

INSTYTUT
TECHNOLOGII
MATERIAŁÓW
ELEKTRONICZNYCH

PRACE ITME

Inżynieria Materiałów Elektronicznych

II Seminarium zorganizowane
pod patronatem KBN

1997

Zeszyt 49

<http://rcin.org.pl>

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

INŻYNIERIA MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

**II Seminarium zorganizowane pod patronatem KBN
16 grudnia 1997 r.**

WARSZAWA ITME 1997

<http://rcin.org.pl>

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI (redaktor naczelny)

doc. dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI (z-ca redaktora naczelnego)

prof. dr hab. inż. Andrzej JAKUBOWSKI, doc. dr hab. inż. Jan KOWALCZYK

doc. dr Zdzisław LIBRANT, dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

doc. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ, prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI, mgr Eleonora JABRZEMSKA (sekretarz redakcji)

Adres Redakcji:

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, email: itme4@atos.warman.com.pl
WWW - <http://www.itme.edu.pl>

tel.	835 44 16 lub 835 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
	835 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
	835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

Publikacja dofinansowana przez Komitet Badań Naukowych

PL ISSN 0209 - 0066

Skład i grafika komputerowa - ITME

<http://rcin.org.pl>

SPIS TREŚCI

WSTĘP	5
ZESPÓŁ PROBLEMOWY A - PÓŁPRZEWODNIKOWE MATERIAŁY MONOKRYSTALICZNE	8
Przebieg spotkania	8
Wnioski z dyskusji panelowej	9
Teksty referatów	10
ZESPÓŁ PROBLEMOWY B - MATERIAŁY PÓŁPRZEWODNIKOWE TYPU A^{IV}B^{VI} MAGNETYCZNE, MONOKRYSTAŁY TLENKOWE I CIENKIE WARSTWY	61
Przebieg spotkania	61
Wnioski z dyskusji panelowej	62
Teksty referatów	63
ZESPÓŁ PROBLEMOWY C - METALE, CERAMIKA, KOMPOZYTY, SZKŁA, TECHNOLOGIE GRUGOWARSTWOWE	123
Przebieg spotkania	123
Wnioski z dyskusji panelowej	124
Teksty referatów	125
INDEKS TEMATYCZNY ZESPOŁÓW PROBLEMOWYCH	201
INDEKS KIEROWNIKÓW ZESPOŁÓW BADAWCZYCH	212
INDEKS INSTYTUCJI REPREZENTOWANYCH NA SEMINIARIUM	214

WSTĘP

ZESPÓŁ PROBLEMÓW I ZADANIE WYKONCZONE W WYDZIALE
MONOKRYSTALINIE

Przewidywanie

Wzrost i dyspersja

Teoretyczne

ZESPÓŁ PROBLEMÓW I ZADANIE WYKONCZONE W WYDZIALE
TYTUŁ "MAGNETNYE KRISTALY I ICH WYKORZYSTANIE"
CHEMIE WYSTĄPIENIA

Przewidywanie

Wzrost i dyspersja

Teoretyczne

ZESPÓŁ PROBLEMÓW I ZADANIE WYKONCZONE W WYDZIALE
SXA I ICH WYKORZYSTANIE

Przewidywanie

Wzrost i dyspersja

Teoretyczne

INDEXS TEMATYCZNY

INDEXS KRYTYCZNY

INDEXS INSTYTUCYJNY

NA SEMINARIUM

WSTĘP

16 grudnia 1997 r. w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych odbyło się drugie seminarium Zespołu T.8 Inżynierii Materiałowej z inicjatywy prof. Tadeusza Bołda, poświęcone inżynierii materiałów elektronicznych zorganizowane pod patronatem KBN.

Nazwa materiały elektroniczne, może teraz niezbyt adekwatna, jest uzasadniona historycznie, gdyż początkowo tę grupę materiałów stosowano przede wszystkim w elektronice i przemyśle elektrycznym, a o ich zastosowaniu decydowały ich właściwości elektryczne lub magnetyczne. W związku z ogromnym rozwojem mikroelektroniki dominującą rolę wśród nich odgrywały półprzewodniki, a przede wszystkim krzem.

Rozwój optoelektroniki, telekomunikacji, mikromechaniki, sensoryki i technik medycznych sprawił, że wykorzystywać zaczęto coraz to inne właściwości materiałów, w związku z czym przedmiotem zainteresowania stały się również nowe ich grupy takie jak np. nadprzewodniki, kompozyty, materiały nanokrystaliczne czy amorficzne. Dlatego też tę grupę materiałów o zastosowaniu których decydują właściwości inne niż mechaniczne zwykło się teraz określać jako materiały funkcjonalne.

Liczne prace w dziedzinie inżynierii tych materiałów prowadzone są w wielu ośrodkach w kraju. O ich wysokim poziomie świadczy duża liczba publikacji i doniesień konferencyjnych. Panuje również opinia, że inżynieria materiałowa stanowi jedną z dziedzin dużej szansy dla Polski. Aby tak się stało koniecznym jest, jak najlepsze wykorzystanie wyników badawczych otrzymanych w innych ośrodkach pracujących nad podobną tematyką dla prowadzenia dalszych prac rozwojowych i wytwarzania nowych wyrobów. Jednak, już w 1994 r. jak wykazało pierwsze seminarium poświęcone omówieniu rezultatów projektów badawczych z dziedziny „inżynierii materiałowej - w zakresie materiałów elektronicznych”, zorganizowane w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, mimo dużej liczby artykułów w czasopiśmie i konferencji poświęconych podobnej tematyce lub badaniom różnych zastosowań tych samych materiałów, często pracownicy naukowcy pracujący nad podobnymi zagadnieniami niewiele wiedzieli o pracach prowadzonych przez innych badaczy w kraju, o możliwościach pomiarowych w różnych ośrodkach powstałych ostatnio dzięki środkom uzyskanym z Komitetu Badań Naukowych i Fundacji Nauki Polskiej, czy też o uzyskanych gdzie indziej wynikach, które można wykorzystać w prowadzonych pracach aplikacyjnych. Jednym z głównych źródeł takich wyników będących sprawdzeniem nowatorskich idei są projekty badawcze finansowane przez KBN, stąd też idea i program II seminarium. Jednak w odróżnieniu od pierwszego seminarium zdecydo-

wano się położyć większy nacisk na omówienie możliwości wykorzystania wyników projektów, stąd nowy tytuł seminarium.

Celem tego seminarium było obok wymiany doświadczeń i dyskusji nad kierunkami dalszych prac naukowych, przede wszystkim takie przedstawienie wyników projektów badawczych, aby materiały z tego spotkania zawierały oferty do współpracy naukowej pomiędzy różnymi ośrodkami, jak również przedstawienie potencjalnych korzyści z wdrożenia otrzymanych wyników przez instytucje prowadzące prace rozwojowe w danej dziedzinie, czy też opracowujące nowe wyroby.

Dla osiągnięcia tego celu zaproszeni kierownicy projektów badawczych zostali poproszeni o opracowanie syntetycznych sprawozdań według schematu: motywacja podjęcia tematu, przeprowadzone badania, zakupiona lub zbudowana aparatura uniikalna, otrzymane wyniki oraz sugerowane możliwości ich wykorzystania lub wdrożenia.

Zaproszenie do uczestnictwa w tym seminarium wysłano do 76 kierowników projektów badawczych, odpowiedziało na nie 66 autorów. Łącznie w seminarium uczestniczyło 49 kierowników projektów badawczych. Wobec dużej różnorodności tematyki i ograniczonego czasu trwania seminarium zdecydowano po sesji plenarnej zorganizować trzy równoległe sesje panelowe. Na sesji plenarnej po powitaniu uczestników przez dyrektora ITME dr Zygmunta Łuczyńskiego, sekretarz naukowy ITME prof. dr hab. inż. Andrzej Jeleński przedstawił cele oraz szczegółowy program seminarium, dwa „zaproszone” referaty wygłosili prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny - przewodniczący zespołu T.8 KBN oraz mgr M. Broniarek z Agencji Techniki i Technologii.

Prof. dr hab. inż. Adolf Maciejny wygłosił referat pt.: „Przedstawienie kierunków działania KBN w obszarze inżynierii materiałowej”. W referacie oprócz omówienia ogromnego rozwoju tej dziedziny obejmującej coraz to nowe materiały i zastosowania, autor przedstawił również aktualnie omawiane w KBN kryteria oceny jednostek naukowych i badawczo-rozwojowych. Żywa dyskusja po referacie pokazała jak bardzo temat ten interesuje środowisko naukowe. Wyrażono wątpliwości, czy zbyt duża waga punktowa przypisana ocenom anonimowych recenzentów wywodzących się z dość wąskiego krajowego grona specjalistów, nie zniekształci ocen wynikających ze starającego się o wszechstronne wyrażenie wszystkich aspektów działalności kwestionariuszy ocen.

Mgr M. Broniarek wygłosił referat „Możliwości Agencji Techniki i Technologii we wdrażaniu wyników prac naukowo-badawczych”. Omówił w nim zakres działalności Agencji, zachęcił wszystkich zebranych zainteresowanych wdrożeniem wyników swoich prac badawczych do odwiedzenia Agencji, gdzie mogą uzyskać stosowną pomoc oraz otrzymać dokumenty, które należy wypełnić, aby uzyskać jej pomoc.

Raporty z projektów badawczych zostały przedstawione podczas trzech sesji panelowych w grupach tematycznych:

- A. Półprzewodnikowe materiały monokrystaliczne
- B. Materiały półprzewodnikowe $A^{II}B^{VI}$, magnetyczne, monokryształy tlenkowe i cienkie warstwy
- C. Metale, ceramika, kompozyty, szkła i technologie grubowarstwowe.

W tej kolejności zostały też przedstawione referaty w niniejszym tomie. Referaty poszczególnych sesji poprzedzone zostały krótką charakterystyką sesji napisaną przez moderatorów sesji: prof. Andrzeja Jeleńskiego, prof. Andrzeja Turosa i doc. Zdzisława Libranta.

Mam nadzieję, że materiał ten przyczyni się do dalszego rozwoju prac badawczych i ich zastosowań przemysłowych w omawianej dziedzinie inżynierii materiałów funkcjonalnych.

prof. dr hab. inż. Andrzej Jeleński

PÓŁPRZEWODNIKOWE MATERIAŁY MONOKRYSTALICZNE

PRZEBIEG SPOTKANIA

Obrady sesji panelowej Zespołu A prowadził prof. dr hab. inż. Andrzej Jeleński z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych. Na posiedzeniu zostały przedstawione wyniki 13 projektów badawczych dotyczących technologii i badań monokryształów, cienkich warstw z krzemu oraz związków półprzewodnikowych z grupy $A^{III}B^V$. Prezentowane referaty podzielono na trzy grupy tematyczne:

A.I - Azotek galu i materiały pokrewne

A.II - Technologia związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$

A.III - Badania związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ i krzemu.

