

## Załącznik nr 2

### Autoreferat

**1. Imię i Nazwisko:** Karol Strzałkowski

**2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:**

Październik 2003 – czerwiec 2008

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, Studium Doktoranckie, uzyskany tytuł: **Doktor Nauk Fizycznych**; praca doktorska: *Otrzymywanie i badanie właściwości fototermicznych i fotoelektrycznych mieszanych kryształów AII – BVI*, promotor: prof. dr. hab. Franciszek Firszt,

Październik 2003 – czerwiec 2006

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, kierunek Fizyka Techniczna, specjalność – Informatyka Stosowana, uzyskany tytuł: **Inżynier**;

Październik 2001 – czerwiec 2003

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, kierunek Fizyka, specjalność – Mikroelektronika > Fizyczne Podstawy Mikroelektroniki; uzyskany tytuł: **Magister Fizyki**;

Październik 1998 – czerwiec 2001

Uniwersytet Mikołaja Kopernika, Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej, kierunek Fizyka, specjalność – Mikroelektronika > Fizyczne Podstawy Mikroelektroniki; uzyskany tytuł: **Licencjat Fizyki**;

**3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/ artystycznych:**

1 luty 2013 – 31 lipiec 2013 staż po-doktorski w National R&D Institute for Isotopic and Molecular Technologies, Cluj-Napoca, Romania

1 październik 2010 – obecnie – adiunkt w Instytucie Fizyki UMK

1 marzec 2007 – 30 wrzesień 2010 – asystent w Instytucie Fizyki UMK

**4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):**

Jako osiągnięcie naukowe wynikające z ustawy wskazuję monotematyczny cykl publikacji pod zbiorczym tytułem:

**Własności termiczne materiałów półprzewodnikowych z grupy II-VI.**

- H1. **K. Strzałkowski**, *The composition effect on the thermal and optical properties across CdZnTe crystals*, J. Phys. D: Appl. Phys. 49 (2016) 435106 – 435112.
- H2. **K. Strzałkowski**, M. Streza, D. Dadarlat, A. Marasek, *Thermal characterization of II–VI binary crystals by photopyroelectric calorimetry and infrared lock-in thermography*, J. Therm. Anal. Calorim. 119 (2015) 319 – 327.
- H3. **K. Strzałkowski**, M. Streza, M. Pawlak, *Lock-in thermography versus PPE calorimetry for accurate measurements of thermophysical properties of solid samples: a comparative study*, Measurement 64 (2015) 64 – 70.
- H4. **K. Strzałkowski**, D. Dadarlat, M. Streza, J. Zakrzewski, *Thermal characterization of ZnBeMnSe mixed compounds by means of photopyroelectric and lock-in thermography methods*, Appl. Phys. A 119 (2015) 1165 – 1171.
- H5. **K. Strzałkowski**, D. Dadarlat, M. Streza, F. Firszt, *On the optimization of experimental parameters in photopyroelectric investigation of thermal diffusivity of solids*, Thermochim. Acta 614 (2015) 232 – 238.
- H6. **K. Strzałkowski**, *Effect of lattice disorder on the thermal conductivity of ZnBeSe, ZnMgSe and ZnBeMgSe crystals*, Mater. Chem. Phys. 163 (2015) 453 – 459.
- H7. **K. Strzałkowski**, F. Firszt, A. Marasek, *Thermal diffusivity, effusivity and conductivity of CdMnTe mixed crystals*, Int. J. Thermophys. 35 (2014) 2140 – 2149.
- H8. **K. Strzałkowski**, *Characterization of thermal properties of Cd<sub>1-x-y</sub>Zn<sub>x</sub>Mg<sub>y</sub>Se mixed crystals by means of photopyroelectric and infrared imaging techniques*, Mater. Sci. Eng. B 184 (2014) 80 – 87.

## **Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.**

### **1. Wstęp**

Szerokopasmowe roztwory stałe związków II-VI są bardzo interesującymi półprzewodnikami zarówno ze względów poznawczych, jak również aplikacyjnych. Tym niemniej, ich własności fizyczne są słabo zbadane głównie ze względu na nietatwe technologie ich otrzymywania. Materiały te znalazły zastosowanie jako potencjalne źródła światła [1], jako materiały magnetyczne [2], jako detektory promieniowania (podczerwonego, ultrafioletowego,  $x$  oraz gamma) [3-5], w fotowoltaice [6], w urządzeniach bazujących na ZnO [7] oraz w innych aplikacjach w nowoczesnej optoelektronice. Z aplikacyjnego punktu widzenia bardzo ważną cechą mieszanych kryształów trój- i czteroskładnikowych jest możliwość niemal ciągłej zmiany wartości ich przerwy energetycznej i stałej sieci.

W przypadku wielu urządzeń optoelektronicznych odpowiednie odprowadzanie ciepła jest krytyczne z punktu widzenia ich poprawnego funkcjonowania. Dlatego jednym z ważniejszych parametrów charakteryzujących materiały użytkowe, a w szczególności materiały stosowane w elektronice, jest przewodnictwo cieplne. Zjawisko przewodnictwa cieplnego kryształów półprzewodnikowych jest skomplikowanym zagadnieniem. W przewodnictwie cieplnym mogą brać udział zarówno fonony (sieć krystaliczna), jak również swobodne nośniki. Pokazano, że w przypadku szerokopasmowych półprzewodników z grupy II-VI wkład pochodzący od swobodnych nośników jest praktycznie pomijalny [8]. Kluczowym zagadnieniem w przypadku przewodnictwa cieplnego jest sztywność sieci krystalicznej oraz ilość centrów rozpraszania fononów i nośników. Z uwagi na wysoką czułość termicznej przewodności na jakość struktury krystalicznej, jej pomiar daje wprost wyobrażenie o jakości badanego materiału. Z kolei odwrotność dyfuzyjności termicznej, nazywana współczynnikiem wyrównywania temperatur, jest bardzo ważnym parametrem z punktu widzenia aplikacji, którego znajomość jest potrzebna przy projektowaniu i konstrukcji urządzeń półprzewodnikowych. Wyznaczenie parametrów termicznych zupełnie nowych materiałów jest zatem bardzo istotne.

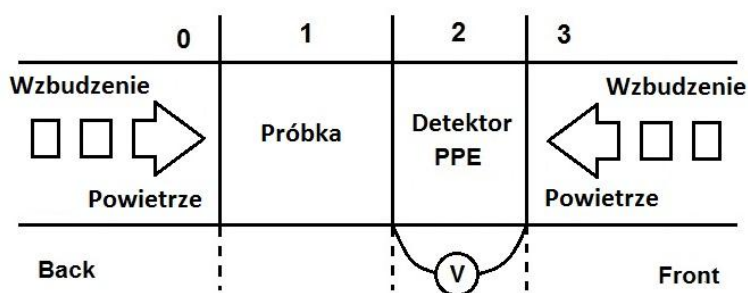
Wszystkie badane kryształy zostały otrzymane zmodyfikowaną metodą Bridgmana w Zespole Fizyki Półprzewodników w Instytucie Fizyki UMK przy wiodącym udziale autora wniosku na bazie binarnych związków o wysokiej czystości takich jak ZnSe, ZnTe, CdSe i CdTe. Głównym celem pracy było zbadanie zależności parametrów termicznych w funkcji składu dla poszczególnych serii kryształów trój- i czteroskładnikowych. W ramach niniejszej pracy scharakteryzowano parametry termiczne ponad 50 różnego rodzaju mieszanych kryształów z grupy II-VI. Były to następujące grupy materiałów: związki binarne ZnSe, ZnTe, CdSe i CdTe, trójskładnikowe:  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Be_xSe$ ,  $Cd_{1-x}Mn_xTe$  i  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , oraz mieszane kryształy czteroskładnikowe:  $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_ySe$ ,  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  oraz  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$ . Wszystkie wymienione wyżej związki znajdują lub mogą znaleźć zastosowanie w nowoczesnych urządzeniach optoelektronicznych, takich jak: lasery, diody elektroluminescencyjne czy detektory. Celem wyznaczenia szukanych parametrów termicznych skorzystano z metody fotoakustycznej z detekcją piroelektryczną (photopyroelectric calorimetry - PPE) w różnych konfiguracjach pomiarowych [9-11]. W ten

sposób wyznaczono termiczną dyfuzyjność i efuzyjność badanych materiałów. W celu obliczenia ciepła właściwego badanych związków określono ich gęstość z pomiarów geometrycznych oraz ich masy. Z prostych zależności między wyznaczonymi parametrami określono ostatecznie termiczną przewodność. W taki sposób zrealizowano główny cel pracy, jakim była kompletna charakterystyka termiczna wybranych kryształów z grupy II-VI w funkcji składu. Otrzymane wyniki zostały przeanalizowane w modelu zaproponowanym przez Adachi'ego dla mieszanych kryształów półprzewodnikowych [12,13].

Technika PPE jest metodą kontaktową i jej głównym problemem w przypadku próbek w postaci ciał stałych jest zapewnienie dobrego kontaktu termicznego pomiędzy próbką a detektorem [14-16]. W praktyce realizuje się go przyklejając próbkę do detektora za pomocą niewielkiej ilości różnego rodzaju cieczy. Tak uzyskane wyniki kontroluje się zwykle za pomocą różnych metod bezkontaktowych. W niniejszej pracy autor weryfikował uzyskane wyniki za pomocą aktywnej termografii w podczerwieni z detekcją lock-in [17]. Kolejnym celem niniejszej pracy było zaadaptowanie metody PPE do pomiarów materiałów półprzewodnikowych z grupy II-VI. W toku badań pokazano, że wpływ warstwy sprzęgającej można zminimalizować poprzez odpowiednią modyfikację układu eksperymentalnego i właściwy wybór cieczy sprzęgającej. W ten sposób udało się w sposób zadowalający przystosować metodę fotopirokalorymetryczną do pomiarów kryształów z grupy II-VI.

## 2. Podstawy teoretyczne stosowanych technik pomiarowych

Fotopirokalorymetria PPE opiera się na detekcji piroelektrycznej, w której układ próbka-detektor wzbudza się promieniowaniem o modulowanym natężeniu w dwóch podstawowych konfiguracjach (Rys. 1). W przypadku, gdy światło pada bezpośrednio na próbkę mamy do czynienia z konfiguracją typu *rewers* (back PPE, BPPE), w przeciwnym wypadku konfiguracja nazywana jest *front* (FPPE).



Rys. 1. Podstawowe konfiguracje eksperymentalne w detekcji piroelektrycznej.

### 2.1 Konfiguracja BPPE

W konfiguracji *rewers* absorbująca próbka  $s$  znajduje się detektorze piroelektrycznym  $p$  a cały układ otacza powietrze. Zakładając idealny kontakt termiczny między badaną próbką a detektorem i jednowymiarowy model propagacji ciepła przez układ warstwowy, zespolony sygnał piroelektryczny można opisać równaniem [9-11]:

$$V = \frac{2V_0 e^{-\sigma_s L_s}}{b_{sp} + 1} \frac{1 - e^{-2\sigma_p L_p}}{1 + R_{sp} e^{-2\sigma_p L_p} - (R_{sp} + e^{-2\sigma_p L_p}) e^{-2\sigma_s L_s}} \quad (1)$$

gdzie:  $V_0$  jest stałą aparaturową,  $i$  oraz  $j$  reprezentują odpowiednio warstwy  $s$  i  $p$  komórki pomiarowej,  $R_{ij} = (b_{ij} - 1)/(b_{ij} + 1)$  jest współczynnikiem odbicia fali termicznej na interfejsie  $ij$ ,  $b_{ij} = e_i/e_j$  gdzie  $e$  jest termiczną efuzyjnością,  $\sigma_i = (1+i)a_i$  jest zespolonym współczynnikiem dyfuzji, gdzie  $a_i$  jest odwrotnością termicznej drogi dyfuzji  $\mu_i$ ,  $a_i = 1/\mu_i$ ,  $\mu_i = (2\alpha_i/\omega)^{1/2}$ ,  $\omega$  jest częstością kołową a  $L_i$  jest grubością warstwy  $i$ . W celu wyeliminowania czynnika aparaturowego  $V_0$  stosuje się procedurę normalizującą polegającą na pomiarze odpowiedzi układu bez badanej próbki (detektor jest pusty) [11]. Po normalizacji, przy założeniu, że zarówno badana próbka jak również detektor są termicznie grube ( $\mu_i < L_i$ ), amplituda (2) oraz faza (3) równania (1) mają następującą postać:

$$\ln|V_n| = \ln \frac{2}{b_{sp} + 1} - L_s \left( \frac{\omega}{2\alpha_s} \right)^{1/2} \quad (2)$$

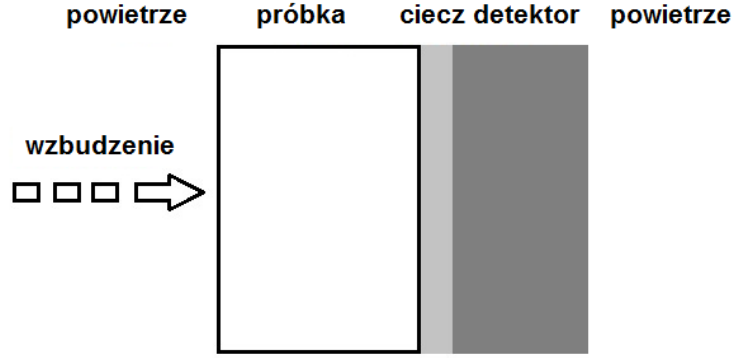
$$\Theta = \Theta_0 - L_s \left( \frac{\omega}{2\alpha_s} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Szukaną wartość termicznej dyfuzyjności można wyznaczyć korzystając zarówno z amplitudy, jak również z fazy sygnału piroelektrycznego. W tym celu należy wykonać pomiar w funkcji grubości badanej próbki lub częstotliwości modulacji. Pierwszy typ pomiaru możliwy jest tylko dla cieczy, w przypadku ciał stałych wykonuje się skan częstotliwościowy. Wartości termicznej dyfuzyjności prezentowane w poniższej pracy były otrzymywane z nachylenia  $n$  wykresu fazy w funkcji pierwiastka z częstotliwości modulacji. W takim przypadku słuszny jest wzór umożliwiający obliczenie wartości termicznej dyfuzyjności:

$$\alpha_s = \frac{L_s^2 \pi}{n^2} \quad (4)$$

Wyniki otrzymywane z amplitudy były brane pod uwagę tylko jako referencja, tzn. przy dużej różnicy w porównaniu z wynikami z fazy dany pomiar był odrzucany jako niepoprawny. Opieranie się na fazie jest związane z tym, że amplituda mierzonego sygnału może podlegać zmianom z uwagi na podatność na wpływ czynników zewnętrznych, np. wahania mocy promieniowania wzbudzającego.

W powyższych wzorach zakłada się idealny kontakt termiczny pomiędzy detektorem a badaną próbką, pomijając wpływ warstwy sprzęgającej. W rzeczywistości otrzymane wartości termicznej dyfuzyjności są zawsze w mniejszym lub większym stopniu obarczone dodatkową niepewnością wynikającą z konieczności stosowania cieczy sprzęgającej. W celu przeanalizowania tego problemu w sposób systematyczny wykonano liczne symulacje teoretyczne w oparciu o model 5-warstwowy (Rys. 2).



Rys. 2. Model 5-warstwowy w konfiguracji BPPE.

Obliczenia teoretyczne były prowadzone w oparciu o równanie zespolone opisujące powyższy system, które podał Salazar [15]:

$$V_n = 4 \frac{1 - R_s}{1 - R_p} \frac{e^{-\sigma_s L_s}}{(1 + b_{sf})(1 + b_{fp})e^{\sigma_f L_f} + (1 - b_{sf})(1 - b_{fp})e^{-\sigma_f L_f}} \quad (5)$$

gdzie:  $V_n$  jest znormalizowanym sygnałem piroelektrycznym,  $R_i$  jest optycznym współczynnikiem odbicia, indeksy  $s, f$  i  $p$  oznaczają odpowiednio próbkę, ciecz oraz detektor.

