



Instytut Fizyki Polskiej Akademii Nauk

Dynamika sieci kryształów (Pb,Cd)Te i PbSe

Rafał Kuna

Rozprawa doktorska wykonana pod kierunkiem
prof. dr hab. **Wojciecha Szuszkiewicza**

Warszawa 2024

Praca doktorska wykonana w ramach Studium Doktoranckiego w Instytucie Fizyki Polskiej Akademii Nauk w Warszawie w Oddziale Fizyki Półprzewodników.

Praca częściowo finansowana ze środków w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, z grantów NCN nr 2012/05/N/NZ1/00022 oraz 2014/13/B/ST3/04393, a także projektu NCBR TERMOMOD nr. TechMatStrateg2/408569/5/NCBR/201.

Serdecznie chciałbym podziękować wszystkim osobom z którymi miałam przyjemność współpracować w trakcie wykonywania pracy doktorskiej:

Prof. dr hab. Wojciechowi Szuszkiewiczowi za wskazanie interesującej tematyki, cenne wskazówki i wszechstronną pomoc okazywaną w trakcie wykonywania pracy doktorskiej.

Dr. Sylvainowi Petit z Laboratoire Léon Brillouin (LLB) w Saclay za współpracę, praktyki, pomoc merytoryczną oraz wspólne pomiary elastycznego i nieelastycznego rozpraszania neutronów na badanych kryształach.

Dr. Xavierowi Fabreges oraz Panu Patrickowi Baroni z LLB za pomoc w pomiarach dyfrakcji neutronów.

Dr. Alexeiowi Bosakowi z ESRF za pomoc w pomiarach nieelastycznego rozpraszania promieniowania synchrotronowego.

Dr Katarzynie Gas z IF PAN za wspólne pomiary nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz promieniowania synchrotronowego odpowiednio w LLB oraz ESRF.

Dr. hab. Andrzejowi Szczerbakowowi oraz mgr. inż. Jędrzejowi Korczakowi z IF PAN za wzrost kryształów techniką SSVG.

Dr. Romanowi Minikayevowi z IF PAN za pomiary XRD oraz wspólne pomiary nieelastycznego rozpraszania promieniowania synchrotronowego w ESRF.

Dr. Stanisławowi Adamiakowi z Uniwersytetu Rzeszowskiego za pomiary własności mechanicznych kryształów metodą nanoindentacji.

Dr Małgorzacie Trzynie-Sowie z Uniwersytetu Rzeszowskiego za pomiary spektrometrii SIMS.

Dr Elżbiecie Dynowskiej z IF PAN za wykonanie pomiarów XRD metodą proszkową.

Mgr inż. Elżbiecie Łusakowskiej z IF PAN za orientacje monokryształów metodą Lauego.

Dziękuję wszystkim Pracownikom, Koleżankom i Kolegom z IF PAN w Warszawie za życzliwość i miłą atmosferę pracy.

STRESZCZENIE

Praca doktorska poświęcona jest eksperymentalnym badaniom dynamiki sieci krystalicznej PbTe i roztworu stałego (Pb,Cd)Te oraz PbSe. Jest to grupa materiałów znanych z już istniejących oraz planowanych dalszych zastosowań w dziedzinie termoelektryczności oraz w optoelektronice z zakresu podczerwieni. Pewna część transportu ciepła w kryształach odbywa się przy udziale fononów. Poznanie dyspersji fononów oraz oddziaływań prowadzących do ich rozpraszania może pozwolić na lepszy dobór materiałów do takich zastosowań, a także wskazać kierunki modyfikacji tych materiałów umożliwiających zwiększenie ich dobroci termoelektrycznej ZT.

Kilkanaście lat temu w czasopiśmie *Nature Materials* opisano nowe, zaskakujące zjawiska w dynamice sieci PbTe w temperaturze pokojowej. Należy do nich oddziaływanie fononów LA i TO niedaleko od centrum strefy Brillouina w kierunku wysokiej symetrii [100], prowadzące do „odpychania” tych modów fononowych czy złożona struktura odpowiadająca fononowi TO. Celem rozprawy doktorskiej była weryfikacja eksperymentalna tych zjawisk oraz uzyskanie nowych informacji o dynamice sieci badanych materiałów, a także porównanie wyników z rezultatami prac teoretycznych, opublikowanych w ostatnich latach.

Badania dynamiki sieci prowadzone były przy użyciu dwóch technik eksperymentalnych: nieelastycznego rozpraszania neutronów oraz nieelastycznego rozpraszania promieniowania synchrotronowego. Wszystkie wyniki dyspersji fononów otrzymano w temperaturze pokojowej. Pomiaru stosujące wiązki neutronów z badawczego reaktora jądrowego prowadzono dla monokryształów o dużej objętości (powyżej 1 cm³) na trzech spektrometrach wykorzystujących neutrony zimne i termiczne. Skoncentrowano się na badaniach dyspersji fononów akustycznych, głównie fononów LA w kierunku [100], zmierzono również dyspersję fononów optycznych TO. Część danych dla fononów akustycznych uzyskano także dla kierunku [110]. Stosując do opisu kształtu widm fononowych rozkład Gaussa wyznaczono energie fononów oraz ich szerokości połówkowe wzdłuż podanych kierunków. Wyniki badań prowadzonych kilkakrotnie dla PbTe przy użyciu różnych instrumentów udowodniły, że opisane w literaturze bezpośrednie oddziaływanie fononów LA i TO, polegające na „odpychaniu” tych modów fononowych w rzeczywistości nie istnieje. Przeprowadzono analizę zależności szerokości połówkowej fononu LA od jego wektora falowego, zaobserwowano wzrost tej szerokości w okolicy połowy strefy Brillouina w kierunku [100]. Uzyskane dane wskazały, że w przeciwieństwie do informacji podanych w artykule to jest ten obszar strefy, w którym istotne jest sprzężenie fononów LA i TO. Wniosek ten jest zgodny z wynikami

najnowszych prac teoretycznych, które jednak do tej pory nie były weryfikowane eksperymentalnie. Wyznaczenie krzywych dyspersji fononów LA i TO wzdłuż kierunku [100] udowodniło ostatecznie, że przecinają się one w pobliżu środka strefy i w pewnym obszarze energia LA w PbTe jest wyższa, niż energia TO.

Zaobserwowany kształt widma fononu TO w centrum strefy Brillouina potwierdził złożoną strukturę tego widma, zgodną z wynikami literaturowymi. W wyniku analizy energii TO w niskich temperaturach wyznaczono ujemną temperaturę krytyczną, odpowiadającą hipotetycznemu przejściu PbTe do fazy ferroelektrycznej, potwierdzającą poprzednio opublikowane dane.

Badania dynamiki sieci (Pb,Cd)Te wykazały nieznaczną modyfikację dyspersji fononów LA oraz niezależność dyspersji TA od zawartości CdTe. Analiza liniowej części dyspersji modu LA w okolicy centrum strefy Brillouina pokazała wzrost prędkości rozchodzenia się dźwięku wraz ze zwiększaniem zawartości CdTe w (Pb,Cd)Te. Potwierdzono otrzymane dla PbTe wnioski dotyczące sprzężenia fononów LA i TO i braku modyfikacji odpowiadających im krzywych dyspersji.

W rozprawie wyznaczono kompletną dyspersję fononów w PbSe wzdłuż kierunku wysokiej symetrii [100]. Większość danych dla fononu LO uzyskano po raz pierwszy. Pokazano, że krzywe dyspersji fononów LA i TO stykają się w połowie strefy, co wcześniej z braku danych doświadczalnych było przedmiotem dyskusji.

Nieelastyczne rozpraszanie promieniowania synchrotronowego z regionu rentgenowskiego posłużyło do badania dyspersji fononów akustycznych wzdłuż kierunku [100] w temperaturze pokojowej dla PbTe oraz (Pb,Cd)Te o małej zawartości CdTe. Dyspersja fononów TO była mierzona tylko dla PbTe. Stosując spektrometrię mas jonów wtórnych pokazano wpływ zanieczyszczeń powierzchni kryształu na kształt otrzymanych widm fononowych. Uzyskane wyniki potwierdziły rezultaty i wnioski otrzymane poprzednio przy użyciu wiązek neutronów.

Zbadano dyfrakcję neutronów w roztworze stałym (Pb,Cd)Te z niewielką ilością CdTe w obszarze niskich temperatur celem sprawdzenia, czy wprowadzenie kadmu do sieci krystalicznej może umożliwić przejście roztworu stałego do fazy ferroelektrycznej, podobnie jak zaobserwowano to w (Pb,Ge)Te. Wyniki badań nie potwierdziły występowania przejścia fazowego. Dodatkowo w pracy badano właściwości mechaniczne (mikrotwardość, moduł sprężystości) dla PbTe i (Pb,Cd)Te o różnej zawartości CdTe metodą nanoindentacji. Otrzymane dla kierunku [100] wyniki pokazały wzrost twardości kryształu wraz z

wprowadzaniem większej zawartości kadmu do struktury PbTe, nie stwierdzono natomiast zmian modułu sprężystości.

ABSTRACT

The dissertation is devoted to the experimental study of the crystal lattice dynamics of PbTe and the solid solution of (Pb,Cd)Te and PbSe. This is a group of materials known for existing and planned further applications in the field of thermoelectricity and infrared optoelectronics. Part of the heat transport in the crystal takes place with the participation of phonons. Understanding the dispersion of phonons and the interactions leading to their scattering may allow a better selection of materials for such applications, as well as pointing to directions for modifications of these materials to increase their thermoelectric figure of merit ZT.

In the 2011, the journal *Nature Materials* described present surprising new phenomena in the lattice dynamics of PbTe at room temperature. These include the interaction of LA and TO phonons near the centre of the Brillouin zone along high symmetry direction [100], leading to the ‘repulsion’ of these phonon mode or the complex structure corresponding to the TO phonon. The aim of the dissertation is to verify these existence experimentally and to obtain new information about the lattice dynamics of the studied materials, as well as to compare the results with those of theoretical works published in recent years.

Studies of lattice dynamics were carried out using two experimental techniques: inelastic neutron scattering and inelastic synchrotron radiation scattering. All phonon dispersions were obtained at room temperature. Measurements using neutron beams from a research nuclear reactor were carried out for large-volume monocrystals (above 1 cm³) on three spectrometers using cold and thermal neutrons. The focus of the studies was the dispersion of acoustic phonons, mainly LA phonons in the [100] direction, the dispersion of TO optical phonons was also measured. Additional data for acoustic phonons were also obtained for the [110] direction. Using a Gaussian distribution to describe the shape of the phonon spectra, the energies of the phonons and their half-widths along the given directions were determined. The results of tests carried out several times for PbTe using different instruments proved that the direct interaction of LA and TO phonons described in the literature, consisting in the ‘repulsion’ of these phonon modes, does not in fact exist. An analysis of the dependence of the half-width of the LA phonon on its wave vector was carried out, and an increase in this width was observed around the middle of the Brillouin zone in the [100] direction. The data obtained indicated that, contrary to the information given in the article, this is the region of the zone where the coupling of LA and TO

phonons is significant. This conclusion is consistent with the results of recent theoretical work, however has not been verified experimentally. The determination of the dispersion curves of the LA and TO phonons along the [100] direction proved conclusively that they intersect near the middle of the zone and in a certain area the LA energy in PbTe is higher than the TO energy.

The observed shape of the TO phonon spectrum in the centre of the Brillouin zone confirmed the complex structure of this spectrum, consistent with literature results. Analysis of the TO energy at low temperatures determined a negative critical temperature, corresponding to a hypothetical transition of PbTe to the ferroelectric phase, in agreement with published data.

Investigations of the lattice dynamics of (Pb,Cd)Te showed a slight modification of the LA phonon dispersion and independence of the TA dispersion from the CdTe content. Analysis of the linear part of the LA dispersion near the centre of the Brillouin zone demonstrated an increase in the speed of sound with increasing CdTe content in (Pb,Cd)Te. The coupling of LA and TO phonons and the lack of modification of the corresponding dispersion curves in PbTe were confirmed.

In this dissertation, the complete dispersion of phonons in PbSe along the high symmetry direction was determined [100]. Most of the data for the LO phonon were obtained for the first time. It was shown that the dispersion curves of the LA and TO phonons meet in the middle of the zone, which had previously been discussed due to the lack of experimental data.

Inelastic scattering of synchrotron radiation from the X-ray region was used to study the dispersion of acoustic phonons along the [100] direction at room temperature for PbTe and (Pb,Cd)Te with low CdTe content. The dispersion of TO phonons was measured only for PbTe. Using secondary ion mass spectrometry, the influence of crystal surface impurities on the shape of the obtained phonon spectra was shown. It confirmed the results and conclusions obtained previously using neutron beams.

Neutron diffraction in a solid solution of (Pb,Cd)Te with a small amount of CdTe in the low-temperature region was performed to verify if the introduction of cadmium into the crystal lattice could make the transition of crystal to the ferroelectric phase, similar to that observed in (Pb,Ge)Te. The results did not confirm the presence of the phase transition. In addition, the mechanical properties (microhardness and elasticity modulus) for PbTe and (Pb,Cd)Te with different CdTe contents were investigated by nanoindentation. The results obtained for the [100] direction showed an increase in crystal hardness with the introduction of higher cadmium content into the PbTe structure, while no change in elasticity modulus was observed.

SPIS TREŚCI

Streszczenie	3
Abstract.....	5
I. WSTĘP.....	9
II. Podstawowe właściwości fizyczne badanych materiałów.....	13
II.1. Właściwości PbTe.....	13
II.2. Właściwości CdTe.....	14
II.3. Właściwości (Pb,Cd)Te	16
II.4. Właściwości PbSe.....	17
III. Przegląd literatury dotyczącej dynamiki sieci badanych materiałów	19
IV. Wzrost i charakteryzacja kryształów	30
IV.1. Otrzymywanie próbek.....	30
IV.2. Pomiary XRD kryształów PbTe oraz (Pb,Cd)Te.....	32
IV.3. Pomiary SIMS dla (Pb,Cd)Te.....	33
V. Badania z wykorzystaniem wiązek neutronów	35
V.1. Idea i cele pomiarów.....	35
V.2. Wstępna charakteryzacja kryształów metodą dyfrakcji neutronów	41
V.3. Wyniki pomiarów dyspersji fononów dla PbTe	43
V.4. Wyniki pomiarów dyspersji fononów dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te ...	52
V.5. Badanie fononu TO dla PbTe w centrum strefy Brillouina w niskich temperaturach.....	56
V.6. Dyspersja fononów w PbSe.....	58
VI. Nieelastyczne rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego w badaniach dyspersji fononów.....	64
VI.1. Idea pomiarów i ich cele	64
VI.2. Badanie dyspersji fononów metodą IXS w kryształ PbTe oraz roztworze stałym (Pb,Cd)Te.....	65
VI.3. Wyniki pomiarów.....	66
VII. Dyfrakcja neutronów w roztworze stałym (Pb,Cd)Te w niskich temperaturach	79

VII. 1. Motywacja i idea pomiarów.....	79
VII.2. Wyniki pomiarów dyfrakcji	80
VIII. Pomiary właściwości mechanicznych PbTe oraz (Pb,Cd)Te metodą nanoindentacji	87
VIII.1. Opis metody i motywacja badań.....	87
VIII.2. Wyniki pomiarów.....	89
IX. Podsumowanie.....	93
Bibliografia	95
Dorobek naukowy.....	99

I. WSTĘP

Chalkogenki ołowiu (PbTe, PbSe, PbS) są znanymi od dawna związkami półprzewodnikami typu $A^{IV}-B^{VI}$, znajdującymi zastosowania zarówno w dziedzinie termoelektryczności, jak i w optoelektronice w obszarze podczerwieni i m.in. z tego względu badanymi od szeregu lat. Początki badań dynamiki sieci krystalicznej chalkogenków ołowiu datowane są na lata sześćdziesiąte XX w. [1] i wydawało się że dynamika sieci krystalicznej tych materiałów została dostatecznie zrozumiana. Jednak ostatnie lata dowodzą powrotu zainteresowania właściwościami fizycznymi tych materiałów. W literaturze fachowej z najwyższej półki pojawiły się publikacje informujące o obserwacji zaskakujących, niespodziewanych zjawisk dotyczących tak podstawowych właściwości dobrze znanego półprzewodnika PbTe, jakimi są jego struktura krystaliczna i dynamika sieci.

W opublikowanej w Science pracy [2] wyniki dyfrakcji neutronów wskazywały m.in. na wysuwanie się Pb z położenia węzłowego w sieci krystalicznej zwiększającego się w coraz wyższej temperaturze oraz na tworzenie się lokalnych, fluktuujących dipoli. Obserwowane efekty wskazywały na istnienie przejścia fazowego struktury od stanu o wyższej symetrii do stanu o symetrii niższej, zachodzącego wraz ze wzrostem temperatury. Było to sprzeczne z typowym zachowaniem kryształów, gdzie przejście takie ewentualnie może występować wraz z obniżaniem temperatury.

W *Nature Materials* [3] pokazano m.in. dodatkowy pik fononowy w centrum strefy Brillouina w okolicach gałęzi TO, którego istnienie sprzeczne było z wiedzą o widmie fononowym dla kryształu typu PbTe. Przedstawiono także eksperymentalne dowody występowania sprzężenia między modami LA oraz TO, jak również wskazano na silne nieelastyczne rozpraszanie neutronów zarówno w centrum strefy Brillouina (tzw. zjawisko „wodospadu”), jak i pomiędzy gałęziami fononów LO i LA.

Wspomniane odkrycia spowodowały lawinowy wzrost zainteresowania nie tylko samym PbTe ale również PbSe oraz całą rodziną półprzewodników typu $A^{IV}-B^{VI}$ oraz opartych na nich roztworach stałych (kryształach mieszanych), niskowymiarowych strukturach kwantowych, a także możliwym, szerszym zastosowaniem komercyjnym tych materiałów. Kolejne badania zaowocowały szeregiem publikacji (zdecydowanie przeważają prace teoretyczne), poświęconych takim półprzewodnikom. Obserwacje przedstawione w artykułach w Science i *Nature Materials* doczekały się w następnych latach w dużej mierze wyjaśnienia i modeli teoretycznych częściowo je opisujących, w szczególności pokazano wpływ silnego

anharmonizmu na kształt piku fononu TO (omówiony np. w pracy [4][5][6][7]). Kolejne prace dotyczyły nie tylko struktury krystalicznej i dynamiki sieci wspomnianych związków, ale także innych ich właściwości fizycznych, w szczególności przydatnych z punktu widzenia aktualnych i potencjalnych zastosowań. Są nimi przede wszystkim właściwości wpływające na zwiększenie dobroci termoelektrycznej (ZT). Znajomość właściwości fononów oraz dotyczących ich oddziaływań ma istotne znaczenie przy doborze właściwych materiałów do planowanych, masowych zastosowań termoelektrycznych. Zainteresowanie budzą także badania nad zwiększaniem odporności mechanicznej materiałów termoelektrycznych bądź optoelektrycznych na działanie czynników zewnętrznych. Osiągnięcie postępu w obu tych dziedzinach jest warunkiem niezbędnym do szerokiego upowszechnienia urządzeń wykorzystujących opisywane materiały.

W ostatnich latach ze względu na bardzo ograniczoną zawartość Te w skorupie ziemskiej i stąd jego spory koszt prowadzone są intensywne badania wybranych właściwości PbSe oraz prace mające na celu zastąpienie PbTe poprzez PbSe w zastosowaniach termoelektrycznych.

Aktualnie w przypadku PbTe istnieje dość bogata literatura dotycząca dynamiki sieci krystalicznej i jej związku z właściwościami termoelektrycznymi, przy czym większość prac poświęcona jest zjawisku silnego anharmonizmu oraz właściwościom poprzecznego fononu optycznego TO. Znacznie mniejsze zainteresowanie eksperymentatorów budziły dotychczas właściwości samych fononów akustycznych. Prace teoretyczne pokazały, że za część fononową transportu ciepła w kryształach odpowiadają głównie fonony akustyczne. Wykazano, że dla chalcogenków ołowiu uwzględnienie rozpraszania fononów akustycznych na fononach optycznych drastycznie obniża przewodnictwo cieplne. W przypadku PbSe wiadomości o dynamice sieci są znacznie bardziej ograniczone, niż dla PbTe. Biorąc pod uwagę wspomniane powyżej fakty w niniejszej rozprawie podjęto próbę uzupełnienia wiedzy o dyspersji fononów i związanych z fononami zjawiskach oraz uzyskania nowych informacji o charakterze doświadczalnym dla tych materiałów. Oprócz standardowo stosowanej w takich przypadkach metody nieelastycznego rozpraszania neutronów (INS, z jęz. ang. Inelastic Neutron Scattering) w pracy wykorzystano także znacznie nowszą i niezbyt jeszcze powszechnie znaną technikę, jaką jest nieelastyczne rozpraszanie promieniowania synchrotronowego w obszarze promieniowania rentgenowskiego (IXS, w jęz. ang. Inelastic X-Ray Scattering). Niezależnie od badania fononów akustycznych, a w szczególności gałęzi LA w temperaturze pokojowej dla PbTe udało się uzyskać także dane dla fononu TO w niskich temperaturach. Także dla PbSe otrzymano nowe dane o dynamice sieci w temperaturze pokojowej. Ze względu na duże zainteresowanie zwiększaniem wartości ZT dla halogenków ołowiu poprzez ich intencjonalne

domieszkowanie wybranymi pierwiastkami czy tworzenie kryształów mieszanych w rozprawie badania przeprowadzono także dla wybranych składów roztworu stałego (Pb,Cd)Te.

Wyniki opisanych w rozprawie badań fononów uzupełniły rezultaty przeprowadzonych metodą dyfrakcji neutronów badania struktury krystalicznej (Pb,Cd)Te o niewielkiej zawartości CdTe w obszarze niskich temperatur. Celem takich badań była weryfikacja możliwości występowania niskotemperaturowego przejścia fazowego podobnego np. do przejścia obserwowanego dla (Pb,Ge)Te. W rozprawie dodatkowo przedstawiono wyznaczone metodą nanoindentacji wartości parametrów istotnych dla właściwości mechanicznych materiałów, jakimi są mikrotwardość oraz moduł sprężystości.

Struktura rozprawy przedstawia się następująco.

Rozdział I mający charakter wstępu przedstawia m.in. motywację i cele prowadzonych badań.

Rozdział II poświęcony jest omówieniu podstawowych właściwości fizycznych kryształów PbTe, PbSe oraz roztworu stałego (Pb,Cd)Te.

Rozdział III zawiera skrótowy przegląd literatury dotyczącej badań związanych z dynamiką sieci PbTe i PbSe.

Rozdział IV przedstawia metodę otrzymywania oraz charakteryzację badanych materiałów przy wykorzystaniu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) oraz spektroskopii mas jonów wtórnych (SIMS).

Rozdział V po krótkim omówieniu metody INS zawiera wyniki doświadczalne i dyspersje fononów LA, TO i TA wyznaczone tą metodą dla PbTe oraz (Pb,Cd)Te o różnej zawartości CdTe, a także dyspersje fononów optycznych i akustycznych dla PbSe. Wszystkie powyższe dane zostały otrzymano w temperaturze pokojowej, sprawdzono również zachowanie fononu TO w PbTe w punkcie Γ w niskich temperaturach.

W Rozdziale VI opisana jest metoda IXS i wyniki uzyskane przy jej użyciu podczas badania dynamiki sieci PbTe i (Pb,Cd)Te.

Rozdział VII zawiera rezultaty badań niskotemperaturowej dyfrakcji neutronów dla (Pb,Cd)Te o niewielkiej zawartości CdTe.

Rozdział VIII prezentuje wyniki wybranych właściwości (Pb,Cd)Te otrzymanych metodą nanoindentacji.

Całość rozprawy podsumowują wnioski oraz sugestie dalszych badań przedstawione w Rozdziale IX.

W literaturze funkcjonują dwa sposoby oznaczania roztworów stałych, nazywanych też kryształami mieszanymi, przykładowo (Pb,Cd)Te oraz $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Te}$. W rozprawie przyjęto

pierwsze rozwiązanie. W starszych publikacjach poświęconych fononom do określenia energii fononów podawano ich częstość w THz. Częstość 1 THz odpowiada energii fononu równej 4,13 meV. Aktualnie powszechnie używa się w tym celu meV i takie jednostki są również używane w tej pracy.

Zastosowano wymiennie określenia kierunków wysokiej symetrii [100], [110] oraz [111] i odpowiednio kierunków $\Gamma - X$, $\Gamma - K$ i $\Gamma - L$. W pracy przyjęto również konwencję pomijania jednostek przy podawaniu wartości wektora falowego q lub jego zmiany Q . Wielkość ta podawana jest w tekście zawsze w jednostkach sieci odwrotnej (w jęz. ang. reciprocal lattice unit, r.l.u.), tzn. np. od centrum BZ do jej brzegu w punkcie X wartość wektora falowego q zmienia się od 0 do 1. Korzystając z warunków periodyczności w obrazie rozszerzonych stref wyniki pomiarów przeprowadzonych w dalszych strefach Brillouina przedstawiano zawsze w pierwszej strefie i tak przygotowane zostały wszystkie wykresy dyspersji fononów. Szczegółowe dane dotyczące konkretnych stref podane zostały w opisie przeprowadzonych badań.

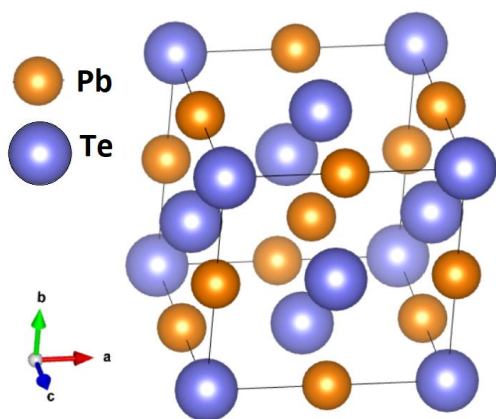
Błędy eksperymentalne wartości energii oraz szerokości połówkowej (FWHM) fononów wynikają z dokładności opisu kształtu obserwowanych pików fononowych przy pomocy rozkładu Gaussa lub Lorentza. W większości przypadków są one porównywalne z rozmiarem punktów doświadczalnych na wykresach i pokazywane tylko wtedy, gdy są większe.

II. PODSTAWOWE WŁAŚCIWOŚCI FIZYCZNE BADANYCH MATERIAŁÓW

II.1. WŁAŚCIWOŚCI PbTe

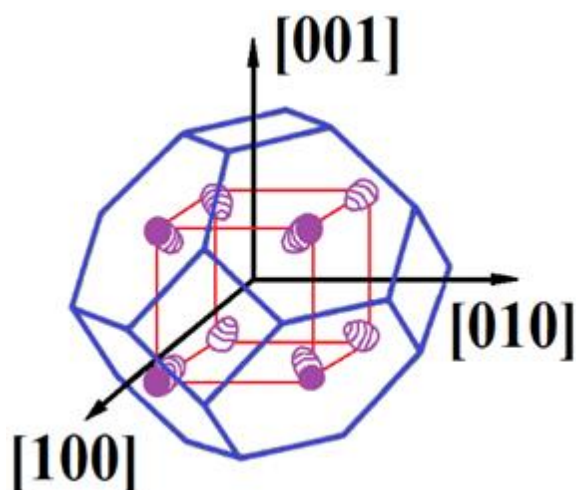
Od lat sześćdziesiątych XX w. półprzewodniki z grupy materiałów typu $A^{IV}-B^{VI}$ znane są jako wydajne materiały termoelektryczne i cieszą się zarówno wśród eksperymentatorów jak i teoretyków dużym zainteresowaniem ze względu na ich unikalne właściwości fizyczne. Najbardziej znanym przykładem takiego materiału jest PbTe.

PbTe jest kryształem jonowo-kowalencyjnym o strukturze regularnej powierzchniowo centrowanej (*fcc*, z jęz. ang. *face centered cubic*) typu NaCl (inaczej soli kuchennej) o parametrze sieci równym $a_0 = 6,462 \text{ \AA}$. W literaturze anglojęzycznej na określenie takiej struktury stosuje się termin *rock salt* (RS). Kryształ PbTe zbudowany jest z dwóch podsieci typu *fcc*: kationowej (Pb^{2+}) i anionowej (Te^{2-}), przesuniętych względem siebie o $1/2$ odległości równej parametrowi sieci a_0 wzdłuż kierunku $[100]$. Układ regularny powierzchniowo centrowany należy do grupy symetrii $Fm\bar{3}m$, w skład umownej komórki elementarnej sieci PbTe przedstawionej na Rysunku 1 wchodzi cztery kationy oraz cztery aniony [8].



Rysunek 1. Umowna komórka elementarna PbTe. Kolorem fioletowym zaznaczono kationy ołowiu (Pb^{2+}), złotym aniony telluru (Te^{2-}) (rysunek wykonany w darmowym programie VESTA ver. 3.90.1a dostępnym na stronie: [9], ilustracja w oparciu o źródło: [8]).

Strefa Brillouina (w jęz. angielskim Brillouin zone), oznaczana w dalszej części rozprawy jako BZ dla PbTe przedstawiona jest na Rysunku 2. W BZ wyróżnionych jest osiem punktów L, które parami są sobie równoważne, a zatem istnieją w niej cztery przerwy energetyczne E_g w punktach L. PbTe jest tzw. wąskoprzerwowym półprzewodnikiem. Jego przerwa energetyczna wynosząca około $E_g = 0,32 \text{ eV}$ w $T = 295 \text{ K}$ maleje wraz z obniżaniem temperatury do wartości $E_g = 0,19 \text{ eV}$ w $T = 4,2 \text{ K}$. Powierzchnie Fermiego, dla których $E = \text{const.}$ w pobliżu dna pasma przewodnictwa czy wierzchołka pasma walencyjnego mają kształt wydłużonych elipsoid obrotowych i w BZ leżą centralnie wokół wspomnianych punktów L [10].

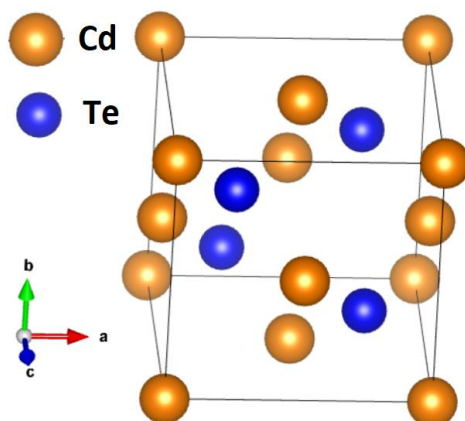


Rysunek 2. Strefa Brillouina dla struktury fcc wraz z zaznaczonymi punktami L $[L = \frac{2\pi}{a}(\pm\frac{1}{2} \pm \frac{1}{2} \pm \frac{1}{2})]$ oraz elipsoidalnymi powierzchniami o stałej energii (ilustracja wykonana według pracy [10]).

Policzona struktura pasmowa dla kryształu PbTe jest przedstawiona w pracy [11] dla kierunków wysokiej symetrii $\Gamma - L$, $\Gamma - X$, $\Gamma - K$ w BZ. Obliczenia zostały wykonane przy pomocy teorii funkcjonału gęstości (z jęz. ang. Local Density Approximation – LDA). Wierzchołek pasma walencyjnego składa się w głównej mierze ze stanów 5p jonów telluru, a dno pasma przewodnictwa ze stanów 6p jonów ołowiu. Kryształ PbTe charakteryzuje się małą masą efektywną ($m^* < 0,1 m_0$) zarówno dziur jak i elektronów [12] i nieparabolicznością pasm w pobliżu ich ekstremów. Typowe kryształy otrzymywane w warunkach stechiometrii wykazują przewodnictwo elektronowe typu p i koncentracje dziur $p = 3 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ w szerokim zakresie temperatur, charakteryzują się też wysoką wartością ruchliwości dziur. Poprzez wygrzewanie kryształu w próżni bądź w parach Te, intencjonalne domieszkowanie oraz odstępstwa od stechiometrii uzyskać można koncentrację dziur dochodzącą nawet do $p \sim 10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}$ [13], a także PbTe typu n o koncentracjach elektronów do rzędu $n \sim 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$ [14]. Dynamika sieci krystalicznej PbTe omówiona jest w Rozdziale III.

II.2. WŁAŚCIWOŚCI CdTe

Tellurek kadmu jest półprzewodnikiem z rodziny związków typu $A^{\text{II}} - B^{\text{VI}}$. Związek ten krystalizuje w strukturze fcc typu blendy cynkowej (ZB, w jęz. ang. zinc blende) o parametrze sieci równym: $a_0 = 6,486 \text{ \AA}$ [15]. Nazwa blenda cynkowa wywodzi się od związku ZnS, który niezależnie w naturze znany jest jako minerał sfaleryt. Umowna komórka elementarna CdTe zbudowana jest z dwóch podsieci fcc, które są przesunięte względem siebie wzdłuż kierunku [111] (po przekątnej komórki elementarnej) o 1/4 jej długości. Komórka zawiera cztery jony kadmu i cztery jony telluru, przedstawiona jest na Rysunku 3. Wiązania w CdTe podobnie jak w PbTe mają charakter mieszany jonowo–kowalencyjny [16].



Rysunek 3. Umowna komórka elementarna CdTe o strukturze fcc typu ZB. Kolorem złotym zostały oznaczone jony kadmu, błękitnym jony telluru (rysunek wykonany w darmowym programie VESTA ver. 3.90.1a dostępnym na stronie [9]). Obrazek w oparciu o źródło [16].

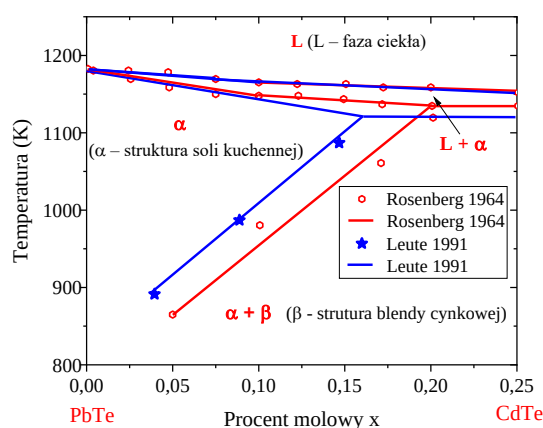
CdTe ma prostą przerwę energetyczną, która znajduje się w punkcie Γ strefy Brillouina i wynosi $E_g = 1,5$ eV w $T = 295$ K. Pasmo walencyjne CdTe jest rozszczerzone ze względu na silne oddziaływanie s–o, wartość rozszczenia jest równa: $\Delta_{SO} = 1,0 \pm 0,1$ eV. Dokładny schemat struktury pasmowej CdTe można znaleźć w pracy [17].

Kryształy CdTe po procesie wzrostu charakteryzują się typowo przewodnictwem elektronowym typu p i koncentracją dziur $p \sim 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$. Koncentrację taką można zmienić w dość szerokim zakresie, a także uzyskać CdTe typu n w wyniku wygrzewania kryształu lub jego intencjonalnego domieszkowania wybranymi pierwiastkami. Ruchliwości dziur w CdTe w porównaniu z analogicznymi ruchliwościami w PbTe są znacznie mniejsze ze względu na znacznie większą masę efektywną dziur [18].

Dynamika sieci krystalicznej CdTe była badana doświadczalnie metodą INS przy pomocy trójosiowego spektrometru neutronowego od lat siedemdziesiątych XX w., wyniki dyspersji fononów wzdłuż wybranych kierunków BZ dla temperatury pokojowej znaleźć można w [19]. Praca ta zawiera także teoretyczne rozważania nad dynamiką sieci prowadzone przy użyciu modelu półempirycznego. W punkcie Γ częstość optycznych modów wynosi: $\nu_{TO} = 4,2 \pm 0,1$ THz ($\hbar\omega_{TO} = 17,4$ meV); $\nu_{LO} = 5,2 \pm 0,1$ THz ($\hbar\omega_{LO} = 21,5$ meV).

II.3. WŁAŚCIWOŚCI (Pb,Cd)Te

Ze względu na różnice w symetrii lokalnej (atomy w CdTe znajdują się w otoczeniu tetraedrycznym, natomiast w PbTe w otoczeniu oktaedrycznym) pomimo niezwykle zbliżonych wartości parametru sieci dla obu związków (stosunkowo niewielkie niedopasowanie sieciowe około 0,3% [20]) trudno jest metodami równowagowymi uzyskać jednofazowy roztwór stały (Pb,Cd)Te w postaci monokryształu. Zgodnie z danymi literaturowymi kryształy mieszane o strukturze *fcc* typu NaCl otrzymać można dla składów zbliżonych do PbTe. Stosując metodę Bridgmana można otrzymać takie monokryształy zawierające poniżej 3% CdTe [21]. Maksymalna zawartość CdTe [20] wprowadzana do roztworu stałego jest rzędu kilkunastu procent, przy czym podawane dane liczbowe nieco się różnią [21]. Dla porównania maksymalna zawartość PbTe w roztworze stałym o strukturze *fcc* typu ZB nie przekracza 1%. Fragment diagramu fazowego dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te jest przedstawiony na Rysunku 4. Zgodnie z opublikowanymi danymi maksymalna wartość rozpuszczalności CdTe w PbTe wynosi nieco ponad około 15%) [22].



Rysunek 4. Diagram fazowy dla (Pb,Cd)Te wraz z zaznaczonymi punktami raportowanymi w literaturze. Z wykresu wynika że maksymalna zawartość CdTe w PbTe wynosi ~ 15% by struktura krystaliczna nie uległa zmianie i pozostała w strukturze *fcc* typu NaCl [21][22].

