

**dr Piotr Piotrowski**

Jest chemikiem i fizykiem, pracuje jako post-doc w Centrum Doskonałości ENSEMBLE³ i na Uniwersytecie Warszawskim. Zajmuje się wykorzystaniem efektów plazmowych do wzmocnienia zjawisk optycznych, pracuje nad rozwojem nowych materiałów eutektycznych i szklanych, w których są zastosowane efekty plazmowe.

piotr.piotrowski@ensemble3.eu

SAMOORGANIZACJA W ŚWIECIE KRYSTAŁÓW

Dzięki nowoczesnym metodom produkcji możemy obecnie uzyskać materiały o unikatowych właściwościach, które są wykorzystywane w przemyśle przyszłości.

Piotr Piotrowski

Centrum Doskonałości ENSEMBLE³ w Warszawie
Uniwersytet Warszawski

Porządek. Tak bardzo przez nas pożądanym, a jednocześnie wymagającym wiele wysiłku, by go uzyskać. W świecie inżynierii materiałowej jest on reprezentowany przez struktury krystaliczne. Odnaczają się one ułożeniem jonów, atomów czy cząsteczek w charakterystyczny dla danego materiału wzór, który powtarza się w przestrzeni, tworząc periodyczną sieć. Objętościowy porządek w mikro- i nanoskali.

Kryształy stanowią podstawę wielu gałęzi przemysłu, w szczególności elektronicznego. Ogromną rolę odgrywają tu materiały półprzewodnikowe, których właściwości można względnie łatwo kontrolować przez wprowadzanie odpowiednich domieszek. Stąd też wielką wagę przykładają się do rozwoju technik hodowli kryształów. Polacy mają w tej dziedzinie wielkie zasługi z długą historią, zapoczątkowaną przez Jana Czochralskiego. Ten najczęściej cytowany, a jednak wciąż niewystarczająco doceniony i niedostatecznie znany przeciętnemu człowiekowi polski naukowiec opracował w 1915 roku metodę wzrostu monokryształów krzemu.

Roztargniony i pochłonięty myślami, zanurzył stalówkę pióra w naczyniu ze stopioną cyną zamiast w kałamarzu. W rezultacie wyciągnął cienkie włókno,

które okazało się monokryształem metalu. Na cześć wynalazcy ten sposób otrzymywania monokryształów, z perspektywy przemysłu istotny ze względu na produkcję krzemu, nazwano metodą Czochralskiego. Dziś materiały wykonane tą metodą otrzymuje się w wielkich tyglach z roztopionym wsadem, do którego powierzchni zbliża się zarodek o odpowiedniej strukturze krystalicznej. Podczas jego podnoszenia stopniowo jest wyciągany zestalający się materiał wsadowy, odzorowujący w całej objętości strukturę zarodka. Sztaby otrzymane tą metodą mają w przybliżeniu kształt wałków o wysokości rzędu kilku metrów oraz wadze kilkuset kilogramów. Tnie się je na plastry, by otrzymać wysoce uporządkowane płytki półprzewodnikowe. Metoda Czochralskiego położyła podwaliny pod

Poprocesowy materiał wsadowy, z którego otrzymuje się kryształy węgla krzemu



ALEKSANDRA KOS-SOWSKA

DOI: 10.24425/academiaPAN.2023.147440



Kryształy wyhodowane przez pracowników E3:

- A) granat itrowo-glinowy domieszkowany prazeodymem YAG:Pr (wykorzystywany w technikach scyntylacyjnych),
 B) ortowanadian itru domieszkowany neodymem YVO₄:Nd (wykorzystywany przy budowie laserów),
 C) spinel magnezowy domieszkowany kobaltem MgAl₂O₄:Co (wykorzystywany przy budowie laserów),
 D) praca w laboratorium optycznym E3

ALEKSANDRA KOŚCOWSKA

rozwój przemysłu elektronicznego i jest powszechnie stosowana do produkcji półprzewodników. Żeby zrozumieć ich znaczenie, warto zdać sobie sprawę, że Dolina Krzemowa, amerykańskie centrum technologiczne, zawdzięcza nazwę właśnie monokryształom krzemu. Także tajwański przemysł elektroniczny, znany każdemu dzięki głośnej w obecnych czasach kwestii mikroprocesorów wytwarzanych w tym kraju, opiera się na technologiach półprzewodnikowych.