## 2.2 Konfiguracja front PPE

W konfiguracji *front* światło wzbudzające pada bezpośrednio na piroelektryk, natomiast próbka pełni rolę odbiornika ciepła (radiatora) transmitowanego poprzez detektor. Zespolony sygnał piroelektryczny po normalizacji z wykorzystaniem procedury pustego detektora w takim przypadku jest dany następującym wzorem [9-11]:

$$V_n = \frac{1 - e^{-\sigma_p L_p} + R_{sp} (e^{-2\sigma_p L_p} - e^{-\sigma_p L_p})}{1 + R_{sp} e^{-2\sigma_p L_p}} \quad (6)$$

Przy założeniu termicznie grubego detektora i próbki dostajemy:

$$V_n = 1 - (1 + R_{sp}) e^{-\sigma_p L_p} \quad (7)$$

Można pokazać, że w takim przypadku amplituda  $V_n$  i faza  $\phi_n$  sygnału piroelektrycznego wyrażają się następującymi wzorami [11]:

$$|V_n| = \sqrt{[(1 + R_{sp}) e^{-a_p L_p} \sin(a_p L_p)]^2 + [1 - (1 + R_{sp}) e^{-a_p L_p} \cos(a_p L_p)]^2} \quad (8)$$

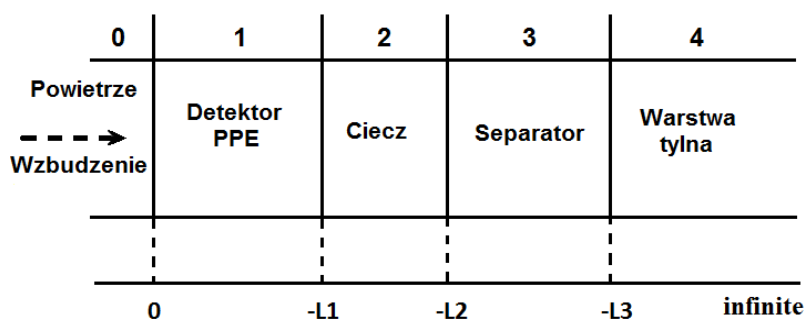
$$\phi_n = \arctan \frac{(1 + R_{sp}) e^{-a_p L_p} \sin(a_p L_p)}{1 - (1 + R_{sp}) e^{-a_p L_p} \cos(a_p L_p)} \quad (9)$$

Efuzyjność termiczną badanej próbki można otrzymać z dopasowania wymienionych wyżej zależności teoretycznych do punktów eksperymentalnych. Jeżeli znamy parametry termiczne badanej próbki można wyznaczyć własności termiczne samego detektora. Dla fazy znormalizowanej z użyciem pustego piroelektryka prawdą jest poniższa zależność [11]:

$$\frac{L_p}{\mu_p} = \pi \Rightarrow \alpha_p = \frac{L_p^2 f_o}{\pi} \quad (10)$$

gdzie  $f_o$  jest częstotliwością, przy której faza przekracza zero i staje się ujemna. Wzór ten umożliwia wyznaczenie termicznej dyfuzyjności detektora.

Wadą techniki PPE szczególnie w konfiguracji *rewers*, ale również *front* jest konieczność stosowania cieczy sprzęgającej próbkę z detektorem. Zapewnienie idealnego kontaktu termicznego w praktyce jest bardzo trudne. W związku z tym opracowana została technika wyznaczania termicznej efuzyjności metodą nakładania się fal termicznych (TWRC – thermal wave resonator cavity) [11,18]. W metodzie tej komórka pomiarowa składa się z detektora, cieczy sprzęgającej, separatora oraz warstwy tylnej (Rys. 3).



Rys. 3. Model komórki pomiarowej w technice TWRC.

Przy założeniu jednowymiarowego modelu propagacji ciepła w układzie, zespolony sygnał PPE w metodzie TWRC jest dany przez następujące równanie [11,18]:

$$V_n = \frac{1 - R_{21} e^{-2\sigma_1 L_1} (e^{-\sigma_1 L_1} - 1) - \rho_{21} (e^{-\sigma_1 L_1} - e^{-2\sigma_1 L_1})}{1 - \rho_{21} e^{-2\sigma_1 L_1} (e^{-\sigma_1 L_1} - 1) - R_{21} (e^{-\sigma_1 L_1} - e^{-2\sigma_1 L_1})} \quad (11)$$

gdzie:

$$R_{21} = \frac{1 - b_{21}}{1 + b_{21}}$$

$$\rho_{21} = \frac{(1 - b_{21}) + \rho_{32} (1 + b_{21}) e^{-2\sigma_2 L_2}}{(1 + b_{21}) + \rho_{32} (1 - b_{21}) e^{-2\sigma_2 L_2}}$$

$$\rho_{32} = \frac{(1 - b_{32}) + \rho_{43}(1 + b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}}{(1 + b_{32}) + \rho_{43}(1 - b_{32})e^{-2\sigma_3 L_3}}$$

$$\rho_{43} = \frac{1 - b_{43}}{1 + b_{43}}$$

W przypadku gdy warstwa tylna jest powietrzem i jednocześnie warstwa  $L_3$  jest termicznie gruba ( $\exp(-2\sigma_3 L_3) \sim 0$ )  $\rho_{43}$  nie liczy się, a  $\rho_{32}$  redukuje się do:  $\rho_{32} = (1 - b_{32}) / (1 + b_{32})$  (separator staje się warstwą tylną). Najważniejszą zaletą tej metody, w porównaniu do klasycznych metod częstotliwościowych, jest możliwość kontroli rodzaju i grubości cieczy sprzęgającej. Pomiar wykonuje się przy ustalonej częstotliwości modulacji i zmienia się w sposób precyzyjny grubość warstwy płynu. W takim przypadku osobna procedura normalizacyjna nie jest potrzebna, ponieważ taka informacja jest już zawarta w skanie pomiarowym (w obszarze gdzie ciecz jest termicznie gruba). W metodzie tej możliwe jest uzyskanie informacji o właściwościach termicznych każdej z warstw, jednakże na potrzeby poniższej pracy skupiono się na wyznaczeniu termicznej efuzyjności próbek kryształów z grupy II-VI, które służyły jako separator (warstwa 3). Wadą tej techniki w porównaniu do standardowego pomiaru w konfiguracji *front* jest wyższy stopień skomplikowania układu pomiarowego oraz większa czasochłonność wykonania pomiaru.

### 2.3 Termografia aktywna w podczerwieni

Jak wspomniano wyżej konieczność stosowania cieczy sprzęgającej detektor z próbką w metodzie piroelektrycznej wprowadza niepewność związaną z jakością kontaktu termicznego. Z tego powodu w celu weryfikacji i uzgodnienia otrzymanych wyników stosuje się często metody bezkontaktowe wyznaczania termicznej dyfuzyjności. W tej pracy skorzystano z aktywnej termografii w podczerwieni z użyciem odpowiedniej kamery z wbudowanym modułem lock-in. Podstawy teoretyczne termografii dotyczące wyznaczania termicznej dyfuzyjności badanych próbek przedstawiono poniżej.

Równanie propagacji fali cieplnej generowanej przez punktowe i modulowane w czasie źródło poprzez izotropowy, jednorodny oraz termicznie gruby ośrodek opisany termiczną dyfuzyjnością  $\alpha$  jest dane przez [17,19]:

$$T(x,t) = T_0 e^{j(2\pi ft - kx)} \quad (12)$$

gdzie:  $x$  jest kierunkiem propagacji fali,  $T_0$  jest temperaturą powierzchni,  $f$  jest częstotliwością modulacji,  $t$  jest czasem a  $k$  wektorem falowym. Jednowymiarowe równanie dyfuzji ciepła może być w takim przypadku zapisane następująco:

$$\alpha \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2} = \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} \quad (13)$$



Wektor falowy można zapisać następująco:

$$k = \pm(1-j)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \quad (14)$$

Fala termiczna w nieskończoności zbiega się, co daje następujący warunek na  $k$ :

$$k = (1-j)\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}} \quad (15)$$

W takim przypadku równanie fali termicznej może być podane jako:

$$T(x,t) = T_o e^{-\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}x} e^{j\left(2\pi ft - \sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}x\right)} \quad (16)$$

Propagacja fali termicznej w płaszczyźnie ośrodka o termicznej dyfuzyjności  $\alpha$  wzdłuż współrzędnej  $x$  powoduje zmianę fazy zgodnie z wyrażeniem:

$$\Delta\phi = -\sqrt{\frac{\pi f}{\alpha}}x = ax \quad (17)$$

gdzie  $a$  jest nachyleniem odczytanym z wykresu faza-odległość. Termiczna droga dyfuzji jest wtedy dana przez wzór:

$$\mu = \frac{1}{a} = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi f}} \quad (18)$$

Termiczna dyfuzyjność badanej próbki może być obliczona korzystając z powyższego wzoru.

## 2.4 Model Adachi'ego

W trakcie pomiarów uzyskano wartości termicznej dyfuzyjności oraz efuzyjności badanych kryształów. Wiadome jest, że wszystkie parametry termiczne są ze sobą powiązane. Termiczna dyfuzyjność jest dana przez prosty wzór:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C} \quad (19)$$

gdzie:  $k$  jest termiczną przewodnością,  $\rho$  jest gęstością a  $C$  jest ciepłem właściwym. Termiczna efuzyjność wyraża się natomiast następująco:

$$e = (k\rho C)^{1/2} \quad (20)$$

Korzystając z obu powyższych wyrażeń można wyeliminować nieznaną czynnik  $\rho C$  i policzyć wartość termicznej przewodności z prostego wzoru:

$$k = e\alpha^{1/2} \quad (21)$$

W ten sposób próbki badane w ramach tej pracy zostały scharakteryzowane pod kątem własności termicznych.

W przypadku półprzewodników z grupy II-VI główny wkład do przewodnictwa cieplnego ma mechanizm fononowy [8]. Sieciowe przewodnictwo cieplne w przypadku mieszanych kryształów półprzewodnikowych trój- i czteroskładnikowych wymaga wzięcia pod uwagę dodatkowego wkładu pochodzącego od statystycznie rozmieszczonych poszczególnych atomów w sieci krystalicznej. Fenomenologiczny model opisujący sieciową termiczną przewodność dla mieszanych kryształów po raz pierwszy został zaproponowany przez Abelego [12]. Następnie Adachi [13] dodatkowo uprościł model i pokazał, że opór termiczny  $W(x)$  trójskładnikowego kryształu mieszanego opisanego formułą  $A_xB_{1-x}C$  może być dany następującym wzorem:

$$W(x) = xW_{AC} + (1-x)W_{BC} + x(1-x)C_{A-B} \quad (22)$$

gdzie:  $W_{AC}$  i  $W_{BC}$  są oporami termicznymi odpowiednich związków podwójnych, natomiast  $C_{A-B}$  jest wkładem pochodzącym od nieuporządkowania sieciowego. Z powyższego wyrażenia można łatwo otrzymać sieciową przewodność termiczną  $K(x)$ :

$$K(x) = \frac{1}{W(x)} = \frac{1}{xW_{AC} + (1-x)W_{BC} + x(1-x)C_{A-B}} \quad (23)$$

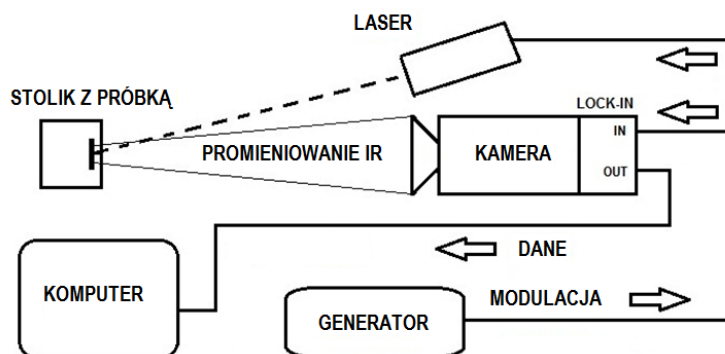
W niniejszej pracy wyniki otrzymane dla wybranych trójskładnikowych kryształów półprzewodnikowych zostały przeanalizowane w ramach powyższego modelu.

### 3. Próbki i układy eksperymentalne

Wszystkie kryształy, które były użyte do badań, zostały otrzymane wysokociśnieniową i wysokotemperaturową zmodyfikowaną metodą Bridgmana [20] w Instytucie Fizyki UMK przy wiodącym udziale autora wniosku. Proces hodowli odbywał się pod ciśnieniem argonu rzędu 150 atm. i pozwalał na otrzymywanie kryształów o długości kilku centymetrów i około 1 cm średnicy. Tak otrzymane kryształy były cięte na płytki o grubości około 1.5 mm. Próbki po wstępnym wyszlifowaniu zostały wypolerowane drobnym proszkiem polerskim. Rzeczywisty skład tak przygotowanych próbek został określony z wykorzystaniem przede wszystkim spektroskopii promieniowania charakterystycznego za pomocą spektrometru Quantax 200 i detektora EDX XFlash 4010. Tak przygotowane próbki były użyte do badań za pomocą detekcji piroelektrycznej. Wszystkie procesy technologiczne z wyjątkiem określenia składu były przeprowadzone w Instytucie Fizyki UMK.

Układ pomiarowy w detekcji piroelektrycznej, zarówno w konfiguracji *rewers*, jak również *front*, składał się z: detektora piroelektrycznego (płytki kryształu  $\text{LiTaO}_3$  z naniesionymi na obu powierzchniach elektrodami w postaci warstw kolejno chromu i złota), dwufazowego wzmacniacza fazoczułego (SR830 lub SR850) oraz lasera wzbudzającego (532 nm, 200 mW lub 405 nm, 300 mW). Laser był modulowany elektronicznie poprzez sygnał

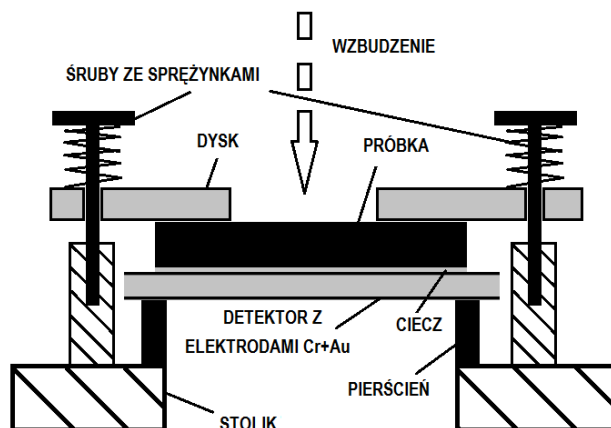
TTL podawany ze wzmacniacza w zakresie częstotliwości od 1 do kilkudziesięciu Hz. W konfiguracjach BPPE oraz FPPE jako ciecz sprzęgająca detektor z próbką użyto glikolu etylenowego. W konfiguracji *rewers* używano przesłony zapobiegającej przypadkowemu oświetleniu detektora przez promieniowanie wzbudzające. Dodatkowo, próbki optycznie przezroczyste pokrywano cienką warstwą absorbującą padające promieniowanie. Ponieważ warstwa poczerniająca była cienka i termicznie wysoko przewodząca zaniechano jej wpływ na otrzymane wyniki. W technice TWRC dodatkowym elementem układu pomiarowego był układ pozwalający na precyzyjną zmianę grubości cieczy sprzęgającej.



Rys. 4. Układ pomiarowy w przypadku termografii aktywnej w podczerwieni.

W przypadku termografii aktywnej w podczerwieni układ eksperymentalny składał się z lasera DPSS (Laser Quantum OPUS, 532 nm, 500 mW) modulowanego elektronicznie, kamery na podczerwień (FLIR 7200 z wbudowanym modułem lock-in, matrycą detektorów InSb 256×320 pikseli o czułości w zakresie spektralnym 1.5–5.1  $\mu\text{m}$ , częstotliwością próbkowania 100 Hz), komputera oraz stolika z próbką. Opisany układ został schematycznie przedstawiony na Rys. 4.