A.I - Azotek galu i materiały pokrewne - omówiono 5 projektów badawczych

W pierwszej grupie tematycznej przedstawiono trzy referaty dotyczące monokryształizacji i badań GaN oraz dwa dotyczące amorficznych warstw azotkowych. Porównanie z wynikami przekazanymi podczas poprzedniego Seminarium Inżynieria Materiałowa - Materiały Elektroniczne z 1994 r. pokazało, że autorom udało się otrzymać monokryształy większe (do 1 cm^2), lecz nadal problemem pozostaje ich struktura mozaikowa. Znacznie tańsza od wysokociśnieniowej metoda amonothermalna pozwoliła jak dotychczas na uzyskanie kryształów dobrej jakości, lecz o wymiarach submilimetrycznych. Dwie ostatnie prace z tej grupy dotyczyły technologii osadzania azotkowych warstw amorficznych.

A.II - Technologia związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ - omówiono 4 projekty badawcze

W drugiej grupie tematycznej przedstawiono cztery referaty. Pierwszy referat dotyczył zmodyfikowanej metody wzrostu kryształów GaAs przy użyciu tygli o średnicy niewiele przewyższającej średnicę kryształu. Pokazał on, że tą metodą otrzymać można poprawę jakości monokryształów półprzewodnikowych związków trójskładnikowych. Ostatni referat z tej grupy omawia metody otrzymywania związków typu $A^I B^{III} C^{VI}_2$.

Następne dwa referaty dotyczyły badania przyczyn występowania granicznej wartości koncentracji elektronów w silnie domieszkowanym GaAs. Stwierdzono, iż przyczyną tą jest występowanie korelacji atomów domieszki (pary) powodującej lokalizację elektronów.

A.III - Badania związków półprzewodnikowych A^{III}B^V i krzemu - omówiono 4 projekty badawcze

W grupie trzeciej przedstawiono trzy metody pomiarowe, które z powodzeniem zastosowano do badań związków A^{III}B^V. Dotyczyły one skonstruowanej unikalnej aparatury niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej, która pozwala na badanie głębokich poziomów defektowych w materiałach półizolujących, aparatury do badań tomograficznych za pomocą rozproszonego światła laserowego, pozwalającą na badanie przestrzennego rozkładu mikrowydzieleń w kryształach oraz modyfikacje aparatury SIMS pozwalające na poprawienie jej głębokościowej zdolności rozdzielczej.

Sesję zamknął referat dotyczący wpływu naprężeń na zarodkowanie defektów tlenowych w krzemie.

WNIOSKI Z DYSKUSJI PANELOWEJ

Dyskusję prowadzono po każdym wystąpieniu i była ona tak ożywiona, że sesja przedłużyła się przeszło 2 godziny. Stwierdzono, że ciągle brak jest mechanizmów finansowania konkretnych badań aplikacyjnych. Duże rozproszenie tematyki projektów grantowych, niewielkie fundusze, którymi dysponuje agencja techniki i technologii oraz brak przemysłu elektronicznego, który mógłby ukierunkować badania podstawowe i finansować prace aplikacyjne dla unowocześnienia własnych wyrobów, nie zachęcają autorów projektów do rozwiązywania problemów prowadzących do zastosowań, jak również nie pozwalają na lepsze wykorzystanie otrzymywanych.

TEKSTY REFERATÓW

OTRZYMYWANIE MONOKRYSTAŁÓW GaN W WARUNKACH AMINOTERMALNYCH DLA POTRZEB NOWOCZESNEJ ELEKTRONIKI

Projekt badawczy 8 T11B 033 10

prof. dr hab. Maria **Kamińska**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Zastosowano nową technologię wzrostu azotków opartą na tzw. metodzie amonotermalnej (AMMONO). Otrzymane mikrokryształy GaN cechuje jednorodna luminescencja o dużej intensywności, nawet w temperaturze pokojowej. Widma luminescencji w temperaturach helowych zawierają bardzo wąskie linie ekscytonowe (szerokość połówkowa około 1 meV), których położenie nie zależy od wzbudzanych mikrokryształów. Jest to dowodem braku naprężeń w GaN AMMONO, w przeciwieństwie do GaN hodowanego innymi technikami zarówno objętościowymi, jak i epitaksjalnymi. Szacowana koncentracja elektronów w mikrokryształach GaN wynosi poniżej kilka razy 10^{15} cm^{-3} na podstawie pomiarów sygnału donora w elektronowym rezonansie paramagnetycznym (EPR), co jest rekordowo niską koncentracją dla niedomieszkowanego GaN. Planuje się rozwój technologii w kierunku zwiększenia rozmiarów kryształów w celu zastosowań jako materiału podłożowego. Zbadana zostanie możliwość zastosowania azotków AMMONO w luminoforach oraz jako ceramiki wysokotemperaturowej.

WPROWADZENIE

Praca dotyczy wzrostu i badań azotków, przede wszystkim azotku galu, jednego z ważniejszych półprzewodników nowej generacji. Materiał ten może pracować w urządzeniach

¹ Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki Instytut Fizyki Doświadczalnej ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

współpraca:

Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki Instytut Fizyki Teoretycznej ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Politechnika Warszawska Wydział Chemii ul. S. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa

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

Zespół problemowy A.I

tw. elektroniki wysokotemperaturowej, do temperatur $\sim 600^{\circ}\text{C}$ (urządzenia stosujące krzem i arsenek galu tylko do 120°C) i jest bardzo odporny na uszkodzenia radiacyjne. W ostatnich latach azotek galu zyskał ogromne zainteresowanie ze względu na swoje możliwości zastosowań w nowoczesnej optoelektronice jako podstawa dla wydajnych, długo życiowych źródeł światła w zakresie niebieskim i nadfioletu. Produkowane są obecnie niebieskie diody świecące, a od 1998 roku rozpocznie się produkcja laserów niebieskich w oparciu o azotek galu. Ciągłe jednak poszukuje się nowych rozwiązań technologicznych w celu obniżenia kosztów produkcji urządzeń elektronicznych. Równocześnie trwają prace badawcze w kierunku lepszego zrozumienia własności azotków.

W trakcie realizacji opisywanego projektu uruchomiono nową technologię wzrostu azotków metodą AMMONO. Otrzymane mikrokryształy charakteryzują się bardzo dobrymi własnościami optycznymi.

WZROST AZOTKÓW METODĄ AMMONO

Metoda AMMONO oparta jest na transporcie chemicznym w superkrytycznym amoniaku. Pozwala na wzrost kryształów azotków w relatywnie niskich temperaturach i ciśnieniach (otrzymywane przez nas kryształy hodowane były w temperaturach do 500°C i ciśnieniach poniżej 5 kbar). Szereg procesów przeprowadzonych zostało w obecności ziem rzadkich, wprowadzanych w formie metalicznej. Do autoklawów, wykonanych ze specjalnego stopu nomonic, ładowano metaliczny gal i mineralizator w postaci LiNH_2 lub KNH_2 . Następnie po odpompowaniu wypełniano je precyzyjnie odmierzoną ilością amoniaku. W zależności od warunków wzrostu, kryształy miały kształt regularnych ziaren o wymiarze kilku mikronów lub kształt igieł o długości do $25\ \mu\text{m}$ (Rys.1).



Rys.1. Dyfrakcja przy użyciu promieni x wykazała wyłącznie fazę heksagonalną kryształów AMMONO.

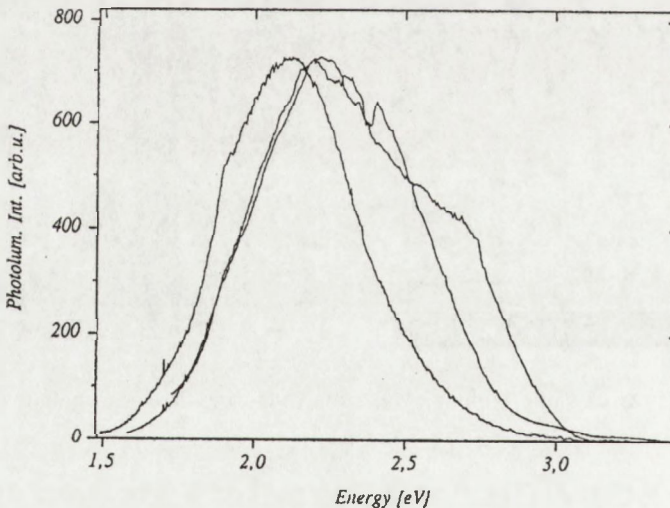
WŁASNOŚCI GaN OTRZYMANEGO METODĄ AMMONO

Wszystkie kryształy GaN otrzymywane metodą AMMONO wykazują intensywną i jednorodną luminescencję, również w temperaturze pokojowej. Intensywność sygnału

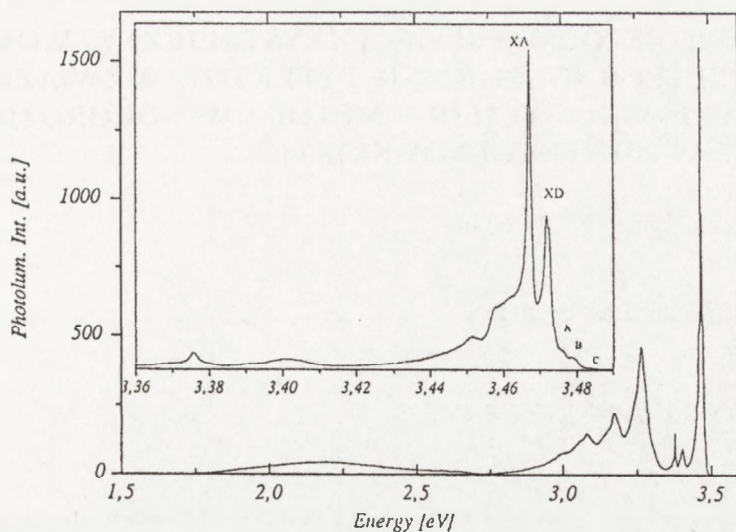
kryształów AMMONO była kilkakrotnie większa niż najlepszych warstw homo- lub heteroepitaksjalnych. Kryształy hodowane bez udziału ziem rzadkich wykazywały głównie świecenie w obszarze tzw. żółtej luminescencji i kształt mierzonych krzywych luminescencji był różny dla różnych kryształów (Rys.2). Luminescencja żółta wiązana jest z rekombinacją elektronu na głębokim centrum. Naturę centrum przypisuje się luce galowej lub domieszce tlenu. Typowe widmo kryształów GaN domieszkowanych ziemiemi rzadkimi przedstawione jest na Rys.3. Dodanie ziem rzadkich prowadziło do silnej poprawy własności luminescencyjnych w sensie obniżenia intensywności luminescencji żółtej i wzrostu silnych i ostrych struktur przejść ekscytonowych w obszarze nadfioletu (szerokość połowkowa ~ 1 meV, porównywalna tylko z najlepszymi kryształami homoepitaksjalnymi GaN). Co więcej, położenie energetyczne linii ekscytonowych nie zależało od próbki. Taka zależność występuje zawsze przy mapowaniu warstw epitaksjalnych i monokryształów GaN z innych technik wzrostu i wiązana jest z obecnością naprężeń w tych materiałach. Zatem, kryształy AMMONO mogą być uznane jako wolne od naprężeń i położenia linii ekscytonowych w tych kryształach $E_{XD}=3,4719\text{eV}$ oraz $E_{XA}=3,4664\text{eV}$ mogą być uznane jako wartości odniesienia dla naprężonych kryształów.

