONE w Laboratori Nazionali di Frascati (LNF), należący do Istituto Nazionale di Energia Nucleare (INFN), Frascati

<sup>3</sup> Współpraca finansowana w ramach Umowy o Współpracy Bezpośredniej pomiędzy Uniwersytetem Jagiellońskim i Uniwersytetem Rzymskim I „La Sapienza”. Umowa została zawarta w listopadzie 1979 r.

<sup>4</sup> Instytut Struktury Materii Narodowej Rady Badań

z Dipartimento di Energetica Uniwersytetu Rzymskiego „La Sapienza”. Badania były prowadzone w ramach programu PULS<sup>5</sup> przy użyciu optycznej linii pomiarowej w zakresie próżniowego nadfioletu, zainstalowanej na wiązce promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE w Frascati<sup>6</sup>. Równoległe z badaniami doświadczalnymi były rozwijane w tej grupie zaawansowane obliczenia teoretyczne struktury elektronowej związków półprzewodnikowych II-VI i ich stopów II-VI z metalami przejściowymi. Istotnym warunkiem prowadzenia wartościowych badań było analizowanie monokryształów o czystych i doskonale odbijających powierzchniach. W związku z tym uzyskany postęp w badaniach doświadczalnych związków półprzewodnikowych II-VI był możliwy dzięki nieformalnej współpracy z technologicznymi pracownikami Instytutu Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego (prof. R. R. Gałązka) i Instytutu Fizyki PAN w Warszawie (najpierw prof. W. Giriat a następnie prof. A. Mycielski), oraz z pracownią technologiczną Instituto Venezolano de Investigaciones Cientificas w Caracas (Prof. W. Giriat)<sup>7</sup>. W artykule przedstawiono najważniejsze rezultaty polsko-włoskich synchrotronowych badań fundamentalnego odbicia w związkach półprzewodnikowych II-VI oraz wyniki badań innych autorów.

Oddziaływanie promieniowania elektromagnetycznego z materią opisują równania Maxwella. Rozwiązania tych równań określają propagację i relacje amplitudowo fazowe fali elektromagnetycznej na granicy ośrodka materialnego z próżnią lub powietrzem a także zachowanie się fali elektromagnetycznej po wnikięciu do wnętrza ośrodka i po jego opuszczeniu. Do pełnego opisu amplitudy i fazy fali elektromagnetycznej w ośrodku materialnym jest dodatkowo niezbędna wiedza o mechanizmach

fizycznych towarzyszących oddziaływaniu fali elektromagnetycznej z ośrodkiem.

Analizując rozwiązania równań Maxwella<sup>9,13,14</sup> dla płaskiej fali elektromagnetycznej otrzymuje się, że składowa wektora elektrycznego  $E_x$  tej fali w postaci  $E_x = \exp [i\omega (t - N_z/c)]$ , rozchodząca się w kierunku  $z$  w jednorodnym ośrodku niemagnetycznym jest rozwiązaniem równań Maxwella, gdy jest spełniony warunek

$$N^2 = c^2(\varepsilon_1\varepsilon_0\mu_0 - i\sigma\mu_0/\omega) \quad (1)$$

gdzie  $\varepsilon_1$  i  $\sigma$  są odpowiednio stałą dielektryczną i współczynnikiem przewodnictwa elektrycznego ośrodka,  $\varepsilon_0$  i  $\mu_0$  są odpowiednio stałą dielektryczną i przenikalnością magnetyczną próżni. Dla półprzewodników i metali współczynnik załamania  $N$  jest liczbą zespoloną równą

$$N = n - ik \quad (2)$$

gdzie  $n$  i  $k$ , są częściami rzeczywistą (współczynnik refrakcji) i urojoną (współczynnik ekstynkcji) współczynnika załamania, oraz

$$N^2 = \varepsilon = (\varepsilon_1 - i\sigma/\omega\varepsilon_0) = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (3)$$

Ze związków (2) i (3) wynikają znane zależności

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \varepsilon_2 = \frac{i\sigma}{\omega\varepsilon_0} = 2nk \quad (4)$$

W przypadku izolatorów i półprzewodników w obszarze energii promieniowania poniżej optycznej krawędzi absorpcji  $E_{gk} \ll 1$  i  $n > 1$ , a powyżej tej krawędzi podobnie jak dla metali  $k$  może być nawet bardzo duże. Współczynnik absorpcji fali elektromagnetycznej w ośrodku w funkcji długości fali wyraża się związkiem

$$\mu(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda} \quad (5)$$

lub w funkcji częstości (energii)

$$\mu(\omega) = \frac{\hbar\omega W(\omega)}{\rho \frac{n}{c}} \quad (6)$$

gdzie  $W(\omega)$  jest liczbą przejść elektronowych w strukturze elektronowej a  $\hbar\omega W(\omega)$  jest energią zaabsorbowaną przez jednostkę objętości w jednostce czasu. Iloczyn  $\rho \frac{n}{c}$  jest strumieniem

<sup>5</sup> PULS - Programma per Utilizzazione della Luce di Sincrotrone

<sup>6</sup> Linia próżniowego nadfioletu (VUV) na wiązce promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE w Laboratori Nazionali di Frascati (LNF), Frascati

<sup>7</sup> Pracownie te dostarczały bardzo wysokiej jakości jednorodne monokryształy binarnych i potrójnych

związków półprzewodnikowych grupy II - VI, których naturalne powierzchnie spełniały, stawiane przez eksperyment, wysokie wymagania czystości i gładkości powierzchni. Wymienione pracownie technologiczne zaopatrywały również przez wiele lat inne grupy badawcze w Europie i USA w doskonałej jakości monokryształy binarnych i potrójnych związków grupy II - VI.

energii wyrażonym przez gęstość energii  $\rho$  pomnożonym przez prędkość rozchodzenia się fali elektromagnetycznej w ośrodku. Zgodnie z zasadą zachowania energii, dla dowolnej fali elektromagnetycznej oddziałującej z ośrodkiem materialnym pomiędzy natężeniem fali padającej  $I_0$ , odbitej  $I_R$ , przechodzącej  $I_T$  i pochłoniętej  $I_A$  zachodzi prosta zależność

$$I_0 = I_R + I_T + I_A \quad (7)$$

Z tej zależności wynika, że skoro fala przechodząca przez ośrodek zostanie selektywnie zaabsorbowana, to amplitudy a więc i natężenia fali odbitej a także fali przechodzącej będą niosły informacje o własnościach analizowanego ośrodka. Natężenie fali pochłoniętej przez ośrodek wyraża się powszechnie znanym związkiem

$$I_A = I_0(1 - R)2\exp(-\mu d) \quad (8)$$

gdzie  $R$  jest współczynnikiem odbicia na granicy ośrodka,  $\mu$  definiowanym powyżej, współczynnikiem absorpcji oraz  $d$  jest grubością warstwy pochłaniającej.

Współczynnik odbicia fali prostopadle padającej na powierzchnię graniczną pomiędzy ośrodkiem lub powietrzem, dla których  $n_0 = 1$ , i ośrodkiem o współczynniku załamania  $n$  i współczynniku ekstynkcji  $k$ , opisują wzory

$$R = \frac{I_R}{I_0} = \left| \frac{n-ik-1}{n-ik+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 - k^2}{(n-1)^2 + k^2} \quad (9)$$

Ze związków (9) wynika, że współczynnik odbicia fali elektromagnetycznej jest określany jednocześnie przez charakterystykę dyspersyjną współczynnika ekstynkcji, związanego zależnościami (7) ze współczynnikiem absorpcji fali elektromagnetycznej w ośrodku oraz charakterystykę dyspersyjną współczynnika refrakcji. W konsekwencji, ze związków (4), (6) i (9) wynika równoważność opisu własności optycznych ośrodka przez współczynniki absorpcji lub współczynniki odbicia fali elektromagnetycznej.

Energia pochłonięta w ośrodku zgodnie z wzorem (8) jest użyta głównie na wzbudzenia elektronowe, zatem istnieje, jak wspomniano wyżej, bezpośredni związek między pochłanianiem energii promienistej i wzbudzeniem ośrodka, opisywanym przez liczbę przejść dozwolonych pomiędzy odpowiednimi zajętymi i pustymi stanami elektronowymi. W związku z równoważnością obydwu opisów wybór

techniki eksperymentalnej dyktuje eksperymentalna dokładność analizy współczynników absorpcji lub odbicia światła w wybranym zakresie energii promieniowania. Analityczne zależności współczynnika odbicia światła i współczynnika absorpcji zależnych od liczby przejść elektronowych w ośrodku pochłaniającym, można uzyskać z podanych powyżej zależności oraz z prezentowanych poniżej relacji Kramersa-Kroniga (10) i (11). Zespolona stała dielektryczna  $\varepsilon$  i zespolony współczynnik załamania  $N$  są funkcjami analitycznymi i z tej racji ich części rzeczywiste i urojone, jako współzależne na płaszczyźnie Gaussa, mogą być opisane odpowiednimi relacjami Kramersa-Kroniga

$$\varepsilon_1(\omega) - 1 = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty d\xi \left[ \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} \right] \quad (10)$$

oraz

$$n(\omega) - 1 = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^\infty d\xi \left[ \frac{\xi k(\xi)}{\xi^2 - \omega^2} \right] \quad (11)$$

Podejściem umożliwiającym uwzględnienie relacji amplitudowo fazowych fali padającej i odbitej od ośrodka dla szerokiego zakresu długości fali jest, zaproponowane przez Jahodę<sup>15</sup>, użycie relacji Kramersa-Kroniga po przyjęciu definicji zespolonego współczynnika odbicia  $r$  w postaci

$$r = \frac{n-ik-1}{n-ik+1} = |r| \exp(i\theta) \quad (12)$$

gdzie

$$|r|^2 = R \quad \text{i} \quad \tan \theta = \frac{2k}{n^2 + k^2 + 1} \quad (13)$$

amplituda  $|r|$  i faza  $\theta$  współczynnika odbicia i są związane następującą relacją Kroniga-Kramersa

$$\theta(\omega) = \frac{-\omega}{\pi} \int_0^\infty \left( \frac{\ln(R(\xi)d\xi)}{\xi^2 - \omega^2} \right) \quad (14)$$

Formuła (14) umożliwia zatem wyznaczenie fazy  $\theta$  fali odbitej ze współczynnika odbicia światła  $R(\omega)$  mierzonego w szerokim zakresie energii światła padającego. Powyższe rozważania prowadzą do ostatecznej konkluzji, że eksperymentalnie wyznaczany współczynnik odbicia światła wybranego ośrodka, wyrażony przez wzór (9), może służyć bezpośrednio do wyznaczenia współczynnika załamania  $n$  i współczynnika ekstynkcji  $k$  zespolonego współczynnika załamania  $N$  ośrodka, ale także po przetworzeniu, do określania wartości części rzeczywistej  $\varepsilon_1$  i urojonej  $\varepsilon_2$  zespolonej stałej dielektrycznej ośrodka. Te formy wykorzystywania danych eksperymentalnych współczynnika odbi-

cia światła są bardzo użyteczne przy analizie struktury elektronowej ciała stałego.

