

Tytuł pracy: “ Pnictogen modified Ge-Ga-Se(Te)-based glasses for optoelectronic devices”

Jakub Szlęzak

Szklą chalcogenkowe wykorzystywane są jako materiały dla nowoczesnej fotoniki ze względu na relatywnie niskie koszty wytwarzania. Stosunkowo łatwo osiągalna w procesie produkcji wysoka powtarzalność właściwości szkieł, a także łatwość ich kształtowania oraz wysoka transmisja, zwłaszcza w przypadku szkieł opartych na Se i Te, powodują, że mogą być one stosowane jako urządzenia optyczne (pasywne i aktywne włókna oraz soczewki), a także jako elementy urządzeń półprzewodnikowych. Materiały oparte o chalcogenki znajdują powszechnie zastosowanie zarówno w obszarze cywilnym, np. medycznym, jak i w obszarze militarnym. W trakcie niniejszych badań w celu dalszej optymalizacji właściwości termodynamicznych, mechanicznych, elektrycznych oraz optycznych aktualnych szkieł wytworzono szereg nowych modyfikacji tych materiałów, przeprowadzono także szczegółową charakteryzację uzyskanych materiałów szklanych i szklano-ceramicznych.

Pierwszym zagadnieniem badawczym analizowanym w pracy jest możliwość wykorzystania materiałów opartych na stopach z układu Ga-Ge-Se-Te modyfikowanych pniktogenami (azotowcami), takimi jak bizmut, antymon czy fosfor, w celu zastosowania ich w urządzeniach termoelektrycznych. Badania właściwości materiałów otrzymanych bezpośrednio po syntezie prowadzono zarówno dla fazy szklistej, jak i dla faz krystalicznych, sprawdzano także skutki krystalizacji wymuszonej zastosowaniem dodatkowej obróbki cieplnej. Badania strukturalne zostały wykonane w oparciu o dyfrakcję rentgenowską, dyfrakcję neutronową, mikroskopię elektronową oraz spektroskopię ramanowską. Wykazano, że aby uniknąć krystalizacji, badany system może być modyfikowany w największym stopniu poprzez wprowadzenie bizmutu (do 7% at.) przy nieznacznym podstawieniu tego pierwiastka fosforem (3% at.). Dla każdego z systemów obróbka cieplna powoduje głównie powstawanie faz Ga_2Se_3 , $\text{Bi}_2\text{Se}_x\text{Te}_{3-x}$ oraz fazy czystego telluru. Dodatkowo, dla potrzeb aplikacji, zbadano rezystywność tak uzyskanego kompozytu w zależności od zastosowanego czasu jego wyżarzania.

W wyniku wyżarzania zaobserwowano spadek rezystywności kompozytu $\text{Bi}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{18}\text{Se}_{36}\text{Te}_{36}$ na poziomie $10^5 \rightarrow 10^3 [\Omega \cdot \text{m}]$. Dane termodynamiczne uzyskane metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej posłużyły do określenia kinetyki procesu krystalizacji. Krzywe kalorymetryczne analizowano wykorzystując przy dopasowaniu model Fraser-Suzuki z uprzednim testem stosowności metodą Johnson-Mehl-Avrami. Wyznaczono również energie aktywacji poszczególnych procesów krystalizacji. Korzystając z transmisyjnej mikroskopii elektronowej wykazano, że przy zawartości 5% at. bizmutu w badanym materiale system $\text{Bi}_5\text{Ga}_5\text{Ge}_{18}\text{Se}_{36}\text{Te}_{36}$ pozostaje amorficzny w całej objętości. Ujawniono także obecność śladowych ilości nanokrystalitów Ga_2Se_3 (o rozmiarach rzędu 100 nm) oraz $\text{Bi}_2\text{Se}_{1.5}\text{Te}_{1.5}$ (5 nm). Analizując inne właściwości wytworzonego materiału zaobserwowano wysoką tłumienność w podczerwieni (minimalne straty poniżej 10 dB/mm). Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że subtelna zmiana koncentracji bizmutu może prowadzić (dla szkła o grubości 1,8 mm) do niemal pełnej transparencji (na poziomie 55%), lub znikomej ($\sim 0\%$) w zakresie widmowym od 3 μm do 16 μm . W wyniku prowadzonych badań uzyskano półprzewodnik o wąskiej energetycznej przerwie wzbronionej oraz o bardzo wysokim współczynniku strat optycznych w szerokim zakresie spektralnym Vis-IR.

Kolejnym, ważnym celem było opracowanie i wytworzenie nowych systemów szkieł chalkogenkowych do produkcji włókien optycznych (z możliwością dodatkowego domieszkowania lantanowcami), zarówno dla sensorów działających w oparciu o zjawisko fali zanikającej (z ang. *Fiber Evanescent Wave Spectroscopy*), jak i dla zdalnych źródeł światła.

W wyniku zastosowanych modyfikacji wytworzono następujące szkła:

- Podwójne podstawienie: $\text{As} \rightarrow \text{Sb}$ oraz $\text{Se} \rightarrow \text{Te}$ w matrycy $\text{Ga}_5\text{Ge}_{20}\text{As}_{10}\text{Se}_{65}$
- Podstawienie: $\text{As} \rightarrow \text{Sb}$ w matrycy As_2Se_3 modyfikowanej Ga
- Podstawienie $\text{As} \rightarrow \text{Ga}$ w matrycy $\text{Te}_{20}\text{As}_{22}\text{Sb}_8\text{Se}_{50}$

Zwrócono szczególną uwagę na czystość szkieł (związaną z czystością całego procesu technologicznego), gdyż jest to podstawowy parametr charakteryzujący włókna optyczne, warunkujący uzyskanie możliwie najniższego poziomu strat optycznych. W celu poprawienia właściwości optycznych zastosowano różne techniki puryfikacji szkła. Z otrzymanych matryc szklanych wytworzono następnie włókna optyczne, które scharakteryzowano pod kątem tłumienności sygnału w zakresie spektralnym bliskiej i średniej podczerwieni. Typowo, włókna optyczne uzyskane poprzez statyczne puryfikowanie szkła wykazywały tłumienność sygnału na poziomie od 1 dB/m do 12 dB/m. W wybranych przypadkach, dodatkowo optymalizując metodę dynamicznej destylacji szkła $(\text{Ga,Sb})\text{As}_2\text{Se}_3$, uzyskano minimalną tłumienność 0,2 dB/m.