W widmach ERP pojawiały się dwa sygnały o czynnikach $g=1,9494$ i $g=2,0029$. W większości kryształów AMMONO została znaleziona linia $g=1,9494$, przypisana znanemu z literatury sygnałowi wodoropodobnego donora. Jej intensywność pozwoliła oszacować koncentrację elektronów swobodnych w AMMONO GaN, hodowanym w obecności ziem rzadkich na poniżej kilka razy 10^{15}cm^{-3} , co jest rekordowo nisko dla nie domieszkowanego GaN.

Rys.2



Rys.3



Planuje się rozwój technologii w kierunku zwiększenia rozmiarów kryształów w celu zastosowania go jako materiału podłożowego. Ponadto zbadana zostanie możliwość zastosowania azotków AMMONO w luminforach (ze względu na wysoką wydajność świecenia) i jako ceramiki wysokotemperaturowe (w szczególności czysty AlN).

OKREŚLENIE DEFORMACJI SIECI KRystalicznej wokół ISTOTNYCH TECHNOLOGICZNIe DEFektów w ZWIĄZKACH PÓLPRzewodnikowych III-V METODĄ WYSOKOROZDZIEL- CZEJ DYFRakcji RENTGENOWSKIEJ

Projekt badawczy P407 062 06

dr hab. Michał Leszczyński¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Zrealizowany projekt dotyczył wpływu defektów punktowych, domieszek, swobodnych nośników (poprzez potencjał deformacyjny pasma przewodnictwa) oraz temperatury na parametry sieciowe GaAs, AlGaAs oraz GaN. Dwa pierwsze materiały (GaAs, AlGaAs) zostały potraktowane jako półprzewodniki wzorcowe, co wynikało z następujących przyczyn: 1) są one bardzo wysokiej jakości krystalograficznej, 2) są łatwo dostępne, 3) zbadane mogły zostać próbki wszechstronnie przebadane innymi technikami. Trzeci półprzewodnik, GaN, jest w chwili obecnej u szczytów popularności, natomiast w okresie rozpoczynania realizacji projektu był materiałem, o którym wiadomo było bardzo niewiele.

Dla GaAs i AlGaAs, pomiary przy użyciu wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej prowadzone były przy zmiennym poziomie domieszkowania oraz w zmiennej temperaturze i oświetleniu. Pozwoliło to na kontrolowane zmiany koncentracji swobodnych elektronów i zrozumienie, jakie czynniki wpływają na parametry sieci półprzewodnika.

Zrozumienie to zostało następnie wykorzystane do interpretacji danych doświadczalnych dla azotku galu, zarówno warstw epitaksjalnych na szafirze, jak i kryształów objętościowych hodowanych w warunkach wysokiego ciśnienia w laboratorium dr. I. Grzegory w naszym Centrum.

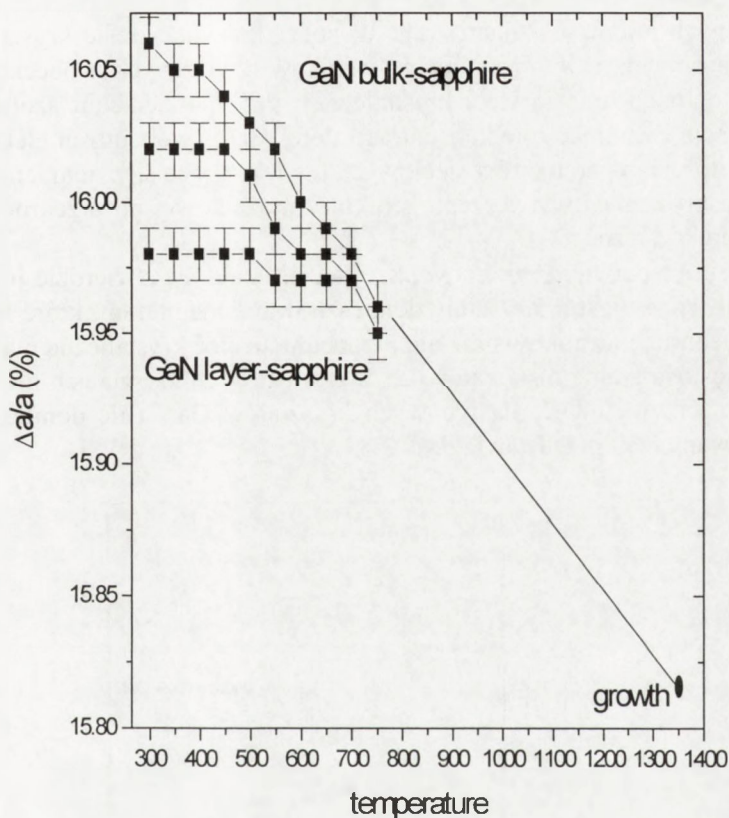
Przedstawione poniżej wyniki doświadczalne dotyczą wybranych dwóch zagadnień: 1) powstawania naprężenia termicznego w warstwach GaN na szafirze, 2) kreacji granic niskokątowych w objętościowych kryształach GaN.

¹ Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN

ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa, e-mail: mike@iris.unipress.waw.pl

NAPRĘŻENIE TERMICZNE W WARSTWACH GaN NA SZAFIRZE

Bardzo duże (16%) niedopasowanie sieciowe GaN i szafiru powoduje, iż warstwy GaN są w pełni zrelaksowane w temperaturze wzrostu. Chłodzenie układu powinno powodować powstanie naprężenia termicznego, jak to ma miejsce dla innych materiałów, np., GaAs na Si. Jednakże zmierzone w ramach realizacji projektu współczynniki rozszerzalności dla objętościowych kryształów GaN pokazywały, iż naprężenie termiczne jest znacznie mniejsze od spodziewanego. Temperaturowe badania "in-situ" warstw GaN na szafirze pozwoliły na wizualizację tego zjawiska, co pokazuje Rys. 1 .



Rys. 1. Naprężenie termiczne warstw GaN na szafirze (dwa dolne wykresy) w porównaniu ze względną różnicą parametrów sieci GaN i szafiru występujących osobno.

W przypadku występowania pełnego naprężenia termicznego dla warstwy GaN, położenie wykresu byłoby poziome (punkt "growth" na Rys.1). Niepełne naprężenie termiczne związane jest z niedoskonałością krystalograficzną warstw. Parametr stopnia naprężenia termicznego jest obecnie traktowany jako jeden z wyznaczników jakości krystalograficznej.

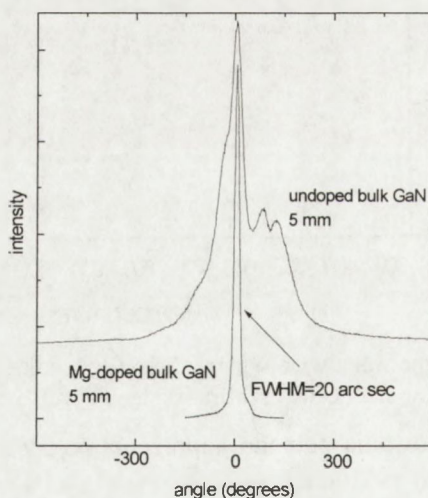
KREACJA GRANIC NISKOKĄTOWYCH W MONOKRYSTAŁACH GaN

Wszecstronna analiza kilkudziesięciu kryształów GaN pozwoliła na wyciągnięcie następujących wniosków doświadczalnych:

- 1) heksagonalne kryształy posiadają stronę zakończoną atomami azotu, która rośnie gładka oraz stronę zakończoną atomami galu, która rośnie szorstka,
- 2) kryształy posiadają większe parametry sieci po stronie gładkiej,
- 3) kryształy większe są zmozaikowane (składają się z kryształitów o wielkości $\sim 0,5$ mm odseparowanych granicami niskokątowymi (0,5-1 min kątowe),
- 4) mozaika ta nie jest kształtu zygzakowatego, tylko tworzy strukturę "kopulastą" z szorstką stroną jako wklęsłą.

Obserwacje powyższe posłużyły do zaproponowania mechanizmu powstawania opisywanych granic niskokątowych. W początkowym okresie kryształ posiada bardzo dużą koncentrację swobodnych nośników (związanych z obecnością tlenu), co powoduje rozepchnięcie sieci krystalicznej. Przy powierzchni szorstkiej następuje precypitacja i zmniejszenie koncentracji defektów i swobodnych elektronów. Różnice w wartościach parametrów sieciowych (zwiększające się z temperaturą) powodują wygięcie kryształu i wytworzenie struktury mozaikowej po przekroczeniu pewnego promienia krytycznego.

Częściowe potwierdzenie powyższej teorii udało się stwierdzić już po zakończeniu realizacji projektu. Kryształy domieszkowane magnezem, które mają bardzo niską koncentrację nośników oraz nie rozepchniętą sieć krystaliczną mają znacznie obniżoną gęstość granic niskokątowych, a w niektórych kryształach nie występują one w ogóle. Krzywe odbić dla typowych kryształów GaN (nie domieszkowany i domieszkowany Mg) przedstawia Rys. 2



Rys.2. Krzywe odbić (refleks Bragga 00,4) dla kryształu GaN nie domieszkowanego i domieszkowanego magnezem.

OTRZYMYWANIE I BADANIE CIENKICH AMORFICZNYCH WARSTW AZOTKU TYTANU

Projekt badawczy 3 P407 050 06

dr Ryszard Mania¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Azotek tytanu otrzymywany wieloma technikami Physical Vapour Deposition (PVD), Chemical Vapour Deposition (CVD) jak i Self-propagation High-temperature Synthesis (SHS) jest szczególnie przydatny w warstwie wierzchniej jako materiał polepszający własności narzędzi i części maszyn. Równie trywialnym jest twierdzenie, że warunki syntezy mają istotny wpływ na własności otrzymanego materiału np. poprzez morfologię, skład chemiczny, kumulację naprężeń itp. Opracowując technologię nanoszenia warstw TiN na narzędzia skrawające pokusiłem się o wykonanie eksperymentu, dającego pewne realne szanse uzyskania amorficznej warstwy na nie-metalicznym podłożu. Okazało się, że uzyskana warstwa „nie przewodzi” prądu elektrycznego, czym zdecydowanie różni się od „normalnych” polikrystalicznych warstw azotku tytanu o metalicznym typie przewodnictwa elektrycznego. Mając na uwadze fakt, że w materiale amorficznym można poprzez obróbkę cieplną spowodować krystalizację i tym samym zmienić w radykalnym stopniu jego własności elektryczne - motywacja i zarazem projekt badań stały się oczywiste. Wywołując krystalizację amorficznej warstwy np. poprzez obróbkę wiązką laserową można uzyskiwać materiał, mający w dowolnym miejscu lokalne złącze typu metal - półprzewodnik, ale posiadający ten sam skład chemiczny. Można też uzyskiwać w amorficznej warstwie, czyli „bardzo słabo” przewodzącym materiale, „dobrze przewodzące ścieżki” utworzone z materiału krystalicznego. W tym materiale „czynnik strukturalny” jest odpowiedzialnym za zmianę własności elektrycznych. W tym miejscu pragnę podkreślić, że przystępując do składania wniosku o finansowanie badań, istotnym jest posiadanie pewnej ilości tzw. wyników wstępnych „urealnijających” wykonanie projektu.