Dotychczasowa analiza propagacji fali elektromagnetycznej dotyczyła opisu jednorodnego ośrodka a wyprowadzone zależności nie wymagały specyfikowania mechanizmów rozpraszania energii fali absorbowanej w ośrodku. Ilościowe określenie liczby przejść elektronowych wywołanych absorpcją fali elektromagnetycznej, wymaga już szczegółowego opisu rozlicznych mechanizmów fizycznych, które mogą powodować rezonansowe pochłanianie energii fali w ośrodku materialnym w różnych zakresach długości fali. W wyniku teoretycznej analizy kwantowo-mechanicznej<sup>8,9</sup> otrzymuje się zależności na współczynnik absorpcji i stałą dielektryczną ośrodka

$$\mu(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega} |e \cdot M_{(c,v)}|^2 \cdot J_{(c,v)}(\hbar\omega) \cong A \cdot J_{(c,v)}(\hbar\omega) \quad (15)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{ncm^2 \omega^2} |e \cdot M_{(c,v)}|^2 \cdot J_{(c,v)}(\hbar\omega) \cong \frac{A}{\omega} \cdot J_{(c,v)}(\hbar\omega) \quad (16)$$

gdzie:

$$J_{(c,v)}(\hbar\omega) = \frac{2}{(2\pi)^3} \int_{(E(k)_c - E(k)_v)} \left( \frac{dS}{\nabla_k(E_c(k) - E_v(k))} \right) \quad (17)$$

jest funkcją łącznej gęstości stanów, w której  $dS$  jest nieskończenie małym elementem powierzchni w przestrzeni  $k$  na powierzchni  $S$  definowanej równaniem

$$E_c(k) - E_v(k) = \hbar\omega \quad (18)$$

W wyrażeniu (17) całkowanie przebiega po wszystkich powierzchniach ekwienergetycznych opisanych równaniem (18).

Analizując własności funkcji  $J_{(v,c)}$  łatwo zauważyć, że gdy mianownik w wyrażeniu podcałkowym równości (17) dąży do zera, to funkcja ta posiada osobliwości nazywane punktami krytycznymi Van Hoove. Zbliżając się do punktów krytycznych wartość  $J_{(v,c)}(\hbar\omega)$  gwałtownie wzrasta a w punktach krytycznych osiąga wartość maksymalną. Zależne od  $J_{(v,c)}(\hbar\omega)$  również gwałtownie współczynnik absorpcji  $\mu(\hbar\omega)$  jak i urojona część stałej dielektrycznej  $\varepsilon_2(\hbar\omega)$  również gwałtownie rosną. W punktach osobliwych funkcji  $J_{(v,c)}(\hbar\omega)$  nachylenia (gradienty) pasm walencyjnego i przewodnictwa w przestrzeni  $k$  spełniają równość

$$\nabla_k(E_c(k) - E_v(k)) = 0 \quad (19)$$

Zależność ta jest spełniona gdy zachodzą następujące relacje pomiędzy gradientami pasm walencyjnego i przewodnictwa

$$\nabla_k(E_c(k) - E_v(k)) = 0 \quad (20)$$

lub

$$\nabla_k(E_c(k) - E_v(k)) \neq 0 \quad (21)$$

Warunki (20) i (21) niosą informacje o tym, że fala elektromagnetyczna oddziałująca z ośrodkiem może wzbudzić przejścia elektronów z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa jedynie w tych punktach lub obszarach struktury pasmowej, w których styczne do odpowiednich pasm walencyjnego i przewodnictwa są wzajemnie równoległe. Warunek (20) jest spełniony dla stycznych równoległych do osi poziomej, to znaczy że opisuje przejścia pomiędzy maksimami pasma walencyjnego i minimami pasma przewodnictwa. Punkty tego typu są usytuowane zazwyczaj w punktach wysokiej symetrii strefy Brillouina (BZ) np. w strukturze regularnej w punktach  $\Gamma$ , X, L itp. (patrz Rys. 1). Warunek (21) opisuje przejścia charakteryzowane przez styczne wzajemnie równoległe, lecz nachylone do osi poziomej. Te przejścia są realizowane w tzw. punktach siodłowych pasm, które są ulokowane na kierunkach o niższej symetrii BZ np. kierunki  $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ , itp. w BZ struktury regularnej.

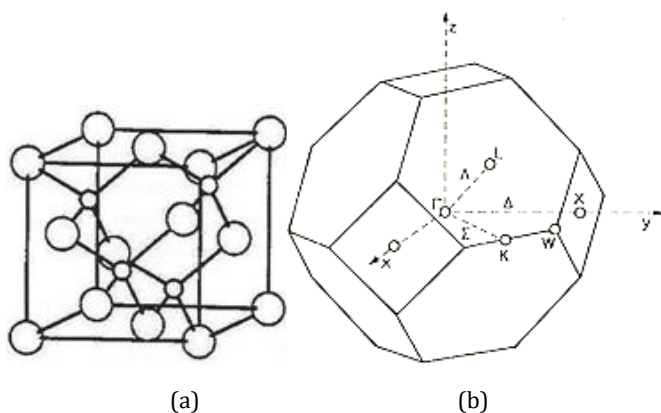
Atomy tworzące w kryształach strukturę pasmową z elektronów walencyjnych pochodzących, z najwyższej, częściowo wypełnionej powłoki elektronowej, posiadają zwykle kilka wypełnionych powłok elektronowych, leżących bliżej jądra atomowego. Wypełnione powłoki elektronowe są potocznie nazywane powłokami rdzeniowymi. W wyniku oddziaływania z falą elektromagnetyczną elektrony z powłok rdzeniowych mogą być wzbudzone do niezajętych stanów elektronowych w paśmie przewodnictwa materiału.

Dla perturbacji pierwszego rzędu tzn. dla wzbudzenia elektrycznego dipolowego w atomie, prawdopodobieństwo przejścia elektronu nie zeruje się jedynie dla przejść pomiędzy stanami o różnej parzystości (reguła Laporte) tzn. pomiędzy stanami elektronowymi symetrycznymi i antysymetrycznymi. Z tego wynika, że obowiązuje reguła wyboru  $\Delta l = \pm 1$  i  $\Delta j = 0, \pm 1$  (ponieważ obowiązuje zakaz przejść interkombinacyjnych tzn.  $\Delta S = 0$ ). Stąd elektryczne dipolowe przejścia elektronowe ze stanów rdzeniowych do pasma przewodnictwa, podlegają znanym ze

spektroskopii atomowej dipolowym regułą wyboru,  $\Delta L = \pm 1$  i  $\Delta J = 0, \pm 1$ . Elektrony wzbudzone ze stanów rdzeniowych o określonych liczbach kwantowych do zhybrydowanej gęstości stanów pasma przewodnictwa mogą zapełniać tylko te stany kwantowe, które spełniają przytoczone powyżej spektroskopowe reguły wyboru. Zgodnie z regułami przejść dipolowych, elektrony rdzeniowe wybierają w paśmie przewodnictwa jedynie stany opisane funkcjami falowymi o określonej parzystości, to znaczy, że wybierają tzw. rzutowane gęstości stanów.

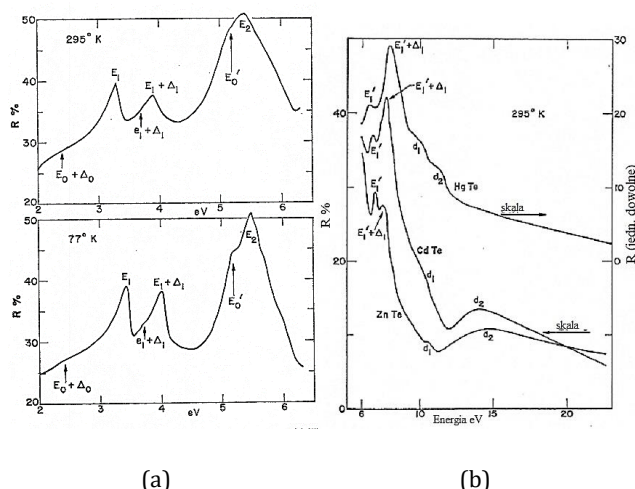
### Fundamentalne odbicie światła dla ZnTe, CdTe i HgTe

Związki półprzewodnikowe ZnTe, CdTe i HgTe krystalizują, w pokazanej na Rys. 1 (a), regularnej powierzchniowo centrowanej strukturze blendy cynkowej (struktura sfalerytu). Rys. 1(b), przedstawia odpowiadającą tej strukturze pierwszą strefę Brillouina, definiowaną jako komórka elementarna sieci odwrotnej Wignera-Seitz<sup>16</sup>. Komórka ta jest czternastościanem foremnym, na którym zostały zaznaczone punkty osobliwe wysokiej symetrii ( $\Gamma$ , X, L, K) oraz kierunki wysokiej symetrii ( $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ). Zaznaczone punkty i kierunki wysokiej symetrii mają istotne znaczenie przy analizie i identyfikacji struktury widma fundamentalnego odbicia światła badanych materiałów.



**Rys. 1.** Regularna powierzchniowo centrowana struktura krystaliczna ZnTe, CdTe, HgTe i ZnSe (a) i odpowiadająca jej pierwsza strefa Brillouina (b). Na lewym rysunku większymi kółkami oznaczono położenia anionu (Se lub Te), a mniejsze kółka znaczą położenia kationu (odpowiednio Zn, Cd lub Hg). Na rysunku pierwszej strefy Brillouina zaznaczono punkty wysokiej symetrii ( $\Gamma$ , X, L, K) oraz kierunki wysokiej symetrii ( $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ).

Analiza fundamentalnego odbicia światła przeprowadzona dla monokryształów ZnTe, CdTe i HgTe przy użyciu klasycznych źródeł światła umożliwiła powiązanie maksimów i progów w widmie odbicia światła, z przejściami optycznymi pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa w kilku punktach osobliwych oraz na kierunkach wysokiej symetrii pierwszej strefy Brillouina, spełniających odpowiednio warunki (20) i (21). Rys. 2 (a) przedstawia fundamentalne odbicie światła dla CdTe w temperaturze pokojowej i w 77 K w zakresie energii 2 – 6 eV<sup>7</sup>. Na tym rysunku zaznaczono przejścia elektronowe z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa w punkcie  $\Gamma$  (przejścia  $E_0 + \Delta_0$ ), w punkcie siodłowym  $\Lambda$  (przejścia  $E_1$  i  $E_1 + \Delta_1$ ) oraz maksimum  $E_2$  należące do kilku przejść międzypasmowych.

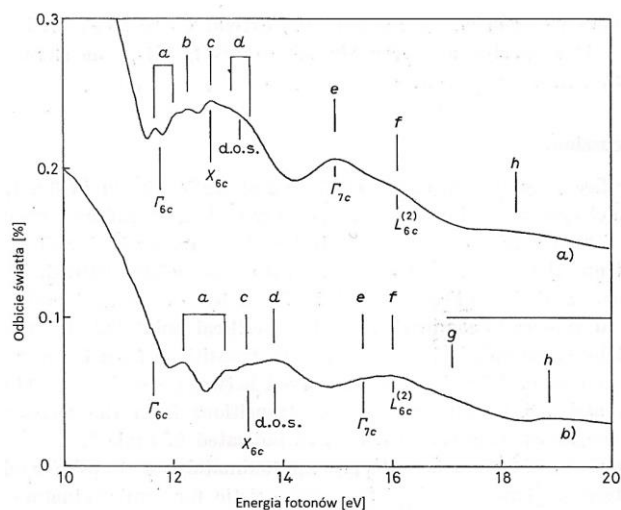


**Rys. 2.** Fundamentalne odbicie światła CdTe w zakresie energii 2 – 6 eV w temperaturze pokojowej i temperaturze 77 K (a) i w zakresie energii 6 – 25 eV (b)<sup>7</sup>.

