INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

MATERIAŁY ELEKTRONICZNE ELECTRONIC MATERIALS

KWARTALNIK

T. 41 - 2013 nr 3

Wydanie publikacji dofinansowane jest przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

WARSZAWA ITME 2013

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Redaktor Naczelny: prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI

Redaktorzy Tematyczni:

prof. dr hab. inż. Zdzisław JANKIEWICZ dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI dr Zdzisław LIBRANT dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI prof. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK prof. dr hab. Anna PAJĄCZKOWSKA prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI

> Sekretarz Redakcji: mgr Anna WAGA

Redaktorzy Językowi: mgr Anna KOSZEŁOWICZ - KRASKA mgr Krystyna SOSNOWSKA

Sklad Komputerowy: mgr Szymon PLASOTA

lligi Szylloli i LASOTA

Adres Redakcji: INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: ointe@itme.edu.pl; http://www.itme.edu.pl

tel.	(22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	(22) 835 30 41 w. 426	- z-ca redaktora naczelnego
	(22) 835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji
		5

PL ISSN 0209 - 0058

Kwartalnik notowany na liście czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (3 pkt. - wg komunikatu MNiSW z 17 grudnia 2013 r.) Wersja papierowa jest wersją pierwotną.

Na okładce: grafit eksfoliowany

SPIS TREŚCI

FOSFORANOWE WŁÓKNO FOTONICZNE O POWIĘKSZONYM RDZENIU DOMIESZKOWANYM JONAMI
Yb ³⁺ DO ZASTOSOWAŃ LASEROWYCH
Marcin Franczyk, Ryszard Stępień, Dariusz Pysz, Ireneusz Kujawa, Ryszard Buczyński 3
NOWE STANOWISKO POMIAROWE DO CHARAKTERYZACJI CENTRÓW DEFEKTOWYCH METODĄ NIESTACJONARNEJ SPEKTROSKOPII POJEMNOŚCIOWEJ
Michał Kozubal, Michał Pawłowski, Marek Pawłowski, Michał Brzozowski
TLENEK GRAFENU JAKO PASYWNY MODULATOR DOBROCI W LASERZE NA CERAMICE Nd:YAG Dariusz Podniesiński, Krzysztof Librant, Anna Kozłowska, Magdalena Nakielska, Ludwika Lipińska
WPŁYW SKŁADU CHEMICZNEGO FAZY CIEKŁEJ NA WŁASNOŚCI NIEDOMIESZKOWANYCH KRYSZTAŁÓW Bi,Se,
Andrzej Hruban, Andrzej Materna, Stanisława Strzelecka, Mirosław Piersa, Wacław Orłowski,
Elżbieta Jurkiewicz-Wegner, Ryszard Diduszko, Magdalena Romaniec, Wojciech Dalecki, Agnieszka Wołoś 27
BIULETYN POLSKIEGO TOWARZYSTWA WZROSTU KRYSZTAŁÓW 2013 r 40

nakład 200 egz.

Fosforanowe włókno fotoniczne o powiększonym rdzeniu domieszkowanym jonami Yb³⁺ do zastosowań laserowych

Marcin Franczyk¹, Ryszard Stępień¹, Dariusz Pysz¹, Ireneusz Kujawa¹, Ryszard Buczyński^{1,2}

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;

Tel.: (48 22) 835 30 41 w. 456, e-mail: marcin.franczyk@orange.com

² Zakład Optyki Informacyjnej, Wydział Fizyki, Uniwersytet Warszawski, ul. Pasteura 7, 02-093 Warszawa

Streszczenie: W publikacji przedstawiono prace wykonane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych dotyczące wytworzenia światłowodu fotonicznego wykonanego ze szkła fosforanowego z przeznaczeniem do konstrukcji lasera włóknowego. Wykonane zostały wytopy szkieł domieszkowanych i niedomieszkowanych. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów spektralnych przeprowadzono analizę własności absorpcyjnych i emisyjnych wytworzonego szkła domieszkowanego. Zweryfikowano parametry dopasowania szkieł domieszkowanego i niedomieszkowanego pod kątem właściwości reologicznych i współczynnika załamania. Wytworzone zostało włókno laserowe ze szkła fosforanowego o strukturze dwupłaszczowej (*double-clad*) w pełni wykonanej w technologii fotonicznej. Poprzez zastosowanie włókna o powiększonej średnicy rdzenia uzyskano znaczne zwiększenie absorpcji promieniowania pompy i skrócenie długości lasera. Ponadto stosując płaszcz powietrzny osiągnięto rekordową wartość apertury numerycznej falowodu pompy we włóknie typu *doubleclad* ze szkła fosforanowego wynoszącą 0,91. Maksymalna moc generacji w laboratoryjnym układzie lasera we włóknie o długości 19 cm wyniosła 12,4 W przy sprawności różniczkowej 42,8 %.

Slowa kluczowe: światłowód fotoniczny, włókno aktywne, LMA PCF, światłowód o powiększonym rdzeniu, światłowód ze szkła fosforanowego, iterb

Yb³⁺ doped phosphate LMA photonic crystal fiber for laser applications

Abstract: This paper presents the research work on a Yb^{3+} doped photonic crystal fiber laser with an extended mode area made of phosphate glass carried out at ITME. By increasing the mode area we obtained the laser with a higher power level and a shorter fiber length than before. The doped and undoped glass was manufactured and subsequently the measurements of optical and rheological properties were done. The analysis of both absorption and emission of the doped glass was performed. The fiber with the extended mode area was manufactured and its passive properties were examined. The numerical aperture of the pump waveguide was found to be very high and equaled 0.91, which is a record-breaking value for phosphate photonic structures and, at the same time, one of the highest values obtained for structures made of silica. We achieved laser generation from the 19 cm fiber with the maximum power of 12.4 W and the slope efficiency of 42.8 %.

Key words: photonic crystal fiber, laser fiber, LMA PCF, extended mode area fiber, phosphate fiber, ytterbium

1. Wstęp

Włókna aktywne odgrywają ogromną rolę w konstrukcji laserów oraz wzmacniaczy światłowodowych. Obecnie podstawowe komercyjne konstrukcje nadal bazują na standardowych światłowodach typu *step - index*, ale zostało również opracowanych wiele konstrukcji laserów wykorzystujących światłowody fotoniczne (PCF *- Photonic Crystal Fiber*). Mają one wiele cech przewyższających cechy standardowych włókien *step - index* w zastosowaniach laserowych, które pozwalają na znaczne skrócenie długości włókna aktywnego, zachowując jednocześnie podobne parametry generacji. Skrócenie długości włókna aktywnego jest możliwe dzięki znacznemu zwiększeniu absorpcji promieniowania pompującego, które w strukturze dwupłaszczowej (*double – clad*) jest osiągalne poprzez:

 stosowanie zewnętrznego płaszcza powietrznego (air - cladding) pozwalającego na uzyskiwanie bardzo dużych wartości apertury numerycznej NA falowodu pompy 0,5 - 0,8 [1],

 możliwości stosowania rdzenia powiększonego (światłowód LMA - *Large Mode Area*) o średnicy nawet do 85 μm dla włókna aktywnego, przy zachowaniu propagacji jednomodowej i w związku z tym uzyskiwania znakomitej jakości generowanej wiązki [2 - 3].

Płaszcz powietrzny ze względu na specyficzną technologię wytwarzania światłowodów fotonicznych posiada nieregularny kształt, co zwiększa sprawność pompowania przez ograniczenie pojawiania się modów kołowych i modów omijających domieszkowany rdzeń, co jest charakterystyczne dla płaszczy typu *step - index* o kształcie symetrycznym.

Dzięki ww. zaletom włókien fotonicznych długość włókna laserowego wykonanego w technologii krzemionkowej (SiO₂) zmniejszyła się z kilkudziesięciu metrów w przypadku włókna *step - index* do długości kilkudziesięciu centymetrów dla włókna fotonicznego.

W celu wytworzenia jeszcze krótszych laserów poszukuje się rozwiązań w technologii pozwalającej na wprowadzenie większej domieszki jonów ziem rzadkich. Stosowane jest szkło fosforanowe, dzięki któremu pojawiły się lasery o długości kilku centymetrów generujące wiązkę w modzie podstawowym. W przypadku szkła fosforanowego, które jest dużo bardziej stratne niż szkło krzemionkowe, skrócenie włókna przynosi nie tylko zmniejszenie rozmiarów końcowego urządzenia, ale jest również istotne ze względu na zmniejszenie strat we wnęce lasera i zwiększenie przez to sprawności lasera i polepszenie parametrów generacyjnych. Skrócenie wnęki lasera kompensuje w pewnym stopniu większą tłumienność uzyskiwaną dla szkła fosforanowego w porównaniu ze szkłem krzemionkowym.

W niniejszej publikacji przedstawiono fosforanowe włókno laserowe o strukturze podwójnego płaszcza (*double - clad*) wykonane całkowicie w technologii fotonicznej, tj. zastosowana została struktura PCF stanowiąca rdzeń i płaszcz wewnętrzny oraz struktura fotonicznego płaszcza powietrznego (*air - cladding*) stanowiąca płaszcz zewnętrzny. W literaturze poza pracami autorów niniejszej publikacji nie spotyka się laserów bazujących na włóknach ze szkła fosforanowego o strukturze *double - clad* wykonanej w pełni w technologii fotonicznej [4].

W literaturze można spotkać prace dotyczące dwóch rodzajów włókien laserowych wykonanych ze szkła fosforanowego:

- włókna wykonane w technologii mieszanej ze strukturą fotoniczną w płaszczu wewnętrznym i z płaszczem zewnętrznym wykonanym w technologii step index [5]
- włókna wykonane w pełni w technologii step index [6].

Dzięki wykorzystaniu zalet światłowodów fotonicznych oraz dużej rozpuszczalności jonów ziem rzadkich w szkle fosforanowym uzyskano laser o długości 19 cm i mocy generacji 12,4 W przy sprawności różniczkowej 42,8 %. Wartość absorpcji pompy wyniosła ponad 91 dB/m, co znacznie przekracza wartości uzyskiwane we włóknach krzemionkowych wynoszące maksymalnie 30 dB/m [2 - 3]. Wyniki pracy zostały przedstawione poniżej.

2. Charakterystyka szkła fosforanowego

Do wytworzenia lasera włóknowego użyto domieszkowanych i niedomieszkowanych szkieł fosforanowych z układu tlenkowego P₂O₅-Al₂O₃-BaO-ZnO-MgO-Na₂O.

Dokonano pomiarów transmisji o wysokiej rozdzielczości (0,1 nm) dla zakresu 800 - 1100 nm dla wytopionego szkła domieszkowanego o stężeniu domieszki 6 % mol dla próbki o grubości 0,5 mm. Zastosowanie próbek



Rys. 1. Wykres wartości współczynnika tłumienia (absorpcji) α dla szkła domieszkowanego 6 % mol iterbu dla zakresu długości fal 800 - 1100 nm.

Fig. 1. Absorption coefficient of 6 % mol ytterbium doped phosphate glass for the 800 - 1100 nm spectrum.

o większej szerokości wprowadzałoby duże błędy określenia wartości współczynnika w zakresie długości fal absorpcji dla domieszki aktywnej. Dzięki pomiarom transmisji uzyskano charakterystykę spektralną wartości współczynnika tłumienia. Wyniki zostały przedstawione na Rys. 1.

Najwyższą wartość absorpcji uzyskano dla długości 975,2 nm charakterystycznej dla jonów iterbu w szkle fosforanowym. Zakres absorpcji domieszki zawierał się w przedziale 880 - 1040 nm. Poza zakresem absorpcji domieszki współczynnik tłumienności szkła domiesz-kowanego oraz szkła niedomieszkowanego w zakresie długości fal 800 - 1100 nm wyniósł ~ 0,23 cm⁻¹ (10 dB/m).

Znając wartości absorpcji można obliczyć przekrój czynny na absorpcję, korzystając z następującej zależności [7]:

$$\sigma_{abs}(\lambda) = \frac{\alpha_{abs}(\lambda)}{N}, \qquad (1)$$

gdzie *N* [1/cm³] jest koncentracją aktywnej domieszki, tj. ilością jonów domieszki w objętości badanego szkła.

Koncentrację aktywnej domieszki uzyskano poprzez przeprowadzenie analizy składu chemicznego zaprojektowanego szkła. W tym celu skorzystano z prostych przekształceń oraz wzoru na ilość jonów w substancji [8]:

$$N = \rho \cdot \frac{m \cdot d}{100} \cdot \frac{N_A}{M_i}, \qquad (2)$$

gdzie ρ jest zawartością Yb₂O₃ określoną w % mas, *d* - gęstością badanego szkła, N_A – liczbą Avogadro 6,022*10²³, M_i – liczbą masową Yb₂O₃, *m* – liczbą atomów w cząsteczce (w naszym przypadku jest to *m* = 2).

Koncentracja jonów iterbu wyniosła 15.69 *10²⁰ cm⁻³.

Korzystając z teorii McCumber'a [9 - 10], znając parametry absorpcyjne, można uzyskać parametry spektrum emisyjnego. Teoria McCumber'a wskazuje na relację pomiędzy przekrojem czynnym na emisję, a przekrojem czynnym na absorpcję. Poniżej został przedstawiony zmodyfikowany wzór określający tę zależność [11]:

$$\sigma_{emi}(\lambda) = \sigma_{abs}(\lambda) \frac{Z_l}{Z_u} \exp\left(\frac{E_{ZL} - hc\lambda^{-1}}{kT}\right), \quad (3)$$

gdzie: *k* jest stałą Boltzmana, *h* - stałą Plancka, *c* – prędkością światła, a E_{ZL} określa energię separacji najniższych poziomów starkowskich stanu podstawowego i wzbudzonego (*zero - line energy*). Wartość Z/Z_u w temperaturze pokojowej dla szkieł domieszkowanych Yb³⁺ wynosi 0,98 dla szkła fosforanowego [12].

Rys. 2 przedstawia wykresy obliczonego przekroju czynnego na absorpcję i emisję metodą McCumbera. Dla maksimum absorpcji (975,2 nm) wartość przekroju czynnego na emisję wyniosła 1,364*10⁻²⁰ cm², natomiast dla spodziewanej długości fali generacji lasera 1030 nm wartość ta wyniosła 0,30*10⁻²⁰ cm².



Rys. 2. Wykres obliczonego przekroju czynnego na absorpcję (wykres niebieski) oraz przekroju czynnego na emisję (wykres czerwony) dla szkła domieszkowanego jonami iterbu o stężeniu 6 % mol.

Fig. 2. Calculated absorption (blue line) and emission (red line) cross section of 6 % mol ytterbium doped phosphate glass for the 800 - 1100 nm spectrum.

Przedstawiona wyżej analiza charakteryzuje parametry absorpcyjne i emisyjne szkła domieszkowanego określające zdolność materiału do zastosowań laserowych.

W przypadku struktur wykonanych ze szkieł różniących się składem chemicznym (szkło domieszkowane i niedomieszkowane) niezwykle istotne jest dopasowanie właściwości reologicznych. Dopasowanie tych parametrów daje możliwość łączenia tych szkieł i wytworzenia włókna finalnego. W przypadku niedopasowania właściwości reologicznych podczas procesów wytwarzania włókna mogłoby dojść do zbyt dużych naprężeń i pękania preformy lub włókna.

W przypadku światłowodów fotonicznych przeznaczonych na lasery istotne jest również to, aby uzyskać zgodność współczynników załamania światła dla szkieł domieszkowanych i niedomieszkowanych. W przypadku, gdyby domieszkowane szkło rdzeniowe miało współczynnik załamania wyższy niż szkło niedomieszkowane przeznaczone na płaszcz, możnaby uzyskać propagację fali świetlnej na zasadzie *step - index* i nie możnaby wykorzystać właściwości propagacyjnych charakterystycznych dla światłowodów fotonicznych. W światłowodach fotonicznych dopuszcza się także wykorzystanie szkła domieszkowanego o wartości współczynnika załamania niższej niż szkło niedomieszkowane. W takiej strukturze może również występować propagacja na zasadach charakterystycznych dla światłowodów fotonicznych.

Wytworzone w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych szkła domieszkowane i niedomieszkowane tworzące strukturę fotoniczną włókna były dobrze dopasowane pod kątem reologicznym i współczynnika załamania światła. Wytopione szkła nie ulegały krystalizacji.

3. Technologia wytworzenia włókna laserowego z powiększonym rdzeniem aktywnym

Najczęściej stosowana technologia wytwarzania włókien fotonicznych (*stack-and-draw method*) jest związana ze składaniem preformy z kapilar i pręcików tworzących strukturę fotoniczną. W preformie mogą występować również większe elementy takie jak rury szklane będące z reguły elementami konstrukcyjnymi lub zewnętrzną warstwą struktury pełniącą często funkcje zwiększające wytrzymałość struktury i chroniącą elementy umieszczone wewnątrz.

Struktura włókna finalnego odwzorowuje, z reguły dosyć wiernie, strukturę i proporcje przygotowanej wcześniej preformy, dlatego niezwykle istotne jest właściwe zaprojektowanie struktury preformy (Rys. 3). Preforma składała się z kapilar i pręcików stanowiących fotoniczną strukturę wewnętrzną. Rdzeń powiększony utworzono poprzez umieszczenie w części centralnej preformy siedmiu precików ze szkła domieszkowanego. Wewnętrzna struktura fotoniczna została umieszczona w rurze wewnętrznej. Kolejną warstwę stanowiły kapilary mające na celu utworzenie powietrznego płaszcza zewnętrznego, który ma tworzyć falowód dla promieniowania pompujacego o bardzo dużej aperturze numerycznej. W celu uzyskania dużej apertury numerycznej, mostki w płaszczu powietrznym nie powinny być szersze niż połowa długości fali promieniowania pompy, natomiast



Rys. 3. Struktura preformy na włókno fotoniczne z rdzeniem powiększonym.

Fig. 3. The structure of an extended core photonic crystal fiber preform.



Rys. 4. Zdjęcia SEM przekroju poprzecznego światłowodu o powiększonym rdzeniu z płaszczem powietrznym o następujących wymiarach: a) średnica zewnętrzna światłowodu 290 μ m, średnica płaszcza wewnętrznego 180 μ m, b) stała siatki struktury fotonicznej - 7 μ m, średnica rdzenia - 27 μ m, średnica obszaru domieszkowanego - 23 μ m, c) d) szerokość i długość mostków szklanych w płaszczu powietrznym odpowiednio 230 nm i 18 μ m.

Fig. 4. SEM images of a cross section of an extended core air-cladding fiber with the following dimensions: a) fiber diameter $-290 \mu m$, internal cladding diameter $-180 \mu m$, b) photonic crystal structure pitch $-7 \mu m$, core diameter $-27 \mu m$, doped area diameter $-23 \mu m$, c) d) width and length of glass bridges 230 μm and 18 μm respectively.

ich długość powinna wielokrotnie przekraczać długość tej fali [13]. W przypadku struktur domieszkowanych iterbem Yb, szerokość mostków szklanych nie powinna przekraczać 470 - 485 nm, a ich długość nie powinna być mniejsza niż kilka mikrometrów. Aby płaszcz powietrzny w docelowym włóknie spełniał swoją rolę zostały użyte kapilary cienkościenne.

Tak przygotowana preforma podlegała dwukrotnemu procesowi pocieniania na wieży do wyciągania światłowodów. Szczegóły procesu zostały przedstawione w pracy doktorskiej głównego autora publikacji [14].

Na Rys. 4 został przedstawiony wytworzony światłowód laserowy o powiększonym rdzeniu. Szerokość mostków powietrznych w strukturze płaszcza powietrznego wyniosła 230 nm, co gwarantuje otrzymanie wysokiej wartości apertury numerycznej. Widoczny jest jeden defekt powstały przez zamknięcie się jednej kapilary w płaszczu powietrznym. Pomimo tego defektu uzyskano bardzo dobre wyniki pomiaru apertury numerycznej oraz parametrów generacyjnych lasera.

Wymiar zewnętrzny włókna wyniósł 290 μ m, średnica płaszcza wewnętrznego - falowodu pompy wyniosła 180 μ m, a średnica rdzenia, w którym ma następować generacja laserowa wyniosła 27 μ m (średnica obszaru domieszkowanego w rdzeniu wyniosła 23 μ m). Stała siatki w strukturze fotonicznej wyniosła 7 μ m.

Współczynnik absorpcji promieniowania pompy α jest określany na podstawie wzoru często stosowanego w przypadku struktur typu *double-clad* [8]:

$$\alpha = \alpha_{szkla} \cdot \frac{A_r}{A_p} , \qquad (4)$$

gdzie: α_{szkla} – współczynnik absorpcji w szkle domieszkowanym, A_r – pole powierzchni obszaru domieszkowanego w przekroju poprzecznym włókna, A_p – pole powierzchni falowodu pompy w przekroju poprzecznym włókna.

