

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 cm^3) 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

Rafał Skumie

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.