Reprinted Fig. 3 & Fig.5 with permission from Cardona M., & Greenaway D.L., Fundamental Reflectivity and Band Structure of ZnTe, CdTe and HgTe, Phys. Rev. 131, 98-103 (1963). Copyright 2021 by the American Physical Society. Licence Number RNP/21/MAY/040289.

Na Rys. 2(b) pokazano odbicie światła dla ZnTe, CdTe i HgTe w temperaturze pokojowej w zakresie energii od 6 – 25 eV<sup>7</sup>. W widmie odbicia światła w zakresie energii od 6 do około 10 eV zidentyfikowano jeszcze kilka przejść międzypasmowych. Powyżej energii 10 eV dwa rozległe maksima zostały oznaczane przez autorów jako struktury  $d_1$  i  $d_2$ <sup>7</sup>. Freeouf<sup>11</sup> zidentyfikował strukturę widma odbicia powyżej energii 10 eV

dla CdTe z przejściami elektronowymi ze stanów atomowych  $4d^{10}$  Cd i  $5s^2$  Te do punktów osobliwych pasma przewodnictwa CdTe. Późniejsze badania przeprowadzone dla ZnTe, CdTe i HgTe<sup>17</sup> przy użyciu próżniowej linii pomiarowej VUV PULS zainstalowanej na wiązce promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE w Frascati<sup>8</sup>, umożliwiły bardziej szczegółową interpretację widma odbicia światła w tym zakresie energii.

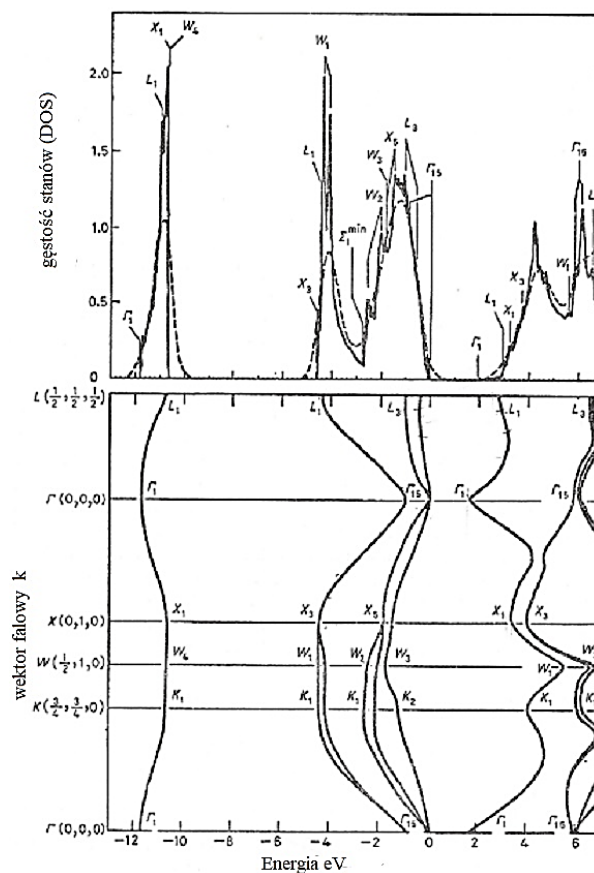


**Rys. 3.** Widmo odbicia światła w temperaturze pokojowej dla przejść z powłoki rdzeniowej  $nd^{10}$  do pasm przewodnictwa w punktach osobliwych wysokiej symetrii. a)  $3d^{10}$  Zn w ZnTe i b)  $4d^{10}$  Cd w CdTe<sup>18</sup>.

Reprinted by permission from Springer Nature, Il Nuovo Cimento vol. 8D, 436 (1986), d-Core Transitions in ZnTe, CdTe and HgTe, A. Kisiel, M. Zinnal-Starnawska, F. Antonangeli, M. Piacentini & N. Zema. Copyright 2021. Licence Number 5075610233262

Badania pokazały, że na strukturę  $d_1$  i  $d_2$  w widmie odbicia światła ZnTe i CdTe składają się przejścia elektronowe w punktach osobliwych wysokiej symetrii  $\Gamma$ , X i L ze stanów rozszczepionej przez oddziaływanie spin-orbita rdzeniowej powłoki  $3d^{10}$  Zn (Rys.3 krzywa a)) oraz  $4d^{10}$  Cd (Rys.3 krzywa b)) do pasma przewodnictwa. Na Rys. 3. odpowiednie przejścia zostały oznaczone literami od b do f. Ponadto w strukturze widma powyżej 10 eV zidentyfikowano, oznaczone literą a, przejścia związane ze wzbudzeniem ekscytanów rdzeniowych, odpowiednio ze stanów Zn  $d_{5/2}$  i  $d_{3/2}$  (krzywa a)) i Cd  $d_{5/2}$  i Cd  $d_{3/2}$  (krzywa b)) do pasma przewodnictwa w punkcie osobliwym  $\Gamma_{6c}$

strefy Brillouina (środek strefy Brillouina). Na Rys. 3 zaznaczono również punkty wysokiej symetrii ( $\Gamma$ , X i L) strefy Brillouina, w których, zgodnie z warunkiem (21), są wzbudzane przejścia z atomowych stanów rdzeniowych odpowiednio  $3d^{10}$  Zn i  $4d^{10}$  Cd do pasma przewodnictwa. Identyfikacja wyróżnionych struktur na Rys. 3 wynika z porównania ich położenia energetycznych z obliczeniami teoretycznymi struktury pasmowej pasma walencyjnego i przewodnictwa oraz stanów rdzeniowych odpowiednio  $3d^{10}$  Zn i  $4d^{10}$  Cd. Rys. 4. Przedstawia, służącą do identyfikacji, teoretycznie obliczoną strukturę elektronową CdTe, otrzymaną przy użyciu metody empirycznego nielokalnego pseudopotencjału z uwzględnieniem sprzężenia spin-orbita<sup>18</sup>.



**Rys. 4.** Struktura pasmowa i gęstości stanów (DOS) CdTe<sup>18</sup>.

Reprinted Fig. 7 with permission from Chelikowsky, J. Chadi D.J. & Cohen, M.L. Calculated Valence-Band Densities of States and Photoemission Spectra of Diamond and Zinc-Blende Semiconductors, Phys. Rev. B8, 2786-2795 (1973). Copyright 2021 by the American Physical Society. Licence Number RNP/21/MAY/040291.

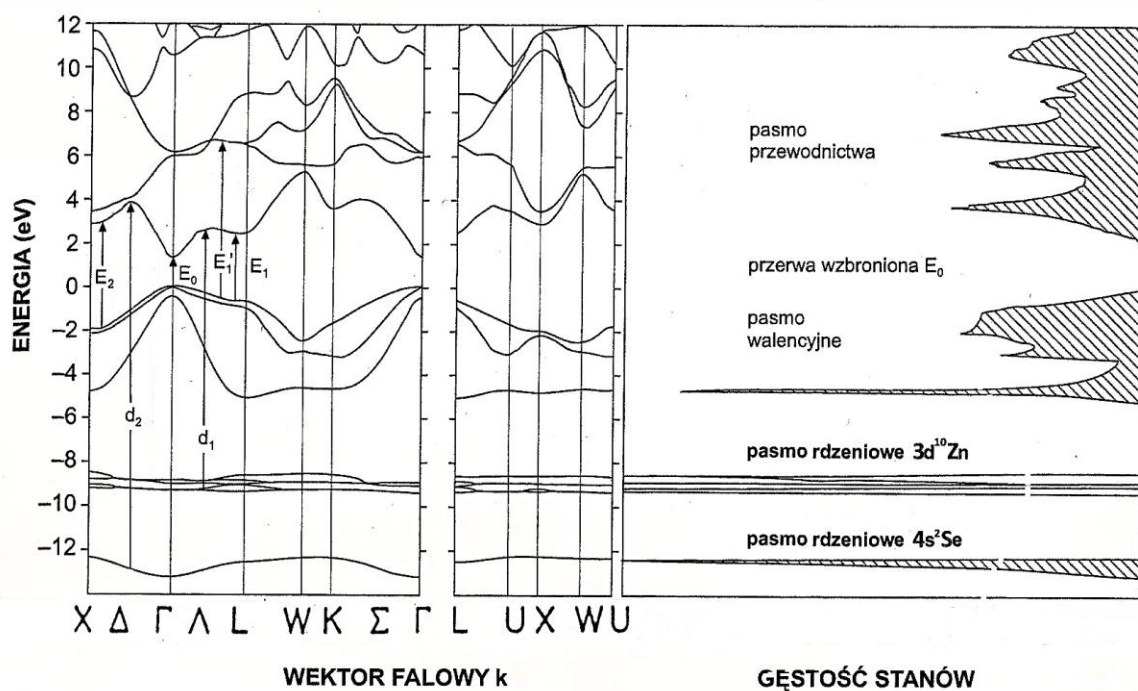
<sup>8</sup> Vacuum Ultraviolet (VUV) Beam Line of the Italian Synchrotron Radiation Facility PULS of the ADONE Storage Ring at the INFN Frascati National Laboratories, Frascati

Identyfikacja struktury widma fundamentalnego odbicia światła HgTe, charakteryzującego się odwróconą strukturą pasmową i zerową termiczną przerwą wzbronioną, napotykała na trudności spowodowane częściowym przekrywaniem się przejść elektronowych z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa z przejściami ze stanów rdzeniowych  $5d^{10}$  Hg do pasma przewodnictwa HgTe. W wyniku analizy wszystkie maksima i progi w widmie fundamentalnego odbicia HgTe powyżej 10 eV, zostały przyporządkowane przejściom z rozszczepionych oddziaływaniem spin-orbita stanów rdzeniowych Hg  $5d_{5/2}$  i  $5d_{3/2}$  (1,85 eV) do punktów osobliwych X,  $\Gamma$  i L w paśmie przewodnictwa HgTe.