W standardowej metodzie BPPE w toku badań wprowadzono modyfikację mającą na celu minimalizację wpływu grubości warstwy sprzęgającej na otrzymane wartości termicznej dyfuzyjności [H3,H5]. Modyfikacja polegała na dociśnięciu badanej próbki do detektora za pomocą dysku oraz trzech jednakowych sprężyn działających na dysk. Schemat zmienionej komórki w konfiguracji *rewers* przedstawia Rys. 5.



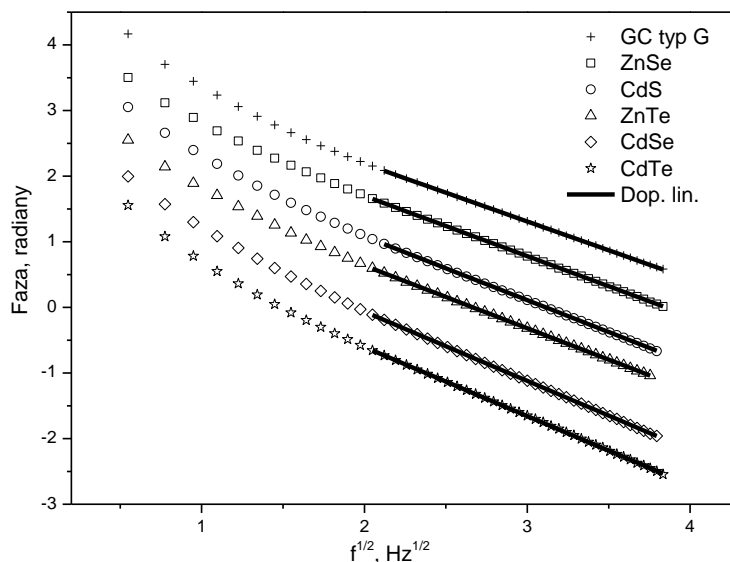
Rys. 5. Modyfikacja układu pomiarowego w metodzie BPPE.

Wszystkie pomiary z użyciem kamery na podczerwień zostały wykonane w czasie stażu po-doktorskiego w Kluż-Napoka, w Rumuni. Część pomiarów dotyczących technik fotopiroelektrycznych została wykonana również w czasie stażu (około 30% zaprezentowanych w publikacjach), pozostała część po powrocie do kraju na zbudowanym od podstaw stanowisku doświadczalnym.

#### 4. Omówienie otrzymanych wyników

##### 4.1 Kryształy binarne, mieszane $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_ySe$ oraz $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$

Pomiary termicznej dyfuzyjności kryształów binarnych,  $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_ySe$  i  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  przeprowadzono w konfiguracji BPPE oraz z użyciem aktywnej termografii w podczerwieni [H2,H4,H8]. W celu porównania otrzymanych wyników z danymi literaturowymi w pierwszej kolejności zbadano własności termiczne wybranych związków podwójnych z grupy II-VI (ZnSe, ZnTe, CdSe oraz CdTe). Dodatkowo jako próbkę referencyjną użyto węgla szklisty (Glassy-like Carbon GC, typ G) o znanych własnościach materiałowych oraz o podobnej wartości termicznej dyfuzyjności w porównaniu do badanych półprzewodników. W przypadku kryształów mieszanych poczwórnych zastosowano metodologię i techniki pomiarowe bardzo podobne jak w przypadku związków podwójnych. Z tego powodu omówienie otrzymanych wyników tej sekcji zostanie zaprezentowane na przykładzie kryształów binarnych [H2].

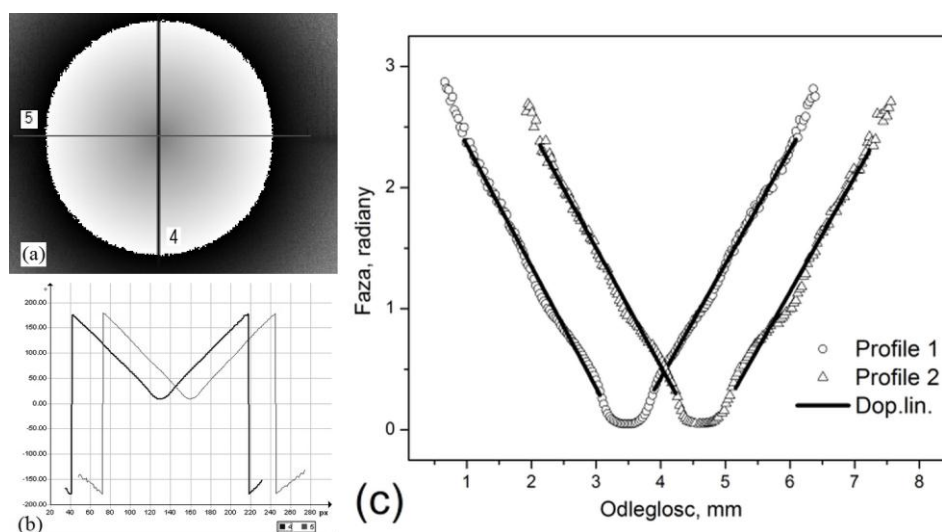


Rys. 6. Zależności sygnału fazy od pierwiastka z częstotliwości modulacji dla badanych materiałów, punkty - dane eksperymentalne, linie - dopasowania liniowe.

Typowy przebieg fazy sygnału w funkcji pierwiastka z częstotliwości modulacji dla badanych materiałów podwójnych oraz próbki GC przedstawia Rys. 6. W obszarze małych częstotliwości wyraźnie zaznacza się nieliniowy charakter przebiegów fazowych spowodowany faktem, że próbka i/lub detektor (grubość 0.5 mm) są w tym obszarze

termicznie cienkie. Dla częstotliwości powyżej 4 Hz zarówno badane próbki, jak również detektor przechodzą do obszaru, w którym są termicznie grube. W takim przypadku, zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi, faza zachowuje się liniowo w funkcji pierwiastka z częstotliwości modulacji. Z tych powodów dopasowania liniowe wykonano w zakresie od 4 do 15 Hz korzystając z metody najmniejszych kwadratów. Termiczną dyfuzyjność badanych materiałów obliczono korzystając z wyrażenia (4).

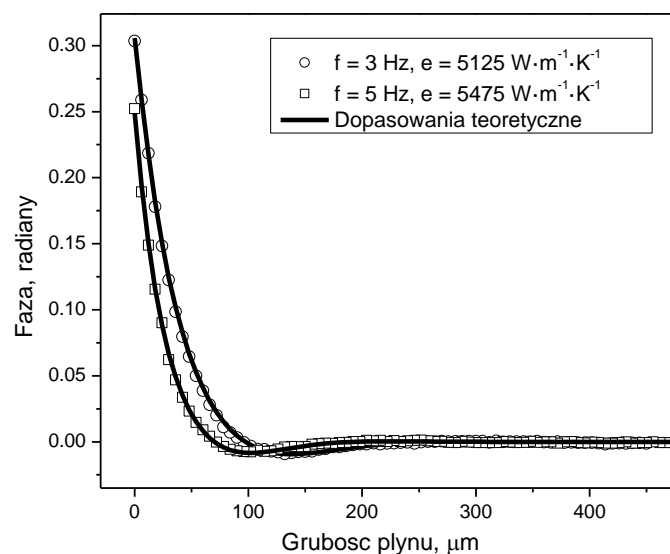
Aktywna termografia w podczerwieni pozwoliła na uzyskanie termicznych obrazów fazowych badanych próbek. Obraz fazowy uzyskany dla próbki ZnSe (a) z odpowiadającymi mu profilami fazowymi (b i c) został pokazany na Rys. 7.



Rys. 7. Termiczny obraz fazowy próbki ZnSe (a) z odpowiadającymi profilami fazowymi (b i c), punkty to dane pomiarowe, linie – dopasowania liniowe.

Obszar wzbudzany przez laser cechuje się stałą wartością fazy (plateau na wykresie). Na podstawie wielkości tego obszaru można oszacować średnicę plamki lasera, która w tym przypadku wyniosła około  $150 \mu\text{m}$  ( $1 \text{ piksel} = 30 \mu\text{m}$ ). Poza tym obszarem fale termiczne propagują się po całej powierzchni badanej próbki symetrycznie od punktu wzbudzenia na odległość mniej więcej  $3 \text{ mm}$ . Skoki fazy widoczne na rysunku (b) są spowodowane dodawaniem przez wzmacniacz lock-in do mierzonej fazy stałej wartości  $360^\circ$  w przypadku gdy faza spada poniżej  $-180^\circ$ . Sygnał w obszarze poniżej  $60 \text{ px}$  i powyżej  $260 \text{ px}$  jest mocno zaszumiony, co jest spowodowane wytłumieniem się fali termicznej w tym obszarze. Z tego powodu użyteczny sygnał mieści się w zakresie od  $60$  do  $260 \text{ px}$ . Po przeliczeniu pikseli na odległość w tym obszarze wykonano dopasowania liniowe pokazane na rysunku (c). Termiczna dyfuzyjność została obliczona korzystając ze wzoru (18).

Termiczną dyfuzyjność badanych kryształów otrzymano z metody nakładania się fal termicznych (TWRC). Rys. 8 prezentuje wyniki pomiaru fazy w funkcji grubości cieczy sprzęgającej otrzymane dla kryształu ZnSe dla dwóch częstotliwości modulacji, 3 oraz 5 Hz, wraz z dopasowaniami teoretycznymi.



Rys. 8. Przebiegi fazowe otrzymane dla kryształu ZnSe dla dwóch częstotliwości modulacji, punkty odpowiadają danym doświadczalnym, natomiast linie dopasowaniu teoretycznemu wyrażenia (11).

W przypadku modulacji o częstotliwościach 3 i 5 Hz detektor (tu użyto detektora o innej grubości niż w przypadku konfiguracji *rewers*, mianowicie 0.2 mm) jest termicznie cienki, natomiast badana próbka jest termicznie gruba. Własności termiczne cieczy sprzęgającej zmieniają się w trakcie pomiaru od termicznie grubej do termicznie cienkiej. W ten sposób założenia teoretyczne zostają spełnione. Fakt zmiany charakteru termicznego płynu znajduje odzwierciedlenie w przebiegu fazy (Rys. 8). Obszar, w którym faza sygnału jest stała oznacza, że ciecz jest termicznie gruba. Dodatkowo ta własność jest wykorzystywana w procedurze normalizacji. Gdy warstwa cieczy sprzęgającej staje się coraz cieńsza, faza sygnału opada łagodnie poniżej zera i tworzy szerokie minimum. Im większa jest wartość termicznej efuzyjności badanej próbki, tym minimum jest głębsze i szersze. Po przekroczeniu minimum faza zaczyna gwałtownie rosnąć. Celem wyznaczenia termicznej efuzyjności badanych próbek wykonano dopasowania numeryczne wyrażenia (11) do punktów doświadczalnych metodą najmniejszych kwadratów. W ramach procedury dopasowywania zmieniano dwa parametry: termiczną efuzyjność badanej próbki oraz grubość warstwy cieczy sprzęgającej. Własności termiczne detektora ( $\alpha=1.36 \times 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  i  $e=3660 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) i glikolu etylowego ( $\alpha=9.36 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$  i  $e=814 \text{ W s}^{1/2}\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ ) zostały zaczerpnięte z literatury [21]. W ten sposób otrzymano termiczną efuzyjność badanych materiałów.

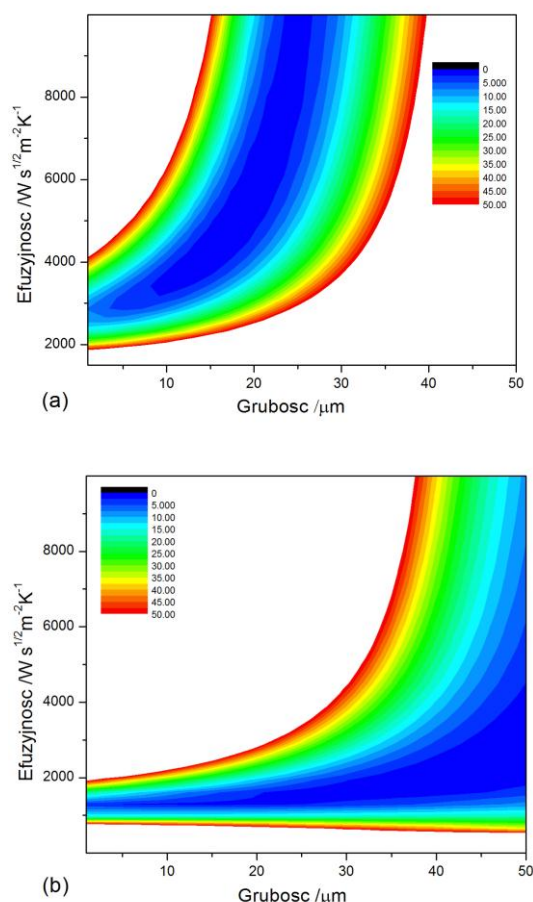
Tabela 1 zawiera otrzymane parametry termiczne badanych materiałów. Termiczna przewodność została obliczona korzystając ze wzoru (21). W przypadku kryształów binarnych oraz mieszanych  $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Se}$  dodatkowo obliczono ich ciepło właściwe zgodnie ze wzorem (19). W tym celu wyznaczono gęstość badanych próbek korzystając z założenia o ich cylindrycznym kształcie oraz z pomiarów ich masy za pomocą precyzyjnej wagi laboratoryjnej.

Tab. 1 Parametry termiczne badanych materiałów, w nawiasach podano dane literaturowe.

Związek	Przewod. $k$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Dyfuzyj. $\alpha$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) $\times 10^{-6}$	Efuzyj. $e$ ( $W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )	Ciepło właś. ( $J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$ )	Gęstość ( $kg \cdot m^{-3}$ )
ZnTe	9.31 (18,[22])	7.5	3400	235.4	5275
CdSe	4.55 (9.0,[22])	3.57	2420	238.9	5401
CdTe	4.51 (7.1,[22])	4.51	2560	264.3	5501
ZnSe	13.3 (19,[22])	6.41	5300	420.92	5016.51
Zn <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.06</sub> Se	8.96	4.51	4220	393.02	5056.05
Zn <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> Se	6.35	3.17	3565	396.09	5055.12
Zn <sub>0.78</sub> Mg <sub>0.22</sub> Se	3.27	1.9	2370	382.33	4497.13
Cd <sub>0.24</sub> Zn <sub>0.56</sub> Mg <sub>0.20</sub> Se	2.08	1.19	1900	353.08	4926.06
Cd <sub>0.41</sub> Zn <sub>0.48</sub> Mg <sub>0.11</sub> Se	2.00	1.18	1840	331.7	5103.01
Cd <sub>0.40</sub> Zn <sub>0.40</sub> Mg <sub>0.20</sub> Se	1.88	1.14	1760	346.63	4765.97
Cd <sub>0.44</sub> Zn <sub>0.35</sub> Mg <sub>0.21</sub> Se	1.76	1.06	1710	334.66	4966.88
Cd <sub>0.31</sub> Zn <sub>0.26</sub> Mg <sub>0.43</sub> Se	1.46	1.04	1440	323.46	4375.93
Cd <sub>0.55</sub> Zn <sub>0.24</sub> Mg <sub>0.21</sub> Se	1.63	1.04	1600	315.47	4969.27
Cd <sub>0.62</sub> Zn <sub>0.24</sub> Mg <sub>0.13</sub> Se	1.83	1.26	1630	277.62	5223.63
Cd <sub>0.37</sub> Zn <sub>0.21</sub> Mg <sub>0.42</sub> Se	1.71	1.03	1690	379.9	4387.16
Cd <sub>0.45</sub> Zn <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.43</sub> Se	1.49	0.99	1500	324.7	4646.78
Cd <sub>0.66</sub> Zn <sub>0.12</sub> Mg <sub>0.22</sub> Se	1.94	1.10	1850	364.98	4832.92
Zn <sub>0.90</sub> Be <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.05</sub> Se	5.612±0.068	2.831±0.015	3322±25	-	-
Zn <sub>0.79</sub> Be <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.16</sub> Se	4.044±0.046	2.252±0.012	2692±24	-	-
Zn <sub>0.67</sub> Be <sub>0.05</sub> Mn <sub>0.28</sub> Se	1.731±0.022	1.426±0.016	1454±17	-	-
Zn <sub>0.84</sub> Be <sub>0.11</sub> Mn <sub>0.05</sub> Se	4.585±0.054	2.583±0.014	2853±27	-	-
Zn <sub>0.77</sub> Be <sub>0.18</sub> Mn <sub>0.05</sub> Se	4.283±0.051	2.414±0.015	2760±25	-	-
Zn <sub>0.69</sub> Be <sub>0.26</sub> Mn <sub>0.05</sub> Se	3.546±0.042	2.151±0.014	2415±25	-	-
GC typu G	6.34 (6.3,[23])	4.15	3110	1075.1 (1050,[24])	1420

W przypadku fotopirokalometrii oraz aktywnej termografii w podczerwieni pomiary termicznej dyfuzyjności dla każdej z próbek wykonywano trzykrotnie. Wyniki końcowe zaprezentowane w Tab. 1 zostały uśrednione łącznie z obu technik pomiarowych. Odchylenia standardowe zostały pokazane tylko dla wybranej serii kryształów. Wyniki termicznej dyfuzyjności otrzymane z BPPE były we wszystkich przypadkach wyraźnie mniejsze (kilka procent) niż w przypadku termografii. Obserwacja ta potwierdza wpływ warstwy sprzęgającej na końcowe wyniki w technice fotopirokalometrycznej [14-16].