APARATURA

Amorficzne warstwy azotku tytanu postanowiono otrzymywać przy wykorzystaniu posiadanej aparatury próżniowej, stosując stałoprądową reaktywną technikę magnetrionową. W tym celu zakupiono wyrzutnię magnetrionową z planarną katodą tytanową

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

o średnicy 100 mm. Wyposażono stanowisko w masowe regulatory przepływu gazów (argon i azot) firmy MKS Instruments i wykonano specjalny stolik z chłodzeniem wodnym, na którym umieszczano podłoża do nanoszenia warstw. Do obróbki laserowej warstw wykorzystano stanowisko MLS 7032 typu YAG:Nd.

WYNIKI BADAŃ

Badając warunki syntezy azotku tytanu na podłożach ceramicznych (szkło, kwarc, halit, alund, krzem) jak i metalicznych (stal, miedź, tytan) stwierdzono, żeby otrzymać warstwy amorficzne koniecznym jest utrzymywanie temperatury podłoża na poziomie niższym niż 0,1 temperatury zredukowanej, aby zmniejszyć dyfuzję powierzchniową. Konieczne jest również obniżenie szybkości nanoszenia warstw do wartości $\sim 3\text{nm/min}$. Wzrost szybkości nanoszenia powodował, prawdopodobnie w wyniku lokalnych zmian temperatury powierzchni, wydzielanie nanokrystalitów TiN w amorficznej osnowie. Gęstość prądu na targecie jak i ilości wprowadzanych do reaktora gazów, miały istotny wpływ na skład chemiczny nanoszonych warstw. Skład bardzo bliski stechiometrycznemu uzyskiwano np. wprowadzając 80% Ar i 20% N₂ przy całkowitym ciśnieniu 0,25 Pa i gęstości prądu katodowego 1.5 mA/cm². Do badań składu chemicznego warstw wykorzystano metody: Auger Electron Spectroscopy, (AES), Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) oraz Rutherford Back Scattering Spectroscopy (RBS). Badania składu chemicznego wykonywano, zarówno dla warstw bezpośrednio po ich syntezie jak i po obróbce cieplnej. Obróbkę cieplną przeprowadzano w specjalnym piecu w kontrolowanej atmosferze (97% Ar i 3% H₂), wykonując jednocześnie pomiary rezystywności metodą czterosondową. Zawartość tlenu w piecu kontrolowano przy użyciu specjalnej sondy z ZrO₂. Pomimo redukującej atmosfery jak i niewielkiej prężności parcjalej tlenu na poziomie 5×10^{-15} Pa, stwierdzono obecność pewnej ilości tlenu w badanych warstwach. Przeprowadzone badania metodą spektroskopii w podczerwieni, pozwoliły na wykrycie pasma odpowiadającego wiązaniom Ti - N - O. Niewielkie ilości tlenu wykryto również w warstwach nie poddanych obróbce cieplnej. Przeprowadzone obliczenia termodynamiczne (energii Gibbsa w funkcji temperatury i ciśnień parcjalnych tlenu i azotu) pokazały, że reakcja utleniania azotku tytanu jest możliwa również, w warunkach panujących podczas nanoszenia amorficznych warstw w komorze reakcyjnej. Jednakże nie udało się wykryć nanokrystalitów rutylu badając warstwy bezpośrednio po ich syntezie. Wydaje się być bardzo prawdopodobnym występowanie tlenu w formie amorficznej fazy TiNO, będącej znikomym dodatkiem do amorficznej fazy TiN, stanowiącej zasadniczy materiał warstwy

Wielce istotne były badania stopnia amorficzności warstw, prowadzone za pomocą elektronowego mikroskopu transmisyjnego. Otrzymywano obrazy dyfrakcyjne w formie rozmytych pierścieni, co wskazuje na możliwość otrzymania warstw TiN o dużym stopniu amorficzności. Im większe rozmycie pierścieni, tym pełniejsza amorficzność warstwy. Obserwowano również warstwy (jak i obszary w warstwach) nie w pełni amorficzne - o czym świadczyły jasne punkty w obrębie pierścieni. Przeprowa-

Zespół problemowy A.I

dzona badania pozwoliły stwierdzić, że otrzymywane warstwy zbudowane są z amorficznej osnowy azotku tytanu z pewną ilością nanokrystalitów (5 - 20 nm) będących wydzieleniami fazy TiN i Ti₂N.

Badania strukturalne prowadzono, również stosując metodę dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego. Wykorzystywano w tym celu stanowisko firmy Siefert FPM z przystawką niskokątową. Uzyskiwane dyfraktogramy, nawet dla warstw o grubości 1200 nm, charakteryzowały się brakiem pików. Piki, które można było przypisać fazom TiN (200) i Ti₂N (211) pojawiały się dopiero podczas wygrzewania warstw. Prowadząc pomiary kinetyki w rentgenowskiej kamerze wysokotemperaturowej udało się opisać je całkowym równaniem kinetycznym z wykładnikiem potęgowym bliskim 0,5, co może wskazywać na dyfuzyjny mechanizm procesu krystalizacji. Jak już wcześniej wspomniano, na warstwach poddawanych obróbce cieplnej w zakresie temperatur od 290 do 750K, wykonywano pomiary rezystywności. Stwierdzono, że amorficzne warstwy TiN cechuje stosunkowo duży opór właściwy ~1 - 10 Ωm (warstwy krystaliczne mają opór właściwy około 25 - 100 x 10⁻⁸ Ωm), który maleje w trakcie podwyższania temperatury, osiągając niekiedy minimum przy temperaturze 470K, a następnie obserwuje się wzrost oporu omowego warstwy, który jest wywołany, bądź procesem utleniania, bądź spękaniami w warstwie (podczas krystalizacji) spowodowanymi tzw. deficytem gęstości faz amorficznych.

Ten niewątpliwy mankament udało się wyeliminować wprowadzając w trakcie syntezy amorficznej warstwy niewielką domieszkę miedzi. Warstwy te charakteryzowały się równie dużym oporem właściwym, który w trakcie obróbki cieplnej malał o osiem rzędów. Miedź zapobiegała spękanom warstwy i tworzyła dobrze przewodzące metaliczne „ścieżki”.

Cienkie ~ 400 nm amorficzne warstwy azotku tytanu nanoszono na płytki szklane, poddano obróbce przy użyciu lasera MLS 7032 typu YAG:Nd o mocy ciągłej 10W i długości fali świetlnej 1064 nm. Gęstość mocy w ognisku wiązki wynosiła ~ 10¹¹W/m². Modyfikowano częstość impulsów w zakresie od 0,01 kHz do 0,1 MHz. Szerokość impulsu typu Q-switched o modulowanej dobroci regulowano w zakresie od 0,5μs do 7,5 μs. Wiązkę prowadzono poprzez szklane podłoże, a warstwę zabezpieczano od kontaktu z atmosferą. W trakcie obróbki dokonywano pomiaru oporu omowego warstwy. Stwierdzono, że odpowiednio prowadzona obróbka laserowa prowadzi do uzyskania lokalnych zmian morfologicznych i strukturalnych, powodując obniżenie oporu omowego warstwy, nie wywołując jej spękań.

WNIOSKI

- 1) Realizacja prezentowanego projektu, mającego w dużej mierze charakter badań podstawowych, nie dała, moim zdaniem, wyników „gotowych do wdrożenia”. Tym nie mniej, kontynuacja tych badań, ale wyłącznie we współpracy z odpowiednio wyposażoną jednostką badawczą i w ramach tzw. projektu zamawianego wydaje się być wielce „rozsądnym ekonomicznie” przedsięwzięciem.

- 2) „Precyzyjne” przewidywanie rezultatów badań jest wielce zawodne, a znacznie lepsze rozwiązania problemów badawczych, od tych przedstawionych we wniosku o finansowanie, pojawiają się dopiero w trakcie realizacji umowy.

URUCHOMIENIE PRODUKCJI MONOKRYSTAŁÓW GaN NA PODŁOŻA DO WYTWARZANIA LASERÓW NA NIEBIESKI ZAKRES WIDMA

Projekt celowy 3 P407 036 05

prof. dr hab. Sylwester **Porowski**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

ZNACZENIE ROZWOJU NIEBIESKICH I ULTRAFIOLETOWYCH ŹRÓDEŁ ŚWIATŁA

Otrzymanie azotku galu typu p i konstrukcja pierwszej diody półprzewodnikowej opartej o azotek galu, spowodowała przesunięcie podstawowego kierunku badań technologicznych z półprzewodników $A^{II}B^{VI}$ na półprzewodniki oparte o azotki metali grupy III. Potencjalne zastosowania półprzewodnikowych źródeł obejmują m.in. płaskie barwne wyświetlacze, półprzewodnikowe źródła światła białego, optyczny zapis informacji, suchą fotografię, rozwój nowych technik drukarskich, detektory ultrafioletu nieaktywne w widzialnym zakresie widma. Ponadto rozwój urządzeń elektronicznych wskazuje na możliwość uzyskania urządzeń elektronicznych o możliwości pracy w wysokich temperaturach (do 500°C) charakteryzujących się możliwością pracy w zakresie wysokich częstotliwości.

Celem badań jest uzyskanie zarówno diody elektroluminescencyjnej jak i lasera niebieskiego. Wymaga to uzyskania zarówno podłoży o strukturze krystalograficznej i jakości pozwalającej na zastosowanie ich w procesie epitaksji. Ponadto należy opłacać wytwarzanie cienkich warstw o kontrolowanych własnościach, jak i wykonanie przyrządów - wykonanie kontaktów, warstw ochronnych itp.

Uzyskanie lasera niebieskiego o wysokiej sprawności i długim okresie wydajnej pracy wymaga wzrostu warstw o niskiej gęstości defektów strukturalnych. W zasadzie jedynym sposobem uzyskania przemysłowej technologii otrzymywania struktur laserowych spełniających te wymagania jest zastosowanie homoepitaksji, a więc wzrostu warstw azotkowych na podłożach z GaN. Uzyskanie tych podłoży jest więc kluczowym etapem opracowania technologii laserów niebieskich i ultrafioletowych.

Centrum Badań Wysokociśnieniowych prowadziło badania wzrostu i własności azotków metali grupy III już w latach osiemdziesiątych. Pozwoliło to uzyskać pro-

¹ Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN
ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

dującą pozycję w dziedzinie wzrostu monokryształów azotków - wyrazem tego było otrzymanie kryształów GaN o rozmiarach do 2 mm o doskonałych własnościach kryystalograficznych. Podjęcie badań w ramach projektu celowego pozwoliło zwiększyć dominację CBW PAN w tej dziedzinie.

ZAKRES BADAŃ

Zakres badań nad azotkiem galu był szeroki i obejmował zarówno wyznaczenie podstawowych własności fizycznych azotku galu jak i poznanie własności procesu wzrostu z fazy ciekłej monokryształów GaN oraz opanowanie procesu przygotowanie powierzchni monokryształów GaN jako podłoża do homoepitaksji.