Powyższy wzór dotyczy sytuacji, gdy rozkład promieniowania pompy jest równomierny w falowodzie pompy. Przyjmując powyższe założenie oraz uwzględniając charakterystykę widmową diody pompującej, wytworzone włókno charakteryzuje się absorpcją o wartości 91 dB/m, co jest wartością trzykrotnie większą niż w przypadku włókien domieszkowanych wykonanych ze szkła krzemionkowego.

Dla wytworzonego włókna z Rys. 4 dokonano pomiaru wartości apertury numerycznej falowodu pompy. Pomiaru dokonano używając włókna o długości 20 cm. Do pomiaru użyto lasera na długość fali 1064 nm, którego wiązka była ustawiana po różnymi kątami w stosunku do czoła wytworzonego włókna. W wyniku pomiarów określono aperturę numeryczną o wartości 0,91. Uzyskana wartość apertury jest największą aperturą osiągniętą w strukturze ze szkła fosforanowego i jedną z większych osiąganych w strukturach fotonicznych wytworzonych ze szkła krzemionkowego [1].

4. Właściwości generacyjne włókna

Pomiarów właściwości generacyjnych wytworzonego włókna dokonano w laboratoryjnym układzie lasera przedstawionym na Rys. 5. Włókno było pompowane za pomocą diody z jednej strony. Wnęka lasera była utworzona przez zwierciadło silnie odbijające (R > 99 %) dla dłu-



Rys. 5. Laboratoryjny układ lasera; DM - zwierciadło dichroiczne, PM – miernik mocy, UO – układ optyczny formujący wiązkę pompującą, LD – dioda pompująca 975 nm.

Fig. 5. The experimental laser setup; DM – dichroic mirror, PM – power meter, UO – optical arrangement forming pump beam radiation, LD – 975 nm laser diode.



Rys. 6. Charakterystyka energetyczna lasera na włóknie o długości 19 cm.

Fig. 6. The output power versus the launched power for the 19 cm fiber laser.

gości fali pompy oraz długości fali generacji (zwierciadło odbijające dotykało czoła światłowodu) oraz przez odbicie Fresnela 4,3 % od czoła włókna. Do rozdzielenia wiązki pompy oraz promieniowania generacji użyto zwierciadła dichroicznego z transmisją 99 % dla promieniowania pompy i odbiciem 99 % dla generacji przy ustawieniu zwierciadła pod kątem 15 - 20° w stosunku do obu wiązek. Użyta dioda pompująca miała moc maksymalną 35 W na długości fali 975 nm.

Dokonano pomiarów kilku włókien o długości od 8 do 40 cm. Optymalna długość lasera określona eksperymentalnie wyniosła 19 cm i poniżej przedstawiono wyniki dla tej długości włókna laserowego. Uzyskano próg generacji 3,92 W, sprawność różniczkową wynoszącą 42,8 % (w stosunku do mocy promieniowania pompującego) oraz maksymalną moc wyjściową 12,4 W. Generacja lasera następowała w modzie podstawowym o aperturze numerycznej wynoszącej ~ 0,06. Środkowa długość fali generacji wyniosła 1044 nm, a szerokość widma generacji wyniosła ~ 20 nm.

Pomiary były wykonywane w reżimie QCW (T = 49 ms, t = 3 ms). Zatem wykres (Rys. 6) pokazuje potencjalne możliwości lasera. W przypadku zastosowania reżimu CW, wymagane byłoby zastosowanie układu chłodzenia włókna.

5. Podsumowanie

W niniejszej publikacji zostały przedstawione wyniki prac związanych z wytworzeniem fotonicznego lasera włóknowego na szkle fosforanowym domieszkowanego iterbem. Należy podkreślić, że włókno laserowe zostało w pełni wykonane w ITME, począwszy od opracowania matrycy szkła domieszkowanego i niedomieszkowanego, wytopienia szkła, przeprowadzenia pomiarów szkła, dobrania do siebie szkieł pod kątem zgodności właściwości reologicznych i wartości współczynnika załamania, aż do zaprojektowania oraz opracowania technologii wytwarzania włókna mikrostrukturalnego z płaszczem powietrznym i wykonania włókna finalnego.

Uzyskano rekordową wartość apertury numerycznej falowodu pompy we włóknie typu *double - clad* ze szkła fosforanowego i jedną z większych wartości uzyskiwanych w przypadku struktur ze szkła krzemionkowego wynoszącą 0,91, dzięki wytworzeniu płaszcza powietrznego, w którym szerokość mostków szklanych wyniosła 230 µm.

Przeprowadzono badania generacyjne wytworzonych włókien w laboratoryjnym układzie lasera. Uzyskano laser o długości 19 cm o maksymalnej mocy wyjściowej 12,4 W i sprawności różniczkowej 42,8 %, co jest jednym z lepszych wyników uzyskiwanych we włóknach fosforanowych na świecie.

Włókna fosforanowe dają możliwości wytwarzania laserów o niewielkich rozmiarach. Jednak przy zachowaniu struktury fotonicznej oraz wielkości rdzenia przedstawionych w publikacji, średnica płaszcza wewnętrznego (falowodu pompy), ze względu na konieczność implementacji kilku rzędów otworów powietrznych tworzących strukturę fotoniczną, mogłaby być zmniejszona najwyżej do 100 µm. Rezygnacja z zewnętrznych rzędów otworów w strukturze fotonicznej wpłynęłaby niekorzystnie na zwiększenie tłumienności struktury [15]. Uwzględniając powyższe ograniczenia, w zaprezentowanej strukturze fotonicznej ze zmniejszona średnica płaszcza wewnetrznego do 100 µm, można by uzyskać absorpcję pompy o wartości ponad 300 dB/m, a optymalną długość włókna można by skrócić do kilku centymetrów, wzrosłaby również sprawność różniczkowa takiego lasera.

Bibliografia

- Bouwmans G., Percival R. M., Wadsworth W. J., Knight J. C., Russell P. St. J.: High power Er:Yb fiber laser with very high numerical aperture pump cladding waveguide, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 83, 817 - 818
- [2] Limpert J., Schmidt O., Rothhartd J., Röser F., Schreiber T., Tunnermann A.: Extended single-mode photonic crystal fiber lasers, *Opt. Express*, 2006, 14, 2715 - 2720
- [3] Materiały komercyjne NKT Photonics A/S, http:// www.nktphotonics.com/aerogain-rod-specifications
- [4] Franczyk M., Stępień R., Pysz D., Kujawa I., Buczyński R., Jabczyński J. K.: Ytterbium doped phosphate glass photonic crystal fiber laser, *Opto-Electr. Rev.*, 2009, 17, 3, 231 - 235
- [5] Li L., Schulzgen A., Temyanko V. L., Qiu T., Morrell M., Wang Q., Mafi A., Moloney J. V., Peyghambrian N.: Short – length microstructured phosphate glass fiber lasers with large mode areas. *Opt. Lett.*, 2005, 30, 10
- [6] Lee Y., Digonnet M. J. F., Sinha S., Urbanek K.E., Byer R. L., Jiang S.: High - power Yb³⁺ - doped phosphate fiber amplifier." IEEE JSQE, 2009, 15, 1
- [7] Kuck S.: Laser-related spectroscopy of ion-doped

crystals for tunable solid-state lasers, *Appl. Phys. B*, 2001, 72, 515 – 562

- [8] Zenteno L.: High power double-clad fibre lasers, J. Lightwave Techn., 1993, 11, 9, 1435
- [9] McCumber D. E.: Theory of phonon-terminated optical masers, *Phys. Rev.*, 1964, 134, 299
- [10] McCumber D. E.: Einstein relations connecting broadband emission and absorption spectra, Phys. Rev., 1964, 136, 954
- [11] Zou X., Toratani H.: Evaluation of spectroscopic properties of Yb³⁺ doped glasses, *Phys. Rev. A*, 1995, 52, 22, 15889 15897
- [12] Yin H., Deng P., Zhang Y., Gan F.: Determination of emission cross section of Yb³⁺ in glasses by the reciprocity method, *Mat. Lett.* 1997, 30, 29 - 33
- [13] Wadsworth W. J., Percival R. M., Bouwmans G., Knight J. C., Birks T. A., Hedley T. D., Russell P. St. J.: Very high numerical aperture fibers, *IEEE Photon. Techn. Lett.*, 2004,16, 3
- [14] Franczyk M.: Aktywne włókna fotoniczne domieszkowane iterbem do zastosowań laserowych. Rozprawa doktorska, ITME, 2012
- [15] Jansen F., Stutzki F., Otto H., Baumgartl M., Jauregui C., Limpert J., Tünnermann A.: The influence of index-depressions in core-pumped Yb-doped large pitch fibers, *Optics Express*, 2010, 18, 26

Nowe stanowisko pomiarowe do charakteryzacji centrów defektowych metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej

Michał Kozubal¹, Michał Pawłowski², Marek Pawłowski³, Michał Brzozowski³

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: mskozub@itme.edu.pl

² Wojskowa Akademia Techniczna, ul. gen. Sylwestra Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa

³ Wydział Fizyki, Politechnika Warszawska, Koszykowa 75, 00-662, Warszawa

Streszczenie: W oparciu o miernik pojemności zestawiono nowy układ do pomiarów metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej (DLTS). Rejestracja relaksacyjnych przebiegów pojemności pozwoliła na zastosowanie zaawansowanych procedur numerycznych, które umożliwiają uzyskanie dwuwymiarowych powierzchni widmowych. Na podstawie tych powierzchni możliwe jest następnie określenie temperaturowych zależności szybkości emisji nośników ładunku związanych z głębokimi poziomami defektowymi. Zależności te umożliwiają określenie podstawowych parametrów elektrycznych wykrytych centrów defektowych w materiałach półprzewodnikowych z większa precyzją i rozdzielczością niż dotychczas za pomocą spektrometru DLS-81. Artykuł opisuje projekt, budowę oraz proces uruchomienia nowego stanowiska pomiarowego do charakteryzacji centrów defektowych metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej wraz z przykładowymi wynikami pomiarów oraz analizy numerycznej opartej na algorytmie korelacyjnym oraz algorytmie odwrotnej transformaty Laplace'a na przykładzie głębokich centrów defektowych wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC.

Slowa kluczowe: DLTS, centra defektowe, SiC

New measurement system for characterization of defect centers by capacitance transient spectroscopy method

Abstract: A new capacitance transient spectroscopy measurement system has been set up based on a capacitance meter. The acquisition of capacitance transients has allowed the application of advanced numerical methods which make obtaining two-dimensional spectral surfaces possible. These surfaces enable the determination of the temperature dependences of the emission rates of charge carriers related to deep defect levels. As a result, the electrical parameters of detected traps are likely to be specified with higher precision and resolution than when using the DLS-81 spectrometer. The present paper describes the design, construction and start up of the new measurement system for the characterization of defect centers by means of the deep level transient spectroscopy method with exemplary test results and a numerical analysis based on the correlation algorithm and the inverse Laplace transform algorithm for deep defect centers detected in the 4H-SiC epitaxial layer.

Key words: DLTS, defect centers, SiC

1. Wprowadzenie

Kiedy w 1974 roku pracownik Laboratoriów Bell'a, David Vern Lang opublikował swoją przełomową pracę dotyczącą nowego sposobu analizy niestacjonarnych przebiegów pojemności, możliwości charakteryzacji materiałów półprzewodnikowych znacznie się poszerzyły [1]. Wcześniejsza metoda badania właściwości aktywnych elektrycznie defektów punktowych poprzez analizę relaksacyjnych przebiegów pojemności posiadała bardzo małą rozdzielczość i pozwalała na rozdzielenie najwyżej trzech składowych sygnału, które były związane z trzema rodzajami pułapek głębokich [2]. Wiązało się to jednak z bardzo uciążliwymi i długotrwałymi pomiarami powtarzanymi w różnych temperaturach. Nowa metoda Langa, nazwana przez niego *Deep-Level Transient Spec*- troscopy (DLTS) pozwala w elegancki sposób przedstawić widmo pułapek obecnych w badanym materiale dla danego, tzw. okna szybkości emisji w funkcji temperatury próbki [1]. Postać widmowa oraz wybór okna szybkości emisji pozwalającego z kolei wyznaczyć szybkość emisji nośników ładunku z danej pułapki dawały szybszy i całościowy obraz struktury defektowej w danym materiale, jednocześnie upraszczając procedurę wyznaczania parametrów elektrycznych wykrytych pułapek. Metoda DLTS miała większą zdolność rozdzielczą i umożliwiła określanie parametrów wielu rodzajów pułapek. Ponadto metoda ta, dzięki zastosowaniu wzmacniaczy lock - in, wysokim częstotliwościom pomiarowym oraz dużym liczbom uśrednień mierzonego sygnału charakteryzowała się bardzo dużą odpornością na szumy. Nowa metoda Lang'a umożliwiła także określanie zupełnie nowego, jak na tamte czasy parametru - koncentracji wykrytych pułapek.

Wraz z upływem czasu oraz pojawianiem się nowych materiałów i ich nowych zastosowań wzrosło zapotrzebowanie na pomiary o jeszcze wyższej czułości i rozdzielczości spektralnej. Nowe materiały, takie jak SiC czy GaN a także nowe zastosowania metody DLTS w obszarze struktur niskowymiarowych narzuciły wyższe wymagania dotyczące zdolności rozróżnienia innych typów pułapek o bardzo zbliżonych parametrach [3 - 4].

Pod koniec lat 80' pojawiła się idea, aby relaksacyjne przebiegi pojemności analizować za pomocą odwrotnej transformaty Laplace'a. Transformata ta umożliwia określenie parametrów wielu krzywych eksponencjalnych składających się na dany przebieg relaksacyjny. Pionierem na tym polu był Leszek Dobaczewski [5], który zastosował program komputerowy CONTIN bazujący na metodzie regularyzacji Tikhonova napisany przez Stephena Provenchera w języku FORTRAN [6 - 7]. Głównym zastosowaniem tego programu jest numeryczna realizacja odwrotnej transformaty Laplacea, czyli w kontekście metody DLTS analiza przebiegów relaksacyjnych złożonych z kilku przebiegów eksponencjalnych. Metoda DLTS wspierana zastosowaniem procedury Laplace'a stała się poteżna technika eksperymentalna umożliwiająca wykrywanie i określanie parametrów pułapek głębokich, których poziomy energetyczne leżą blisko siebie.

2. Motywacja

W związku z postępem w dziedzinie analizy sygnałów jaki nastąpił na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat niezbędne jest rozwijanie układów pomiarowych, które będą mogły korzystać z rezultatów pracy metrologów. W przypadku badania właściwości centrów defektowych w materiałach półprzewodnikowych metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej bardzo popularnym przyrządem oferowanym komercyjnie był spektrometr DLS-81 z zaimplementowaną jednowymiarową procedurą BOXCAR [8]. W wyniku tej procedury przyrząd pozwala zarejestrować jednowymiarowe widma dla danego okna szybkości emisji nośników ładunku. Widma te interpretuje się jako krzywe Gaussa, które odpowiadają poziomom energetycznym głębokich centrów defektowych wykrytych w danej próbce kryształu półprzewodnikowego. W przypadku istnienia w badanym monokrysztale defektów punktowych wprowadzających głębokie poziomy niewiele różniące się od siebie energią aktywacji określenie ich parametrów elektrycznych staje się bardzo trudne, a w wielu przypadkach niemożliwe. Jedyną metodą rozdzielenia szerokiej linii widmowej związanej z kilkoma różnymi centrami defektowymi uzyskanej dzięki spektrometrowi DLS-81 jest jej dekonwolucja sumą funkcji Gaussa. Metoda ta jest jednak obarczona pewnym błędem, który rośnie wraz z maleniem różnicy miedzy energiami aktywacji dla różnych poziomów. Jednocześnie utrudnione jest prawidłowe określenie przekroju czynnego na wychwyt nośników ładunku oraz określenie koncentracji

pułapek wprowadzających te poziomy do przerwy energetycznej.

Osiągnięcie znacznie większych możliwości rozdzielczych jest możliwe dzięki zastosowaniu analizy numerycznej relaksacyjnych przebiegów pojemności opartych na odwrotnej transformacie Laplace'a [5 - 6, 9]. Jeśli jednak stosunek sygnału do szumu jest mały procedura ta może dać artefakty i dlatego należy również zastosować komplementarną do niej procedurę korelacyjną [9]. Procedura ta jest analogiczna do procedury BOXCAR stosowanej w przypadku spektrometru DLS-81. W celu zastosowania powyższych procedur układ pomiarowy musi rejestrować niestacjonarne przebiegi pojemności w odpowiednich zakresach czasu ich trwania wraz z odpowiednio dużą częstotliwością próbkowania. Aby to osiągnąć należy zastosować szybki i czuły miernik pojemności.

Artykuł opisuje projekt, budowę oraz możliwości nowego stanowiska pomiarowego do charakteryzacji centrów defektowych metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej. Podano również przykładowe wyniki pomiarów głębokich centrów defektowych wykrytych w warstwie epitaksjalnej 4H-SiC oraz ich analizę numeryczną opartą na algorytmie korelacyjnym oraz algorytmie odwrotnej transformaty Laplace'a.

3. Zasada pomiaru i budowa układu pomiarowego

Prostokątny impuls napięciowy polaryzujący mierzoną diodę zaburza równowagę obsadzenia stanów pułapkowych poprzez skokową zmianę szerokości warstwy ładunku przestrzennego w obszarze złącza półprzewodnikowego. Wywołane w ten sposób relaksacyjne przebiegi pojemności zawierają informację o głębokich poziomach pułapkowych obecnych w obszarze złącza. Zgodnie z teorią DLTS'u, przebiegi te mają charakter eksponencjalny (są zwykle sumą kilku funkcji eksponencjalnych), a współczynnik przy wykładniku i współczynnik przedeksponencjalny pozwalają określić parametry elektryczne wykrytych pułapek [1 - 4]. Są to: energia aktywacji termicznej E_a , przekrój czynny na wychwyt nośników ładunku σ oraz koncentracja pułapek.

Impuls napięciowy w obecnej konfiguracji generowany jest przez kartę sterująco-akwizycyjną i za pośrednictwem bloku podłączeniowego BNC podawany jest na wejście miernika pojemności BOONTON 7200 [10]. Sterowanie amplitudą tego impulsu oraz czasem jego trwania odbywa się za pośrednictwem komputera sterowanego poprzez magistralę GPIB. Następnie impuls napięciowy trafia do mierzonej próbki, w której wywołuje niestacjonarne przebiegi pojemności. W celu obserwacji jedynie składowej niestacjonarnej wartość pojemności złącza w stanie stacjonarnej polaryzacji jest równoważona tak zwaną pojemnością kompensującą. Do tego celu zastosowano automatyczny kompensator pojemności, którego budowa i działanie omówione jest w dalszej cześci artykułu. Niestacjonarne przebiegi pojemności wywołane w spolaryzowanym złaczu półprzewodnikowym impulsem napięciowym mierzone są za pomocą cyfrowego miernika BOONTON 7200 i rejestrowane na komputerze sterująco-akwizycyjnym za pomoca karty National Instruments PCI 6251. Aby wyznaczyć wartość energii aktywacji i wartość przekroju czynnego na wychwyt nośników ładunku dla wykrytych pułapek należy określić temperaturowa zależność zmiany szybkości emisji nośników, które obsadzaja poziomy energetyczne zwiazane z tymi pułapkami. W tym celu pomiar wykonuje sie w funkcji temperatury. Mierzone złącze półprzewodnikowe jest umieszczone w głowicy pomiarowej umożliwiającej grzanie próbek do temperatury ~ 500 K. Temperatura kontrolowana jest za pomoca regulatora temperatury Lake Shore LS340, który również jest sterowany z komputera poprzez magistralę GPIB. Regulator LS340 wykorzystuje tak zwany kontroler proporcjonalno-całkująco-różniczkujący PID, czyli mechanizm sprzężenia zwrotnego realizujący algorytm oparty na trzech członach: członie proporcjonalnym P (wzmacniającym sygnał wejściowy), członie całkującym I (proporcjonalnym do całki po czasie z sygnału wejściowego) oraz członie różniczkującym D (proporcjonalnym do pochodnej sygnału po czasie) [11]. Parametry P, I, D są bardzo ważne ponieważ decydują o tym jak szybko osiągnięta zostaje zadana temperatura.

Cały układ pomiarowy zestawiono wewnątrz 19" szafy na aparaturę pomiarową firmy Schroff. Schemat blokowy nowego układu do pomiarów metodą DLTS przedstawiono na Rys. 1.