Wartości termicznej efuzyjności zostały uśrednione dla obydwu stosowanych częstotliwości modulacji. Tak otrzymane wartości mieściły się w granicach odchylenia od średniej wartości o maksimum 10%. Wizualizacja dokładności dopasowania efuzyjności badanych próbek oraz końcowej grubości cieczy sprzęgającej została zaprezentowana na Rys. 9 na przykładzie kryształów ZnSe (a) oraz CdSe (b). Oś  $x$  reprezentuje błąd wyznaczenia końcowej grubości cieczy sprzęgającej. Rzeczywista wartość grubości warstwy płynu nie jest znana, tylko jej względne zmiany. Na osi  $y$  została odłożona termiczna efuzyjność. Błędy dopasowania wynikające z procedury najmniejszych kwadratów zostały oznaczone kolorami. Jak widać z Rys. 9 kształty linii konturowych są różne dla obydwu kryształów. Linie konturowe układające się wzdłuż osi  $x$  oraz  $y$  oznaczają odpowiednio małą dokładność wyznaczonej wartości grubości oraz termicznej efuzyjności.



Rys. 9. Mapa błędów dopasowania krzywej teoretycznej (11) do danych doświadczalnych dla kryształów ZnSe (a) oraz CdSe (b).

Dokładność wyznaczenia szukanych parametrów w tego typu eksperymencie zależy od stosunku efuzyjności badanej próbki oraz cieczy sprzęgającej. W przypadku kryształu ZnSe stosunek efuzyjności ( $5300/890 \text{ W} \cdot \text{s}^{1/2} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) wynosi niemal 6, co oznacza małą dokładność. Odwrotnie jest w przypadku próbki CdSe, gdzie ta sama relacja jest praktycznie dwa razy mniejsza, co daje znacznie lepszą dokładność w wyznaczeniu termicznej efuzyjności.

Z tabeli Tab. 1 widać, że największe wartości termicznej przewodności obserwujemy w przypadku kryształów binarnych oraz mieszanych z małą koncentracją dodawanego składnika. Dodanie nawet kilku procent atomowych magnezu w dowolnym mieszanym kryształku powoduje natychmiast znaczne pogorszenie jego własności cieplnych. Różnice wartości termicznej przewodności między binarnym związkami ZnSe a mieszanymi kryształami  $\text{Cd}_{1-x-y}\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Se}$  czy  $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Be}_x\text{Mn}_y\text{Se}$  wynoszą nawet rząd wielkości. Dodanie manganu, berylu czy magnezu generuje w tych związkach znaczące koncentracje różnorodnych defektów, co zostało potwierdzone eksperymentalnie [H6]. Każda niedoskonałość sieci staje się potencjalnym centrum rozpraszającym dla fononów, w konsekwencji czego możliwości transportowe (cieplne, ale również elektryczne) takiego kryształu zostają mocno zredukowane. W związku z problemami odprowadzania ciepła w urządzeniach



elektronicznych, obserwacja ta ma kluczowe znaczenie w procesie projektowania nowych urządzeń optoelektronicznych na bazie dowolnych związków mieszanych.

Otrzymane wyniki końcowe termicznej przewodności w przypadku kryształów binarnych odbiegają od danych literaturowych [22]. Różnice między wartościami otrzymanymi a danymi literaturowymi obserwowane w tym przypadku można wyjaśnić przynajmniej częściowo kilkoma faktami/obserwacjami. Własności termiczne są znacznie czulsze na technikę otrzymywania kryształów niż ma to miejsce w przypadku parametrów optycznych. Jakość wyhodowanego kryształu, jego czystość, koncentracja defektów mają tutaj kluczowe znaczenie. Badane w tej pracy kryształy zostały wyhodowane metodą Bridgmana, której wadą jest znaczna rezystywność elektryczna otrzymanych kryształów spowodowana dużą koncentracją luk po kationie. Na otrzymane wartości dodatkowo wpłynęły nieidealne poczernienie próbek oraz warstwa sprzęgająca próbkę z detektorem.

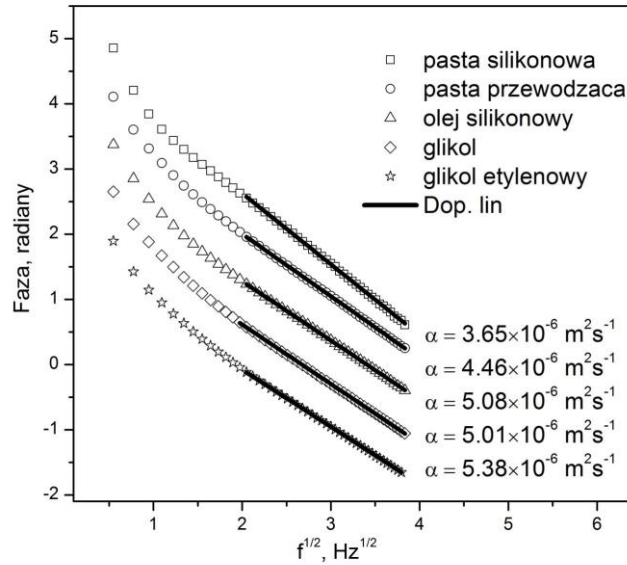
Wartość termicznej przewodności otrzymana dla próbki referencyjnej GC zgadza się z danymi podanymi przez producenta [23]. Również otrzymana wartość ciepła właściwego pozostaje w dobrej zgodności z wyznaczoną za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej [24]. Natomiast porównując dane literaturowe termicznej dyfuzyjności i efuzyjności, są one odpowiednio zaniżone i zawyżone.

Obserwowane rozbieżności między danymi literaturowymi a zmierzonymi skłoniły autora do uważniejszego przyjrzenia się stosowanym technikom pomiarowym. Wyniki badań optymalizacyjnych zostały zawarte w kolejnym podrozdziale.

#### 4.2 Optymalizacja technik pomiarowych

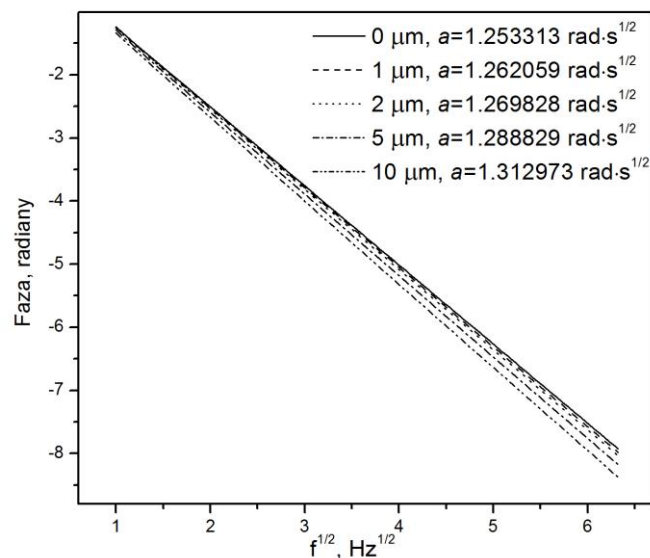
Wpływ warstwy sprzęgającej na otrzymane wyniki w technice BPPE jest znany i był badany również przez innych autorów [14-16]. Salazar i współpracownicy pokazali, że z powodu obecności warstwy sprzęgającej wyznaczona wartość termicznej dyfuzyjności próbki ciała stałego jest zawsze zaniżona [15]. Problem ten jest szczególnie istotny dla próbek wysoko-przewodzących oraz dla większych częstotliwości modulacji (powyżej kilkudziesięciu Hz). Proponowane rozwiązania tego problemu bazują przede wszystkim na kontrolowaniu otrzymanych wyników fotopirokalorymetrycznych za pomocą metod niekontaktowych, jak np. radiometrii w podczerwieni (PTR – photothermal radiometry). Autor natomiast korzystał z bezkontaktowej termografii aktywnej z wykorzystaniem detekcji typu lock-in. Tym niemniej wyniki otrzymane z kamery również mogą być obarczone pewnym błędem, którego wartość trudno dokładnie oszacować. W związku z tym w kolejnej pracy [H3] zaprezentowano pomiary termicznej dyfuzyjności znanych materiałów (GC, LiTaO<sub>3</sub>, CdTe oraz CdSe) za pomocą obu wspomnianych technik, zwracając szczególną uwagę na spełnienie założeń teoretycznych oraz optymalizując warunki eksperymentalne.

Celem przetestowania różnych cieczy sprzęgających w technice BPPE pomiary termicznej dyfuzyjności wykonano w standardowej konfiguracji dla węgla szklistego typu G (GC) dla różnych płynów. Otrzymane wyniki zaprezentowano na Rys. 10.



Rys. 10. Wykresy fazowe dla próbki GC dla różnych płynów sprężających, punkty oznaczają dane eksperymentalne, linie – dopasowania.

Wartość termicznej dyfuzyjności próbki GC podawana przez innych autorów mieści się w granicach  $5.4\text{-}6 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [16]. Z powyższego rysunku widać wyraźnie, że mniej zaniżone wartości otrzymano dla substancji bardziej płynnych, przy czym wartość otrzymana dla glikolu etylenowego w granicach błędu częściowo mieści się w przedziale literaturowym.



Rys. 11. Symulacje teoretyczne fazy sygnału piroelektrycznego dla różnych grubości warstwy glikolu etylenowego.

W celu dokładnego przeanalizowania wpływu grubości warstwy sprężającej na otrzymaną wartość termicznej dyfuzyjności wykonano liczne symulacje teoretyczne w oparciu o model pięciowarstwowy zaprezentowany na Rys. 2 oraz równanie (5) [H5]. Na Rys. 11 pokazano wyniki symulacji dla hipotetycznej próbki o grubości  $L_s = 1 \text{ mm}$ , efuzyjności  $e_s = 2000$

$W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$  oraz o termicznej dyfuzyjności  $\alpha_s = 2 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$  oraz dla różnych grubości warstwy sprzęgającej (glikolu etylenowego). Parametry termiczne detektora ( $\alpha_p = 1.56 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$ ,  $e_p = 3600 W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ) i glikolu etylenowego ( $\alpha_f = 9.36 \times 10^{-8} m^2 \cdot s^{-1}$ ,  $e_f = 890 W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ ) zaczerpnięto z literatury [25]. Dla kolejnych grubości warstwy cieczy zmieniających się od zera do 10 mikronów nachylenie wykresu fazowego w funkcji pierwiastka z częstotliwości modulacji rośnie od około 1.25 do 1.31. Podobny wykres zaprezentowano również w pracy [15].

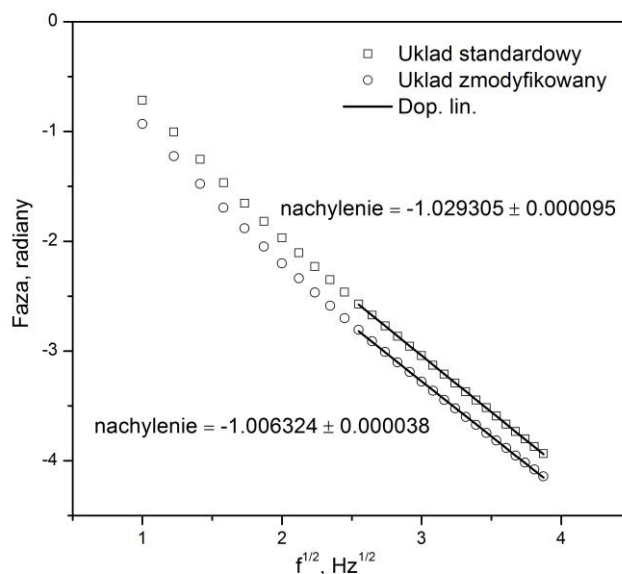
Tab. 2 Błąd względny wyznaczenia termicznej dyfuzyjności próbki ciała stałego.

Grubość cieczy $L_f$ ( $\mu m$ )	0	1	2	5	10
Błąd (%) dla $\alpha_s = 2 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$	0	1.38	2.58	5.44	8.90
Błąd (%) dla $\alpha_s = 6 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$	0	2.40	4.45	9.17	14.68
$\alpha_L / \alpha_s$	1/20	1/10	1/4	1/2	1/1
Błąd (%) dla $\alpha_s = 2 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$ and $L_f = 10 \mu m$	8.68	6.82	4.87	3.70	2.77
$e_L / e_s$	1/4	1/2	1/1	3/2	5/2
Błąd (%) dla $e_s = 2000 W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ , $L_f = 5 \mu m$	6.29	5.25	4.47	4.39	4.75
$e_L / e_s$	6/1	4/1	2/1	3/2	6/5
Błąd (%) dla $e_L = 6000 W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ , $L_f = 5 \mu m$	5.21	5.09	4.81	4.67	4.56

Wyniki obliczeń numerycznych błędu względnego wyznaczanej termicznej dyfuzyjności próbki ciała stałego związanego z obecnością cieczy w układzie warstwowym zaprezentowano w Tab. 2. Błąd obliczano biorąc pod uwagę wartość termicznej dyfuzyjności otrzymanej dla danej grubości warstwy cieczy sprzęgającej w stosunku do wartości otrzymanej w przypadku idealnego kontaktu termicznego ( $L_f = 0 \mu m$ ). Pierwsze trzy wiersze w Tab. 2 prezentują wpływ grubości warstwy sprzęgającej na otrzymaną wartość termicznej dyfuzyjności próbki ciała stałego o małej (drugi wiersz) i dużej (trzeci wiersz) wartości termicznej dyfuzyjności. Dane zawarte w tabeli wspierają twierdzenie zawarte na początku tego podrozdziału, że wpływ medium sprzęgającego staje się szczególnie istotny dla próbek wysoko-przewodzących. Błąd względny dla próbki o dyfuzyjności  $\alpha_s = 6 \times 10^{-6} m^2 \cdot s^{-1}$  przy grubości cieczy  $10 \mu m$  wyniósł prawie 15%, niemal dwukrotnie więcej niż dla próbki słabo-przewodzącej. Zależność błędu względnego od stosunku termicznych dyfuzyjności cieczy i próbki ( $\alpha_L / \alpha_s$ ) prezentują kolejne dwa wiersze. Jak można się było spodziewać, błąd względny maleje, kiedy stosunek wartości termicznych dyfuzyjności dąży do jedności. Ostatnie cztery wiersze dotyczą wpływu relacji między dyfuzyjnościami ( $e_L / e_s$  oraz  $e_s / e_L$ ) cieczy i badanej próbki na błąd względny przy ustalonej grubości cieczy sprzęgającej. W tym przypadku błąd względny nie zmienia się tak mocno jak w zależności od stosunku dyfuzyjności czy grubości warstwy cieczy.