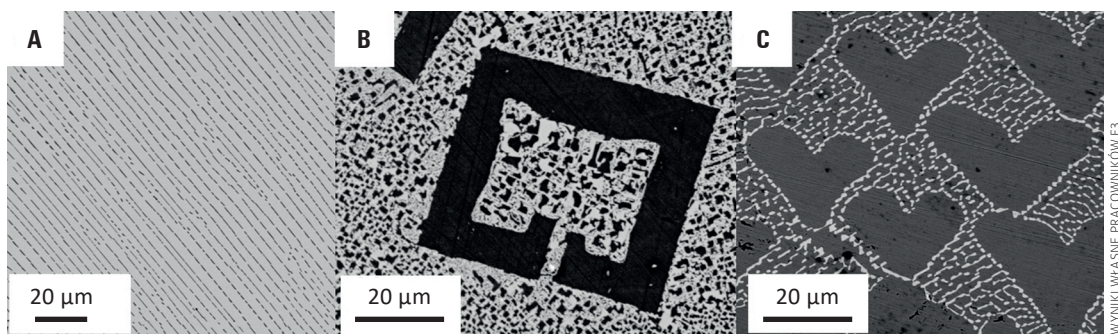
Centrum doskonałości

Na spuściznę Jana Czochralskiego powołuje się dzisiaj całe polskie środowisko krystalograficzne, a wśród nich powstałe w 2019 roku Centrum Doskonałości ENSEMBLE³ (E3). Zostało ono utworzone z inicjatywy dr hab. Doroty A. Pawlak, profesora Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych (obecnie Łukasiewicz – Instytut Mikroelektroniki i Fotoniki

– Ł-IMiF), i wyrosło na bazie jej grupy badawczej. Głównymi obszarami zainteresowań E3 jest wzrost kryształów oraz pokrewnych materiałów, w tym metamateriałów, dla m.in. fotoniki, plazmoniki czy optoelektroniki. Tym samym dominującą tematyką prac w ramach centrum stanowi rozwój nowych technologii materiałowych opartych na wzroście kryształów oraz zaawansowanych materiałów o unikatowych właściwościach elektromagnetycznych, które w przyszłości znajdą zastosowanie w różnych dziedzinach przemysłu, takich jak fotonika, optoelektronika, telekomunikacja, konwersja energii słonecznej, medycyna lub lotnictwo. Nie do przecenienia jest również fakt, że działający w ramach centrum naukowcy posiadają wieloletnie doświadczenie w dziedzinie wzrostu monokryształów ze szczególnym uwzględnieniem półprzewodników tlenkowych i związków A^{III}B^V (czyli związków pierwiastka z grupy borowców z pierwiastkiem z grupy azotowców, np. GaN).

Przykłady mikro-
i nanostruktur materiałów
eutektycznych:

- A) struktura płytkowa
ZnO-ZnWO₄,
B) struktura otwartego
rezonatora pierścieniowego
w SrTiO₃-TiO₂,
C) struktura układająca się
w kształty serca
w SrTiO₃-TiO₂



WYNIKI WŁASNE PRACOWNIKÓW E3

Materiały tego typu znajdują zastosowanie w budowie elementów optycznych, laserowych, scyntylacyjnych, a także były historycznie używane przy produkcji radioodbiorników. Centrum E3 jest w swoich założeniach inicjatywą wspierającą współpracę między jednostkami badawczymi, w tym współpracę międzynarodową – na jego liście partnerów zagranicznych można znaleźć: Ł-IMiF, Uniwersytet Warszawski, Karlsruhe Institute of Technology (Niemcy), Uniwersytet Rzymski La Sapienza (Włochy) oraz CIC nanoGUNE (Hiszpania).