Liniami przerywanymi zaznaczono tory sygnałów sterujących, a liniami ciągłymi tory sygnałów pomiarowych. Liniami punktowymi zaznaczono połączenia i bloki opcjonalne. W szczególności dotyczy to kriostatu azotowego oraz sprzętowego symulatora przebiegów relaksacyjnych (SSPR). Wyniki pomiarów mogą być następnie przetwarzane na komputerze sterująco - akwizycyjnym, jak również na innych komputerach wyposażonych w oprogramowanie do obliczeń oraz wizualizacji wyników.



Rys. 1. Schemat blokowy układu pomiarowego DLTS. **Fig. 1.** Block diagram of the DLTS measurement system.



Rys. 2. Zdjęcie nowego układu do pomiarów metodą DLTS. **Fig. 2.** Picture of the new DLTS measurement system.

Podczas zestawiania aparatury wykonano specjalizowane elementy a także wydzielono osobny obwód zasilający dla wszystkich elementów składających się na nowy układ pomiarowy. Ponadto komputer sterująco-akwizycyjny wyposażono w zasilacz bezprzerwowy (UPS). Poniżej przedstawiono zdjęcie nowego układu do pomiarów metodą DLTS (Rys. 2).

4. Budowa kompensatora pojemności próbki

W przypadku zaistnienia potrzeby badania parametrów elektrycznych pułapek głębokich w obszarze złącz półprzewodnikowych o dużej pojemności elektrycznej konieczna jest kompensacja tej pojemności. W celu kompensacji pojemności składowej stałej złącza półprzewodnikowego podczas pomiaru metodą DLTS zbudowano kompensator pojemności próbki. Urządzenie to składa się z kondensatora powietrznego, silnika krokowego wraz z układem zasilania i sterowania oraz z komparatora.

Kompensator działa w trybie autonomicznym (tryb auto). Wygląd całego kompensatora przedstawiono na Rys. 3.



Włącznik kontrolera temperatury LS340

Kontroler temperatury LS340

Sterownik kompensatora

Miernik pojemności BOONTON 7200 Główny wyłącznik zasilania

Blok połączeniowy NI BNC-2120



Kondensator Silnik krokowy

Rys. 3. Widok kompensatora pojemności dla nowego układu do pomiarów metodą DLTS: a) sterownik kondensatora, panel przedni; b) sterownik kondensatora - wnętrze; c) silnik krokowy wraz z kondensatorem

Fig. 3. View of the capacity compensator for the new DLTS measurement system: a) the front panel of the capacitor controller; b) the interior of the capacitor controller; c) the stepper motor with the capacitor.

5. Oprogramowanie sterujące nowym układem do pomiarów metodą DLTS

Kluczowym problemem do rozwiązania podczas tworzenia oprogramowania sterująco - akwizycyjnego w środowisku LabView było uzyskanie poprawnej synchronizacji procesu generacji impulsu zapełniającego warstwę ładunku przestrzennego i procesu rejestracji danych. W tym celu miernik pojemności i próbkę zastąpiono sprzętowym symulatorem przebiegów relaksacyjnych (SSPR), którego schemat przedstawiono na Rys. 4.



Rys. 4. Schemat ideowy symulatora relaksacyjnych przebiegów pojemności.

Fig. 4. Schematic diagram of the capacitance transient simulator.

Kondensator ładowany jest przez diodę i po wyłączeniu impulsu rozładowuje się przez rezystor zastosowany w układzie oraz równolegle do niego włączoną rezystancję wejściową wejścia analogowego AI 0 karty. Symulator zamienia przychodzący z układu impuls prostokątny na przebieg relaksacyjny o stałej czasowej wynikającej z zastosowanych elementów. Impulsy na wejściu i wyjściu symulatora obserwowano na oscyloskopie. Przebiegi przedstawiono na zdjęciu oscyloskopu (Rys. 5), gdzie można zauważyć proces szybkiego ładowania kondensatora poprzez kartę pomiarowo akwizycyjną i powolne rozładowanie ze stałą czasową większą o ponad rząd wielkości.

Symulator sprzętowy umożliwiał tworzenie i testowanie oprogramowania sterująco-akwizycyjnego niezależnie od miernika pojemności BOONTON 7200. Pozwalało to

programiście na pracę zdalną na stanowisku wyposażonym jedynie w kartę pomiarowo--akwizycyjną i symulator miniaturowych rozmiarów.

Jednocześnie, również w środowisku LabView, opracowano program sterujący regulatorem temperatury Lake Shore 340, który jest programem samodzielnym i niezależnym od pomiaru przebiegów pojemności. Program ten, w trybie sprzężenia zwrotnego ustawia temperaturę grzałki wykorzystując jeden z dwóch czujników temperatury podłączonych do sterownika LS 340. Drugi czujnik mierzy temperature w bezpośrednim kontakcie z próbką, a jego wskazania



Rys. 5. Widok impulsu napięciowego na wejściu symulatora (górny) i przebiegu pojemności na jego wyjściu (dolny) na oscyloskopie. Widoczna jest relaksacja pojemności po wyłączeniu impulsu wejściowego.

Fig. 5. View of the voltage pulse at the input of the simulator (top) and the capacitance waveform on its output (bottom) on the oscilloscope. The capacitance relaxation after turning the input pulse off can be seen.

są rejestrowane. Program ten posiada tryb automatycznego doboru optymalnych wartości parametrów P, I, D, które określają charakter dochodzenia do zadanej temperatury. Parametry P, I, D wyznaczone w trybie automatycznym są zapisywane do pliku zewnętrznego i mogą być następnie użyte dla tej samej konfiguracji pomiarowej (tej samej głowicy, kriostatu, uchwytu na próbki) dla zapewnienia powtarzalności warunków pomiaru. Wygląd głównego okna samodzielnego programu sterującego kontrolerem temperatury przedstawiono na Rys. 6.

Końcowa wersja programu obsługującego nowy układ do pomiarów metodą DLTS integruje funkcjonalności powyższych programów. Tryb automatycznego doboru optymalnych wartości parametrów P, I, D nie został



Rys. 6. Widok głównego okna programu do sterowania kontrolerem temperatury LS340 z trybem automatycznego doboru wartości parametrów PID.

Fig. 6. View of the main window of the software for the LS340 temperature controller with the mode enabling automatic selection of the PID parameters.



Rys. 7. Wygląd głównego okna programu sterująco-akwizycyjnego do pomiarów metodą DLTS na ekranie komputera sterująco - akwizycyjnego.

Fig. 7. View of the main window of the control - acquisition software used in the case of the DLTS method. on the screen of the control - acquisition computer.

włączony do programu głównego ponieważ parametry te charakteryzują daną głowicę pomiarową, kriostat lub komorę wysokotemperaturową i nie są zmieniane podczas pomiarów metodą DLTS.

Na Rys. 7 przedstawiono wygląd głównego okna programu sterującego nowym układem. Program ten umożliwia między innymi ustawienie parametrów pomiaru, rozdzielczości rejestracji danych, szybkości oraz zakresu zmiany temperatury podczas całego pomiaru metodą DLTS.

Główne okno można podzielić na dwie części. W części górnej znajdują się pola z których program pobiera wartości parametrów kształtujących impuls zapełniający czas jego trwania oraz liczbę serii pomiarowych. W części tej znajduje się również duże pole z układem współrzędnych w którym podczas pomiaru-"można obserwować niestacjonarny przebieg pojemności, który jest jednocześnie rejestrowany na dysku komputera. Wykres umożliwia jednoczesne wyświetlanie aktualnego przebiegu oraz przebiegu uśrednionego (linia biała). W części dolnej znajduja się pola z których pobierane są wartości parametrów potrzebnych do kontroli temperatury. Sa to miedzy innymi parametry P, I, D oraz wartości poczatkowej i końcowej temperatury pomiaru wraz z wartością kroku temperatury. W części tej można również obserwować proces wyrównywania się temperatury próbki i zadanej temperatury pomiaru. Można również ustawić dla jakiej maksymalnej różnicy między temperatura zadana i zmierzona na próbce ma rozpoczać się pomiar niestacjonarnych przebiegów pojemności. Po wpisaniu wszystkich parametrów wymaganych do wykonania pomiaru i uruchomieniu programu, pomiar wykonywany jest automatycznie aż do osiągnięcia temperatury końcowej.

Na Rys. 8 przedstawiono wyniki próbnych pomiarów testowej diody krzemowej dla różnych amplitud impulsu zapełniającego oraz jeden przebieg uzyskany dla impulsu o dwukrotnie dłuższym czasie trwania dla diody o innej stałej czasowej zaniku pojemności. Dzięki zmianie amplitudy impulsu napięciowego możliwe jest określenie rozkładu zmian koncentracji pułapek głębokich w funkcji



Rys. 8. Przykładowe wyniki próbnych pomiarów niestacjonarnych przebiegów pojemności testowej diody krzemowej dla różnych amplitud impulsu zapełniającego oraz dla diody o innej stałej czasowej przy dłuższym czasie trwania impulsu zapełniającego ilustrujące możliwości zmiany parametrów impulsu napięciowego.

Fig. 8. Exemplary results of the test measurements of the capacitance transients of a silicon diode for different filling pulse amplitudes and for a diode having a different time constant with a longer duration filling pulse, illustrating the possibility of changing the voltage pulse parameters.

głębokości wnikania w warstwę ładunku przestrzennego w obszarze złącza półprzewodnikowego. Z drugiej strony pomiary w funkcji czasu trwania impulsu napięciowego pozwalają uzyskać informacje wskazujące na przykład na obecność linii dyslokacyjnych w pobliżu wykrytych pułapek [12] lub na to, że pewne pułapki charakteryzują się ujemną energią korelacyjną (*negative - U*) [13],

6. Przykładowy pomiar metodą DLTS

Próbne pomiary testowych diod Schottky'ego przeprowadzono w zakresie temperatur pokojowych na próbkach warstw epitaksjalnych SiC. Do pomiaru wybrano warstwy epitaksjalne 4H-SiC o koncentracji elektronów ~1 x 1016 cm-3. Pomiar wykonano w zakresie temperatur od 297 K do 360 K, impuls zapełniający miał amplitudę 10 V przy polaryzacji w kierunku zaporowym wynoszącej również 10 V. Ze wzgledu na szybkie nasycanie się wartości pojemności przyjęto szerokość impulsu zapełniającego wynoszącą 1 ms. Liczba próbek dla zaniku pojemności wynosiła 1000 co daje dobrą zdolność rozdzielczą. Podczas pomiarów odnotowano pewien poziom zakłóceń, w celu ich częściowej kompensacji pomiar dla każdej temperatury uśredniano 10-krotnie. Niestacjonarne przebiegi pojemności zmierzone i zarejestrowane dla temperatur w zakresie od 292 K do 360 K za pomocą nowego układu do pomiarów metodą DLTS sterowanym programem pracującym w środowisku LabView zilustrowano na Rys. 9. Rysunek wykonano w programie Origin 8.

Na Rys. 9 widoczna jest wyraźna zmiana stałej czasowej relaksacyjnych przebiegów pojemności w funkcji temperatury dla diody Schottky'ego wykonanej na warstwie epitaksjalnej 4H-SiC. Zmiana stałej czasowej jest związana z termiczną emisją elektronów do pasma przewodnictwa, które są w tym przypadku nośnikami większościowymi.

7. Analiza wyników

Uzyskane dane pomiarowe zostały następnie przeanalizowane programem Zanwis napisanym w środowisku Matlab, który od kilkunastu lat jest rozwijany w ITME na potrzeby analizy danych uzyskanych za pomocą innej metody badawczej stosowanej w ITME. Metodą tą jest Niestacjonarna Spektroskopia Pojemnościowa o Wysokiej Rozdzielczości (HRPITS) [9]. Program Zanvis jest programem pracującym w środowisku MatLab i może być używany na dowolnym komputerze klasy PC. W opisywanym przypadku był to komputer sterująco - akwizycyjny.

W ramach niniejszej pracy wykonano dwa rodzaje analizy niestacjonarnych przebiegów pojemności metodami numerycznymi. Pierwszą zastosowaną metodą analizy danych była procedura korelacyjna, której działanie jest analogiczne do stosowanej w spektrometrze DLS-81 opartym na woltomierzu typu *lock - in* [8] z tą różnicą, że w tym przypadku możliwe jest przedstawienie nie tylko pojedynczych widm DLTS dla różnych okien szybkości emisji, ale też dwuwymiarowych powierzchni widmowych we współrzędnych szybkość



Rys. 9. Temperaturowa zmiana stałej czasowej niestacjonarnych przebiegów pojemności związanych z pułapkami nośników większościowych, zarejestrowanych dla przykładowej warstwy epitaksjalnej 4H-SiC.
Fig. 9. Temperature change of the capacitance transient time constant related to majority carrier traps, recorded for an exemplary 4H-SiC epitaxial layer.





Rys. 10. a) Korelacyjna powierzchnia widmowa dla warstwy epitaksjalnej 4H-SiC otrzymana metodą DLTS. Linią ciągłą zaznaczono krzywe Arrheniusa wyznaczone na podstawie analizy widma Laplace'a. b) Przekrój powierzchni widmowej dla szybkości emisji nośników ładunku e_n równej 1260 s⁻¹, linią przerywaną zaznaczono widmo DLTS uzyskane za pomocą spektrometru DLS-81 dla szybkości emisji nośników ładunku równej 226 s⁻¹. **Fig. 10.** a) Correlation spectral surface for the 4H-SiC epitaxial layer obtained by capacitance transient spectroscopy. The solid line indicates the Arrhenius plots estimated from the Laplace spectrum analysis. b) Cross-section of the spectral surface for the carrier emission rate e_n equal to 1260 s⁻¹ the dashed line presents the DLTS spectra obtained by using the DLS-81 spectrometer for the carrier emission rate e_n equal to 226 s⁻¹.

emisji – temperatura co poprawia czytelność obrazowania struktury defektowej oraz poprawia dokładność wyznaczenia krzywych Arrheniusa danych równaniem

$$\ln(T^2/e_n) = (E_a/kT) + \ln(1/\sigma_n\gamma_n), \qquad (1)$$

w którymŁ *T* oznacza temperaturę, e_n – szybkość emisji elektronów, E_a – energię aktywacji termicznej, k – stałą Boltzmana, σ_n – przekrój czynny na wychwyt elektronów a γ_n – stałą materiałową.

Wynik przeprowadzenia analizy metodą korelacyjną danych pomiarowych uzyskanych dla warstwy epitaksjal-

Rys. 11. a) Prążki widmowe Laplace'a dla warstwy epitaksjalnej 4H-SiC otrzymane metodą niestacjonarnej spektroskopii pojemnościowej. Linią ciągłą zaznaczono krzywe Arrheniusa wyznaczone na podstawie analizy widma Laplace'a. b) Przekrój powierzchni widmowej dla szybkości emisji nośników ładunku e_n równej 1260 s⁻¹.

Fig. 11. a) Laplace spectral fringes for the 4H-SiC epitaxial layer obtained by capacitance transient spectroscopy. The solid line indicates the Arrhenius plots estimated from the Laplace spectrum analysis. b) Cross-section of the spectral surface for the carrier emission rate e_{μ} equal to 1260 s⁻¹.

nej 4H-SiC przedstawiono na Rys. 10a. Rys. 10b przedstawia natomiast przekrój tej powierzchni widmowej dla szybkości emisji e_n równej 1260 s⁻¹.

Na Rys. 10a widocynz jest szeroki prążek widmowy związany ze zmianą stałej czasowej niestacjonarnego przebiegu pojemności. Można zauważyć, że szybkość emisji zwiększa się wraz ze zmianą temperatury, jednak ze względu na dużą szerokość połówkową prążka widmowego trudno wyznaczyć krzywą Arrheniusa związaną z tą zmianą szybkości emisji. Biorąc pod uwagę Rys. 10b widoczne jest, że powyższe widmo składa się z sygnałów pochodzących z przynajmniej dwóch poziomów pułapkowych, których nie można było rozróżnić za pomocą miernika DLS-81. Drugą metodą analizy niestacjonarnych przebiegów pojemności była metoda oparta na procedurze *Odwrotnej Transformaty* Laplace'a [9, 5 - 6]. Procedura ta jest bardzo czuła ale jednocześnie jest wrażliwa na szum pojawiający się w danych pomiarowych. Poniżej przedstawiono powierzchnię widmową Laplace'a powstałą w wyniku przeprowadzenia procedury *Odwrotnej Transformaty* Laplace'a dla tych samych danych co w przypadku metody korelacyjnej wraz z przekrojem dla tej samej szybkości emisji $e_n = 1260 \text{ s}^{-1}$.

Jak widać na Rys. 11a - b procedura ta pozwoliła lepiej rozdzielić dwie składowe relaksacyjnych przebiegów pojemności w tym zakresie temperatur. Linie ciągłe obecne na rysunku 10a i 11 a ilustrują krzywe Arrhenius'a, będące sygnaturami pułapek głębokich wykrytych w mierzonym materiale. Wykryte pułapki T1 i T2 charakteryzowały się energią aktywacji E_a wynoszącą odpowiednio 0,563 eV i 0,669 eV oraz parametrem przedeksponencjalnym A wynoszącym odpowiednio 1,00 x 10⁶ K-²s⁻¹ i 7,51 x 108 K-²s⁻¹. Pułapki te są związane prawdopodobnie z typowymi dla 4H-SiC poziomami $Z_{1/2}$ obserwowanymi w warstwach epitaksjalnych.

Nowe stanowisko pomiarowe do charakteryzacji centrów defektowych metodą DLTS umożliwia pomiary struktur posiadających pojemność elektryczną, w szczególności pomiary materiałów półprzewodnikowych zawierających złacze prostujace. Miernik pojemności pozwala na pomiar pojemności złącz w zakresie od 0,001 pF do 2000 pF oraz ich konduktancji w zakresie od 0,01 µs do 2000 µs. Czas trwania impulsu zapełniającego można wybierać z zakresu od 1 µs do 1 s, a maksymalna częstotliwość z jaką sygnał może być próbkowany to 1 MHz. Pozwala to na rejestrację przebiegów relaksacyjnych o czasie trwania do kilku sekund. Polaryzację złącza w kierunku zaporowym można zmieniać w zakresie od 0 do 10 V z możliwością rozszerzenia do 60 V. Rejestrowane przebiegi mogą być uśredniane dowolna ilość razy, w praktyce liczba uśrednień nie przekracza 1000 razy i zależy od wybranego czasu trwania rejestracji pojedynczego impulsu. Zakres temperatur pomiaru zależy od zastosowanego kriostatu lub komory wysokotemperaturowej. Dedykowany technice DLTS kriostat umożliwia pomiary w zakresie od 78 K do ~ 500 K co pozwala na pomiar także materiałów o szerokiej przerwie zabronionej takich jak SiC i GaN. Zastosowane procedury pozwalają na analizę całych powierzchni widmowych, a nie widm pojedynczych. Przekłada się to na lepsze zrozumienie procesów zachodzących w obecności struktury defektowej i umożliwia zaobserwowanie zależności nie obserwowanych dotąd podczas analizy kilku jednowymiarowych widm DLTS uzyskanych dla kilku okien szybkości emisji. Kilkakrotnie większa czułość procedury korelacyjnej pozwala także na obserwację sygnałów dotad nie obserwowanych. Możliwe jest rozdzielenie szerokich prażków widmowych i rozdzielenie pułapek różniących się energią aktywacji zaledwie 0,005 eV.

8. Podsumowanie

W ramach niniejszej pracy zrealizowano następujące zadania:

 zestawiono aparaturę wchodzącą w skład nowego układu pomiarowego wraz z wszelkimi niezbędnymi do przeprowadzania pomiarów metodą DLTS komponentami.

• zbudowano i wdrożono cyfrowy układ automatycznej kompensacji.

opracowano dedykowane oprogramowanie sterujące
 akwizycyjne dla nowego układu pomiarowego.

• przeprowadzono próbne pomiary warstw epitaksjalnych 4H-SiC i zarejestrowano dane pomiarowe w funkcji temperatury w sposób zautomatyzowany.

• zastosowano procedury numeryczne do obróbki i analizy danych pomiarowych. W szczególności zastosowano procedurę korelacyjną oraz procedurę opartą na Odwrotnej Transformacie Laplace'a.

Jak wskazują uzyskane wyniki, nowe stanowisko pomiarowe do charakteryzacji centrów defektowych metodą DLTS jest efektywnym narzędziem badania centrów defektowych w materiałach półprzewodnikowych. W chwili oddawania niniejszej pracy do recenzji nowe stanowisko jest gotowe go pomiarów w nowo zainstalowanym kriostacie azotowym, umożliwiającym pomiary w szerokim zakresie temperatur – od 78 K do ~ 500 K. W perspektywie planowane jest również rozbudowanie układu o przystawkę do oświetlania próbki wewnątrz kriostatu, a także zainstalowanie układu zewnętrznego wyzwalania impulsu zapełniającego umożliwiającego polaryzację próbki do napięć rzędu kilkudziesięciu woltów.