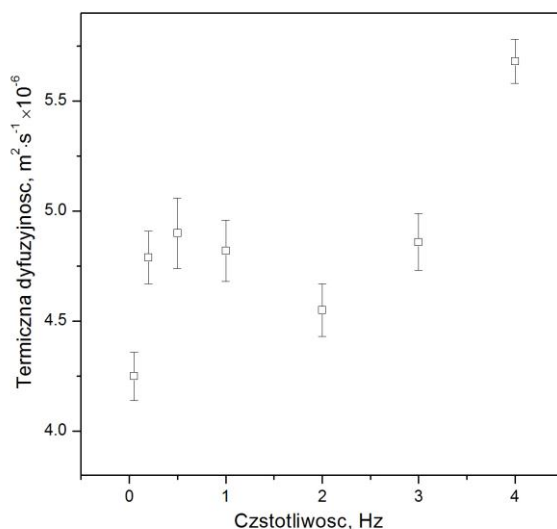
Na podstawie otrzymanych wyników wysnuto wniosek, że krytycznym czynnikiem w pomiarach kontaktowych z wykorzystaniem techniki BPPE jest grubość warstwy sprzęgającej. W przypadku płynów łatwiej jest uzyskać cienką, jednorodną warstwę dającą dobry kontakt termiczny między próbką a detektorem. Jako najbardziej optymalny dla dalszych badań wybrano glikol etylenowy. Żeby zminimalizować wpływ warstwy stosowanego glikolu etylenowego dodatkowo wprowadzono prostą modyfikację do

standardowego układu pomiarowego, która została zaprezentowana wcześniej na Rys. 5. Wyniki pomiarów otrzymanych bez oraz z wykorzystaniem zmodyfikowanego układu zostały pokazane na Rys. 12 na przykładzie próbki CdTe. Różnice w nachyleniach dla obydwu konfiguracji są wyraźnie widoczne. Obliczone wartości termicznej dyfuzyjności wynoszą odpowiednio:  $4.244 \pm 0.035 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  dla układu standardowego i  $4.473 \pm 0.008 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  po modyfikacji. Pomiary w każdym przypadku wykonywano trzykrotnie uzyskując powtarzalne wyniki, o czym świadczą małe wartości odchyłeń standardowych.



Rys. 12. Wykresy fazowe dla próbki CdTe otrzymane za pomocą układu standardowego (kwadraty) oraz po modyfikacji (kółka), punkty oznaczają dane eksperymentalne, linie – dopasowania.

W toku dalszych badań okazało się, że wartości termicznej dyfuzyjności otrzymywane za pomocą bezkontaktowej aktywnej termografii w podczerwieni są czułe na geometrię układu pomiarowego. Badana próbka powinna być zamontowana możliwie jak najdokładniej płasko-równolegle w stosunku do obiektywu kamery. Nie jest łatwo uzyskać takie ustawienie w warunkach testowania i budowania układu pomiarowego. W przypadku niedokładnego ustawienia próbki względem kamery nachylenia otrzymane z profili fazowych (patrz Rys. 7 dla kryształu ZnSe) mogą się różnić od siebie, generując stosunkowo dużą niepewność pomiarową, która może wynosić kilka procent mierzonej wartości. Dużo większy błąd mogą wygenerować niepoprawnie dobrane warunki eksperymentu. Zgodnie z teorią, stosując termografię aktywną, należy pracować przy częstotliwości modulacji, dla której próbka jest termicznie gruba. Niespełnienie tego warunku może skutkować niedoszacowaniem termicznej dyfuzyjności rzędu nawet 20-30 %. Dobranie odpowiedniej częstotliwości jest zatem krytyczne, ale nie jest łatwym zadaniem w przypadku badania nowych materiałów o nieznanach parametrach termicznych. Rys. 13 pokazuje wyniki otrzymane dla próbki GC dla różnych częstotliwości modulacji (0.05 – 4 Hz).



Rys. 13. Termiczna dyfuzyjność próbki GC dla różnych częstotliwości modulacji wraz z zaznaczonymi niepewnościami pomiarowymi.

Dla bardzo małej częstotliwości modulacji próbka jest termicznie cienka, dodatkowo efekty związane z konwekcją nie mogą być pominięte. Otrzymana wartość termicznej dyfuzyjności jest za mała; dla kolejnych częstotliwości niedoszacowanie zmniejsza się. Dla 4 Hz otrzymany wynik jest już zadowalający i mieści się w przedziale wartości podawanych przez innych autorów. Dla zupełnie nowych materiałów celem ustalenia orientacyjnej częstotliwości modulacji można skorzystać w pierwszej kolejności z kontaktowej metody fotopiroelektrycznej.

Wyniki termicznej dyfuzyjności wraz z odchyleniami standardowymi próbek GC typu G, CdSe, CdTe oraz LiTaO<sub>3</sub> zmierzonych zarówno metodą BPPE w układzie zmodyfikowanym jak i za pomocą termografii zastały zamieszczone w Tab. 3.

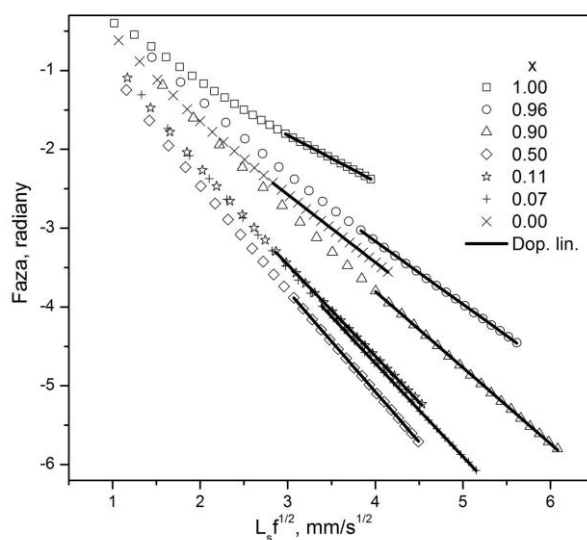
Tab. 3 Termiczna dyfuzyjność badanych materiałów ( $m^2 \cdot s^{-1} \times 10^{-6}$ )

Materiał	BPPE	Termografia	Literatura
GC type G	5.378±0.021	5.601±0.135	5.4-6, [16]
CdSe	4.602±0.016	4.615±0.169	4.5, [26]
CdTe	4.473±0.008	4.485±0.135	4.78 [27]
LiTaO <sub>3</sub>	1.362±0.005	1.36±0.085	1.22-1.54 [25]

Wartości termicznej dyfuzyjności pozostają w dobrej zgodności z danymi literaturowymi, potwierdzając tym samym poprawność zastosowania technik pomiarowych. Również wyniki otrzymane z fotopirokalymetrii i termografii zgadzają się ze sobą w granicach błędu. Pewną niewielką rozbieżność można odnotować dla próbki węgla szklanego, gdzie różnica sięga około 4%. Odchylenia standardowe w przypadku metody BPPE są wyraźnie mniejsze, niż w przypadku termografii. Dzieje się tak dlatego, że fotopirokalymetria jest metodą znaną od lat i dobrze ugruntowaną, natomiast aktywna termografia w podczerwieni jest techniką nową, ciągle rozwijającą się. Tym niemniej, w porównaniu do BPPE jest znacznie szybsza i, co warto podkreślić, bezkontaktowa.

#### 4.3 Związki $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ , $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ , $\text{Zn}_{1-x-y}\text{Be}_x\text{Mg}_y\text{Se}$ oraz $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$

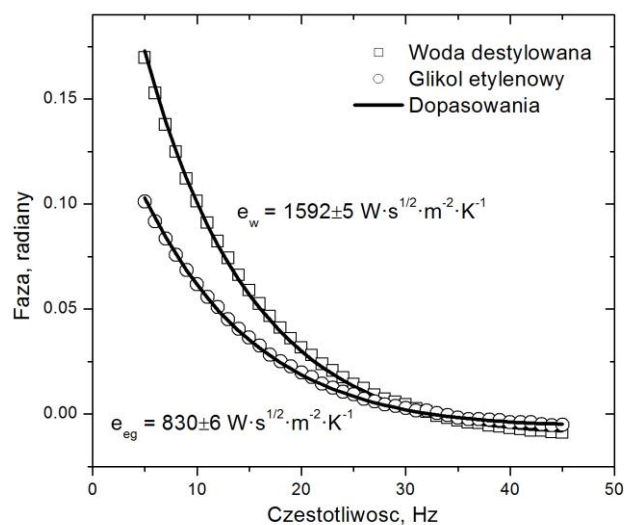
W tym podrozdziale przedstawiono wyniki pomiarów termicznej dyfuzyjności kryształów otrzymane przy wykorzystaniu zmodyfikowanego układu pomiarowego zaprezentowanego na Rys. 5 oraz glikolu etylenowego jako cieczy sprzęgającej próbkę i detektor. Dodatkowo, z wyjątkiem kryształów  $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ , wyniki pomiarów fazy przedstawiano nie w funkcji pierwiastka z częstotliwości modulacji, ale pierwiastka z częstotliwości modulacji pomnożonego przez grubość próbki. Dzięki temu zabiegowi nachylenia wykresów na diagramie fazowym są niezależne od grubości próbek oraz są wprost proporcjonalne do wartości termicznej dyfuzyjności badanych próbek. Charakterystyki fazowe, z których wyznaczano termiczną dyfuzyjność kryształów  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$  przedstawiono na Rys. 14 [H1].



Rys. 14. Wykresy fazowe dla kryształów  $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ , punkty oznaczają dane eksperymentalne, linie – dopasowania.

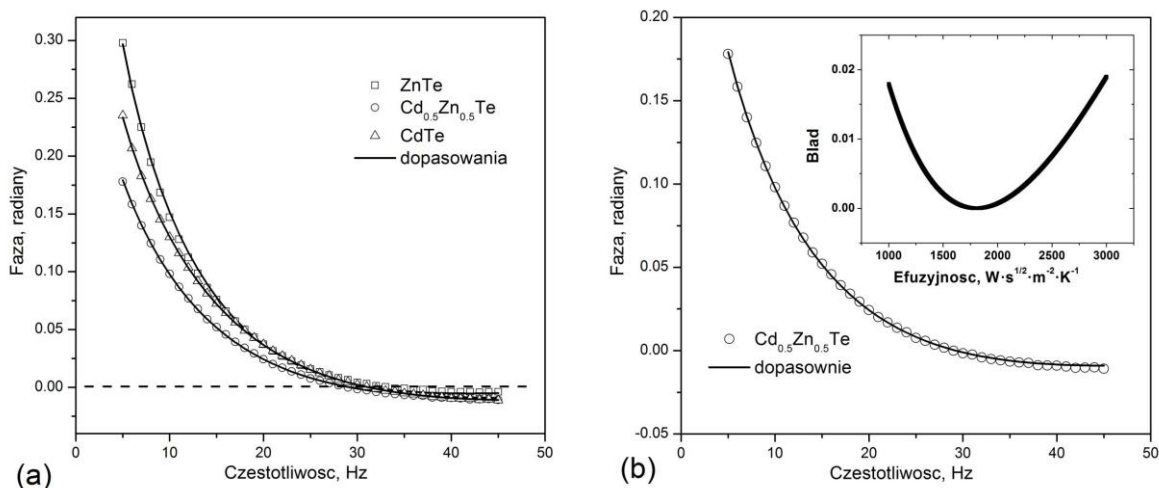
Dopasowania liniowe zostały wykonane w zakresie częstotliwości gdzie zarówno próbka, jak i detektor są termicznie grube. Statystyczny współczynnik determinacji  $R^2$  we wszystkich przypadkach był lepszy niż 0.9999. Z wykresów widać, że najwyższą i najniższą wartością termicznej dyfuzyjności (najmniejsze i największe nachylenie) cechują się kryształy odpowiednio  $\text{ZnTe}$  oraz  $\text{Cd}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Te}$ . Termiczną dyfuzyjność obliczano ze wzoru (4).

W związku z tym, że w metodzie TWRC trudno jest określić dokładność otrzymanych wyników i z uwagi na stopień skomplikowania eksperymentu w dalszej części wniosku przedstawiono wyniki pomiarów termicznej dyfuzyjności otrzymywane w konfiguracji FPPE. Celem kalibracji układu pomiarowego i weryfikacji poprawności otrzymanych wyników w pierwszej kolejności wykonano pomiary termicznej dyfuzyjności wody destylowanej i glikolu etylenowego (Rys. 15) [H7]. Otrzymane wyniki były normalizowane korzystając z procedury normalizacyjnej z użyciem pustego detektora.



Rys. 15. Wykresy fazowe wody destylowanej i glikolu etylenowego w funkcji częstotliwości modulacji w konfiguracji *front*, punkty oznaczają dane eksperymentalne, linie – dopasowania metodą najmniejszych kwadratów wyrażenia (9).

Termiczna efuzyjność wody i glikolu etylenowego została wyznaczona jako parametr dopasowania wyrażenia (9). Pomiary wykonywano trzykrotnie uśredniając ostateczny wynik z podaniem odchylenia standardowego. Otrzymane wartości termicznej efuzyjności są w dobrej zgodności z danymi literaturowymi [11]. Identyczną procedurę pomiarową zastosowano w przypadku badań wszystkich materiałów półprzewodnikowych omawianych w tym podrozdziale.



Rys. 16. Wykresy fazowe w funkcji częstotliwości modulacji wybranych kryształów  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  (a), punkty to dane eksperymentalne, linie to dopasowania metodą najmniejszych kwadratów wyrażenia (9). Przykładowe dopasowanie dla kryształu  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te$  wraz z błędem wynikającym z procedury dopasowywania przedstawiono na rysunku (b).

Charakterystyki fazowe w funkcji częstotliwości modulacji otrzymane dla wybranych kryształów  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  zaprezentowano na Rys. 16. Statystyczny współczynnik determinacji, określający jakość dopasowania, był rzędu 0.999 dla wszystkich badanych kryształów. Przykładowe dopasowanie dla kryształu  $Cd_{0.5}Zn_{0.5}Te$  wraz z błędem wynikającym z procedury dopasowywania przedstawiono na Rys. 16b. Minimum na wykresie błędu odpowiada poszukiwanej wartości termicznej efuzyjności badanej próbki. Punkt przejścia wykresów przez zero wypada dla tej samej częstotliwości dla wszystkich kryształów wskazując dodatkowo na poprawność zastosowanej metody oraz wiarygodność otrzymanych wyników. Podobnie jak w podrozdziale 4.1, z otrzymanych wyników policzono wartości termicznej przewodności. Parametry termiczne kryształów z tej sekcji zaprezentowano w Tab. 4 [H1,H6,H7].

Tab. 4 Parametry termiczne badanych kryształów.