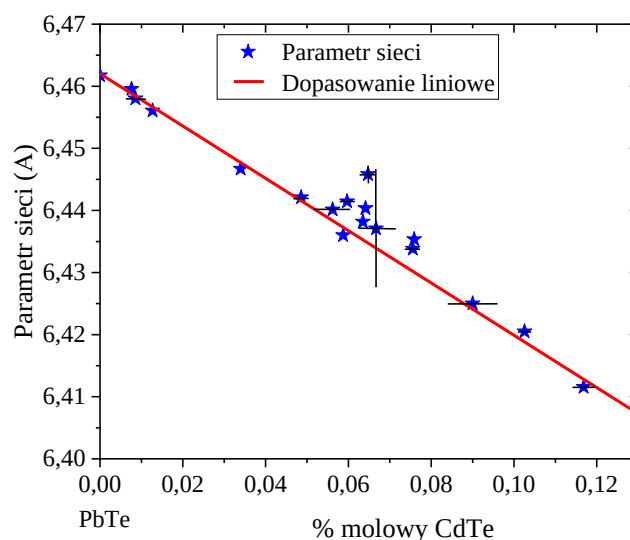
Wprowadzenie CdTe do roztworu stałego pozwala na modyfikację jego wielu właściwości fizycznych. Wraz ze wzrostem zawartości CdTe przerwa energetyczna znajdująca się w punkcie L rośnie zgodnie ze wzorem:

$$\frac{dE_g}{dx} \approx 1,2 \text{ eV} \quad (1)$$

gdzie x oznacza procent molowy CdTe, a parametr sieci a_0 (wyrażony w Å) maleje liniowo, co opisuje Równanie (2):

$$a_0 = 6,462 - 0,433x \quad (2)$$

wyznaczone dla roztworów stałych zawierających poniżej 12% CdTe (Rysunek 5) [23].



Rysunek 5. Zależność parametru sieci od procentu molowego odpowiadającego zawartości CdTe dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te [23].

Roztwór stały wykazuje przewodnictwo typu p, ale w wyniku odstępstw od stechiometrii lub intencjonalnego domieszkowania otrzymać można także kryształy typu n. Wraz ze wzrostem zawartości CdTe w roztworze koncentracja nośników maleje w przedziale od $p \approx 3,5 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ przy zawartości 1% do $p \approx 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ dla 11% w temperaturze pokojowej. Od kilkunastu lat prowadzone są badania oraz próby wykorzystania (Pb,Cd)Te do celów termoelektrycznych, prace takie prowadzone są intensywnie m.in. w IF PAN [23][24].

W literaturze nie ma żadnych prac na temat dynamiki sieci krystalicznej (Pb,Cd)Te, poza wstępnymi informacjami wynikającymi z badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy.

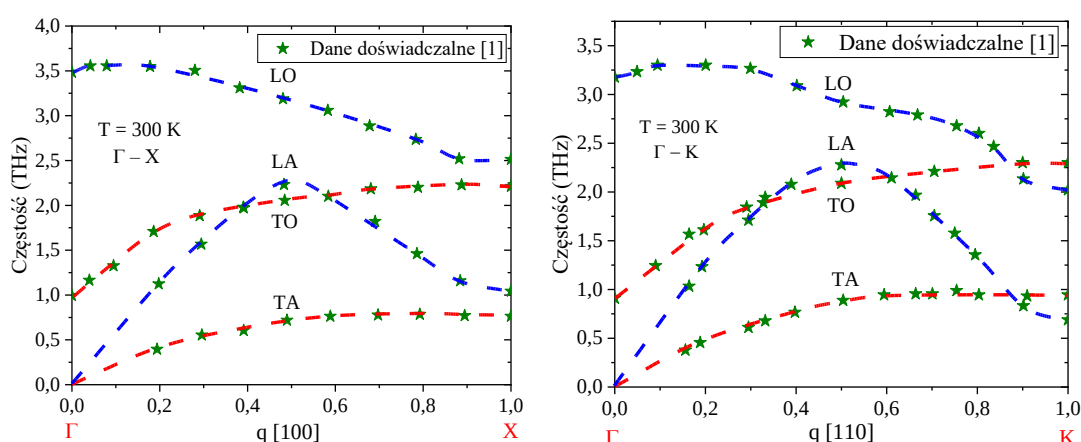
II.4. WŁAŚCIWOŚCI PbSe

PbSe ma podobne właściwości fizyczne jak PbTe, krystalizuje w strukturze *fcc* typu NaCl (grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$) z parametrem sieci $a_0 = 6,124 \text{ Å}$. Zarówno komórka elementarna jak i strefa Brillouina będą wyglądały identycznie jak w przypadku PbTe, dlatego też nie będą tu omawiane [25]. PbSe jest półprzewodnikiem typu $A^{IV}-B^{VI}$ o stosunkowo wąskiej przerwie energetycznej znajdującej się w punkcie L strefy Brillouina wynoszącej $E_g = 0,27 \text{ eV}$ w temperaturze pokojowej. Przerwa maleje wraz ze schładzaniem półprzewodnika ($E_g = 0,17 \text{ eV}$ dla $T = 77 \text{ K}$). PbSe podobnie jak PbTe charakteryzuje się małą masą efektywną ($m^* < 0,1 m_0$) zarówno dziur jak i elektronów [12] i nieparabolicznością pasm w pobliżu ich ekstremów. Typowe kryształy otrzymywane w warunkach stechiometrii wykazują przewodnictwo

elektronowe typu p i koncentracje $\sim 5 \cdot 10^{18} \frac{1}{\text{cm}^3}$ w RT [26], charakteryzują się też wysoką wartością ruchliwości [13]. Poprzez wygrzewanie kryształu w próżni bądź w parach Se, intencjonalne domieszkowanie oraz odstępstwa od stechiometrii uzyskać można koncentrację dziur dochodzącą nawet $p \sim 10^{21} \frac{1}{\text{cm}^3}$ [27], a także PbSe typu n o koncentracjach do $n \sim 10^{19} \frac{1}{\text{cm}^3}$ [14].

III. PRZEGLĄD LITERATURY DOTYCZĄCEJ DYNAMIKI SIECI BADANYCH MATERIAŁÓW

Najstarszą pracą poświęconą dynamice sieci krystalicznej PbTe jest publikacja [1] w której przedstawiono dane doświadczalne pochodzące z pomiarów metodą INS wykonanych w temperaturze pokojowej przy użyciu neutronowego spektrometru trójosiowego omówionego w dalszej części rozprawy. Teoretyczne krzywe dyspersji fononów wyznaczone wzdłuż podstawowych kierunków wysokiej symetrii obliczone zostały przy pomocy modeli pół-empirycznych. Część wyników zawartych w pracy [1] została przedstawiona na Rysunku 6.



Rysunek 6. Dyspersja fononów PbTe w temperaturze 296 K dla wybranych kierunków wysokiej symetrii w BZ (wykres wykonany na podstawie pracy [1]). Zaznaczone punkty reprezentują dane doświadczalne, linie ilustrują orientacyjny przebieg gałęzi fononowych.

Częstość gałęzi TO rośnie silnie wraz ze wzrostem wektora falowego w przedziale wartości $0 \leq q \leq 0,3$ dla obydwu pokazanych kierunków wysokiej symetrii. Dane doświadczalne sugerują, że dla PbTe gałęzie fononów LA oraz TO przecinają się w pobliżu centrum BZ w obszarze $0,4 \leq q \leq 0,6$. Zaobserwowany efekt nie jest duży, ale dla kierunku [100] dla $q = 0,5$ dane eksperymentalne pokazują, że fonon LA ma minimalnie większą energię, niż fonon TO. Trzeba dodać, że wniosek taki wynika z położenia pojedynczego punktu doświadczalnego na wykresie dyspersji. Niewielkie obniżenie energii gałęzi LO w pobliżu punktu Γ BZ zinterpretowane było jako skutek oddziaływania tych fononów z elektronami przewodnictwa [1].

Jedną z pierwszych prób pomiarów dyspersji fononów dla kryształu PbTe w niskich temperaturach była praca [28] gdzie zostały zbadane gałęzie optyczne LO oraz TO również metoda INS przy wykorzystaniu trójosiowego spektrometru neutronowego. Sporządzona została zależność kwadratu energii fononu TO od temperatury w punkcie Γ jak również w jego pobliżu dla wartości q wynoszącej 0,05 oraz 0,1. Kwadrat energii tego modu maleje wraz ze spadkiem temperatury w sposób liniowy co jest charakterystyczne dla materiałów ferroelektrycznych i wynika z teorii przejścia materiału do fazy ferroelektrycznej [28]. Wprawdzie PbTe nie jest ferroelektrykiem, tylko paraelektrykiem, ale ze względu na bliskość spodziewanego, hipotetycznego przejścia do fazy ferroelektrycznej mającego miejsce w ujemnych temperaturach podlega prawu Curie–Weissa. W jęz. ang. na określenie tej cechy PbTe stosuje się termin: *incipient ferroelectric*. Wartość energii fononu TO w punkcie Γ BZ została wyznaczona przy pomocy ekstrapolacji, gdyż w pomiarach pików nieelastycznego rozpraszania neutronów istniał wkład od rozpraszania elastycznego związanego z pikiem Bragga. Zestawienie dyspersji modów optycznych wzdłuż kierunku [111] BZ dla dwóch temperatur: 4 K oraz 293 K, pokazuje wyraźne różnice zmiany energii modu TO [28]. Gałąź TO ulega mięknięciu (zmniejsza się energia fononu) wraz ze spadkiem temperatury w pobliżu centrum BZ mniej więcej w obszarze wartości wektora falowego $0 \leq q < 0,3$. Największe przesunięcie w energii występuje dla punktu Γ BZ, różnica pomiędzy wartościami energii fononu TO dla podanych temperatur wynosi $\Delta E \sim 1,8$ meV. Energia gałęzi LO według autorów nie jest czuła na zmianę temperatury. Obserwowane przesunięcia mieściły się w granicy błędu pomiarowego szacowanego na mniej więcej $\pm 0,25$ meV. Temperaturę hipotetycznego przejścia fazowego do fazy ferroelektrycznej wyznaczono na: $T_c \approx -135$ K, trochę inna wartość tego parametru ($T_c \approx -79 \pm 4$ K) była raportowana w pracy [29]. Podczas pomiarów INS autorzy zauważyli dodatkowe rozpraszanie w punkcie Γ w okolicy częstości TO, które wiązali z możliwością istnienia nieznanego, dodatkowego mechanizmu rozpraszania dla tej gałęzi. Zdaniem autorów przypuszczalnie mogła na to mieć wpływ bliskość przejścia PbTe do fazy ferroelektrycznej.

W literaturze naukowej powstało szereg prac teoretycznych opisujących dynamikę sieci PbTe. Początkowe obliczenia i próby zrozumienia dyspersji fononów dla chalcogenków ołowiu używały empirycznego modelu powłokowego [1][30][31][32]. Pierwsze obliczenia wykonane metodą *ab-initio* pojawiły się w 2008 r. W pracy [33] zasymulowano dyspersję PbTe wykorzystując teorię funkcjonału gęstości, zwrócono uwagę na przewidywany silny wzrost częstości modu TO ze wzrostem temperatury w punkcie Γ BZ oraz bardzo niewielką

spodziewaną zmianę w częstości gałęzi LO. W pracy tej po raz pierwszy zasugerowano, że silna temperaturowa zależność energii fononu TO w centrum BZ wskazuje na występowanie sprzężenia pomiędzy gałęziami fononów TO i LA. Z obliczeń wynikało również, że sam mod TO jest silnie anharmoniczny.

Dalsze obliczenia *ab-initio* dyspersji fononów dla chalcogenków ołowiu brały pod uwagę silne oddziaływanie s–o. Wprowadzenie oddziaływania s–o do przewidywań teoretycznych prowadzi do pogłębienia minimum energii modu LO w punkcie Γ BZ, co nie do końca jest zgodne z danymi doświadczalnymi, ale w znacznym stopniu poprawia odwzorowanie zachowania wszystkich gałęzi fononowych [34]. Kolejne próby wytłumaczenia źródła fenomenu obniżenia wartości energii gałęzi LO w punkcie Γ BZ dla chalcogenków ołowiu, oparte na obliczeniach teoretycznych sugerowały bliskie podobieństwo obserwowanego zachowania do tzw. anomalii Kohna, charakterystycznej dla metali, w których drgania rdzeni atomowych są częściowo ekranowane przez otaczające je elektrony przewodnictwa [35][36].

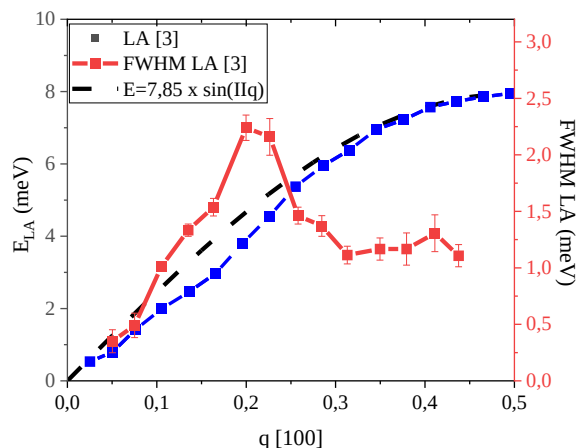
Obliczenia teoretyczne dla kryształu PbTe sugerowały wysunięcie kationów (jonów ołowiu) z pozycji węzłowej w sieci krystalicznej, co modyfikowało siły wiązań. Preferowanym kierunkiem przesunięcia jonu Pb^{2+} z pozycji węzłowej był kierunek [100] a wartość wychylenia została oszacowana na około $\Delta r \sim 0,14 \text{ \AA}$ w 300 K. Wychylenie rosło wraz z ogrzewaniem kryształu do wartości: $\sim 0,19 \text{ \AA}$ (550 K) [2]. Podobne zachowanie jonów Pb^{2+} było raportowane w pracy [39] gdzie mierzono dyfrakcję neutronów na kryształach PbTe w przedziale temperatur: 15 K ÷ 500 K. Parametr sieci malał wraz ze spadkiem temperatury a atomowy parametr przesunięcia (ADP, z jęz. ang. Atomic Displacement Parameter) jonu Pb^{2+} w przedziale temperatur 10 K ÷ 500 K zmieniał się o wartość $\Delta r \sim 0,24 \text{ \AA}$ [2]. Podobne wartości ADP są uzyskiwane dla materiałów ferroelektrycznych, np. BaTiO_3 [37].

Nowe spojrzenie na zachowanie dynamiki sieci krystalicznej PbTe zostało zawarte w pracy o charakterze głównie doświadczalnym (wspomnianej we wstępie i opisanej dokładniej w tej części rozprawy), opublikowanej w *Nature Materials* w 2011 r. [3]. Istotne dane eksperymentalne zawarte w tej pracy zostały uzyskane przy wykorzystaniu spektrometru neutronowego z analizą czasu przelotu (TOF). Równolegle z eksperymentem wykonano obliczenia metodą *ab-initio*, które zostały zestawione z danymi doświadczalnymi. Pierwszym nowym efektem było zaobserwowanie nie jednego, a dwóch maksimów nieelastycznego rozpraszania neutronów w punkcie Γ w obszarze energii odpowiadającemu gałęzi TO. Wskazywało to na występowanie nie jednego, a dwóch fononów TO, co było sprzeczne z wiedzą dotyczącą liczby gałęzi fononowych w strukturze krystalicznej typu NaCl.

Energia wyższego maksimum zbliżona była do 7 meV, energia niższego nieco przewyższała 4 meV. Dodatkowo w centrum BZ w całym obszarze energii od 7 meV do zera zaobserwowano zwiększoną intensywność nieelastycznego rozpraszania neutronów (tzw. efekt „wodospadu”).

Drugim istotnym efektem opisanym w pracy [3] była obserwacja ugięcia gałęzi LA (obniżenia energii fononów) w przedziale $0,05 \leq q \leq 0,3$ wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ BZ. Zjawisko zostanie odmówione dokładniej w dalszej części rozprawy, ponieważ jednym z jej celów była próba weryfikacji istnienia tego fenomenu oraz wpływ wprowadzania jonów Cd do struktury PbTe poprzez tworzenie roztworów stałych (Pb,Cd)Te na ewentualną modyfikację tego zjawiska.

Według autorów pracy [3] zgodnie z wynikami obliczeń DFT w przybliżeniu harmonicznym gałęzie fononów LA i TO wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ powinny krzyżować się w punkcie $q \sim 0,4$ BZ przy energii $E \sim 7,5$ meV, czego nie potwierdzały dane doświadczalne [3]. Powyższe zjawisko zinterpretowano jako oddziaływanie („odpychanie”) gałęzi TO i LA, co prowadzić powinno do braku przecięcia się krzywych dyspersji tych fononów (tzw. „antycrossing”). W Supplementary Information autorzy zaproponowali nawet prosty, matematyczny model takiego oddziaływania i oszacowali możliwą energię sprzężenia. Dokładny sposób zachowania gałęzi LA dla kierunku $\Gamma - X$ został przedstawiony na Rysunku 7. Kształt pików fononowych opisany został przy wykorzystaniu rozkładu Gaussa. Jak wspomniano, dyspersja gałęzi LA wykazuje anomalne zachowanie (ugięcie) w porównaniu do typowego zachowania tej dyspersji, która przybliżona tu została przez funkcję sinus. Użycie funkcji sinus pozwoliło autorom [3] na bardziej sugestywne przedstawienie znalezionej efektu. W obszarze ugięcia gałęzi LA wykazała również anomalne zachowanie FWHM – zaobserwowano wyraźne maksimum tego parametru dla $q \sim 0,2$. Obie te obserwacje autorzy uznali za dowód sprzężenia gałęzi fononowych TO i LA i od 2011 r. w literaturze używane jest powszechnie takie pojęcie (choć, jak wspomniano, po raz pierwszy taka sugestia pojawiła się już wcześniej [38]). W pracy wspomniano również o wynikającej z danych doświadczalnych zwiększonej intensywności rozpraszania pomiędzy gałęziami LO i LA w pobliżu maksimum dyspersji LA.



Rysunek 7. Dyspersja modu LA w PbTe wzdłuż kierunku [100], na lewej osi energia modu E_{LA} , na prawej jego FWHM. Linia przerywana reprezentuje funkcję $E = 7,9 \times \sin(\pi q)$ (gdzie: 7,9 meV to maksymalna wartość energii modu LA w punkcie $q = 0,5$). Pomiar wykonano w temperaturze pokojowej w strefie wokół węzła 002 (wykres wykonany na podstawie danych w pracy [3]).

Pokazano również dodatkowo, że zachowanie modu LA poza anomalią w dużym obszarze BZ w przybliżeniu harmonicznym dobrze odwzorowały wyniki obliczeń DFT, natomiast analogiczne przewidywania teoretyczne dla gałęzi TO nie odtwarzały wyników eksperymentalnych, w tym przede wszystkim „podwójności” fononu TO.

Rozważania teoretyczne na temat zachowania dynamiki sieci krystalicznej PbTe pod wpływem zmiany temperatury zostały zawarte w pracy [39], obliczenia wykonane zostały z pierwszych zasad, a zachowanie dynamiki sieci krystalicznej w zależności od temperatury kryształu PbTe zostało wymodelowane przy wykorzystaniu przybliżenia quasi-harmonicznego (z jęz. ang. Quasiharmonic Approximation – QHA) [40]. Zależność otrzymanej dyspersji fononów od temperatury w szerokim obszarze $3 \text{ K} \leq T \leq 556 \text{ K}$ wskazywała na stosunkowo niewielkie zmiany bądź niezależność od temperatury gałęzi fononów akustycznych w przeciwieństwie do gałęzi optycznych. Dla gałęzi optycznych zaobserwowano zmiany w całej BZ, przy czym największe zmiany dotyczyły fononów TO. Wynik rachunku przewidywał nie obniżenie, a wzrost energii fononu TO wraz z obniżaniem temperatury, co było ewidentnie sprzeczne z danymi doświadczalnymi. Nieprzydatność podejścia QHA do opisu dyspersji fononów w PbTe wykazana została w kolejnej pracy [41], w której zastosowano zależny od temperatury potencjał efektywny (w jęz. ang. Temperature-dependent effective potential, TDEP) oraz zaawansowaną wersję obliczeń *ab-initio* metodą dynamiki molekularnej (AIMD).

Obliczenia te umożliwiły prawidłowe odtworzenie zachowania gałęzi TO w funkcji temperatury. W pracy tej analizowano również szczegóły sprzężenia modu TO z modami akustycznymi. Autorzy wykazali wysuwanie się Pb z położenia węzłowego w sieci krystalicznej zwiększające się wraz ze wzrostem temperatury i tworzenie się lokalnych dipoli.

Szereg prac teoretycznych poświęcono dyspersji modów fononowych w PbTe obliczanych metodą *ab-initio*. Część z nich, np. [42][39] sugerowała krzyżowanie się krzywych dyspersji LA i TO dla kierunku $\Gamma - X$ oraz energię fononu LA niekiedy wyższą o ponad 1,5 meV od energii TO, wyniki prezentowane w innych np. [43][44][45] wykluczają takie krzyżowanie wskazując na styczność krzywych w pewnym obszarze lub na energie TO wyższe, niż energie LA. Okazało się także, że ówczesne metody obliczeniowe, takie jak QHA nie są w stanie prawidłowo uwzględnić silnego anharmonizmu i potrzebne jest nowe podejście teoretyczne. W trakcie realizacji badań opisanych w rozprawie pojawiły się zaawansowane metody rachunkowe, takie jak metoda dynamiki molekularnej (MD) [5], pozwalające zarówno na włączenie do obliczeń takiego anharmonizmu, jak i na lepsze uwzględnienie wpływu temperatury. Prace teoretyczne w ostatnich latach [5][46] sugerują krzyżowanie krzywych dyspersji LA i TO w pewnym obszarze BZ wzdłuż kierunku typu [100]. Ponieważ prace doświadczalne [1] i [3] prowadzą do sprzecznych wniosków, a nie było innych pomiarów dyspersji fononów LA i TO, więc wyniki obliczeń wymagają weryfikacji.

Przez pierwszych kilka lat po publikacji [3] kolejni autorzy w swoich pracach deklarowali wprawdzie istotną rolę sprzężenia LA – TO, a później ogólniej sprzężenia modów akustycznych i optycznych, ale poza obserwacją „ugięcia” krzywej dyspersji LA w 2011 r. nie było żadnych innych informacji doświadczalnych o takim sprzężeniu i o wpływie fononów TO na rozchodzenie się fononów LA.

W 2014 r. pojawiła się praca [47] analizująca przekrój czynny na rozpraszanie trzech fononów uwzględniający anharmonizm. Dowodziła ona istotnej roli fononów TO zarówno w ograniczeniu transportu ciepła w kryształach, jak i w zwiększaniu dobroci termoelektrycznej ZT. Bardziej szczegółowe modele sprzężenia (na przykładzie PbSe [48]) czy wpływu anharmonizmu na dyspersję fononów w PbTe [46][4] opublikowano zaledwie kilka lat temu.

W pracy teoretycznej [47] rozpatrywano wpływ anharmonizmu na właściwości termoelektryczne PbTe. Obliczono wkład do transportu ciepła w kryształach związany z fononami. Przeprowadzone symulacje w przedziale temperatur 300 K – 700 K pokazują duży wkład gałęzi optycznych (TO, LO) w procesie transportu ciepła, rezultat ten jest zgodny z pracą teoretyczną [44]. Pominięcie rozpraszania pomiędzy gałęziami akustycznymi i optycznymi prowadzi do pięciokrotnego wzrostu transportu ciepła w tym materiale. Dominujący wkład do

części transportu ciepła związanego z fononami przypisywany jest modom LA oraz TO. Zdaniem autorów wkład gałęzi optycznej jest o 10% większy w porównaniu do modu akustycznego, co z kolei nie jest zgodne z pracą [44] gdzie udział LA biorącego udział w transporcie ciepła był znacząco większy. Fonony TA oraz LO biorą najmniejszy udział w procesie przewodnictwa cieplnego – obliczenia są tu zgodne w obydwu pracach. Obliczenia w pracy [54] sugerują że rola interakcji gałęzi fononowej TO z innymi modami jest kluczem do niskiej przewodności cieplnej i wysokiej wartości ZT w krysztale PbTe. Najsilniejsze oddziaływanie występuje w procesie trójfononowym: $TO + TA \rightarrow LO$ w okolicy brzegu BZ, co jest sprzeczne z pracą [3] gdzie dominującym oddziaływaniem jest odpychanie między fononami TO i LA dla $q \sim 0,2$. Otrzymane w [54] wyniki dowodzą że oddziaływania typu: $ac + ac \rightarrow ac$, gdzie ac to fonon akustyczny oraz $op + op \rightarrow op$ (op fonon optyczny) są najsłabszymi oddziaływaniami międzyfononowymi i nie są źródłem niskiej przewodności cieplnej PbTe. Istnieją części strefy Brillouina gdzie istnienie takiego oddziaływania jest zabronione przez zasady zachowania energii i pędu (np. $TO + TO \rightarrow LO$ dla $q < 0,1$ oraz $q > 0,7$). Analiza procesów rozproszeniowych trójfononowych dowodzi, że osiągają z reguły swoje największe wartości w obszarach $0,3 < q < 0,8$ co sugeruje że ten obszar BZ jest odpowiedzialny za silne rozpraszanie [47].

Kolejna praca teoretyczna [44] która wykorzystwała obliczenia z pierwszych zasad poświęcona została przewodności cieplnej oraz dynamice sieci krystalicznej PbTe oraz PbSe. Obliczenia dowodzą silnej zależności modu optycznego TO od temperatury w punkcie Γ BZ i podobieństwa jego zachowania do zachowania fononu w krysztalach ferroelektrycznych. Tego typu zachowanie modu TO zostało zaobserwowane eksperymentalnie w pracy poświęconej PbTe [3] oraz potwierdzone przez obliczenia [75]. Pokazano, że wzajemne rozpraszanie fononów akustycznych oraz optycznych jest źródłem niskiej przewodności cieplnej oraz wysokiej wartości ZT w PbTe oraz PbSe. Przedstawione w pracy [44] dyspersje fononów w PbSe wykluczają możliwości krzyżowania gałęzi LA z TO wzdłuż wszystkich kierunków wysokiej symetrii BZ. Z kolei dla PbTe istnieje możliwość jedynie punktowego stykania się gałęzi akustycznej LA z optyczną TO w okolicy $q \sim 0,55$ dla kierunków $\Gamma - X$ oraz $\Gamma - K$ BZ.

W kolejnej pracy [45] wykorzystano obliczenia z pierwszych zasad wraz z uwzględnieniem stałych siłowych w ujęciu harmonicznym i anharmonicznym w której rozważano zachowanie dynamiki sieci krystalicznej PbTe (metodologia obliczeń zawarta w pracy [45]). Autorzy zauważali brak zgodności w otrzymanym zachowaniu gałęzi TO dla punktu Γ BZ oraz jego pobliżu w porównaniu z wynikami eksperymentalnymi [1] oraz pracą teoretyczną [49].

Przeprowadzone obliczenia wyraźnie wskazują na możliwe krzyżowania się gałęzi TO z LA w dwóch punktach strefy Brillouina wzdłuż dwóch kierunków wysokiej symetrii ($\Gamma - X$, $\Gamma - K$) gdzie częstość gałęzi optycznej jest zauważalnie mniejsza od LA (np. w punkcie $q \sim 0,45$ wzdłuż kierunku $[100]$) dla RT. Aby zrozumieć mechanizm prowadzący do niskiej przewodności cieplnej w PbTe autorzy [45] rozważali procesy rozproszeniowe w PbTe przy wykorzystaniu stałych siłowych IFC wzdłuż kierunku $[100]$. W pracy zwrócono uwagę na interakcję z czwartymi i ósmymi sąsiadami w tym kierunku. Przeprowadzona analiza IFC dla gałęzi TO w punkcie Γ BZ wskazuje jasno na wzrost przewodności cieplnej wraz z mięknięciem wspomnianej gałęzi fononowej. Uzyskane wyniki [45] są sprzeczne z pracą teoretyczną [49] gdzie mięknięcie modu TO w punkcie Γ zostało uznane za źródło niskiej przewodności cieplnej PbTe ze względu na mechanizm silnego oddziaływania trójfononowego w tym obszarze BZ. Analiza procesów trójfononowych wykazała że silny anharmonizm fononów PbTe nie jest związany z punktem Γ BZ ale z okolicą połowy strefy Brillouina ($q \sim 0,5$) gdzie zachodzą silne oddziaływania trójfononowe. Dlatego też bardzo istotne jest przeanalizowanie zachowania gałęzi akustycznych i optycznych w obszarze całej BZ by zdobyć dokładne dane umożliwiające dokładniejsze rachunki i lepsze zrozumienie procesów rozproszeniowych rządzących dynamiką sieci krystalicznej PbTe.

Wyniki badań dyfrakcji oraz dyspersji fononów dla PbTe omawiany był szczegółowo w pracy teoretyczno–eksperymentalnej [6]. Autorzy rozważali dyspersję fononów w kierunku $\Gamma - X$ wykorzystali obliczenia DFT dla temperatury 0 K oraz funkcję spektralną $S(\vec{Q}, E)$ [50] ($S(\vec{Q}, E)$ funkcja wykorzystywana do symulacji eksperymentów z wykorzystaniem rozpraszania neutronów np. badania dyspersji fononów) w temperaturze 300 K. Obliczenia DFT sugerują istnienie krzyżowania się gałęzi TO z LA w obszarze $q \sim 0,5$ i jego pobliżu. Wykorzystanie techniki obliczeniowej *ab-initio* metodą MD [51] wyklucza możliwość krzyżowania się wspomnianych gałęzi TO oraz LA w połowie odległości $\Gamma - X$ mogą się tylko wzajemnie stykać, gdy energie gałęzi TO oraz LA mają wartość $\sim 8,28$ meV. Podkreślono, że wyniki otrzymane metodą MD pokazują odpychanie gałęzi TO i LA wzdłuż kierunku $[100]$ i potwierdzają obserwacje w pracy [3]. Obliczenia MD sugerują też dużą szerokość fononu TO w punkcie Γ i zwiększoną intensywność rozpraszania w obszarze pomiędzy gałęziami fononowymi TO oraz LA w okolicach brzegu BZ w punkcie X [6].

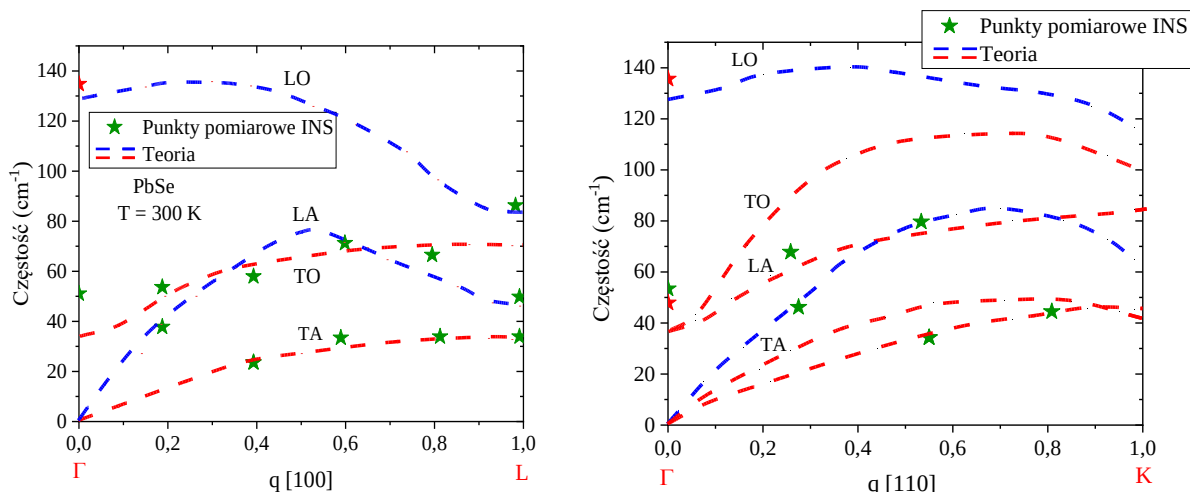
Dzięki analizie dyfraktogramów neutronowych i funkcji rozkładu par (PDF, w jez. ang. Pair Distribution Function) stworzono model, który łączył wysoką symetrię globalną sieci krystalicznej z lokalnym obniżeniem symetrii tej sieci.

Pokazano rozkład par jonów w sieci krystalicznej jak również wpływ przesunięć jonów Pb w kierunku [100] w sąsiednich komórkach elementarnych na rozkład gęstości zlokalizowanych elektronów w kryształach i wpływ zmian tej gęstości na tworzenie się dipoli. Odległość dla której występuje korelacja par jonów Pb–Te to długość korelacji. Taka korelacja wraz z odległością oraz upływem czasu ulega osłabieniu i zanika, obejmuje ona kilka kolejnych komórek elementarnych. Według autorów korelacje dipoli obserwuje się na odległościach rzędu 30 Å.

Fluktuacja lokalnych dipoli ma duży udział w rozpraszaniu fononów w PbTe, również bardzo duży wpływ na dobroć termoelektryczną ZT półprzewodnika [52]. Stosując model dwóch rodzajów wiązań różniących się długością autorzy [53] pokazali, że korelacje dipolowe mogą prowadzić do asymetrii pików fononowych. Dalsze szczegóły zarówno pomiarów jak i obliczeń teoretycznych znaleźć można w wspomnianej publikacji.

Wstępne wyniki pomiarów dyspersji fononów metodą INS dla PbTe przedstawione w rozprawie zainteresował fizyków z grupy teoretycznej w IFJ PAN w Krakowie tą tematyką. Dr hab. Jan Łażewski przeprowadził obliczenia teoretyczne dyspersji fononów dla kryształu PbTe metodą funkcjonału gęstości (z jęz. ang. Density Functional Theory – DFT) [54][55]. W obliczeniach wykorzystano superkomórkę o rozmiarach $2 \times 2 \times 2$, która zawierała 64 atomy, a program PHONON [56] posłużył do obliczenia dyspersji PbTe w kierunku $\Gamma - X$. Jakościowo uwzględniono wpływ temperatury. Symulacja została wykorzystana do porównania literaturowych wyników eksperymentalnych [1] z otrzymanymi krzywymi dyspersji fononów. Potwierdzono anharmonizm TO i w mniejszym stopniu LO oraz niewielką zależność dyspersji fononów akustycznych od temperatury. Wyniki tych obliczeń nie wchodzą w skład rozprawy, zostały opublikowane kilka lat temu jako część pracy [4].

Literatura dotycząca eksperymentalnego badania dynamiki sieci krystalicznej PbSe jest bardzo ograniczona, a punkty pomiarowe dla wyznaczonych teoretycznie gałęzi fononowych dla głównych kierunków wysokiej symetrii BZ nie są kompletne. Dyspersja fononów dla PbSe została przedstawiona na Rysunku 8, punkty eksperymentalne pochodzą z pracy z 1973 r. [57], zostały otrzymane techniką INS w temperaturze pokojowej. Wyniki pomiarów są zestawiane z opublikowanymi niedawno przewidywaniami teoretycznymi dyspersji gałęzi fononowych policzonymi metodą *ab-initio* [35].



Rysunek 8. Dyspersja fononów dla kryształu PbSe wzdłuż kierunków o wysokiej symetrii $\Gamma - X$, $X - K$ oraz $\Gamma - K$. Zielone gwiazdki reprezentują punkty doświadczalne z pomiarów INS zgodnie z danymi z pracy [57], linie ciągłe odpowiadają wynikowi obliczeń z pierwszych zasad z pracy [35]. Czerwone gwiazdki dla LO oraz TO w punkcie Γ reprezentują punkty pomiarowe otrzymane innymi technikami pomiarowymi [58][59].

Łatwo można zauważyć na Rysunku 8, że brakuje punktów doświadczalnych dla gałęzi fononów LO we wszystkich kierunkach wysokiej symetrii. Wyznaczona eksperymentalnie wartość częstotliwości gałęzi TO w punkcie Γ jest równa 53 cm^{-1} ($E \sim 6,6 \text{ meV}$). Doświadczalna wartość częstotliwości gałęzi LO w punkcie Γ równa $\omega \sim 135 \text{ cm}^{-1}$ (co odpowiada energii fononu $\sim 16,7 \text{ meV}$) została wyznaczona w temperaturze $T = 4,2 \text{ K}$ przy pomocy spektroskopii tunelowej [58]. Częstotliwość gałęzi TO w punkcie Γ mierzona była w temperaturze $T = 1,4 \text{ K}$, zauważono mięknięcie tego modu i obniżenie jego częstotliwości drgań w stosunku do wartości w temperaturze pokojowej [59]. Dla kierunków $\Gamma - X$ oraz $\Gamma - K$ brakuje bardzo dużo eksperymentalnych punktów pomiarowych także dla gałęzi akustycznych LA i TA czy też poprzecznych fononów optycznych TO. Trzeba dodać, że ze względu na złożony obraz dyspersji fononów dla PbSe bez obliczeń teoretycznych zapewne trudno byłoby określić, który punkt pomiarowy należy do poszczególnych gałęzi fononowych.