Literatura:

- [1] Lang D. V.: Deep-level transient spectroscopy: A new method to characterize traps in semiconductors, *J. Appl. Phys.*, 1974, 45, 3023
- [2] Sah C. T., Forbes L., Rosier L. L., Tasch Jr. A. F.: Thermal and optical emission and capture rates and cross sections of electrons and holes at imperfection centers in semiconductors from photo and dark junction current and capacitance experiments, *Solid State Electron.*, 1970, 13, 759
- [3] Kozubal M.: Wpływ zawartości płytkich domieszek na właściwości i koncentrację głębokich centrów defektowych w monokryształach SiC, rozprawa doktorska, Warszawa, 2011
- [4] Kruszewski P.: Bariery energetyczne w procesach zmiany stanu ładunkowego półprzewodnikowych na-

nokropek kwantowych systemu InAs/GaAs, rozprawa doktorska, Warszawa, 2010

- [5] Dobaczewski L. et al.: Laplace transform deep-level transient spectroscopic studies of defects in semiconductors, J. Appl. Phys., 1994, 76, 194
- [6] Provencher S. W.: Contin: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations, *Comp. Phys. Communications*, 1982, 27, 213
- [7] Weese J.: A reliable and fast method for the solution of Fredhol integral equations of the first kind based on Tikhonov regularization, *Comp. Phys. Communications*, 1992, 69, 99
- [8] Research Institute for Technical Physics of the HAS, Deep Level Spectrometer Manual, MTA MFKI, 1981
- [9] Pawłowski M.: Obrazowanie struktury defektowej

materiałów półizolujących z wykorzystaniem niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej, Wydawnictwo WAT, 2007

- [10] Boonton Electronics Corporation, Model 7200 Capacitance Meter Instruction Manual, New Jersey, 1996
- [11] Åström K. J., Hägglund T.: PID Controllers. Theory, Design and Tunning, Instrument Society of America, 1995
- [12] Kamiński P., Kozłowski R., Kozubal M., Miczuga M., Palczewska M., Pawłowski M. G., Pawłowski M.: Investigation of defect levels in 6H-SiC single crystals, *Phys. Stat. Sol. C*, 2007, 4, 2967
- [13] Dobaczewski L., Kaczor P.: Ionization and capture kinetics of DX centres in AlGaAs and GaSb: approach for a negative-U defect, *Semicond. Sci. Technol.*, 1991, 6, B51 - B57

Tlenek grafenu jako pasywny modulator dobroci w laserze na ceramice Nd:YAG

Dariusz Podniesiński, Krzysztof Librant, Anna Kozłowska, Magdalena Nakielska, Ludwika Lipińska

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;

e-mail: dariusz.podniesinski@itme.edu.pl

Streszczenie: W artykule przedstawione zostały wyniki eksperymentów generacyjnych, w układzie lasera na ceramice Nd:YAG z pasywnym modulatorem dobroci zbudowanym na bazie tlenku grafenu. Opisano sposób przygotowania próbek tlenku grafenu na podłożu płytek szkła SiO₂, zbudowane stanowisko lasera oraz sposób przeprowadzenia pomiarów. Badany tlenek grafenu, wytworzony w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, wykazał właściwości nasycalnego absorbera. Zastosowanie tlenku grafenu o transmitancji w zakresie $80 \div 86\%$ pozwoliło uzyskać na wyjściu lasera generację impulsową o częstotliwości w zakresie $54 \div 250$ kHz. Zarejestrowana maksymalna średnia moc wyjściowa lasera wynosiła $P_{ir} = 330$ mW.

Slowa kluczowe: grafen, tlenek grafenu, laser na ciele stałym, nasycalny absorber

Graphene oxide as passively Q - switched modulator for ceramic Nd:YAG laser

Abstract: This paper presents the results of generation experiments in the setup of a ceramic Nd: YAG laser with graphene oxide as a passive Q - switched modulator. The preparation method of graphene oxide samples on the surface of SiO₂ glass, the arrangement of the laser setup and the measurement method are also described. The studied graphene oxide produced at the Institute of Electronic Materials Technology showed the properties of a saturable absorber. The application of graphene oxide with transmittance in the range of (80 - 86) % allowed the pulse laser operation in the frequency range of (54 - 250) kHz. The maximum recorded average output power of the laser was $P_{av} = 330$ mW.

Key words: graphene, graphene oxide, solid state laser, saturable absorber

1. Wstęp

W ostatnim dziesięcioleciu szczególne miejsce w zakresie poszukiwań i badań nowych materiałów do zastosowań technicznych zajmuje grafen będący czystą formą węgla. Jego charakterystyczne właściwości wyróżniają go spośród innych dostępnych materiałów. Podstawowymi zaletami grafenu jest jego dwuwymiarowa struktura wewnętrzna utworzona z heksagonalnych powiązań atomów węgla o grubości pojedynczego atomu oraz zerowa wartość przerwy energetycznej. Transmitancja pojedynczej warstwy grafenu wynosi T = 97,7 % w szerokim zakresie spektralnym od nadfioletu do dalekiej podczerwieni. Te osobliwe cechy powodują, że możliwości aplikacyjne grafenu mają bardzo szeroki zakres zastosowań w elektronice, chemii przemysłowej, medycynie i wojsku. Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych będac jednym z nielicznych na świecie producentów grafenu współpracuje z wieloma ośrodkami naukowymi [1] oraz sam prowadzi badania w celu określenia jego właściwości oraz zastosowań użytkowych. Jednym z wielu możliwych zastosowań grafenu jest wykorzystanie go jako absorbera nasycalnego w układach pasywnego modulatora dobroci w laserach światłowodowych [2] oraz laserach na ciele stałym [3 - 4]. Aktualnie w technice laserowej w celu uzyskania pracy impulsowej stosowane są rozwiązania komercyjne oparte na modulatorach aktywnych i pasywnych montowanych wewnatrz rezonatorów, których bazowymi

elementami są aktywne materiały optyczne wykazujące cechy absorberów nasycalnych. Najczęściej stosowanymi materiałami bazowymi w aktywnych modulatorach dobroci rezonatora (wymagającymi sterowania parametrami z zewnętrz) są: KDP, ADP, LiNbO₂, LiTaO₂, TiO₂ wykorzystywane do zmiany polaryzacji pod wpływem przyłożonego pola elektrycznego. W przeciwieństwie do modulatorów aktywnych rozwiązania pasywne nie wymagają dodatkowych urządzeń sterujących. Wynika to z właściwości optycznych materiału aktywnego i aktualnej gęstości mocy dostarczonej do rezonatora. Najczęściej stosowanymi materiałami bazowymi w modulatorach pasywnych są: Cr⁴⁺:YAG, Cr⁴⁺:GSGG, V³⁺:YAG, Co²⁺:MgAl₂O₄. Przedstawione w artykule rozwiązania wykorzystują materiały o charakterze objętościowym i każdy z nich operuje w ograniczonym zakresie długości fal. Absorber nasycalny na bazie grafenu jest elementem dwuwymiarowym i teoretycznie możliwy jest do nałożenia bezpośrednio na zwierciadle wyjściowym lub na powierzchni materiału aktywnego lasera na ciele stałym. Może być on również nakładany na płytkę płasko - równoległą wstawianą w tor optyczny rezonatora. W systemach laserów światłowodowych pracujących w układach pierścieniowych, grafen nakładany jest na czoło światłowodu zakończonego najczęściej złączem typu SMA905 lub FC/PC.

Inspiracją do podjęcia tego tematu były publikacje grupy chińskich badaczy [4 - 6] z ostatnich dwóch lat, w których przedstawiono wyniki eksperymentów



Rys. 1. Tlenek grafenu wyprodukowany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w procesie zmodyfikowanej metody Hummersa: a) postać płynna tlenku grafenu, b) fotografia SEM płatków tlenku grafenu.

Fig. 1. Graphene oxide obtained at the Institute of Electronic Materials Technology using the modified Hummers method: a) the liquid form, b) flakes of graphene oxide (SEM).

z tlenkiem grafenu w układach laserów na ciele stałym. W Polsce prowadzono dotychczas prace nad niskoenergetycznym zastosowaniem grafenu i tlenku grafenu w układach laserów światłowodowych (np. Politechnika Wrocławska). W opisanych poniżej badaniach wybranych właściwości grafenu autorzy skupili się na możliwości zastosowania tlenku grafenu GO (graphene oxide), jako pasywnego modulatora dobroci w układzie lasera na ceramice Nd:YAG generującego promieniowanie o długości fali $\lambda = 1064$ nm. Celem niniejszej pracy było uzyskanie impulsowej generacji lasera z pasywną modulacją dobroci rezonatora, bez stawiania określonych wymagań dla parametrów energetycznych wyjściowego promieniowania lasera.

2. Przygotowanie materiału badawczego.

Analizując nieliczne doniesienia literaturowe dotyczące przygotowania tlenku grafenu do zastosowania go w układzie pasywnego modulatora dobroci laserów na ciele stałym można przyjąć, że stosowane są różne metody mające na celu otrzymanie jednorodnej warstwy GO. Do stabilizacji położenia płatków tlenku grafenu w nakładanych warstwach wykorzystuje się najczęściej substancje: alkohol poliwinylowy PVA (*Polyvinyl Alcohol*) [4], polimetakrylan metylu PMMA (*Polymethyl Methacrylate*) [5], oraz dodecylosiarczan sodu SDS (*Sodium Dodecyl Sulfate*) [6]. Nakładanie warstw tlenku grafenu na szklane podłoża jest długotrwałe, wymaga stosowania specjalistycznych procedur chemicznych i przyrządów takich jak wirówki i suszarki z możliwością kontroli przebiegu procesu. Ze względu na występujące ograniczenia techniczne postanowiono opracować własną metodę szybkiego przygotowania próbek absorbera nasycalnego na podłożu szkła kwarcowego. W tym celu zastosowano tlenek grafenu (Rys. 1) otrzymany wcześniej w procesie zmodyfikowanej metody Hummersa [7 - 9].

Gęsty roztwór tlenku grafenu został rozcieńczony: w pierwszym przypadku w acetonie cz.d.a. C₂H₆O-58,08 g/mol, w drugim przypadku w alkoholu 2 - propanol cz.d.a. $C_{2}H_{o}O - 60,10$ g/mol. Przy wykonywaniu pierwszych próbek nie zwracano uwagi na określona wartość procentową transmitancji otrzymywanych warstw a wymagana była ich przezierność wzrokowa. Istotna była jedynie jednorodność rozkładu tlenku grafenu na powierzchni szkła kwarcowego. Rozcieńczony tlenek grafenu po ujednoliceniu rozkładu gestości w wirówce ultradźwiekowej, w czasie 20 minut został rozprowadzony równomiernie na powierzchni odtłuszczonego szkła i poddany odparowaniu w temperaturze pokojowej. Obserwacje mikroskopowe (mikroskop elektronowy SEM PHENON Prox II gen.) otrzymanych warstw wykazały, że efekty stosowania obu rozpuszczalników znacznie różnią się między sobą. Na Rys. 2 przedstawione jest zdjęcie próbki warstwy tlenku grafenu rozcieńczonego w acetonie cz.d.a. C₂H₆O – 58,08 g/mol.

Zastosowanie acetonu jako rozpuszczalnika spowodowało silne miejscowe agregacje płatków tlenku grafenu na powierzchni szkła SiO₂ o kształtach zbliżonych do płatków śniegu, natomiast alkohol (Rys. 3) przyczynił się do bardziej regularnego rozkładu płatków w postaci linii tworzących sieć wypełnioną jednolitą warstwą tlenku grafenu. Do dalszych badań przyjęto roztwór tlenku grafenu w alkoholu 2 - propanol cz.d.a. $C_3H_{e}O$ –



Rys. 2. Topografia tlenku grafenu rozpuszczonego w acetonie na płytce szkła SiO_2 : a) powiększenie x 430, b) powiększenie x 5400. **Fig. 2.** Topography of graphene oxide dissolved in acetone (C_3H_6O) on a SiO_2 glass plate: a) magnification of 430 x, b) magnification of 5400 x.



Rys. 3. Topografia tlenku grafenu rozpuszczonego w spirytusie metylowym na płytce szkła SiO_2 : a) powiększenie x 380, b) powiększenie x 10000.

Fig. 3. Topography of graphene oxide dissolved in 2-propanol alcohol (C_3H_8O) on a SiO₂ glass plate: a) magnification of 380 x, b) magnification of 10000 x.

60,10 g/mol, na bazie którego wykonano zestaw próbek o różnych transmitancjach. Na Rys. 4a. przedstawione są wykonane próbki tlenku grafenu na podłożach szkła kwarcowego o wymiarach 10 x 10 x 1 mm, które dla porządku zostały ponumerowane metodą kropek. Pierwsza próbka oznaczona jest pojedynczą kreską i określa próbkę referencyjną podłoża ze szkła kwarcowego bez warstwy tlenku grafenu. Na Rys. 4b przedstawiono przykładowe widmo ramanowskie (dla próbki K2) z charakterystycznymi pikami amplitudowymi: **D** z przesunięciem ramanowskim wynoszącym 1350 cm⁻¹ oraz **G** z przesunięciem ramanowskim wynoszącym 1585 cm⁻¹ potwierdzającymi obecność tlenku grafenu na podłożu szkła kwarcowego. Pomiaru charakterystyki dokonano za pomocą spektrometru typu InVia Raman Microscope firmy RENISHOW. Zbiorcza charakterystyka transmitancji wykonanych próbek przedstawiona jest na Rys. 5. Pomiary transmitancji wykonano za pomocą spektrometru typu CARY firmy VARIAN. Wykonane próbki z tlenkiem grafenu różnią się między sobą transmitancjami.

Zmierzona transmitancja poszczególnych próbek dla długości fali $\lambda = 1064$ nm wynosiła: K1 $\rightarrow T = 86,38$ %,

 $K2 \rightarrow T = 80,15 \%, K3 \rightarrow T = 81,48 \%, K4 \rightarrow T = 81,21 \%, K5 \rightarrow T = 75,29 \%, K6 \rightarrow T = 73,21 \%, K7 \rightarrow T = 66,92 \%, K8 \rightarrow T = 50,43 \%$ podłoże ze szkła SiO₂ $\rightarrow T = 93,22 \%.$

Po weryfikacji optycznej do dalszych badań zakwalifikowano próbki K1, K2 i K3.



Rys. 4. Zestaw próbek tlenku grafenu na podłożu szkła SiO_2 przeznaczonych do badań generacyjnych (a) oraz przykładowe widmo ramanowskie dla próbki K2 (b).

Fig. 4. A set of graphene oxide samples on the surface of SiO_2 glass designed for generation experiments (a) and an exemplary Raman spectrum for sample K2 (b).



Rys. 5. Transmitancja tlenku grafenu na podłożu szkła SiO_2 dla próbek K1 - K8 i referencyjnej próbki szklanej SiO_2 . **Fig. 5.** The transmittance of graphene oxide on the surface of SiO_2 glass for samples K1 - K8 and a reference SiO_2 glass sample.

3. Stanowisko laserowe

Na potrzebę eksperymentów generacyjnych z próbkami tlenku grafenu zbudowano stanowisko laboratoryjne lasera na ciele stałym z pompowaniem wzdłużnym. Schemat ideowy stanowiska laserowego przedstawiony został na Rys. 6.

W układzie zastosowana została ceramika komercyjna firmy Konoshima w postaci pręta YAG domieszkowanego 1 % at. neodymu, o wymiarach ϕ 3 x 5 mm. Ceramika (MA) z powierzchnia boczna owinieta folia indowa została zamocowana w profilowanym uchwycie miedzianym pokrytym cienką warstwą złota. Uchwyt umożliwiał utrzymywanie stałej temperatury ceramiki dzięki zastosowanemu modułowi Peltiera, sterowanego przez układ kontroli temperatury na podstawie pomiaru rezystancji termistora NTC 10 kQ zamocowanego blisko materiału aktywnego. Rezonator lasera zbudowany był z płasko--równoległego dichroicznego zwierciadła wejściowego (M1) o średnicy 1" i charakterystyce transmitancyjnej dla długości fali $\lambda = 808$ nm T = 99.5 % oraz dla $\lambda = 1064$ nm T = 0.02 %. Na wyjściu zastosowano płasko-wklęsłe zwierciadło dichroiczne M2 o średnicy 1" i ogniskowej f = -50 mm oraz charakterystyce transmitancji dla długości fali $\lambda = 1064$ nm T = 3 % i $\lambda = 808$ nm T = 0.5 %. Jako pompę zastosowano diodę laserową Spectra Physics typu



Rys. 6. Schemat ideowy lasera na ceramice Nd:YAG: K- zespolony układ soczewek, M1- zwierciadło wejściowe, MAceramika Nd:YAG w uchwycie mocującym, M2- zwierciadło wyjściowe.

Fig. 6. Schematic diagram of the laser on Nd: YAG ceramics: K - combined system of focusing lenses, M1 - input mirror, MA - Nd: YAG ceramics in a mounting block, M2 - output mirror.



Rys. 7. Charakterystyka mocy wyjściowej w funkcji mocy pompy lasera na ceramice Nd:YAG.

Fig. 7. Output power versus pump power for the ceramic Nd:YAG laser.

0129 - 4350 z wyjściem światłowodowym o maksymalnej mocy wyjściowej P = 15 W dla długości fali $\lambda = 808$ nm pracującą w trybie działania ciągłego (cw) wraz z układem zasilania i stabilizacji temperatury. Promieniowanie diody laserowej doprowadzono do materiału aktywnego poprzez zespolony układ soczewek firmy Spectra Physics z wejściem światłowodowym pozwalającym na uzyskanie plamki o średnicy $\phi = 200$ µm. Charakterystykę mocy wyjściowej w funkcji mocy pompy zbudowanego lasera na ceramice Nd:YAG przedstawiono na Rys. 7. Dla mocy pompy 13 W uzyskano wyjściową moc lasera Nd:YAG na długości fali $\lambda = 1064$ nm o wartości P = 2,23 W.

4. Eksperymenty generacyjne

Przygotowane próbki z warstwami tlenku grafenu na podłożu szkła SiO_2 zamocowano w specjalnych uchwytach pozwalających na wstawienie ich w tor optyczny rezonatora Rys. 8.



Rys. 8. Rezonator lasera na ceramice Nd:YAG: a) uchwyt z próbką tlenku grafenu, b) uchwyt z próbką tlenku grafenu w rezonatorze lasera.

Fig. 8. The laser resonator on Nd:YAG ceramics: a) a mounting block with a graphene oxide sample, b) a mounting block with a graphene oxide sample in the laser resonator.



Rys. 9. Stanowisko pomiarowe lasera na ceramice Nd:YAG z tlenkiem grafenu jako nieliniowym absorberem. K - zespolony układ soczewek, M1 - zwierciadło wejściowe, MA - ceramika Nd:YAG w uchwycie mocującym, GO - próbka tlenku grafenu, M2 - zwierciadło wyjściowe, L - zwierciadło całkowicie odbijające (przy pomiarze charakterystyk amplitudowych), LM3 - sonda miernika mocy promieniowania laserowego, S-PIN - detektor. **Fig. 9.** Experimental setup for the laser on Nd:YAG ceramics with graphene oxide as a nonlinear absorber. K - combined system of focusing lenses, M1- input mirror, MA - Nd:YAG ceramics in a mounting block, GO - graphene oxide sample, L - fully reflective mirror (for measuring the amplitude characteristics), LM3 - probe of a laser radiation sensor, S-PIN detector, M2 - output mirror.

W eksperymentach generacyjnych z próbkami tlenku grafenu przeprowadzono pomiary wyjściowej mocy średniej z wykorzystaniem miernika mocy promieniowania laserowego FieldMaster wraz z sondą LM3 firmy Coherent oraz pomiary charakterystyk amplitudowych z wykorzystaniem detektora S-PIN firmy Hamamatsu i cyfrowego oscyloskopu HP54720D. Schemat ideowy układu stanowiska pomiarowego przedstawiono na Rys. 9.

5. Wyniki badań

Eksperymenty z próbkami tlenku grafenu przeprowadzone były w celu określenia możliwości uzyskania w układzie lasera na ciele stałym pracującym w trybie ciągłym, samoistnej generacji impulsowej. Badaniu poddano wybrane trzy próbki K1, K2 i K3 o transmisjach T > 80 %. Realizacja eksperymentów przebiegała dwuetapowo. Etap pierwszy polegał na uzyskaniu generacji impulsowej oraz rejestracji charakterystyk amplitudowych z określeniem czasu trwania i częstotliwości impulsów. Etap drugi polegał na pomiarze średniej mocy wyjściowej i porównaniu jej z mocą lasera w trybie działania ciągłego.