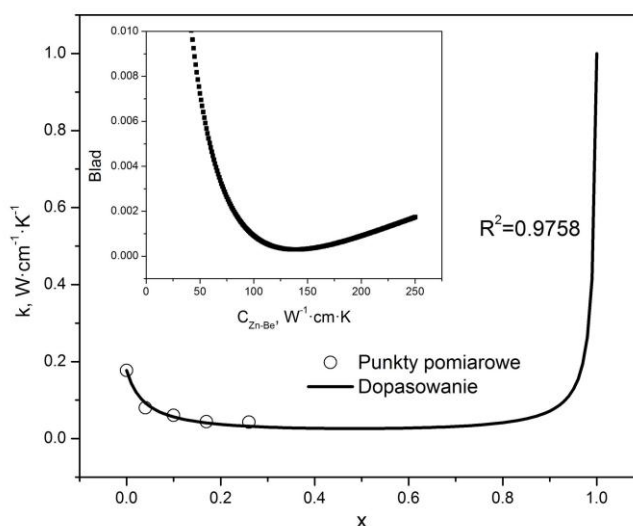
Związek	Dyfuzyjność $\alpha$ ( $m^2 \cdot s^{-1}$ ) $\times 10^{-6}$	Efuzyjność $e$ ( $W \cdot s^{1/2} \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$ )	Przewodność $k$ ( $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$ )
CdTe	4.473±0.008	2497±17	5.280±0.042
Cd <sub>0.73</sub> Mn <sub>0.27</sub> Te	1.734±0.012	1592±8	2.096±0.017
Cd <sub>0.51</sub> Mn <sub>0.49</sub> Te	1.478±0.016	1510±15	1.836±0.028
Cd <sub>0.33</sub> Mn <sub>0.67</sub> Te	1.418±0.007	1432±7	1.705±0.0136
ZnSe	9.846±0.030	5633.3±20.2	17.676±0.09
Zn <sub>0.96</sub> Be <sub>0.04</sub> Se	4.333±0.042	3851.7±48.0	8.018±0.137
Zn <sub>0.9</sub> Be <sub>0.1</sub> Se	3.301±0.018	3333.3±10.4	6.056±0.035
Zn <sub>0.83</sub> Be <sub>0.17</sub> Se	2.691±0.013	2693.3±30.6	4.418±0.061
Zn <sub>0.74</sub> Be <sub>0.26</sub> Se	2.558±0.012	2686.7±28.4	4.297±0.055
Zn <sub>0.94</sub> Mg <sub>0.06</sub> Se	5.080±0.014	4041.7±56.2	9.109±0.139
Zn <sub>0.88</sub> Mg <sub>0.12</sub> Se	3.560±0.046	3288.3±35.1	6.204±0.106
Zn <sub>0.78</sub> Mg <sub>0.22</sub> Se	2.122±0.009	2328.3±22.5	3.392±0.040
Zn <sub>0.67</sub> Mg <sub>0.33</sub> Se	1.444±0.017	1903.3±15.3	2.287±0.032
Zn <sub>0.84</sub> Be <sub>0.04</sub> Mg <sub>0.12</sub> Se	2.555±0.031	2688.3±29.3	4.297±0.073
Zn <sub>0.72</sub> Be <sub>0.06</sub> Mg <sub>0.22</sub> Se	2.466±0.047	2523.3±27.5	3.962±0.081
Cd <sub>0.93</sub> Zn <sub>0.07</sub> Te	2.740±0.008	2038.3±13.7	3.374±0.027
Cd <sub>0.89</sub> Zn <sub>0.11</sub> Te	2.337±0.013	1868.3±2.9	2.856±0.012
Cd <sub>0.5</sub> Zn <sub>0.5</sub> Te	1.901±0.039	1794.0±10.8	2.473±0.040
Cd <sub>0.1</sub> Zn <sub>0.9</sub> Te	3.368±0.025	2600.0±17.8	4.771±0.050
Cd <sub>0.04</sub> Zn <sub>0.96</sub> Te	4.881±0.015	3301.7±29.3	7.294±0.045
ZnTe	9.071±0.043	4387.3±57.3	13.214±0.204

Wartości termicznej dyfuzyjności i efuzyjności są dane jako średnie wartości z trzech niezależnych pomiarów z podaniem odchyłeń standardowych. Niepewność termicznej przewodności została obliczona metodą różniczki zupełnej korzystając z niepewności pomiarowych dyfuzyjności i efuzyjności. Niepewność związana z powtarzalnością otrzymanych wyników jest niewielka i waha się od 0.5 do 1.5% w zależności od próbki. Grubość badanych płytek była zmierzona z dokładnością 0.01 mm, co daje dodatkową niepewność rzędu 0.2-0.3% mierzonej wartości. Błąd systematyczny związany z obecnością cieczy sprzęgającej w układzie pomiarowym można oszacować na 3-4% [H5]. Podsumowując, całkowita niepewność wyznaczenia termicznej przewodności badanych kryształów jest rzędu 5-6% mierzonej wartości. Potwierdzeniem takiego wniosku jest



porównanie otrzymanej wartości termicznej przewodności związku binarnego ZnSe z danymi literaturowymi. Autor wniosku uzyskał wartość  $17.68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , nieco mniejszą od danych literaturowych ( $19 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  [22]). Tym niemniej, biorąc pod uwagę nieidealne warunki eksperymentu, jak również wpływ procesu wzrostu różnymi technikami, różnica nie jest duża.

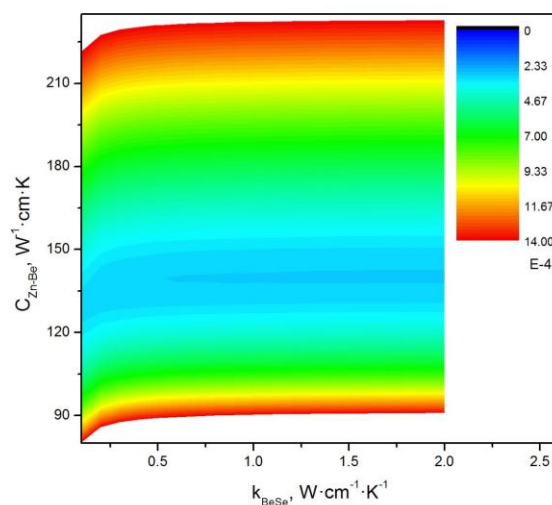
Podobnie jak to było opisane w podrozdziale 4.1, dodawanie manganu, cynku, magnezu czy berylu do kryształów mieszanych powoduje spadek wartości wszystkich parametrów termicznych. Szczególnie mocny spadek termicznej przewodności obserwujemy w przypadku kryształów  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{Se}$ , gdzie przewodność spada od około  $18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dla czystego ZnSe do  $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dla związku  $\text{Zn}_{0.67}\text{Mg}_{0.33}\text{Se}$ . Podobny efekt obserwujemy w przypadku kryształów z berylem. Pogorszenie termicznych własności transportowych wymienionych związków jest związane z rosnącą koncentracją różnorodnych defektów w badanych kryształach. Wraz ze wzrostem koncentracji dodawanych pierwiastków tworzących kryształy trój- i czteroskładnikowe pogarsza się jakość struktury krystalicznej i wzrasta nieuporządkowanie typu sieciowego. Analiza termicznych własności transportowych badanych związków nie jest łatwa z uwagi na różnorakie efekty, które pojawiają się w momencie tworzenia się związków mieszanych. Kryształy  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  są tutaj dobrym przykładem. Z jednej strony pokazano, że ze wzrostem koncentracji berylu rośnie mikrotwardość, z drugiej strony wzrasta nieuporządkowanie sieciowe. Z kolei dodanie magnezu do potrójnego związku  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$  paradoksalnie polepsza jego termiczne własności transportowe, jak się okazało dzięki efektom kompensacyjnym zmniejszającym koncentrację luk po kationie. Widać to wyraźnie w wynikach zaprezentowanych w Tab. 4, gdzie otrzymana wartość termicznej przewodności związku  $\text{Zn}_{0.72}\text{Be}_{0.06}\text{Mg}_{0.22}\text{Se}$  jest porównywalna z wartością otrzymaną dla kryształu  $\text{Zn}_{0.74}\text{Be}_{0.26}\text{Se}$  a nawet większa niż w przypadku związku  $\text{Zn}_{0.78}\text{Mg}_{0.22}\text{Se}$ .



Rys. 17. Wykres termicznej przewodności w funkcji składu dla kryształów  $\text{Zn}_{1-x}\text{Be}_x\text{Se}$ . Kółka reprezentują dane eksperymentalne, linia jest dopasowaniem wyrażenia (23) do danych metodą najmniejszych kwadratów, błąd wynikający z procedury dopasowywania jest pokazany na rysunku w tle.

W przypadku szerokopasmowych związków półprzewodnikowych II-VI główny wkład do przewodnictwa cieplnego ma mechanizm fononowy [8]. W takim przypadku słuszne są przybliżone wzory (22) oraz (23). Wyniki termicznej przewodności otrzymane dla kryształów półprzewodnikowych trójskładnikowych  $Zn_{1-x}Be_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  oraz  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  przeanalizowano w modelu podanym przez Adachi'ego.

Rys. 17 prezentuje termiczną przewodność w funkcji składu otrzymaną dla mieszanych kryształów  $Zn_{1-x}Be_xSe$  [H6]; punkty reprezentują dane eksperymentalne, linia jest dopasowaniem wyrażenia (23) uzyskany metodą najmniejszych kwadratów. Najlepsze dopasowanie, w którym współczynnik determinacji  $R^2$  wyniósł 0.9758, uzyskano dla następujących wartości parametrów:  $C_{Zn-Be} = 139 \text{ W}^{-1}\cdot\text{cm}\cdot\text{K}$  oraz  $k_{BeSe} = 1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Podobne wyniki uzyskano dla kryształów  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ , dla których współczynnik  $C_{Zn-Mg}$  wyniósł  $116 \text{ W}^{-1}\cdot\text{cm}\cdot\text{K}$ . Wartości parametrów  $C_{Zn-Be}$  oraz  $C_{Zn-Mg}$ , opisujące wkład do oporu termicznego pochodzący od nieuporządkowania sieciowego, są 2-6 krotnie większe, niż w przypadku uzyskanych przez Adachi'ego dla półprzewodników z grupy III-V [13]. Tym niemniej charakter zmian termicznej przewodności w funkcji składu jest taki sam w przypadku obu klas materiałów. W pobliżu wartości  $x = 0$  oraz  $1$  obserwuje się odpowiednio gwałtowny spadek oraz wzrost termicznej przewodności. Natomiast w obszarze pośrednim znajduje się plateau.

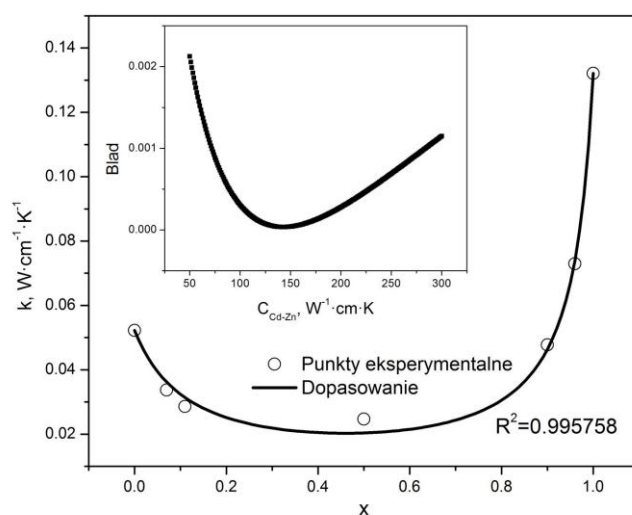


Rys. 18. Mapa błędów wynikająca z dopasowania procedurą najmniejszych kwadratów wyrażenia (23) w przypadku dwóch parametrów:  $C_{Zn-Be}$  oraz  $k_{BeSe}$ .

W związku z tym, że dane eksperymentalne dla próbek  $Zn_{1-x}Be_xSe$  kończą się dla  $x=0.26$  oraz ze względu na charakter zmian termicznej przewodności w pobliżu  $x=1$ , bardzo trudno jest uzyskać z takich danych wiarygodną wartość termicznej przewodności czystego związku  $BeSe$ . Problem ten ilustruje Rys. 18, na którym wykreślona mapę błędów wynikającą z dopasowania procedurą najmniejszych kwadratów w przypadku dwóch parametrów:  $C_{Zn-Be}$  oraz  $k_{BeSe}$ . O ile minimum na osi  $y$  jest dobrze zlokalizowane, o tyle na osi  $x$  opisującej wartość termicznej przewodności związku  $BeSe$  jest bardzo rozciągnięte, uniemożliwiając określenie wartości parametru  $k_{BeSe}$ . Autor przetestował model podany przez Adachi'ego pod kątem możliwości oszacowania wartości tego parametru. Okazało się, że dopiero przy

wartości  $x=0.8$  na mapie błędów zaczyna się pojawiać minimum na osi  $y$ . Niestety, temperatura topnienia związku  $Zn_{0.2}Be_{0.8}Se$  jest już poza zasięgiem naszego układu do wzrostu kryształów. W naturze nie występują czyste związki podwójne  $BeSe$  oraz  $MgSe$ , również są bardzo duże trudności z ich otrzymaniem. W związku z tym brak jest danych eksperymentalnych opisujących własności tych związków. Tym niemniej w literaturze można znaleźć przewidywania teoretyczne co do spodziewanych wartości parametrów takich materiałów. Obliczenia teoretyczne wskazują na termiczną przewodność selenku berylu równą około  $1 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , taką też wartość przyjęto w dopasowaniu wyrażenia (23). Wartość ta jest typowa raczej dla kryształów z grupy III-V niż II-VI, co potwierdza nietypowe własności mieszanych kryształów  $ZnSe$  z berylem w porównaniu z innymi związkami II-VI. W kryształach tych charakter wiązania jest bardziej kowalencyjny, niż w przypadku innych związków II-VI, gdzie wiązania są typu jonowego. Dzięki temu kryształy te cechują się interesującymi własnościami, jak małą stałą sieciową czy dużą przerwą energetyczną.

W przypadku kryształów  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  otrzymano zależność termicznej przewodności w pełnym zakresie składów, tzn. od jednego związku binarnego do drugiego (od  $CdTe$  do  $ZnTe$ ) [H1]. Wyniki przeanalizowane w modelu Adachi'ego pokazuje Rys. 19.



Rys. 19. Wykres termicznej przewodności w funkcji składu dla kryształów  $Cd_{1-x}Zn_xTe$ . Kółka - dane eksperymentalne, linia - dopasowanie wyrażenia (23) do danych metodą najmniejszych kwadratów, błąd wynikający z procedury dopasowywania jest podany na rysunku w tle.

Punkty reprezentują dane eksperymentalne, linia jest dopasowaniem wyrażenia (23) uzyskanym metodą najmniejszych kwadratów ze współczynnikiem determinacji  $R^2=0.995758$ . Charakter zmian termicznej przewodności w funkcji składu jest podobny jak dla kryształów  $Zn_{1-x}Be_xSe$  i  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ . Współczynnik  $C_{Cd-Zn}$  wyniósł  $139 \text{ W}^{-1}\cdot\text{cm}\cdot\text{K}$ , dokładnie tyle samo ile w przypadku kryształów  $Zn_{1-x}Be_xSe$ .

Podsumowując, jak widać na przykładzie wszystkich trzech grup badanych kryształów parametry termiczne są bardzo czułe na zmianę składu, szczególnie dla granicznych wartości  $x$  leżących w pobliżu 0 oraz 1. Możliwe by było zatem (po uprzednim przecechowaniu) określanie składu nowo otrzymanych kryształów z danej grupy poprzez pomiar ich własności termicznych, a dzięki temu również stałej sieci oraz przerwy energetycznej.

## 5. Podsumowanie

Wybrany cykl publikacji prezentuje wyniki badań własności cieplnych szeregu półprzewodników z grupy II-VI. Wszystkie badane kryształy zostały wyhodowane z użyciem wysokociśnieniowej metody Bridgmana oraz przygotowane do badań w Instytucie Fizyki UMK przy wiodącym udziale autora wniosku. Pomiary zostały przeprowadzone w trakcie stażu podoktorskiego w Rumunii oraz po powrocie do kraju na zbudowanym od podstaw stanowisku doświadczalnym. Nieformalna współpraca z ośrodkiem z Rumuni trwa nadal, czego dowodem są kolejne wspólne publikacje. Głównym celem prezentowanych prac było systematyczne przebadanie wybranych kryształów II-VI pod kątem ich własności termicznych z wykorzystaniem różnorodnych technik badawczych, zarówno kontaktowych (Fotopirokalorymetria PPE) oraz bezkontaktowych (Termografia aktywna). W wyniku badań otrzymano wartości termicznej dyfuzyjności oraz efuzyjności wszystkich badanych próbek. W przypadku wybranych serii kryształów wyznaczono również ich pojemność cieplną. Termiczną przewodność obliczano korzystając z prostych zależności, łączących wszystkie parametry cieplne. W ten sposób dokonano kompletnej charakteryzacji własności termicznych badanych kryształów i zrealizowano główny cel pracy.