W pracy teoretycznej [5] w której wykorzystano funkcję spektralną $S(\vec{Q}, E)$ PbSe ukazano unikalne zachowanie dynamiki sieci krystalicznej. Funkcja $S(\vec{Q}, E)$ opisuje widmo wzbudzeń dla danej sieci i pozwala m.in. na określenie dyspersji fononów. Wyniki rachunku wskazały jednoznacznie na pojawienie się optycznego modu z akustyczną częstotliwością drgań, co prowadzi prawdopodobnie do sprzężenia z dyspersyjnym fononem LA.

Innym wytłumaczeniem tego fenomenu jest tworzenie się modu optycznego w chalcogenkach ołowiu który jest znany jako ILM (z ang. intrinsic localized mode – ILM). Natura gałęzi ILM ma charakter dyskretny, występuje on w kryształach o bardzo silnym anharmonizmie dynamiki sieci krystalicznej [60]. ILM było eksperymentalnie obserwowane w kryształach NaI w akustyczno – optycznej przerwie fononowej [61]. Pomimo szeregu badań eksperymentalnych w PbTe nie zaobserwowano modu ILM. Z obliczeń wynika że mod ILM pojawiając się w obszarze częstości modów akustycznych, prowadzi do silnego rozpraszania fononów LA. Interakcja ta ma wpływ na niską wartość drogi swobodnej propagujących się fononów w PbTe i PbSe. Analiza efektywnych stałych siłowych (IFC) posłużyła do obliczeń kształtu linii fononowych w punkcie Γ strefy Brillouina dla PbSe oraz PbTe. Autorzy w wyniku symulacji wygenerowali podwójną strukturę energetyczną modu optycznego (TO) w punkcie Γ BZ dla obu kryształów, co raportowane było również w pracy [46].

Dla PbSe od pracy o fononach z 1973 r. pojawiła się tylko publikacja [48], która pokazuje dane dla dyspersji TO, LA i TA wzdłuż [110] od $q = 0$ do 0,3, a zatem poza obszarem możliwego przecięcia krzywych, więc problem przecięcia krzywych dyspersji w PbSe nie został rozwiązany.

W literaturze nie ma żadnych doniesień na temat dynamiki sieci krystalicznej (Pb,Cd)Te poza wstępnymi informacjami wynikającymi z badań prowadzonych w ramach niniejszej rozprawy.

IV. WZROST I CHARAKTERYZACJA KRYSZTAŁÓW

IV.1. OTRZYMYWANIE PRÓBEK

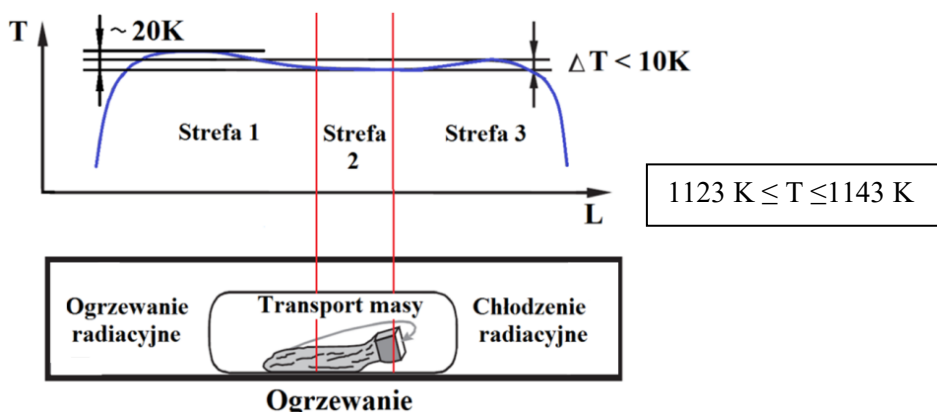
Ciągle poszukiwane są nowe skuteczne metody wzrostu monokryształów o dużej objętości, które pozwoliłyby na uzyskanie materiałów wysokiej jakości. W szczególności dotyczy to roztworów stałych, gdyż dzięki takim technologiom otrzymać można kryształy o nowych, unikalnych właściwościach fizycznych [62].

Od lat siedemdziesiątych dwudziestego wieku prowadzone były intensywne badania nad opracowaniem nowej, skutecznej metody wzrostu kryształów półprzewodnikowych z fazy gazowej. Najbardziej zaawansowane badania w tej dziedzinie odbywały się w USA, Niemczech oraz Polsce. Poszukiwania doprowadziły do wynalezienia kilku nowych, ale bardzo podobnych technologii otrzymywania półprzewodników o wysokiej jakości krystalicznej [63].

Modyfikacją metody otrzymywania kryształów z fazy gazowej jest tzw. metoda samo-selekcjonującego wzrostu z fazy pary (SSVG, z jęz. ang. Self – Selecting Vapour Growth). Metoda ta pozwala nie tylko na wzrost wybranych kryształów półprzewodnikowych z rodziny grup $A^{IV}-B^{VI}$ oraz $A^{II}-B^{VI}$ ale również na łączeniu ich w ściśle określonych stechiometrycznych składach wynikających z diagramu fazowego [64].

Proces wzrostu kryształów metodą SSVG polega na tworzeniu się monokryształów o perfekcyjnej strukturze krystalicznej przy zastosowaniu polikrystalicznego źródła o ściśle określonym składzie chemicznym. Głównym zadaniem technologa jest ustalenie odpowiednich warunków termodynamicznych wzrostu, aby w wyniku rekrystalizacji materiału można było otrzymać masywny monokryształ o objętości około 1 cm^3 oraz o idealnie zrelaksowanej strukturze [64].

Podstawowe cechy techniki SSVG zostały przedstawione na Rysunku 9. Transport podgrzanej i odparowanej masy odbywa się w kierunku horyzontalnym szczelnie zamkniętej kwarcowej ampuły znajdującej się w piecu w strefie wzrostu. Wzrost kryształu przebiega na końcu ampuły, gdzie dochodzi do schładzania radiacyjnego [65]. Z rozkładu temperatur pokazanym na Rysunku 9 łatwo można zauważyć że różnica pomiędzy najwyższą temperaturą a najniższą to zaledwie 20 K. Taki rozkład temperatur pozwala na uzyskanie termodynamicznych warunków do stosunkowo szybkiego wzrostu kryształu półprzewodnika [66].



Rysunek 9. Schemat metody SSVG z zaznaczonym kierunkiem wzrostu kryształu oraz strefami temperatur jego wzrostu – ampula kwartowa znajduje się w pozycji horyzontalnej (ilustracja według [62]).

Polikrystaliczne substraty znajdują się na granicy stref 1 i 2 gdzie następuje ich ogrzewanie i odparowywanie – w tym momencie następuje tzw. transport masy w kierunku horyzontalnym kwarcowej ampuli (Rysunek 9). Materiał wędruje do granic stref 2 – 3, gdzie następuje wzrost temperatury. Właśnie dokładnie w tym miejscu panują odpowiednie warunki termodynamiczne do dynamicznego wzrostu kryształu.

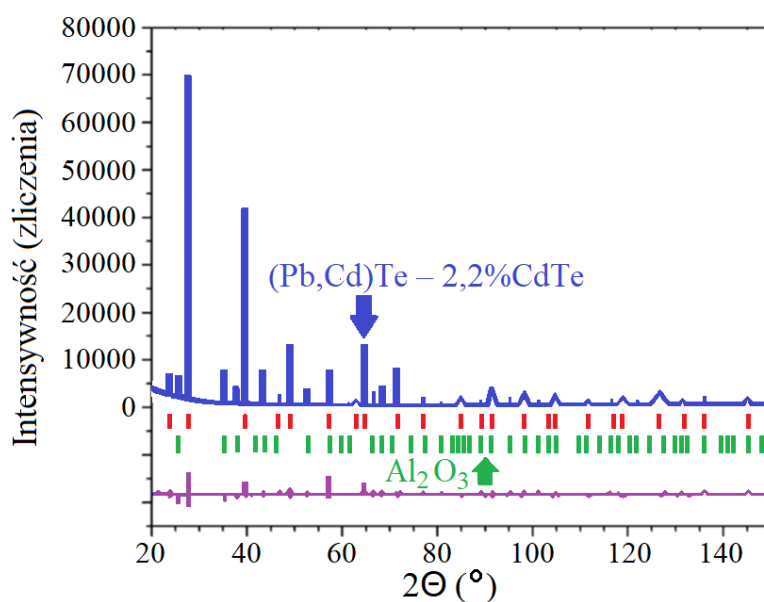
Na terenie IF PAN od lat trwają intensywne prace nad ustaleniem optymalnych profili rozkładu temperatur w piecach dla efektywnego wzrostu monokryształów różnych półprzewodników typu $A^{IV}-B^{VI}$ o dużych rozmiarach metodą SSVG. Prowadzone badania mają również na celu opracowanie metody z usytuowaniem ampuli w pozycji wertykalnej co w znaczącym stopniu ułatwiłoby kontrolę termiczną przebiegu wzrostu kryształu, a tym samym poprawiło jego dynamikę wzrostu. Obecnie otrzymanie jednego monokryształu o objętości $\sim 1\text{ cm}^3$ trwa od dwóch do trzech tygodni [23]. Wszystkie kryształy do badań otrzymane zostały w IF PAN przez dr. hab. Andrzeja Szczerbakowa oraz (częściowo) przez mgr. inż. Jędrzeja Korczaka.

IV.2. POMIARY XRD KRYSZTAŁÓW PbTe ORAZ (Pb,Cd)Te

Badania nad zachowaniem dynamiki sieci krystalicznej PbTe, PbSe i (Pb,Cd)Te oraz niskotemperaturowe pomiary dyfrakcyjne z wykorzystaniem neutronów dla (Pb,Cd)Te zawsze były poprzedzone weryfikacją ich jakości krystalicznej techniką proszkową XRD. Pomiary XRD odbywały się na terenie IF PAN w Warszawie z wykorzystaniem dyfraktometru X'Pert PRO Alpha-1 MPD oraz programu do analizy danych doświadczalnych firmy PANalytical. Lampa rentgenowska wykorzystana w pomiarach dyfrakcyjnych była wykonana z Cu (linia $K_{\alpha 1}$ = 1,5406 Å) eksperyment odbywał się w temperaturze pokojowej. Badania metodą XRD wykonywali dr Elżbieta Dynowska oraz dr Roman Miniakiev z IF PAN.

Chociaż każdy z badanych następnie krysztalów był analizowany tą techniką dyfrakcyjną, w rozprawie zostanie przedstawiony tylko przykładowy wynik XRD ze względu na wysoką powtarzalną jakość strukturalną wspomnianych materiałów. Otrzymane wyniki zostaną omówione na podstawie roztworu stałego (Pb,Cd)Te z 2,2% CdTe, który wykorzystany był później do niskotemperaturowych pomiarów dyfrakcji neutronowej w LLB na stanowisku 5C2. Dopasowanie wyniku pomiaru XRD krysztalu metodą Rietvelda jest przedstawione na Rysunku 10. Do interpretacji wyników metodą Rietvelda posłużył program FullProf.2k. Skan 2Θ został wykonany w przedziale kątów: $20^\circ \div 150^\circ$ i jest przedstawiony na Rysunku 10. Czerwone krótkie kreski reprezentują maksima refleksów Bragga które pochodzą od płaszczyzn krystalicznych (Pb,Cd)Te. Kreski koloru zielnego oznaczają położenia refleksów od Al_2O_3 . Tlenek aluminium (szafir) stanowi standard, z jego refleksami porównane są refleksy pochodzące od (Pb,Cd)Te. Krzywa koloru fioletowego ilustruje różnice pomiędzy wynikiem obliczeń a danymi doświadczalnymi. Z analizy proszkowej dyfrakcji XRD wynika brak istnienia innej fazy strukturalnej niż oczekiwana faza typu NaCl. Parametr sieci a_0 dla analizowanego roztworu stałego, otrzymany dzięki zastosowaniu metody Rietvelda ma wartość: 6,45684(6) Å [67].

Monokryształy przeznaczone do badań dyspersji fononów czy właściwości mechanicznych były orientowane metodą Lauego przez mgr inż. Elżbietę Łusakowską w IF PAN.

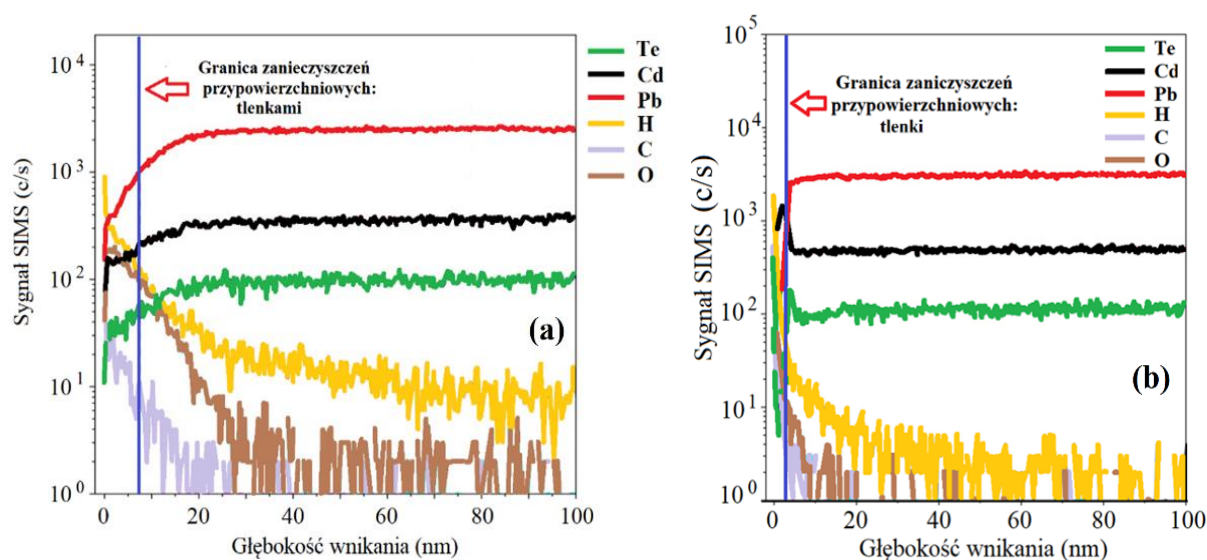


Rysunek 10. Wynik dopasowania przewidywań modelu struktury krystalicznej do dyfraktogramu doświadczalnego metodą Rietvela. Pomiar XRD metodą proszkową wykonano w temperaturze pokojowej dla (Pb,Cd)Te o zawartości 2,2% CdTe [67], szczegółowe objaśnienia w tekście.

IV.3. POMIARY SIMS DLA (Pb,Cd)Te

Dr Małgorzata Trzyna Sowa z Uniwersytetu Rzeszowskiego wykonała pomiary metodą spektrometrii mas jonów wtórnych z analizą czasu przelotu TOF – SIMS (z jęz. ang. Time of Flight Secondary – Ion Mass Spectroscopy). Motywacją była analiza głębokościowego profilu składu chemicznego (Pb,Cd)Te oraz wpływu wytrawiania na ewentualną redukcję zanieczyszczeń powierzchniowych wspomnianego materiału. Ze względu na zaplanowane pomiary nieelastycznego rozpraszania promieniowania synchrotronowego ważne było sprawdzenie jakości powierzchni kryształów przeznaczonych do takich badań. Głębokościowy profil został zmierzony w trybie podwójnej wiązki, tzn. kolejno oczyszczenie powierzchni oraz pomiar właściwy (dwa tryby pracy). Oczyszczanie powierzchni próbki odbywa się przy wykorzystaniu działu cesowego (Cs^+) o energii 1 keV – omiotany obszar jonami miał powierzchnię $300 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$. Dział bizmutowy (Bi^+) posłużyło do sporządzenia profilu głębokościowego (Pb,Cd)Te o zawartości 2% CdTe. Jony Bi^+ bombardując próbkę wybijają jony wtórne które są kierowane polem elektrycznym w kierunku spektrometru mas w celu analizy chemicznej badanego związku. Zgromadzone profile głębokościowe (zależność sygnału SIMS od głębokości) roztworu stałego przedstawione zostały na Rysunku 11 (a).

Pomiary wykazały znaczące zanieczyszczenia – wodorem (H), węglem (C), tlenem (O) – przy powierzchni badanego kryształu do głębokości ponad 8 nm. Profil głębokościowy TOF – SIMS ilustruje wysoką jednorodność chemiczną w zakresie pomiarów od głębokości 20 nm do 100 nm. Sprawdzony został również wpływ wytrawienia powierzchni kryształu przy użyciu kwasu HCl na wyniki SIMS. Celem trawienia była redukcji zanieczyszczeń badanej powierzchni. Ponowna analiza metodą SIMS wykazała znaczne zmniejszenie przypowierzchniowych zanieczyszczeń i ograniczenie ich zasięgu do wartości $\sim 2,4$ nm. Wyniki pomiaru TOF – SIMS dla kryształu wytrawionego zostały przedstawione na Rysunku 11 (b). Wspomniana próbka została wykorzystana w pomiarach nieelastycznego rozpraszania promieniowania synchrotronowego w Grenoble do pomiarów dyspersji fononów [54].



Rysunek 11. Profile głębokościowe rozkładu pierwiastków wyznaczone metodą TOF – SIMS dla kryształu (Pb,Cd)Te o zawartości 2% CdTe, **(a)** przed wytrawianiem, **(b)** po wytrawianiu [54]. Pionowa niebieska linia oznacza orientacyjną granicę zanieczyszczeń.

V. BADANIA Z WYKORZYSTANIEM WIĄZEK NEUTRONÓW

V.1. IDEA I CELE POMIARÓW

Wszystkie pomiary z wykorzystaniem wiązek neutronów przeprowadzone były w Laboratoire Léon Brillouin (LLB) w CE Saclay (Francja) przy wykorzystaniu spektrometrów neutronowych i reaktora Orphée. Reaktor Orphée był reaktorem jądrowym (w użyciu również jest nazwa: reaktor atomowy) wykorzystywanym jako źródło neutronów w LLB. Reaktor został zaprojektowany pod koniec lat 70, a pierwszy raz wszedł w stan krytyczny w 1980 r., pełną moc uzyskał w 1981 r., a kilka lat temu został zamknięty. Wokół Orphée powstało 25 spektrometrów neutronowych. Paliwem oraz źródłem neutronów reaktora były rdzenie wzbogaconego ^{235}U (wzbogacenie 93% – masa uranu w rdzeniu 5,88 kg), który zanurzony był basenie z ciężką wodą (D_2O) pełniącym rolę moderatora neutronów. Moc generowana przez reaktor jądrowy równa była 14 MW, a maksymalna wartość strumienia neutronów termicznych osiągała poziom $n \sim 3 \cdot 10^{14} \frac{n}{\text{scm}^2}$ [68].

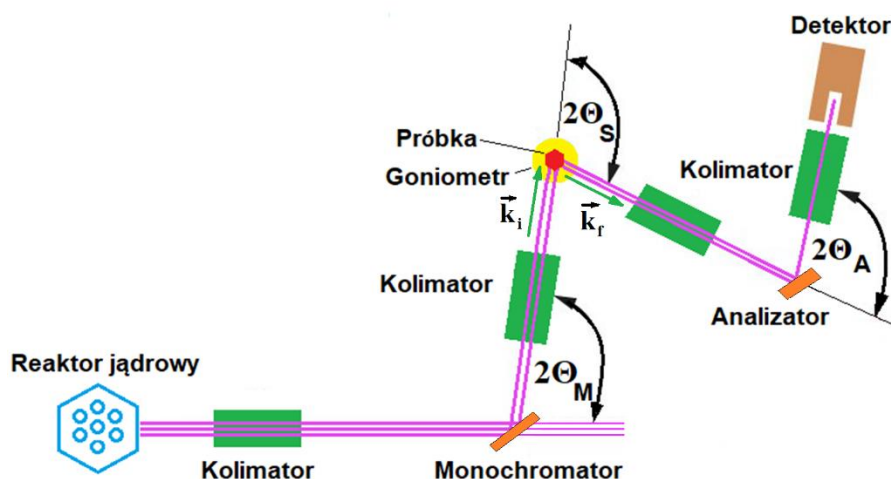
Ochronę biologiczną stanowił basen z wodą oraz gruby mur wykonany z betonu. Wiązki neutronów kierowane były do spektrometrów ze zbiornika reaktora za pomocą systemu dział neutronowych połączonych z neutronowodami [68]. Rozmieszczenie stanowisk eksperymentalnych w LLB znaleźć można na rysunku w raporcie [74]. Wyniki eksperymentalne zamieszczone w rozprawie zostały uzyskane na stanowiskach: G4–3, wykorzystującym neutrony zimne, 1T i 2T – neutrony termiczne oraz 5C2 – neutrony gorące. Zasada działania spektrometru zostanie omówiona w dalszej części wraz z dyskusją uzyskanych wyników.

Rozpraszanie neutronów jest dzielone na dwa podstawowe rodzaje: rozpraszanie nieelastyczne (ze stratą lub zyskiem energii) oraz elastycznie (bez zmiany energii). Najczęściej spotykanym spektrometrem neutronowym wykorzystywanym do badań różnych właściwości ciał stałych jest spektrometr trójosiowy (w jęz. ang. Triple–Axis Spectrometer, TAS) Został on zbudowany w latach sześćdziesiątych XX w., od tego czasu koncepcja jego budowy i działania nie uległa zmianie. TAS w głównej mierze jest wykorzystywany do pomiarów dyspersji wzbudzeń kolektywnych takich jak fonony, jak również stosuje się go do uzyskiwania informacji na temat struktury krystalicznej (dyfrakcja) oraz właściwości magnetycznych. Na Rysunku 12 przedstawiony został schemat działania spektrometru. Głównymi elementami roboczymi TAS są trzy kryształy umieszczone na drodze wiązki neutronów – można nimi swobodnie obracać wokół osi prostopadłej do płaszczyzny rozpraszania. Główną zaletą TAS

jest możliwość prowadzenia pomiaru dla wybranej zmiany wektora falowego Q (lub przekazu pędu) czy przekazu energii E neutronów w kontrolowany sposób [69][70].

Zdolność rozdzielcza TAS jest uzależniona od wkładów wielu parametrów pracy spektrometru takich jak: energia padających neutronów (E_i) jak również energia rozpraszanych neutronów na badanej próbce (E_f), zmiana wektora falowego (Q), struktura (mozaiki) analizatora oraz kolimatora. Przeprowadzone badania doprowadziły do stwierdzenia, że nie ma złotego środka na uzyskanie wysokiej zdolności rozdzielczej dla wszystkich eksperymentów z wykorzystaniem TAS i należy dobierać jego komponenty (np. rodzaj monochromatora lub analizatora) w sposób przemyślany zgodnie z planem jego zastosowania [71][72]. Neutrony doprowadzone z reaktora jądrowego lub źródła spalacyjnego za pomocą neutronowodu są kierowane na pierwszy z kryształów (monochromator). Przy pomocy monochromatora odbywa się wybór pożądanego energii (długości fali) wiązki neutronów poprzez dyfrakcję pod kątem Bragga równym $2\Theta_M$. Monochromatyczna wiązka neutronów jest kolimowana i po przejściu przez układ szczelin kierowana na umieszczoną na goniometrze badaną próbkę (drugi kryształ) ulegając rozpraszaniu pod kątem $2\Theta_S$.

Ostatnim, trzecim kryształem jest analizator, na którym odbywa się wybór energii (długości fali) neutronów do przeprowadzenia analizy (np. zależności liczby zliczeń od energii przy ustalonym przekazie pędu), finalnie wiązka neutronów trafia do detektora. Typowo w detektorze „punktowym” czynnikiem roboczym jest gaz (^3He), na skutek jonizacji gazu powstaje impuls elektryczny proporcjonalny do liczby jonizujących go neutronów. Aktualnie coraz częściej do detekcji neutronów rozpraszanych na próbce używa się detektorów 2D (głównie półprzewodnikowych na bazie Si).



Rysunek 12. Schemat budowy neutronowego spektrometru trójosiowego.

Zmiana wektora falowego zgodnie ze schematem przedstawionym na Rysunku 13 jest wyrażona następującym równaniem:

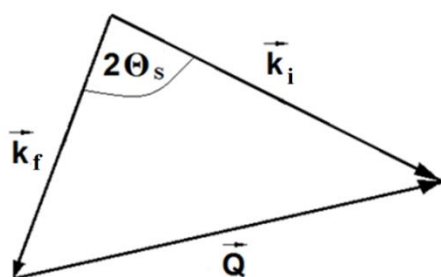
$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (3)$$

gdzie: $\vec{k}_i$ oraz $\vec{k}_f$ są wektorami falowymi neutronów odpowiednio przed i po rozpraszaniu na badanym kryształ, a Q zmianą wektora falowego. Po pomnożeniu obu stron równania przez $\hbar$ kreślone otrzymujemy równanie opisujące przekaz pędu.

Zmiana energii rozpraszanej wiązki neutronów jest równa:

$$\Delta\hbar\omega = E_i - E_f \quad (4)$$

gdzie: E_i oraz E_f odpowiednio energia neutronów przed rozpraszaniem oraz po rozpraszaniu na badanym kryształ.



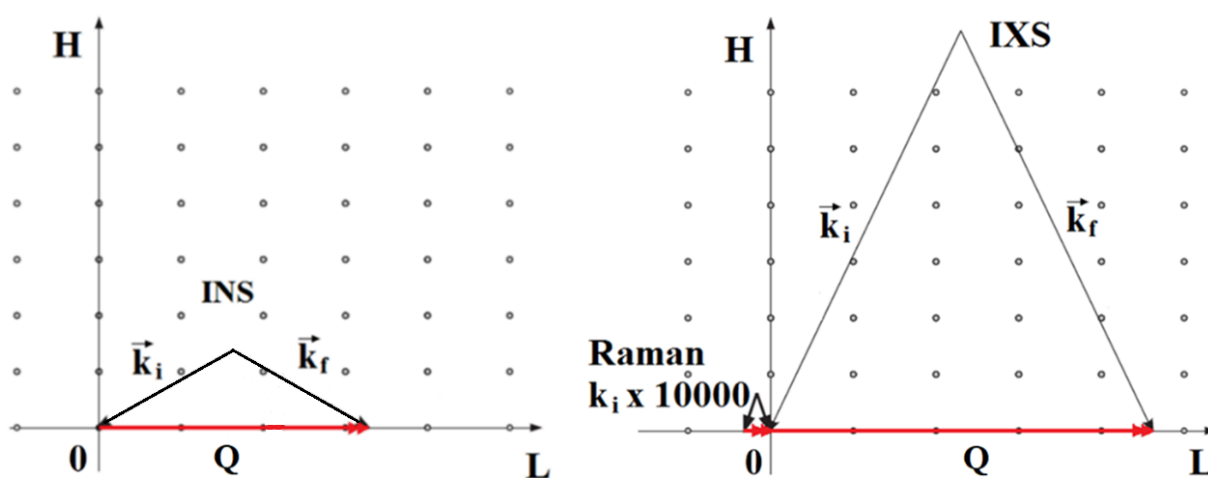
Rysunek 13. Wektorowe przedstawienie zmiany wektora falowego neutronów: $\vec{k}_i$ – wektor falowy przed rozproszeniem, $\vec{k}_f$ – wektor falowy po rozproszeniu, $\vec{Q}$ – zmiana wektora. Analogiczny schemat dotyczy przekazu pędu.

W pomiarach dyspersji fononów metodą INS przy wykorzystaniu TAS typowo bada się rozkład energii rozpraszanych neutronów dla kolejnych wartości Q (zmienianych zazwyczaj co 0,1) wzdłuż wybranego kierunku wysokiej symetrii. Zazwyczaj w eksperymencie ustala się k_i i zmieniając skokowo k_f otrzymuje się kolejne, wybrane zmiany Q wzdłuż takiego kierunku, niekiedy stosuje się odwrotną procedurę, tzn. ustala k_f i zmienia stopniowo k_i . Każdy z badanych monokryształów musi zostać wcześniej zorientowany i odpowiednio ustawiony na goniometrze. W kryształach, dla których BZ wygląda tak, jak przedstawia to Rysunku 15 zazwyczaj bada się dyspersję wzdłuż kierunków $\Gamma - X$, $\Gamma - K$ oraz $\Gamma - L$. Należy zwrócić uwagę na to że wektor falowy neutronów nawet po moderacji jest zbyt duży by mierzyć dyspersję fononów w pierwszej BZ, dlatego też tego typu pomiary są przeprowadzane typowo w drugiej strefie Brillouina, a następnie wykorzystując warunki periodyczności wyniki na koniec przedstawiane są w pierwszej BZ. Przykładowo standardowo stosuje się oznaczenia kierunku $[00L]$, gdzie $2 \leq L \leq 3$, a następnie przedstawia uzyskane wyniki używając wektora falowego $0 \leq q \leq 1$ i nazywając kierunek $[100]$ albo $\Gamma - X$. Zazwyczaj powodowałoby to kolizję oznaczeń, ponieważ symbol L powszechnie używany jest na oznaczenie brzegu BZ na kierunku $[111]$, ale w ramach rozprawy nie prowadzono pomiarów dyspersji wzdłuż takiego kierunku. Punkt (002) jest centrum strefy, a (003) jej brzegiem w punkcie X . Podobnie kierunek $[110]$, gdzie $0 \leq q \leq 1$ równoważny jest kierunkowi $[110]$ czyli $\Gamma - K$, punkt (113) jest centrum strefy. Trzeba dodać, że w literaturze istnieje pewna niekonsekwencja i używa się często wymiennie określeń pęd i wektor falowy.

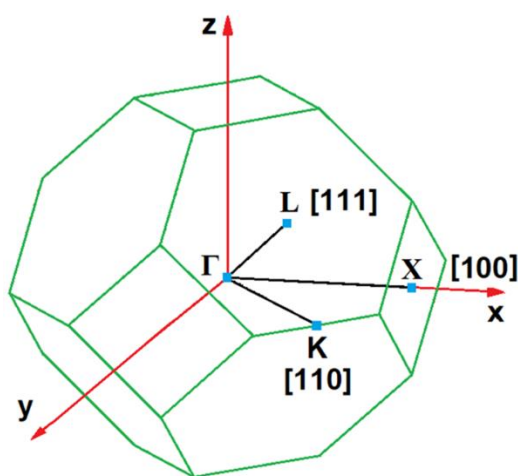
Kolejnym utrudnieniem w pomiarach dyspersji kryształów techniką TAS są reguły wyboru, które ograniczają możliwość pomiaru danej gałęzi fononowej wzdłuż ściśle określonego kierunku wysokiej symetrii. Często ze względu na stosunkowo małą liczbę zliczeń neutronów rozpraszanych przez kryształ w pewnym obszarze danej BZ zachodzi konieczność wyboru innej, bardziej odpowiedniej strefy Brillouina. Dlatego też by dostać kompletne informacje na temat dyspersji wybranego modu fononowego czasami istnieje potrzeba pomiaru poszczególnych części tej dyspersji dla wybranego kierunku wysokiej symetrii w dwóch różnych strefach Brillouina.

Ze względu na wielkość wektorów falowych promieniowania rentgenowskiego pomiary metodą IXS przeprowadza się np. w szóstej czy siódmej strefie a nie w drugiej czy trzeciej jak dla neutronów. Następnie podobnie jak dla neutronów wykorzystuje się warunki periodyczności i ostatecznie wyniki prezentuje się w pierwszej BZ. Schematyczne porównanie idei obu metod INS oraz IXS przedstawione zostało na Rysunku 14. Długości wektorów są przybliżone i odpowiednio przeskalowane zakładając następujące wartości: dla światła

widzialnego energia $\sim 2,5$ eV, dla promieniowania rentgenowskiego $\sim 17,79$ keV, a dla neutronów ~ 14 meV.



Rysunek 14. Porównanie idei pomiaru metodą IXS oraz INS. Punkty przedstawiają wektory sieci odwrotnej, czarne strzałki wektory falowe, czerwone ich różnice. Dodatkowo symbolicznie zaznaczona jest na wykresie idea pomiaru metodą rozpraszania ramanowskiego.



Rysunek 15. Strefa Brillouina dla PbTe, PbSe oraz roztworu stałego (Pb,Cd)Te wraz z wybranymi zaznaczonymi kierunkami wysokiej symetrii [73].

Orientacja monokryształu na goniometrze, a ściślej wybór kierunku pionowej osi obrotu próbki determinuje prostopadłą do niej płaszczyznę rozpraszania, a co za tym idzie, obszar BZ i kierunki wysokiej symetrii dostępne do badań przy takiej orientacji. Chcąc badać dynamikę sieci kryształu w wybranym kierunku wysokiej symetrii BZ należy dobrać oś obrotu. Wyznaczenie dyspersji fononów wzdłuż trzech głównych kierunków wysokiej symetrii: [100], [110] oraz [111] wymaga przemontowania próbki na goniometrze i wykonania pomiarów dla

dwóch różnych osi obrotu kryształu, ponieważ nie istnieje płaszczyzna zawierająca wszystkie wspomniane kierunki jednocześnie. Najważniejszą cechą TAS która jest bardzo przydatna w pomiarach dyspersji fononów jest możliwość pracy w dwóch modach: przy zachowaniu stałej energii albo stałego przekazu pędu neutronów, dobór trybu działania zależy od kształtu dyspersji. Jak wspomniano, typowo ustala się wartość Q w kolejnych punktach i dla każdego z nich bada widmo neutronów rozpraszanych w funkcji energii.

Krzywe dyspersji neutronów wyznaczone w rozprawie metodą INS z wykorzystaniem TAS otrzymane zostały dla kryształów zorientowanych tak, że pionową osią ich obrotu na goniometrze był kierunek $[001]$. Umożliwiło to uzyskanie danych doświadczalnych dla kierunków $[100]$ oraz $[110]$. Ze względów czasowych zrezygnowano z ponownego montażu kryształów o innej orientacji, dlatego też dyspersja fononów wzdłuż kierunku $[111]$ nie była wyznaczana. Zdecydowana większość wyników przedstawionych w rozprawie dotyczy kierunku $[100]$.

W wybranych, nielicznych przypadkach dane dla kierunku $[100]$ uzupełniają wyniki wzdłuż kierunku $[110]$. Wszystkie krzywe dyspersji zostały wyznaczone przy wyborze modu pomiarowego $Q = \text{const}$. Należy również dodać, że w trakcie przygotowywania rozprawy zgromadzono bogaty materiał doświadczalny, a w rozprawie prezentowane są jedynie najważniejsze wyniki przeprowadzonych badań.

Podstawowym celem badania dyspersji fononów dla PbTe metodą INS była weryfikacja opisanego w literaturze ^[3] zjawiska „odpychania” gałęzi fononowych LA i TO wzdłuż kierunku typu $[100]$ w niewielkim obszarze BZ w pobliżu centrum strefy oraz uzyskanie nowych informacji na ten temat. Zjawisko to opisano poprzednio w rozdziale zawierającym przegląd literatury. Ponieważ za wyjątkiem pracy ^[3] pozostałe prace doświadczalne ^[77]^[7] poświęcone były badaniu fononu TO, więc podjęto decyzję o skoncentrowaniu się w rozprawie na zachowaniu fononów akustycznych (głównie LA) w kierunku $[100]$.

Kolejnym celem prowadzonych badań było sprawdzenie, czy oraz jakiej modyfikacji zjawiska „odpychania” można się spodziewać na skutek wprowadzania niewielkich ilości CdTe do PbTe oraz tworzenia roztworu stałego (Pb,Cd)Te. Większość prezentowanych w rozprawie danych na ten temat uzyskana została dla dyspersji LA wzdłuż kierunku $[100]$. Wszystkie pomiary dyspersji fononów LA oraz TA dla PbTe oraz (Pb,Cd)Te przeprowadzono w temperaturze pokojowej.

Ze względu na to, że ostatnio pojawiła się praca informująca o nietypowym zachowaniu energii fononu TO dla PbTe w punkcie Γ wraz z obniżaniem temperatury ^[7], częściowo

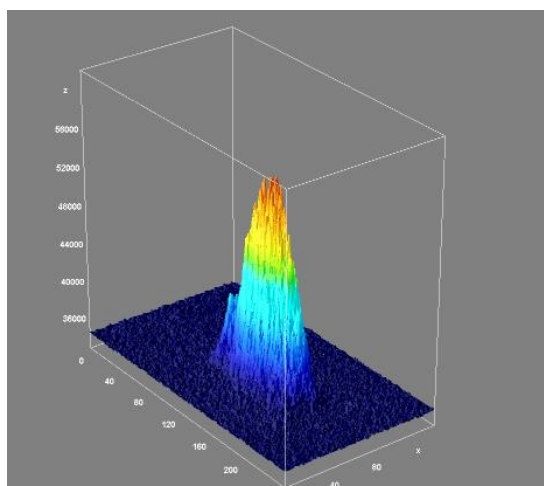
sprzecznym z poprzednimi danymi literaturowymi [28][77] badania właściwości PbTe uzupełniono o takie pomiary.

V.2. WSTĘPNA CHARAKTERYZACJA KRYSZTAŁÓW METODĄ DYFRAKCJI NEUTRONÓW

Przed przystąpieniem do pomiarów dynamiki sieci krystalicznej ważnym punktem była charakteryzacja krysztalów pod względem ich jakości krystalicznej. Wprawdzie wstępne pomiary XRD metodą proszkową potwierdziły strukturę krystaliczną typu NaCl oraz wykluczyły istnienie innych faz krystalicznych dla wszystkich próbek, ale prowadzenie badań z wykorzystaniem promieniowania rentgenowskiego w przeciwieństwie do neutronów nie umożliwia sprawdzenia jakości struktury krystalicznej w całej objętości takich próbek. Monokrystaliczny charakter badanych krysztalów PbTe oraz (Pb,Cd)Te został potwierdzony przez wyniki pomiarów dyfrakcyjnych z wykorzystaniem zimnego źródła na stanowisku G4-3 ($k_i = 2,200 \text{ \AA}^{-1}$). Wykorzystano w tym celu detektor 2D, którym była matryca CCD 520 x 520 pikseli (rozmiar pojedynczego piksela 0,25 mm x 0,25 mm) wykonanych z Si o nazwie *Barotron* – od nazwiska twórcy P. Baroniego [74].