Badania podstawowe obejmowały wyznaczenie własności optycznych i elektrycznych kryształów GaN oraz warstw hetero- i homoepitaksjalnych. W szczególności prowadzone były badania elektro- i fotoluminescencji, absorpcji optycznej, rozpraszania Ramana, badania przewodnictwa elektrycznego i cieplnego, pomiary efektu Halla, wyznaczenie własności strukturalnych za pomocą badań rentgenowskich.

Badania procesów wzrostu obejmowały wyznaczenie podstawowych parametrów termodynamicznych układu Ga(l)-N₂-GaN, takich jak zakres stabilności termicznej GaN, rozpuszczalność azotu w ciekłym galu, obliczenie rozkładów temperatury i szybkości procesów transportu za pomocą metody elementu skończonego, wyznaczenie własności procesu rozpuszczania N₂ w ciekłym galu za pomocą obliczeń *ab initio* za pomocą metody DFT, wyznaczenie struktury i kinetyki powierzchni za pomocą obliczeń kwantowo-mechanicznych. Wyniki obliczeń były weryfikowane przez doświadczenia wysokociśnieniowe przez zmianę parametrów wzrostu takich jak: ciśnienie, temperatura oraz przebieg procesów w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury. W wyniku doświadczeń nad wzrostem kryształów GaN wyznaczone zostały parametry wzrostu, takie jak: maksymalny rozmiar stabilnego wzrostu w stosowanych warunkach technologicznych oraz parametr procesu zwilżania powierzchni GaN przez ciekły gal.

Przygotowanie powierzchni monokryształów GaN do homoepitaksji obejmowało badania nad procesami polerowania mechanicznego i trawienia mechanochemicznego oraz badania procesów wygrzewania kryształów w wysokich temperaturach w atmosferze NH₃, N₂, H₂ oraz TMG i ich mieszanin. Zmiany własności powierzchni były wyznaczone za pomocą technik mikroskopowych.

ZBUDOWANA I ZAKUPIONA APARATURA

W ramach tego projektu wykonane zostały cztery pełne zestawy do krystalizacji GaN w wysokich ciśnieniach i temperaturach. Zestawy te obejmują:

- 2 komory o średnicy 40 mm do krystalizacji GaN w wysokich ciśnieniach azotu,
- 1 komorę o średnicy 50 mm do krystalizacji GaN w wysokich ciśnieniach azotu,
- 3 komory o średnicy 70 mm do krystalizacji GaN w wysokich ciśnieniach azotu,

Zespół problemowy A.I

- 4 pełne zestawy do komputerowej akwizycji danych i sterowania elektronicznego przebiegiem procesu wzrostu,
- 4 pełne zestawy do zasilanie prądowego podczas procesu krystalizacji,
- kompresory membranowe i multiplikatory ciśnienia do zapewnienia stałości ciśnienia azotu do 12 kbar i jego stabilizacji w okresie co najmniej 200 h z dokładnością do 10 bar,
- 2 układy próżniowe ALCATEL 230 do wygrzewania i odpompowania układu w okresie wstępnym w celu zachowania czystości technologicznej procesu,
- konstrukcję i wykonanie pieców jedno- i wielostrefowych, zapewniających możliwość uzyskania kontrolowanych rozkładów temperatury, dla temperatur powyżej 1500°C, w ciśnieniu azotu 15 kbar i przy stabilizacji temperatury z dokładnością do 0,2°C,
- układy do chłodzenia z obiegiem wewnętrznym.

WYNIKI BADAŃ NAUKOWYCH

W wyniku realizacji projektu zostało osiągniętych szereg znaczących wyników naukowych jak i została opracowana technologia otrzymywania i przygotowania podłoży GaN do homoepitaksji.

Wyniki naukowe obejmują:

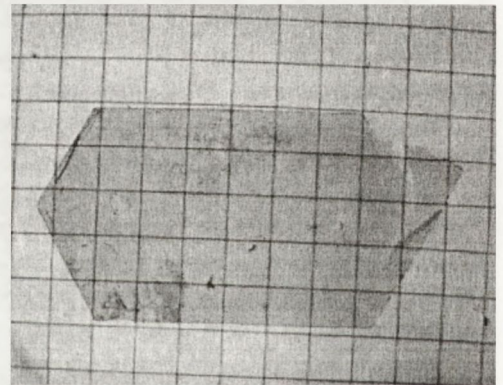
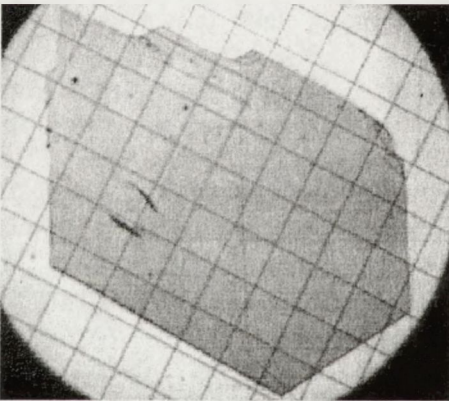
1. Wyznaczenie własności optycznych - fotoluminescencja i rozpraszanie Ramana, kryształów GaN, uzyskanych bez intencjonalnego domieszkowania.
2. Wyznaczenie własności elektrycznych - ruchliwość nośników, koncentracja swobodnych nośników w wyniki pomiarów własności elektrycznych - przewodnictwa i efektu Halla.
3. Wyznaczenie własności strukturalnych kryształów GaN - ich jakości krystalograficznej oraz gęstości dyslokacji za pomocą badań rentgenowskich i trawienia selektywnego powierzchni.
4. Wyznaczenie własności fizycznych kryształów GaN domieszkowanych Mg w procesie wzrostu. Kryształy GaN domieszkowane Mg są półizolujące - przewodnictwo elektryczne ma charakter hoppingowy.
5. Obliczenie rozkładu temperatury i prędkości azotu za pomocą metody elementu skończonego - określenie własności procesów transportu w warunkach wysokiego ciśnienia azotu do 15 kbar.
6. Wyznaczenie bariery na dysocjatywną adsorpcję N₂ na powierzchni ciekłego galu - obliczenie *ab initio* wysokości bariery energetycznej za pomocą przybliżenia funkcjonu gęstości DFT mechaniki kwantowej.
7. Wyznaczenie wpływu ciśnienia i rozkładu temperatury na przebieg procesu nukleacji pierwotnej warstwy GaN na powierzchni ciekłego galu.
8. Określenie warunków termicznych i ciśnieniowych dla stabilnego wzrostu kryształów GaN o zwiększonych rozmiarach.

9. Wyznaczenie własności procesu trawienia powierzchni GaN za pomocą roztworów wodnych zasad i kwasów. Określenie wpływu polarności na przebieg procesu trawienia powierzchni GaN.
10. Określenie warunków dla uzyskania zwilżania powierzchni GaN przez ciekły gal - powstanie możliwości uzyskania wzrostu GaN na zarodku.
11. Uzyskanie warstw GaN o rekordowych własnościach optycznych - szerokość połowkowa krzywej luminescencji ekscytonów związanych nie większa niż 0,5 meV dla warstw uzyskanych zarówno metodą MOCVD i MBE.

PODSTAWOWE WŁASNOŚCI UZYSKIWANYCH KRYSZTAŁÓW, WARSTW I URZĄDZEŃ OPARTYCH O WARSTWY HOMOEPITAKSJALNE GaN

Monokryształy podłożowe GaN otrzymywane w CBW PAN posiadają następujące własności:

1. Rozmiary liniowe - 15 mm.
2. Powierzchnia podłoży - 100 mm²
3. Gęstość dyslokacji - nie większa niż 10⁵ cm⁻²
4. Szerokość rocking curve dla refleksu (004) CuK α - rzędu 20 sekund kątowych.
5. Dobre własności łamania - uzyskiwanie płaskich krystalograficznie powierzchni.
6. Powierzchnia - przygotowana mechano-chemicznie o gładkości atomowej bez defektów mechanicznych - wyniki badań RBS i pomiarów mikroskopowych.



Rys.1. Kryształy GaN otrzymywane w warunkach wysokiego ciśnienia N₂. Odległość pomiędzy liniami wynosi 1mm.

Warstwy homoepitaksjalne GaN otrzymano za pomocą metody MOCVD i MBE. w CBW PAN we współpracy z Laboratorium Fizyki Wzrostu Kryształów UW, jak i ośrodków zagranicznych. Warstwy te posiadają następujące własności:

<http://rcin.org.pl>

Zespół problemowy A.I

1. Pełne dopasowanie sieciowe do podłoży półizolujących, otrzymanych przy domieszkowaniu Mg w procesie wzrostu.
2. Szerokość linii fotoluminescencji dla ekscytonów związanych, bardzo mała, rzędu 0,5 meV.
3. Uzyskanie dwuwymiarowego modu wzrostu - poprzez płynięcie stopni zarówno dla procesu MOCVD jak i MBE.
4. Warstwy $\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x}\text{N}$ otrzymywane na podłożach GaN dla $x = 0,2$ nie były zrelaksowane do grubości do 3000 Å.
5. Uzyskanie przygotowania powierzchni o małym kącie nachylenia do głównych powierzchni krystalograficznych - co pozwala na uzyskanie modu wzrostu przez płynięcie stopni i otrzymanie bardzo cienkich warstw aktywnych urządzeń elektronicznych.

Przyrządy otrzymywane za pomocą procesu homoepitaksji GaN obejmują diody homozłączowe elektroluminescencyjne, otrzymywane metodą MOCVD, we współpracy z Uniwersytetem w Ulm. Urządzenia te wykazywały wydajność świecenia dwukrotnie przewyższającą wydajność świecenia dla najlepszych urządzeń heteroepitaksjalnych, otrzymywanych na szafirze.

MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA

Technologia GaN opracowana w CBW PAN pozwala obecnie na otrzymywanie 200 podłoży rocznie w warunkach laboratoryjnych. Istnieją pełne możliwości wdrożenia tej produkcji przy rozszerzeniu skali do zastosowań przemysłowych.

Rozwój technologii wymaga w zasadzie uzupełnienia jej o część dotyczącą procesu osadzania warstw i przygotowania urządzeń optoelektronicznych.

CBW PAN posiada patenty na zastosowanie podłoży do wytwarzania na tych podłożach warstw azotkowych dla zastosowania do konstrukcji urządzeń optoelektronicznych.

AMORFICZNE AZOTKI A^{III}B^V Z SZEROKĄ STREFĄ WZBRONIONĄ

Projekt badawczy 7 T08A 021 09

prof.dr hab. Aleksandra Sokółowska¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Kryształy azotków z szeroką strefą wzbronioną stanowią cenny materiał do zastosowania w elektronice i optyce ze względu na symetryczny model pasmowy, wysoką temperaturę aktywacji samoistnego przewodnictwa i doskonałe przewodnictwo cieplne tych związków. Z uwagi na konieczność zachowania stechiometrii oraz wysoką temperaturę topnienia, materiały te w postaci monokrystalicznej są dość trudne do otrzymania. Koncepcja pracy polega na tym, że łatwe do otrzymania w postaci nanokrystalicznych warstw, azotki z szeroką strefą wzbronioną, mogą również znaleźć zastosowanie w elektronice dzięki zaletom związanym z ich strukturą molekularną, a wady związane z ich strukturą krystaliczną można w pewnych przypadkach wykorzystać jako specyficzną zaletę. Dobrym odniesieniem dla tej koncepcji może być amorficzny krzem, który stał się nowym swoistym materiałem dla elektroniki.