Pierwsze wyniki otrzymane dla kryształów binarnych, mieszanych  $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_ySe$  oraz  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  zawarto odpowiednio w publikacjach H2, H4 oraz H8. Na tym etapie przebadano wymienione kryształy zarówno z użyciem metod kontaktowych PPE (BPPE i TWRC), jak również za pomocą bezkontaktowej termografii aktywnej. Największe wartości termicznej przewodności zaobserwowano w przypadku kryształów binarnych oraz mieszanych z małą koncentracją dodawanego składnika. Dodanie nawet kilku procent atomowych obcego kationu w dowolnym mieszanym kryształzie powodowało natychmiast znaczne pogorszenie jego własności cieplnych. Wartości termicznej przewodności różniły się między binarnym związkami  $ZnSe$  a mieszanymi kryształami  $Cd_{1-x-y}Zn_xMg_ySe$  czy  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  nawet o rząd wielkości. Dodanie manganu, berylu czy magnezu generowało w tych związkach znaczące koncentracje różnorodnych defektów, w konsekwencji czego termiczne parametry transportowe takich kryształów zostały mocno zredukowane. W związku z problemami odprowadzania ciepła w urządzeniach elektronicznych, obserwacja ta ma kluczowe znaczenie w procesie projektowania nowych urządzeń optoelektronicznych na bazie dowolnych związków mieszanych.

Szczególnie istotne były wyniki dotyczące kryształów binarnych oraz próbki węgla szklistego (GC), ponieważ otrzymane wartości eksperymentalne można było porównać z danymi literaturowymi. Otrzymane wyniki końcowe termicznej przewodności w przypadku kryształów binarnych odbiegały od danych literaturowych. Różnice między wartościami otrzymanymi a danymi literaturowymi obserwowanymi w tym przypadku wyjaśniano wpływem warstwy poczerniającej czy obecnością cieczy sprzęgającej próbkę z detektorem. Wartości termicznej przewodności otrzymane dla próbki referencyjnej GC zgadzały się z danymi literaturowymi. Natomiast porównując dane literaturowe dotyczące termicznej dyfuzyjności i efuzyjności, były one odpowiednio zaniżone i zawyżone.

Obserwowane rozbieżności między danymi literaturowymi a zmierzonymi skłoniły autora do uważniejszego przyjrzenia się stosowanym technikom pomiarowym, czego owocem były kolejne dwie publikacje współautorskie (H3 i H5). Wiadomo było z badań innych

autorów, że głównym problemem w przypadku techniki PPE jest wpływ warstwy sprzęgającej próbkę z detektorem na otrzymany wynik. Pytanie brzmiało jak wielki jest to problem w tym konkretnym przypadku, tzn. dla badanej klasy materiałów. Celem przeanalizowania tego problemu w pierwszej kolejności przetestowano różne cieczy sprzęgające zwyczajowo używane w technice fotopirokalorymetrycznej. Jako najbardziej optymalny, tzn. dający najmniejsze niedoszacowanie wybrano glikol etylenowy, którego używano w toku dalszych badań. Celem przeanalizowania ilościowego wpływu warstwy sprzęgającej na otrzymaną wartość termicznej dyfuzyjności wykonano symulacje w oparciu o pięciowarstwowy model teoretyczny. Otrzymane wyniki jednoznacznie wskazały, że krytycznym czynnikiem w pomiarach kontaktowych z wykorzystaniem techniki BPPE jest grubość warstwy sprzęgającej. Efekt ten dodatkowo zwiększa się dla próbek wysoko-przewodzących. Żeby zminimalizować wpływ warstwy stosowanego glikolu etylenowego wprowadzono prostą modyfikację do standardowego układu pomiarowego. Modyfikacja polegała na dociśnięciu badanej próbki do detektora za pomocą dysku oraz trzech jednakowych sprężynek działających na dysk, dzięki czemu dodatkowo zredukowano grubość warstwy sprzęgającej. Wyniki otrzymane z pomocą zmodyfikowanego układu pozwoliły na dalszą redukcję niedoszacowania do wartości rzędu 3-4 % mierzonej wartości.

W przypadku bezkontaktowej aktywnej termografii w podczerwieni okazało się, że otrzymywane wartości termicznej dyfuzyjności są czułe na geometrię układu pomiarowego. W przypadku niedokładnego ustawienia próbki względem kamery nachylenia otrzymane z profili fazowych różniły się od siebie, generując stosunkowo dużą niepewność pomiarową, wynoszącą nawet kilka procent mierzonej wartości. Dodatkowo mierzone próbki powinny być termicznie grube. Niespełnienie tego warunku skutkuje niedoszacowaniem termicznej dyfuzyjności rzędu nawet 20-30 %. Dobranie odpowiedniej częstotliwości jest zatem krytyczne, ale nie jest łatwym zadaniem w przypadku badania nowych materiałów o nieznanach parametrach termicznych. W przypadku nowych materiałów celem ustalenia orientacyjnej częstotliwości modulacji można korzystać w pierwszej kolejności z kontaktowej metody fotopiroelektrycznej.

W wyniku procesów optymalizacyjnych otrzymano wartości termicznej dyfuzyjności badanych materiałów referencyjnych zgodne z danymi literaturowi. Wyniki zaprezentowane w ostatnich trzech publikacjach (H1, H6, H7) zostały otrzymane z uwzględnieniem wniosków otrzymanych z optymalizacji metod pomiarowych. Pomiary termicznej dyfuzyjności kryształów wykonywano korzystając ze zmodyfikowanego układu pomiarowego oraz glikolu etylenowego jako cieczy sprzęgającej próbkę i detektor. Dodatkowo, w związku z tym, że w metodzie TWRC trudno określić dokładność otrzymanych wyników i z uwagi na stopień skomplikowania eksperymentu wyniki pomiarów termicznej dyfuzyjności były otrzymywane w konfiguracji FPPE. Całkowita niepewność wyznaczenia termicznej przewodności badanych kryształów została oszacowana na 5-6% mierzonej wartości. Potwierdzeniem takiego wniosku było porównanie otrzymanej wartości termicznej przewodności związku binarnego ZnSe z danymi literaturowymi. Podobnie jak w przypadku poprzednich kryształów dodawanie manganu, cynku, magnezu czy berylu do kryształów mieszanych powodowało spadek wartości wszystkich parametrów termicznych. Szczególnie mocny spadek termicznej przewodności zaobserwowano w przypadku kryształów  $Zn_{1-x}Mg_xSe$ , gdzie przewodność spadła od około  $18 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dla czystego ZnSe do  $2.3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  dla związku

$Zn_{0.67}Mg_{0.33}Se$ . Podobne efekty obserwowano również w przypadku kryształów z berylem. Wyniki termicznej przewodności otrzymane dla kryształów półprzewodnikowych trójskładnikowych  $Zn_{1-x}Be_xSe$ ,  $Zn_{1-x}Mg_xSe$  oraz  $Cd_{1-x}Zn_xTe$  przeanalizowano w modelu podanym przez Adachi'ego. Wartości parametrów  $C_{Zn-Be}$ ,  $C_{Zn-Mg}$  oraz  $C_{Cd-Zn}$  (odpowiednio 139, 116 oraz 139  $W^{-1}\cdot cm\cdot K$ ) opisujące wkład do oporu termicznego pochodzący od nieuporządkowania sieciowego były 2-6 krotnie większe, niż w przypadku uzyskanych przez Adachi'ego dla półprzewodników z grupy III-V. Tym niemniej charakter zmian termicznej przewodności w funkcji składu był taki sam w przypadku obu klas materiałów.

Mimo że technika PPE sama w sobie jest dość prosta, każda klasa materiałów wymaga innego podejścia. W przypadku próbek o mocno zróżnicowanej przewodności czy grubości należy stosować różne zakresy częstotliwościowe oraz dobierać odpowiedni detektor. Nie jest to proste zadanie w przypadku próbek o nieznanymi własnościach termicznych. Tym niemniej wyniki zaprezentowane we wniosku wskazują, że postawione cele zostały osiągnięte. Z sukcesem zaadaptowano i przystosowano technikę fotopiroelektryczną do badań wybranej klasy materiałów. Dzięki temu scharakteryzowano pod kątem własności termicznych ponad dwie setki próbek półprzewodnikowych z grupy II-VI. Przedstawiono też bezpośrednie wyniki badań nieuporządkowania od składu dla wybranych grup kryształów trójskładnikowych.

Wszystkie pomiary wykonane w ramach wybranego cyklu prac zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej. W dalszej perspektywie planuje się wykonać pomiary w funkcji temperatury. W tym celu zaprojektowano i wykonano odpowiednią komórkę pomiarową, którą można umieszczać na palcu kriostatu helowego. Dzięki temu będzie można wykonywać pomiary od temperatur rzędu 10 K do około 400 K. Pierwsze testowe pomiary są aktualnie w toku.

W zaprezentowanym cyklu prac badano próbki optycznie nieprzezroczyste stosując jedną długość fali promieniowania wzbudzającego. W tym samym układzie pomiarowym możliwe jest jednak wzbudzanie próbki zmienną długością fali. Dzięki temu w jednym pomiarze można uzyskać rozkład współczynnika absorpcji w funkcji długości fali, przerwy energetycznej oraz termiczną dyfuzyjność badanej próbki. W tym celu zaprojektowano i stworzono program do pomiarów spektralnych z wykorzystaniem techniki PPE oraz lasera impulsowego połączonego z OPO (oscylatorem parametrycznym). W porównaniu do klasycznych technik spektralnych, np. badania widm transmisji, spektroskopia PPE może badać próbki o bardzo dużych wartościach współczynnika absorpcji. W przypadku materiałów II-VI współczynnik absorpcji w obszarze powyżej przerwy energetycznej może sięgać tysięcy centymetrów odwrotnych. Przedstawione dalsze perspektywy pracy są owocem zaprezentowanego cyklu publikacji i powinny przyczynić się do dalszego zwiększenia wiedzy na temat własności badanych materiałów.

## Literatura

- [1] A.P. Ravikumar, T.A. Garcia, J. de Jesus, M. Tamargo, C. Gmachl, Appl. Phys. Lett. 105 (2014) 061113.
- [2] P. Wojnar, E. Janik, L.T. Baczewski, S. Kret, E. Dynowska, T. Wojciechowski, J. Suffczynski, J. Papierska, P. Kossacki, G. Karczewski, J. Kossut, T. Wojtowicz, Nano Lett. 12 (7) (2012) 3404.
- [3] A. Shen, A.P. Ravikumar, G. Chen, K. Zhao, A. Alfaro-Martinez, T. Garcia, J. de Jesus, M.C. Tamargo, C. Gmachl, J. Vac. Sci. Technol. B 31 (2013) 03C113.
- [4] Y.N. Hou, Z.X. Mei, H.L. Liang, D.Q. Ye, C.Z. Gu, X.L. Du, Appl. Phys. Lett. 102 (2013) 153510.
- [5] M. Niraula, K. Yasuda, H. Yamashita, Y. Wajima, Y. Tsukamoto, M. Matsumoto, Y. Suzuki, N. Takai, Y. Tsukamoto, Y. Agata, Phys. Status Solidi C 11 (2014) 1333.
- [6] K.M. Yu, M.A. Mayer, D.T. Speaks, H. He, R. Zhao, J. Appl. Phys. 111 (2012) 123505.
- [7] L. Xiao, D. Mei, M. Cao, D. Qu, B. Deng, J. Alloy. Compd. 627 (2015) 455.
- [8] G. Slack, Phys. Rev. B 6 (1972) 3791.
- [9] A. Mandelis, M.M. Zver, J. Appl. Phys. 57 (1985) 4421.
- [10] M. Chirtoc, G. Mihailescu, Phys. Rev. B 40 (1989) 9606.
- [11] D. Dadarlat, Laser Phys. 19 (2009) 1330.
- [12] B. Abeles, Phys. Rev. 131 (1963) 1906.
- [13] S. Adachi, J. Appl. Phys. 54 (1983) 1844.
- [14] M. Marinelli, F. Mercuri, U. Zammit, R. Pizzoferrato, Appl. Phys. A 52 (1991) 115.
- [15] A. Salazar, Rev. Sci. Instrum. 74 (2003) 825–827.
- [16] A. Salazar, Oleaga, Rev. Sci. Instrum. 83 (2012) 014903.
- [17] C. Boue, S. Hole, Infrared Phys. Technol. 55 (2012) 376.
- [18] J. Shen, A. Mandelis, Rev. Sci. Instrum. 66 (1995) 4999.
- [19] H.W. Carslaw, J.C. Jaeger, Conduction of heat in solids. 2nd ed. London, UK: Oxford Univ. Press, (1959).
- [20] F. Firszt S. Łęgowski, H. Meczynska, J. Szatkowski, W. Paszkowicz and K. Godwod, J. Cryst. Growth 184/185 (1998) 1335.
- [21] D. Dadarlat, M. Streza, M.N. Pop, V. Tosa, S. Delenclos, S. Longuemart, A.H. Sahraoui, J. Therm. Anal. Calorim. 101 (2010) 397.
- [22] O. Madelung, Semiconductors: data handbook, Berlin: SpringerVerlag (2003).
- [23] <http://www.htw-gmbh.de/>, dostęp 15 Maja 2017.
- [24] M. Pawlak, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, J. Gibkes, J. Pelzl, Int. J. Thermophys. 31 (2010) 187.
- [25] M. Chirtoc, C. Glorieux, J. Thoen, in: E.M. Moares (Ed.), Thermal Wave Physics and Related Photothermal Techniques: Basic Principles and Recent Developments, Transworld Research Network, Trivandrum, Kerala, India, (2009) 125.
- [26] H. Coufal, A. Mandelis, Ferroelectrics 118 (1991) 379.
- [27] <http://www.sttic.com.ru/>, dostęp 15 Maja 2017.

*Karol Struk*

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Od 2003 roku pracuję naukowo w Zakładzie Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla Instytutu Fizyki UMK zajmując się otrzymywaniem i badaniem własności fototermicznych, fotoelektrycznych i luminescencyjnych szerokopasmowych trój- i czteroskładnikowych związków półprzewodnikowych II-VI z manganem i berylem jako składnikami. Pracę doktorską pt. „Otrzymywanie i badanie właściwości fototermicznych i fotoelektrycznych mieszanych kryształów AII – BVI” obroniłem i uzyskałem stopień doktora nauk fizycznych 24-go czerwca 2008 roku.

W Zakładzie Fizyki Półprzewodników i Fizyki Węgla kryształy otrzymywane są z fazy stopionej pod wysokim ciśnieniem (ok. 130-150 atmosfer) gazu ochronnego argonu. Jest to metoda technologicznie trudna i wymaga dużej dokładności i odpowiedzialności. Obecnie jestem jedną z dwóch osób w zespole, które zajmują się otrzymywaniem mieszanych kryształów na bazie związków II-VI. Obok standardowych technik spektroskopowych (fotoluminescencja, transmisja) opanowałem również w tym czasie technikę pomiarów własności fototermicznych otrzymywanych związków półprzewodnikowych przy pomocy metody fotoakustycznej z detekcją piezoelektryczną, mikrofonową oraz piroelektryczną i mam w tej dziedzinie duże doświadczenie praktyczne. Główne cele badawcze polegały na otrzymaniu szeregu mieszanych kryształów II-VI na bazie ZnSe, CdSe z berylem, magnezem i manganem jako składnikami oraz ich charakteryzacji metodami spektroskopii optycznej i fotoakustycznej.