5.1. Etap pierwszy

Każdą próbkę tlenku grafenu wstawiano kolejno do rezonatora lasera między pręt ceramiki Nd:YAG a zwierciadło wyjściowe. Na zewnątrz lasera w torze osi optycznej ustawiono spolaryzowany napięciem ujemnym szybki fotodetektor typu S-PIN z filtrem ND, którego wyjście podłączono do oscyloskopu cyfrowego o paśmie 500 MHz i impedancji wejściowej 50 Ω . Obserwowano zmiany rejestrowanego sygnału optycznego w funkcji



Rys. 10. Przykładowe oscylogramy sygnałów wyjściowych lasera na ceramice Nd:YAG zarejestrowane z próbką tlenku grafenu K1. a) najniższa częstotliwość impulsów f = 54 kHz, b) najwyższa częstotliwość impulsów f = 105 kHz, c) najdłuższy czas trwania impulsów $t_i = 1,3125$ µs, d) najkrótszy czas trwania impulsów $t_i = 1,0875$ µs.

Fig. 10. Examplary waveforms of output signals of the ceramic Nd: YAG laser recorded with the sample of graphene oxide K1. a) the lowest pulse frequency f = 54 kHz, b) the highest pulse frequency f = 105 kHz, c) the highest pulse duration $t_i = 1.3125$ µs, d) the lowest pulse duration $t_i = 1.0875$ µs.

mocy pompy. Przykładowe oscylogramy uzyskanej generacji impulsowej dla próbki K1 przedstawiono na Rys. 10. Wraz ze zmianą mocy pompy parametry rejestrowanych sygnałów ulegały zmianie. Dla próbki K1 o transmitancji początkowej T = 86,38 % zarejestrowano zmiany częstotliwości impulsów w zakresie od 54 kHz do 105 kHz, natomiast czas trwania impulsów ulegał zmianie w zakresie od 1,0875 µs do 1,3125 µs. Dla próbki K2 o transmitancji początkowej T = 80,15 % zarejestrowano zmiany częstotliwości impulsów w zakresie od 95 kHz do 123 kHz przy zmianie czasu trwania impulsów w zakresie od 750 ns do 800 ns. Dla próbki K3 o transmitancji początkowej T = 81,48 % zarejestrowano zmiany częstotliwości impulsów w zakresie od 172 kHz do 250 kHz, natomiast czas trwania impulsów ulegał zmianie w zakresie od 450 ns do 504 ns.

5.2. Etap drugi

Uzyskanie generacji impulsowej lasera w pierwszym etapie uzasadniło przeprowadzenie pomiarów średniej mocy wyjściowej lasera dla badanych próbek K1, K2 i K3. W tym celu zastosowano miernik mocy promieniowania laserowego FieldMeter firmy Coherent z sondą LM3 pozwalającą na wykonywanie pomiarów do wartości P = 3 W. W celu określenia wpływu płytki referencyjnej ze szkła SiO₂ wprowadzonej do układu rezonatora na parametry lasera przeprowadzono dodatkowy eksperyment generacyjny. Otrzymaną charakterystykę mocy wyjściowej w funkcji mocy pompy pokazano na Rys. 11.

Charakterystyka mocy wyjściowej z płytką referencyjną została porównana z charakterystyką lasera w układzie podstawowym. Jak widać wprowadzenie płytki referencyjnej spowodowało drastyczne obniżenie mocy wyjściowej do P = 0.4 W. W dalszych eksperymentach laserowych



Rys. 11. Wpływ wstawienia płytki SiO₂ do układu rezonatora lasera na ceramice Nd:YAG na moc wyjściową. **Fig. 11.** Effect of inserting the SiO₂ plate into the laser resonator on Nd: YAG ceramics on the output power.



Rys. 12. Charakterystyka lasera na ceramice Nd:YAG w układzie modulacji dobroci na tlenku grafenu dla próbki K1. **Fig. 12.** Characteristics of the ceramic Nd: YAG laser with a graphene oxide Q - switch system for sample K1.

otrzymywane wyniki odnoszono do charakterystyki z płytką referencyjną. Wyniki przeprowadzonych pomiarów wyjściowej mocy średniej w funkcji zmian mocy pompy zostały zademonstrowane na Rys. 12 - 14.

Maksymalna wartość wyjściowej mocy średniej wyniosła: dla próbki K1 $P_{sr} = 160$ mW przy mocy pompy P = 8W, dla próbki K2 $P_{sr} = 330$ mW przy mocy pompy P = 8,75 W, dla próbki K3 $P_{sr} = 88$ mW przy mocy pompy P = 1,2 W.

6. Podsumowanie

W pracy podjęto próby sprawdzenia możliwości zastosowania tlenku grafenu wytwarzanego w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych jako absorbera nasycalnego w układzie lasera na ciele stałym. Uzyskane na dzień dzisiejszy wyniki eksperymentalne potwierdzają, że tlenek grafenu ma własności absorbera nieliniowego i może być wykorzystany w układach laserów na ciele stałym jako pasywny modulator dobroci. Generację impulsową promieniowania wyjściowego uzyskano dla próbek z transmitancjami początkowymi



Rys. 13. Charakterystyka lasera na ceramice Nd:YAG w układzie modulacji dobroci na tlenku grafenu dla próbki K2. **Fig. 13.** Characteristics of the ceramic Nd: YAG laser with a graphene oxide Q-switch system for sample K2.



Rys. 14. Charakterystyka lasera na ceramice Nd:YAG w układzie modulacji dobroci na tlenku grafenu dla próbki K3. **Fig. 14.** Characteristics of the ceramic Nd: YAG laser with a graphene oxide Q - switch system for sample K3.

z zakresu od T = 80 % do T = 86 % (dla długości fali $\lambda = 1064$ nm). Maksymalna moc średnia zarejestrowano dla próbki K2, która wyniosła $P_{4\pi} = 330$ mW przy mocy pompy P = 8,75 W(dla długości fali $\lambda = 808$ nm). Zmiana gęstości mocy promieniowania diody pompującej wpływała na własności impulsów promieniowania wyjściowego. Zmiany repetycji impulsów promieniowania wyjściowego dla próbek K1, K2 i K3 rejestrowano w zakresie od f = 54 kHz do f = 250 kHz, a czasy trwania impulsów ulegały zmianie w zakresie od $t_i = 450$ ns do $t_i = 1087,5$ ns. Na tym etapie badań nie określano zależności częstotliwości repetycji i czasów trwania impulsów w funkcji mocy lasera pompującego, jak również nie wyznaczano wartości krytycznych gęstości promieniowania laserowego dla tlenku grafenu, pozostając przy określeniu podstawowych charakterystyk mocy wyjściowej w funkcji mocy lasera pompujacego.

W trakcie przygotowywania próbek tlenku grafenu na podłożu SiO₂ oraz realizacji eksperymentów laserowych wystąpiło szereg problemów, które w istotny sposób wpłynęły na osiągnięte wyniki.

Ważnym zagadnieniem wymagającym dopracowania jest metoda nakładania warstw tlenku grafenu na podłoże. Szczególnie istotne jest osiągnięcie jednorodności rozkładu płatków tlenku grafenu na przyjętym podłożu szkła SiO₂, która musi być lepsza od uzyskanej w eksperymencie. Występująca nierównomierność rozkładu płatków grafenu na podłożu pokazana na Rys. 3 powodowała potrzebę wstępnej korekcji położenia absorbera w płaszczyźnie XY prostopadłej do osi rezonatora. Optymalizacja położenia próbki do miejsca o jednorodnej gęstości w polu oddziaływania promieniowania wewnątrz rezonatora pozwalała na uzyskanie generacji laserowej.

Z tego powodu porównując charakterystyki średnich mocy wyjściowych dla przedstawionych próbek K1 ÷ K3 daje się zauważyć występujące duże różnice uzyskanych wartości. Pomimo zbliżonych do siebie charakterystyk transmisyjnych w zakresie ich wartości początkowych od T = 80 % do T = 86 % (dla długości fali $\lambda = 1064$ nm) i realizacji pomiarów w tych samych warunkach laboratoryjnych jedynie dla próbki K2 uzyskano charakterystykę mocy wyjściowej o przebiegu bliskim charakterystyce referencyjnej.

Znaczny wpływ na występujące zmniejszenie mocy wyjściowej lasera przy pracy z tlenkiem grafenu w stosunku do lasera bez tlenku grafenu miało zastosowanie płytek ze szkła SiO₂ bez pokryć antyrefleksyjnych dostosowanych do występującej długości fali.

W trakcie eksperymentów zauważono negatywny wpływ wzrostu gęstości promieniowania laserowego w układzie rezonatora na tlenek grafenu, który po przekroczeniu wartości krytycznej (różnej dla każdej próbki) ulegał uszkodzeniu. Na skutek nadmiernego wzrostu temperatury w polu oddziaływania promieniowania na tlenku grafenu występowało przebarwienie i ablacja punktowa powodująca trwałe zatrzymanie modulacji laserowej.

Poruszane w pracy zagadnienia stanowić będą przedmiot dalszych badań pozwalających na szczegółowe określenie możliwości i zakresu zastosowań tlenku grafenu w technice laserowej

Literatura

- Sobon G. et al: Graphene oxide vs. Reduced graphene oxide as saturable abbsorbers for Er-doped passively mode-locked fiber laser, *Optics Express*, 13 aug. 2012, 17, 19463
- [2] Sobon G. et al: Chirped pulse amplification of a femtosecond Er-doped fiber laser mode-locked by a graphene saturable absorber, *Laser Phys. Lett.*, 2013, 10, 035104
- [3] Shaojie Men et al: A graphene passively Q switched Nd:YAG ceramic laser at 1123 nm, *Laser Phys. Lett.*, 2013, 10, 035803
- [4] Man Jiang et al: Low-repetition high-energy passively Q-switched Nd:YAG solid laser based on graphene saturable absorber operating at 1064 nm, *Current Nanoscience*, 2012, 8, 60 - 63
- [5] Man Jiang et al: Graphene-based passively Q-switched diode-side-pumped Nd:YAG solid laser, *Optics Communications*, 2011, 284, 5353 - 5356
- [6] Yonggang Wang et al: Graphene oxide absorbers for Watt-Level High-Power Passive Mode-Locked Nd:GdVO₄, *Journal of Lightwave Technology*,October 15, 2012, 30, 20
- [7] Daniela C., Marcano et al: Improved synthesis of graphene oxide; ACSNANO, July 22, 2010, 4, 8, (www.acsnano.org)
- [8] Hwee Ling Poh et al: Graphenes prepared by Staudenmaier, Hofmann and Hummers methods with consequent thermal exfoliation exhibit very different electrochemical properties, *Nanoscale*, 2012, 4, 3515 (www.rsc.org/nanoscale)
- [9] Hummers W. S., Offeman R. E.: Preparation of graphitic oxide, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 1339

Wpływ składu chemicznego fazy ciekłej na własności niedomieszkowanych kryształów Bi, Se,

Andrzej Hruban¹, Andrzej Materna¹, Stanisława Strzelecka¹, Mirosław Piersa¹, Wacław Orłowski¹, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner¹, Ryszard Diduszko¹, Magdalena Romaniec¹, Wojciech Dalecki¹, Agnieszka Wołoś².

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: andrzej.hruban@itme.edu.pl

> ² Instytut Fizyki Doświadczalnej Uniwersytet Warszawski
> ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Streszczenie: W pracy przedstawione są wyniki badań dotyczących otrzymania dużych kryształów Bi₂Se₃ (L ~ 140 mm) typu *n* o obniżonej koncentracji nośników prądu. Materiał taki jest niezbędny do otrzymania kryształów Bi₂Se₃ domieszkowanych Ca na typ *p*, dla których możliwe są obserwacje elektronów z topologicznej, metalicznej powierzchni. Kryształy wzrastały zmodyfikowaną metoda Bridgmana. Własności fizyczne otrzymanych kryształów oceniano przy zastosowaniu następujących metod: parametry elektryczne przez pomiar rezystywności i efektu Halla w temperaturze pokojowej i w funkcji temperatury w zakresie (10 – 320) K, pomiar składu atomowego metodą EDX, składu chemicznego metodą XRD, jakość struktury oceniano przez obserwację w mikroskopie optycznym, skaningowym i AFM. Otrzymano kryształy typu *n* o koncentracji nośników w zakresie 2 x 10¹⁹ cm⁻³ – 3 x 10¹⁷ cm⁻³. W obszarach o koncentracji *n* < 5 x 10¹⁸ cm⁻³ obserwuje się wytrącenia Se. Duże zagęszczenie wydzieleń obserwuje się w końcowej części hodowanych kryształów powyżej 0,9 ich długości. Na próbkach o koncentracji nośników ~ 3 x 10¹⁷ cm⁻³ w pomiarach rezystywności w funkcji temperatury w obszarze *T* < 30 K obserwuje się wzrost rezystywności ze spadkiem temperatury, wskazujący na półprzewodnikowe własności tego materiału.

Słowa kluczowe: selenek bizmutu, Bi,Se,, izolator topologiczny, struktura pasmowa, wytrącenia Se

Influence of chemical composition of the melt on physical properties of Bi₂Se₃ crystals

Abstract: In this paper the results of the investigation into growth of n – type Bi₂Se₃ crystals with decreased carrier concentration are presented. Such a material is used for obtaining Ca – doped p – type Bi₂Se₃, in the case of which the observation of electrons from the metallic topological surface is possible. Crystals were grown by the Vertical Bridgman method (VB). For the evaluation of their physical properties the following methods were applied: resistivity and Hall effect measurements at room temperature and as a function of temperature in the (10 – 320) K range, EDX (atomic composition of compounds), XRD (chemical composition), Nomarski microscopy, scanning microscopy and AFM. Crystals with n – type conductivity and carrier concentration in the range between 2 x 10¹⁹ cm⁻³ and 3 x 10¹⁷ cm⁻³ were grown. In the material with carrier concentration $n < 5 \times 10^{18}$ cm⁻³ the precipitates of metallic Se were observed. A high concentration of Se inclusions was detecteded in the tail part of the crystals, above 0.9 of their length, when the Se excess in the melt was significantly raised. For the samples with carrier concentration $n ~ 3 \times 10^{17}$ cm⁻³, an increase in resistivity when decreasing the temperature was observed, which indicates semiconducting properties of the material.

Key words: bismuth selenide, Bi, Se, topological insulator, band structure, precipitates Se

1. Wstęp

Odkrycia i potwierdzenie doświadczalnie zjawisk fizycznych charakterystycznych dla izolatorów topologicznych takich jak np. spinowy kwantowy efekt Halla są w ostatnich latach tematem wielu intensywnych prac i rozważań teoretycznych. Izolator topologiczny różni się od typowych metali albo izolatorów tym, że objętość jego jest izolatorem (z objętościową przerwą energetyczną), podczas gdy jego "powierzchnia" ma zerową przerwę energetyczną, a więc zachowuje się jak metal. Stany powierzchniowe (lub brzegowe w strukturach dwuwymiarowych) są topologicznie chronione. Struktura pasmowa izolatora topologicznego przedstawiona jest na Rys. 1.

Interesującą grupą materiałów trójwymiarowych będących izolatorami topologicznymi, znanymi dotychczas jako materiały termoelektryczne są związki bizmutu: Bi₂Se₃,



Rys. 1. Struktura pasmowa izolatora topologicznego (conduction band – pasmo przewodnictwa, valence band – pasmo walencyjne, surface states – stany powierzchniowe) z widocznym stożkiem Diraca dla stanów powierzchniowych [1].

Fig. 1. Band structure of a topological insulator with a visible Dirac cone for surface states.



Rys. 2. Struktura warstwowa kryształów Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ i Bi₂Te₂Se [2 - 4]. **Fig. 2.** Layered structure of Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ and Bi₂Te₂Se crystals [2 - 4].



Rys. 3. Struktura pasmowa i przemieszczanie poziomu Fermiego w kryształach $Bi_{2-x}Ca_xSe_3$ przy x = 0, 0,0025, 0,005; BC – pasmo przewodnictwa, BV – pasmo walencyjne [5].

Fig. 3. Shift of the bulk Fermi level in Ca doped $Bi_{2-x}Ca_xSe_3$ crystals for x = 0, 0.0025, 0.005; BC – conduction band, BV – valence band [5].

Bi₂Te₃, Bi₂Te₂Se oraz Sb₂Te₃. Cechą charakterystyczną tych materiałów jest budowa warstwowa sieci krystalicznej. Każda warstwa składa się z 5-ciu płaszczyzn atomowych obsadzonych na przemian atomami jednego pierwiastka związku w sekwencji (dla Bi₂Se₃): Se(1)-Bi-Se(2)-Bi-Se(1). Ten układ warstw atomowych nazywany jest kwintetem, a jego grubość wynosi ~ 1 nm. Wewnątrz kwintetów występują silne oddziaływania

międzyatomowe o różnych rodzajach wiązań atomowych: [Se(1)/Te(1) : Bi] – kowalencyjno – jonowe (silne)

[Se(2)/Te(2) : Bi] - kowalencyjne (słabsze).

Powierzchnie zewnętrzne kwintetów składają się z atomów tego samego rodzaju tzn. [Se(1) : Se(1) lub/ i [Te(1) : Te(1)]. W wyniku tego między kolejnymi kwintetami występują najsłabsze wiązania realizowane przez siły Van der Waalsa. Dzięki temu materiały te wykazują łupliwość, umożliwiając uzyskanie idealnych płaszczyzn krystalograficznych i super cienkich warstw. Odległość pomiędzy kwintetami w krysztale wynosi $d \sim 0.37$ nm. Na Rys. 2 przedstawiono strukturę warstwową w kryształach Bi₂Se₃, Bi₂Te₃ i Bi₂Te₂Se [2 - 4].

Materiały te nazywane są także półprzewodnikami defektowymi, ponieważ ich przewodnictwo elektryczne zdefiniowane jest przez gęstość defektów sieci typu luk lub atomów w węzłach drugiego składnika (defekt antystrukturalny).

Niedomieszkowany Bi_2Te_3 jest materiałem o typie przewodnictwa *p*, wynikającym z przewagi akceptorowych defektów antystrukturalnych Bi_{Te} (*antisite*). Wykazuje on przewodnictwo metaliczne z poziomem Fermiego leżącym w paśmie walencyjnym. Wielkość przerwy zabronionej dla Bi_2Te_3 wynosi ~ 0,22 eV.

 ${\rm Bi}_2{\rm Se}_3$ jako materiał niedomieszkowany jest materiałem o typie przewodnictwa *n*. Kompensacja w tym materiale wynika z przewagi koncentracji donorowych defektów typu V_{se} (luki selenowe) nad akceptorowymi defektami antystrukturalnymi Bi_{se}. Dla uzyskania materiału, w którym możliwa jest obserwacja nośników z topologicznej powierzchni konieczne jest domieszkowanie w celu otrzymania w objętości kryształu przewodnictwa typu *p* i obniżenie koncentracji nośników do możliwie niskiego poziomu. Poziom energii Fermiego w takich kryształach przesuwa się w kierunku środka przerwy energetycznej. Wielkość przerwy zabronionej dla Bi_2Se_3 wynosi ~ 0,3 eV (Rys. 3).

2. Część doświadczalna

Zgodnie z danymi literaturowymi izolatory topologiczne wytwarzane sa metodami takimi jak: techniki epitaksjalne np. metoda CVD (chemical vapor deposition) lub MBE (molecular beam epitaxy), czy metodą mokrej syntezy chemicznej (wet chemical synthesis) [6]. Jednak podstawowym sposobem otrzymywania tych związków w postaci materiałów litych jest zmodyfikowana metoda Bridgmana - Stockbargera [7]. Kryształy izolatorów topologicznych wytwarzane są w kształcie walca lub stożka o średnicach 2 - 10 mm i długościach 20 - 100 mm. Modyfikacje tej metody związane są albo ze strefami grzejnymi gdzie wytwarzany jest osiowy gradient temperatury (np. jedna ze stref może być częściowo nieaktywna), albo z różnymi sposobami zamocowania i przesuwu ampuły z wsadem selenku i bizmutu. W procesach syntezy i krystalizacji stosowano materiały wyjściowe Se i Bi o czystości 5N – 6N.

W niniejszej pracy przedstawione są rezultaty procesów otrzymywania i badań własności kryształów Bi₂Se₃. Kryształy Bi₂Se₃ posiadają największą przerwę energetyczną (0,3 eV) w grupie omawianych izolatorów topologicznych. Charakteryzują się one największą różnicą w koncentracjach rodzimych defektów sieci tzn. V_{se} i Bi_{se}. Duża różnica koncentracji tych centrów powoduje, że nie można otrzymać materiału typu *p* bez domieszkowania, które musi być prowadzone na niskim poziomie skompensowania.