Szczególnie pociągająca jest wizja manipulowania falami elektromagnetycznymi w sposób wykraczający poza zjawiska występujące naturalnie w świecie.

Badania realizowane w E3 w ramach programu Międzynarodowe Agendy Badawczej (MAB) skupiają się na stosowaniu metod wzrostu kryształów do wytwarzania nowych materiałów fotonicznych (metamateriałów, materiałów plazmonicznych i innych materiałów o unikatowych właściwościach optycznych). Cel ten jest osiąganym przez wykorzystanie mechanizmu samoorganizacji do uzyskania struktur półprzewodnikowych, w tym kryształów eutektycznych, oraz przez opracowywanie nowych metod wytwarzania materiałów nanoplazmonicznych, włączając w to szklane nanokompozyty.

Kryształowe serce

Kryształy eutektyczne powstają podczas krystalizacji mieszaniny eutektycznej. Dla roztworów dwu- lub więcej fazowych charakterystyczne jest to, że przemiana z fazy ciekłej w stałą zachodzi w temperaturze niższej od temperatury krzepnięcia czystych składni-

ków. W trakcie procesu dochodzi do samoorganizacji faz. Tworzą one tym samym różnorakie wzory geometryczne. Możemy rozróżnić m.in. eutektyki płytkowe, prętowe czy globularne. Dzięki możliwości zmiany parametrów otrzymywanych struktur przez dopasowanie warunków wzrostu można uzyskać materiały o wyjątkowych właściwościach. Szczególnie pociągająca jest wizja manipulowania falami elektromagnetycznymi w sposób wykraczający poza zjawiska występujące naturalnie w świecie. Takim zachowaniem odznaczają się optyczne metamateriały (z greckiego *meta* – po, poza), które zostały po raz pierwszy opisane przez Wiktora Wiesiełago w latach 60. XX wieku. Ich właściwości miały wynikać nie z samych właściwości materiałów składowych, lecz z ich odpowiedniego ustrukturyzowania. Miałyby się one wtedy charakteryzować negatywnymi wartościami współczynników: przenikalności elektrycznej i przenikalności magnetycznej. Skutkuje to np. negatywnym współczynnikiem załamania światła, przez co wiązka fotonów ugięna się na granicy dwóch ośrodków pod innym kątem niż obserwowany w przyrodzie. Realizacja tego pomysłu wymaga zastosowania materiału wielofazowego o dobrze zdefiniowanej mikrostrukturze, która określa parametry metamateriału. Negatywny współczynnik załamania został zademonstrowany w zakresie mikrofalowym na przykładzie struktury zawierającej miedziane elementy o kształcie otwartego rezonatora pierścieniowego (*split-ring resonator* – SRR) na początku XXI wieku. Obecnie metamateriały są rozwijane pod kątem zastosowań m.in. w optyce subdyfrakcyjnej, pozwalającej na przekroczenie limitu dyfrakcji przez wykorzystanie supersoczek (mikrostruktur wytwarzanych na powierzchni mających w efekcie odmienne cechy niż konwencjonalne soczewki, np. brak aberracji). Innym przykładem są zastosowania wojskowe, których celem jest opracowanie powłok efektywnie kamuflujących obiekty w różnych zakresach fal elektromagnetycznych niczym peleryna niewidka ze świata Harry'ego Pottera.