Podczas wielu pomiarów widm fotoakustycznych z detekcją piezoelektryczną dla różnych kryształów II-VI zauważono, że kształty otrzymanych widm, zarówno fazowych jak i amplitudowych zmierzonych dla tego samego rodzaju kryształu bardzo często wyraźnie różnią się między sobą. W poszukiwaniu przyczyny takiego stanu rzeczy zwrócono uwagę na fakt, że w omawianych przypadkach powierzchnie badanych próbek były przygotowywane w różny sposób. W ramach badań zbadano wpływ stanu powierzchni na otrzymywane charakterystyki fotoakustyczne. Badany był wpływ mechanicznego przygotowania powierzchni (szlifowanie, polerowanie i trawienie chemiczne [1]) oraz wpływ polarności kryształu na stan powierzchni oraz na otrzymywane widma fotoakustyczne. Zbadano zależność sygnału fotoakustycznego od sposobu przygotowania powierzchni próbki, (surface treatment), dla próbek tego samego rodzaju, szlifowanych, następnie polerowanych, trawionych chemicznie oraz wygrzewanych w parach kationu. Badania takie wykonano dla związków  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  [2,3] oraz  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  [4-6] zarówno w konfiguracji *rewers*, jak również *front*. Pomiaru przeprowadzano na każdym etapie obróbki. Spektroskopia fotoakustyczna okazała się bardzo czuła na procesy technologiczne, jakim poddawano badane kryształy. W przerwie energetycznej badanych związków zidentyfikowano pasma absorpcyjne i powiązano je z defektami zlokalizowanymi na powierzchni próbki. W przypadku związku  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  wykonano pomiary wzbudzając próbkę kolejno z dwóch stron. Otrzymano wyniki, które sugerowały nieco inny udział poszczególnych defektów na każdej ze stron. Takie założenia pozwoliły uzyskać zadowalające dopasowania otrzymanych wyników doświadczalnych do modelu teoretycznego, który zaproponował Maliński. Probki użyte do badań nie były orientowane.



Po doktoracie przeprowadzono kolejne badania mające na celu weryfikację i rozwijanie modelu Malińskiego. Zostały one wykonane na próbkach ZnSe orientowanych i ciętych wzdłuż ściśle określonych wybranych płaszczyzn krystalograficznych [7]. Udało się również jakościowo skorelować wyniki badań powierzchni kryształów  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  za pomocą detekcji fotoakustycznej z wynikami otrzymanymi z mikroskopu sił atomowych (AFM). Mikroskopia AFM pozwoliła zbadać topografię powierzchni próbek poddanych różnym procesom technologicznym obróbki powierzchni [8].

Wykorzystując fotoakustyczne charakterystyki częstotliwościowe wyznaczono bardzo ważny parametr materiałowy kryształów  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  jakim jest termiczna dyfuzyjność. W celu wyznaczenia tego parametru skorzystano między innymi z teorii opracowanej przez Blonskij'ego i współpracowników, która jest szczególną modyfikacją teorii Jacksona i Amara. Wyniki wskazywały na wzrost termicznej dyfuzyjności wraz z rosnącą zawartością berylu, magnezu oraz manganu w kryształach. Nie udało się jednak ustalić jednoznacznej zależności termicznej dyfuzyjności od składu. Mogło to być spowodowane faktem, że otrzymane wartości obarczone były znacznym błędem pomiarowym. Największy wpływ na termiczną dyfuzyjność wywierała ilość berylu w kryształach. Mangan do pewnego stopnia również powodował wzrost wartości termicznej dyfuzyjności badanych kryształów. Z drugiej strony duże koncentracje Be, jak też Mn, są przyczyną generacji różnych defektów w kryształach. Defekty te mogą działać jako centra rozpraszające fonony, w wyniku czego hamują dalszy wzrost termicznej dyfuzyjności kryształu, a nawet mogą prowadzić do jej zmniejszenia się. Podsumowując, otrzymane wartości termicznej dyfuzyjności z wykorzystaniem metody piezoelektrycznej okazały się bardzo mało dokładne, co było jednym z powodów zainteresowania się przeze mnie po doktoracie detekcją piroelektryczną.

Widma fotoluminescencji badanych związków II-VI składały się z linii ekscytonowej, emisji krawędziowej oraz pasm związanych z głębokimi poziomami defektowymi. Względny udział w całym mierzonym widmie (oraz położenia energetyczne) poszczególnych pasm luminescencji były różne dla różnych związków. Dla kryształów  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  w widmie fotoluminescencji dodatkowo obserwowano intensywne pasmo emisji manganowej z maksimum odpowiadającym energii około 2 eV. Dla kryształów z dużą zawartością manganu, było to jedyne pasmo luminescencji w przedziale temperatur od 30K do temperatury pokojowej. W kryształach  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  zaobserwowano anomalne przesuwanie się maksimum pasma emisji manganowej w zależności od temperatury polegające na tym, że wraz ze wzrostem temperatury od  $T=30K$  maksimum omawianej emisji najpierw przesunęło się w stronę niższych energii a potem w kierunku odwrotnym. Efekt ten wyjaśniono ujemną rozszerzalnością temperaturową badanych kryształów. Dla kryształów ze stałą zawartością manganu, w ustalonej temperaturze, stwierdzono przesuwanie się maksimum emisji manganowej w kierunku niższych energii wraz ze wzrastającą zawartością berylu. Zmiana ta była wywołana zmianą charakteru wiązania na mniej jonowy, oraz zmniejszeniem się stałej sieciowej, co wpływało na wartość pola krystalicznego widzianego przez jon manganu [10]. W toku dalszych badań (po doktoracie) zaobserwowano również przesuwanie się emisji manganowej wraz z mocą promieniowania wzbudzającego [11].

Przerwy energetyczne badanych związków ( $Zn_{1-x-y}Be_xCd_ySe$ ,  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  oraz  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ ) wzrastały wraz ze wzrostem zawartości cynku, magnezu oraz berylu. W badanym przedziale zawartości manganu (od  $y=0.05$  do  $y=0.2$ ) w związku  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$

zaobserwowano niewielki wpływ tego pierwiastka na wartość przerwy energii wzbronionych [9-11]. Wartości ekscytonowych przerw energetycznych określone z fotoluminescencji były wyraźnie mniejsze od przerw energetycznych wyznaczonych z fotoakustyki, co jest zrozumiałe, ponieważ energie wiązania ekscytonów w związkach II-VI są rzędu kilkudziesięciu milielektronowoltów. Obserwacja ta stała się podstawą zaproponowanej przeze mnie (po uzyskaniu tytułu doktora) metody wyznaczania energii wiązania ekscytonów [12]. W przypadku kryształów z manganem nie obserwowano linii ekscytonowej w wyższych temperaturach. Dla kryształu  $Zn_{0.9}Be_{0.05}Mn_{0.05}Se$  wyznaczono położenie ekscytonu w zależności od temperatury w przedziale temperatur od 30K do 210 K. W przypadku pozostałych kryształów linia ekscytonowa była widoczna w niskich temperaturach, a dla dwóch związków  $Zn_{0.7}Be_{0.1}Mn_{0.2}Se$  oraz  $Zn_{0.78}Be_{0.15}Mn_{0.07}Se$  nie zaobserwowano jej nawet w temperaturze 35 K. W przypadku tych kryształów, w których obserwowano ekscyton w niskiej temperaturze, oszacowano przybliżoną wartość  $E_{gex}$  w temperaturze pokojowej wykorzystując różnicę pomiędzy położeniem linii ekscytonowej w temperaturze 30K i pokojowej wyznaczoną dla kryształu  $Zn_{0.9}Be_{0.05}Mn_{0.05}Se$ . Dla kryształów, w których nie zaobserwowano ekscytonu nawet w niskich temperaturach, wartości przerwy energetycznej w temperaturze pokojowej wyznaczono za pomocą spektroskopii fotoakustycznej.

Przeprowadzono również badania widm fotoprzewodnictwa związków mieszanych  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$ . Stwierdzono, że zmierzone widma nie wykazywały istotnej korelacji z widmami fotoakustycznymi, ale też nie były z nimi sprzeczne. Obserwowane pasma w widmie fotoprzewodnictwa były szerokie i zachodziły wzajemnie na siebie. Zgodnie z teorią możliwe było otrzymanie wartości  $E_g$  z takiego pomiaru, ale w rzeczywistości otrzymane wyniki byłyby mało wiarygodne.

Szerokości linii ekscytonowych w temperaturze 30 K wszystkich badanych związków trój- i czteroskładnikowych były większe, niż w przypadku dwuskładnikowego ZnSe. Przyczyną tego jest nieuporządkowanie typu chemicznego, z jakim mamy do czynienia w tych związkach. Potwierdzeniem istnienia nieuporządkowania chemicznego jest również zaobserwowane w widmach transmisji tych związków rozmycie krawędzi pasm. Przebieg transmisji w kryształach czteroskładnikowych jest inny, niż w dwuskładnikowym ZnSe. Dla kryształu ZnSe zmiana transmisji w granicach od wartości równej 90% jej wartości maksymalnej do zera odbywa się w wąskim przedziale energii (zazwyczaj mniejszym od 0.05 eV) W przypadku kryształów czteroskładnikowych, omawiany przedział energetyczny jest znacznie większy i wynosi kilka dziesiątych elektronowolta. Obecność jonów manganu w kryształach  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  prowadzi do pojawienia się w tych związkach silnych pasm absorpcyjnych w obszarze poniżej przerwy energetycznej. Z tego powodu z transmisji nie można wyznaczyć wartości przerwy energii wzbronionych  $E_{gtr}$  tych kryształów. Rozmycie brzegów pasm wywołane nieuporządkowaniem typu chemicznego utrudnia również oszacowanie przerwy energetycznej z pomiarów fotoakustycznych. Największym rozmyciem spośród badanych związków charakteryzowały się kryształy  $Zn_{1-x-y}Be_xCd_ySe$ . W tych kryształach uzyskane wartości  $E_{gfa}$  obarczone były największym błędem. Dla pozostałych dwóch związków, tzn.  $Zn_{1-x-y}Be_xMg_ySe$  oraz  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  obserwowane rozmycie pasm było znacznie mniejsze, a oszacowana wartość błędu mniejsza, niż dla kryształów z kadmem. Wykorzystując fotoakustyczne widma amplitudowe przeprowadzono również obliczenia zależności współczynnika absorpcji od energii. Jednak na wykresie zależności  $(\alpha h\nu)^2$  od

energii nie można było znaleźć prostoliniowego odcinka, z którego wyznacza się wartość przerwy energetycznej. Jedną z przyczyn tego było niewątpliwie wspomniane wyżej rozmycie krawędzi pasm, spowodowane nieuporządkowaniem chemicznym.

W przypadku pomiarów widm wzbudzenia fotoluminescencji oraz absorpcji kryształów  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  zidentyfikowano przejścia absorpcyjne wewnątrz jonu manganu ze stanu podstawowego do kolejnych stanów wzbudzonych [9-11]. Podobne pasma zaobserwowano również w przypadku widm fotoakustycznych. Otrzymane wartości były w dobrej zgodności z danymi literaturowymi dotyczącymi stanów wzbudzonych jonu manganu w tetraedrycznym polu krystalicznym. Przeprowadzono również pomiary fotoluminescencji kryształów  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  przy wzbudzeniu charakterystycznym w maksimach pasm absorpcji manganowej. Widma uzyskane w temperaturze 250 K przy wzbudzeniu długością fali światła 540 nm wykazywały dwa maksima. Prawdopodobnie było to związane z tym, że promieniowanie o długości fali 540 nm znajduje się w zakresie energii która powoduje wzbudzenie charakterystyczne jeszcze innego niż manganowe pasma fotoluminescencji, jak to jest np. w przypadku ZnSe.

Po doktoracie wykonano również pomiary wybranych związków z wykorzystaniem detekcji mikrofonowej. W tym celu zaprojektowano i zlecono wykonanie otwartej komórki fotoakustycznej z mikrofonem jako detektorem. Pomiary dla selenku cynku z niewielką domieszką kobaltu [13] pozwoliły określić wartość przerwy energetycznej tego związku, położenie pasm absorpcyjnych jonu kobaltu oraz oszacować wydajność przejść promienistych (w podczerwieni) w temperaturze pokojowej. Podobne pomiary przeprowadzono również dla kryształów  $Zn_{1-x-y}Be_xMn_ySe$  z manganem [14].

## Literatura

- [1] M. Maliński, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski, *Evaluation of the quality of the etching process with the piezoelectric spectroscopy method*, J. Phys. Conf. Ser. 214 (2010) 012069.
- [2] M. Maliński, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski, S. Łęgowski, *Photoacoustic Spectroscopy of ZnBeMgSe Mixed Crystals*, Acta Acust. United Acust. 94 (2008) 250-253.
- [3] M. Malinski, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski, S. Łęgowski, F. Firszt, H. Meczynska, *Piezoelectric photoacoustic spectroscopy of surface states of Zn<sub>0.81</sub>Be<sub>0.04</sub>Mg<sub>0.15</sub>Se mixed crystals*, Surf. Sci. 603 (2009) 131-137.
- [4] M. Maliński, J. Zakrzewski, and K. Strzałkowski, *Numerical Analysis of Piezoelectric Spectra of Zn<sub>1-x-y</sub>Be<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Se Mixed Crystals*, Int. J. Thermophys. 28 (2007) 299-316.
- [5] J. Zakrzewski, M. Maliński, K. Strzałkowski, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska and A. Marasek, *Study of Zn<sub>1-x-y</sub>Be<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Se mixed crystals by photothermal method*, Eur. Phys. J. Special Topics 153 (2008) 267-270.
- [6] J. Zakrzewski, M. Maliński, K. Strzałkowski, F. Firszt, S. Łęgowski, H. Męczyńska, *Piezoelectric spectroscopic studies of Zn<sub>1-x-y</sub>Be<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>Se mixed crystals*, Eur. Phys. J. Special Topics 154 (2008) 381-385.
- [7] J. Zakrzewski, Mirosław Maliński, K. Strzałkowski, *Influence of the Surface Mechanical Treatment on the Photothermal Piezoelectric Spectra of ZnSe Crystals*, Int. J. Thermophys. 33 (2012) 1228 - 1238.
- [8] K. Strzałkowski, S. Kulesza, J. Zakrzewski, M. Maliński, *Surface investigations of*

- ZnBeMnSe mixed crystals by means of the piezoelectric spectroscopy and the AFM technique*, Appl. Surf. Sci. 290 (2014) 27 – 34.
- [9] F. Firszt, K. Strzałkowski, J. Zakrzewski, S. Łęgowski, H. Męczyńska, M. Malinski, D. O. Dumcenco, C. T. Huang, Y. S. Huang, *Optical and photothermal investigations of Zn<sub>1-x-y</sub>BexMnySe solid solutions*, Phys. Stat. Sol. B 247 (2010) 1402-1404.
- [10] F. Firszt, K. Strzałkowski, J. Zakrzewski, S. Łęgowski, H. Męczyńska, and A. Marasek, *Photoelectric and photothermal investigations of Zn<sub>1-x-y</sub>BexMnySe solid solutions*, Cryst. Res. Technol. 42 (2007) 1352-1358.
- [11] K. Strzałkowski, F. Firszt, A. Marasek, *Photoluminescence of ZnBeMnSe solid solutions*, J. Lumin. 184 (2017) 29 – 37.
- [12] K. Strzałkowski, J. Zakrzewski, M. Maliński, *Determination of the Exciton Binding Energy Using Photothermal and Photoluminescence Spectroscopy*, Int. J. Thermophys. 34 (2013) 691 – 700.
- [13] Łukasz Chrobak, M. Maliński, K. Strzałkowski, J. Zakrzewski, *Energy efficiency of near infrared cobalt luminescence in ZnSe:Co determined by a photoacoustic method*, Opto-Electron. Rev. 20(1) (2012) 91 - 95.
- [14] Ł. Chrobak, M. Maliński, J. Zakrzewski, K. Strzałkowski, *Photoacoustic method of determination of quantum efficiency of luminescence in Mn<sup>2+</sup> ions in Zn<sub>1-x-y</sub>BexMnySe crystals*, Opto-Electron. Rev. 19(2) (2011) 183 - 188.

Karol Strzałkowski