REALIZACJA PRACY NA OBECNYM ETAPIE

Do badań wybrano GaN, BN, AlN i C₃N₄, wszystkie materiały o $E_g \geq 3.5$ eV. Jako metodę syntezy warstw azotków o strukturze nanokrystalicznej wybrano krystalizację z fazy gazowej z udziałem reakcji chemicznej wspomaganą plazmą impulsową (IPCVD). Parametry procesu syntezy zebrane są w tablicy.

Tablica 1. Parametry procesu syntezy warstw metodą IPCVD.

Energia wydzielona w impulsie [J]	900
Ciśnienie [Pa]	100
Temperatura podłoża [K]	300
Gaz nośny	N ₂
Reagenty	Ga(CH ₃) ₃ , BH ₃ *NH ₃ , Al(CH ₃) ₃ , NH ₂ CONH ₂

¹ Politechnika Warszawska Wydział Inżynierii Materiałowej
ul.L.Narbutta 85, 02-524 Warszawa

Zespół problemowy A.I

Warunki syntezy warstw zostały zoptymalizowane tak, że ich czystość chemiczna i niezmienna nanokrystaliczność budowy zabezpieczyły podstawowe właściwości elektryczne (mała upływność, powtarzalność).

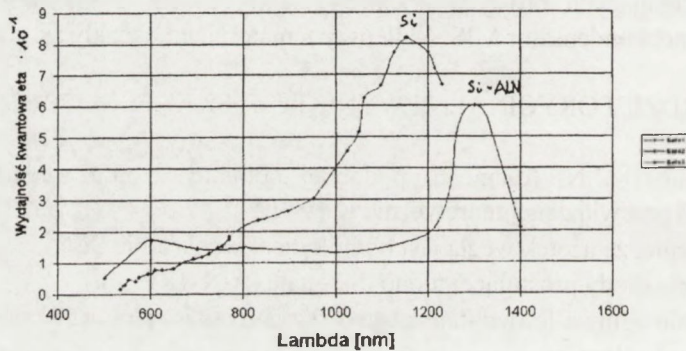
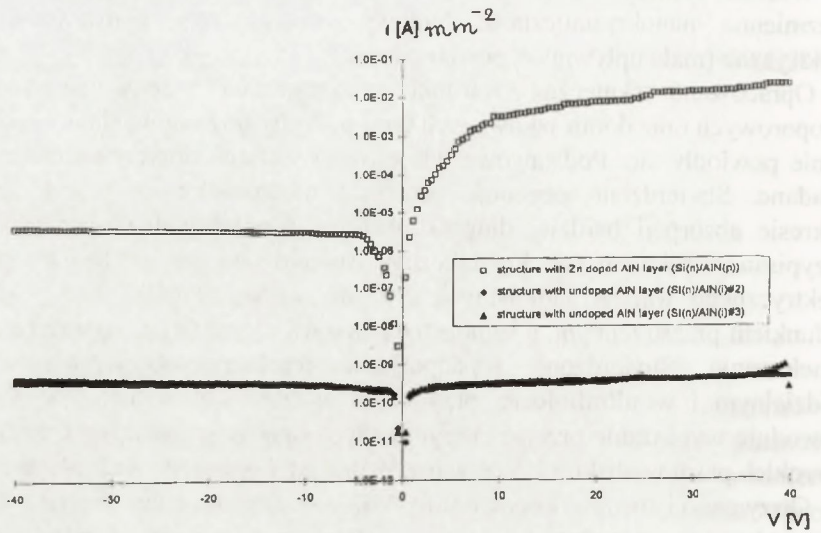
Opracowano skuteczne warunki otrzymywania warstw samoistnych, wyso-kooporowych oraz domieszkowanych typu p. Próby otrzymywania dobrych warstw typu n nie powiodły się. Podstawowe właściwości warstw: optyczne i elektryczne zostały zbadane. Stwierdzono obecność prostych, niedozwolonych przejść optycznych w zakresie absorpcji bardziej długofalowej niż fundamentalna międzypasmowa, które przypisano strukturze nanokrystalicznej. Stwierdzono, że mechanizm przewodnictwa elektrycznego warstw samoistnych grubych można określić jako prąd ograniczony ładunkiem przestrzennym, a samoistnych warstw cienkich jako termicznie aktywowane tunelowanie. Stwierdzono występowanie fotoluminescencji warstw w widmie widzialnym i w ultrafiolecie, przy czym okazało się, że nanokrystaliczna budowa powoduje wygaszanie przejść ekscytonowych oraz pojawienie się charakterystycznych szerokich pasm w bliskim UV, a w przypadku AlN w świetle widzialnym.

Otrzymano i zbadano kondensatory MIS z warstwami badanymi jako dielektrykiem i heterozłącza warstwa typu p - Si typu n. Zbadano właściwości kontaktów metalicznych z warstwami i opracowano technologię wytwarzania kontaktów metalicznych o niskiej oporności.

Przeprowadzone dotychczas badania umożliwiły skonstruowanie działających modeli, następujących prostych urządzeń elektrycznych: dioda prostująca, ogniwo fotowoltaiczne, kondensator MIS. Najlepszym materiałem okazały się warstwy AlN.

NAJBARDZIEJ ORYGINALNE WYNIKI UZYSKANE NA OBECNYM ETAPIE

- Otrzymanie β - C_3N_4 (diamentu podobnej odmiany azotku węgla), hipotetycznej substancji przewidzianej teoretycznie w 1989 r.
- Stwierdzenie, że azotek węgla jest homologiem węgla a nie Si_3N_4 .
- Otrzymanie diody prostującej mono Si_n - nano AlN_p (Rys.1).
- Otrzymanie ogniwa fotowoltaicznego o rozszerzonej widmowej czułości w stosunku do ogniwa Si (Rys.2).



BIBLIOGRAFIA.

- [1] J.Konwerska-Hrabowska, K.Zdunek, A.Sokołowska, J.Szmidt: Optical properties of C and N codeposit from an impulse plasma. *J.Chem.Vap.Dep.*, 3, 1995, 156
- [2] K.Zdunek, A.Sokołowska, E.Abdulaziz: Laser induced reactive crystallization of metastable BN from Cu implanted with B⁺ and N⁺ ions. *Diamond & Rel.Mat.*, 4, 1995, 381
- [3] A.Michalski, A.Sokołowska: Photovoltaic cell with an a-c-BN layer. *Thin Solid Films*, 266, 1995, 110
- [4] A.Sokołowska, J.Szmidt, J.Konwerska-Hrabowska, A.Werbowy, A.Olszyna, K.Zdunek, S.Mitura: Allotropic forms of carbon nitride. *Diamond Based*

Composite and Related Materials, pod red. M.Prelas et al., Kluwer Academic Publ. 1997, 151

- [5] A.Olszyna, J.Konwerska-Hrabowska, M.Lisicki: Molecular structure of E-BN, *Diamond & Rel.Mat.*, 6, 1997, 617
- [6] A.Sokołowska, A.Olszyna, J.Konwerska-Hrabowska: Effect of increasing of plasma energy on C_3N_4 creation. *J.Chemical Vapour Deposition* (in press)
- [7] A.Olszyna, J.Siwiec, R.Dwiliński, M.Kamińska, J.Konwerska-Hrabowska, A.Sokołowska: Photoluminescence properties of nanocrystalline AlN layers grown by pulse plasma assisted CVD. *Mat. Sci. and Eng.* (in press)
- [8] A.Werbowy, J.Szmidt, A.Sokołowska, A.Olszyna: Heterojunctions of amorphous wide bandgap nitrides and silicon. *Diamond & Rel. Mat.* (in press)

Artykuły polskie opublikowane

- [1] A.Sokołowska, K.Zdunek, J.Konwerska-Hrabowska, J.Szmidt, L.Nowicki: Związek pomiędzy właściwościami i strukturą warstw diamentopodobnych a składem chemicznym plazmy z której zachodzi krystalizacja. *Modern Plasma Surface Technology* 1995, 63
- [2] A.Sokołowska: Warstwy twardych wysokociśnieniowych faz: diament, borazon, azotek węgla. Analiza krytyczna, Obróbka powierzchniowa - III Ogólnopolska Konferencja Naukowa, 1996, 396
- [3] A.Werbowy, J.Szmidt, A.Jakubowski, A.Sokołowska: Electrical characteristics of structures with carbon nitride layer as a dielectric. *Materiały POL-KOR'96*, 169
- [4] J.Szmidt, A.Sokołowska, A.Olszyna, A.Werbowy, S.Mitura, A.Jakubowski: Właściwości elektryczne i fotoelektryczne struktur C_3N_5 - Si. *Materiały ELTE'97*, 1, 331
- [5] A.Werbowy, J.Szmidt, A.Sokołowska, A.Olszyna: Heterozłącza amorficznych azotków o szerokiej przerwie wzbronionej z krzemem. *Materiały ELTE'97*, 1, 340
- [6] A.Werbowy, J.Szmidt, A.Sokołowska, A.Olszyna: Kontakty metaliczne do warstw a-cBN. *Materiały ELTE'97*, 1, 344

WZROST NISKODYŚŁOKACYJNYCH MONOKRYSTAŁÓW SI GaAs ZMODYFIKOWANĄ METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Projekt badawczy 8 T11B 001 09

dr inż. Andrzej **Hruban**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Podstawową metodą stosowaną do otrzymywania dużych monokrystałów GaAs $\phi=75-150$ mm jest metoda Czochralskiego. W zastosowaniu do monokrystalizacji związków $A^{III}B^V$ o znacznej prężności par jednego ze składników wymaga ona modyfikacji polegającej na hermetyzacji krystalizowanego materiału w celu zapobieżenia dekompozycji. Najczęściej stosowanym rozwiązaniem jest hermetyzacja cieczowa polegająca na przykryciu stopionego wsadu ciekłą przezroczystą warstwą topnika, którym jest B_2O_3 . Metoda ta nosi nazwę Liquid Encapsulated Czochralski (LEC) [1,2]. Zastosowanie warstwy topnika oraz podwyższenie ciśnienia gazu ochronnego nad tą warstwą powoduje, że wzrost kryształu GaAs odbywa się przy dużych gradientach wynoszących $100-200^\circ\text{C}/\text{cm}$. Tak duże gradienty powodują powstanie w kryształach wysokich naprężeń termicznych będących źródłem dyslokacji. W półizolacyjnych monokryształach SI GaAs o średnicy 3-4 cali otrzymywanych standardową techniką LEC ich gęstość jest na poziomie 10^5cm^{-2} [3,4]. Obniżenie naprężeń termicznych jest możliwe przez obniżenie osiowych i promieniowych gradientów temperatury w układzie: ciecz GaAs - kryształ - warstwa B_2O_3 , do poziomu $30-50^\circ\text{C}/\text{cm}$. Przy takich gradientach jest możliwe obniżenie gęstości dyslokacji w monokryształach o średnicy 3-4 cali do poziomu 10^3-10^4cm^{-2} . Jednakże w konwencjonalnej metodzie LEC zastosowanie niskich gradientów temperatury powoduje, że powierzchnia kryształu wychodząca z cienkiej warstwy (~ 2 cm) topnika jest zbyt gorąca ($\sim 1100^\circ\text{C}$) i ulega dekompozycji na skutek odparowania arsenu.