2.1. Aparatura stosowana do otrzymywania kryształów

Do wytworzenia kryształów przygotowano aparaturę do syntezy i krystalizacji związków półprzewodnikowych, w skład której wchodziły wymienione poniżej urządzenia:

- Piec oporowy poziomy dzielony wzdłuż osi umożliwiający obserwację procesu syntezy, sprzężony z układem próżniowym do zatapiania ampuł. Maksymalna temperatura jego pracy wynosi ~ 900 °C. Uzyskiwana jest próżnia na poziomie (10⁻⁵ ÷ 10⁻⁶) Tr.
- 2. Urządzenie do pionowej krystalizacji postępującej zmodyfikowaną metodą Bridgmana – Stockbargera (metoda VB – *Vertical Bridgman*), składające się z dwóch pieców grzejnych (trójstrefowych) oraz układu napędowego przesuwu ampuły reakcyjnej. Temperatura

jego pracy wynosi ~ 1000 °C, osiowy gradient temperatury w strefie krystalizacji regulowany jest w zakresie $G_{\circ} \sim (8 \div 18)$ °C/cm. System pionowego ruchu ampuły z wsadem pozwala na jej przemieszczanie z szybkością krystalizacji $v_{k} \sim (1 - 20)$ mm/h.

2.2. Otrzymywanie kryształów Bi₂Se₃ z cieczy o składzie stechiometrycznym

Proces technologiczny otrzymywania kryształów Bi₂Se₃ obejmował cztery etapy: przygotowanie materiałów do syntezy, syntezę składników, krystalizację kierunkową metodą Bridgmana w układzie pionowym oraz wygrzewanie ujednorodniające. Proces syntezy przebiegał w odpompowanych ampułach kwarcowych, w których umieszczano odważone składniki. Pierwsze procesy otrzymywania selenku bizmutu przeprowadzano przy stosowaniu naważek wynikających ze stechiometrii związku. Ampułę z wsadem (Rys. 4) umieszczano w piecu poziomym, dzielonym w połowie, w którym prowadzono syntezę i mechaniczne mieszanie składników w celu homogenizacji.

Pierwszy etap syntezy to powolne stapianie składników z tworzeniem się faz przejściowych: Bi₂Se i BiSe w temperaturach do 600 °C, aż do osiągnięcia składu stechiometrycznego – Bi₂Se₃ w temperaturze ~ 710 °C. Etap drugi to homogenizacja wsadu poprzez kilkukrotne, mechaniczne ruchy ampuły (z przemieszczaniem ciekłego wsadu w jej wnętrzu) oraz wygrzewanie wsadu w temperaturze ~ 820 °C. Etap ostatni to stopniowe studzenie wsadu do temperatury otoczenia. W sumie czas syntezy wynosił ~ 24 godz. Masa wsadu w poszczególnych procesach wynosiła 70 ÷ 250 g.



Rys. 4. Widok ampuły kwarcowej z wsadem: a) – po załadunku bizmutu i selenu, próżnia na poziomie 2 x 10^{-5} Tr, masa wsadu ~ 140 g; b) – po poziomym procesie syntezy: topienie w ~ 710 °C, homogenizacja wsadu w ~ 820 °C ze stopniowym studzeniem.

Fig. 4. View of the quartz ampoule with charge a) – after bismuth and selenium charging, vacuum 2×10^{-5} Tr, charge weight about 140 g; b) – after horizontal synthesis process: melting at about 710 °C, charge homogenization at about 820 °C with gradual cooling.



Rys. 5. Widok kryształu nr BS-8 w ampule po krystalizacji kierunkowej metodą VB i wygrzewaniu ujednorodniającym; a) - część zarodziowa; b) – część walcowa. Prędkość wzrostu ~ 3,5 mm/h, gradient temperatury w osi pieca $G_0 = 15$ °C/cm, temperaturawygrzewania kryształu ~ 510 °C. Masa wsadu ok. 180 g.

Fig. 5. View of the crystal no BS-8 in the quartz ampoule after crystallization by the VB method and homogenization annealing; a) – seed part; b) – main body. Growth rate - 3.5 mm/h, axis temperature gradient $G_0 = 15$ °C/cm, annealing temperature ~ 510 °C, charge weight about 180 g.



Rys. 6. Widok części kryształu BS-10. Fragment części walcowej z przyklejoną podstawą grafitową, fragmentem lustrzanego przełomu części zarodziowej oraz odcięta częścią końcowa.

Fig. 6. View of a part of the crystal - no BS-10. A part of the cylinder with a graphite base, a seed part with a mirror crystal fracture along the growth axis and a cut-off tail part.



Rys. 7. Powierzchnia przełomu stechiometrycznego kryształu Bi₃Se₃.

Fig. 7. Mirror fracture of Bi_2Se_3 crystals grown from the stoichiometric melt.

Proces krystalizacji kierunkowej wlewków Bi₂Se₂ prowadzono w ampułach kwarcowych, w których umieszczano zsyntezowany wsad. Zawieszano je w osi pieca w pionowym urządzeniu Bridgmana. Regulację temperatury realizowano poprzez układ sterujący strefy centralnej i stref bocznych (w każdym z pieców), osiągając odpowiedni profil temperatury w osi układu grzejnego. W początkowej fazie procesu wzrostu, po przekroczeniu temperatury 710 °C, następowało powolne stopienie wsadu i wyrównanie składu. Po osiągnięciu temperatury 820 - 840 °C i krótkim wygrzaniu uruchamiano układ napędowy i opuszczano ampułę z założoną prędkością krystalizacji. Proces wzrostu kryształów odbywał się przy osiowych gradientach temperatury wynoszacych $G_{\circ} \sim (12 \div 18)$ °C/cm. Po skrystalizowaniu wsadu (Rys. 5) ampułę przemieszczano do strefy dolnego pieca, gdzie stosowano wygrzewanie ujednorodniające w temperaturze 500 ÷ 550 °C. Całkowity czas procesu wzrostu kryształów wynosił ~ 70 godz.

Otrzymane kryształy o średnicy Φ 15 ÷ 20 mm charakteryzowały się dużymi ziarnami (powierzchnia 1 - 2 cm² na długości 5 – 10 cm), posiadały własności metaliczne tzn. koncentrację nośników typu *n* na poziomie $n=(2 \div 4) \ge 10^{19}$ cm³, ciemno - błyszczącą powierzchnię oraz litą budowę wewnętrzną (bez porów i pęknięć) Rys. 6 - 7. Parametry elektryczne tych kryształów były porównywalne z parametrami otrzymywanymi w innych ośrodkach badawczych [8].

2.3. Badanie własności fizycznych kryształów otrzymywanych z cieczy o składzie stechiometrycznym

Jak wyżej wspomniano Bi_2Se_3 jest typowo zdegenerowanym półprzewodnikiem typu *n* o koncentracji nośników $n \ge 2 \ge 10^{19} \text{cm}^{-3}$. Tak wysoka koncentracja elektronów wynika z ilościowej dominacji jednego typu rodzimych defektów punktowych (*native*) – luk selenowych (V_{Se}^{++}), powstających w wyniku wydyfundowania atomów Se z węzłów selenowych (Se(g) \uparrow) zgodnie z reakcją:

$$\operatorname{Se}_{\operatorname{Se}} \to \operatorname{V}_{\operatorname{Se}}^{++} + \operatorname{Se}(g) \uparrow + 2e^{-}.$$
 (1) [8]

Koncentracja generowanych w ten sposób elektronów przewyższa koncentrację innego typu defektów o charakterze donorowym - typu defekt antystrukturalny – Bi_{se} . W Tab. 1 przedstawiono parametry elektryczne przykładowych kryształów otrzymanych z cieczy o składzie stechiometrycznym. Wyniki badań przy zastosowaniu rentgenowskiej analizy fazowej dla kryształów z tej grupy wykazały obecność tylko jednej fazy - związku Bi_2Se_3 .

Na dyfraktogramie wykonanym w geometrii Bragg--Brentano z naturalnej płaszczyzny przełomu próbki, prostopadłej do kierunku wzrostu, widoczne są tylko wąskie piki o indeksach typu 0 0 3n. Świadczy to o wzroście kryształu w kierunku osi c i o dobrej jakości krystalicznej badanego monokryształu. Oś c jest prostopadła do osi kryształu.

Skład chemiczny tego kryształu określony metodą EDX (*Energy Dispersive X-ray*) wynosił Bi:Se – 39,6 : 60,4 % at. Dla tej grupy nie obserwuje się istotnych zmian w rozkładzie koncentracji nośników wzdłuż kryształu, co związane jest z ich wysoką koncentracją. Jednakże nawet przy tak wysokiej koncentracji ($n \ge 2 \ge 10^{19}$ cm⁻³) obserwuje się nieznaczny jej spadek w kierunku końcowej części kryształu. Zjawisko to wyjaśnione jest w dalszej części artykułu.



Rys. 8. Dyfraktogram rentgenowski kryształu Bi_2Se_3 (BS-8) otrzymanego z cieczy o składzie stechiometrycznym. **Fig. 8.** X-ray diffractogram of the Bi_2Se_3 (BS-8) crystal grown from

the stoichiometric melt.

Kryształy Bi_2Se_3 otrzymane z cieczy o składzie stechiometrycznym charakteryzowały się łatwą łupliwością. Powodowało to, że przy ich cięciu w płaszczyźnie prostopadłej do płaszczyzny łatwej łupliwości, materiał rozdzielał się na bloki kwintetów o różnej grubości. Na Rys. 10a - b przedstawiony jest obraz takich bloków o grubości w zakresie 112,9 – 185,6 nm. Zjawisko łatwej łupliwości wykorzystywane jest w praktyce do otrzymywania płytek o grubości kilkudziesięciu nanometrów stosowanych do badań oraz do wytwarzania struktur tranzystorowych [4, 9]



Rys. 9. Rozkład koncentracji nośników wzdłuż kryształu BS-10 otrzymanego z cieczy Bi_2Se_3 o składzie stechiometrycznym. **Fig. 9.** Carrier concentration distribution along the BS-10 crystal obtained from the Bi_2Se_3 stoichiometric melt.

Nr próbki	ρ [ohmcm]	μ [cm²/Vs]	<i>n</i> [cm ⁻³]	Typ przewodn.		
	BS 1					
p 1_1			2,30 x 10 ¹⁹	n		
		BS 8				
p 10_1	7,27 x 10 ⁻⁴		2,30 x 10 ¹⁹	n		
	·	BS 10				
p 2_1	4,61 x 10 ⁻⁴	530	2,30 x 10 ¹⁹	n		
p 5_1	4,07 x 10 ⁻⁴	636	2,41 x 10 ¹⁹	n		
p 11_1	4,41 x 10-4	617	2,29 x 10 ¹⁹	n		
BS 15						
p 1_1	3,09 x 10 ⁻³	114	1,78 x 10 ¹⁹	n		
BS 64						
p 1_1	4,83 x 10 ⁻⁴	631	2,04 x10 ¹⁹	n		
p 1_2	4,86 x 10 ⁻⁴	484	2,65 x10 ¹⁹	n		
p 2_1	4,51 x 10 ⁻⁴	503	2,75 x10 ¹⁹	n		
p 2_2	5,27 x 10 ⁻⁴	570	2,08 x10 ¹⁹	n		

Tab. 1. Parametry elektryczne mierzone w temperaturze pokojowej niedomieszkowanych kryształów Bi₂Se₃ otrzymanych z cieczy o składzie stechiometrycznym.

Tab. 1. Electrical parameters of undoped Bi₂Se₃ crystals grown from the stoichiometric melt, measured at room temperature.



Rys. 10. Widoczne bloki kwintetów o grubości: a) 113,7 nm i 162,6 nm, b) 112,9 nm, 145,3 nm i 185,6 nm. **Fig. 10.** Visible quintuple blocks with the following thickness: a) 113.7 nm i 162.6 nm, b) 112.9 nm, 145.3 nm and 185.6 nm.



Rys. 11. Obraz AFM powierzchni płytki eksfoliowanej z kryształu Bi_2Se_3 z widocznym uskokiem odpowiadającym grubości jednej warstwy kwintetowej (ok. 1 nm) [11].

Fig. 11. AFM view of a single quintuple layer with the thickness of 1 nm on the exfoliated surface of the Bi₂Se₃ crystal [11].

Do otrzymywania tak cienkich płytek (warstw) stosowanych jest kilka technik takich jak:

- mechaniczna eksfoliacja przy wykorzystaniu taśmy klejącej, stosowana przy otrzymywaniu warstw grafenowych [10],
- oddzielenie cienkich warstw ostrzem w mikroskopie sił atomowych [4],
- hydrotermalna interkalacja/eksfoliacja [9]. W pracy tej kationy Li były interkalowane między warstwami Bi_2Te_3 przy zastosowaniu glikolu etylowego w procesie hydrotermalnym (200 °C – 24 h). Metodą tą otrzymano płytki o wymiarach kilku mikrometrów i grubości 3 – 4 nm.

Dla potrzeb naszych technik pomiarowych niezbędne były próbki o wymiarach min 3 x 3 mm, w związku z tym zastosowano technikę taśmy klejącej. Otrzymano próbki 5 x 5 mm o grubości $(30 - 40) \mu m$. Powierzchnia płytek była lustrzana z obserwowanymi w mikroskopie sił atomowych pojedynczymi uskokami kwintetowymi (Rys. 11).

2.4. Materiał stechiometryczny domieszkowany Ca

W 2009 r. ukazały się doniesienia o otrzymaniu kryształów Bi_2Se_3 typu *p* domieszkowanych Ca, który wbudowuje się w węzły bizmutu zgodnie z reakcja:

$$2Ca \xrightarrow{\text{BiSe}} 2Ca_{\text{Bi}}^- + 2h^+$$
(2)

gdzie generowane są ujemnie naładowane defekty Ca_{Bi}^{-} i dziury do kompensacji elektronów kreowanych przez luki selenowe. Materiałem wyjściowym do domieszkowania był stechiometryczny Bi₂Se₃ [8].

Przeprowadzone przez nasz zespół próby wykonane zgodnie z tymi danymi nie przyniosły spodziewanych rezultatów. Otrzymano kryształy typu *n* o koncentracji nośników na poziomie $10^{19} - 10^{20}$ cm⁻³. Parametry elektryczne tych kryształów przedstawione są w Tab. 2.

Rentgenowska analiza składu chemicznego w tych kryształach pozwoliła wykryć obecność obcej porowatej ("szlakowatej") fazy stałej o wzorze CaSe (Rys. 12). Ponowne przetopienie wsadu nie doprowadziło do jej roztworzenia (temperatura topnienia CaSe jest powyżej 1000 °C).

Nr	ρ	μ	n	Тур	
próbki	[ohmcm]	[cm²/Vs]	[cm ⁻³]	przewodn.	
BS 4					
p 1_1	1,64 x 10 ⁻³	122	3,13 x 10 ¹⁹	n	
		BS 5			
p 1_1	1,48 x 10 ⁻³	164	2,57 x 10 ¹⁹	n	
p 2_1	1,58 x 10 ⁻³	187	2,11 x 10 ¹⁹	n	
		BS 6			
p 1_1	1,01 x 10 ⁻³	207	2,98 x 10 ¹⁹	n	
p 2_1	9,33 x 10 ⁻⁴	239	2,79 x 10 ¹⁹	n	
BS 9					
p 1_1	1,63 x 10 ⁻³	72	5,31 x 10 ¹⁹	n	
p 2_1	3,54 x 10 ⁻³	2	7,72 x 10 ²⁰	р	
BS 11					
p 2_1	6,20 x 10 ⁻⁴	756	1,33 x 10 ¹⁹	n	
p 8_1	6,22 x 10 ⁻⁴	753	1,33 x 10 ¹⁹	n	
BS 16					
p 6_1	9,52 x 10 ⁻⁴	794	8,26 x 10 ¹⁸	n	
p 7_1	4,68 x 10 ⁻⁴	697	1,91 x 10 ¹⁹	n	

Tab. 2. Parametry elektryczne (pomiary w temperaturze pokojowej) kryształów domieszkowanych Ca, otrzymanych z cieczy o składzie stechiometrycznym.

Tab. 2. Electrical parameters of Ca doped Bi₂Se₃ crystals grown from the stoichiometric melt, measured at room temperature.



Rys. 12. Dyfraktogram rentgenowski kryształu nr BS-5 – widoczne fazy BiSe, CaSe oraz związek Bi₂Se₃.

Fig. 12. X-ray diffractogram on the crystal no BS - 5 visible phases of BiSe, CaSe and a Bi₂Se₃ compound.

Obraz SEM dla takich kryształów przedstawiony jest na Rys. 13, gdzie wytrącenia CaSe widoczne są w postaci kulistych kształtów różnej wielkości. Na Rys. 14 widoczna jest struktura polikrystaliczna materiału. Wysoka koncentracja nośników i typ przewodnictwa n (Tab. 2) otrzymywanych z cieczy o składzie stechiometrycznym z domieszką wapnia są wynikiem reakcji Se i Ca. Powstanie i wykrystalizowanie wysokotemperaturowej fazy CaSe



Rys. 13. Obraz SEM kryształu z widocznymi wytrąceniami selenku wapnia CaSe.

Fig. 13. SEM image for the crystal with visible calcium selenide CaSe precipitates.



Rys. 14. Widok przekrojów podłużnych ze strukturą polikrystaliczną w krysztale $Bi_{2-x}Ca_xSe_3$ nr BS-6 domieszkowanym wapniem (Ca) z wyraźnie widoczną, porowatą strukturą selenku wapniowego CaSe w górnej części przekroju (o grubości ~ 2 - 5 mm).

Fig. 14. View of longitudinal cross section of the $Bi_{2-x}Ca_xSe_3$ crystal no BS-6 with a porous structure of CaSe in the upper part (thickness $\sim 2 - 5$ mm).

(Tm ~ 1000 °C) spowodowało prawdopodobnie jeszcze przed krystalizacją Bi_2Se_3 (Tm ~ 710 °C) zmianę składu chemicznego fazy ciekłej tzn. prawie całkowity ubytek z niej domieszki Ca oraz ubytek Se.

2.5. Otrzymanie kryształów Bi₂Se₃ z cieczy o nadmiarze Se w stosunku do stechiometrii

Analiza otrzymanych wyników doprowadziła do następujących konkluzji: aby otrzymać materiał typu p o niskiej koncentracji nośników materiał wyjściowy typu n powinien także posiadać niską koncentrację, to znaczy należy uprzednio obniżyć koncentrację w niedo-

mieszkowanym materiale typu *n* do możliwie niskiego poziomu. Jak wskazywało doświadczenie z materiału stechiometrycznego, gdzie koncentracja nośników maleje w końcowej części kryształu, możliwe to jest przy krystalizacji z cieczy o nadmiarze selenu w stosunku do składu stechiometrycznego (Rys. 9).

W tym celu zbadano wpływ składu chemicznego fazy ciekłej na własności elektryczne kryształów zmieniając stosunek molowy Bi : Se.

Badania przeprowadzono w zakresie składów materiału wsadowego od Bi_2Se_3 do $Bi_{1,55}Se_{3,45}$. Wyniki badań przedstawione są w Tab. 3.

Najniższą średnią koncentrację nośników $n = 3,12 \times 10^{17}$ cm⁻³ uzyskano w krysztale otrzymanym z cieczy o składzie Bi_{1,55}Se_{3,45}. Na Rys. 15 przedstawiona jest zależność koncentracji nośników w funkcji nadmiaru Se (masa Se/całkowita masa wsadu).

Na Rys. 16 przedstawiono rozkład koncentracji nośników wzdłuż kryształów. Przy małym nadmiarze Se ($Bi_{1,8}Se_{3,2}$) w początkowej części kryształu koncentracja nośników jest wysoka (~ 1,7 x 10¹⁹cm⁻³) i zmienia się niewiele, po czym obserwuje się jej duży spadek do ~ 9 x 10¹⁷ cm⁻³.

Przy dużej zawartości Se w cieczy BS-38 ($Bi_{1,80}Se_{3,20}$) i BS-31 ($Bi_{1,60}Se_{3,40}$) otrzymuje się kryształy o niskiej koncentracji nośników (6 – 3) x 10¹⁷cm⁻³ z niewielką jej zmianą wzdłuż kryształu. Zjawisko zmiany koncentracji nośników wzdłuż kryształów związane jest z segregacją atomów Se, które w trakcie procesu krystalizacji przesuwane są w kierunku końca kryształu. Powoduje to obniżenie koncentracji V_{Se} , a więc obniżenie koncentracji nośników.

Problemem, który pojawia się przy zwiększeniu zawartości Se w cieczy są wytrącenia metalicznego Se w krysztale, obserwowane metodą rentgenowskiej analizy fazowej oraz EDX.



Rys. 15. Zależność średniej koncentracji nośników od masy selenu w cieczy.

Fig. 15. Average carrier concentration dependence on the selenium content in the melt.