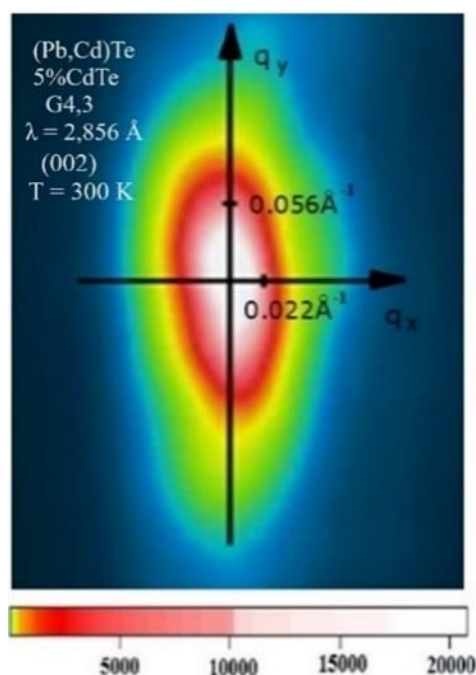
Taki układ charakteryzuje się bardzo wysoką zdolnością rozdzielczą (określoną przez małe rozmiary piksela). Należy dodać, że LLB dysponowały różnymi wariantami tego detektora 2D (inne rozmiary pikseli czy liczba pikseli), który były dobierane w zależności od badanej struktury. Detektor ten był instalowany zamiennie z detektorem gazowym (^3He) na stanowisku G4-3 z zimnymi neutronami ($\lambda = 2,856 \text{ \AA}$) i umożliwiał on pomiary dyfrakcyjne w całej objętości próbek. Stanowisko G4-3 wykorzystywane było również do orientowania próbek przed właściwymi pomiarami.

Przykładowy wynik pomiaru dyfrakcji od rodziny płaszczyzn (200) dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te o zawartości 5% CdTe został przedstawiony na Rysunku 16. Na Rysunku 16 wyraźnie widać pojedynczy pik dyfrakcji Bragga. Stosując dopasowanie kształtu pików metodą Gaussa otrzymano szerokość połówkową rozkładu (FWHM), czyli kąt związany z jakością struktury krystalicznej. Wartość tego kąta dla analizowanego krysztalu wynosiła $\Delta\Theta = 0,52^\circ \pm 0,02^\circ$. Dla krysztalu (Pb,Cd)Te zawierającego 9% CdTe wartość ta była nieco większa i równa $0,56^\circ \pm 0,02^\circ$, w przypadku PbTe otrzymano $\sim 0,50^\circ \pm 0,02^\circ$. Zdaniem współpracowników z LLB przy zastosowaniu takiej techniki pomiarowej otrzymanie wartości $\Delta\Theta < 1^\circ$ świadczy o wysokiej jakości krystalicznej próbki. Otrzymane wyniki dyfrakcyjne dawały nadzieję na uzyskanie wysokiej jakości danych eksperymentalnych z pomiarów dyspersji fononów przy użyciu TAS.



Rysunek 16. Rozkład intensywności pików Bragga od płaszczyzny (200) roztworu stałego (Pb,Cd)Te o zawartości 5% CdTe, uzyskany przy pomocy elastycznego rozpraszania neutronów na stanowisku G4-3 w LLB.

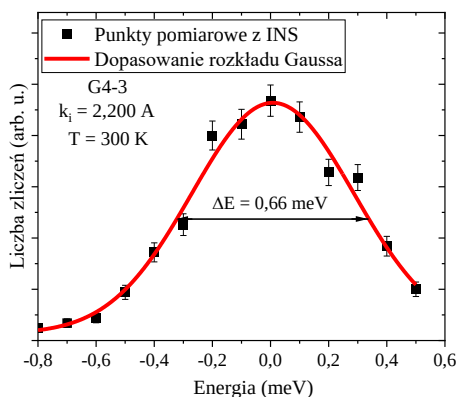
Przeprowadzono porównanie intensywności pików Bragga 200 dla roztworów stałych (Pb,Cd)Te zawierających 5% oraz 9% CdTe. Oba kryształy miały podobną objętość $\sim 1 \text{ cm}^3$. Otrzymano dużą różnicę maksymalnej wartości intensywności dla natężenia roztworze stałym. Intensywność spada czterokrotnie w przypadku (Pb,Cd)Te o zawartości 9% CdTe (liczba zaliczeń ~ 5000 w czasie 10 s) porównując go do 5% CdTe (liczba zaliczeń ~ 20000 w takim czasie). Mapa rozkładu intensywności pików Bragga dla roztworu (Pb,Cd)Te o zawartości 5% CdTe wokół węzła sieci (200) została przedstawiona na Rysunku 17.



Rysunek 17. Mapa przedstawiająca rozkład intensywności pików dyfrakcyjnych wokół węzła sieci odwrotnej (200). Pomiar dla kryształu mieszanego (Pb,Cd)Te o zawartości 5% CdTe wykonano przy pomocy detektora 2D na stanowisku G4-3 w temperaturze pokojowej.

V.3. WYNIKI POMIARÓW DYSPERSJI FONONÓW DLA PbTe

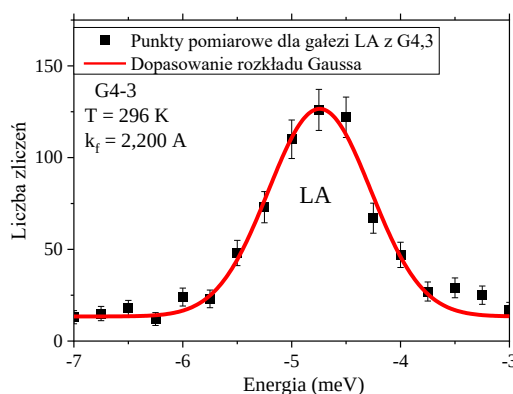
Stanowisko pomiarowe G4-3 z zimnym źródłem neutronów pozwoliło na uzyskanie danych na temat zachowania gałęzi fononów akustycznych LA wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ BZ. Spektrometr ten charakteryzuje się bardzo wysoką energetyczną zdolnością rozdzielczą ($\Delta E = 0,66$ meV), która została zweryfikowana poprzez pomiar standardu służącego do kalibracji (wanadu). Wynik pomiaru został przedstawiony na Rysunku 18. Dyspersje fononów były sporządzane w dwóch różnych reżimach pracy: dla ujemnych lub dodatnich zmian energii neutronów. Skok zmiany energii był równym $0,25$ meV, monitor służący do oszacowania liczby neutronów padających na badany kryształ był typowo ustawiony na 9000 zliczeń, pomiary odbywały się przy ustalonym pędzie ($k_i = 2,200$ Å dla G4-3 oraz $k_i = 2,662$ Å dla 1T czy 2T). Spektrometry TAS z termicznym źródłem neutronów 1T i 2T miały zdolność rozdzielczą na poziomie $\Delta E \sim 0,9$ meV.



Rysunek 18. Widmo krysztalu kalibracyjnego wanadu zmierzone na stanowisku G4-3 w temperaturze pokojowej wraz z dopasowaniem jego kształtu przy zastosowaniu rozkładu Gaussa.

Pomiary dyspersji fononów kryształu PbTe dla gałęzi LA wzdłuż kierunków $\Gamma - X$ oraz dyspersji TO wzdłuż kierunku $\Gamma - K$ zostały sporządzone na stanowisku G4-3 ($k_f = 2,200$ Å). Eksperyment był prowadzony w modzie pomiarowym $Q = \text{const.}$ dla kolejnych zmian wartości wektora falowego oraz dla ujemnych zmian energii, skok energii wynosił $\Delta E = 0,25$ meV, monitor w trakcie pomiarów został ustawiony na 9000 zaliczeń. Przykładowe spektrum nieelastycznego rozpraszania neutronów dla gałęzi LA w punkcie $q = 0,225$ zostało przedstawione na Rysunku 19. Czerwona linia reprezentuje dopasowanie rozkładu Gaussa do spektrum INS dla gałęzi LA (czarne punkty) wraz z oznaczonym błędem doświadczalnym dla każdego punktu pomiarowego, będącego pierwiastkiem z liczby zliczeń. Uwagę zwraca

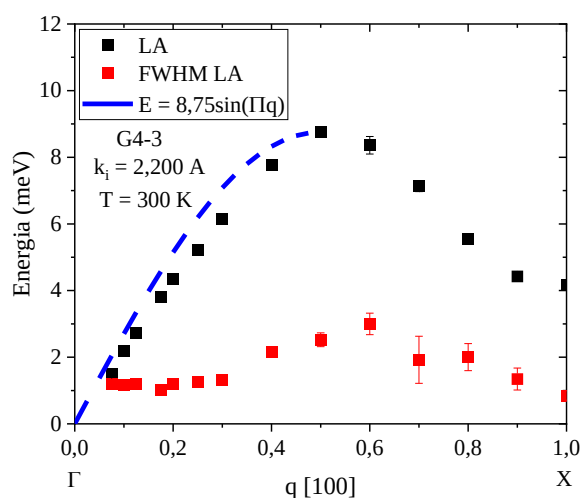
stosunkowo mała liczba zliczeń na Rysunku 19. Wynika ona ze znacznie mniejszej gęstości strumienia zimnych neutronów na stanowisku G4-3, niż gęstości strumienia neutronów termicznych dla spektrometrów 1T i 2T. Na stanowisku G4-3 bardzo mały był również poziom tła, więc udało się wyznaczyć zarówno energię LA, jak i FWHM z wystarczającą dokładnością.



Rysunek 19. Spektrum nieelastycznego rozpraszania neutronów dla kryształu PbTe wzdłuż kierunku [100] w punkcie $q = 0,225$ ze stanowiska G4-3 (fonon LA).

Dopasowania rozkładu Gaussa dla widm INS, podobnych do tego przedstawionego na Rysunku 19 dają informacje na temat energii pików (środek ciężkości rozkładu Gaussa) oraz wartości FWHM. Przykładowo dla widma pokazanego na Rysunku 19 otrzymano następujące wartości parametrów wynikających z dopasowania: energia LA $4,74 \pm 0,02$ meV, $\text{FWHM} = 1,11 \pm 0,05$ meV. Gwałtowna zmiana wartości FWHM w wybranych punktach krzywej dyspersji gałęzi LA świadczyć może o istnieniu dodatkowego mechanizmu tłumienia fononów LA na skutek zjawiska fizycznego takiego jak sprzężenie fononów TO i LA. Ponieważ zdolność rozdzielcza spektrometru na stanowisku G4-3 równa była $\Delta E = 0,66$ meV, więc znaczące odstępstwa FWHM od tej wartości świadczyłyby o występowaniu dodatkowego rozpraszania neutronów. Wyznaczona w trakcie pomiarów krzywa dyspersji LA kryształu PbTe dla kierunku [100] uzyskana przy pomocy rozkładu Gaussa została przedstawiona na Rysunku 20. Pomiary prowadzone były w drugiej BZ. Czarne punkty reprezentują energię gałęzi LA dla poszczególnych wartości q , a czerwone odpowiadają wyznaczonym wartościom FWHM. Dodatkowa, przerywana linia niebieska ilustruje przebieg funkcji sinus w postaci: $E = 8,75 \sin(\pi q)$. Powodem jej umieszczenia jest fakt, że uważa się (np. [3]), że dla chalcogenków ołowiu przebieg funkcji sinus odtwarza z dobrym przybliżeniem kształt krzywej dyspersji LA dla kierunku typu [100] w obszarze $0 \leq q \leq 0,5$. Analiza takich krzywych pokazuje, że w

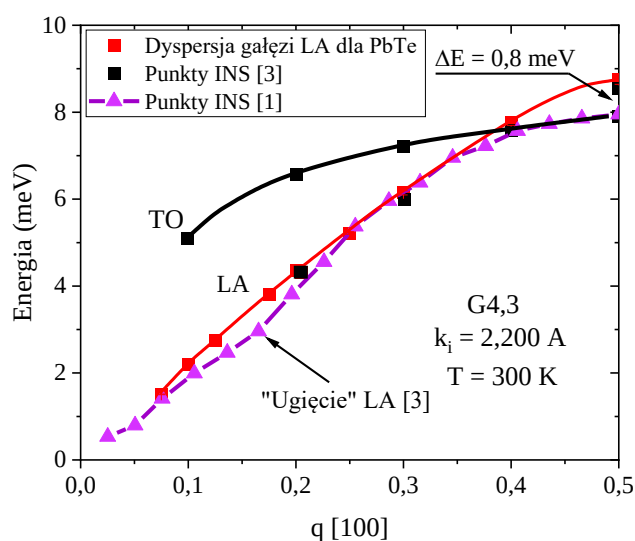
okolicach punktu Γ wzrost energii LA wraz ze wzrostem wartości q ma charakter praktycznie liniowy, więc przybliżenie kształtu dyspersji z użyciem funkcji sinus ma swoje ograniczenia.



Rysunek 20. Dyspersja gałęzi LA oraz przebieg FWHM dla kryształu PbTe wyznaczony w kierunku $\Gamma - X$ na stanowisku G4-3.

Jak wynika z Rysunku 20 dyspersja gałęzi LA dla PbTe nie posiada dokładnie sinusoidalnego przebiegu, wyznaczone energie fononu znajdują się nieco poniżej przebiegu zaproponowanej funkcji sinus. Wzrost energii gałęzi LA w przedziale: $0,075 \leq q \leq 0,25$ ma charakter liniowy. Maksymalną wartość energii fonon LA uzyskuje w punkcie $q = 0,5$ BZ, jest ona równa 8,75 meV. Na brzegu BZ w punkcie X wyznaczona energia fononu wynosi 4,16 meV. Wartość szerokości połówkowej FWHM dla gałęzi LA w przedziale zmienności $0,075 \leq q \leq 0,3$ utrzymuje się z dobrą dokładnością na stałym poziomie $\sim 1,1$ meV, przy czym błąd tej wartości oszacowano na $\pm 0,1$ meV. Dla wartości q powyżej 0,3 szerokość połówkowa piku fononowego rośnie i osiąga swoją maksymalną wartość (~ 3 meV) w punkcie $q = 0,6$. Wraz z dalszym wzrostem wartości q wyznaczona FWHM maleje do poziomu 0,85 meV w punkcie X. Zaobserwowany wzrost wartości FWHMu dla gałęzi LA w obszarze $0,3 < q \leq 0,8$ wskazuje na występowanie znaczącego mechanizmu rozpraszania fononów LA w tym obszarze. Zgodnie z doniesieniami literaturowymi najbardziej prawdopodobne silne rozpraszanie na innych fononach spowodowane jest sprzężeniem gałęzi LA z gałęzią fononową TO, wynikającym z bliskości bądź z przecinania się krzywych dyspersji tych modów. Problem wzajemnego położenia krzywych dyspersji fononów LA i TO dyskutowany będzie w dalszej części rozprawy.

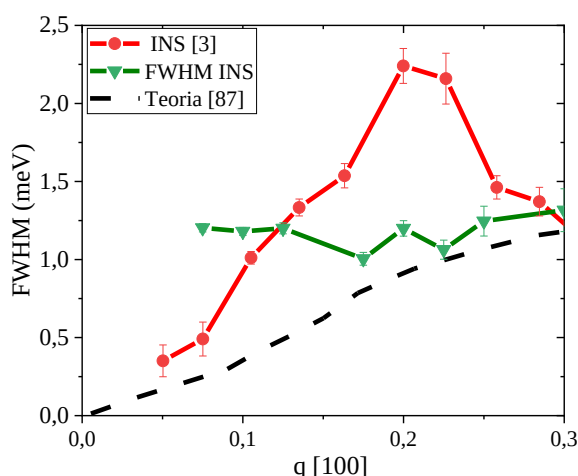
Dyspersja fononów dla gałęzi LA dla kryształu PbTe została porównana z danymi doświadczalnymi, otrzymanymi w trakcie pomiarów tej dyspersji metodą INS, opublikowanymi w literaturze. Wynik porównania przedstawia Rysunek 21. Widoczna jest wysoka zgodność aktualnych punktów pomiarowych z rezultatami pokazanymi w pracy [1] oraz spora różnica z wynikami pracy [3]. Podstawowym faktem doświadczalnym wynikającym z badań jest brak śladów „ugięcia” modu LA (pewnego obniżenia energii tego modu) w obszarze $0,075 < q < 0,25$. Efekt taki został poprzednio zaobserwowany, pokazany i dyskutowany w pracy [3]. Dodatkowo wyznaczone aktualnie punkty krzywej dyspersji LA wyraźnie znajdują się powyżej wartości odpowiednich energii tego modu z pracy [3]. Przykładowo o ile energia gałęzi LA dla punktu $q = 0,5$ aktualnie wyznaczona w rozprawie była równa 8,75 meV, to energia ta w publikacji [1] po przeliczeniu jednostek wynosiła około 8,56 meV, a zatem różnica obu energii była zaledwie $\sim 0,2$ meV, co oznaczało bardzo dobrą zgodność. Maksymalna energia fononu LA, raportowana w pracy [3] równa była 7,95 meV, co oznaczało różnicę z aktualnymi danymi $\sim 0,8$ meV.



Rysunek 21. Dyspersja modu LA dla kryształu PbTe wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ w przedziale zmienności $0 \leq q \leq 0,5$ w porównaniu z raportowanymi wynikami doświadczalnymi z opublikowanych poprzednio prac. Czarne punkty pochodzą z pracy [1], fioletowe z [3]. Krzywe ilustrują orientacyjny przebieg dyspersji.

Wartości FWHM w obszarze $0,075 \leq q \leq 0,3$ zostały zestawione z wynikami raportowanymi w [3] oraz przewidywaniami teoretycznymi na Rysunku 22. Wyniki eksperymentalne przedstawione w rozprawie nie ukazują wzrostu wartości szerokości

połówkowej (zielone punkty) dla gałęzi LA we wspomnianym obszarze BZ. Wartość FWHM dla gałęzi LA wyznaczona z pomiarów INS utrzymuje się na poziomie 1,1 meV, z kolei praca [3] (czerwone punkty) ukazuje jej drastyczny wzrost do wartości 2,4 meV w punkcie $q = 0,2$, co przez autorów tej pracy przypisywane jest rozpraszaniu fononów LA na fononach TO. Przewidywania teoretyczne również nie przewidują tak dramatycznego wzrost wartości szerokości połówkowej w podanym, dość wąskim obszarze wartości q [75]. Otrzymane w rozprawie szerokości połówkowe pików fononowych wyznaczone z pomiarów INS dla przedziału $0,175 \leq q \leq 0,3$ są bardzo dobrze zgodne z wynikami przewidywań teoretycznych, różnice pomiędzy nimi nie przekraczają wartości $\sim 0,2$ meV. Z drugiej strony aktualne wartości FWHM nie zgadzają się z przewidywaniami dla przedziału $0,075 \leq q \leq 0,125$. Powodem obserwowanej różnicy jest dodatkowy wkład do widma nieelastycznego rozpraszania neutronów, który wynika z bliskości o wiele silniejszego pików Bragga i związany jest z szeroko rozciągającym się „ogonem” tego pików.



Rysunek 22. Porównanie FWHM dla fragmentu dyspersji fononów LA wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ w niewielkiej odległości od centrum BZ z wartościami podawanymi w pracy [3] oraz wynikiem obliczeń teoretycznych [75].

W celu upewnienia się, że aktualnie prezentowane wyniki są prawidłowe w przeciwieństwie do części wyników opublikowanych w [3] pomiar dyspersji dla gałęzi fononowej LA był kilkakrotnie potarzony, dyspersja ta była również kilkakrotnie mierzona przy pomocy spektrometrów TAS na stanowiskach 1T i 2T, wykorzystujących wiązki neutronów termicznych. We wszystkich przypadkach otrzymano analogiczne rezultaty i nie stwierdzono żadnych śladów „ugięcia” krzywej dyspersji LA. Jedyną różnicą było to, że w

związku ze znacznie większą gęstością strumienia neutronów termicznych zarówno liczba zliczeń w piku fononowym, jak i poziom tła były istotnie wyższe. Ponieważ zdolność rozdzielcza spektrometrów 1T i 2T była gorsza, niż dla G4-3 i wynosiła około 0,9 meV, a obserwowane piki odpowiednio szersze, więc jako wynik pomiarów przyjęto widma uzyskane na stanowisku G4-3.

Powodem rozbieżności pomiędzy wynikami opisanymi w pracy [3], a pozostałymi danymi (aktualnymi oraz uzyskanymi przez [1]) może być fakt, że w pierwszej pracy nie korzystano ze spektrometru TAS, a ze spektrometru z analizą czasu przelotu (TOF). Różnica polega na tym, że spektrometr TAS umożliwia bezpośredni pomiar zarówno energii, jak i FWHM konkretnego fononu dla ściśle określonych wartości q , wynikających z planu eksperymentu. Typowo inny mod pomiarowy stosuje się do badania wzbudzeń podłużnych, a inny do wzbudzeń poprzecznych, nie ma więc możliwości określenia energii wszystkich gałęzi fononowych dla określonej wartości q jednocześnie. Do uzyskania wybranej dyspersji nie są potrzebne żadne dalsze obliczenia czy modele teoretyczne. Taki sposób pomiarów ma pewną wadę, są to pomiary bardzo czasochłonne, a w czasie zazwyczaj jednej godziny (czy nawet dłuższym w przypadku słabych sygnałów) można określić jeden punkt na badanej krzywej dyspersji.

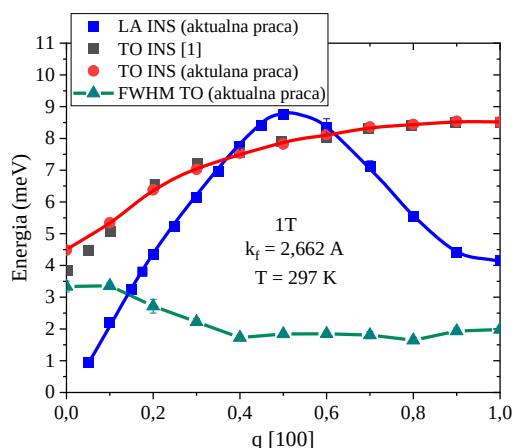
Pomiary z użyciem spektrometru TOF nie są pomiarami bezpośrednimi. Na podstawie dużej liczby wyników pomiarów dla poszczególnych orientacji kryształu, co wymaga skokowego obracania próbki o bardzo mały kąt tworzy się czterowymiarową, punktową mapę ilustrującą rozkład prawdopodobieństwa rozpraszania nieelastycznego w całej BZ. Następnie stosując odpowiednią procedurę matematyczną zamienia się mapę złożoną z dużej liczby punktów na mapę „ciągłą” korzystając z wartości pomiędzy punktami wynikającymi z zastosowanej procedury. Na koniec w celu wyznaczenia dyspersji fononów wzdłuż wybranego kierunku w BZ przecina się ostatnią mapę odpowiednią płaszczyzną i otrzymuje obraz pokazujący przebieg krzywych dyspersji. Taki sposób pomiaru ma szereg zalet, w szczególności nie jest on tak czasochłonny, jak pomiar przy użyciu TAS, pozwala też na szybką analizę jakościową i dość dokładną analizę ilościową. Wadą opisywanej metody pomiarowej jest to, że w przypadku bardzo subtelnych efektów jej dokładność jest zdecydowanie ograniczona. Na podstawie aktualnie otrzymanych wyników można przyjąć, że dyskutowane dane, opublikowane w *Nature Materials* w pracy [3] nie odpowiadają rzeczywistej sytuacji i opisywany efekt po prostu nie ma miejsca.

Aktualne wyniki nie tylko dowodzą konieczności nieznacznej korekty przebiegu krzywej dyspersji LA, która zresztą po pracy [3] nie była obiektem innych badań. M.in. na podstawie obserwacji „ugięcia” krzywej dyspersji w Supplementary Materials autorzy przedstawili model odpychania gałęzi fononowych LA i TO, a nawet oszacowali wartość liczbową stałej sprzężenia pomiędzy nimi. „Ugięcie” krzywej dyspersji LA było dowodem modyfikacji dyspersji fononów na skutek takiego sprzężenia, a do tej pory w literaturze nie pojawiły się żadne inne doniesienia dotyczące wpływu takiego sprzężenia na dyspersję.

Analiza danych przedstawionych na Rysunku 21 sugeruje, że dyspersje fononów LA i TO przecinają się i w pewnym obszarze BZ gałąź LA przebiega powyżej gałęzi TO. Niestety nie udało się przy użyciu G4–3 wyznaczyć dyspersji TO dla kierunku $\Gamma - X$.

Dyspersja gałęzi TO została zmierzona w kierunku $\Gamma - X$ przy pomocy INS na stanowisku 1T ($k_f = 2,662 \text{ \AA}$). Otrzymane wyniki zostały przedstawione na Rysunku 23. Mod TO swoje minimum energetyczne osiąga w punkcie Γ BZ. ($E_{TOmin} \approx 4,48 \text{ meV}$), następnie jego energia rośnie w sposób dynamiczny i osiąga wartość $E_{TO} = 7,82 \text{ meV}$ w punkcie $q = 0,5$. Przebieg dyspersji w przedziale $0,6 \leq q \leq 1,0$ energia modu TO pozostaje na stałym poziomie $\sim 8,3 \text{ meV}$ (z rozrzutem $\pm 0,2 \text{ meV}$) do granicy strefy Brillouina punktu X BZ gdzie wartość TO równa jest równa $8,5 \text{ meV}$. Otrzymana dyspersja gałęzi TO została porównana z pracą [1] i przedstawiona na Rysunku 23. Dyspersja TO dla kierunku $\Gamma - X$ wykazuje wysoką zgodność z wynikami z pracy [1] i brak zgodności z pracą [3] która wyklucza możliwość krzyżowania się gałęzi LA i TO dla tego kierunku. Wartość FWHM dla gałęzi TO osiąga swoją największą wartość w punkcie Γ równą $3,34 \text{ meV}$ następnie jego wartość spada do poziomu $1,72 \text{ meV}$ w punkcie $q = 0,4$. Wysoka wartość szerokości połówkowej w przedziale $0 \leq q < 0,4$ świadczy o tym że fonon TO w tym obszarze jest silnie tłumiony lub odpowiada mu szeroka, podwójna struktura [3][5][7]. Ze względu na niską wartość szerokości połówkowej oraz brak zaobserwowanego ugięcia gałęzi LA w obszarze q od $0,05$ do $0,3$ dla kryształu PbTe nie jest to rezultat oddziaływania z gałęzią fononów akustycznych LA, więc wyniki te są w pewnym stopniu sprzeczne z wynikami pracy [3]. Prawdopodobnym wytłumaczeniem tego fenomenu jest istnienie modu ILM w obszarze energii TO przewidywanym przez teorię [5], który powoduje dużą wartość FWHM TO oraz jego wysoką asymetryczność. Wartość FWHM w pozostałej części BZ dla $0,4 \leq q \leq 1,0$ pozostaje na niemalże stałym poziomie $1,81 \text{ meV}$ (z rozrzutem $\pm 0,15 \text{ meV}$). Wartość szerokości połówkowej TO jest nadal stosunkowo wysoka ($1,81 \text{ meV}$) w porównaniu np. do FWHM dla TA ($\sim 1,1 \text{ meV}$) zmierzonego w kierunku $[110]$, co świadczy o rozpraszaniu fononów TO być może związanych z krzyżowaniem gałęzi LA i TO w punktach $q = 0,4$ oraz $q = 0,6$.

Wyniki pomiarów dyspersji TO oraz LA wzdłuż kierunku [100] otrzymane w pracy metodą INS dla PbTe ostatecznie rozstrzygają problem wzajemnego położenia obu gałęzi fononowych w tym kryształ w temperaturze pokojowej. Wyniki obliczeń opublikowane ostatnio [5][7] są jakościowo zgodne z przebiegiem wyznaczonych eksperymentalnie krzywych dyspersji i potwierdzają ich przecinanie się w okolicach połowy BZ.



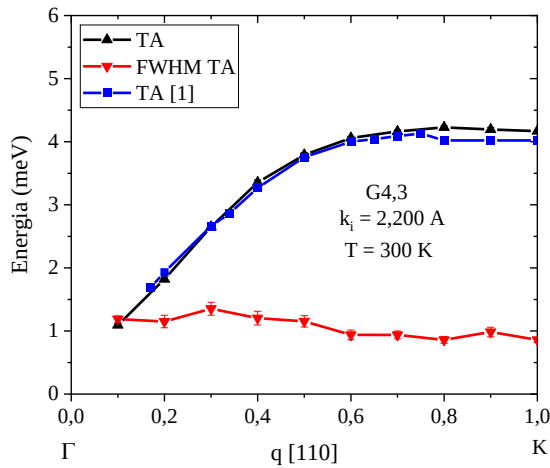
Rysunek 23. Porównanie dyspersji fononu TO w kierunku z dyspersją LA dla PbTe. Pomiary wykonano techniką INS wzdłuż kierunku $\Gamma - X$. Dodatkowo pokazano przebieg FWHM dla TO.

Informacje na temat energii oraz błędów pomiarowych dla poszczególnych gałęzi fononowych (LA, TA, TO,) PbTe w poszczególnych punktach strefy Brillouina wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ z Rysunku 23 zostały przedstawione w Tabeli 1.

Tabela 1. Informacje na temat energii oraz błędów pomiarowych gałęzi LA, TO oraz TA w PbTe wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ z Rysunku 23.

LA			TO			TA		
q	E (meV)	Błąd E (meV)	q	E (meV)	Błąd E (meV)	q	E (meV)	Błąd E (meV)
0,05	0,94	0,01	0	4,48	0,05	0,1	0,78	0
0,1	2,20	0,01	0,1	5,35	0,03	0,2	1,58	0,01
0,15	3,23	0,04	0,2	6,38	0,05	0,3	1,89	0,02
0,175	3,80	0,01	0,3	7,03	0,03	0,4	2,47	0,03
0,2	4,36	0,04	0,4	7,54	0,02	0,5	2,79	0,03
0,25	5,22	0,03	0,5	7,82	0,02	0,6	3	0,03
0,3	6,15	0,05	0,6	8,12	0,03	0,7	3,12	0,05
0,35	6,96	0,05	0,7	8,36	0,04	0,8	3,2	0,03
0,4	7,76	0,06	0,8	8,44	0,02	0,9	3,06	0,03
0,45	8,41	0,09	0,9	8,54	0,02	1,0	2,94	0,04
0,5	8,75	0,11	1,0	8,52	0,03			
0,6	8,36	0,26						
0,7	7,13	0,16						
0,8	5,56	0,12						
0,9	4,43	0,05						
1,0	4,17	0,02						

Niezależnie od pomiarów dyspersji LA na stanowisku G4–3 wykonano również pomiary dyspersji TA. Dyspersja gałęzi TA dla PbTe wzdłuż kierunku $\Gamma - K$ zmierzona w drugiej BZ została przedstawiona na Rysunku 24. Gałąź TA zachowuje się zgodnie z przewidywaniami dla całego kierunku wysokiej symetrii [110], a wartość FWHM $\sim 1,1$ meV (z rozrzutem dochodzącym do $\pm 0,2$ meV) była praktycznie stała w przedziale: $0 \leq q \leq 0,9$. Gałąź fononów TA wzdłuż tego kierunku jest dobrze odseparowana od pozostałych gałęzi fononowych za wyjątkiem brzegu BZ, gdzie mod TA krzyżuje się z gałęzią LA w punkcie $q \sim 0,9$, dlatego też nie ma dodatkowych mechanizmów rozpraszania wpływających na wartość FWHM dla tego modu. Wartość energii fononu TA w punkcie $q = 0,1$ BZ ma wartość 1,1 meV i rośnie do wartości $4,1 \pm 0,1$ meV w punkcie $(0,4 \ 0,4 \ 3)$ utrzymując się następnie na stałej wartości aż do punktu K, w którym energia osiąga 4,16 meV.

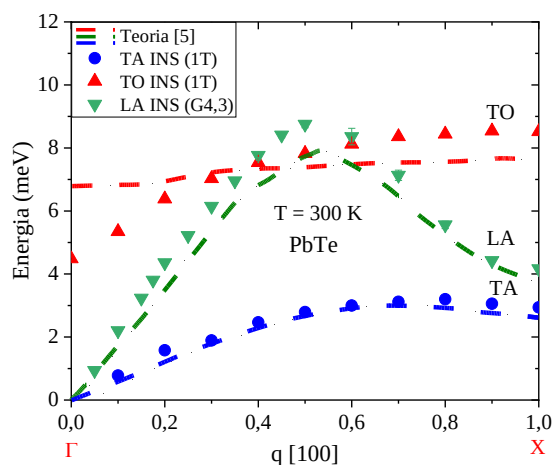


Rysunek 24. Dyspersja gałęzi TA (czarne punkty) wraz z zaznaczonymi wartościami FWHM w kierunku $\Gamma - K$ dla kryształu PbTe.

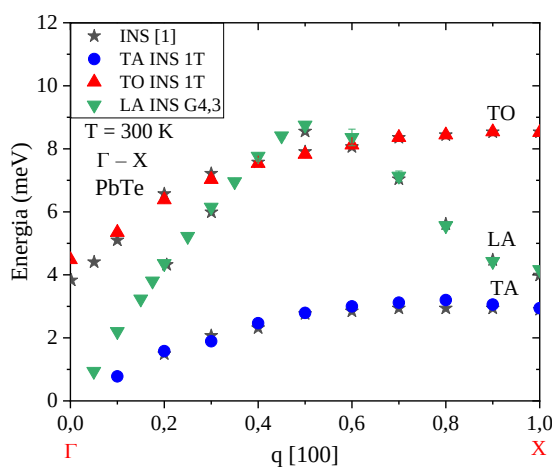
Zachowanie gałęzi TA dla kierunku [110] PbTe jest zgodne z wynikami prezentowanymi w [3] a różnica między wartością energii występuje tylko blisko punktu Γ dla przedziału zmienności $0,1 < q \leq 0,3$. Mod TA ma w tym obszarze energię niższą w stosunku do pracy [3], a maksymalna różnica w wartości energii TA $\sim 0,5$ meV ma miejsce w punkcie $q = 0,1$ BZ. Zestawiając zachowanie gałęzi fononów TA dla kryształu PbTe wzdłuż kierunku $\Gamma - K$ z pracą doświadczalną [1] (Rysunek 24) nie zaobserwowano żadnych istotnych odstępstw otrzymanych wyników od tych danych.

Podsumowanie wyników dyspersji fononów w PbTe uzyskanych metodą INS w temperaturze pokojowej przedstawia Rysunku 26. Wyznaczone krzywe dyspersji doskonale potwierdzają wyniki z pracy [1]. Na Rysunku 25 przedstawiono porównanie doświadczalnej dyspersji fononów z przewidywaniami jednej z ostatnich prac teoretycznych [5]. W publikacji tej zastosowano zaawansowane metody obliczeń *ab-initio* uwzględniając od początku silny anharmonizm, krzywe dyspersji wynikają z analizy funkcji spektralnej $S(\vec{Q}, E)$. Widać

zgodność jakościową teorii z eksperymentem poza dyspersją fononu TO w okolicy centrum BZ. Zgodność ilościowa jest tym gorsza, im bardziej anharmoniczny jest mod fononowy. Rysunek 25 pokazuje problem odtworzenia zachowania modu TO w obszarze małych q metodami obliczeniowymi.



Rysunek 25. Dyspersja fononów w kierunku $\Gamma - X$ dla kryształu PbTe wyznaczona w tej pracy metodą INS w porównaniu z przewidywaniami teoretycznymi pracy [5].

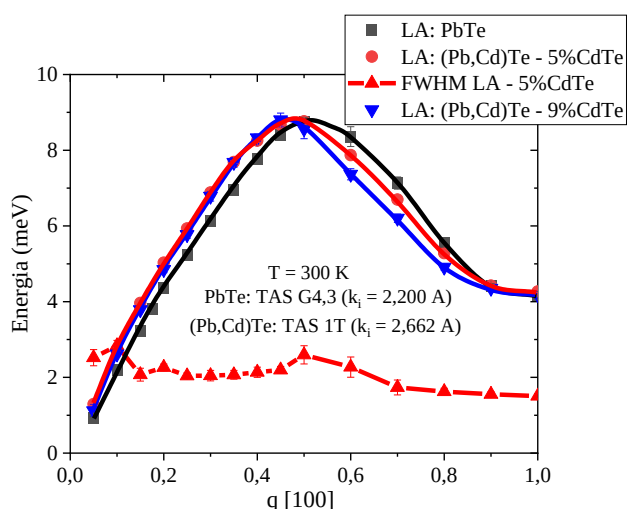


Rysunek 26. Dyspersja fononów PbTe wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ w porównaniu z danymi eksperymentalnymi z pracy [1].