Istnieją dwie możliwości rozwiązania tego problemu. Pierwszą jest zwiększenie warstwy cieczy hermetyzującej z grubości ~ 20 mm do $100-150$ mm tak, aby wychodzący z niej kryształ GaAs nie ulegał powierzchniowej dekompozycji. Jest to tzw. technika Fully Encapsulated Czochralski (FEC) [5,6]. Narzuca ona szereg problemów technologicznych związanych z utrudnieniem obserwacji procesu wzrostu kryształu, zachwianiem stabilności jego średnicy, a także uzyskaniem warunków technologicznych gwarantujących otrzymanie struktury monokryształicznej.

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

Innym sposobem ograniczenia dysocjacji z powierzchni gorącego kryształu jest prowadzenie procesu w szczelnej komorze w atmosferze par arsenu o określonym ciśnieniu bliskim równowagi fazowej Vapour Controlled LEC (VCLEC). Komora taka wykonana z kwarcu lub ceramiki (pBN) jest umieszczona wewnątrz metalowej komory krystalizacyjnej standardowego urządzenia Czochralskiego do metody LEC [7]. Opracowanie optymalnej konstrukcji komory wewnętrznej, gwarantującej szczelność atmosfery par As i możliwość obserwacji procesu, jest trudnym problemem technicznym i badawczym.

Celem niniejszego projektu było opracowanie metody otrzymywania monokryształów GaAs średnicy $\phi \geq 75 \text{ mm}$ i gęstości dyslokacji $\text{EPD} \leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$. W poprzednich latach w ITME opracowano metody otrzymywania dużych monokryształów ($\phi \approx 3''$, ciężar do 6 kg) przy zachowaniu standardowej techniki LEC, rozwiązano problemy modulacji własności elektrycznych przez obróbkę termiczną monokryształów, otrzymywania monokryształów o bardzo wysokim stopniu czystości. Opracowano także nowoczesne techniki charakteryzacji. Obniżenie gęstości dyslokacji w tych monokryształach jest kolejnym krokiem w kierunku otrzymywania materiału o najwyższych standardach światowych.

Prowadzono badania nad warunkami krystalizacji GaAs metodą VCLEC oraz metodą pełnej hermetyzacji ciekłej FEC. Dla pierwszej metody skonstruowano komorę kwarcową uszczelnioną ciekłym B_2O_3 . Wykonano pomiary pól termicznych oraz przeprowadzono próby krystalizacji. Ze względu na problemy technologiczne i techniczne związane z ograniczoną możliwością obserwacji procesu oraz brakiem stabilnych warunków krystalizacji zrezygnowano z tej metody. Metodę FEC realizowano w trzech wariantach, dla których przeprowadzono dokładną analizę termicznych warunków wzrostu i ocenę technologicznych możliwości uzyskania monokryształów. W wyniku tych badań opracowano dla związków $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}$ nowatorską technikę krystalizacji. Polega ona na wzroście monokryształu o średnicy bliskiej średnicy wewnętrznej tygla, w którym znajduje się krystalizowana ciecz GaAs.

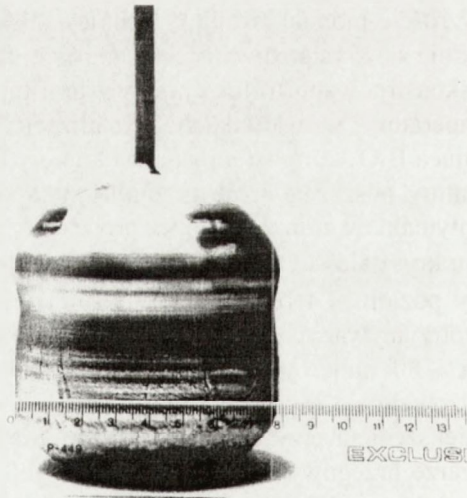
Dla tej techniki skonstruowano trójgrzejnikowy grafitowy układ grzejny. Pomierzono rozkłady temperatury w warunkach krystalizacji w układzie ciecz GaAs - warstwa hermetyzująca B_2O_3 - atmosfera gazowa komory Czochralskiego (Ar). Zbadano wpływ temperatury poszczególnych grzejników na zmiany gradientów w tym układzie ustalając optymalne warunki początku procesu krystalizacji. Wykonano szereg procesów wzrostu kryształów. Otrzymano materiał o gęstości dyslokacji $\leq 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (najniższy osiągnięty poziom $\sim 4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-2}$) tzn. 5-10 razy niższej w porównaniu do monokryształów $3''$ otrzymywanych przez nas standardową techniką LEC. Średnica kryształów wynosiła $\sim 80 \text{ mm}$, była stabilna, ciężar kryształów $\sim 2500 \text{ g}$ (Fot. 1). Kryształy charakteryzowały się równomiernym rozkładem dyslokacji wzdłuż średnicy, z niewielkim zwiększeniem przy brzegu kryształu. Nie obserwowano dużego ich zagęszczenia w obszarze brzegowym i środkowym, co jest typowe dla kryształów z metody konwencjonalnej LEC. W kryształach nie domieszkowanych (półizolacyjnych) lub z niską koncentracją domieszki ($n \leq 10^{17} \text{ cm}^{-3}$) obserwuje się typową komórkową strukturę dyslokacyjną, jednakże wielkość komórek w kryształach

FEC była 5-10 razy większa w porównaniu z monokryształami z metody standardowej (fot.2a i b). Również zagęszczenie dyslokacji w ściankach komórek jest znacznie mniejsze. Rzutowało to na podwyższenie jednorodności własności elektrycznych (koncentracja nośników). Próby otrzymania materiału o własnościach półizolacyjnych i obniżonej gęstości dyslokacji zakończyły się powodzeniem. Otrzymano monokryształ o rezystywności $\rho \sim 10^7 \Omega \text{cm}$ i ruchliwości $\mu \geq 5000 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Wysoką czystość materiału potwierdziły wyniki analizy metodą GDMS. Wykazały one sumaryczną zawartość zanieczyszczeń donorowych Si i S poniżej 10^{15}cm^{-3} (20-30 ppb). Nieoczekiwanym zjawiskiem było otrzymanie materiału półizolacyjnego o wysokich parametrach i dobrej jednorodności bez dodatkowej, standardowej dla typowych monokryształów Si GaAs z metody LEC obróbki termicznej.

Uzyskane wyniki sugerują, że opracowana metoda może być z powodzeniem zastosowana do otrzymywania niskodyslokacyjnych monokryształów GaAs oraz innych związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ o średnicy 50-150 mm. Wielogrzejnikowy układ termiczny pozwala bowiem na kształtowanie pola temperatur w szerokim zakresie. Wzrost kryształu w pobliżu ścianki tygla zmniejsza układ termiczny w stosunku do standardów dla typowej metody Czochralskiego, gdzie stosunek średnicy tygla do kryształu wynosi 2:1. Na podkreślenie zasługuje:

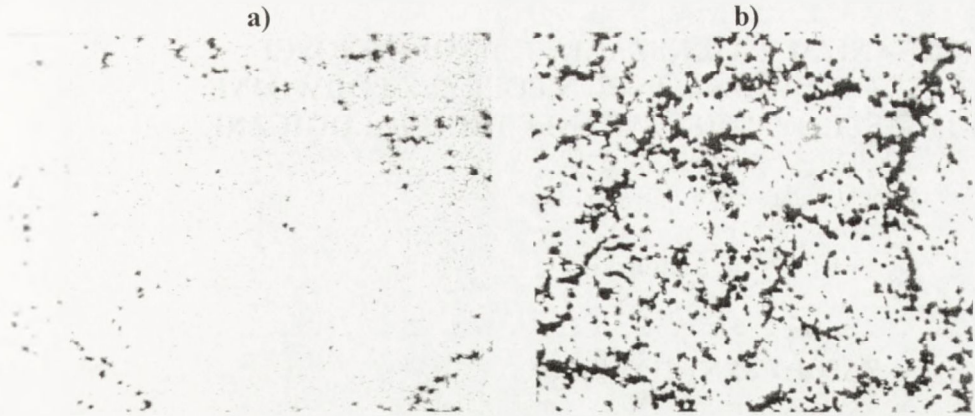
- stabilny wzrost monokryształu,
- prawie 100% powtarzalność uzyskiwania materiału o dobrej strukturze krystalograficznej,
- duży uzysk materiałowy ($\sim 80\%$) w stosunku do ciężaru wsadu,
- ewentualna eliminacja obróbki termicznej monokryształów półizolacyjnych.

Można oczekiwać, że przy zastosowaniu domieszki takiej jak Si o koncentracji $n \geq 10^{18} \text{cm}^{-3}$ powodującej umocnienie sieci GaAs gęstość dyslokacji będzie na poziomie $\leq 2000 \text{cm}^{-2}$.



Rys. 1. Monokryształ GaAs o orientacji (100) otrzymany opracowaną techniką FEC.

<http://rcin.org.pl>



Rys. 2. Porównanie gęstości dyslokacji w komórkowej strukturze kryształu GaAs, a) opracowana metoda FEC, b) standardowa metoda LEC.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.D.Fairman i in., IEEE Trans Electron Devices, ED-28, 1981, 135
- [2] R.N.Thomas i in., Solid State Electron, 24, 1981, 387
- [3] D.E.Holmes i in., J.of Crystal Growth, 91, 1988), 557
- [4] S. Miyazawa, Prog. Crystal Growth and Charact., 23, 1991, 23-71
- [5] S.Miyazawa, Japan Patent Nr 1352986 (9 may 1986, filed Feb 1982)
- [6] Kohda i inni, J.of Crystal Growth,71 1985), 813
- [7] T.Kanose i in., 7th Conf. Semi-Insulating Materials, 1992

MECHANIZM ZWIĘKSZANIA JEDNORODNOŚCI KRYSTAŁÓW GaAs TYPU N POPRZEZ PODWÓJNE DOMIESZKOWANIE. BADANIA TECHNOLOGICZNE

Projekt badawczy 3 P407 031 07

mgr inż. Tomasz **Ślupiński**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Projekt dotyczył badania litych kryształów n-GaAs, otrzymywanych metodą Czochralskiego, szeroko wykorzystywanych na podłoża - zarodki krystalizacji w procesach epitaksji warstw przy produkowaniu przyrządów półprzewodnikowych ze związków typu A^{III}B^V. Standardowo otrzymywane kryształy n-GaAs są pojedynczo domieszkowane, przeważnie Si lub Te. Idea projektu wywodziła się z obserwacji, że poprzez zastosowanie podwójnego domieszkowania tellurem i germanem w zakresach koncentracji elektronów rzędu 10^{18} cm^{-3} możliwe jest otrzymanie stałej koncentracji elektronów wzdłuż długości kryształu (uniknięcie wzrostu koncentracji związanego ze zjawiskiem segregacji domieszek podczas krystalizacji). Celem projektu było pełniejsze zrozumienie mechanizmów odpowiedzialnych za poprawę jednorodności w kryształach GaAs:Te,Ge, zbadanie zakresów koncentracji domieszek jej występowania oraz wykonanie badań strukturalnych.