### Fundamentalne odbicie światła dla ZnSe

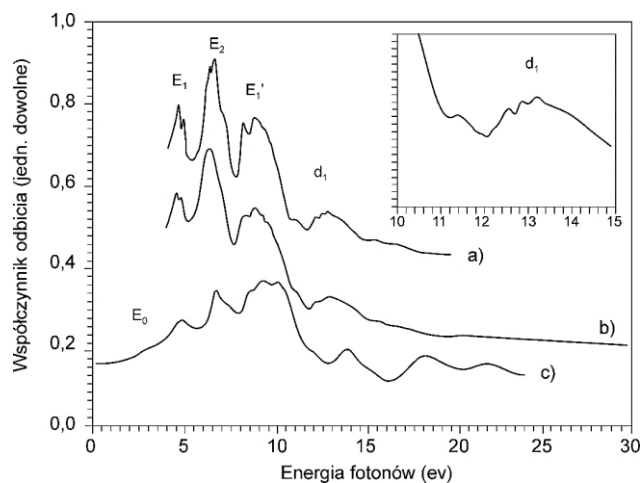
ZnSe podobnie jak ZnTe, CdTe i HgTe krystalizuje w strukturze blendy cynkowej i posiada pierwszą strefę Brillouina pokazaną na Rys. 1(b). Fundamentalne odbicia światła dla monokryształów ZnSe uzyskane z próżniowej linii pomiarowej VUV PULS w zakresie energii 1 – 30 eV było interpretowane przy użyciu

kompleksowych zaawansowanych teoretycznych obliczeń *ab initio* z zastosowaniem samouzgodnionej metody LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital)<sup>19-21</sup>. Wyniki obliczeń teoretycznych struktury elektronowej pasm walencyjnego i przewodnictwa ZnSe pokazuje Rys. 5. Lewa część rysunku przedstawia gałęzie struktury elektronowej pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa oraz strukturę najwyższych leżących atomowych stanów rdzeniowych  $3d^{10}$ Zn i  $4s^2$ Se, w charakterystycznych punktach osobliwych wysokiej symetrii  $\Gamma$ , L, X i K oraz wzdłuż kierunków wysokiej symetrii  $\Lambda$ ,  $\Delta$  i  $\Sigma$  pierwszej strefy Brillouina (patrz Rys. 1b). Na Rys. 5 zostały również zaznaczone, najbardziej intensywne międzypasmowe przejścia optyczne  $E_0$ ,  $E_1$ ,  $E'_1$  i  $E_2$ , dozwolone przez warunki (20) i (21). Poniżej pasma walencyjnego, które jest opisane głównie przez zhybrydyzowane funkcje falowe elektronów walencyjnych  $4p_4$  Se, znajdują się, jak wspomniano powyżej, głębiej położone dwa dość płaskie elektronowe pasma rdzeniowe, tworzone odpowiednio przez elektrony z pod-powłok zamkniętych  $3d^{10}$  Zn (pod-powłoka rdzeniowa M) i  $4s^2$  Se (pod-powłoka rdzeniowa N).



**Rys. 5.** Teoretycznie obliczona dla ZnSe struktura elektronowa metodą LMTO oraz gęstość stanów pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa.

Reprinted Fig. 1 with permission from R. Markowski, M. Piacentini, D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, N. Zema & A. Kisiel, Electronic structure of zincblende ZnSe: theory and experiment, J. Phys. Condensed Matter 6 3207-3219 (1994). IOP Publishing. Reproduced with permission. All right reserved.



**Rys. 6.** Widmo współczynnika odbicia dla ZnSe w temperaturze ciekłego azotu (a), w temperaturze pokojowej (b), teoretycznie obliczony współczynnik odbicia światła (c). W okienku w powiększeniu struktura przejść  $d_1$  w temperaturze ciekłego azotu.

Reprinted Fig. 5 with permission from R. Markowski, M. Piacentini, D. Dębowska, M. Zimnal-Starnawska, N. Zema & A. Kisiel, Electronic structure of zincblende ZnSe: theory and experiment, *J. Phys. Condensed Matter* 6 3207-3219 (1994). IOP Publishing. Reproduced with permission. All right reversed

Przejścia optyczne pomiędzy tymi pasmami i pasmem przewodnictwa zostały oznaczone na Rys. 5 jako przejścia  $d_1$  i  $d_2$ . Prawa część Rys. 5 pokazuje rozkład całko-witej gęstości stanów (D.O.S) w funkcji energii. Warto zauważyć, że maksima w rozkładzie gęstości stanów odpowiadają położeniom punktów osobliwych i kierunkom wysokiej symetrii zaznaczonym na (lewym) rysunku struktury elektronowej. Rys. 6 przedstawia widmo odbicia światła monokrystalicznego ZnSe w zakresie energii od 1 - 30 eV. Na eksperymentalnym widmie współczynnika odbicia (krzywa a i b), jest widoczna wyraźna struktura złożona z szeregu maksimów dla określonych energii fotonów światła wzbudzącego. Obserwowane wyraźne maksima zostały przyporządkowane najbardziej intensywnym przejściom optycznym identyfikowanym teoretycznie na Rys. 5. Powyżej energii fotonów 10 eV, struktura widma odbicia, pokazana na Rys. 6 jest wynikiem przejść elektronowych między najwyższym położonym wąskim, zapełnionym pasmem rdzeniowym pod-powłoki  $3d^{10}$  Zn do stanów pasma przewodnictwa. To powoduje, że struktura maksimum  $d_1$  odwzorowuje, zgodnie z regułą wyboru Laporte  $\Delta l = \pm 1$ , sumę rozkładów gęstości zhybrydyzowanych stanów p i f

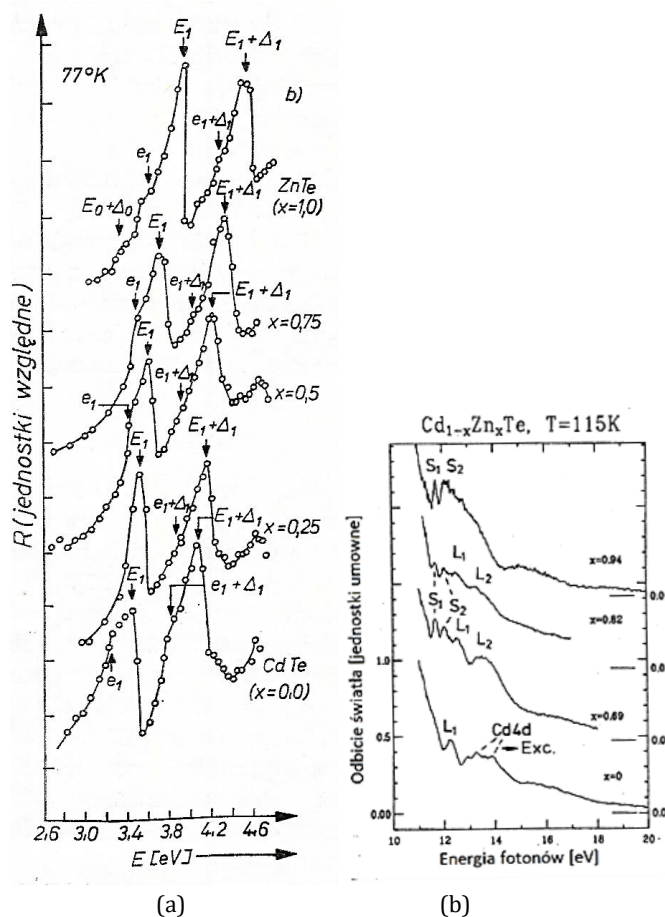
pasma przewodnictwa. W okienku w górnym prawym rogu Rys. 6 pokazano w powiększeniu strukturę subtelną maksimum  $d_1$ . Niestety przejścia  $d_2$ , przewidywane teoretycznie na Rys. 5 jako przejście ze stanu rdzeniowego  $4s^2$ Se do pasma przewodnictwa, nie jest widoczne w otrzymanym doświadczalnym widmie współczynnika odbicia. Porównanie eksperymentalnie wyznaczonego współczynnika odbicia dla ZnSe (krzywe a i b) na Rys. 6 ze współczynnikiem odbicia obliczonym teoretycznie (krzywa c) jest zadawalające i daje pewność poprawnej identyfikacji maksimów w widmie odbicia. Przytoczone przykłady pokazują, że uzyskiwana przy użyciu promieniowania synchrotronowego wysoka jakość pomiarów współczynnika odbicia światła w szerokim zakresie energii światła, połączona z zaawansowanymi obliczeniami teoretycznymi może dawać bardzo wartościowe informacje o strukturze elektronowej badanego materiału.

### Fundamentalne odbicie światła dla roztworów stałych $Cd_{1-x}Zn_xTe$

Poszukiwania, cennych w zastosowaniach technicznych, półprzewodników o zadanej szerokości przerwy wzbronionej, zwróciły uwagę na możliwość tworzenia regulowanej przerwy wzbronionej w półprzewodnikach przez odpowiednie mieszanie związków półprzewodnikowych. Takie związki powstają ze stopienia i krystalizacji dwu lub więcej mieszających się ze sobą półprzewodników np. C, Si i Ge lub związków półprzewodnikowych grupy III – V jak np. GaAs i InAs względnie grupy II – VI np. ZnTe, CdTe lub ZnSe. Dwuskładnikowe stopy metali A i B lub półprzewodników takich jak np. Si i Ge mogą tworzyć podstawieniowy roztwór stały, gdy składniki A i B spełniają warunki reguły Hume-Rothery<sup>22</sup> tzn., że atomy A i B mają 1) promienie jonowe różniące się mniej niż 15%, 2) niewiele różniące się elektroujemności, 3) podobne walencyjności oraz 4) posiadają taką samą strukturę krystaliczną. W przypadku potrójnych związków półprzewodnikowych, ich binarne składniki AC i BC względnie AC i AD mogą tworzyć potrójne roztwory stałe ABC, ABD, ACD i BCD lub roztwór poczwórny ABCD. Stopy potrójne  $A_{1-x}B_xC$  lub  $AC_{1-x}D_x$  można uznać za podstawieniowe roztwory stałe, gdy kationy A i B lub aniony C i D spełniają trzy pierwsze warunki reguły Hume-Rothery, oraz ich roztwory stałe  $A_{1-x}B_xC$  lub  $AC_{1-x}D_x$  powstałe ze związków półprzewodnikowych



AB i AC, lub AC i AD posiadają, podobnie jak związki AB i AC lub AC i AD. taką samą strukturę krystaliczną. Konsekwencją tego jest to, że dla tych związków pierwszą strefę Brillouina charakteryzują te same punkty osoblwe i kierunki wysokiej symetrii. Dobrym przykładem są związki półprzewodnikowe ZnTe i CdTe, które spełniają warunki reguły Hume-Rothery, a ponadto ZnTe, CdTe i  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  krystalizują w, pokazanej na Rys. 1 (a), strukturze blendy cynkowej. Zatem posiadają pokazaną na Rys.1 (b) identyczną pierwszą strefę Brillouina z zaznaczonymi na niej punktami osoblwymi i kierunkami wysokiej symetrii. Pokazane na Rys. 7 widma fundamentalnego odbicia światła w zakresie energii od 2,6 do 4,6 eV dla ZnTe, CdTe i kilku roztworów stałych  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , posiadają bardzo wyraźne maksima  $E_1$  i  $E_1+\Delta_1$  należące do przejść międzypasmowych na kierunku wysokiej symetrii  $\Lambda$  oraz do kilku progów przypisywanych przejściom międzypasmowym w innych punktach osoblwych<sup>23</sup>. Wyrazistość i stromość maksimów  $E_1$  i  $E_1+\Delta_1$  oraz progów  $E_0+\Delta_0$ ,  $e_1$  i  $e_1+\Delta_1$  pokazanych na Rys. 7 (a) świadczy o niezdeformowanej strefie Brillouina w monokryształach  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  przy różnych zawartościach Zn. Ponadto jest również dowodem na bardzo wysoką jakość badanych monokryształów. Rys.7 (b) przedstawia widma fundamentalnego odbicia w zakresie energii 10 – 20 eV, dla kilku roztworów stałych  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ <sup>24</sup>, uzyskane z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego z synchrotronu BESSY<sup>2</sup>. Na pokazanych wykresach zostały zaznaczone maksima  $L_1$  i  $L_2$  przypisywane przejściom optycznym z atomowych stanów rdzeniowych  $4d^{10}Cd$  i  $5s^2Te$  do określonych punktów osoblwymi wysokiej symetrii w pasmie przewodnictwa  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  w zależności od zmiany zawartości Zn. W oparciu o tę analizę Krause *et al.*<sup>24</sup> zaproponowali inną identyfikację niektórych maksimów obserwowanych w publikacji Kisiel *et al.*<sup>17</sup>. Rys. 7(b) pokazuje nie tylko ewolucję położenia energetycznych przejść  $L_1$  i  $L_2$  dla różnych zawartości Zn w  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , ale również zmiany położenia przejść ekscytonowych  $S_1$  i  $S_2$  analizowanych przez autorów publikacji w oparciu o model rezonansów Fano<sup>25</sup>.