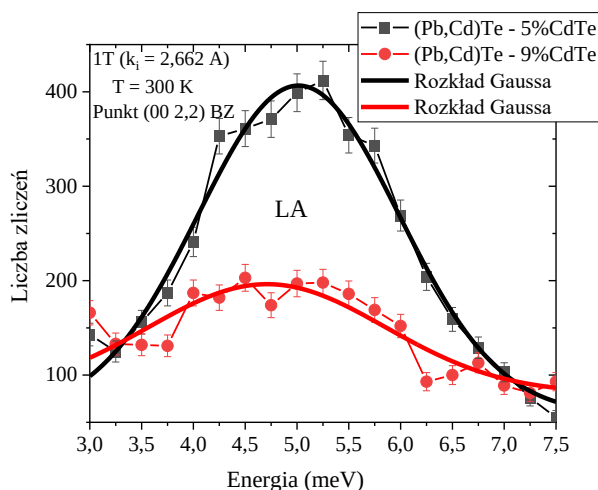
V.4. WYNIKI POMIARÓW DYSPERSJI FONONÓW DLA ROZTWORU STAŁEGO (Pb,Cd)Te

Pomiary dyspersji fononów LA oraz TA dla (Pb,Cd)Te o zawartości 5% oraz 9% CdTe odbywały się na stanowisku TAS 1T ($k_f = 2,662 \text{ \AA}$) z termicznym źródłem neutronów. Otrzymane dyspersje modu LA wzdłuż kierunków $\Gamma - X$ dla dwóch roztworów stałych (Pb,Cd)Te zostały zestawione z dyspersją LA dla PbTe i przedstawiane na Rysunku 27. Dane

doświadczalne zmierzono w drugiej BZ, a wyniki zostały przedstawione w kierunku [100]. Dyspersja gałęzi LA dla obydwu badanych kryształów (Pb,Cd)Te posiada niemalże identyczny przebieg w przedziale $0,075 \leq q < 0,5$ (Rysunek 27). Podobnie jak dla PbTe również dla (Pb,Cd)Te nie zaobserwowano „ugięcia” krzywej dyspersji. Podobieństwo krzywych dyspersji wynika zapewne ze stosunkowo małej zawartości CdTe w roztworze stałym, która nie wpływa jeszcze znacząco na modyfikację dyspersji. Intensywność spektrum gałęzi LA z nieelastycznego rozpraszania neutronów jest dwukrotnie mniejsza dla składu 9% CdTe w stosunku do intensywności dla 5% CdTe (rozkłady z INS zostały przedstawione na Rysunku 28).



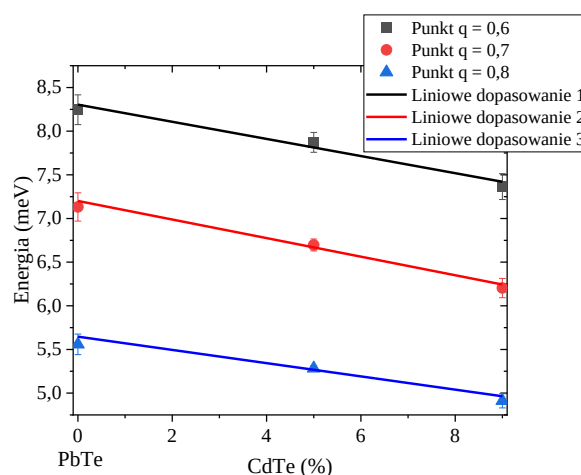
Rysunek 27. Dyspersja modu LA w kierunku $\Gamma - X$ dla kryształu PbTe oraz (Pb,Cd)Te zawierających 5% CdTe i 9% CdTe.



Rysunek 28. Kształt pików LA dla kryształów (Pb,Cd)Te o zawartości 5% oraz 9% CdTe w punkcie $q = 0,2$ wzdłuż kierunku [100]. Pomiary wykonano w temperaturze pokojowej.

Pomimo braku istotnych zmian w zachowaniu modu LA w przedziale $0,075 \leq q \leq 0,5$ dla wspomnianych dwóch kryształów, widać niewielkie przesunięcie energii LA w stosunku do kryształu PbTe. Gałęzie fononowe dla roztworów stałych są przesunięte w kierunku wyższych energii. Dla punktu $q = 0,35$ zmiana ta jest na poziomie $\sim 0,7\text{ meV}$ w porównaniu do LA dla

(Pb,Cd)Te z 5% CdTe, co odpowiada 6% przesunięciu w energii i odwzorowuje zmianę w składzie badanych materiałów. Energia trzech modów akustycznych LA dla trzech badanych materiałów osiąga swoje maksimum w punkcie $q = 0,5$, energia LA w tym miejscu wynosi $\sim 8,76 \pm 0,1$ meV, a następnie maleje do wartości: $3,2 \pm 0,2$ meV w punkcie X strefy Brillouina. W przedziale $0,5 < q < 0,9$ wartość energii gałęzi LA maleje niemalże liniowo wraz ze wzrostem procentowej zawartości CdTe w (Pb,Cd)Te, co ilustruje Rysunek 29.



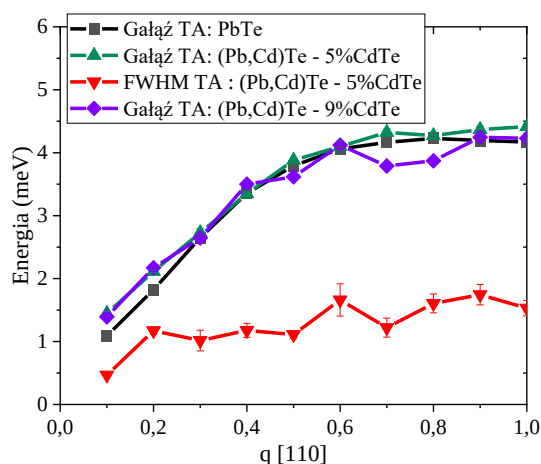
Rysunek 29. Liniowa zmiana energii modu LA w funkcji składu CdTe (0%, 5%, 9%) w (Pb,Cd)Te dla wybranych punktów q zmierzonych metoda INS w kierunku $\Gamma - X$. Od góry q wynosi kolejno 0,6, 0,7 i 0,8.

Analiza nachylenia części liniowej gałęzi LA w przedziale $0 \leq q < 0,2$ posłużyła do oszacowania prędkości rozchodzenia się dźwięku w badanych materiałach. Wyniki obliczeń ilustrujących wzrost tej prędkości pod wpływem wprowadzania różnej zawartości CdTe do roztworu stałego zostały zestawione w Tabeli 2 opartej na wynikach opublikowanych w pracy [76]. Trzeba dodać, że dane uzyskane dla PbTe oraz dwóch analizowanych w rozprawie roztworów stałych uzupełnione zostały o dodatkowe wyniki uzyskane dla próbek zawierających 0,6% i 2% CdTe. Półki te badane były razem z pozostałymi, ale ze względu na objętość rozprawy i dużą liczbę wykresów doświadczalnych otrzymane dla nich wyniki (widma, dyspersje itd.) nie są pokazywane. Modyfikacja prędkości rozchodzenia się dźwięku w (Pb,Cd)Te wraz zmianą zawartości CdTe jest związana ze zmianą właściwości mechanicznych kryształów. Było to m.in. powodem, dla którego podjęto badania wybranych parametrów analizowanych kryształów metodą nanoindentacji. Uzyskane w ten sposób wyniki prezentowane są w dalszej części rozprawy (Rozdział VIII).

Tabela 2. Prędkość rozchodzenia się dźwięku w zależności od zawartości CdTe w (Pb,Cd)Te wyznaczonego z nachylania stycznej do odcinka prostego gałęzi LA w pobliżu centrum BZ według danych [76].

Skład CdTe (%)	v (m/s)	Błąd v (m/s)
0	3350	±160
0,6	3340	±160
2	3430	±160
5	3990	±190

Dyspersja gałęzi TA dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te o zawartości 5% i 9% CdTe wzdłuż kierunku $\Gamma - K$ o została sporządzona przy użyciu TAS na stanowisku 1T. Wyniki zostały przedstawione na Rysunku 30. Energia TA dla obydwu krysztalów roztworów stałych nieznacznie zwiększa swoją wartość w stosunku do krysztalu PbTe w okolicach centrum BZ, ale efekt ten mieści się w granicach błędów i nie przekracza $\sim 0,2$ meV. Dyspersja TA trzech badanych próbek wykazuje podobny przebieg. Fluktuacje energii gałęzi TA w pobliżu brzegu BZ widoczne dla krysztalu (Pb,Cd)Te zawierającego 9% CdTe spowodowane są kłopotami z precyzyjnym określeniem energii TA. Wynika to ze znacznego osłabienia mierzonego sygnału ze względu na zawartość kadmu w próbce, co nakłada się na niezależne, niewielkie prawdopodobieństwo rozpraszania neutronów w tym obszarze BZ. Z tego samego względu trudno jest wyznaczyć przebieg FWHM dla tej próbki. Można uznać że w granicach błędu dyspersja gałęzi TA nie jest istotnie zależna od zmiany zawartości CdTe w badanych krysztalach (Pb,Cd)Te.

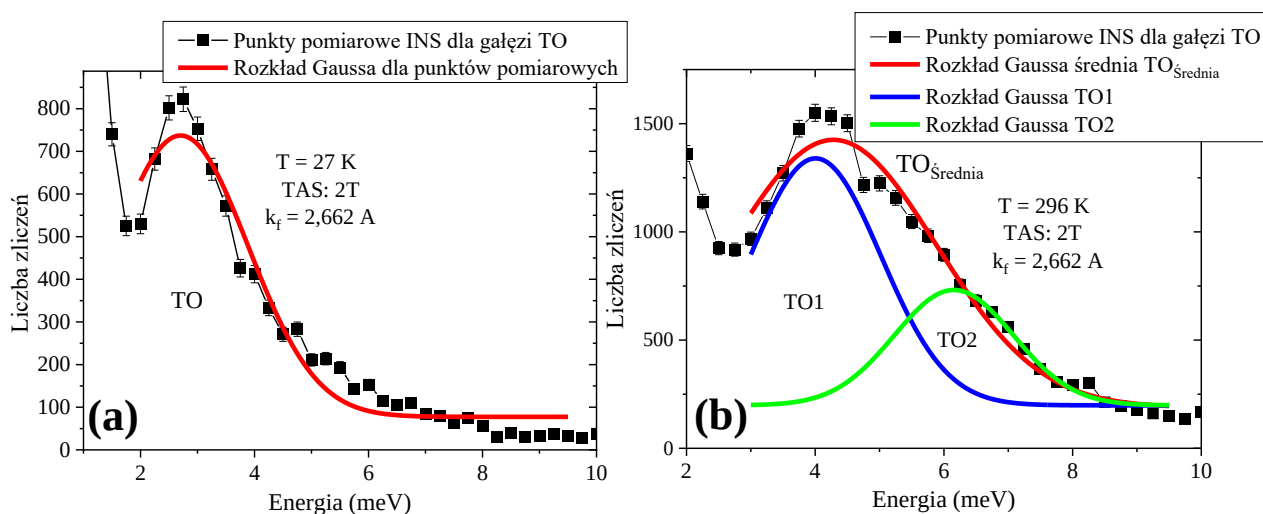


Rysunek 30. Dyspersja gałęzi TA w kierunku $\Gamma - K$ dla krysztalów PbTe oraz (Pb,Cd)Te zawierających 5% oraz 9% CdTe.

Analiza zachowania FWHM dla gałęzi TA dla (Pb,Cd)Te z 5% CdTe (Rysunek 30) i jej niemal stała wartość $\sim 1,4 \pm 0,2$ meV wzdłuż kierunku $\Gamma - K$ sugeruje regularny przebieg FWHM i brak dodatkowych mechanizmów rozpraszania ograniczonych jedynie do wybranego obszaru BZ.

V.5. BADANIE FONONU TO DLA PbTe W CENTRUM STREFY BRILLOUINA W NISKICH TEMPERATURACH

Eksperymentalne wyznaczanie zachowania gałęzi TO w punkcie Γ dla kryształu PbTe pod wpływem zmiany temperatury $27 \text{ K} \leq T \leq 294 \text{ K}$ wykonano na stanowisku TAS 2T ($k_f = 2,662 \text{ \AA}$) o zdolności rozdzielczej $\Delta E \sim 0,9 \text{ meV}$, monitor neutronów został ustalony na 5000 zliczeń. Pomiar wykonano w centrum strefy w punkcie (331) przestrzeni odwrotnej. Przykładowe dwa spektra INS dla TO w temperaturach: 27 K oraz 296 K zostały przedstawione na Rysunku 31. Zarówno energia jak i FWHM fononu zostały otrzymane przy pomocy rozkładu Gaussa. Podobnie jak w poprzednich pracach doświadczalnych [7][28][77] za fonon TO przyjęto pik o niższej energii. Energia modu TO wraz z obniżaniem temperatury ulega przesunięciu w



Rysunek 31. Spektrum nieelastycznego rozproszenia gałęzi TO w punkcie Γ , (a) w temperaturze 27 K, (b) w temperaturze 296 K.

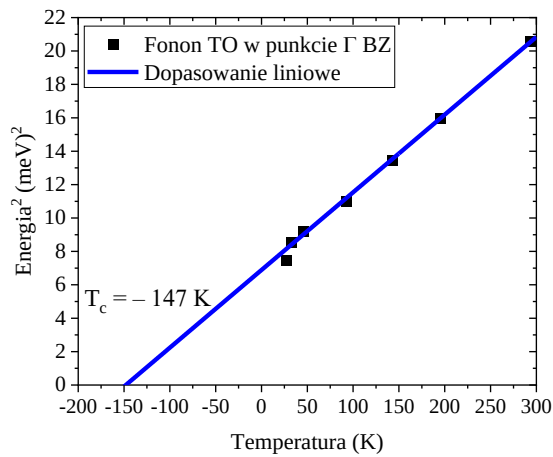
kierunku niższych wartości i zmienia się od 4,31 meV w temperaturze 296 K do 2,73 meV w 27 K, również FWHM ulega zmniejszeniu. Tego typu zachowanie TO jest charakterystyczne dla materiałów ferroelektrycznych gdzie wartość energii dąży do zera w niskich temperaturach w pobliżu temperatury przejścia fazowego i obserwuje się tzw. mięknięcie modu fononowego.

Kolejną narzucającą się obserwacją jest duża asymetria piku TO w temperaturze pokojowej, która sugeruje podwójną strukturę energetyczną gałęzi i silny anharmonizm tego

modu. Umożliwia to rozłożenie spektrum TO z INS dla tej temperatury na dwie składowe o różnych energiach przy pomocy rozkładu Gaussa. Stosując takie dopasowanie do widma przedstawionego na Rysunku 31 (b) otrzymano energię niższego pików równą 4,1 meV, a wyższego 6,2 meV. Wyznaczone różnice energii obu pików zgadzają się dość dobrze z eksperymentalnymi danymi literaturowymi [3][7], chociaż z podanych publikacji wynikają nieco niższe wartości liczbowe energii. Występowanie dwóch pików w widmie fononu TO w punkcie Γ i w jego pobliżu zostało wyjaśnione dużym anharmonizmem i odtworzone teoretycznie w kilku pracach (np. [5][7][44]). Wraz z obniżaniem temperatury asymetria pików TO maleje (Rysunek 31 (a)). Należy pamiętać że rozkład Gaussa nie jest najlepszym narzędziem do opisu kształtu pików fononowego dla silnego anharmonizmu, ale ze względu na stosowanie tego rozkładu w literaturze został wykorzystany w rozprawie. Kwadrat energii fononu TO ma najwyższą wartość w temperaturze pokojowej, następnie wartość ta maleje w sposób niemalże liniowy wraz z obniżaniem temperatury w szerokim obszarze do $T = 27$ K, najniższej temperatury dostępnej w tym eksperymencie. W okolicy $T = 27$ K obserwowany jest najszybszy spadek energii TO. Obserwując zmianę wartości FWHM dla TO w ramach przyjętego przybliżenia największą wartość uzyskuje ona w temperaturze pokojowej (FWHM = 3,75 meV). Wraz ze zmniejszaniem temperatury FWHM obniża swoją wartość do $\sim 2,5 \pm 0,1$ meV i utrzymuje się na stałym poziomie w przedziale temperatur $27 \text{ K} \div 46 \text{ K}$. W pracy [7] pokazano, że dla kryształu SnTe, w którym zachodzi przejście do fazy ferroelektrycznej w niskich temperaturach zależność kwadratu energii modu TO w centrum BZ opisać można zgodnie z prawem: $E_{\text{phon}} \sim (T - T_0)^\delta$, gdzie wartości parametrów wynoszą odpowiednio $\delta = 0,3 \pm 0,01$ oraz $T_0 = 59,6 \pm 3,4$ K. Stosując ten wzór do opisu energii TO dla PbTe autorzy oszacowali temperaturę możliwego przejścia fazowego dla tego kryształu na $T_C \approx -140$ K. Trzeba dodać, zarówno dla PbTe jak i SnTe w literaturze podawane są nieco inne wartości energii modu TO. Praca [28] podaje energie modu TO kryształu PbTe w RT dla punktu Γ równą $E_{\text{TO}} = 3,9$ meV w temperaturze pokojowej oraz 2 meV w $T = 4$ K. Wartości te nie odpowiadają energii TO z pracy [7] w której jest ona równa 5,3 meV w 300 K oraz 3,7 meV w 5 K. Historyczna praca [1] na temat dyspersji PbTe ukazuje energię gałęzi TO w punkcie Γ na poziomie 4,13 meV (wartość przeliczona z danych w THz) w temperaturze pokojowej. Również energia gałęzi TO ($\sim 5,8$ meV) dla SnTe w temperaturze pokojowej dla punktu Γ raportowana w pracy [7] odbiega od wartości literaturowych z pracy eksperymentalnej [7] ($\sim 3,9$ meV w tej temperaturze). Również wartości FWHM modu TO dla PbTe w pracy [7] odbiegają od wyznaczonych aktualnie. Autorzy [7] pokazują dane z pomiarów INS na których wyraźnie można oszacować jego wartość na poziomie: $2,5 \div 3$ meV, co zgodne jest z wynikami

prezentowanymi w rozprawie, natomiast w publikacji raportują oni FWHM w przedziale wartości $1,0 \div 1,5$ meV.

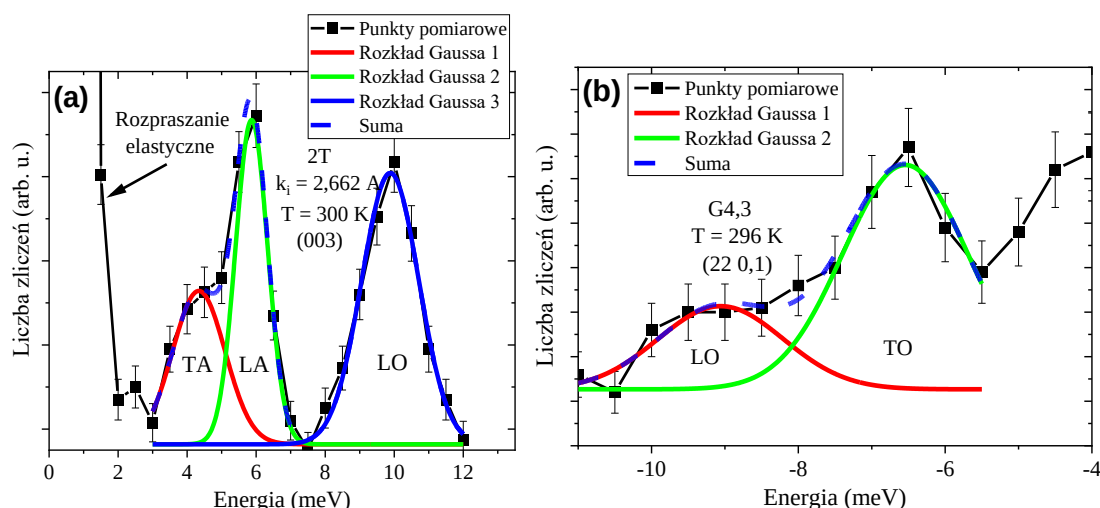
Wartość temperatury „możliwego” przejścia fazowego (T_c) dla kryształu PbTe została obliczona zgodnie z teorią z pracy [28]. W tym celu policzono kwadrat energii gałęzi TO w punkcie Γ BZ w funkcji temperatury następnie do otrzymanej zależności dopasowano funkcję liniową której przecięcie z osią odciętych pozwala na oszacowanie wartości T_c (Rysunek 32). Wartość temperatury hipotetycznego przejścia fazowego do fazy ferroelektrycznej dla PbTe, która wynika z ekstrapolacji została oszacowana na $T_c \approx -147$ K. Podobne wartości T_c uzyskano w pracach: [77] (-151 K) [28] (-135 K), jak również w pracy [7] pomimo pewnych różnic ilościowych w wartościach energii TO.



Rysunek 32. Zależność kwadratu energii gałęzi TO od temperatury w punkcie Γ dla kryształu PbTe. Oszacowana temperatura „przejścia fazowego” wynikająca z ekstrapolacji do ujemnych temperatur wynosi $T_c = -147$ K.

V.6. DYSPERSJA FONONÓW W PbSe

Dynamika sieci krystalicznej PbSe dla temperatury pokojowej wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ została zmierzona na dwóch różnych spektrometrach G4-3 (wykorzystuje zimne źródło neutronów, $k_i = 2,200$ Å, $n \sim 10^5 \frac{n}{cm^2s}$) oraz 2T (termiczne źródło neutronów, $k_i = 2,662$ Å, $n \sim 10^{14} \frac{n}{cm^2s}$). Gałęzie dyspersji TA oraz LA oraz część LO (dla przedziału $0,6 \leq q \leq 1$) wzdłuż kierunku $[100]$ BZ zostały otrzymane na stanowisku 2T. Gałęzie fonononowe TO oraz część LO (z przedziału $0 \leq q \leq 0,5$) wzdłuż kierunku wysokiej symetrii $[100]$ BZ na spektrometrze G4-3. Monitor pomiaru analizatora został ustalony dla 2T oraz G4-3 odpowiednio: 8000 zliczeń, oraz 6000 zliczeń. Zastosowano konfigurację pomiarową pośrednią pomiędzy konfiguracją podłużną i poprzeczną. Umożliwiło to jednoczesną obserwację obu rodzajów fononów. Typowe spektrum z nieelastycznego rozpraszania neutronów dla gałęzi TA, LA, LO, TO kryształu PbSe zostało przedstawione na Rysunku 33.

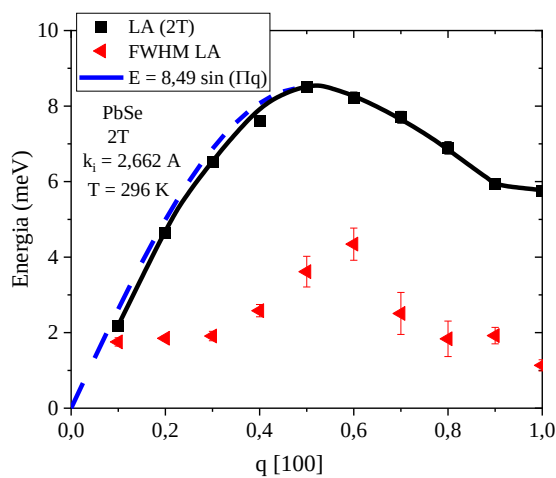


Rysunek 33. (a) Widma nieelastycznego rozpraszania neutronów dla gałęzi TA, LA oraz LO dla PbSe otrzymana z pomocą spektrometru 2T wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ na brzegu BZ w punkcie $q = 1$. **(b)** Widmo nieelastycznego rozpraszania neutronów dla gałęzi TO oraz LO ze spektrometru G4-3 w punkcie $q = 0,9$. Obydwa pomiary zostały sporządzone w temperaturze pokojowej.

Każde spektrum z nieelastycznego rozpraszania neutronów zostało dopasowane przy wykorzystaniu rozkładu Gaussa. Wkład od elastycznego rozpraszania neutronów był odejmowany, jeżeli zachodziła taka konieczność. Widma ze stanowiska G4-3 charakteryzowały się niższą statystyką ze względu na znacznie niższy strumień padających neutronów.

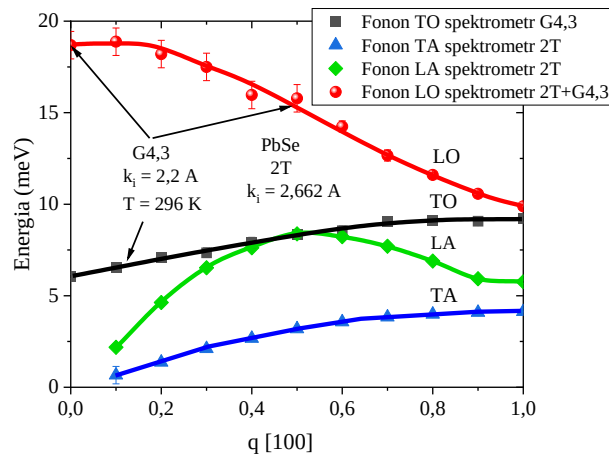
Otrzymana gałąź dyspersji LA dla kryształu PbTe oraz jego FWHM wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ została przedstawiona na Rysunku 34. Maksymalna wartość energii gałęzi LA jest uzyskiwana w punkcie $q = 0,5$. Energia fononu równa w tym punkcie $\sim 8,37\text{ meV}$ maleje następnie do wartości $5,76\text{ meV}$ w punkcie X BZ. Zachowanie gałęzi LA w przedziale wartości $0,1 \leq q \leq 0,5$ ma charakter sinusoidalny (niebieska przerywana linia, $E = 8,37 \sin(\pi q)$), nie widać żadnych anomalii w jej przebiegu. FWHM dla gałęzi LA w przedziale $0,4 \leq q \leq 0,7$ ma wysoką wartość ($2,5\text{ meV} \div 4,3\text{ meV}$) co prowadzi do wniosku że LA jest silnie tłumiona w tym obszarze strefy Brillouina na skutek rozpraszania przez inne fonony. Najbardziej prawdopodobnym wyjaśnieniem tego fenomenu, podobnie jak było to dla PbTe jest rozpraszanie z udziałem poprzecznego modu optycznego TO. Dyspersja TO została zmierzona wzdłuż kierunku $[100]$ na stanowisku G4-3. Zaobserwowano również silny wzrost wartości szerokości połówkowej gałęzi TO w punktach $q = 0,4$ oraz $q = 0,6$ (wartość FWHM dla tych punktów jest rzędu $\sim 4\text{ meV}$). Wzrost wartości FWHM gałęzi TO dla tych punktów sugeruje

silne rozpraszanie fononu w tym obszarze, prawdopodobnie z udziałem fononu LA. Ze względu na niewielką intensywność zmierzonego widma obserwuje się spory rozrzut punktów pomiarowych dla FWHM. Trzeba również pamiętać że otrzymana statystyka widm nieelastycznego rozpraszania neutronów dla modu TO na stanowisku G4–3 jest znacznie mniejsza niż na stanowisku 2T dla gałęzi LA dlatego też trzeba zachować dużą ostrożność w interpretacji otrzymanych wyników i wartości FWHM dla gałęzi TO nie będą przedstawiane w rozprawie. Liczba zliczeń wystarcza do precyzyjnego wyznaczenia energii gałęzi TO wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ dla kryształu PbSe natomiast nie pozwala na precyzyjne wyznaczenie FWHM przy wykorzystaniu rozkładu Gaussa.



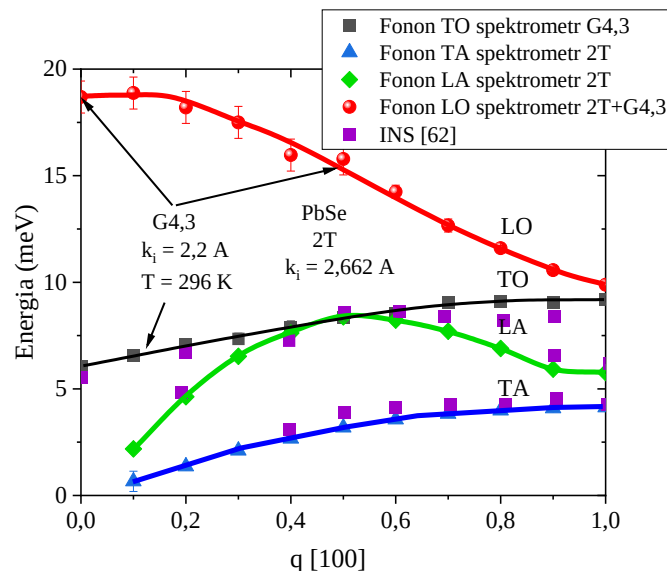
Rysunek 34. Dyspersja gałęzi LA kryształu PbSe wraz z jego FWHM w kierunku $\Gamma - X$. Pomiar wykonano w drugiej strefie Brillouina w temperaturze pokojowej.

Wyznaczona kompletna dyspersja fononów (LO, LA, TO, TA) wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ dla kryształu PbSe w RT została przedstawiona na Rysunku 35. Strzałkami oznaczono dane uzyskane na stanowisku G4–3. Dotyczy to pomiarów gałęzi LO dla $0 \leq q \leq 0,5$, jak również kompletnej dyspersji poprzecznego modu optycznego TO. Pozostałe gałęzie fononowe (LA, TA oraz część LO dla przedziału $0,6 \leq q \leq 1$) pochodzą ze stanowiska pomiarowego 2T. Najważniejszym wnioskiem wynikającym z przebiegu krzywych dyspersji TO oraz LA jest ich bardzo nieznaczne krzyżowanie, lub możliwe stykanie w punkcie $q = 0,5$. W punkcie tym obie gałęzie uzyskują niemalże takie same energie ($E_{LO} \sim 8,37$ meV, $E_{TO} \sim 8,34$ meV). Natomiast w punktach $q = 0,4$ oraz $q = 0,6$ widać niewielką separację energetyczną tych gałęzi, różnica energii fononów TO i LA wynosi $\sim 0,3$ meV.



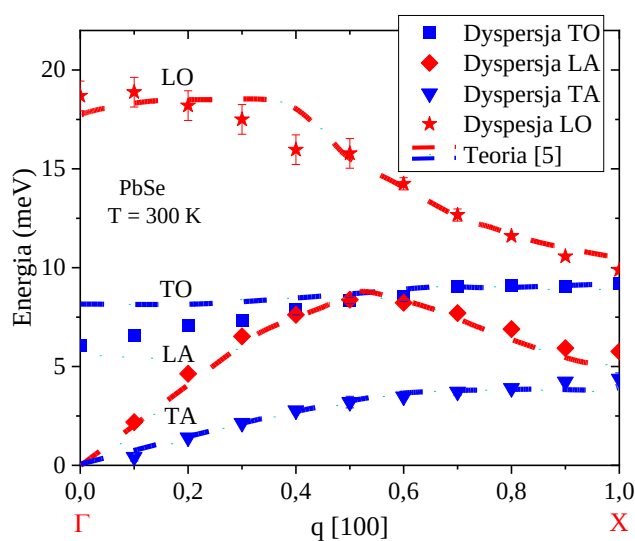
Rysunek 35. Dyspersja fononów TO, TA, LA, LO dla kryształu PbSe w kierunku $\Gamma - X$ otrzymana z pomiarów na stanowiskach G4-3 oraz 2T, pomiary zostały przeprowadzone w temperaturze pokojowej.

Może to tłumaczyć pojawienie się wyższych wartości FWHM dla tego obszaru BZ ze względu na niewielką różnicę w energii między tymi dwoma gałęziami. Otrzymane wyniki eksperymentalne wykazują dużą zgodność z funkcją spektralną $S(\vec{Q}, E)$ dla PbSe policzoną w pracy [5] gdzie częstotliwości drgania modu akustycznego pokrywają się z częstotliwościami drgań gałęzi optycznej. Jak piszą autorzy wedle analizy teoretycznej dochodzi do splątania (z jęz. ang. *kink*) tych dwóch gałęzi fononowych w punkcie $q = 0,5$. Porównanie wyników z eksperymentalnych INS dla PbSe w kierunku $\Gamma - X$ z wynikami pracy teoretycznej [5] zostały przedstawione na Rysunku 36.



Rysunek 36. Dyspersja fononów kryształu PbSe wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ BZ w porównaniu z danymi eksperymentalnymi INS z pracy [57] (fioletowe punkty).

Kolejnym tłumaczeniem wzrostu wartości FWHM gałęzi LA oraz TO w tym obszarze BZ jest możliwość istnienia ILM [60], zlokalizowanego modu optycznego. Pojawianie się ILM jest charakterystyczne dla materiałów o silnym anharmonizmie. Takim kryształem jest PbSe. Analiza wartości FWHM przyjmującej wartości $\sim 1,2$ meV (rozrzut wynosi $\pm 0,1$ meV) dla gałęzi poprzecznej akustycznej (TA) wykazuje jej charakter harmoniczny wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ co również jest zgodne z przewidywaniami teoretycznymi z pracy [5] a wartość energii w punkcie X BZ osiąga wartość równą 4,13 meV. Gałąź LO w przedziale wartości $0,6 \leq q \leq 1$ (wyniki ze spektrometru 2T) wykazuje wysoką wartość FWHM $\sim 4 \pm 0,3$ meV prawdopodobnie na skutek oddziaływania z gałęzią TO gdzie separacja energetyczna jest nieznaczna. W punkcie X różnica energii fononu LO i TO wynosi zaledwie $\sim 0,6$ meV. Niestety do analizy charakteru dynamiki gałęzi LO z przedziału $0 \leq q \leq 0,6$ oraz dyspersji TO nie można wykorzystać wartości FWHM dla obu fononów ze względu na niską statystykę widm nieelastycznego rozpraszania neutronów pochodzących ze stanowiska G4-3. Porównując energie gałęzi fononowych z pracą teoretyczną [5] (Rysunek 37) uzyskano bardzo wysoką zgodność z eksperymentem dla gałęzi LO, LA oraz TA, natomiast istnieją rozbieżności co do zachowania gałęzi TO w przedziale $0 \leq q \leq 0,3$. Energia fononu TO dla kryształu PbSe w punkcie Γ z przewidywań teoretycznych posiada wartość $\sim 8,25$ meV natomiast w eksperymencie otrzymano energie znacznie niższą $\sim 6,05$ meV. Trzeba jednak pamiętać że funkcja spektralna $S(\vec{Q}, E)$ wykazała dużą szerokość fononu TO wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ w pobliżu punktu Γ , a obliczenia w pracy [5] sugerują podwójną strukturę fononową w tym obszarze BZ.



Rysunek 37. Dyspersja PbSe wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ w RT otrzymana techniką INS w porównaniu z wynikami z pracy teoretycznej [5].

Dane eksperymentalne uzyskanego spektrum nieelastycznego rozpraszania neutronów dla dyspersji TO ze względu na niską statystykę uniemożliwiają uzyskania wiarygodnych danych

przy wykorzystaniu rozkładu Gaussa na dwie składowe. Prawdopodobne jest że uśredniona wartość przy analizie spektrum dla gałęzi TO z wykorzystaniem rozkładu Gaussa daje rozbieżne wartości energii gałęzi TO w punkcie Γ oraz jego pobliżu dla kierunku $\Gamma - X$ BZ w stosunku do przewidywań teoretycznych. Istnieją prace teoretyczne z *pierwszych zasad* które sugerują krzyżowaniu się gałęzi TO oraz LA w dwóch punktach BZ o współrzędnych $q = 0,4$ oraz $q = 0,6$ w kierunku $\Gamma - X$ [³⁵][⁷⁸], inne dane wskazują na separację energetyczną tych dwóch gałęzi [⁴⁴] w temperaturze pokojowej dla PbSe. Wyniki przedstawione w tej pracy jednoznacznie wskazują na stykanie się tych dwóch gałęzi w punkcie $q = 0,5$ wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ oraz istnienie fizycznej interakcji między fononami LA i TO, która ma wpływ na silny anharmonizm gałęzi LA jak również gałęzi TO i ogranicza swobodną propagację tych fononów w sieci krystalicznej na skutek krótszej drogi swobodnej. Otrzymane wyniki dla dyspersji fononów kryształu PbSe wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ wykazują dużą zgodność z nielicznymi informacjami dotyczącymi badan doświadczalnych metodą INS [⁵⁷] i uzupełniają widzę na temat dynamiki sieci krystalicznej w tym materiale. Energie fononów (LA,TA, LO, TO) z Rysunku 35 w poszczególnych punktach BZ wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ dla PbSe zostały przedstawione w Tabeli 3.

Tabela 3. Energia fononów w poszczególnych punktach BZ dla kryształu PbSe wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ w temperaturze pokojowej.