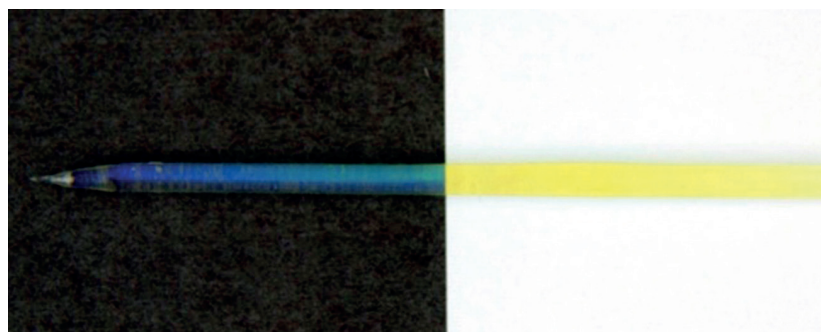
Jednym z przykładów materiałów eutektycznych opracowanych w laboratoriach E3 jest ZnO-ZnWO₄. Charakteryzuje się uporządkowaniem płytkowym, w których fazy ZnO i ZnWO₄ tworzą przylegające

równoległe lamelle. Takie ustrukturyzowanie umożliwia kontrolę polaryzacji światła w różnych zakresach długości fal, generację drugiej harmonicznej (emisję światła o podwójnej częstotliwości względem światła padającego), a także powoduje, że eutektyk ten zachowuje się jak metamateriał w zakresie promieniowania podczerwonego. Innym z wielu materiałów eutektycznych wytworzonych w E3 jest $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$, w którym samoorganizacja prowadzi do uzyskania struktur typu SRR, będących źródłem właściwości metamateriałowych, a przy zastosowaniu odpowiednich parametrów wzrostu fazy w materiale układają się w kształt serca, który jest nieoficjalnym logo Centrum Doskonałości.

Nowe właściwości szkła

Szklą plazmoneczne stanowią kolejny bardzo ważny wątek prac badawczych E3. Wieki temu ludzkość opracowała technologię barwienia szkieł jonami metali. Szkło barwione znajduje szerokie zastosowanie użytkowe, np. w produkcji naczyń ozdobnych czy materiałów wykończeniowych, można je także podziwiać w postaci witraży. Pośród ciekawszych przykładów obiektów wykonanych z kolorowego szkła warto wymienić kielich Likurga, zdobiony szklany puchar pochodzący prawdopodobnie z IV wieku n.e. ze starożytnego Cesarstwa Rzymskiego. Co nietypowe, jego kolor zmienia się w zależności od rodzaju światła: patrząc na obiekt bezpośrednio, obserwujemy światło rozproszone, które odbieramy jako barwę zieloną, patrząc jednak pod światło, czyli widząc naczynie w świetle przechodzącym, rejestrujemy kolor czerwony. Efekt ten starożytni rzemieślnicy uzyskali przez domieszkowanie szkła nanocząstkami srebra i złota. Tego typu nanocząstki metali szlachetnych wykazują właściwości plazmoneczne: przy oświetleniu światłem o odpowiedniej długości fali jest w nich wzbudzany rezonans zlokalizowanych plazmonów powierzchniowych (*localized surface plasmon resonance* – LSPR), za który odpowiadają drgania chmury elektronowej zlokalizowanej w nanocząstce. Przejawem LSPR jest nieoczywiste zabarwienie koloidów takich nanocząstek: srebro przybiera wtedy barwę zieloną, a złoto czerwoną (w najbardziej typowych przypadkach nanocząstek sferycznych o standardowych rozmiarach, gdyż kolor ten zależy też m.in. od ich kształtu i rozmiaru).