**Rys. 7.** Widmo fundamentalnego odbicia w zakresie energii 2,6 – 4,6 eV i w temperaturze 77 K (a)<sup>23</sup> oraz w zakresie energii 10 – 20 eV w temperaturze 115 K (b)<sup>24</sup>.

(a) Reprinted Fig. 1a with permission from Kisiel, A. Fundamental Reflectivity Spectra of  $Zn_xCd_{1-x}Te$  Crystals in the 2.5 to 4.5 eV Range at Room and Liquid Nitrogen Temperature, *Acta Phys. Pol.*, A38, 691-700 (1970). Copyright 2021 by the Acta Physica Polonica A.

(b) Reprinted Fig. 4 from Krause, M. Gumlich, H.-E. & Becker, U. Analysis of d-core excitons and interband transitions in synchrotron-radiation reflectance spectra of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  and  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  within the energy range from 11 to 20 eV, *Phys. Rev. B* 37, 6336-6343 (1988). Copyright 2021 by the American Physical Society. Licence Number RNP/21/MAY/040353.

### Fundamentalne odbicie światła dla stopów związków półprzewodnikowych II-VI z metalami przejściowymi (DMS)

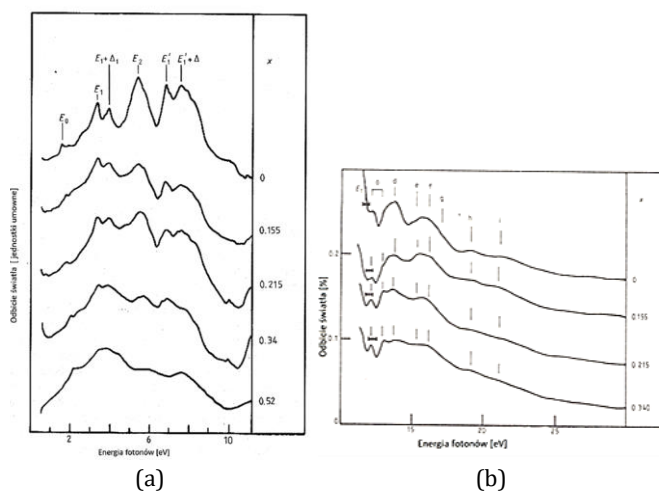
Poszukiwanie materiałów półprzewodnikowych mogących mieć jednocześnie interesujące własności magnetyczne, spowodowało zakrojone na szeroką skalę badania potrójnych związków

<sup>2</sup> Berlin Storage Ring Society for Synchrotron Radiation BESSY, Berlin

półprzewodnikowych z metalami przejściowymi. Związki te są nazywane półprzewodnikami półmagnetycznymi (Semimagnetic Semiconductors), lub bardziej poprawnie półprzewodnikami z rozcieńczonym magnetyzmem (Diluted Magnetism Semiconductors (DMS)). W DMS kationy w związkach półprzewodnikowych grupy III-V lub II-VI są sukcesywnie wymieniane przez jony metali przejściowych posiadających, w swojej konfiguracji elektronowej  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n 4s^2$ , niecałkowicie zapełnioną wewnętrzną powłokę 3d. Zrozumienie wpływu konfiguracji elektronowej metali przejściowych na strukturę pasmową związków półprzewodnikowych było istotnym motywem rozwinięcia się badań ich różnych własności w tym również fundamentalnego odbicia światła. DMS grupy II-VI powstają ze stopienia i krystalizacji półprzewodników grupy II-VI z odpowiednimi związkami metali przejściowych z atomami VI kolumny tablicy Mendelejewa (np. MnTe, FeTe, MnSe itp.). Jak wspomniano powyżej związki grupy II-VI krystalizują w strukturze regularnej blendy cynkowej lub w heksagonalnej strukturze wurcytu natomiast związki metali przejściowych krystalizują głównie w strukturze heksagonalnej NiAs. W związku z tym DMS krystalizują w strukturze blendy cynkowej lub wurcytu tylko do określonej zawartości metali przejściowych w matrycy. Np.  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  krystalizuje w strukturze blendy cynkowej do 75% zawartości Mn. Dla wyższych zawartości Mn,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  jest układem wielofazowym<sup>26</sup>.

Badania fundamentalnego odbicia światła dla monokryształów DMS z Mn, zostały zapoczątkowane pracą Kendelewicz i Kirżek-Pecold<sup>27</sup> dla związku  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  w zakresie energii 1,7 – 3,5 eV. Autorzy stwierdzili ze wzrostem zawartości Mn przesuwanie się i rozmywanie się charakterystycznych dla HgTe wyraźnych maksimum  $E_1$  i  $E_1+\Delta_1$ . Późniejsze prace wykonane również z użyciem źródeł konwencjonalnych dla  $CdMnTe$ <sup>28</sup> oraz dla  $CdMnTe$ ,  $ZnMnS$  i  $ZnMnSe$ <sup>29</sup> potwierdziły tendencję przesuwania się i zacierania struktury subtelnej widma fundamentalnego odbicia, powodowanej przejściami elektro-nowymi pomiędzy punktami i kierunkami wysokiej symetrii strefy Brillouina w paśmie walencyjnym i paśmie przewodnictwa

badanych materiałów. Wielkość przesunięcia i szybkość zacierania struktury zależała od analizowanego rodzaju potrójnego związku II-VI z manganem. Badania przeprowadzone dla  $CdMnTe$ <sup>30-32</sup> i  $ZnMnTe$ <sup>33</sup> z użyciem promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE<sup>10</sup> w zakresie energii od 0,5 do 30 eV potwierdziły wcześniejsze wyniki badań, a ponadto rozszerzyły zakres badań na analizę przejść elektronowych z atomowych stanów rdzeniowych  $4d^{10}Cd$  i  $5s^2Te$  do pasma przewodnictwa. Widmo odbicia światła przedstawione na Rys. 8a dla  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  w zakresie energii od 1 do 11 eV ilustruje przesunięcia oraz stopniowe zacieranie struktury widma odbicia, odpowiedzialnej za elektronowe przejścia międzypas-mowe wraz ze wzrostem zawartości Mn.



**Rys. 8.** Fundamentalne odbicie światła dla  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  w zakresie energii a) 1 - 11 eV i b) w zakresie energii 12 - 30 eV<sup>32</sup>.

Reprinted Fig. 1 & Fig. 4 with permission from A. Kisiel, M. Piacentini, F. Antonageli, J. Oleszkiewicz, A. Rodzik, N. Zema & A. Mycielski, Room-temperature fundamental reflectivity spectra of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  in the 0.5-30 eV energy range, J. Phys. C: Solid State Phys. 20 5601-5612 (1987). IOP Publishing. Reproduced with permission. All right reversed

Rys. 8b pokazuje widmo fundamentalnego odbicia światła w zakresie energii od 12 do 30 eV, w którym są obserwowane, identyfikowane wcześniej dla  $CdTe$ <sup>17</sup>, przejścia elektronowe ze stanów rdzeniowych  $4d^{10}Cd$  i  $5s^2Te$  do pasma przewodnictwa  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ . Krause *et al.*<sup>24</sup> analizowali również synchrotronowe widma funda-

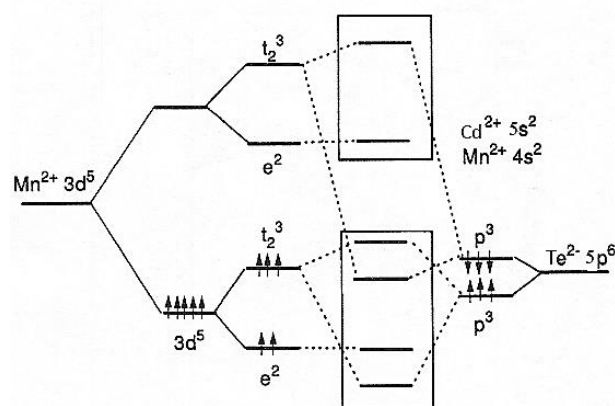
<sup>10</sup> Linia próżniowego Nadfioletu (VUV) na wiązce promieniowania synchrotronowego (PULS) z pierścienia

kumulującego ADONE, Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati

metalnego odbicia światła  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  w zakresie energii 11 – 21 eV i temperaturze 115 K. Podobnie jak w przypadku badań struktury widma odbicia światła dla  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}^{24}$  zaproponowali nieco inną identyfikację obserwowanej struktury widma odbicia. Dla tych przejść wpływ wzrostu zawartości Mn w  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$  jest wyraźnie znacznie mniejszy. Zrozumienie tych faktów doświadczalnych ułatwia przedstawiony na Rys. 9 schemat ideowy oddziaływania jonów  $\text{Mn}^{2+}$  z elektronami tworzącymi strukturę pasmową CdTe. W polu krystalicznym CdTe stan  $3d^5$   $\text{Mn}^{2+}$  rozszczepia się na dwie składowe, składową  $e^2$  niehybrydującą z pasmem walencyjnym CdTe i składową  $t_2^3$  hybrydującą ze stanami  $5p^6$   $\text{Te}^{2-}$ . Podobnie niezajęty stan  $t_2^3$  Mn hybryduje z niezajętymi stanami  $5p^6$  Te. Tak więc stany  $3d^5$  Mn zmieniając rozkład gęstości stanów pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa CdTe, powinny modyfikować funkcję łącznej gęstości stanów JDOS CdMnTe. Do potwierdzenia tego mechanizmu oddziaływania potrzebne jest jednak oddzielnie określanie DOS pasma walencyjnego i pasma przewodnictwa. Niestety badania fundamentalnego odbicia światła dają informacje tylko o JDOS CdMnTe. Badania rezonansowej fotoemisji elektronicznej CdMnTe, przeprowadzone przez Taniguchi i innych<sup>34</sup> z użyciem promieniowania synchrotronowego<sup>41</sup>, potwierdziły obecność dodatkowych wkładów wnoszonych przez jony  $\text{Mn}^{2+}$  do gęstości stanów pasma walencyjnego CdTe.