Punkt BZ	TA		TO		LA		LO	
	E (meV)	ΔE (meV)	E (meV)	ΔE (meV)	E (meV)	ΔE (meV)	E (meV)	ΔE (meV)
0			6,05	$\pm 0,11$			18,69	$\pm 0,75$
0,1	0,66	$\pm 0,48$	6,56	$\pm 0,10$	2,19	$\pm 0,06$	18,88	$\pm 0,75$
0,2	1,36	$\pm 0,01$	7,08	$\pm 0,14$	4,63	$\pm 0,02$	18,20	$\pm 0,75$
0,3	2,11	$\pm 0,01$	7,35	$\pm 0,26$	6,53	$\pm 0,04$	17,50	$\pm 0,75$
0,4	2,67	$\pm 0,01$	7,90	$\pm 0,29$	7,62	$\pm 0,08$	15,97	$\pm 0,75$
0,5	3,19	$\pm 0,02$	8,35	$\pm 0,15$	8,38	$\pm 0,14$	15,79	$\pm 0,75$
0,6	3,56	$\pm 0,02$	8,56	$\pm 0,26$	8,22	$\pm 0,15$	14,24	$\pm 0,31$
0,7	3,83	$\pm 0,02$	9,05	$\pm 0,13$	7,70	$\pm 0,16$	12,66	$\pm 0,31$
0,8	3,99	$\pm 0,02$	9,11	$\pm 0,21$	6,89	$\pm 0,17$	11,60	$\pm 0,12$
0,9	4,09	$\pm 0,02$	9,07	$\pm 0,07$	5,93	$\pm 0,08$	10,57	$\pm 0,07$
1,0	4,13	$\pm 0,02$	9,21	$\pm 0,18$	5,76	$\pm 0,08$	9,88	$\pm 0,05$

VI. NIEELASTYCZNE ROZPRASZANIE PROMIENIOWANIA RENTGENOWSKIEGO W BADANIACH DYSPERSJI FONONÓW

VI.1. IDEA POMIARÓW I ICH CELE

Mechanizm nieelastycznego rozpraszania promieniowania rentgenowskiego (IXS) przez drgania sieci krystalicznej znany jest od XX w. [79]. W trakcie pierwszych eksperymentów na sieci krystalicznej przy wykorzystaniu trójosiowego spektrometru ze względu na niską jakość komponentów układu optycznego (zwierciadła, monochromatory, detektory itd.) i niewielkie natężenie promieniowania uzyskiwano słabej jakości widma, co nie pozwalało na ich interpretację. Dopiero zastosowanie promieniowania synchrotronowego oraz pojawienie się w spektrometrach wysokiej czystości komponentów opartych na optyce krzemowej pozwoliło na efektywne zastosowanie IXS w badaniach dynamiki sieci krystalicznej. Rozwój wspomnianej techniki pomiarowej i poprawa energetycznej zdolności rozdzielczej aż do wartości $\frac{\Delta E}{E} = 10^{-7}$ doprowadziły do uzyskania wysokiej jakości widm IXS oraz umożliwiły właściwą ich interpretację z wystarczającą dokładnością. Wiązka promieniowania synchrotronowego w pomiarach IXS musi spełniać kilka warunków, musi posiadać wąskie spektrum energetyczne oraz mały rozkład kątowy. Wymagane punkty można zrealizować poprzez wykorzystanie synchrotronów trzeciej generacji w skład których wchodzi tzw. undulatory i wigglery. Kolejnym bardzo istotnym elementem w pomiarach dyspersji fononów techniką IXS jest wykorzystanie wysokiej klasy komponentów optycznych opartych na krzemie które działają w konfiguracji odbiciowej [80][81].

Źródłem promieniowania synchrotronowego są lekkie cząstki naładowane (elektrony lub pozytony), poruszające się po okręgu z prędkościami bliskimi prędkości światła c . Promieniowanie takie charakteryzuje się dużą intensywnością oraz małym kątem bryłowym [82]. Oś stożka emitowanego promieniowania jest zawsze styczna do toru ruchu naładowanych cząstek. Dodatkowo na torze ruchu naładowanych cząstek stawia się magnesy z naprzemiennie ustawionymi biegunami (z jęz. ang. undulator). Zastosowanie par naprzemiennie ułożonych magnesów pozwala na zwiększenie natężenia promieniowania synchrotronowego, które rośnie proporcjonalnie do liczby zastosowanych układów magnesów. W najnowszych synchrotronach stosuje się również tzw. wigglery złożone z magnesów. Ostatecznie emitowane widmo promieniowania elektromagnetycznego składa się z szeregu linii pochodzących z układów magnesów oraz z widma ciągłego pochodzącego z promieniowania synchrotronowego [83][84]. Ogólna zasada działania linii IXS wygląda następująco. Przed główną monochromatyzacją

wiązki promieniowania synchrotronowego musi ona przejść wstępną monochromatyzację. Główną rolą wstępnych monochromatorów jest redukcja ciągle dość szerokiego spektrum energii do wartości bliskiej $\sim 1,5$ eV. Monochromatyzacja odbywa się poprzez odpowiedni dobór parametru sieci krystalicznej monochromatora, którego zmiana jest możliwa dzięki regulacji termicznej ze skokiem rzędu mK. Wstępny monochromator jest wykonany z pojedynczego krzemowego monokryształu z wyciętym wzdłuż niego kanału (czasami układu dwóch monokryształów), wykorzystujących płaszczyznę (111). Padająca wysokoenergetyczna wiązka powoduje grzanie wstępnego monochromatora, co z kolei prowadzi do zmiany jego parametru sieci, by temu zapobiec istnieje konieczność schładzania monochromatora ciekłym azotem. Jest to optymalna temperatura, ponieważ krzem w okolicach 100 K osiąga swoje minimum termicznej rozszerzalności [85]. Główny monochromator redukuje przedział energii promieniowania do wartości rzędu meV, co jest już zbliżone do energii drgań sieci krystalicznej. Pomiędzy głównym monochromatorem a próbką znajduje się zwierciadło które odbija monochromatyczną wiązkę promieniowania kierując ją na badany kryształ. Przed rozpraszaniem światła na próbce jest ono skupione przy pomocy cylindrycznego zwierciadła w płaszczyźnie pionowej. Następnie promieniowanie synchrotronowe trafia na zwierciadło którego zadaniem jest skupienie wiązki w płaszczyźnie horyzontalnej. Zwierciadło to znajduje się bezpośrednio przed badanym kryształem. Dzięki opisanej konfiguracji układ pomiarowy pozwala na uzyskanie czoła wiązki fali o stosunkowo niewielkich rozmiarach ($0,03 \text{ mm} \times 0,06 \text{ mm}$), co umożliwia badanie struktur krystalicznych o bardzo niewielkich rozmiarach. Promieniowanie na próbce ulega rozpraszaniu, rozpraszane fotony padają na odbiciowy sferyczny analizator i są kierowane na krzemowy detektor, gdzie przebiega liczenie pojedynczych fotonów [86].

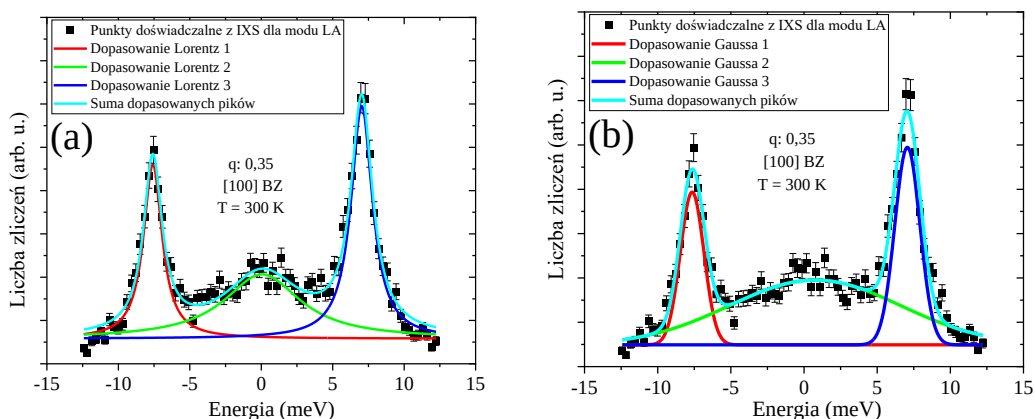
VI.2. BADANIE DYSPERSJI FONONÓW METODĄ IXS W KRYSZTALE PbTe ORAZ ROZTWORZE STAŁYM (Pb,Cd)Te

Nadrzędnym celem badań dyspersji fononów metodą IXS była weryfikacja wyników doświadczalnych pokazujących dyspersje fononów dla PbTe, która ukazała się w *Nature Materials* w 2011 r. [3] oraz porównanie wyników otrzymywanych w ramach niniejszej rozprawy metodami IXS oraz INS. Drugim celem przeprowadzenia takich pomiarów było sprawdzenie, czy i jak wprowadzanie CdTe do PbTe wpływa na dyspersję. Pomiary metodą IXS dla kryształu PbTe oraz (Pb,Cd)Te zawierającego 2% CdTe w ESRF (Grenoble, Francja) wykonane zostały we współpracy z dr. Alexieym Bosakiem z ESRF oraz, dr Katarzynę Gas, dr. Romana Minikayeva z IF PAN. Pomiary przeprowadzono dla kierunku wysokiej symetrii Γ

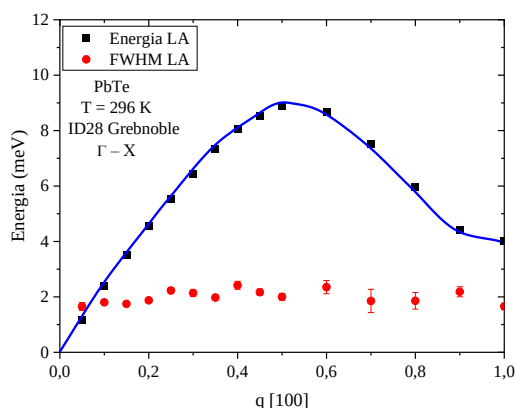
– X BZ w temperaturze pokojowej na stanowisku ID28. Układ pomiarowy ID28 był wyposażony w monochromator odbiciowy Si(999), a energia padających fotonów na próbkę była równa 17,794 keV. Taka konfiguracja pozawalała na uzyskanie zdolności rozdzielczej równej $\Delta E = 1,5 \pm 0,2$ meV [⁵⁴][⁸⁷].

VI.3. WYNIKI POMIARÓW

Typowe spektrum IXS dla fononu LA na kierunku [100] w punkcie $q = 0,35$ jest przedstawione na Rysunku 38. Należy nadmienić, że funkcja Lorentza lepiej odwzorowuje kształt pików pochodzących z IXS, niż rozkład Gaussa w niektórych częściach BZ, co jest charakterystyczne dla materiałów, w których mamy do czynienia z silnym anharmonizmem w dynamice sieci krystalicznej (Rysunek 38) [³]. Wkład pochodzący od aparaturowego poszerzenia spektrum IXS nie został odjęty ze względu na brak takiej możliwości po zakończeniu pomiarów, gdyż należałoby wykorzystać metody numeryczne dostępne wyłącznie w ESRF Grenoble. W celu weryfikacji wpływu poszerzenia aparaturowego na otrzymane wyniki, sprawdzono przy pomocy technik numerycznych dwa widma dla kryształu PbTe. Zaobserwowano zmianę w wartości FWHM na drugim miejscu po przecinku, wyznaczona energia gałęzi fononowej praktycznie nie ulegała zmianie. Oznacza to, że ewentualna poprawka do wartości FWHM jest nieistotna. Otrzymane widma (Rysunek 38) posiadają dwa symetryczne piki (czasami więcej w zależności od liczby mierzonych gałęzi) względem $E = 0$ meV, co oznacza, że skan IXS wykorzystuje pasmo stokesowskie (generowany jest fonon a energia unoszona przez foton jest pomniejszona o energię kreacji fononu – lewy pik) oraz antystokesowskie (sytuacja odwrotna – prawy pik). W spektrum IXS obserwowane jest dodatkowe rozpraszanie w okolicach $E = 0$ meV, struktura ta występuje we wszystkich pomiarach IXS wykonanych na próbkach. Struktura ta świadcząca o istnieniu dodatkowego mechanizmu rozpraszania zinterpretowana została jako rozpraszanie promieniowania rentgenowskiego przez zanieczyszczenia na powierzchni badanych kryształów. Zostały one zidentyfikowane metodą SIMS jako zanieczyszczenia pochodzące w głównej mierze od tlenków i były omówione poprzednio w Rozdziale IV w oparciu o publikację [⁵⁴]. Dyspersja gałęzi fononów LA zmierzona techniką IXS w kierunku [100] BZ dla kryształu PbTe została przedstawiana na Rysunku 39, otrzymane wartości energii oraz FWHM zostały otrzymane przy pomocy rozkładu Lorentza. Interpretacja wykonana przy pomocy rozkładu Gaussa nie będzie brana pod uwagę, ponieważ zauważalnie gorzej odwzorowuje on spektra IXS.



Rysunek 38. Spektrum otrzymane metodą IXS dla kryształu PbTe wzdłuż kierunku [100] w punkcie $q = 0,35$, **(a)** dopasowanie kształtu widma przy pomocy rozkładu Lorentza. **(b)** dopasowanie kształtu metodą Gaussa. Wykres wykonano w oparciu o dane [54], szczególnie w tekście.

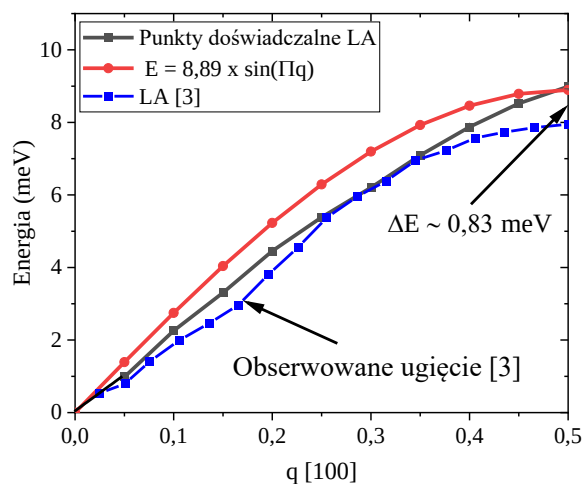


Rysunek 39. Dyspersja gałęzi LA dla PbTe wraz z zaznaczonym FWHM wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ BZ w temperaturze pokojowej (punkty otrzymane przy pomocy rozkładu Lorentza). Krzywa ciągła ma charakter orientacyjny.

Wartość FWHM fononu LA dla przedziału $0,05 \leq q \leq 0,2$ dla kierunku [100] utrzymuje się na poziomie $1,75 \pm 0,06$ meV. Wielkość ta jest zbliżona do zdolności rozdzielczej spektrometru na stanowisku ID28 ($\sim 1,5$ meV) co świadczy o braku istnienia dodatkowych mechanizmów rozpraszających ten mod w tym obszarze BZ. Szerokość połówkowa minimalnie wzrasta do wartości $\text{FWHM} \sim 2,2 \pm 0,2$ meV w przedziale $0,25 \leq q \leq 0,6$ co może świadczyć o możliwości istnienia mechanizmu rozpraszania w tym obszarze BZ, ale jest to dyskusyjne. Jednym z możliwych oddziaływań tłumaczących wzrost wartości FWHM jest rozpraszanie fononów LA na LO w okolicach q pomiędzy 0,5 a 0,6 ze względu na niewielką separację energetyczną (ΔE

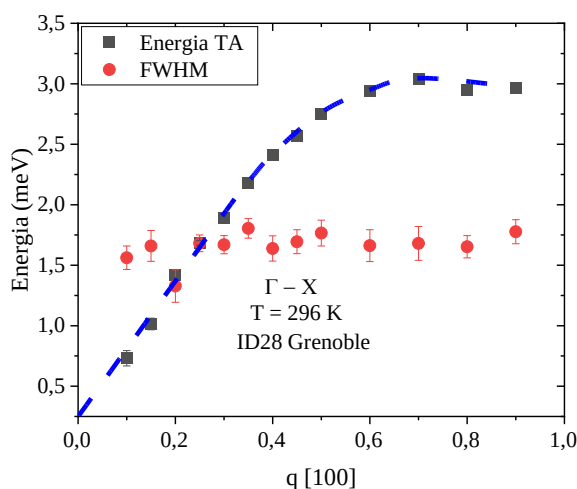
$\sim 2,8$ meV) pomiędzy tymi gałęziami fononowymi. Mapy funkcji spektralnej $S(\vec{Q}, E)$ opublikowane w pracy [3] wskazywały na nieco zwiększone rozpraszanie neutronów pomiędzy tymi gałęziami. Kolejnym czynnikiem mogącym mieć wpływ na anharmonizm gałęzi LA jest wzajemne sprzężanie się tych fononów z fononami TO [3], a także możliwe krzyżowania się jej z gałęzią TO w punktach o orientacyjnych współrzędnych $q = 0,4$ oraz $q = 0,6$. W rezultacie może to prowadzić do braku swobodnej propagacji modu akustycznego. Wartość FWHM dla jest fononu LA maleje dla większych q do wartości $\sim 1,85 \pm 0,17$ meV i wydaje się, że w tym obszarze LA nie ulega oddziaływaniu z innymi gałęziami fononowymi.

Rysunek 40 przedstawia dyspersję gałęzi LA kryształu PbTe wzdłuż kierunku [100] z przedziału wartości $0,05 \leq q \leq 0,5$. Wyniki te można porównać z pracą eksperymentalną [3]. Aktualne wyniki pokazują brak ugięcia gałęzi fononów LA w obszarze $0,05 \leq q \leq 0,35$. Również kształt LA nie posiada przebiegu sinusoidalnego opisanego równaniem $E = 8,89 \times \sin(\Pi q)$ (czerwona krzywa Rysunek 40) gdzie 8,89 stanowi wartość najwyższej energii gałęzi LA w punkcie $q = 0,5$ dla kierunku $\Gamma - X$, wyrażoną w meV. Krzywa dyspersji LA w stosunku do funkcji sinus jest przesunięta w kierunku niższych energii w przedziale wartości q od $0,1 \div 0,45$. Obserwowany przebieg krzywej ma charakter, niemalże linowy w przedziale $0,05 \leq q \leq 0,4$. Obserwowana jest również znacząca różnica w maksymalnej wartości energii modu LA dla $q = 0,5$. W tej pracy jest ona równa 8,89 meV natomiast raportowana w [3] jest równa 7,95 meV – różnica $\Delta E \sim 0,83$ meV.



Rysunek 40. Dyspersja gałęzi LA dla PbTe dla kierunku [100] wyznaczona metodą IXS oraz obliczona funkcja w postaci: $E = 8,69 \cdot \sin(\Pi q)$, gdzie 8,69 meV stanowi najwyższą energię modu LA dla punktu $q = 0,5$. Niebieskie punkty reprezentują LA z pracy [3].

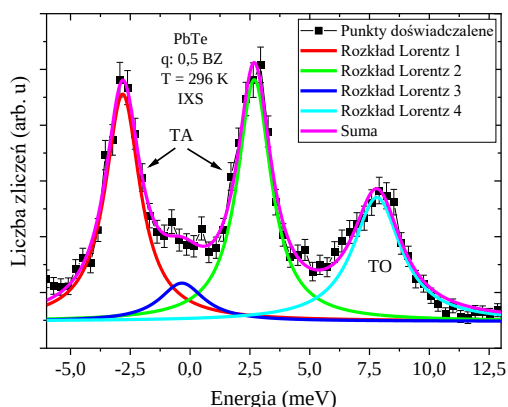
Dyspersja gałęzi TA oraz odpowiadająca jej FWHM wyznaczona dla kryształu PbTe w kierunku [100] została przedstawiona na Rysunku 41. Pomiar wykonano w szóstej strefie.



Rysunek 41. Dyspersja modu TA oraz FWHM otrzymane przy pomocy IXS dla PbTe w kierunku [100] BZ. Krzywa niebieska ilustruje przybliżony przebieg dyspersji.

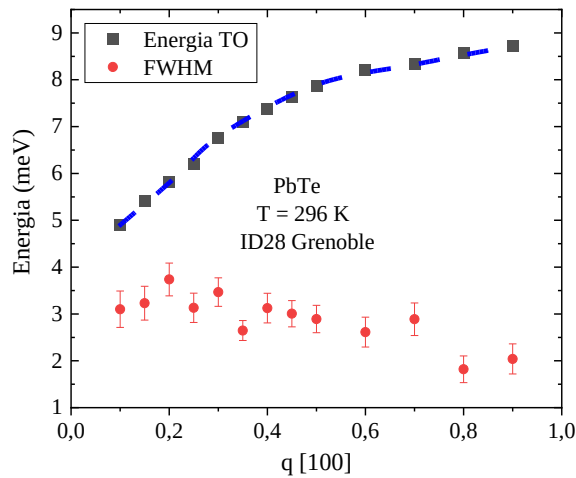
Energia gałęzi fononów TA (Rysunek 41) została wyznaczona w przedziale $0,1 \leq q \leq 0,9$. W punkcie $q = 0,1$ energia gałęzi TA ma wartość 0,73 meV i wzrasta niemalże liniowo do wartości 2,75 meV w punkcie $q = 0,5$. W przedziale $0,6 \leq q \leq 0,9$ energia modu TA utrzymuje się praktycznie na stałym poziomie 2,95 meV z niewielkim rozrzutem $\pm 0,06$ meV. FWHM fononu TA w kierunku $\Gamma - X$ BZ utrzymuje się na stałym poziomie 1,68 meV (rozrzut $\pm 0,07$ meV), co sugeruje braku istnienia procesów rozpraszania bądź są one znikome.

Całość widma obejmującego TA i TO w punkcie $q = 0,5$ dla kryształu PbTe została przedstawiona na Rysunku 42. Piki TA są wąskie i symetryczne, co świadczy o braku silnego mechanizmu rozpraszania dla tych fononów.



Rysunek 42. Spektrum nieelastycznego rozpraszania uzyskane techniką IXS dla kryształu PbTe w punkcie $q = 0,5$ dla kierunku [100].

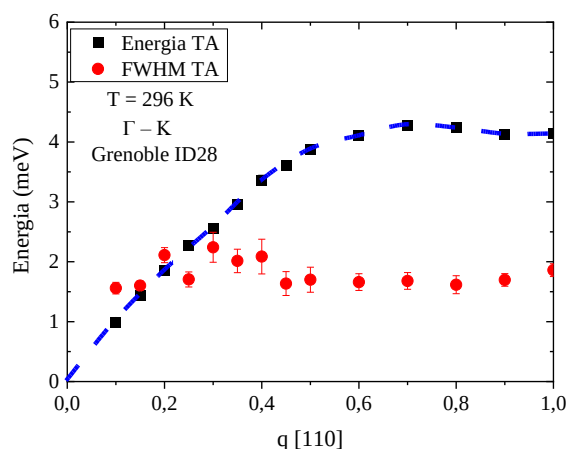
Dyspersja fononu TO wraz z wyznaczonymi jego FWHM w przedziale $0,1 \leq q \leq 0,9$ kryształu PbTe zmierzonego w kierunku [100] BZ została przedstawiona na Rysunku 43. Dla punktu $q = 0,1$ energia TO ma wartość 4,9 meV, następnie narasta do wartości 8,7 meV w punkcie $q = 0,9$. Gałąź TO wskazuje na silny anharmonizm wzdłuż niemal całego kierunku wysokiej symetrii $\Gamma - X$ (dokładnie w obszarze $0,1 \leq q \leq 0,7$) co sugeruje wysoka wartość FWHM, która utrzymuje się na poziomie $\sim 2,9$ meV z rozrzutem $\pm 0,2$ meV. Zatem muszą istnieć silne oddziaływania prowadzące do rozpraszania między fononami najprawdopodobniej na skutek sprzężenia TO z LA i możliwego krzyżowanie się tych gałęzi fononowych.



Rysunek 43. Dyspersja gałęzi TO dla kryształu PbTe w kierunku [100] otrzymana techniką IXS wraz z oznaczonymi dla niego szerokościami połówkowymi dla poszczególnych punktów dyspersji TO.

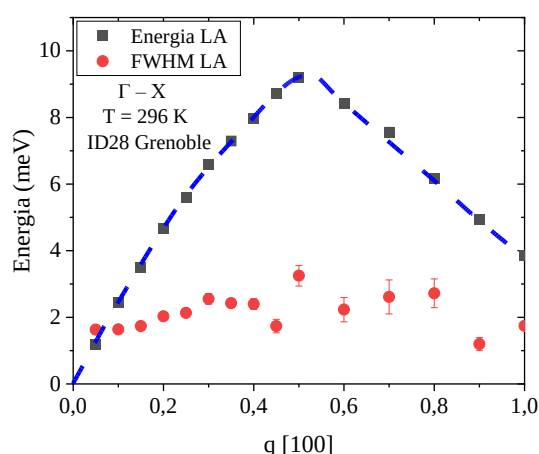
Dyspersja TA dla PbTe wraz z zaznaczonym FWHM dla orientacji odpowiadającej kierunkowi wysokiej symetrii $\Gamma - K$ (pomiar wykonano wzdłuż kierunku [HH7] w siódmej strefie). Otrzymana gałąź TA została zmierzona przy ujemnych wartościach przekazu pędu, przeliczone otrzymane wyniki zostały przedstawione na tym Rysunku 44. W punkcie $q = 0,1$ wartość energii TA jest równa ~ 1 meV, potem wzrasta do wartości $\sim 4,1$ meV w punkcie $q = 0,6$ i utrzymuje na niezmiennym poziomie do granicy BZ w punkcie K. Wartość szerokości połówkowej modu TA w obszarze $0,45 \leq q \leq 1$ jest w przybliżeniu stała i równa $\sim 1,7$ meV, co świadczy o braku interakcji TA z innymi gałęziami fononowymi w tym obszarze BZ. Niewielki wzrost wartości FWHM do $\sim 2,1$ meV występuje zapewne w pobliżu centrum strefy Brillouina (dla przedziału $0,1 \leq q \leq 0,4$) co może sugerować istnienie oddziaływania TA z gałęziami LA i

TO, ale ze względu na obarczenie FWHM sporymi błędami pomiarowymi w tym obszarze nie można tego jednoznacznie stwierdzić.



Rysunek 44. Dyspersja gałęzi TA oraz odpowiadający mu FWHM w kierunku $\Gamma - K$ dla PbTe otrzymana techniką IXS w $T = 300$ K. Krzywa ciągła ma charakter orientacyjny.

W dalszej części rozprawy zostaną omówione pomiary IXS dyspersji gałęzi akustycznych dla kierunków wysokiej symetrii $\Gamma - X$ BZ oraz dyspersji TA w kierunku $\Gamma - K$ BZ zmierzonych dla (Pb,Cd)Te z 2% CdTe w temperaturze pokojowej. Otrzymane wyniki dyspersji LA w kierunku [100] BZ zostały przedstawione na Rysunku 45.



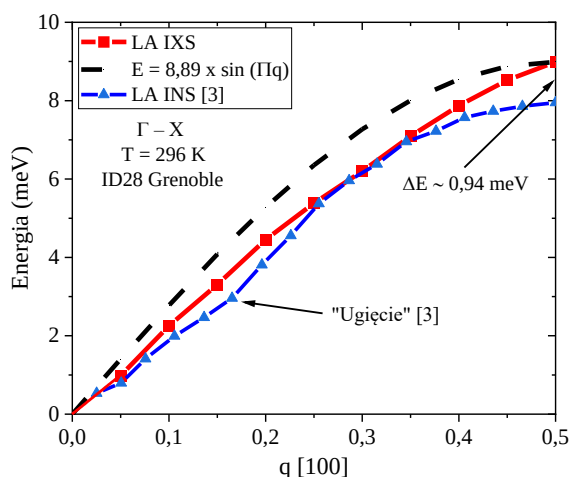
Rysunek 45. Dyspersja gałęzi LA dla (Pb,Cd)Te z 2% CdTe w kierunku $\Gamma - X$.

Zachowanie gałęzi LA dla (Pb,Cd)Te – 2% CdTe wykazuje bardzo podobny kształt, jak w przypadku dyspersji kryształu PbTe dlatego jej zachowanie nie będzie omawiane szczegółowo. Maksymalna energia uzyskiwana przez LA w kierunku [100] jest równa 8,89 meV dla $q = 0,5$.

Następnie mod LA obniża swoją wartość energii i na brzegu BZ w punkcie X ma ona wartość $\sim 4,1$ meV.

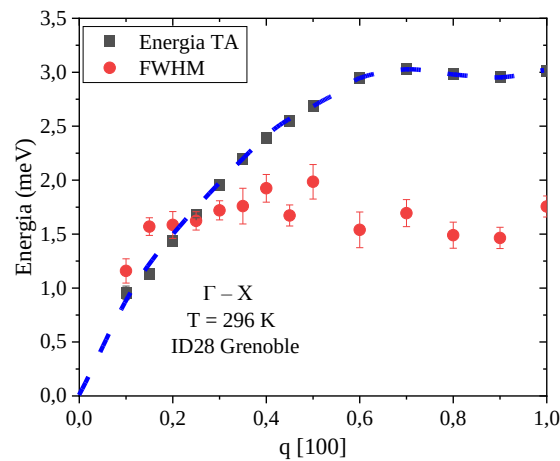
Główną zauważoną różnicą w zachowaniu dyspersji LA pomiędzy (Pb,Cd)Te z 2% CdTe a PbTe jest spory wzrost wartości szerokości powłokowej fononu w przedziale $0,3 \leq q \leq 0,8$ do wartości $\text{FWHM} = 2,7 \pm 0,3$ meV. Dla gałęzi LA w PbTe w tym obszarze FWHM wynosi $2,1 \pm 0,1$ meV. Wzrost szerokości połówkowej sugeruje pojawienie się mechanizmów prowadzących do rozpraszania fononów, które można tłumaczyć wprowadzeniem do struktury krystalicznej PbTe pewnych niedoskonałości w postaci jonów kadmu w pozycjach węzłowych. Dzięki wprowadzeniu Cd do regularnej struktury krystalicznej PbTe propagacja fononów jest tłumiona na nieregularnościach sieci wynikających z obecności różnych jonów co w rezultacie prowadzi do skrócenia drogi swobodnej fononów i do zmniejszenia transportu ciepła w kryształach. Skutkiem powyższych zjawisk jest polepszenie dobroci termoelektrycznej ZT badanego materiału. Dyspersja LA dla roztworu stałego nie wykazuje również możliwości „ugięcia” w przedziale wartości $0,05 \leq q \leq 0,25$ dla kierunku $\Gamma - X$ BZ. Zachowanie gałęzi LA dla (Pb,Cd)Te również nie ma przebiegu sinusoidalnego dla wartości $q < 0,5$ (opisywanego podobnym wzorem jak $E = 8,89 \cdot \sin(\pi q)$ dla PbTe) i dla dużego przedziału wartości q przebieg dyspersji zbliżony jest do liniowego (Rysunek 46). Obserwowana jest również różnica najwyższej energii gałęzi LA dla (Pb,Cd)Te z 2% CdTe w porównaniu z danymi z pracy [3] zmierzonej w tym samym kierunku dla PbTe. Z porównania energii gałęzi LA w punkcie $q = 0,5$ otrzymano różnicę wynoszącą $\sim 0,94$ meV. Podobną wartość uzyskano poprzednio z porównania aktualnych danych dla PbTe z danymi [3].

Krzywa dyspersji gałęzi LA wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ BZ dla (Pb,Cd)Te z 2% CdTe jest przesunięta w kierunku niższych energii dla $0 \leq q < 0,5$. Opis tej części krzywej dyspersji przy użyciu funkcji sinus nie jest już tak dobrym przybliżeniem, jak przybliżenie zastosowane w pracy [3].



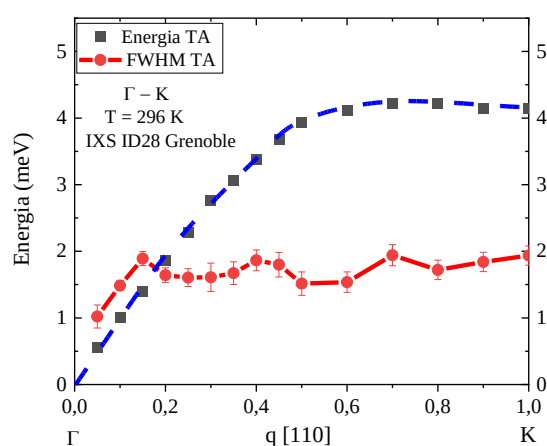
Rysunek 46. Dyspersja LA (Pb,Cd)Te z 2% CdTe. Czerwona krzywa przedstawia funkcję w postaci: $E = 8,89 \times \sin(\pi q)$ gdzie 8,89 meV stanowi największą wartość energii modu LA dla $q = 0,5$. Niebieska linia reprezentuje zachowanie dyspersji LA z publikacji [3].

Metodą IXS dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te wyznaczono również dyspersję modu TA. Dyspersja TA dla kierunku $\Gamma - X$ została przedstawiona na Rysunku 47. Energia TA w dla $q = 0,05$ ma wartość równą 0,96 meV i rośnie do wartości 3,03 meV dla $q = 0,4$. Dla większych wartości q energia ta jest stała aż do brzegu strefy w punkcie X. Wartość FWHM wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ ma wartość $\sim 1,6 \pm 0,1$ meV w przedziale $0 \leq q \leq 0,4$ sugeruje brak oddziaływań między fononami w tym obszarze BZ. Szerokość połówkowa być może nieznacznie wzrasta do wartości: 1,9 meV dla $0,3 \leq q \leq 0,5$ co mogłoby świadczyć o obecności mechanizmów tłumienia tej gałęzi fononowej najprawdopodobniej na skutek rozpraszania z udziałem gałęzi LA (niska wartość separacji energetycznej). Blisko centrum BZ wartość FWHM zdecydowanie maleje.



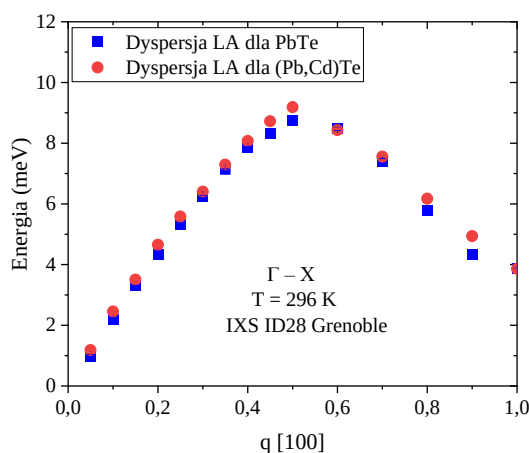
Rysunek 47. Dyspersja TA dla (Pb,Cd)Te z 2% CdTe wraz zaznaczonymi wartościami FWHM wzdłuż kierunku [100] BZ. Wyniki otrzymane zostały techniką IXS, a poszczególne punkty doświadczalne uzyskane zostały z dopasowania kształtu pików fononowych metodą Lorentza.

Pomiary dyspersji fononów dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te zostały sporządzone wzdłuż kierunku $\Gamma - K$ przy ujemnych wartościach q i przedstawione po przeliczeniu na Rysunku 48. Zachowanie modu TA nie wskazuje na obecność dodatkowego rozpraszania, zaobserwowane zmiany szerokości połówkowej utrzymują się na poziomie $\sim 1,8 \text{ meV} \pm 0,1 \text{ meV}$ a wartość FWHM jest zbliżona do wartości dla czystego kryształu PbTe (1,7 meV). Przebieg energetyczny gałęzi TA dla (Pb,Cd)Te jest niemalże identyczny jak w przypadku kryształu PbTe i będzie omówiony w oparciu wzajemne porównanie.



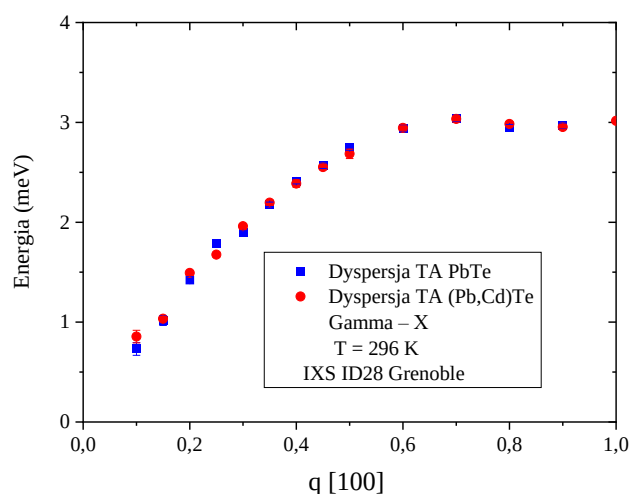
Rysunek 48. Dyspersja gałęzi TA oraz jego FWHM w kierunku $\Gamma - K$ BZ dla roztworu stałego $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ o składzie 2%CdTe.

Rysunek 49 przedstawia dyspersję modów LA dla kierunku $\Gamma - X$ dla PbTe oraz $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$. Zaobserwowano niewielki wzrost energii gałęzi LA dla $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ w zestawieniu z kryształem PbTe . Różnica ta wynosi średnio $\sim 0,24 \text{ meV}$, co odpowiada około 2,6%. Szybszy wzrost energii LA dla $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ świadczy o niewielkiej zmianie prędkości w rozchodzeniu się dźwięku we wspomnianym materiale. Wraz z wprowadzaniem CdTe do $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ roztwór stały twardnieje, co potwierdzają pomiary mikrotwardości opisane w rozdziale VIII. Zmiana energii gałęzi LA to wynik jakościowo zgodny z oczekiwaniem przy wprowadzeniu 2% CdTe do struktury PbTe . Energia modu LA dla związku $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ ma wyższą wartość niż dla PbTe w prawie wszystkich punktach BZ wzdłuż kierunku $\Gamma - X$.

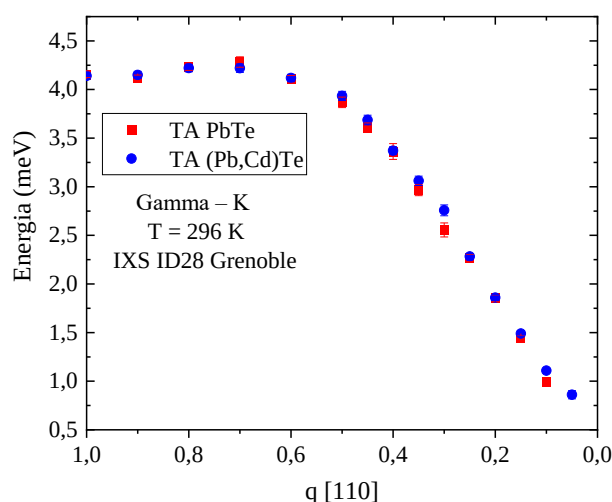


Rysunek 49. Dyspersja modów LA dla PbTe oraz $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ w kierunku $\Gamma - X$ otrzymana przy pomocy IXS w temperaturze 296 K.