W laboratoriach E3 rozwijamy technologię domieszkowania szkieł nanocząstkami plazmonecznymi za pomocą naszej metody bezpośredniego domieszkowania nanocząstkami (*nanoparticle direct doping* – NPDD). Dzięki wprowadzeniu nanocząstek bezpośrednio do matrycy szklanej przed procesem wytwarzania materiału nie jesteśmy zależni od powszechnie stosowanych prekursorów nanocząstek, dzięki czemu mamy większą kontrolę nad parametrami domieszki. Co więcej, tym sposobem do ma-



WYNIKI WŁASNE PRACOWNIKÓW E3

teriału szklanego można dodać kilka domieszek jednocześnie. Wytworzone w grupie prof. Pawlak szkło domieszkowane nanocząstkami Ag niczym puchar Likurga zmienia kolor w zależności od oświetlenia. Poza niezaprzeczalnymi walorami estetycznymi właściwości plazmoneczne umożliwiają wzmocnienie efektów optycznych. Wzbudzenie LSPR pociąga za sobą gigantyczny wzrost intensywności pola elektromagnetycznego, który jest źródłem wzmocnienia różnych zjawisk optycznych. W ten sposób w szkle plazmonecznym zaobserwowano znaczny wzrost intensywności luminescencji jonów Er^{3+} . Poprawa parametrów szkieł przez wykorzystanie efektów plazmonecznych ma na celu opracowanie materiałów do zastosowań m.in. w wyświetlaczach, w elementach optycznych czy w telekomunikacji.

Co niezmiernie istotne, większość materiałów, nie tylko eutektycznych, lecz także szklanych, jest otrzymywanych dobrze znanymi metodami wzrostu kryształów, wśród których prym wiodzie metoda mikrowyciągania. Jest to metoda analogiczna do wcześniej opisanego metody Czochralskiego, jednak w tym przypadku roztopiony wsad wypływa przez kapilarę na dnie tygla i tam została się na ciągniętym do dołu zarodku. W ten sposób są otrzymywane materiały objętościowe o żądanych parametrach. Technologia ta charakteryzuje się również łatwością wprowadzania domieszek, co niezwykle powiększa gamę możliwych do uzyskania właściwości. Elastyczność w podejściu do wzrostu różnorodnych materiałów pozwala Centrum Doskonałości E3 na ciągle poszerzanie obszarów zainteresowań i wytyczanie coraz to nowych celów z dziedziny inżynierii materiałowej, odpowiadając na rosnące wyzwania dzisiejszego świata, zarówno naukowe, jak i technologiczne. ■

PODZIĘKOWANIA

Centrum Doskonałości ENSEMBLE³ jest wspierane finansowo przez projekt ENSEMBLE³ w ramach programu Komisji Europejskiej Horyzont 2020 Teaming for Excellence (GA No. 857543) oraz przez projekt Międzynarodowe Agendy Badawczej (MAB/2020/14) Fundacji na rzecz Nauki Polskiej współfinansowanej przez Unię Europejską w ramach Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego.

Szklane włókno wykonane ze szkła sodowo-borowo-fosforanowego, domieszkowane nanocząstkami srebra, o różnej barwie w zależności od światła: jasne tło – światło przechodzące, ciemne tło – światło rozproszone

Chcesz wiedzieć więcej?

Gajc M., Surma H.B., Klos A., Sadecka K., Orłinski K., Nikolaenko A.E., Zdunek K., Pawlak D.A., *Nanoparticle Direct Doping: Novel Method for Manufacturing Three-Dimensional Bulk Plasmonic Nanocomposites*, „Advanced Functional Materials” 2013, doi.org/10.1002/adfm.201203116

Petronijevic E., Tomczyk M., Belardini A., Osewski P., Piotrowski P., Centini M., Leahu G., Voti R.L., Pawlak D.A., Sibilia C., Larciprete M.C., *Surprising Eutectics: Enhanced Properties of ZnO-ZnWO_4 from Visible to MIR*, „Advanced Materials” 2023, doi.org/10.1002/adma.202206005

Szlachetko K., Piotrowski P., Sadecka K., Osewski P., Kasprzowicz D., Pawlak D.A., *Selective surface-enhanced Raman scattering in a bulk nanoplasmonic $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Ag}$ eutectic composite*, „Nanophotonics” 2020, doi.org/10.1515/nanoph-2020-0281