W kryształach CdMnTe ze wzrostem liczby jonów Mn zastępujących jony Cd wzrasta nieporządek topologiczny. Prowadzi to w stopie CdTe z MnTe do zaniku maksimum w widmie fundamentalnego odbicia na skutek stopniowej degradacji strefy Brillouina i wobec tego przejść elektronicznych z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa związanych z punktami wysokiej symetrii kryształów. Bogata struktura subtelna widma odbicia powyżej energii 10 eV widoczna na Rys. 8b) dla czystego CdTe i kilku stopów CdMnTe, jest związana z obserwowanymi w tym obszarze energii, przejściami, z nie oddziałującymi ze stanami  $3d^5$  Mn, stanów rdzeniowych  $5s^2$  Te i  $4d^{10}$  Cd, do odpowiednich rzutowanych gęstości stanów w pasmie przewodnictwa

$\text{CdMnTe}^{32,33}$ . Obserwowane w tym obszarze energii względnie niewielkie zmiany kształtu widma fundamentalnego odbicia są wynikiem hybrydyzacji pasma przewodnictwa CdTe z niezajętymi stanami  $3d^5$  Mn powodującą zmiany rozkładu rzutowanych gęstości stanów pasma przewodnictwa CdMnTe. Potwierdziły to również obliczenia teoretyczne i synchrotronowe<sup>42</sup> badania eksperymentalne gęstości stanów pasma przewodnictwa z użyciem analizy subtelnej struktury rentgenowskiej krawędzi absorpcji (XANES) dla CdMnTe<sup>35,36</sup>.



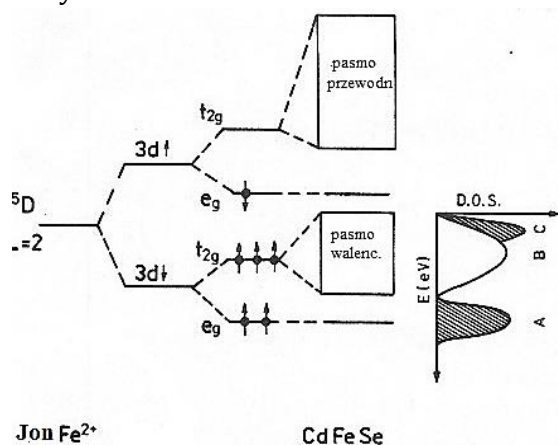
**Rys. 9.** Schemat ideowy oddziaływania jonów  $\text{Mn}^{2+}$  z pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa CdTe.

Podobnie interesujące wyniki badań uzyskano dla związków II-VI z jonem  $\text{Fe}^{2+}$ , posiadającym na niezapełnionej podpowłoce 3d sześć elektronów. W DMS z Fe obecność szóstego elektronu w podpowłoce 3d  $\text{Fe}^{2+}$ , w porównaniu z pięcioelektronową konfiguracją dla jonu  $\text{Mn}^{2+}$ , wymaga dodatkowej analizy. Badania przeprowadzone przy użyciu źródeł konwencjonalnych dla CdFeSe w zakresie energii od 1,0 do 6 eV<sup>37</sup> i badania CdFeSe w zakresie 0,5 do 6 eV w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu<sup>38</sup> oraz badania z użyciem promieniowania synchrotronowego z ADONE w zakresie energii od 4 do 10 eV<sup>39</sup> i od 10 do 25 eV<sup>40</sup> a także badania dla CdFeTe w zakresie energii od 1,0 do 30 eV<sup>41,42</sup> potwierdziły, że podobnie jak dla jonów  $\text{Mn}^{2+}$  w CdMnTe, wzrost zawartości jonów  $\text{Fe}^{2+}$  w stopach z CdSe lub z CdTe, powoduje w zakresie energii od 1 do

<sup>41</sup> Linia Flipper II na wiązce promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego DORIS w Hamburgu

<sup>42</sup> Pomiary na linii rentgenowskiej PWA (Programma Wiggler ADONE) z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE, w Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati

10 eV zacieranie się struktury widma fundamentalnego odbicia światła matrycy. Ten efekt zachodzi już przy znacznie niższych zawartościach jonów  $\text{Fe}^{2+}$ . Rys. 10 przedstawia schemat ideowy spodziewanego oddziaływania jonu  $3d^6 \text{Fe}^{2+}$ , na strukturę pasmową  $\text{CdFeSe}$ . Stan podstawowy  $^5D$  jonu  $\text{Fe}^{2+}$ , posiadającego 6 elektronów na podpowłoce  $3d$ , w konfiguracji wysoko spinowej ( $S=2$ ), rozszczepia się w polu krystalicznym matrycy na dwie składowe  $e_g$ , niehybrydujące ze strukturą pasmową kryształu  $\text{CdSe}$  i hybrydującą składową  $t_{2g}$ . Synchrotronowe badania rezonansowej fotoemisji elektronowej dla  $\text{CdFeSe}$ <sup>43-45</sup> na wiązce promieniowania synchrotronowego ALADDIN Centrum Promieniowania Synchrotronowego Uniwersytetu Wisconsin<sup>13</sup> potwierdziły w zależności gęstości stanów pasma walencyjnego  $\text{CdFeSe}$  od energii, widoczne na Rys. 10, gęstości stanów (DOS) oznaczone B, i dodatkowe wkłady A i C.



**Rys. 10.** Schemat ideowy oddziaływania jonów  $\text{Fe}^{2+}$  z pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa  $\text{CdSe}$ <sup>39</sup>.

Reprinted from Solid State Communications vol. 70, Kisiel, A., Piacentini M., Antonangeli F., Zema N. & Mycielski A., Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se Room Temperature Fundamental Reflectivity Spectra in 4-10 eV Energy Range, 693-698 (1989). Copyright 2021 with permission from Elsevier. Licence Number 5076160841492

<sup>13</sup> Synchrotron Radiation source ALADDIN of the Synchrotron Radiation Center, University of Wisconsin, Madison

<sup>14</sup> Pomiary na linii rentgenowskiej PWA (Programma Wiggler ADONE) z użyciem wiązki promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE, w Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati

<sup>15</sup> Synchrotron Radiation source ALADDIN of the Synchrotron Radiation Center, University of Wisconsin, Madison

Komplementarne synchrotronowe<sup>14</sup> badania doświadczalne i teoretyczne  $\text{CdFeTe}$  wykazały istotny udział shybrydyzowanych stanów  $3d \text{Fe}$  ze stanami  $p \text{Te}$  w gęstości stanów pasma przewodnictwa  $\text{CdFeTe}$ <sup>46,47</sup>.

Szczegółowe badania synchrotronowe widma fundamentalnego odbicia światła dla stopów  $\text{ZnMeSe}$  ( $\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  i  $\text{Ni}$ ) w zakresie energii od 4 do 26 eV w temperaturze pokojowej i ciekłego azotu dla stopów  $\text{ZnMnSe}$ ,  $\text{ZnFeSe}$  i  $\text{ZnCoSe}$  oraz w temperaturze pokojowej dla  $\text{ZnTiSe}$ ,  $\text{ZnVSe}$ ,  $\text{ZnCrSe}$  i  $\text{ZnNiSe}$ , potwierdziły charakterystyczne zachowania właściwe innym DMS<sup>48-51</sup>. Teoretyczne obliczenia *ab initio* z zastosowaniem samo-uzgodnionej metody LMTO<sup>19</sup> dla  $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Se}$ <sup>52</sup> i  $\text{Zn}_{0.5}\text{V}_{0.5}\text{Se}$ <sup>53</sup> pokazały wpływ tych metali przejściowych na rozkłady gęstości stanów czystego  $\text{ZnSe}$ . Porównanie wszystkich przebadanych DMS pozwoliło stwierdzić, że wpływ metali przejściowych wprowadzanych do matrycy  $\text{ZnSe}$  maleje w sekwencji  $\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$  i  $\text{Mn}, \text{Cr}, \text{V}$  i  $\text{Ti}$ <sup>52</sup>. Analizę fundamentalnego odbicia światła dotyczącą wpływu jonów metali przejściowych na strukturę pasmową czystego  $\text{ZnSe}$  uzupełniły i rozszerzyły komplementarne badania synchrotronowe<sup>15</sup> pasma walencyjnego przy użyciu rezonansowej fotoemisji elektronowej dla  $\text{ZnMnSe}$ <sup>54</sup> i  $\text{ZnFeSe}$ <sup>45</sup> oraz obliczenia teoretyczne i eksperymentalne synchrotronowe<sup>16</sup> badania gęstości stanów pasma przewodnictwa przy użyciu analizy subtelnej struktury rentgenowskich krawędzi K  $\text{Mn}, \text{Zn}$  i  $\text{Se}$  dla  $\text{ZnMnSe}$  i struktury krawędzi K  $\text{Fe}, \text{Zn}$  i  $\text{Se}$  dla  $\text{ZnFeSe}$ <sup>55,56</sup> oraz badania krawędzi rentgenowskiej  $L_{2,3} \text{Zn}, \text{Se}$  i  $\text{Mn}$  dla  $\text{ZnMnSe}$ <sup>17</sup> a także krawędzi K i  $L_{2,3}$  dla  $\text{ZnTMSe}$  gdzie  $\text{TM} = \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$  i  $\text{Ni}$ <sup>56,57</sup>.

### Fundamentalne odbicie światła w półprzewodnikach amorficznych

Analizę uporządkowania atomów istniejących w wielu strukturach krystalicznych i amorficznych zwykle rozpoczyna się od określenia pod-

<sup>16</sup> Pomiary na absorpcyjnej linii rentgenowskiej PWA (Programma Wiggler ADONE) na wiązce promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE, w Laboratori Nazionali di Frascati, Frascati

<sup>17</sup> Pomiary fluorescencyjne przy użyciu promieniowania synchrotronowego z monochromatora HE-PGM2 synchrotronu BESSY I, Berlin

stawowych cech takich układów<sup>58,59</sup>. W rozważaniach dotyczących własności materiałów niekryształicznych jest kluczowe analizowanie stopnia uporządkowania bliskiego zasięgu, który jest uwarunkowany chemiczną naturą atomów ze sobą sąsiadujących. Jedną z cech uporządkowania ogromnej liczby kryształów i ciał amorficznych jest ich tetraedryczne uporządkowanie najbliższych sąsiadów. Kryształy definiuje określona periodyczność dalekiego zasięgu. W materiałach niekryształicznych i amorficznych brak tej periodyczności powoduje, że nie mają porządku dalekiego zasięgu. Rozkład funkcji radialnych RDF (Radial Distribution Functions) będących fourierowską transformatą dyfrakcyjnych funkcji natężenia, wskazują, że średnie lokalne otoczenie atomów w fazie krystalicznej i amorficznej są bardzo podobne. Można zatem poszukiwać podobieństw w innych właściwościach. Teoretyczne podejście do opisu własności fizycznych materiałów amorficznych napotyka jednak na szereg ograniczeń. Opisywanie ich struktury elektronowej przez funkcje Blocha z wektorem falowym  $k$  jako dobrą liczbą kwantową, nie jest już prawdziwe. Można natomiast definiować urojoną część stałej dielektrycznej  $\varepsilon_2(E)$

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{E^2} \sum_{(i,f)} M_{if} \cdot \delta(E_f - E_i - E) \quad (22)$$