Nr prób- ki	Skład cieczy [bizmut : selen]	Typ przew.	ρ [ohmcm]	μ [cm²/Vs]	<i>n</i> [cm ⁻³]	Uwagi
BS_8	Bi _{2,00} Se _{3,00}	n	7,27 x 10 ⁻⁴	396	2,17 x 10 ¹⁹	Skład stechiom.
BS_10	Bi _{2,00} Se _{3,00}	n	4,81 x 10 ⁻⁴	584	2,30 x 10 ¹⁹	
BS_32	Bi _{2,00} Se _{3,00}	n	7,01 x 10 ⁻⁴	700	1,49 x 10 ¹⁹	
BS_38	Bi _{1,80} Se _{3,20}	n	3,35 x 10 ⁻³	980	7,99 x 10 ¹⁸	
BS_39	Bi _{1,80} Se _{3,20}	n	3,35 x 10 ⁻³	939	4,29 x 10 ¹⁸	Materiał bazowy I typu $n (n \sim 10^{18} \text{ cm}^{-3})$ do kompensowania Ca na typ p o koncentracji $p = (1 \div 5) \ge 10^{18} \text{ cm}^{-3}$
BS_17	Bi _{1,75} Se _{3,25}	n	3,38 x 10 ⁻³	1331	1,42 x 10 ¹⁸	
BS_18	Bi _{1,70} Se _{3,30}	n	1,02 x 10 ⁻²	1338	7,21 x 10 ¹⁷	
BS_19	Bi _{1,70} Se _{3,30}	n	5,34 x 10 ⁻³	1329	1,15 x 10 ¹⁸	
BS_41	Bi _{1,70} Se _{3,30}	n	2,33 x 10 ⁻²	1129	9,57 x 10 ¹⁷	
BS_46	Bi _{1,70} Se _{3,30}	n	1,52 x 10 ⁻²	1193	8,42 x 10 ¹⁷	
BS_22	Bi _{1,65} Se _{3,35}	n	1,51 x 10 ⁻²	873	6,96 x 10 ¹⁷	Materiał bazowy II typu n $n = (3 \div 7) \ge 10^{17} \text{ cm}^{-3})$ do kompensowania Ca na typ p
BS_27	Bi _{1,60} Se _{3,40}	n	1,75 x 10 ⁻²	1161	3,49 x 10 ¹⁷	
BS_31	Bi _{1,60} Se _{3,40}	n	1,90 x 10 ⁻²	884	4,32 x 10 ¹⁷	
BS_28	Bi _{1,55} Se _{3,45}	n	1,92 x 10 ⁻²	1137	3,12 x 10 ¹⁷	

* średnie wartości parametrów otrzymane zostały jako średnie arytmetyczne wyników pomiarów wykonanych na typowo wybranych 5 próbkach o różnych położeniach w krysztale.

Tab. 3. Średnie wartości parametrów* w temperaturze pokojowej kryształów Bi_2Se_3 otrzymywanych z cieczy o różnej zawartości Se. **Tab. 3.** Mean value of the electrical parameters of Bi_2Se_3 crystals obtained from the melt with a different Se excess, measured at room temperature.



Rys. 16. Rozkład koncentracji nośników wzdłuż kryształów Bi₂Se₃ wzrastających z cieczy o różnym nadmiarze selenu. **Fig. 16.** Carrier concentration distribution along crystals grown from the melt with a different selenium excess.



Rys. 17. Rozkład koncentracji nośników i zawartości selenu wzdłuż kryształu BS – 17.

Fig. 17. Carrier concentration and selenium content distribution along the BS - 17 crystal.

Na Rys. 17 - 18 przedstawiony jest rozkład koncentracji nośników i zawartości Se wzdłuż kryształów BS 17 i BS 18.

Na rysunkach tych zaznaczono także rodzaj obserwowanych wytrąceń selenowych. W częściach początkowych kryształów nie obserwuje się wytrąceń i do ok. połowy długości wytrącenia są sporadyczne. Większe wytrącenia pojawiają się powyżej 0.7 długości, natomiast w częściach końcowych są to duże pasy. Wpływ nadmiaru Se na strukturę przedstawiają mapy EDX (Rys 19 - 20) dla próbek wyciętych z różnych miejsc kryształu BS 18. W próbce z początkowej części kryształu (18/3) obserwuje się jednorodna fazę krystalicznego Bi₂Se₃ (Rys. 19). W końcowej części tego kryształu obserwuje się pogorszenie struktury krystalograficznej w wyniku wydzieleń metalicznego Se (Rys. 20).

W częściach końcowych niektórych kryształów o podobnym składzie obserwuje się regularne wytrącenia w przestrzeniach van der Waalsa między blokami kwintetów. Obraz tego typu wytrąceń pokazany jest na Rys. 21.



Rys. 18. Rozkład koncentracji nośników i zawartości selenu wzdłuż kryształu BS – 18.

Fig. 18. Carrier concentration and selenium content distribution along the BS - 18 crystal.



Rys. 19. Mapa EDX początkowej części kryształu BS nr 18 bez widocznych wytrąceń Se.

Fig. 19. EDX map for the front part of the BS - 18 crystal without visible Se precipitates.



Rys. 20. Mapa EDX z końcowej części kryształu nr BS 18 z widocznymi wytrąceniami Se.

Fig. 20. EDX map for the tail part of the BS - 18 crystal with visible Se precipitates.

W kryształach o najwyższej zawartości Se - $Bi_{1,55}Se_{1,45}$ (kryształ BS 28 z Tab. 1) obserwuje się wydzielenia na całej długości kryształu. Na Rys. 22 przedstawiono obraz wytrąceń na początku i końcu kryształu BS 28. W obszarach brzegowych w końcowej części takiego kryształu obserwuje się duże defekty. Przykłady przedstawione są na Rys. 23 - 24.



Rys. 21. a) Obraz SEM z końcowej części kryształu Bi_2Se_3 nr 38 kryształu o składzie Bi:Se [1.81:3.19], b) Mapa EDX tej samej próbki, c) Mapa EDX tej samej próbki powiększona ~ 10 x. **Fig. 21.** a) SEM cross section image for the tail part of the Bi_2Se_3 crystal no 38 with the Bi:Se [1.81:3.19] composition; b) EDX map of the same sample; c) EDX map for the same sample enlarged ~ 10 x.

Tak duże wydzielenia dyskwalifikują zastosowanie materiału. Kryształy o dobrej jakości strukturalnej, bez wydzieleń selenowych posiadają koncentrację nośników $n \ge 1 \ge 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

Przykładowe dyfraktogramy z kryształów, w których metodą EDX obserwuje się wytrącenia selenowe pokazane są na Rys. 25 - 26. Dyfraktogram przedstawiony na Rys. 25 pochodzi z obszaru ~ 0,7 długości kryształu Bi_{1,75}Se_{3,25} nr BS-17. Jest to obszar, w którym występują tylko lokalne skupiska wydzieleń Se (Rys. 17). Przy niewielkich lokalnych wydzieleniach Se (Rys. 17) w obrazach XRD mogą



Rys. 22. Mapa EDX kryształu BS nr 28: a) początek kryształu; b) koniec kryształu.

Fig. 22. EDX map of the Bi_2Se_3 crystal no 28: a) the front part of the crystal; b) the tail part of the crystal.



Rys. 23. Obraz SEM precypitatu Se wewnątrz bloków kwintetów kryształu Bi₂Se₃ nr 28 o składzie Bi:Se [1.55:3.45].

Fig. 23. SEM image of the Se precipitate inside quintuple blocks of the Bi_2Se_3 crystal no 28 with the Bi:Se [1.55:3.45] composition.

być one nieobserwowane. W obrazach XRD w końcowych częściach tych kryształów (~ 0,9 długości) – Rys. 17 - 18, w których wydzielenia są większe, widoczne są wydzielenia metaliczne Se (dyfraktogram - Rys. 26) Badania metodą rentgenowską wykonane z obszarów początkowych do ~ 0,7 długości kryształów nie wykazały obecności wytrąceń. Natomiast na długości ~ 0,9 są one widoczne.



Rys. 24. Obraz SEM w brzegowej części na końcu monokryształu BS nr 28 a) x 20, b) x 500.

Fig. 24. SEM image of the tail part of the Bi_2Se_3 crystal no 28. Crystal enlarged a) 20 x, b) 500 x.



Rys. 25. Dyfraktogram z obszaru ~ 0.7 długości kryształu BS-18. **Fig. 25.** X-ray diffractogram of the BS-18 crystal at ~ 0.7 of its length.

Ten efekt segregacji Se potwierdzają także badania przeprowadzone metodą EDX. W Tab. 4 przedstawione są wartości składu atomowego dla kryształu Bi_{1,70}Se_{3,30} (BS18) dla próbek wycinanych na różnej długości tego kryształu.

Na próbkach o koncentracji nośników ~ 3 x 10^{17} cm⁻³ (próbka 18/7) wykonano pomiary parametrów elektrycznych: ρ , μ , n w funkcji temperatury w zakresie 10 - 300 K. Wyniki pomiarów przedstawione są na Rys. 27.

W obszarze temperatur T < 30 K obserwuje się wzrost rezystywności ze spadkiem temperatury. Podobne przebiegi obserwowano także w pracach [12 - 15] i jest to typowe dla materiałów o niskiej koncentracji nośników. Minimum to zmniejsza się ze wzrostem koncentracji nośników. Wzrost rezystywności w zakresie temperatur T < 30 K może być związany z aktywacją termiczną, co wskazywałoby na własności półprzewodnikowe i rokowałoby nadzieję, że dla takich kryształów można obserwować efekty związane z powierzchnią topologiczną. Spadek ruchliwości w tym zakresie temperatur oraz nieznaczny wzrost koncentracji nośników mogą wynikać z nieuwzględnienia w obliczeniach przewodnictwa hoppingowego. Problem ten jest przedmiotem dalszych badań. Ruchliwość nośników w tym materiale zmienia się w zakresie (1200 – 1600) cm²/Vs

Miejsce pomiaru [jedn. znormalizowane]	Bi [% at]	Se [% at]
0,085	37,23	62,77
0,323	37,49	62,51
0,486	37,37	62,63
0,654	37,27	62,73
0,877	36,71	63,29

Tab. 4. Wyniki pomiarów zmian składu atomowego wzdłuż kryształu $Bi_{1,70}Se_{3,30}$ nr BS - 18 ocenione metodą EDX.

Tab. 4. Changes of atomic composition along the $Bi_{1.70}Se_{3.30}$ crystal no BS 18.



Rys. 26. Dyfraktogram z obszaru ~ 0,9 długości kryształu BS-18. **Fig. 26.** X-ray diffractogram of the BS-18 crystal at ~ 0.9 of its length.



Rys. 27. Zmiany własności elektrycznych ρ , μ , n w funkcji temperatury dla kryształu Bi₂Se₃ – BS 18/7.

Fig. 27. Changes of electrical properties ρ , μ , n as a function of temperature for the Bi₂Se₃ – BS 18/7 crystal.

w temperaturze pokojowej. W temperaturze $T \sim 30$ K obserwuje się maksimum ruchliwości ~ 7000 cm²/Vs. Tak wysokie wartości świadczą o dobrej jakości materiału. Kryształy Bi₂Se₃ typu *n* o niskiej koncentracji nośników mogą być materiałem wyjściowym do domieszkowania wapniem na typ *p*.

3. Podsumowanie

W pracy badano wpływ składu chemicznego cieczy Bi₂Se₃ na własności kryształów tego związku otrzymywanych metodą Bridgmana. Kryształy wzrastające z cieczy o składzie stechiometrycznym charakteryzują się prawidłową strukturą i łatwą łupliwością. Zwiększenie nadmiaru selenu w cieczy w stosunku do składu stechiometrycznego powoduje obniżenie koncentracji nośników z 2 x 10^{19} cm⁻³ do 2 x 10^{17} cm⁻³ w funkcji nadmiaru selenu. Rozpuszczalność atomów selenu w stałym związku Bi₂Se₃ jest ograniczona, dlatego powyżej pewnego stężenia obserwuje się w rosnących kryształach wydzielenia metalicznego Se, co pogarsza ich strukturę. W początkowych częściach kryształów (do ~ 0.7 długości) i do koncentracji $n ~ 1 \times 10^{18}$ cm⁻³ nie obserwuje się wytrąceń, lub ich ilość jest niewielka. Duże zagęszczenie obserwuje się powyżej 0,9 długości kryształu. Dlatego istotnym celem jest znalezienie granicy, przy której otrzymuje się materiał o możliwie najniższej koncentracji nośników bez wytrąceń, lub ich minimalnej ilości.

Biorąc pod uwagę, że wielkość struktur elementowych (np. tranzystory) posiada wymiary kilku µm², a grubości bloków kwintetowych (Rys. 21) mają wymiar kilkudziesięciu nm istnieje możliwość wyboru próbek bez wytrąceń o dużej powierzchni, niezbędnych do badań aplikacyjnych.

Na podstawie wyników badań opisanych w niniejszej pracy wybrano optymalną technologię otrzymywania kryształów Bi_2Se_3 typu *n* o obniżonej koncentracji nośników (Tab. 3), która będzie wykorzystana dla wzrostu kryształów domieszkowanych wapniem.

Praca zrealizowana w ramach prac statutowych ITME oraz projektu badawczego finansowanego przez NCN UMO – 20011/03/B/St3/03362 z dn. 20.08.2012, 20.08.2012 – 19.08.2015.

Literatura

- [1] Hasan M. Z., Kane C. L.: *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82, 3045 - 3067
- [2] Ren Z., Taskin A. A., Sasaki S., Segawa K., Ando Y.: *Physical Review B*, 2010, 82, 241306 (R)
- [3] Teweldebrhan D., Goyal V., Balandin A. A.: Nano Lett., 2010, 10, 1209 - 1218
- [4] Seung Sae Hong, Kundhikanjana W., Cha J. J., Lai K., Kong D., Meister S., Kelly M. A., Zhi Xun Shen, and Yi Cui: *Nano Lett.* 2010, 10(8), 3118 - 3122
- [5] Hor Y. S., Checkelsky J. G., Qu D., Ong N. P., Cava R. J.: *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2011, 72, 5, 572 – 576
- [6] Luo Y., Chen H., Li X., Gong Z., Wang X., Peng X., Mengdong He, Zhongzhi Sheng: *Materials Letters*, 2013, 105, 12 -15
- [7] Jia S., Ji H., Climent Pascual E., Fuccillo M., Charles M. E., Xiong J., Ong N. P., Cava R. J., *Physical Review B*, 2011, 84, 235206 (R)
- [8] Hor Y. S., Richardella A., Roushan P., Xia Y., Checkelsky J. G., Yazdani A., Hasan M. Z., Ong N. P., Cava R. J.: *Physical Review B*, 2009, 79, 195208

- [9] Ren L., Qi X., Liu Y., Hao G., Huang Z., Zou X., Yang L., Li J., Zhong J.: Journal of Material Chemistry, 2012, 22, 4921
- [10] Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S. V., Grigorieva I. V., Firsov A. A.: *Science*, 22 October, 2004, 306, 5696, 666 -669.
- [11] Hruban A., Materna A., Dalecki W., Strzelecka S., Piersa M., Jurkiewicz - Wegner E., Diduszko R., Romaniec M., Orłowski W.: *Acta Physica Polonica A* v, 2011, 120, No5, 950 - 953
- [12] Köhler H., Fabricius A.: Phys. Stat. Sol. (b), 1975, 71, 487

- [13] Butch N. P., Kirshenbaum K., Syers P., Sushkov A.
 B., Jenkins G. S., Drew H. D., Paglione J.: *Physical Review B*, 2010, 81, 241301 (R)
- [14] Kim Y. S., Brahlek M., Bansal N., Edrey E., Kapile-vitch G. A., Iida K., Tanimura M., Horibe Y., Sang Wook Cheong, Oh S.: *Condensed Matter arXiv*. *Org<cond-mat> arXiv*, 1104 - 0913.
- [15] Analytis J. G., Jiun- Haw Chu, Chen Y., Coredor F., McDonald R. D., Shen Z. X., Fisher I. R.: *Physical Review B*, 2010, 81, 205407 (R)



BIULETYN POLSKIEGO TOWARZYSTWA WZROSTU KRYSZTAŁÓW (PTWK) POLISH SOCIETY FOR CRYSTAL GROWTH 2013

Zarząd Główny PTWK Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa Tel: +48 22 8349949; Fax: +48 22 8349003 Internet: www.ptwk.org.pl

Konto PTWK: Bank Millennium S.A. 23 11602202 0000 0000 1235 1497

Prezes: dr hab. Dorota A. Pawlak, prof. ITME Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych E-mail: Dorota.Pawlak@itme.edu.pl

Sekretarz: mgr Katarzyna Sadecka Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych E-mail: Katarzyna.Sadecka@itme.edu.pl

PROTOKÓŁ Z WALNEGO ZEBRANIA POLSKIEGO TOWARZYSTWA WZROSTU KRYSZTAŁÓW

Dnia 12.08.2013 roku w Warszawie odbyło się Walne Zebranie Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK). Na zebraniu obecne były 31 osoby uprawnione do głosowania (Załącznik nr 1 – lista obecności), na 152 osób członków PTWK uprawnionych do głosowania.

Zebranie otworzyła urzędująca Pani Prezes PTWK prof. Ewa Talik. Po powitaniu przybyłych uczestników prof. E. Talik zaproponowała następujący porządek Zebrania:

• Otwarcie obrad, powitanie uczestników, ogłoszenie porządku obrad

- Wręczenie Nagrody PTWK za pracę doktorską Panu dr. Grzegorzowi Łuce (promotor: prof. Marek Godlewski) pt. "Warstwy ZnO i ZnO : Al otrzymane metodą osadzania warstw atomowych do zastosowań w elektronice"
- Wybór Przewodniczącego i Sekretarza Zebrania
- Przedstawienie i przyjęcie porządku obrad
- Wybór Komisji Wyborczej

 Stwierdzenie ważności zebrania przez Komisję Wyborczą

- Wybór Komisji Skrutacyjnej
- Wybór Komisji Wnioskowej

 Omówienie i przyjęcie protokołu z poprzedniego Walnego Zebrania

• Sprawozdanie z działalności PTWK w latach 2010 - 2013 - Prezes prof. E. Talik

Sprawozdanie Komisji Rewizyjnej

• Dyskusja i głosowanie nad udzieleniem absolutorium ustępującemu Zarządowi

- Zgłoszenie i wybór kandydatów do Zarządu:
 - Prezesa Elekta
 - Sekretarza

- Sekretarza Technicznego
- Skarbnika
- Zgłoszenie i wybór kandydatów do Komisji Rewizyjnej

• Zgłoszenie i wybór kandydatów do Kapituły ds. Nagród Prac Doktorskich PTWK

- Wybór przewodniczących Sekcji:
 - Kryształów Objętościowych
 - Mikrostruktur Krystalicznych
 - Nanokryształów
 - Biokrystalizacji
- Ogłoszenie wyników wyborów
- Wystapienie Prezesa Elekta PTWK

• Wolne wnioski - przedstawienie przez Komisję Wnioskową zgłoszonych wniosków

- · Przyjęcie wniosków z Walnego Zebrania
- Zamknięcie Zebrania

Przedstawiony program Walnego Zebrania został przyjęty jednomyślnie w głosowaniu jawnym. Następnie prof. E. Talik przedstawiła listę nowych kandydatów do PTWK:

- prof. Christiana Kloca.
- dr hab. Wojciecha Paszkiewicza.

W głosowaniu jawnym ww. kandydaci zostali przyjęci i uzyskali status członków PTWK.

Ze względu na nieobecność laureata nagrody PTWK za najlepszą pracę doktorską Pana dr. Grzegorza Łuki, prof. E. Talik poprosiła profesora Zbigniewa Żytkiewicza o przekazanie Panu doktorowi Łuce nagrody. Prof. E. Talik przekazała również album dla nieobecnego na zebraniu dyrektora Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych dr. Zygmunta Łuczyńskiego w podziękowaniu za ponad dwudziestoletnią współpracę oraz wspieranie działań PTWK. Prof. Dorota A. Pawlak obiecała przekazać Panu Dyrektorowi podziękowanie w imieniu PTWK.

Na przewodniczącego Walnego Zebrania zaproponowano prof. Jacka Baranowskiego, który wyraził zgodę, a jego kandydatura została przyjęta w głosowaniu jawnym przez obecnych jednomyślnie. Na Sekretarza zebrania prof. E. Talik zaproponowała dr M. Oboz. Kandydatura została zaakceptowana w głosowaniu jawnym przez zebranych jednomyślnie. Na wstępie prof. J. Baranowski podziękował zebranym za wybór na przewodniczącego Walnego Zebrania i zaproponował głosowanie przedstawionego porządku obrad. W głosowaniu jawnym zaakceptowano jednomyślnie zaproponowany porządek obrad. Następnie prof. J. Baranowski zaproponował sprawdzenie listy obecności oraz sprawdzenie czy ilość obecnych na Zebraniu członków PTWK spełnia wymóg statutowy prawomocności przeprowadzanych wyborów. Ze względu na brak kworum zebranie zostało zamknięte.