Porównanie energii modów TA wzdłuż kierunku $[100]$ BZ dla kryształu PbTe i roztworu stałego i ich ewolucja została przedstawiona na Rysunku 50. Energie TA w przeciwieństwie do LA nie są czułe na obecność CdTe w analizowanym kryształ, małym wyjątkiem jest obszar w pobliżu centrum BZ, ale nie wydaje się to znaczące, dla pozostałych wartości q energie modów pokrywają się. Brak zmiany dyspersji TA ze względu na wprowadzenie CdTe do kryształu został również obserwowany wzdłuż kierunku $\Gamma - K$ BZ. Porównanie tej dyspersji dla PbTe i (Pb,Cd)Te zostało przedstawione na Rysunku 51.

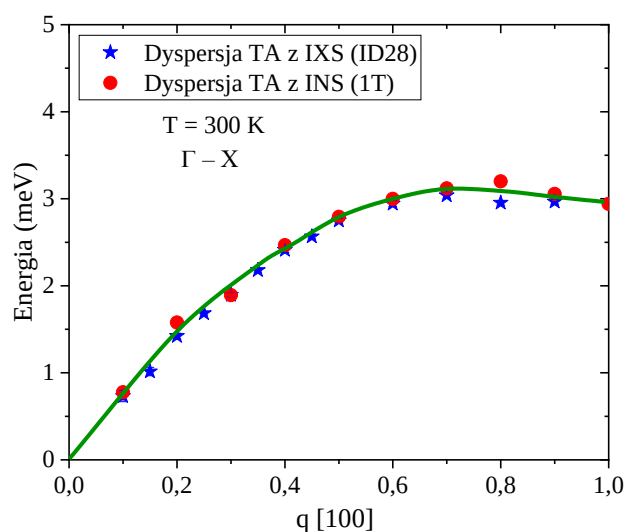


Rysunek 50. Porównane energie gałęzi TA wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ wykonanych techniką IXS w temperaturze 296 K dla PbTe oraz (Pb,Cd)Te – 2%CdTe.



Rysunek 51. Dyspersja gałęzi TA dla kierunku $\Gamma - K$ dla kryształu PbTe oraz roztworu stałego (Pb,Cd)Te otrzymana techniką IXS.

Na Rysunku 52 zostały porównane wyniki otrzymane przy użyciu dwóch różnych technik IXS (niebieskie gwiazdki) z INS (czerwone kółka), a przedmiotem badań było zachowanie gałęzi fononowej TA wzdłuż kierunku $[100]$ BZ. Celem porównania była weryfikacja słuszności otrzymanych wyników i dokładności obu metod. Otrzymane wartości energii TA wzdłuż całej krzywej dyspersji są spójne. Technika IXS jest doskonałą metodą pomiarową nie tylko do studiowania dynamiki sieci krystalicznej materiałów o niewielkich rozmiarach (nawet 2D). Przewagą techniki pomiarowej IXS nad INS jest również to, że roztwór stały (Pb,Cd)Te może być swobodnie badany w szerokim zakresie składów aż do granicy rozpuszczalności bez istotnego wpływu na jakość otrzymanego spektrum (aktualnie otrzymywane monokryształy (Pb,Cd)Te zawierają do 12% CdTe, czyli kilka procent poniżej granicy rozpuszczalności). Z kolei w pomiarach INS wysoka zawartość kadmu w badanym kryształcie obniża liczbę neutronów docierających do detektora, otrzymywane widma są słabej jakości i ilościowa, a czasem i jakościowa ich interpretacja jest mocna utrudniona. Kadm silnie absorbuje neutrony i kryształ masywny o objętości rzędu 1 cm^3 zawierający dużo kadmu staje się dla neutronów „nieprzezroczysty”.

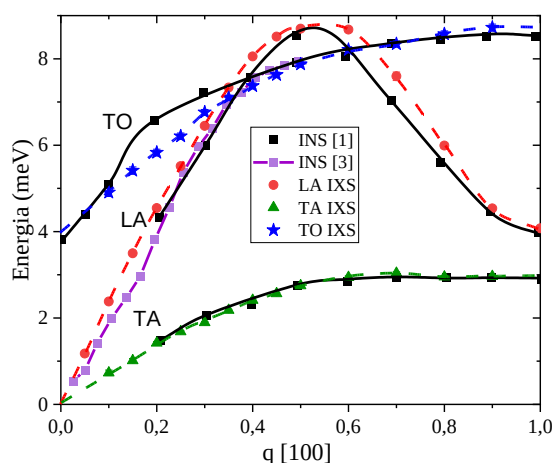


Rysunek 52. Dyspersja modu TA dla kryształu PbTe w kierunku $[100]$ otrzymana przy pomocy techniki IXS (niebieskie gwiazdki) oraz INS (czerwone kółka) [54].

Porównanie otrzymanych dyspersji fononów dla PbTe w kierunku $\Gamma - X$ techniką IXS zostało zestawione z częścią danych dotyczących gałęzi LA z pracy [3] oraz otrzymanych dla TA, LA i TO z pracy [1]. Wynik porównania przedstawiony został na Rysunku 53. Według autorów z pracy [3] w temperaturze pokojowej zabronione jest przecinanie (krzyżowanie się)

gałęzi fononowych LA z TO wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ a fonony te wzajemnie się rozpraszają. Zjawisko to zostało przedstawione w postaci map rozkładu funkcji spektralnej $S(\vec{Q}, E)$ z pomiarów wykonanych dla kierunku $[100]$ przy pomocy CNCS (z jęz. ang. Cold Neutron Chopper Spectrometer), który jest spektrometrem z analizą czasu przelotu.

Dyspersje gałęzi TO (niebieskie punkty) i LA (czerwone punkty) wyznaczone w trakcie przygotowywania rozprawy (Rysunek 53) wyraźnie się ze sobą przecinają dla $q = 0,4$ oraz $q = 0,6$. Wartość różnicy energii krzyżujących się gałęzi TO z LA w punkcie $q = 0,5$ jest równa $\sim 0,82$ meV. Przedstawiony na Rysunku 53 jednoznaczny dowód krzyżowania się tych dwóch modów fononowych dla kierunku $\Gamma - X$ sprzeczny jest z wynikami z pracy [3]. Aktualne dane potwierdzają również brak bezpośredniej interakcji gałęzi TO i LA dla $q \sim 0,2$ i w jego pobliżu pokazanego w pracy [3], gdyż nie tylko dane z INS, ale również z IXS potwierdzają brak „ugięcia” gałęzi LA. Otrzymana aktualnie z pomiarów IXS różnica energii $\Delta E \sim 0,82$ meV w punkcie $q = 0,5$ pomiędzy gałęziami TO i LA jest zgodna z porównaniem gałęzi LA z pomiarów IXS (obecna praca) z LA wynikającego z pomiarów w [3] na Rysunku 40. W ostatnim przypadku różnica ta była równa $\Delta E \sim 0,83$ meV co sugeruje błędną interpretację wyników pokazanych w publikacji, ponieważ prawdopodobnie omyłkowo część dyspersji TO (dla $0,4 \leq q \leq 0,5$) wzięto za dyspersję gałęzi LA. Sugestia błędnej interpretacji wyników prezentowanych w pracy [3] wynika również z analizy wyników w starszej pracy [1] czarne punkty na Rysunku 53, w której dyspersje fononów TO oraz LA wzdłuż kierunku $\Gamma - X$ są zbieżne z dyspersjami otrzymanymi z IXS.



Rysunek 53. Wyniki dyspersji fononów dla kryształu PbTe w kierunku $\Gamma - X$ otrzymane metodą IXS w zestawieniu z literaturą: LA z pracy [3] oraz TA, LA, TO z pracy [1]. Krzywe ilustrujące przebieg dyspersji mają charakter orientacyjny.

Zachowanie dyspersji fononów wyznaczonych metodą IXS w kierunku $\Gamma - X$ jest w sposób zadowalający zgodne z wynikami z pracy [1]. Największe odstępstwa danych eksperymentalnych obserwowane są dla gałęzi TO w punktach $q = 0,3$ oraz $q = 0,4$ gdzie różnice energii aktualnych danych IXS i wyników mają wartości odpowiednio: $\Delta E \sim 0,72$ meV

oraz $\Delta E \sim 0,46$ meV. Kształt widma TO w punkcie Γ interpretować jako złożenie dwóch pików (Rysunek 31). Kształt taki wynika z silnego anharmonizmu i można go odtworzyć teoretycznie, co pokazują np. prace [5][7] i co jako pierwsi zauważyli w eksperymencie autorzy pracy [3].

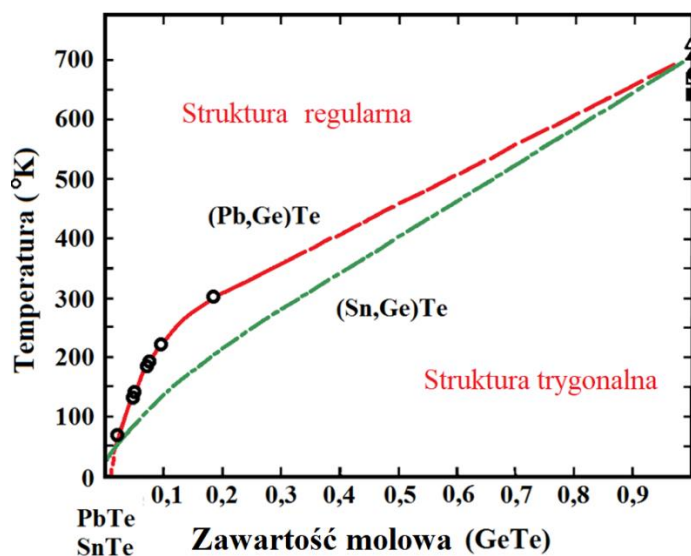
Zachowanie wyznaczonej metodą IXS gałęzi TA kryształu PbTe w kierunku $\Gamma - K$ BZ jest zgodne z wynikami prac [3] oraz [43] i nie będzie omawiane w szczegółach w związku z tym.

VII. DYFRAKCJA NEUTRONÓW W ROZTWORZE STAŁYM (Pb,Cd)Te W NISKICH TEMPERATURACH

VII. 1. MOTYWACJA I IDEA POMIARÓW

Tworzenie roztworów stałych na bazie PbTe ma na celu modyfikację właściwości fizycznych tego półprzewodnika, takich jak np. właściwości strukturalne, struktura energetyczna, właściwości optyczne, elektryczne czy właściwości mechaniczne. Wprowadzeniu nowych pierwiastków do kryształu może towarzyszyć możliwość przejścia fazowego roztworu mieszanego do stanu ferroelektrycznego pod wpływem zmian temperatury lub ciśnienia.

Czysty kryształ PbTe można zmienić w ferroelektryk poprzez dodanie do niego Ge. W powstałym materiale (Pb,Ge)Te następuje przejście fazowe ze struktury regularnej fcc typu NaCl do struktury trygonalnej [88]. Według autorów przejście fazowe dla (Pb,Ge)Te jest możliwe w temperaturze zbliżonej do 0 K dla kryształu zawierającego 1% GeTe. Temperatura przejścia fazowego silnie zależy od kompozycji chemicznej kryształu i nie ma charakteru liniowego co zostało przedstawione na Rysunku 54. Temperatura przejścia fazowego (Pb,Ge)Te maleje wraz ze spadkiem zawartości GeTe w strukturze krystalicznej i zmienia się silnie dla małych zawartości w przedziale 1% ÷ 10%. Z kolei przy zastąpieniu Pb przez Sn temperatura przejścia fazowego (Sn,Ge)Te ma charakter niemalże liniowy (Rysunek 54)) [88].



Rysunek 54. Zależność temperatury przejścia fazowego ze struktury regularnej do trygonalnej dla roztworów stałych (Pb,Ge)Te i (Sn,Ge)Te. Diagram fazowy wykonany na podstawie pracy [88].

Głównym celem badań dyfrakcyjnych z wykorzystaniem gorącego źródła neutronów ($\lambda = 0,83 \text{ \AA} - \text{Cu}(220)$) było sprawdzanie możliwości pojawienia się przejścia fazowego w niskich temperaturach ($5 \text{ K} \div 40 \text{ K}$) w roztworze stałym $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ ($V \sim 125 \text{ mm}^3$) z 1,7% CdTe oraz 2,2% CdTe podobnego jak w omawianym poprzednio systemie $(\text{Pb,Ge})\text{Te}$ [88]. Modyfikacja struktury krystalicznej mogłaby bardzo silnie wpłynąć na zmianę własności fizycznych $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ nawet przy niewielkiej zawartości CdTe jak również w sposób jednoznaczny wytłumaczyć dlatego tego typu materiały posiadają właściwości zbliżone do ferroelektryków. Brak przejścia fazowego w $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ był raportowany w pracy [67], lecz nie zostało ono definitywnie wykluczone ponieważ minimalna temperatura w których materiał był badany przy wykorzystaniu dyfrakcji neutronów miała wartość: $T = 21 \text{ K}$.

Do spełnienia warunków dyfrakcji z wykorzystaniem neutronów dla pojedynczego kryształu dyfraktometr jest wyposażony w specjalny goniometr, który łączy trzy niezależne rotacje. Układ taki posiada dodatkowo oprócz osi rotacji ω prostopadłej do płaszczyzny obrotu dwie dodatkowe osie obrotu φ oraz χ , które są wzajemnie prostopadłe. Wspomniany układ pomiarowy jest wyposażony w detektor CCD (także ^3He) który obraca się o kąt θ jednocześnie wraz ze trzema osiami (ω, χ, φ) tworząc tzw. czterokołowy dyfraktometr do prowadzenia pomiarów dyfrakcji na kryształach [89].

Komputer zbiera dane automatycznie oraz kolekcjonuje niezbędne wyniki potrzebne do pomiarów elastycznego rozpraszania neutronów na pojedynczym kryształach. Dlatego też pomiar dyfrakcyjny na kryształach rozpoczyna się od poszukiwania refleksów Bragga dla kątów: φ oraz χ , przy ustalonym $\omega = \theta$. Taki skan trwa do momentu uzyskania około 20 typowych indeksów pochodzących od dyfrakcji wiązki na poszczególnych płaszczyznach krystalicznych, co pozwala określić parametr sieci oraz właściwą orientację kryształu.

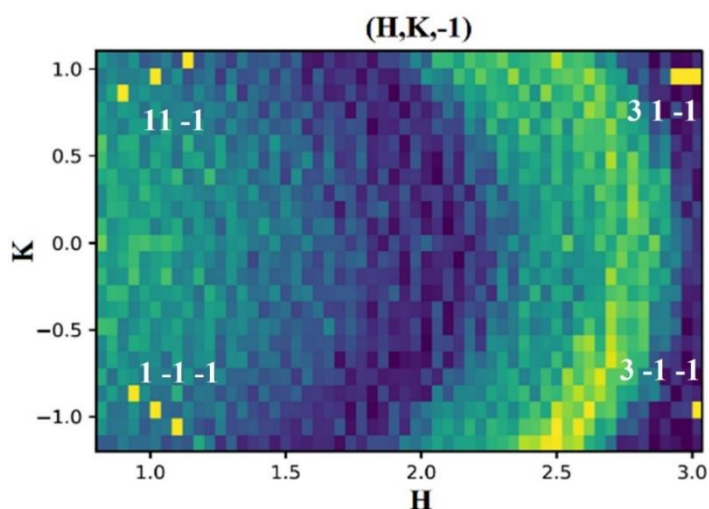
VII.2. WYNIKI POMIARÓW DYFRAKCJI

Przed rozpoczęciem pomiarów dyfrakcyjnych z wykorzystaniem neutronów struktura krystaliczna $(\text{Pb,Cd})\text{Te}$ została sprawdzona za pomocą pomiarów XRD. Wyniki otrzymane w temperaturze pokojowej potwierdziły wysoką jakość kryształu i brak obcych faz.

Kryształy (Pb,Cd)Te umieszczono na goniometrze i schładzano. Za detektor posłużył tzw. Barotron (kamera CCD – 500×500 pikseli wykonanych z Si) w którym generowany impuls elektryczny był proporcjonalny do liczby jonizujących go neutronów. Maksymalna zdolność rozdzielcza dla niskotemperaturowej dyfrakcji neutronów na stanowisku 5C2 miała wartość około $\sim 0,2^\circ$. Pomiary dyfrakcyjne odbywały się w przedziale temperatur 5 K ÷ 40 K, czas akumulacji pojedynczego piksu Bragga trwał 10 s, a pojedynczy skok zmiany kąta nachylenia rodziny płaszczyzn był równy $0,04^\circ$ [67].

Pierwszym krokiem w pomiarach dyfrakcji neutronów w niskich temperaturach było sporządzenie map rozkładu intensywności neutronów rozpraszanych w wybranym regionie (HK –1) sieci odwrotnej. Mapa taka dla (Pb,Cd)Te zawierającym 2,2% CdTe wykonana w płaszczyźnie (HK –1) w temperaturze 6 K została przedstawiona na Rysunku 55. Niebieskie oraz ciemne piksele matrycy na mapie odpowiadają niskiej intensywności neutronów (tło). Jak widać w opisywanym eksperymencie tło było na poziomie ~ 400 zliczeń przy czasie akumulacji wynoszącym 10 s. Żółte punkty reprezentują wysoką intensywność zliczeń (~ 10000 w podanym czasie 1/10 s) i odpowiadają dyfrakcji Bragga dla płaszczyzn krystalicznych w układzie fcc typu NaCl.

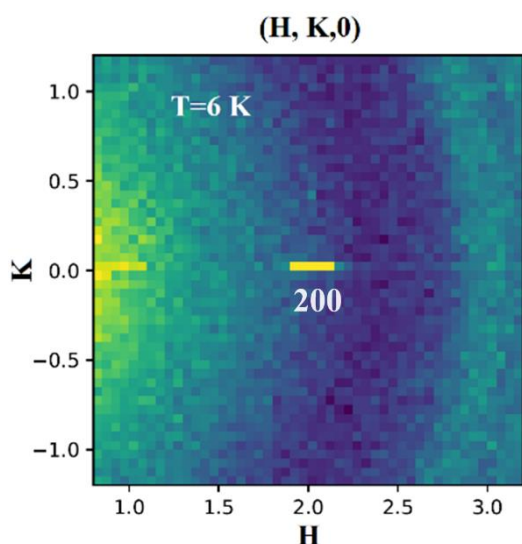
Charakterystyczne odseparowane punkty o intensywnym żółtym kolorze odpowiadają płaszczyznom (1 1 –1), (1 –1 –1), (3 –1 –1), (3 1 –1). Trzeba pamiętać że piki dyfrakcji neutronów posiadają pewną szerokość, dlatego też często na takiej mapie pik jest przedstawiony w postaci dwóch czasami trzech pikseli (obraz z detektora 2D) zorientowanych w jednej linii (np. płaszczyzna (1 –1 –1). Na mapie dyfrakcji neutronów jest widoczna część okręgu w postaci zwiększonej intensywności (np. (0,5 0 –1)) który wynika z rozpraszania neutronów na aluminiowym cylindrycznym kriostacie w którym była zamknięta badana próbka.



Rysunek 55. Mapa (H, K, –1) elastycznego rozpraszania neutronów dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te zawierającego 2,2% CdTe w temperaturze 6 K.

Następnie została sporządzona seria map od rodziny płaszczyzn (200) dla trzech wybranych temperatur: 6 K, 15 K, 40 K – mapa w temperaturze 6 K została przedstawiona na Rysunku 56. Widoczny jest tylko jeden dobrze zdefiniowany pik pochodzący od ugięcia neutronów dla rodziny płaszczyzn krystalicznych (200). Nie zaobserwowano innych

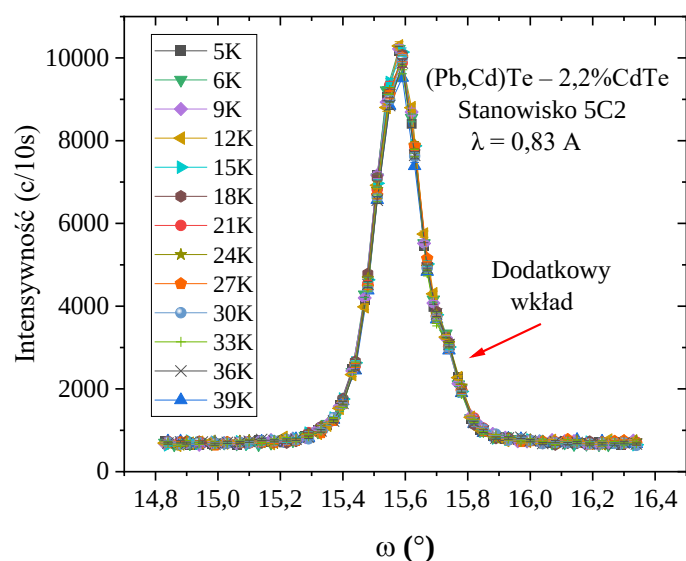
mechanizmów rozproszeniowych także dla pozostałych temperatur 15 K oraz 40 K.



Rysunek 56. Mapa dyfrakcji neutronów (HK0) zawierająca pik od rodziny płaszczyzn (200) w temperaturze 6 K dla (Pb,Cd)Te z 2,2% CdTe.

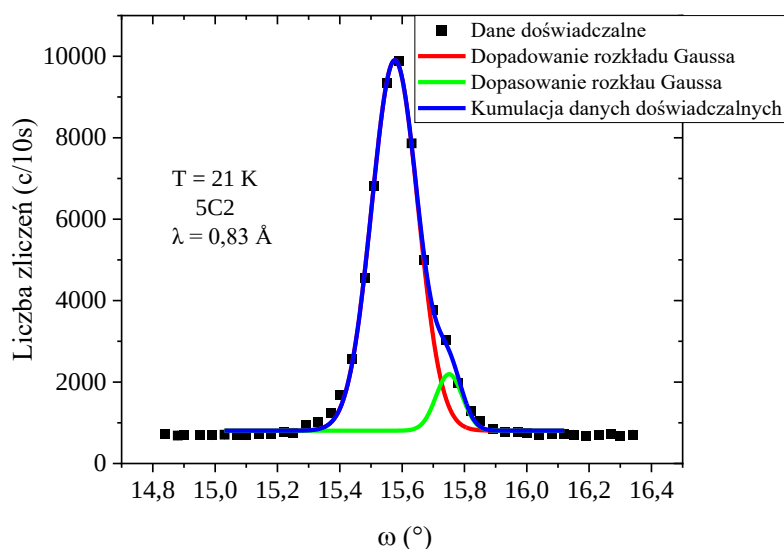
Analogiczne mapy (HK0) zostały sporządzone dla składu 1,7% CdTe które nie będą omawiane ponieważ wyniki są zbieżne z wynikami pomiarów dyfrakcyjnych (Pb,Cd)Te o zawartości 2,2% CdTe.

Seria otrzymanych pików dyfrakcji neutronów dla (Pb,Cd)Te z 2,2% CdTe od rodziny płaszczyzn (331) w przedziale temperatur: $5\text{ K} \leq T \leq 39\text{ K}$ zostało przedstawione na Rysunku 57. Poszukiwano możliwej zmiany wartości FWHM jak również ewolucji intensywności piku wraz ze zmianą temperatury które mogło by świadczyć o istnieniu mechanizmu przejścia fazowego lub o jego bliskości. Patrząc na Rysunek 57 pierwszym narzucającym się wnioskiem jest to, że zmiana temperatury w przedziale: $5\text{ K} \div 39\text{ K}$ nie wpływa na wartość FWHM-u jak również na intensywność spektrum elastycznego rozpraszania neutronów od płaszczyzny (331) z uwzględnionym błędów pomiarowych, co dowodzi braku możliwości przejścia fazowego w badanym kryształ.



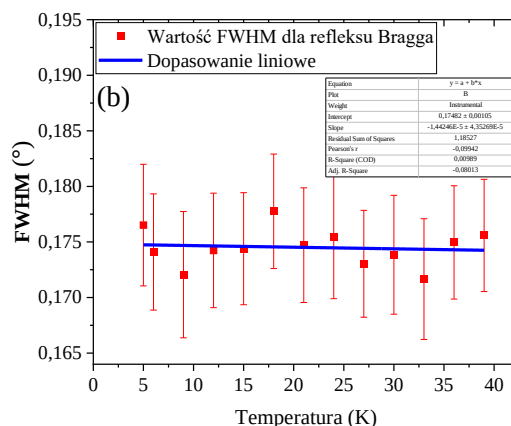
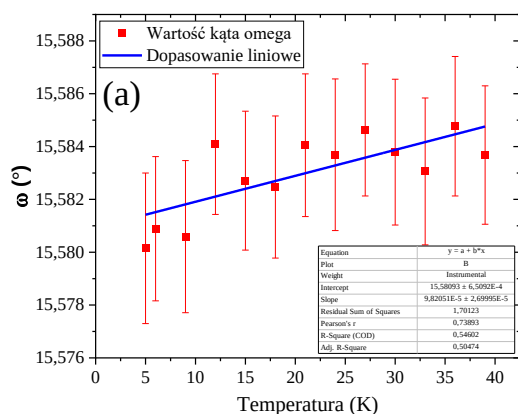
Rysunek 57. Intensywność pików dyfrakcyjnych od płaszczyzny (331) w funkcji kąta ω dla (Pb,Cd)Te o zawartości 2,2% CdTe w przedziale temperatur: 5 K ÷ 39 K [67].

Kształt pików rozpraszania dyfrakcyjnego próbki (Pb,Cd)Te o składzie 2,2% CdTe dla płaszczyzny (331) jest asymetryczny (Rysunek 57) obserwowany jest dodatkowy wkład ($\omega \sim 15,75^\circ$) pochodzący być może od przesuniętego jonu Pb z pozycji węzła sieci krystalicznej w kierunku [001] postulowanego w pracach [2][6]. Ze względu na dodatkowy wkład do spektrum elastycznego rozpraszania neutronów nie da się pików dobrze opisać pojedynczą funkcją Gaussa czy też Lorentza, ponieważ źle odtwarzają jego kształt. Jednak próby opisanie tymi dwoma metodami zostały podjęte i skonfrontowane z rozkładem na dwie składowe przy wykorzystaniu funkcji Gaussa (Rysunek 58).



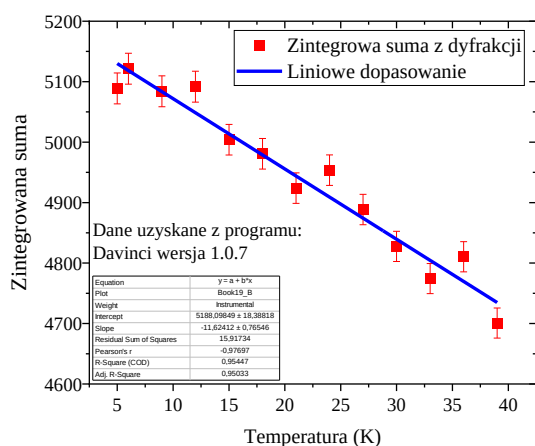
Rysunek 58. Rozkład natężenia pików Bragga przy wykorzystaniu Gaussa na dwie składowe od płaszczyzny (331) dla (Pb,Cd)Te – 2,2% CdTe w temperaturze 21 K.

Rozkład Lorentza bardzo słabo odwzorowuje zachowanie refleksów dyfrakcyjnych od rodziny płaszczyzn (331) i nie został użyty w interpretacji otrzymanych wyników. Dopasowania przy pomocy rozkładu Gaussa (piki traktowane jako jeden) dla refleksów Bragga od rodziny płaszczyzn (331) zostały przedstawione na Rysunku 59 (a), (b). Otrzymane wyniki rozkładu Gaussa zostały przedstawione w postaci zależności ω oraz FWHM od temperatury. Rysunek 59 (a) przedstawia liniowy nieznaczny wzrost kąta ω wraz ze wzrostem temperatury (Pb,Cd)Te w kierunku jego większej wartości. Wartość ω nie ulega gwałtownej zmianie w przedziale temperatur $5\text{ K} \leq T \leq 39\text{ K}$ co świadczy o braku zmiany struktury krystalicznej roztworu stałego. Szerokość połówkowa refleksu Bragga (Rysunek 59 (b)) jest nieczuła na zmianę wartości temperatury i pozostaje na stałym poziomie ($\text{FWHM} \sim 0,174^\circ \pm 0,00504^\circ$) co również zaprzecza możliwości istnienia zmian strukturalnych badanego materiału. Po przeanalizowaniu otrzymanych wyników na podstawie rozkładu Gaussa wydaje się że nie istnieje żaden mechanizm możliwego przejścia fazowego w omawianych materiałach. Interpretacja przy wykorzystaniu funkcji Gaussa i rozkładu refleksów Bragga na dwie składowe dla przedziału temperatur od 4 K do 39 K wspomnianego (Pb,Cd)Te nie będzie omawiana ze względu na obszerność rozprawy.



Rysunek 59 (a). Wartość ω dla refleksu Bragga w funkcji temperatury. **(b)** Wartość FWHM refleksu Bragga w zależności od zmiany temperatury. Wyniki otrzymane z rozkładu Gaussa dla (Pb,Cd)Te z 2,2% CdTe, dane dyfrakcyjne pochodzą od rodziny płaszczyzn (331).

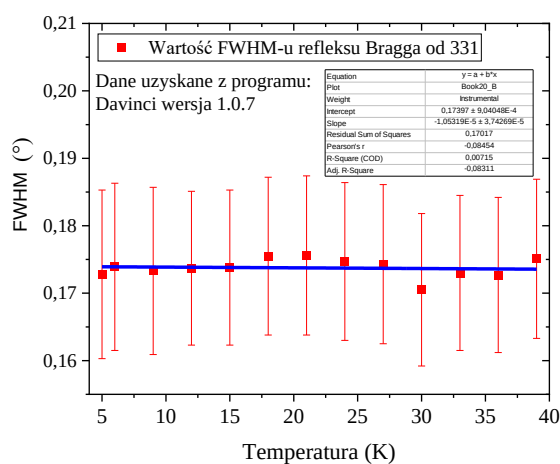
Ostatnim etapem interpretacji dyfrakcji niskotemperaturowej było sporządzenie dwóch zależności przy wykorzystaniu dedykowanego programu Davinci 1.0.7 (dostępnym na stronie: [90]) do obróbki danych dyfrakcyjnych. Zmiana intensywności w funkcji temperatury została przedstawiona na Rysunku 60. Widoczny jest wzrost intensywności pików wraz ze spadkiem temperatury co stanowi naturalny efekt fizyczny, gdyż struktura krystaliczna staje się coraz bardziej sztywna. Obserwowany jest liniowy wzrost intensywności co świadczy o braku istnienia przejścia fazowego w (Pb,Cd)Te.



Rysunek 60. Temperaturowa zależność intensywności pików Bragga pochodzącego od rodziny płaszczyzn (331) dla (Pb,Cd)Te z 2,2% CdTe.

Analiza wartości FWHM pików Bragga od płaszczyzny (331) uzyskanych przy pomocy programu Davinci 1.0.7 dla (Pb,Cd)Te z 2,2% CdTe również wskazuje wyraźnie na brak istnienia mechanizmu przejścia fazowego w niskich temperaturach (Rysunek 61).

Dopasowanie funkcji liniowej ukazuje praktycznie niezmienną wartość FWHM ($0,1738^{\circ} \pm 0,0115^{\circ}$) w funkcji zmiany temperatury.



Rysunek 61. FWHM w funkcji temperatury dla refleksów Bragga pochodzących od płaszczyzn (331) dla (Pb,Cd)Te – 2,2% CdTe – wyniki otrzymane przy pomocy programu Davinci 1.0.7 [90].

VIII. POMIARY WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH PbTe ORAZ (Pb,Cd)Te METODĄ NANOINDENTACJI

VIII.1. OPIS METODY I MOTYWACJA BADAŃ

Spośród kilku wielkości istotnych dla opisu właściwości mechanicznych materiału ważną rolę odgrywają twardość i moduł Younga (inaczej: moduł sprężystości). Twardość jest określana jako miara odporności badanego materiału na odkształcenie trwałe, które powstało w wyniku deformacji wywołanej przez przyłożoną siłę. Istnieje kilka różnych metod wyznaczania takiego parametru. Moduł sprężystości który jest definiowany jako:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5)$$

Gdzie: σ = naprężenie ($\frac{N}{m^2}$), ε = względne naprężenie liniowe (%).

W roku 1921 Vickers opracował metodę pomiaru mikrotwardości, która pozwalała na testowanie materiałów o niskiej wytrzymałości mechanicznej oraz o niewielkich rozmiarach (stąd termin mikrotwardość) [91]. Wartości twardości wyznaczonych metodą Vickersa oznaczana jest jako HV (z jęz. ang. Vickers Hardness) w odróżnieniu od innych metod, dla których stosuje się oznaczenie H. O pomiarach mikrotwardości możemy mówić wtedy, gdy obciążenie statyczne wgłębnika, do którego przykładamy kontrolowaną siłę (obciążenie) nie przekracza wartości $F = 2 \text{ N}$. Metoda pomiaru mikrotwardości znajdują zastosowanie w badaniu właściwości cienkich warstw czy powłok o grubości rzędu μm lub grubszych. Ważnym obszarem badań właściwości metodą Vickersa są metale.

Należy pamiętać, że tak zdefiniowana twardość (mikrotwardość) nie jest stałą i porównywanie twardości różnych materiałów jest możliwe tylko z pewnymi zastrzeżeniami [92]. Typowo obserwuje się wzrost twardości przy zmniejszaniu obciążenia.

Inna metodą pomiaru twardości jest metoda Berkovicha, w której stosuje się inny kształt diamentowego wgłębnika, niż w metodzie Vickersa oraz wykorzystuje się nieco inne zależności. Metoda Berkovicha standardowo używana jest m.in. do badania właściwości półprzewodników i została też wykorzystana w niniejszej rozprawie.

Schemat metody Berkovicha, można znaleźć w pracach [93][94].

O mikrotwardości dla półprzewodników można mówić wtedy, gdy siła nacisku wgłębnika w powierzchnię materiału jest rzędu mN. Tego typu pomiary pozwalają na określenie własności mechanicznych próbki o stosunkowo niewielkich rozmiarach powierzchniowych ($\sim \mu\text{m}^2$). W przypadku wykorzystania pomiarów mikrotwardości można określić własności mechaniczne pojedynczych krystalitów, granic ziaren, cienkich warstw jak również powłok o niewielkiej

grubości ($\sim$ nm). W metodzie Berkovicha mikrotwardość wyznaczana jest bezpośrednio z pomiaru głębokości odcisku. Bardzo ważną rolę w właściwym określeniu końcowego wyniku jest preparatyka powierzchni, gdyż trzeba bardzo starannie przygotować gładką powierzchnię, o ile to możliwe o chropowatości rzędu pojedynczych nm. W pomiarach mikrotwardości trzeba też pamiętać o pozornym wzroście mikrotwardości wraz z zmniejszaniem obciążenia, dlatego też należy wykorzystać jak największą wartość przyłożonego obciążenia wgłębnika jeżeli jest taka możliwość. W przypadku wykorzystania pomiarów mikrotwardości można określić własności mechaniczne pojedynczych krystalitów, granic ziaren, cienkich warstw jak również powłok o niewielkiej grubości ($\sim$ nm). Podczas przykładania tak nieznacznej siły odcisk powstały dzięki wgłębnikowi ma bardzo małe rozmiary niewidoczne gołym okiem, dlatego też do pomiaru jego rozmiarów dodatkowo wykorzystuje się mikroskop sił atomowych (AFM) albo skaningowy mikroskop elektronowy (w jęz. ang. Scanning Electron Microscope – SEM). Oznacza to, że układy do pomiaru mikrotwardości są wyposażone w tego typu urządzenia do pomiarów głębokości powstałego odcisku z dokładnością nanometryczną.

Wielkość przyłożonej siły oraz głębokość odkształcenia jest zapisywana w trakcie pomiaru za równo w trybie zwiększania, jak i zmniejszania obciążenia. W ten sposób powstaje krzywa opisująca wzajemną zależność przyłożonej siły oraz głębokości odkształcenia. Analiza krzywych pozwala na wyznaczenie szeregu właściwości materiału takich jak twardość, moduł sprężystości, pełzanie, czy wytrzymałość na pęknięcie.