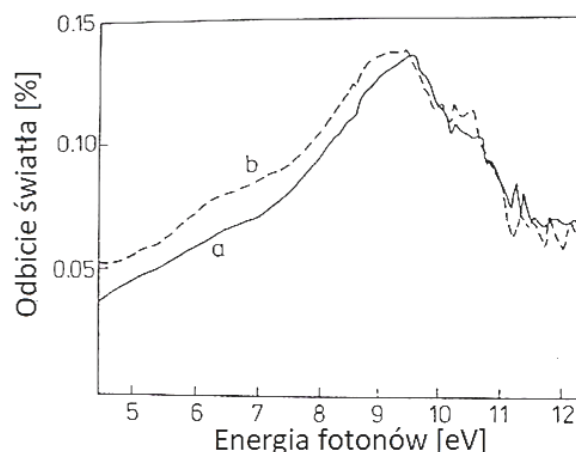
gdzie w przybliżeniu jednoelektrodowym  $E_i$  reprezentuje energię elektronu, a  $M_{if}$  są elementami macierzowymi opisującymi prawdopodobieństwo przejścia z  $E_i$  do  $E_f$ . Informacje eksperymentalne o  $\varepsilon_2(E)$  otrzymuje się zwykle z analizy współczynnika odbicia światła. Po szeregu przekształceniach równanie (22) można wyrazić przez średnią dipolowego elementu macierzowego  $M(E)$  mnożoną przez funkcję łącznej gęstości stanów  $J(E)$

$$\varepsilon_2(E) = \frac{1}{E^2} M(E) \cdot J(E) \quad (23)$$

Równanie (23) ma zrozumiałe znaczenie fizyczne.  $\varepsilon_2(E)$  jest bowiem proporcjonalne do liczby stanów biorących udział w przejściach o energii  $E$  i średniego prawdopodobieństwa wystąpienia tych przejść. Równanie (23) może być użyte zatem do analizy materiałów amorficznych opisanych wielkościami  $J(E)$  i  $M(E)$ . Dla fazy amorficznej można oczekiwać, że  $J(E)$  będzie funkcją gładką monotonicznie rosnącą bez struktury subtelnej właściwej materiałom krystalicznym, zaś  $\frac{M(E)}{E^2}$  będzie funkcją gładką mono-

nicznie malejącą. W wyniku tego funkcja  $\varepsilon_2(E)$  dla materiału amorficznego będzie posiadała jedno maksimum.

Potwierdzeniem wyniku analizy teoretycznej są widma fundamentalnego odbicia światła w zakresie energii od 4 do 12 eV, dla warstw Si-C:H, wytworzonych w dwu różnych temperaturach. Widmo odbicia światła zostało uzyskane przy użyciu VUV optycznej linii pomiarowej PULS zainstalowanej na wiązce promieniowania synchrotronowego z pierścienia kumulującego ADONE.



**Rys. 11.** Fundamentalne odbicie światła dla warstw Si-C:H otrzymanych w temperaturze 400 K (widmo a) i 640 K (widmo b)<sup>60</sup>.

Reprinted from Thin Solid Films J. Tyczkowski, E. Odrobina, P. Kazimierski, H. Bassler, A. Kisiel & N. Zema Electronic Properties of Plasma Deposited Films from Tetramethylsilane, 209, 250-258 (1992). Copyright 2021 with permission from Elsevier. Licence Number 5077570530728.

## Podsumowanie

Badania eksperymentalne fundamentalnego odbicia światła półprzewodników odegrały bardzo ważną rolę w rozwoju teoretycznych metod obliczeń struktury elektronowej półprzewodników w całej strefie Brillouina. Położenia energetyczne maksimów w strukturze fundamentalnego odbicia światła można wyznaczyć, z dokładnością do dziesiątych eV, a nawet setnych eV przy stosowaniu metod modulacyjnych. To znaczy, że z taką dokładnością są wyznaczone odległości pomiędzy pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa dla szeregu punktów i kierunków wysokiej symetrii wewnątrz i na brzegach strefy Brillouina. Te informacje nakładają bardzo wysokie wymaga-

nia na teoretyczne kwantowe metody obliczenia struktury pasmowej półprzewodników. Obliczenia teoretyczne zgodne z eksperymentem, wymagały odgadnięcia i przyjęcia optymalnego kształtu potencjałów wokół atomów, oraz uwzględnienia tzw. poprawek relatywistycznych to znaczy oddziaływania spin - orbita, relatywistycznej zmiany masy elektronu z prędkością na orbicie elektronowej oraz poprawki Darvina. W niektórych obliczeniach należało również wprowadzać, trudne do uwzględnienia, ale dające znaczne przesunięcia na skali energii, oddziaływania elektronu z dziurą powstałą po wzbudzeniu elektronu. Proces dochodzenia do zaawansowanej kompleksowej metody obliczeń *ab initio* z zastosowaniem np. liniowej, samouzgodnionej metody LMTO (Linear Muffin-Tin Orbital), opisującej poprawnie kształt widma fundamentalnego odbicia światła, lub innych równie zaawansowanych metod teoretycznych, dających dobrą zgodność z doświadczeniem, trwał blisko trzydzieści lat. Na ten rozwój nałożył się również, niewyobrażalny jeszcze w latach siedemdziesiątych ubiegłego stulecia, rozwój komputerowej techniki obliczeniowej. Z końcem ostatniej dekady ubiegłego wieku nastąpił dość gwałtowny zmierzch badań fundamentalnego odbicia światła półprzewodników. Dawany przez fundamentalne odbicie światła opis struktury pasmowej po przez funkcję łącznej gęstości stanów pasma walencyjnego i przewodnictwa okazał się niewystarczający. Metoda eksperymentalna, która przez wiele lat była siłą napędową rozwoju zaawansowanych metod teoretycznych, utraciła swoje znaczenie. Badania fundamentalnego odbicia światła półprzewodników zostały wyparte przez synchrotronowe badania fotoemisji elektronowej<sup>21,43-45,54,61</sup>, umożliwiające precyzyjny opis gęstości stanów pasma walencyjnego oraz badania absorpcyjnej subtelnej struktury krawędzi rentgenowskiej XANES<sup>9,21,35,36,46,47,55-57,62</sup>, która dostarcza wiedzę o rzutowanych gęstościach stanów pasma przewodnictwa badanych materiałów półprzewodnikowych

### Literatura

- Philipp, H. R. & Taft, E. A. Optical Constants of Germanium in the Region 1 to 10 ev. *Phys. Rev.* **113**, 1002-1005 (1959).
- Philipp, H. R. & Taft, E. A. Optical Constants of Silicon in the Region 1 to 10 ev. *Phys. Rev.* **120**, 37-38 (1960).
- Philipp, H. R. & Ehrenreich, H. Observation of d Bands in 3-5 Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **8**, 92-94 (1962).
- Ehrenreich, H., Philipp, H. R. & Phillips, J. C. Interband Transitions in Groups 4, 3-5, and 2-6 Semiconductors. *Phys. Rev. Lett.* **8**, 59-61 (1962).
- Cardona, M. & Harbeke, G. Absorption Spectrum of Germanium and Zinc-Blende-Type Materials at Energies Higher than the Fundamental Absorption Edge. *J. Appl. Phys.* **34**, 813-818 (1963).
- Cardona, M. Fundamental Reflectivity Spectrum of Semiconductors with Zinc-Blende Structure. *J. Appl. Phys.* **32**, 2151-2155 (1961).
- Cardona, M. & Greenaway, D. L. Fundamental Reflectivity and Band Structure of ZnTe, CdTe, and HgTe. *Phys. Rev.* **131**, 98-103 (1963).
- Bassani, G. F. & Pastori Parravicini, G. *Electronic states and optical transitions in solids*. (Pergamon Press, 1975).
- Kisiel, A. Spektroskopia fazy skondensowanej. in *Promieniowanie synchrotronowe w spektroskopii i badaniach strukturalnych: wybrane zagadnienia* (eds. Kowalski, B. J., Paszkowicz, W. & Görlicha, E. A.) (Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego, 2011).
- Kisiel, A. Widma odbicia światła w zastosowaniu do badań struktury pasmowej niektórych półprzewodników grupy AIIIVI. *Postępy Fiz.* **24**, 35-55 (1973).
- Freeouf, J. L. Far-Ultraviolet Reflectance of II-VI Compounds and Correlation with the Penn-Phillips Gap. *Phys. Rev. B* **7**, 3810-3830 (1973).
- Kisiel, A. Działalność naukowa Pracowni Spektroskopii Optycznej Półprzewodników Instytutu Fizyki Uniwersytetu Jagiellońskiego. Udział w badaniach z zastosowaniem promieniowania synchrotronowego. *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* **14**, 61-72 (2015).
- Moss, T. S., Burrell, G. J. & Ellis, B. *Semiconductor opto-electronics*. (Butterworths, 1973).
- Tauc, J. Optical properties of semiconductors in the visible and ultra-violet ranges. in *Progress in Semiconductors* (eds. Gibson, A. F. & Burges, R. E.) vol. 9 87-133 (1965).