Po otwarciu kolejnego Walnego Zebrania Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK) dnia 12.08.2013 roku w Warszawie Przewodniczący zebrania kontynuował realizację przyjętego na poprzednim Walnym Zebraniu porządku obrad.

W kolejnym punkcie porządku zebrania dokonano wyboru kandydatów do Komisji Wyborczej:

- dr Ewę Mielniczek-Brzóska
- mgr. inż. Marcina Olszyńskiego
- mgr. inż. Rafała Sadowskiego

Prof. J. Baranowski zaproponował głosowanie nad przyjęciem Komisji Skrutacyjnej w składzie Komisji Wyborczej. W głosowaniu jawnym przyjęto następujący skład Komisji Skrutacyjnej:

- dr Ewę Mielniczek-Brzóska
- mgr. inż. Marcina Olszyńskiego
- mgr. inż. Rafał Sadowskiego

W kolejnym punkcie porządku obrad Walnego Zebrania dokonano wyboru Komisji Wnioskowej. W wyniku głosowania jawnego przyjęto Komisję w składzie:

- · dr Andrzej Kłos
- dr Ludwika Lipińska
- mgr inż. Jarosław Kisielewski

Następnie prof. E. Talik omówiła protokół z poprzedniego Walnego Zebrania, który był wcześniej dostępny dla członków PTWK na stronie internetowej Towarzystwa (Załącznik nr 2). W kolejnym punkcie prof. E. Talik przedstawiła sprawozdanie Zarządu PTWK z działalności w mijającej kadencji w latach 2010 - 2013, omawiając jego najważniejsze punkty (Załącznik nr 3):

 zarząd wybrany na Walnym Zebraniu w Gdańsku-Sobieszewie podczas swojej kadencji zebrał się na dziesięciu posiedzeniach organizacja oraz współorganizacja konferencji i sympozjów:

- "German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG 2011), Crystalline Materials for Advanced Applications", 15-18 marca, 2011 r., Frankfurt (Oder)/ Słubice; obchody 20 rocznicy PTWK, listy honorowe dla założycieli od IOCG, albumy od PTWK z podpisami członków. Materiały konferencyjne zostały sfinansowane ze środków na działalność upowszechniającą naukę Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, przekazanych na podstawie umowy nr 625/P-DUN/2011 i wydrukowane w czasopiśmie Crystal Research and Technology,

- "XXII Congress and General Assembly of the International Union of Crystallography", 22-30 sierpnia 2011, Madryt, Hiszpania, Sesja M28 - Wide Band Semiconductor and Other Crystals Used in Optoelectronics,

Przewodniczący: Ewa Talik, Enrique Calleja, Michał Leszczyński, Krystian Roleder, 15:00 - 17:35, środa 24 sierpnia 2011

 Sympozjum poświęcone pamięci Jana Czochralskiego (ITME) 24 października 2012 r., w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych,

 Sympozjum oraz wystawa poświęcone pamięci Jana Czochralskiego w dniach 8-24 maja 2013 r. w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego,

- "15th International Summer School on Crystal Growth ISSCG-15", sierpień 4-10, 2013 r. Gdańsk, Polska,

- "17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCGE-17", sierpień 11-16, 2013 r. Warszawa, Polska.

Na podkreślenie zasługują starania PTWK dotyczące:

 - ustanowienia prof. Jana Czochralskiego Patronem Roku
 2013 - uwieńczone uchwałą Sejmu RP z 7 grudnia 2012 r., (http://www.ptwk.org.pl/php/map.php?p=pol,ma)

 pozyskania grantu MNiSW na wydanie angielsko-języcznej wersji biografii J. Czochralskiego,

- współorganizacji wystawy w Sejmie RP i innych placówkach,

- dofinansowania wydania numeru okolicznościowego Acta Physica Polonica,

- udziału w komisji konkursu na logo Roku Czochralskiego (prof. E. Talik, prof. A. Pajączkowska),

go (prot. L. tank, prot. A. tajączkowska),

- licznych wykładów okolicznościowych.

konkurs prac doktorskich

Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów postanowiło kontynuować promocję wybitnych prac naukowych dotyczących wzrostu i charakteryzacji kryształów objętościowych, cienkich warstw oraz struktur niskowymiarowych i przyznać po raz kolejny nagrodę naukową za najlepszą pracę doktorską z tej tematyki. Na Walnym Zebraniu została powołana Kapituła Nagród Naukowych PTWK. Przewodniczącym został wybrany prof. Keshra Sangwal, a jej członkami zostali prof. M. Drozdowski, prof. A. Pajączkowska oraz prof. Z. Żytkiewicz. Na mocy statutu Kapituły z urzędu członkiem Kapituły została Prezes-elekt prof. dr hab. Dorota A. Pawlak. Na konkurs wpłynęły dwie prace. Konkurs został rozstrzygnięty przez Kapitułę Nagród Naukowych PTWK. Spośród dwóch zgłoszonych do konkursu prac doktorskich Kapituła wyróżniła jednego laureata Nagrody PTWK. Laureatem nagrody PTWK został dr Grzegorz Łuka, promotorem był prof. Marek Godlewski. Wyniki konkursu zostały przedstawione w 9-tym protokole z zebrania Zarządu PTWK.

· Prowadzono działalność edukacyjną

W ramach prowadzenia działalności edukacyjnej dla podnoszenie poziomu młodych kadr naukowych został przygotowany roczny wykład na temat fizyki i technologii wzrostu kryształów, który odbywał się w Instytucie Fizyki PAN, w Warszawie przy Al. Lotników 32/46. Wykład prowadzili prof. dr hab. Stanisław Krukowski, prof. dr hab. Michał Leszczyński oraz doc dr hab. Zbigniew Żytkiewicz. Ponadto do wygłoszenia specjalistycznych wykładów zostali zaproszeni jako eksperci do prezentacji poszczególnych zagadnień prof. dr hab. Keshra Sangwal, doc. Piotr Perlin, doc. dr hab. Krzysztof Grasza, dr Sławomir Kret, oraz dr Tomasz Słupiński. Wykład był dostępny na stronie internetowej PTWK.

• Sprawy członkowskie i finansowe

W zestawieniu zbiorczym dot. składek płaconych wykazano, że na dzień 26 maja 2010 PTWK zrzeszało 142 członków, aktualnie na dzień 26 czerwca 2013 liczy 152 członków. W okresie sprawozdawczym dokonano rozliczenia za lata 2011 - 2012. Sprawy rozliczeń z Urzędem Skarbowym zostały załatwione bez dodatkowych obciążeń finansowych dzięki uprzejmości Pani Radcy Skarbowej Lili Głazowskiej, która prowadzi sprawy prawne bez opłaty.

Przy przejmowaniu kadencji stan konta w dniu 17.06.2010 r. wynosił 5426,60 zł, ponadto przekazane zostały środki finansowe w gotówce w kwocie: 1324,75 zł. Na dzień 27.06.2013 r. stan konta wynosił 20 346,54 zł. Kwota niniejsza pochodzi ze składek członków indywidualnych, wspierających oraz dotacji MNiSW. Dotacja Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego przeznaczona została na organizację szkoły oraz konferencji, a także pozyskano kilku sponsorów, którzy zostali wymienieni w materiałach konferencyjnych.

Na zakończenie Prezes PTWK prof. E. Talik wyraziła podziękowanie członkom Zarządu PTWK za współpracę w mijającej kadencji 2010–2013 działalności Towarzystwa, w szczególności: dr Katarzynie Rackiej za sporządzanie protokołów z zebrań Zarządu oraz czynny udział w organizacji Sympozjum Naukowego oraz Wystawy w Sejmie RP poświęconych pamięci prof. Czochralskiemu, dr. Pawłowi Zajdlowi za bieżące prowadzenie strony internetowej w szczególności projektowanie informacji o organizowanych przez PTWK konferencjach i imprezach, dr Monice Oboz za prowadzenie spraw finansowych zaległych i bieżących, członkowskich i organizacji konferencji oraz wszystkim osobom, które wspierały działalność PTWK w okresie mijającej kadencji. W imieniu zarządu PTWK prof. E. Talik podziękowała Komitetowi Naukowemu Konferencji: 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCGE-17 oraz 15th International Summer School on Crystal Growth ISSCG-15 za wsparcie podczas ich organizacji.

W kolejnym punkcie zebrania zaplanowano dyskusję, w czasie której głos zabrali:

Prof. E. Talik poinformowała, iż na wniosek członków PTWK proponuje powołanie nowej sekcji PTWK: Sekcji Charakteryzacji. Wyjaśniła, że powołanie takiej Sekcji jest zasadne i konieczne z uwagi na duże zapotrzebowanie na realizacje tych tematów. W odpowiedzi prof. S. Krukowski wyraził pozytywną opinię o utworzeniu nowej Sekcji podkreślając, że tematyka charakteryzacji materiałów dominuje na konferencjach.

W wyniku głosowania jawnego powołano nową Sekcję PTWK: Charakteryzacji.

Prof. E. Talik poruszyła problem stanu nagrobka prof. Czochralskiego w Kcyni. Podczas zwiedzania miejsca urodzenia profesora okazało się, że grób jest zaniedbany, a do domu prof. Czochralskiego dobudowano lokal gastronomiczny. W odpowiedzi prof. W. Sadowski zaproponował coroczne odwiedziny miejsca pochówku prof. Czochralskiego przez delegację członków PTWK oraz złożenie wieńca w rocznicę śmierci.

Prof. A. Pajączkowska podkreśliła, że obecnie zarówno kościół jak i dyrekcja szkoły podstawowej im. J. Czochralskiego sprawuje niewłaściwą opiekę nad cmentarzem oraz pomnikiem prof. J. Czochralskiego. Prof. Pajączkowska wspomniała o możliwości starań o utworzenie Izby Pamięci prof. Czochralskiego w jego domu. Jednak w tej sprawie o wszelkich działaniach powinna zostać poinformowana rodzina profesora Czochralskiego. Prof. W. Sadowski zaproponował aby PTWK poparło starania władz miasta Kcyni do Ministerstwa Kultury o odzyskanie Margowa (domu prof. J. Czochralskiego) jeżeli władze rozpoczną działania w tym kierunku.

Prof. J. Dec zaproponował, aby PTWK zainspirowało dyrektora szkoły podstawowej im. J. Czochralskiego w Kcyni do działań mających na celu uporządkowanie terenu cmentarza przez młodzież szkolną.

Następnie głos zabrał prof. J. Baranowski, który w imieniu Komisji Rewizyjnej przedstawił ocenę pracy Zarządu w minionej kadencji (Załącznik nr 4). Na zakończenie wystąpienia w imieniu Komisji Rewizyjnej prof. J. Baranowski zgłosił wniosek o udzielenie absolutorium ustępującemu Zarządowi. W wyniku głosowania jawnego nad wnioskiem Komisji Rewizyjnej jednogłośnie udzielono absolutorium ustępującemu Zarządowi PTWK.

W kolejnym punkcie zebrania przystąpiono do wyborów nowych władz PTWK. Po dyskusji stwierdzono, że zgodnie ze statutem PTWK Walne Zebranie jest prawomocne do przeprowadzenia wyborów nowych władz PTWK na kadencję 2013–2016. W kolejności dokonano wyboru:

- Prezesa Elekta
- Sekretarza
- Sekretarza Technicznego
- Skarbnika
- Komisji Rewizyjnej
- · Komisji ds. Nagród.

Na Prezesa Elekta zgłoszono jedną kandydaturę:

• dr hab. Dobrosławy Kasprowicz

Dr hab. Dobrosława Kasprowicz była nieobecna na Walnym Zebraniu, przekazała jednak pisemną zgodę na kandydowanie na funkcję Prezesa Elekta PTWK (Załącznik nr 5). Prof. D. A. Pawlak przestawiła sylwetkę dr hab. D. Kasprowicz.

W głosowaniu tajnym dr hab. D. Kasprowicz otrzymała 30 głosów.

Zgodnie z listą obecności (Załącznik nr 1) uprawnionych do głosowania było 31 członków PTWK obecnych na Walnym Zebraniu. Prezesem Elektem PTWK na kadencję 2013–2016 wybrana została dr hab. D. Kasprowicz.

W kolejnym punkcie zebrania głos zabrała nowa Prezes PTWK prof. D. A. Pawlak. Zaproponowała następujące kandydatury na Sekretarza, Sekretarza Technicznego oraz Skarbnika PTWK:

- mgr K. Sadecką
- dr P. Zajdla
- mgr. inż. E. Tymickiego

Przed przystąpieniem do głosowania prof. J. Baranowski zgłosił wniosek formalny, aby ze względu na brak innych kandydatów głosowanie na Sekretarza, Sekretarza Technicznego oraz Skarbnika PTWK odbyło się jednocześnie. Prof. J. Baranowski zaproponował również, aby także pozostałe grupy kandydatów, w miarę możliwości były wybierane jednocześnie.

Ustalono, że dalsza część wyborów będzie się odbywała tajnie i będzie to głosowanie na trzy osoby jednocześnie. W głosowaniu jawnym wyrażono zgodę na taką formę głosowania i powyższe kandydatury zostały zatwierdzone w głosowaniu tajnym. Sekretarzem PTWK na nową kadencję wybrana została mgr K. Sadecka, Sekretarzem Technicznym wybrany został dr P. Zajdel, Skarbnikiem na kolejną kadencję wybrany został mgr inż. E. Tymicki.

W głosowaniu tajnym kandydaci otrzymali następującą liczbę głosów:

- mgr K. Sadecka 30 głosów
- dr P. Zajdel 30 głosów

• mgr inż. E. Tymicki - 29 głosów

Do Komisji Rewizyjnej zgłoszono następujące kandydatury:

- prof. J. Deca
- prof. M. Kozielskiego
- dr H. Dąbkowską
- dr M. Oboz

Prof. M. Kozielski był nieobecny na Walnym Zebraniu, przekazał jednak pisemną zgodę na kandydowanie do Komisji Rewizyjnej PTWK na kadencję 2013-2016 (Załącznik nr 6).

W głosowaniu tajnym kandydaci otrzymali następującą liczbę głosów:

- prof. J. Dec 26 głosów
- prof. M. Kozielski 16 głosów
- dr H. Dąbkowska 20 głosów
- dr M. Oboz 25 głosów

W skład Komisji Rewizyjnej na nową kadencję weszli:

- prof. J. Dec
- dr H. Dąbkowska
- dr M. Oboz

Do Kapituły ds. Nagród Prac Doktorskich zgłoszono następujące kandydatury:

- prof. S. Krukowskiego
- prof. K. Sangwala
- prof. S. Kaczmarka
- prof. M. Leszczyńskiego

Prof. J. Baranowski zwrócił uwagę, że w skład Kapituły wchodzi pięć osób, w tym zgodnie ze statutem PTWK Prezes Elekt dr hab. D. Kasprowicz.

W głosowaniu tajnym, wybrano następujący skład Kapituły ds. Nagród:

- prof. S. Krukowski
- prof. K. Sangwal
- prof. S. Kaczmarek
- prof. M. Leszczyński

Przechodząc do realizacji kolejnego punktu Walnego Zebrania prof. D. Pawlak zaproponowała następujące kandydatury na przewodniczących sekcji:

- · Sekcja Kryształów Objętościowych dr K. Racka
- · Sekcja Biokrystalizacji prof. J. Prywer
- Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych prof. M. Leszczyński
- · SekcjaNanokryształów prof. W. Sadowski
- Sekcja Charakteryzacji prof. M. Kamińska oraz prof.
 W. Paszkowicz

Ze względu na nieobecność na sali prof. M. Kamińskiej jej wola kandydowania została potwierdzona przez prof. D. A. Pawlak na podstawie wcześniej przeprowadzonych rozmów. W wyniku głosowania tajnego wybrano następujących przewodniczących Sekcji:

Sekcja Kryształów Objętościowych - dr K. Racka (31 głosów)

• Sekcja Biokrystalizacji - prof. J. Prywer (31 głosów)

• Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych - prof. M. Leszczyński (30 głosów)

- Sekcja Nanokryształów prof. W. Sadowski (31 głosów)
- Sekcja Charakteryzacji prof. M. Kamińska (19 głosów)

Prof. W. Paszkowicz kandydujący na przewodniczącego Sekcja Charakteryzacji uzyskał 11 głosów.

Po zakończonych wyborach przewodniczący walnego zebrania prof. J. Baranowski udzielił głosu nowej Prezes PTWK prof. D. A. Pawlak. Na wstępie prof. D. A. Pawlak serdecznie podziękowała prof. E. Talik kończącej kadencję Prezesa. Podziękowała również organizatorom: Letniej Szkoły Wzrostu Kryształów ("15th International Summer School on Crystal Growth ISSCG-15") oraz Międzynarodowej Konferencji Wzrostu Kryształów i Epitaksji ("17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy ICCGE-17"). W swoim wystąpieniu prof. D. Pawlak podziękowała za powierzone zaufanie i zapewniła, że postara się kontynuować wszystkie ważne inicjatywy PTWK. Prof. D. Pawlak zwróciła uwagę na kilka ważnych kwestii:

 ustalenia tradycji corocznych odwiedzin miejsca pochówku prof. Czochralskiego przez delegację członków PTWK oraz złożenie wieńca w rocznicę śmierci;

 wystąpienia do Ministerstwa Kultury z listem o utworzenie i objęcie patronatem Muzeum poświęconego prof. J. Czochralskiemu;

• rozliczenia trzech grantów otrzymanych przez PTWK z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego;

 starań o pozyskanie środków finansowych z Ministerstwa na dofinasowanie realizacji filmu o Wieliczce, którego nakręcenie zaproponował prof. Juan Manuel Garcia Ruiz;

• organizacji kolejnej konferencji;

 wprowadzenia informacji o publikacjach członków Towarzystwa na stronę internetową PTWK. Miałoby to na celu promocję członków PTWK oraz pozwoliłoby na szerszą wiedzę o tym, czym każdy się zajmuje.

Wystąpienie Prezesa Elekta PTWK na kadencję 2013-2016 nie odbyło się ze względu na nieobecność dr hab. D. Kasprowicz.

Po wystąpieniu nowego prezesa PTWK prof. D. Pawlak przystąpiono do kolejnego punktu zebrania - wolne wnioski. W ramach wolnych głosów i wniosków poruszono następujące tematy: Prof. K. Sangwal wnioskował aby powrócić do organizowania przez członków PTWK wspólnych sympozjów, seminariów czy spotkań naukowych w różnych miastach Polski, tak jak miało to miejsce kilka lat temu. Wnioskował również o większą aktywność poszczególnych Sekcji.

Prof. A. Pajączkowska zaproponowała, aby na takie seminaria zapraszać również gości z zagranicy.

Prof. W. Sadowski podkreślił znaczenie wspólnego działania. Zauważył, że naukowcy zagraniczni bardzo dobrze się u nas czują i dlatego należałoby organizować mikrosympozja z ich udziałem oraz osobami z PTWK.

Prof. W. Sadowski wnioskował też o przyłączanie się PTWK do organizacji różnych konferencji wraz z innymi towarzystwami naukowymi np. Polskim Towarzystwem Fizycznym, Polskim Towarzystwem Chemicznym. Wnioskował również, aby do końca roku Jana Czochralskiego zorganizować dodatkowe lokalne konferencje, wystawy czy wykłady. Prof. W. Sadowski poinformował, że ukazał się artykuł w Piśmie PG oraz planowany jest wykład na Politechnice Gdańskiej.

Prof. A. Pajączkowska wspomniała, że planowane są m.in. wystawa interaktywna na Politechnice Warszawskiej czy też wykłady na Uniwersytecie Adama Mickiewicza w Poznaniu. Poproszono, aby informacje na temat zbliżających się wydarzeń związanych z rokiem Czochralskiego na bieżąco umieszczano na stronie internetowej PTWK.

Dr A. Dąbkowski wnioskował, aby sprawdzić czy po wpisaniu w dowolnej wyszukiwarce internetowej słowa "Czochralski" będzie wyświetlał się, na jednej z pierwszych pozycji, link do strony internetowej PTWK.

W dalszym ciągu dyskusji prof. J. Baranowski podziękował wszystkim Komisjom oraz uczestnikom zebrania. Na tym Walne Zebranie PTWK zakończono.

> Protokołowała Dr Monika Oboz Katowice, 12 września 2013 r.

Załączniki:

2. Protokół z poprzedniego Walnego Zebrania w Gdańsku-Sobieszowie w 2010 r.

3. Sprawozdanie Zarządu PTWK z działalności w kadencji 2010 - 2013 r.

4. Oświadczenie dr hab. Dobrosławy Kasprowicz.

5. Oświadczenie prof. Marka Kozielskiego.

- 6. Sprawozdanie Komisji Rewizyjnej z działalności PTWK
- w kadencji 2010 2013 r.

^{1.} Lista obecności.