Pierwsza publikacja która była poświęcona twardości PbTe ukazała się w latach siedemdziesiątych XX w. [95][96]. Poddawane testowi twardości kryształy PbTe o typie *n* przewodnictwa były wzrastane metodą Bridgmana. W eksperymencie mikrotwardość nie ulegała zmianie utrzymując się na poziomie $H \approx 300$ MPa bez względu na zmianę koncentracji liczy nośników. W późniejszych latach zaobserwowano silną zmianę twardości w przypadku kryształu PbTe typu *p* przewodnictwa do wartości $H \approx 700$ MPa. Poddawane testowi twardości kryształy PbTe o typie *n* przewodnictwa były wzrastane metodą Bridgmana. W eksperymencie mikrotwardość nie ulegała zmianie utrzymując się na poziomie $H \approx 300$ MPa bez względu na zmianę koncentracji liczy nośników. W późniejszych latach zaobserwowano silną zmianę twardości w przypadku kryształu PbTe typu *p* przewodnictwa do wartości $H \approx 700$ MPa [97][98]. Mimo wszystko jest to relatywnie niska wytrzymałość mechaniczna i taki materiał w postaci cienkowarstwowego detektora może łatwo ulec mechanicznemu uszkodzeniu z tego powodu nie nadaje się do niektórych aplikacji. Ze względu na mechaniczne ograniczenia do budowy detektorów z zakresu podczerwieni wybiera się inne bardziej wytrzymałe materiały. Innym rozwiązaniem jest dodatkowe pokrycie PbTe zewnętrzną warstwą bardziej wytrzymałego

materiału co z kolei utrudnia technologię wytwarzania oraz generuje dodatkowe koszty produkcji. Od pewnego czasu prowadzone są badania nad modyfikacją właściwości mechanicznych kryształu PbTe poprzez łącznie go z innymi związkami [99]. Zmodyfikowany roztwór na bazie PbTe zawierający Ca oraz Na zaowocował wzrostem twardości do 700 MPa [100]. Kolejna praca poświęcona tematyce twardości cienkich warstw (Pb,Ge)Te o różnych składach została przedstawiona w pracy [101] gdzie raportowano wzrost twardości do 2119 MPa w przypadku roztworu stałego zawierającego 17% GeTe.

Jedne z pierwszych wyników pomiarów mikrotwardości techniką Vickersa dla kryształu PbTe o różnej koncentracji nośników typu p z przedziału: $5 \cdot 10^{17} \div 2,4 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ oraz n ($10^{18} \div 2 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$) jak również roztworu (Pb,Cd)Te o zawartości 3% CdTe typu p z przedziału: $6 \cdot 10^{17} \div 2 \cdot 10^{19}$ otrzymanych metodą Bridgmana zostały zawarte w pracy [97]. Autorzy pracy zauważali wzrostu mikrotwardości wraz z zwiększaniem koncentracji typu p w PbTe, podobne zachowanie zostało odnotowane dla (Pb,Cd)Te o zawartości 3% CdTe. Mikrotwardość półprzewodnika PbTe o typie n przewodnictwa wydaje się nie zależeć od koncentracji ładunku i utrzymuje się na stałym poziomie [97]. W literaturze w ostatnich latach pojawiły się dwie prace podejmujące tematykę mikrotwardości oraz modułu sprężystości w których wyniki zostały otrzymane techniką nanoindentacji [102][103] w (Pb,Cd)Te dla wyższych zawartości CdTe. Praca [103] raportowała istotny wzrost twardości (Pb,Cd)Te wraz z zwiększaniem zawartości CdTe do 7,6 %. z kolei moduł sprężystości nie zależał od zmiany składu roztworu stałego.

Celem pomiarów nanoindentacji dla (Pb,Cd)Te była weryfikacja eksperymentalna zachowania mikrotwardości oraz modułu sprężystości dla monokryształów używanych do badań dyspersji fononów.

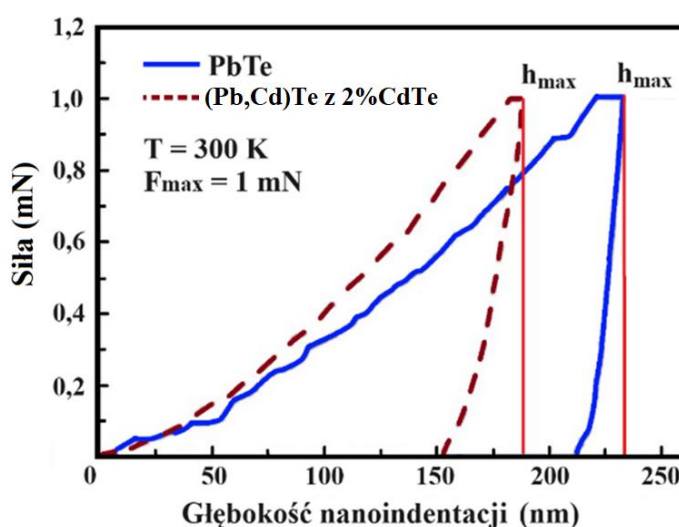
VIII.2. WYNIKI POMIARÓW

Kryształ PbTe oraz roztwór stały (Pb,Cd)Te o zawartości 2, 5, i 9% CdTe zostały zbadane metodą nanoindentacji Berkovicha dla obciążenia wgłębnika skierowanego wzdłuż kierunku [100]. Wszystkie próbki charakteryzowały się p typem przewodnictwa ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$) [23], a do pomiarów mikrotwardości posłużył NanoTester CSM. Eksperyment był prowadzony przy

następujących parametrach pracy CSM: maksymalne obciążenie ($F_{\max}$) miało wartość równą 1 mN, szybkość narastania obciążenia została ustawiona na $0,033 \frac{\text{mN}}{\text{s}}$, taka prędkość pozwalała na uzyskanie maksymalnego obciążenia w ciągu 30 s. Prędkość odciążania również została ustalona na $0,033 \frac{\text{mN}}{\text{s}}$.

Otrzymany wynik pomiarów nanoindentacji został przedstawiony na Rysunku 62 w postaci obciążenia w funkcji głębokości penetracji wgłębnika dla PbTe (ciągła niebieska linia) oraz (Pb,Cd)Te zawierającego 2% CdTe [76]. Porównując dwie krzywe obciążenia wyraźnie można stwierdzić, że wgłębnik dla czystego PbTe penetrował próbkę na znacznie większą głębokość ($h_{\max} = 234 \text{ nm}$) w porównaniu do (Pb,Cd)Te ($h_{\max} = 189 \text{ nm}$), co jednoznacznie wskazuje na wzrost twardości roztworu (Pb,Cd)Te.

Otrzymana seria krzywych przyłożonej siły w funkcji głębokości penetracji wgłębnika dla PbTe oraz roztworu stałego (Pb,Cd)Te dla różnej zawartości CdTe posłużyły do obliczenia mikrotwardości oraz modułu sprężystości dla badanych materiałów, a wyniki zostały przedstawione w Tabeli 4.

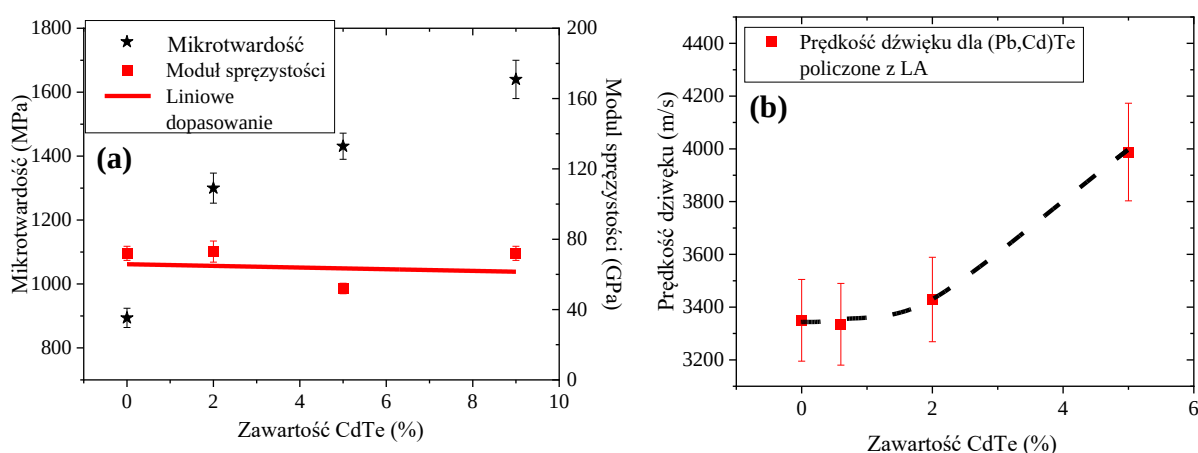


Rysunek 62. Krzywe obciążenia otrzymane metodą nanoindentacji dla kryształu PbTe (ciągła niebieska linia) oraz roztworu stałego (Pb,Cd)Te o zawartości 2% CdTe (przerywana linia brązowa) w kierunku [100] [76].

Tabela 4. Wyniki mikrotwardości oraz modułu sprężystości wzdłuż kierunku [100] dla kryształu PbTe oraz roztworu stałego (Pb,Cd)Te o różnej zawartości CdTe [76].

Skład	Mechaniczne własności	
CdTe (%)	Mikrotwardość (MPa)	Moduł sprężystości (GPa)
0	894 (± 30)	72 (± 4)
2	1300 (± 47)	73 (± 6)
5	1413 (± 41)	52 (± 3)
9	1640 (± 60)	72 (± 4)

Z przeprowadzonych pomiarów nanoindencji dla wspomnianych materiałów wynika że mikrotwardość (H) wzrasta wraz ze zawartością CdTe w strukturze krystalicznej (PbTe: 894 $\pm$ 30 MPa $\rightarrow$ (Pb,Cd)Te z 9% CdTe: 1640 $\pm$ 60 MPa). Natomiast moduł sprężystości (E) pozostaje bez zmian co oznacza, że jest on niezależny od chemicznej kompozycji badanych próbek ($E \sim 72 \pm 4$ GPa). Wyniki modułu sprężystości oraz mikrotwardość zostały przedstawione na Rysunku 63.



Rysunek 63. (a) Zależność mikrotwardości oraz modułu sprężystości w funkcji zawartości CdTe dla roztworu stałego (Pb,Cd)Te w kierunku [100]. (b) Prędkość dźwięku oszacowana z nachylenia gałęzi fononowej LA dla kierunku $\Gamma - X$ w funkcji zawartości CdTe [76]. Linia przerywana ilustruje charakter zależności.

W wyniku przeprowadzonych pomiarów mikrotwardości dla czystego kryształu PbTe *p* typu przewodnictwa otrzymano wartości $H = 894 \pm 30$ MPa oraz $E = 72 \pm 4$ GPa co w dość dobry sposób koresponduje z literaturowymi wartościami [99][100], z kolei moduł sprężystości w

publikacji [102] był równy: $57,5 \pm 1,9$ GPa. Porównanie wyników liczbowych dla (Pb,Cd)Te z danymi literaturowymi [102] wskazuje na większe różnice. Różnice te mogą wynikać z różnych technik pomiarowych ponieważ nie ma ścisłej metody przeliczania wyników metody Vickersa na wyniki metody Berkovicha. Inny jest dobór maksymalnej siły obciążającej co powoduje pozorną zmianę twardości materiału, inne zawartości CdTe w badanych roztworach stałych oraz koncentracje nośników. Dodatkowo nieco inna była metoda wzrostu kryształów, co poprzez różne koncentracje międzywęzłowego Cd mogło wpłynąć na końcowe wyniki [102]. Jak wspomniano, mikrotwardość nie jest stałą materiałową i do jej ścisłych wartości liczbowych w półprzewodnikach nie należy przywiązywać nadmiernej wagi, znacznie ważniejsze są zmiany tego parametru. Przykładowo procentowy wzrost mikrotwardości (Pb,Cd)Te wraz ze wzrostem zawartości CdTe jest bardzo podobny w różnych pracach. Wnioski z analizy wyników pokazanych na Rysunku 63 (a) i (b) są jakościowo zgodne z pracą [102]. Wraz ze wzrostem zawartości CdTe w roztworze stałym (Pb,Cd)Te zmieniają się właściwości mechaniczne półprzewodnika i wzrasta jego twardość.

Warto dodać, że przewidywania teoretyczne anizotropii twardości na podstawie elektryczności przedstawiają takie zachowanie, jak zostało w literaturze opisane dla PbTe [103]. Obliczenia twardości wzdłuż podstawowych kierunków wysokiej symetrii dla różnych kryształów o strukturze krystalicznej typu NaCl (np. TiC, NbN, PbS,) przewidują największą ich twardość dla kierunku [100], a najmniejszą dla kierunków [110] i [111], przy czym dodatkowo dla kierunków [110] i [111] policzone wartości nie różnią się w znacznym stopniu od siebie. Jest to jakościowo zgodne z wynikami pomiarów dla PbTe.

Wartość modułu sprężystości dla kryształu PbTe posiada wartość 72 ± 3 GPa, przewidywania teoretyczne określiły ten parametr w temperaturze pokojowej na wartość równą 82 GPa [104]. Raportowane eksperymentalne wartości modułu sprężystości PbTe wahają się od 51 do 59 GPa [105][106]. Zaobserwowane różnice liczbowe modułu sprężystości w znacznym stopniu mogą być tłumaczone różną koncentracją nośników oraz typem przewodnictwa jak również doborem techniki pomiarowej. Istotnym faktem jest praktyczna niezależność modułu sprężystości (Pb,Cd)Te od zawartości CdTe.

Część wyników opisanych w Rozdziale VIII opublikowana została w pracy [76].

IX. PODSUMOWANIE

W wyniku zrealizowanych badań uzyskano kilka istotnych informacji dotyczących szczegółów sprzężenia pomiędzy fononami akustycznymi i optycznymi w PbTe oraz w roztworze stałym (Pb,Cd)Te w temperaturze pokojowej. Należą do nich brak bezpośredniego oddziaływania fononów LA i TO prowadzący do modyfikacji kształtu krzywych dyspersji w kierunku [100] czy eksperymentalne potwierdzenie obszaru strefy Brillouina, w którym takie sprzężenie zachodzi. Część otrzymanych danych sugeruje także występowanie sprzężenia pomiędzy fononami LA i LO w okolicach połowy strefy dla tego kierunku.

Rezultaty pomiarów umożliwiły wyznaczenie wartości kilku parametrów opisujących wybrane właściwości fizyczne badanych materiałów. W przypadku PbTe oszacowano prędkość rozchodzenia się dźwięku w kryształach, a także wyznaczono ujemną temperaturę krytyczną, odpowiadającą hipotetycznemu przejściu półprzewodnika do fazy ferroelektrycznej. Wyniki pomiarów metodą nanoindentacji otrzymane dla (Pb,Cd)Te pokazały wzrost twardości roztworu stałego wraz ze wzrostem zawartości CdTe, podobnie zachowuje się prędkość dźwięku w tym roztworze stałym. Wykazano niezależność modułu sprężystości od składu roztworu stałego.

Niezależnie od wniosków fizycznych wyniki badań dynamiki sieci prowadzonych przy użyciu różnych technik eksperymentalnych oraz instrumentów dostarczyły precyzyjnych danych ilościowych dotyczących dyspersji fononów w analizowanych chalkogenkach ołowiu. Kompletna dyspersja fononów wzdłuż kierunku [100] w PbSe wyznaczona została po raz pierwszy. Rozstrzygnięto problem wzajemnego położenia krzywych dyspersji fononów LA i TO w okolicach połowy strefy Brillouina w kierunku [100] dla PbTe i PbSe pokazując ich przecinanie się w pierwszym kryształach oraz stykanie się w drugim. Otrzymane szczegółowe dane liczbowe ułatwią w przyszłości interpretację wyników dalszych badań właściwości chalkogenków ołowiu, umożliwią one także testowanie przewidywań modeli teoretycznych, przydatnych przy wyborze optymalnych materiałów do zastosowań termoelektrycznych.

Doświadczenia zdobyte w trakcie realizacji badań pozwalają na sformułowanie propozycji dalszych prac dotyczących dynamiki sieci krystalicznej chalkogenków ołowiu.

Możliwe badania dynamiki sieci krystalicznej (Pb,Cd)Te o zawartości CdTe powyżej 9% powinny być prowadzone przy użyciu techniki IXS ze względu na wysoką zawartość silnie absorbującego neutrony Cd w strukturze krystalicznej badanych materiałów. Oczywiście jak udowodniono metoda INS nadaje się do pomiarów (Pb,Cd)Te, ale w przypadku roztworów stałych otrzymywanych blisko granicy rozpuszczalności CdTe w PbTe należałoby

przynajmniej dwukrotnie zwiększyć czas pomiarowy do uzyskania zadowalającego spektrum nieelastycznego rozpraszania neutronów w celu jego interpretacji. Poświęcenie tak długiego okresu na uzyskanie wiarygodnych wyników pomiarów metodą INS bez bardzo ważnego fizycznego powodu jest całkowicie nierealne.

Kontynuując badania dynamiki sieci dla PbTe należałoby podjąć próbę uzyskania bardziej przekonujących danych na temat sprzężenia fononów LA i LO wzdłuż kierunku [100], celowe byłoby także sprawdzenie możliwości sprzęgania fononów akustycznych i optycznych wzdłuż pozostałych kierunków wysokiej symetrii [110] i [111].

Ze względu na brak danych doświadczalnych dla części dyspersji fononów wzdłuż kierunków [110] i [111] dla PbSe należało by tą wiedzę uzupełnić wykorzystując metodę IXS lub INS. Przykładowo dla kierunku [110] istnieje dyskusja na temat możliwego krzyżowania się gałęzi TO z LA, ponieważ istnieją prace teoretyczne zarówno wykluczające, jak i potwierdzające taką możliwość. Praca eksperymentalna raz na zawsze rozstrzygnęłaby w sposób jednoznaczny zachowanie gałęzi TO i LA. PbSe jest jedynym związkiem z grupy chalcogenków ołowiu, dla którego zaobserwowano mod zlokalizowany ILM. Jest również materiałem, który w dużym stopniu może zastąpić PbTe w wybranych zastosowaniach termoelektrycznych. Istnieją tylko nieliczne dane doświadczalne dotyczące dynamiki sieci PbSe i wydaje się, że właściwości tego półprzewodnika powinny być tematem dalszych intensywnych badań.

BIBLIOGRAFIA

- [¹] W. Cochran, R. A. Cowley, G. Dolling et al., *Proc. Roy. Soc. London Ser. A* 293, 433 (1966)
- [²] E. S. Božin, Ch. D. Malliakas, P. Souvatzis, et al., *Science* 330, 6011, 1660 (2010)
- [³] O. Delaire, J. Ma, K. Marty, et al., *Nat. Mater.* 10 (8), 614 (2011)
- [⁴] P. T. Jochym, J. Łażewski, W. Szuszkiewicz, *Nat. Scientific Report* 10 (1), 19783 (2020)
- [⁵] N. Shulumba, O. Hellman, A. J. Minnich, *Phys. Rev. B* 95, 014302 (2017)
- [⁶] B. Sangiorgio, E. S. Bozin, C. D. Malliakas, et al., *Phys. Rev. Mater.* 2, 085402 (2018)
- [⁷] Zehua Li, Shasha Li, John-Paul Castellan, et al., *Phys. Rev. B* 105, 014308 (2022)
- [⁸] P. B. Pereira, I. Sergueev, S. Gorsse, et al., *Phys. Status. Solidi. B* 250, 1300 (2013)
- [⁹] <https://jp-minerals.org/vesta/en/download.html>
- [¹⁰] R. Dalven, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, edytor: H. Ehrenreich, F. Seitz i D. Turnbull, Academic Press, New York 28, 179 (1973)
- [¹¹] A. Svane, N. E. Christensen, M. Cardona, et al., *Phys. Rev. B* 81, 245120 (2010)
- [¹²] J. P. Heremans, V. Jovovic, E. S. Toberer, et al., *Science*, 321, 554 (2008)
- [¹³] T. Schwarzl, E. Kaufmann, G. Springholz, et al. *Phys. Rev. B* 78, 165320 (2008)
- [¹⁴] Binhao Wang, Haidong Zhao, Bin Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2023, 15, 11, 14424–14432 (2023)
- [¹⁵] O. Madelung, M. Schulz (Eds.), *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology. New Series. Group III: Crystal and Solid State Physics. Semiconductors. Supplements and Extensions to Volume III/17. Intrinsic Properties of Group IV Elements and III–V, II–VI and I–VII Compounds*, 22a, Springer, Berlin, (1982)
- [¹⁶] A. Shepidchenko, S. Mirbt, B. Sanyal, et al. *J. Phys. Condens. Matter.* 25, 415801 (2013)
- [¹⁷] L. M. Cohen, T. K. Bergstresser, *Phys. Rev.* 141, 789 (1966)
- [¹⁸] B. Segall, M. R. Lorenz, and R. E. Halsted, *Phys. Rev.* 129, 2471 (1963)
- [¹⁹] J. M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price, et al., *Phys. Rev. B*, 10, 2 (1974)
- [²⁰] M. Aven, J.S. Prener, *Science*, 159, 185 (1967)
- [²¹] Yanzhong Pei, Aaron D. LaLonde, Nicholas A. Heinz, et al., *Adv. Energy Mater.* 2, 6, 670 (2012)
- [²²] V. Leute, R. Schmidt, *Z. Phys. Chem.*, 172, 81 (1991)
- [²³] M. Szot, A. Szczerbakow, K. Dybko, et al. *Acta. Phys. Pol. A.*, 116, 959 (2009)
- [²⁴] M. Szot, P. Pfeffer, K. Dybko, et al., *Phys. Rev. Materials* 4, 044605 (2020)

-
- [²⁵] "Lead selenide (PbSe) crystal structure, lattice parameters, thermal expansion". Non-Tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I. Landolt-Börnstein – Group III Condensed Matter. 41C, 1–4 (1998)
- [²⁶] U. Schlichting, K. H. Gobrecht, J. Phys. Chem. Solids, 34, 753 (1973)
- [²⁷] V. Fano D.M. Rowe, CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, Boca Raton, FL, 257 (1995)
- [²⁸] H. A. Alperin, S. J. Pickart, J. J. Rhyne, et al. Phys. Lett. A 40, 295 (1972)
- [²⁹] R.T. Bate, D.L. Carter, J.S. Wrobel, Phys. Rev. Lett, 25, 159 (1970)
- [³⁰] M. M. Elcombe, Proc. R. Soc. London, Ser. A, 300, 210, (1967)
- [³¹] O. Maksimenko, A. S. Mishchenko, J. Phys. Condens. Matter, 9, 5561 (1997)
- [³²] K. S. Upadhyaya, M. Yadav, and G. K. Uphadhyaya, Phys. Status Solidi B, 229, 1129, (2002)
- [³³] J. An, A. Subedi, D. J. Singh, Solid State Commun., 148, 417 (2008)
- [³⁴] A. H. Romero, M. Cardona, R. K. Kremer, et al. Phys. Rev., B 78, 224302 (2008)
- [³⁵] O. Kilian, G. Allan, L. Wirtz. Phys. Rev. B, 80, 245208 (2009)
- [³⁶] W. Kohn, Phys. Rev. Lett. 2, 393 (1959)
- [³⁷] G. H. Kwei, A. C. Lawson, S. J. L. Billinge, S. W. Cheong, J. Phys. Chem., 97, 2368 (1993)
- [³⁸] Y. Zhang, X. Ke, C. Chen, et al. Phys. Rev. B. 80, 024304 (2009)
- [³⁹] J. M. Skelton, S. C. Parker, A. Togo, et al. Phys. Rev., B 89, 205203 (2014)
- [⁴⁰] A. Togo, F. Oba, I. Tanaka, Phys. Rev., B 78, 134106 (2008)
- [⁴¹] A. H. Romero, E. K. U. Gross, M. J. Verstraete, et al., Phys. Rev. B, 91, 214310 (2015)
- [⁴²] Jiming An, Alaska Subedi, D.J. Singh, 148, 9–10, 417 (2008)
- [⁴³] Fanjie Kong, Yanhua Liu, Baolin Wang, et al., Comput. Mater. Sci., 56, 18 (2012)
- [⁴⁴] Zhiting Tian, Jivtesh Garg, Keivan Esfarjani, et al., Phys. Rev. B, 85, 184303 (2012)
- [⁴⁵] Shenghong Ju, Takuma Shiga, Lei Feng, et al., Phys. Rev. B, 97, 184305 (2018)
- [⁴⁶] G. A. S. Ribeiro, L. Paulatto, et al., Phys. Rev. B, 97, 014306 (2018)
- [⁴⁷] Jawaher Al-Otaibi, G. P. Srivastava, J. Appl. Phys., 116, 043702 (2014)
- [⁴⁸] M. E. Manley, O. Hellman, N. Shulumba, Nat. Commun., 10, 1928 (2019)
- [⁴⁹] Sangyeop Lee, Keivan Esfarjani, Tengfei Luo et al. Nature Communications 5, 3525 (2014)
- [⁵⁰] Y. Chen, X. Ai, C. A. Marianetti, Phys. Rev. Lett. 113, 105501 (2014)
- [⁵¹] Y. Zhang, X. Ke, P. R. C. Kent, J. Yang, and C. Chen, Phys. Rev. Lett. 107, 175503 (2011)

-
- [⁵²] W. G. Zeier, A. Zevalkink, Z. M. Gibbs, et al., Chem. Int. Ed. 55, 6826 (2016)
- [⁵³] Y. Chen, X. Ai, C. A. Marianetti, Phys. Rev. Lett. 113, 105501 (2014)
- [⁵⁴] R. Kuna, R. Minikayev, M. Trzyna, et al., Acta. Phys. Pol. A 130, 1251 (2016)
- [⁵⁵] J. Łażewski, P.T. Jochym, K Parlinski, et al., J. Mol. Struct. 596, 3 (2001)
- [⁵⁶] <https://wolf.ifj.edu.pl/phonon/>
- [⁵⁷] P. R. Vijayaraghavan, S. K. Sinha, P.K. Iyengar, Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp., Indian Inst. Sci., Bangalore 16C, 208 (1973)
- [⁵⁸] R. N. Hall, J. H. Racette, J. Appl. Phys. 32, 2078 (1961)
- [⁵⁹] E. Burstein, R. Wheeler, J. Zemel, Proc. 7th Int. Conf, Phys. Semicond., 1065, (Duno, Paryż), (1964)
- [⁶⁰] S. Flach, A. V. Gorbach, Phys. Rep. 467, 1 (2008)
- [⁶¹] M. E. Manley, A. J. Sievers, J. W. Lynn, Phys. Rev. B 79, 134304 (2009)
- [⁶²] A. Szczerbakow, Cryst. Growth Des. 1, 3, 183 (2001)
- [⁶³] T. C. Harman, P. McVittie, J. Electron. Mater. 3, 843 (1974)
- [⁶⁴] A. Szczerbakow, K. Durose, Prog. Cryst. Ch. 51, 81 (2005)
- [⁶⁵] A. Szczerbakow, J. Domagala, D. Rose, J. Cryst. Growth., 191, 673 (1998)
- [⁶⁶] A. Szczerbakow, J. Cryst. Growth. 82, 709 (1987)
- [⁶⁷] R. Kuna, X. Fabrèges, S. Petit, et al., Acta. Phys. Pol. A., 134, 944 (2018)
- [⁶⁸] B. Farnoux, M. Mazier, Orphee reactor. Upgrade of the Installation (1995)
- Materiały dostępne na stronie: <http://www.igorr.com/Documents/1995-GATLINBURG/36023826.pdf>
- [⁶⁹] G. E. Bacon., Neutron Diffraction, 3rd edition. Clarendon, Oxford, (1975)
- [⁷⁰] G. Shirane, S. M. Shapiro, J. M. Tranquada, Neutron Scattering with a Triple-Axis Spectrometer. Cambridge University Press (2002)
- [⁷¹] M. J. Cooper, R. Nathans, Acta. Cryst., 23, 357 (1967)
- [⁷²] S. A. Werner, R. J. Pynn, Appl. Phys. 42, 4736 (1971)
- [⁷³] T. H. Hsieh, H. Lin, J. Liu, W. Duan, A. Bansil, L. Fu, Nat. Commn. 3, 982 (2012)
- [⁷⁴] P. Baroni, L. Noirez, Am. J. Appl. Sci., 11 (9), 1558 (2014)
- [⁷⁵] Takuma Shiga, Junichiro Shiomi, Jie Ma, et al., Phys. Rev. B 85, 155203 (2012)
- [⁷⁶] R. Kuna, S. Adamiak, S. Petit, et al., Acta. Phys. Pol. A, 130, 5, 1245 (2016)
- [⁷⁷] K. M. Ø. Jensen, E. S. Božin, C. D. Malliakas, et al., Phys. Rev. B 86, 085313 (2012)
- [⁷⁸] Takuru Murakami, Takuma Shiga, Takuma Hori, et al. EPL, 102, 46002 (2013)
- [⁷⁹] Brüesch P. In Cardona M., P. Fulde, von K. Klitzing, H.-J. Queisser, Phonons: Theory and Experiments II, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 65, 123 (1982)

-
- [⁸⁰] B. Dorner, J. Peisl., Nucl. Instr. and Meth., 208, 587 (1983)
- [⁸¹] <https://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28/IntroIXS>
- [⁸²] D. Jackson, Classical Electrodynamics, Wiley, New York, 14, 662 (1975)
- [⁸³] A. Oleś, Metody doświadczalne fizyki ciała stałego, WNT, Warszawa (1998)
- [⁸⁴] J. Als-Nielsen, D. McMorrow. Elements of Modern X-Ray, Wydawnictwo: John Wiley & Sons, New York, (2001)
- [⁸⁵] Y. S. Touloukian, Thermophysical Properties of Matter. IFI/Plenum Pub., New York, (1970)
- [⁸⁶] <https://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/DynExtrCond/ID28/BeamlineLayout>
- [⁸⁷] <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Experiments/EMD/ID28.html>
- [⁸⁸] D.K. Hohnke, H. Holloway, S. Kaiser, J. Phys. Chem. Solids 33, 2053 (1972)
- [⁸⁹] <http://www-llb.cea.fr/fr-en/spectro/5c2/5c2.html>
- [⁹⁰] <http://davinci.sazonov.org/>
- [⁹¹] R.L. Smith & G.E. Sandland, "An Accurate Method of Determining the Hardness of Metals, with Particular Reference to Those of a High Degree of Hardness, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, rozdział I, 623–641 (1922)
- [⁹²] Metaloznawstwo, red. M. Głowacka, Politechnika Gdańska, Gdańsk (1996)
- [⁹³] Weihai Huang and Jiwang Yan, Int. J. Extrem. Manuf. 5, 012003 (39) (2023)
- [⁹⁴] N. H. Faisal, A. K. Prathuru, S. Goel, et al., Shap. Mem. Superelasticity 3, 149 (2017)
- [⁹⁵] M. M. Yovanovich, Micro and Macro Hardness Measurements, Correlations, and Contact Models 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, 9 - 12 Styczeń, Reno, Nevada (2006)
- [⁹⁶] E. Broitman, Tribol Lett 65, 23, 1 (2017)
- [⁹⁷] A. J. Crocker, M. Wilson, J. Mater. Sci. 13, 833 (1978)
- [⁹⁸] Y. Gelbstein, Z. Dashevsky, M. P. Dariel, J. Appl. Phys. 104, 033702 (2008)
- [⁹⁹] M. S. Ablova, M. N. Vinogradova, M. N. Karklina, Sov. Phys. Solid State 10, 2089 (1969)
- [¹⁰⁰] A. Schmitz, J. De Boor, K. Mull, E. Muller, J. Mater. Sci. 51, 6933 (2016)
- [¹⁰¹] B. Li, P. Xie, S. Zhang, D. Liu, J. Mater. Sci. 46, 4000 (2011)
- [¹⁰²] W. Wołkanowicz, S. Adamiak, A. Juś, et al. ACS Omega 8, 45834 (2023)
- [¹⁰³] L. Keyan, Y. Peng, X. Dongfeng, Acta. Mater. 60, 35 (2011)
- [¹⁰⁴] T. Seetawan, H. Wattanasarn, Procedia Engineering 32, 609 (2012)
- [¹⁰⁵] J. E. Ni, E. D. Case, K. N. Khabir, et al., Materials. Mater. Sci. Eng. B, 170, 58 (2010)
- [¹⁰⁶] D. Vasilevskiy, R. A. Masut, S. Turenne, et al. Electron Mater. 41, 1057 (2012)

Publikacje w czasopismach kategorii A:

[1] *Raman scattering as a tool to characterize crystals, thin layers, and low-dimensional structures containing transition metal impurities*, W. Szuszkiewicz, M. Jouanne, J. F. Morhange, M. Kanehisa, E. Dynowska, K. Gas, E. Janik, G. Karczewski, **R. Kuna**, J. Sadowski, T. Wojtowicz, STATUS SOLIDI B 251, 1133 (2014).

[2] *Polarized neutron reflectivity and X-ray scattering measurements as tools to study properties of Pt/Co/Pt ultrathin layers irradiated by femtosecond laser pulses*, W. Szuszkiewicz, F. Ott, J. Kisielewski, I. Sveklo, E. Dynowska, R. Minikayev, Z. Kurant, **R. Kuna**, M. Jakubowski, A. Wawro, R. Sobierajski, A. Maziewski, PHASE TRANSITIONS 89, 298-340 (2016).

[3] *Inelastic X-Ray Scattering Studies of Phonon Dispersion in PbTe and (Pb,Cd)Te Solid Solution*, **R. Kuna**, R. Minikayev, M. Trzyna, A. Szczerbakow, K. Gas, J. Łażewski, A. Bosak, W. Szuszkiewicz, ACTA PHYSICA POLONICA A, 130, 1251 (2016).

[4] *Novel Quaternary Dilute Magnetic Semiconductor (Ga,Mn)(Bi,As): Magnetic and Magneto-Transport Investigations*, K. Levchenko, T. Andrearczyk, J. Z. Domagala, J. Sadowski, L. Kowalczyk, M. Szot, **R. Kuna**, T. Figielski, T. Wosinski, JOURNAL of. SUPERCONDUCTIVITY and NOVEL MAGNETISM, 13.09 (2016).

[5] *Hardening of (Pb,Cd)Te Crystal Lattice with an Increasing CdTe Content in the Solid Solution*, **R. Kuna**, S. Adamiak, S. Petit, P. Baroni, K. Gas, R. Minikayev, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz, ACTA PHYSICA POLONICA A, 130, 1245 (2016).

[6] *The Young Modulus and Microhardness Anisotropy in (Pb,Cd)Te Solid Solution Crystallizing in the Rock Salt Structure and Containing 5% of Cd*, E. Lusakowska, S. Adamiak, P. Adamski, **R. Kuna**, R. Minikayev, P. Skupiński, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz, ACTA PHYSICA POLONICA A, 132, 343 (2017).

[7] *Low-Temperature Neutron Diffraction in the (Pb,Cd)Te Solid Solution Containing 2.2% of Cd*, **R. Kuna**, X. Fabreges, S. Petit, R. Minikayev, J. Korczak, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz ACTA PHYSICA POLONICA A, 134, 944 (2018).

[8] *Nanoindentation Studies of the MBE-Grown, Zero-Gap (Hg,Cd)Te Epilayers*, R. Minikayev, S. Adamiak, A. Kazakov, E. Łusakowska, **R. Kuna**, J. Grendysa, E.M. Sheregii, T. Wojtowicz, W. Szuszkiewicz, ACTA PHYSICA POLONICA A, 136, 603 (2019).

[9] *Thickness and Mg doping of graded AlGaIn layers: Influence on contact layer's structural and electrical properties for DUV emitters*, D. Majchrzak, Lan. M. Tran, M. Babij, J. Serafińczuk, W. Olszewski, **R. Kuna**, K. Opołczyńska, A. Piejko, P.P. Michałowski, R. Kudrawiec, D. Hommel, Materials Science in Semiconductor Processing 178:108452 (2024).

[10] Praca w recenzji nr. manuskryptu: am-2024-13225t, *Engineering of Interface Barrier in Hybrid MXene/GaN Heterostructures for Schottky Diode Applications*, D. Majchrzak, K. Kulinowski, W. Olszewski, **R. Kuna**, D. Hlushchenko, A. Piejko, M. Grodzicki, D. Hommel, R. Kudrawiec, Journal: ACS Applied Materials & Interfaces

Współautorstwo około 25 wystąpień prezentowanych na konferencjach międzynarodowych oraz krajowych.

Prezentacje ustne w języku angielskim wygłoszone osobiście:

[1] *Inelastic Neutron Scattering Studies of the Acoustic-Optical Phonon Coupling in (Pb,Cd)Te Solid Solution*, **R. Kuna**, Konferencja doktorancka, Kazimierz Dolny, 25–27.05.2015.

[2] *Inelastic neutron scattering as a tool to investigate phonon dispersion along Γ -X and Γ -K direction in PbTe and (Pb,Cd)Te solid solution*, **R. Kuna**, J. Łażewski, S. Petit, P. Baroni, K. Gas, R. Minikayev, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz, International 18th Neutron Scattering Investigation in Condensed Matter Poznań, 12–13.05.2016.

[3] *Temperature Dependence of Phonon Dispersion and TO-Phonon Anharmonicity in PbTe and (Pb,Cd)Te Solid Solution*, **R. Kuna**, S. Petit, P. Baroni, R. Minikayev, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz, 46th International School & Conference on the Physics of Semiconductors, “Jaszowiec 2017”, Szczyrk, 17–23.06.2017.

[4] *Composition dependence of selected mechanical properties of (Pb,Cd)Te crystal lattice*, **R. Kuna**, S. Adamiak, S. Petit, P. Baroni, K. Gas, J. Łażewski, R. Minikayev, A. Szczerbakow, W. Szuszkiewicz, International XXXVI Conference on Dynamical Properties of Solids “DysProSo 2017”, Kraków, 27–31.08.2017.

Wystąpienie w języku polskim:

[1] *Nieelastyczne rozproszenie neutronów jako metoda badania dyspersji fononów wzdłuż kierunków Γ - X oraz Γ - K strefy Brillouina w PbTe oraz roztworze stałym (Pb,Cd)Te*, **R. Kuna**, S. Petit, K. Gas, R. Minikayev, A. Szczerbakow, A. Bosak, W. Szuszkiewicz, XII Rzeszowska Konferencja Młodych Fizyków, Rzeszów, 1–2,06.2017.