15. Jahoda, F. C. Fundamental Absorption of Barium Oxide from Its Reflectivity Spectrum. *Phys. Rev.* **107**, 1261–1265 (1957).
16. Kittel, C. & Korczak, W. *Wstęp do fizyki ciała stałego*. (Wydawn. Naukowe PWN, 1999).
17. Kisiel, A., Zimnal-Starnawska, M., Antonangeli, F., Piacentini, M. & Zema, N. d-core transitions in ZnTe, CdTe and HgTe. *Il Nuovo Cimento D* **8**, 436–446 (1986).
18. Chelikowsky, J., Chadi, D. J. & Cohen, M. L. Calculated Valence-Band Densities of States and Photoemission Spectra of Diamond and Zinc-Blende Semiconductors. *Phys. Rev. B* **8**, 2786–2794 (1973).
19. Markowski, R. *et al.* Electronic structure of zincblende ZnSe: theory and experiment. *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 3207–3219 (1994).
20. Dębowska, D. Optical Properties of ZnSe: Experiment and Theory, 2nd National Symposium of Synchrotron Radiation Users, Mogilany, Poland, 25-26 October 1993. *Zesz. Nauk. UJ Folia Phys.* **XXXVI**, 53–56 (1994).
21. Kisiel, A. Synchrotron jako narzędzie: Zastosowania promieniowania synchrotronowego w spektroskopii ciała stałego. *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* **5**, 145–167 (2006).
22. *Van Nostrand's Scientific Encyclopedia*. (Springer US, 1995). doi:10.1007/978-1-4757-6918-0.
23. Kisiel, A. Fundamental Reflectivity Spectra of  $Zn_xCd_{1-x}Te$  Crystals in the 2.5 to 4.5 eV Range at Room and Liquid Nitrogen Temperature. *Acta Phys. Pol. A* **A38**, 691–700 (1970).
24. Krause, M., Gumlich, H.-E. & Becker, U. Analysis of d-core excitons and interband transitions in synchrotron-radiation reflectance spectra of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  and  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  within the energy range from 11 to 20 eV. *Phys. Rev. B* **37**, 6336–6343 (1988).
25. Kobrin, P. H. *et al.* Autoionizing resonance profiles in the photoelectron spectra of atomic cadmium. *Phys. Rev. A* **26**, 842–856 (1982).
26. *Diluted magnetic semiconductors*. (Acad. Press, 1988).
27. Kendelewicz, T. & Kierzek-Pecold, E. Fundamental reflectivity spectra of  $Hg_{1-x}Mn_xTe$  mixed crystals in the 1.7 to 3.5 eV energy range. *Solid State Commun.* **25**, 579–581 (1978).
28. Kendelewicz, T. Reflectivity spectra of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  mixed crystals in the vicinity of the E1 and E1 +  $\Delta$ 1 transitions. *Solid State Commun.* **36**, 127–131 (1980).
29. Zimnal-Starnawska, M. *et al.* Reflectivity Spectra of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ,  $Zn_{1-x}Mn_xS$  and  $Zn_{1-x}Mn_xSe$ , in the 0.7 - 8.1 eV Energy Range. *J. Phys. C Solid State Phys.* **17**, 615–621 (1984).
30. Kisiel, A. The Influence of Mn 3d, on  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  Fundamental Reflectivity, User Meeting, Italian Physical Society, Bologna – Italy. *Conf Proc Synchrotron Radiat. Frascati* **5**, 167 (1986).
31. Kisiel, A. The Influence of 3d Mn Electrons on the  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  Fundamental Reflectivity Spectra. *Acta Phys. Pol. A* **A71**, 231–233 (1987).
32. Kisiel, A. *et al.* Room-temperature fundamental reflectivity spectra of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  in the 0.5-30 eV energy range. *J. Phys. C Solid State Phys.* **20**, 5601–5612 (1987).
33. Dębowska, D. *et al.*  $Zn_{1-x}Mn_xTe$  fundamental reflectivity spectra in the 0.5–10.0 eV energy range. *Solid State Commun.* **70**, 699–703 (1989).
34. Taniguchi, M., Ley, L., Johnson, R. L., Ghijsen, J. & Cardona, M. Synchrotron radiation study of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  ( $0 \leq x \leq 0.65$ ). *Phys. Rev. B* **33**, 1206–1212 (1986).
35. Kisiel, A. *et al.* X-ray absorption spectroscopy of CdMnTe. *J. Cryst. Growth* **101**, 237–240 (1990).
36. Kisiel, A. *et al.* X-ray near-edge structure of the II-VI compounds containing manganese: Experimental and theoretical studies of  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  and  $Zn_{1-x}Mn_xTe$ . *Phys. Rev. B* **44**, 11075–11084 (1991).
37. Sarem, A. & *et al.* Optical Properties of  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  at 300 K in the visible and ultraviolet energy range. *Acta Phys. Pol. A* **A73**, 355–358 (1986).
38. Dębowska, D., Zimnal-Starnawska, M., Kisiel, A. & Girit, W. Liquid Nitrogen and Room Temperature Reflectivity Spectra of  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  in the 0.5-6.0 eV Energy Range. *Acta Phys. Pol. A* **86**, 1015–1020 (1994).
39. Kisiel, A., Piacentini, M., Antonangeli, F., Zema, N. & Mycielski, A.  $Cd_{1-x}Fe_xSe$  room temperature fundamental reflectivity in 4–10 eV energy range. *Solid State Commun.* **70**, 693–698 (1989).

40. Piacentini, M. *et al.* Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se room-temperature reflectivity in the 10-25 eV energy range. *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 3707–3716 (1993).
41. Dębowska, D. *et al.* Vacuum Ultraviolet Reflectivity of Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Te. *Acta Phys. Pol. A* **82**, 341–347 (1992).
42. Dębowska, D. *et al.* The reflectivity and photoconductivity spectra of Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Te in the 1.0-30.0 eV energy range. *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 9345–9354 (1993).
43. Zema, N. *et al.* Synchrotron Radiation Photoemission Studies of Fe 3d States in Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se. *Acta Phys. Pol. A* **86**, 861–867 (1994).
44. Zema, N. *et al.* Synchrotron Radiation Photoemission Studies of Fe 3d states in Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se. in *Proceedings of the 11th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics* 497–502 (Elsevier, 1996). doi:10.1016/B978-0-444-82245-1.50124-2.
45. Lama, F. *et al.* Synchrotron radiation photoemission study of Fe 3d electronic states in Cd<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se and Zn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>Se compounds. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **104**, 185–194 (1999).
46. Kisiel, A. & *et al.* XANES Spectroscopy of CdFeTe and Hypothetical Zinc Blende FeTe, X-Ray Absorption Fine Structure. in *X-Ray Absorption Fine Structure* (ed. Samar Hasain, S.) 332–336 (Ellis Horwood Series in Science and Technology, 1991).
47. Kisiel, A. *et al.* X-ray absorption near edge structure analysis of CdFeTe: XANES experiment and theoretical LMTO calculations. *Solid State Commun.* **81**, 151–154 (1992).
48. Zimnal-Starnawska, M. *et al.* Liquid Nitrogen Temperature Reflectivity Spectra of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se and Zn<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>Se Mixed Crystals. *Acta Phys. Pol. A* **86**, 869–874 (1994).
49. Dębowska, D. *et al.* Room and Liquid Nitrogen Temperature Reflectivity Spectra of Co,Se Mixed Crystals. *Acta Phys. Pol. A* **87**, 275–278 (1995).
50. Kisiel, A. *et al.* The influence of transition metals on the electronic structure of ZnSe host crystal: fundamental reflectivity analysis. *J. Phys. Condens. Matter* **9**, 8767–8786 (1997).
51. Dębowska, D. & *et al.* The Study of Transition Metal Influence on the Electronic Structure of Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se. *Univ. Jagell. Folia Phys.* **XXXIX**, 161–167 (1998).
52. Hołda, A. *et al.* Electronic Structure of Zinc-Blende Zn<sub>0.5</sub>Co<sub>0.5</sub>Se: Theoretical Study. *Acta Phys. Pol. A* **90**, 817–820 (1996).
53. Markowski, R. *et al.* Electronic Structure of Zinc-Blende Zn<sub>0.5</sub>V<sub>0.5</sub>Se: Theoretical Study. *Acta Phys. Pol. A* **88**, 1023–1027 (1995).
54. Zema, N. *et al.* Synchrotron Radiation Photoemission Studies of Mn 3d States in Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>Se. *Acta Phys. Pol. A* **87**, 495–499 (1995).
55. Lee, P. M., Kisiel, A., Burattini, E. & Demianiuk, M. X-ray near-edge structure analysis of ZnSe, ZnMnSe and ZnFeSe: experimental and theoretical studies. *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 5771–5781 (1994).
56. Kisiel, A. *et al.* XANES analysis of ZnSe ternary compounds with transition metals (TM): experimental and theoretical LMTO studies. *J. Alloys Compd.* **284**, 1–9 (1999).
57. Zimnal-Starnawska, M., Czarnecka-Such, E., Kisiel, A., Frentrup, W. & Gariat, W. XANES Analysis of L<sub>3,2</sub> Edges of Zinc Selenides with Transition Metals. *J. Phys. IV* **7**, C2-1201-C2-1202 (1997).
58. Joannopoulos, J. D. & Cohen, M. L. Theory of Short-Range Order and Disorder in Tetrahedrally Bonded Semiconductors. in *Solid State Physics* vol. 31 71–148 (Elsevier, 1976).
59. Phillips, J. C. Spectroscopic and Morphological Structure of Tetrahedral Oxide Glasses. in *Solid State Physics* vol. 37 93–171 (Elsevier, 1983).
60. Tyczkowski, J. *et al.* Electronic properties of plasma-deposited films prepared from tetramethylsilane. *Thin Solid Films* **209**, 250–258 (1992).
61. Margaritondo, G. *Introduction to synchrotron radiation.* (Oxford University Press, 1988).
62. Kisiel, A. Wybrane zagadnienia synchrotronowej absorpcyjnej spektroskopii rentgenowskiej (SXAS). *Synchrotron Radiat. Nat. Sci.* **20**, 99–117 (2020).







**Polish Synchrotron Radiation Society Board**  
**The term of office: 2020 – 2023**

**Chairman:**

Wojciech Kwiatek  
Institute of Nuclear Physics PAS  
Radzikowskiego 152  
31-142 Krakow  
[wojciech.kwiatek@ifj.edu.pl](mailto:wojciech.kwiatek@ifj.edu.pl)

**Vice Chairman:**

Jakub Szlachetko  
Institute of Nuclear Physics PAS  
Radzikowskiego 152  
31-142 Krakow  
[jakub.szlachetko@ifj.edu.pl](mailto:jakub.szlachetko@ifj.edu.pl)

**Vice Chairman:**

Agnieszka Witkowska  
Faculty of Applied Physics and  
Mathematics  
Narutowicza 11/12  
80-233 Gdansk  
[agnieszka@mif.pg.gda.pl](mailto:agnieszka@mif.pg.gda.pl)

**Treasurer:**

Joanna Czapla-Maszaftiak  
Institute of Nuclear Physics PAS  
ul. Radzikowskiego 152  
31-142 Krakow  
[joanna.czapla@ifj.edu.pl](mailto:joanna.czapla@ifj.edu.pl)

**Secretary of the Board:**

Edyta Piskorska-Hommel  
Institute of Low Temperature  
and Structure Research PAS  
Okólna 2, 50-422 Wrocław  
[e.piskorska@intibs.pl](mailto:e.piskorska@intibs.pl)

**Board Member:**

Marcin Klepka  
Institute of Physics PAS  
al. Lotników 32/46  
02-668 Warsaw  
[mklepka@ifpan.edu.pl](mailto:mklepka@ifpan.edu.pl)

**Board Member:**

Maciej Kozak  
Faculty of Physics  
Adam Mickiewicz University  
Uniwersytetu Poznańskiego 2  
61-614 Poznan  
[mkozak@amu.edu.pl](mailto:mkozak@amu.edu.pl)

**Board Member:**

Zuzanna Pietralik-Molińska  
Faculty of Physics  
Adam Mickiewicz University  
Uniwersytetu Poznańskiego 2  
61-614 Poznan  
[zuzannap@amu.edu.pl](mailto:zuzannap@amu.edu.pl)

**Board Member:**

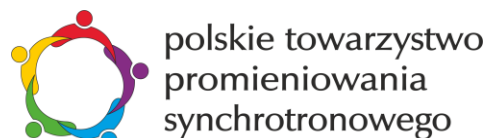
Marcin Sikora  
Academic Centre for Materials and  
Nanotechnology AGH  
al. Mickiewicza 30  
30-059 Krakow  
[marcin.sikora@agh.edu.pl](mailto:marcin.sikora@agh.edu.pl)

**Board Member:**

Ryszard Sobierajski  
Institute of Physics PAS  
al. Lotników 32/46  
02-668 Warsaw  
[ryszard.sobierajski@ifpan.edu.pl](mailto:ryszard.sobierajski@ifpan.edu.pl)

**Board Member:**

Marek Stankiewicz  
National Synchrotron  
Radiation Centre SOLARIS  
Jagiellonian University  
Czerwone Maki 98  
30-392 Krakow  
[m.j.stankiewicz@uj.edu.pl](mailto:m.j.stankiewicz@uj.edu.pl)





polish synchrotron  
radiation society

Bulletin of the Polish Synchrotron Radiation Society

# SYNCHROTRON RADIATION IN NATURAL SCIENCE