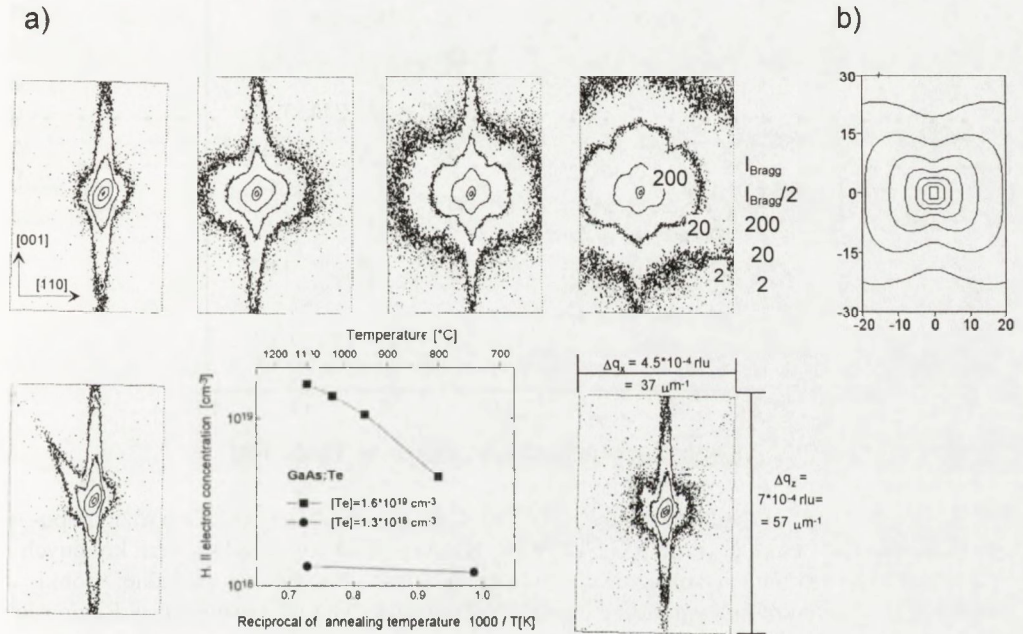
W ramach projektu przeprowadzono procesy technologiczne oraz pomiary własności elektrycznych i strukturalnych: metalograficzne obserwacje mikroskopowe, obserwacje transmisyjnym mikroskopem elektronowym TEM (w pracowni mikroskopii elektronowej WIM Politechniki Warszawskiej - prof. J. Kozubowski), wysokorozdzielcze pomiary niekoherentnego rozpraszania promieni X (w IFD UW - dr hab. E. Zielińska-Rohozińska - wspólne badania z proj. KBN nr 7 T08A-044-08) litych kryształów n-GaAs domieszkowanych w pobliżu maksymalnej możliwej koncentracji swobodnych elektronów. Zostało stwierdzone, że tytułowy wzrost jednorodności w kryształach GaAs:Te,Ge determinowany jest maksymalną rozpuszczalnością płytkich donorów w roztworze stałym GaAs + domieszki i kinetyki relaksacji roztworu przesyconego. Podstawowym eksperymentem pozwalającym na wyciągnięcie takiego wniosku było badanie zmian własności elektrycznych i strukturalnych powodowanych kontrolowanym wysokotemperaturowym wygrzewaniem kryształów GaAs:Te,Ge i porównanie z GaAs:Te [1, 2]. Na tej podstawie zaproponowano [1, 2, 3] nowy model opisujący właściwości elektryczne materiałów w pobliżu granicznej maksymalnej

¹ Uniwersytet Warszawskie Wydział Fizyki Instytut Fizyki Doświadczalnej
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa, e-mail: tomslu@fuw.edu.pl

Zespół problemowy A.II

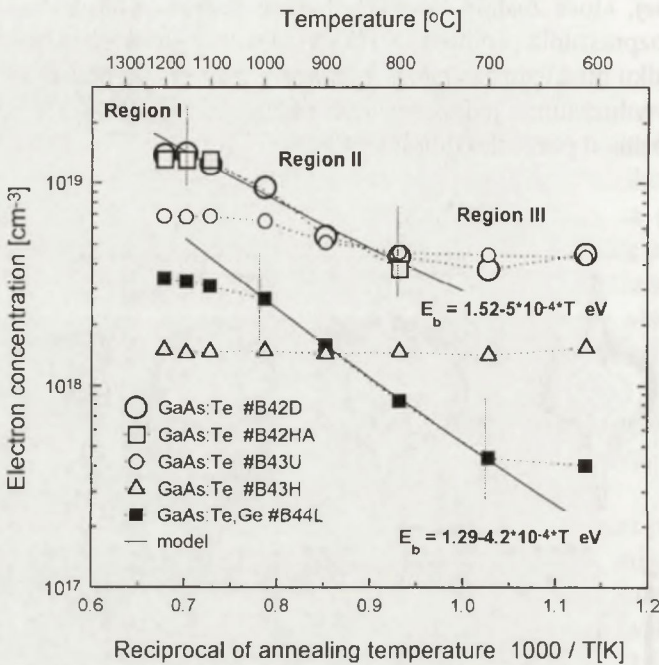
koncentracji elektronów, zupełnie odmienny od modelu kompensacji elektrycznej przy udziale defektów samoistnych (np. typu wakansja), najszerzej rozpowszechnionego w literaturze. Model proponuje istnienie granicy rozpuszczalności płytkich donorów [1, 2].

Według opracowanego modelu w wysokodomieszkowanym n-GaAs pojawiają się korelacje położeń atomów domieszek w sieci krystalicznej (roztwór domieszek w sieci przestaje mieć charakter fazy idealnej tj. o przypadkowym rozkładzie przestrzennym nie oddziałujących ze sobą chemicznie atomów domieszek). W przypadku GaAs:Te są to korelacje domieszek Te - Te, w przypadku GaAs:Te,Ge korelacje Te - Ge. Takie korelacje domieszek powodują powstawanie lokalnie silnych deformacji sieci krystalicznej, które zostały zidentyfikowane poprzez pomiary niekoherentnego (dyfuzyjnego) rozpraszania promieni X (DXS). Tworzy się dość skomplikowany stan lokalnego porządku bliskiego zasięgu w roztworze stałym. Na podstawie stwierdzonej po raz pierwszy w literaturze jednoczesności pojawiania się DXS (zinterpretowanego jako świadectwo stanu porządku domieszek) oraz



Rys. 1. a) Połączone wyniki zmian koncentracji elektronów przewodnictwa i rozpraszania pr. X w funkcji temperatury wygrzewania i koncentracji domieszek Te w GaAs. Rysunki przedstawiają zmierzone mapy natężenia pr. X w przestrzeni odwrotnej wokół węzła 004 w płaszczyźnie $(\bar{1}10)$. Pomiarowi poddano dwie próbki GaAs:Te, wysoko domieszkowaną $[Te]=1,6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ i nisko domieszkowaną $[Te]=1,3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, każdą wygrzano w kolejnych temperaturach zaznaczonych punktami. b) Wynik symulacji map natężenia w modelu korelacji domieszka-domieszka (bez "surface strike-u" wzdłuż wektora rozpraszania [004]).

zmian własności elektrycznych - Rys. 1 zaproponowano, że powstawaniu korelacji domieszka-domieszka towarzyszy wychwyt elektronu/elektronów z pasma przewodnictwa przez taką „parę” domieszek. Oznacza to wysunięcie hipotezy, że występuje pewna forma wiązania chemicznego między atomami domieszek. Zaproponowano mechanizm oparty o istnienie poziomu elektronowego towarzyszącego powstawaniu „pary” domieszka-domieszka. W ramach modelu powstawanie wiązania jest kontrolowane przez wzajemną relację poziomu Fermiego i energii poziomu „pary”, zależną od chemicznego rodzaju domieszek donorowych i temperatury. Model dobrze opisuje ilościowo zmiany koncentracji elektronów w procesach wysokotemperaturowych wygrzewań (Rys.2).



Rys. 2. Pomiary koncentracji elektronów w $T=300 \text{ K}$ dla serii próbek GaAs:Te o różnym poziomie domieszkowania i dla próbki GaAs:Te,Ge. Każda próbka poddana była serii kolejnych wygrzewań w temperaturach oznaczonych punktami pomiarowymi. Punkty dla jednej próbki połączone są liniami kreskowymi. Linie ciągłe przedstawiają wyniki dopasowania w Region-ie II na podstawie zaproponowanego modelu.

Model taki uwzględnia istnienie granicznej rozpuszczalności płytkich donorów (a w konsekwencji maksymalnej równowagowej koncentracji swobodnych elektronów) w n-GaAs, mniejszej niż rozpuszczalność chemiczna domieszek osiągnana technologicznie, i pokazuje od czego ona zależy. Postuluje rodzaj defektów tworzących się po przekroczeniu tej granicy jako pewną postać par domieszka-domieszka (deformujących sieć krystaliczną), lokalizujących elektrony. Model doskonale tłumaczy większość otrzymanych w projekcie (i wiele znanych z literatury) wyników do-

świadczalnych - równocześnie elektrycznych i rentgenowskich oraz proponuje nowe hipotezy wyjaśniające obserwacje mikroskopowe [4], a także wskazuje możliwe mechanizmy kontrolujące kinetykę zmian powodowanych wygrzewaniem. Wg. modelu stan równowagi strukturalnej kryształu powyżej pewnej koncentracji elektronów jest osiągany dla niejednorodnego roztworu stałego. Długie czasy osiągania równowagi, np. kilkadziesiąt godzin, sprawiają, że większość otrzymywanych technologicznie wysokodomieszkowanych kryształów n-GaAs posiada struktury przesyconych roztworów stałych, w których relaksacja przesyconienia nastąpiła tylko częściowo.

W przedstawionym obrazie jednorodność wzdłużna kryształów GaAs:Te,Ge zależna jest od oddziaływania domieszek donorowych Te i Ge i reakcji zachodzących w ciele stałym, podczas wygrzewania po wzroście kryształu. Wydaje się możliwe wykorzystanie praktyczne zaobserwowanego ujednorodniania. Taka poprawa jednorodności jest jednak okupiona powstawaniem lokalnych deformacji sieci krystalicznej w skali 0,1-1 μm .

Model proponuje nowe spojrzenie na zagadnienie granicznej koncentracji swobodnych elektronów. Zdaniem autora projektu tak szerokie zrozumienie obserwowanych własności kryształów nie jest możliwe na podstawie istniejących modeli i przybliżeń o idealnym charakterze roztworu stałego w przypadku wysokodomieszkowanego półprzewodnika (brak korelacji domieszek). Zaproponowany model wydaje się być pierwszym spójnym modelem dotyczącym rozpuszczalności domieszek i właściwości elektrycznych n-GaAs. Może być on także wykorzystany do badania mechanizmów determinujących kontrolowane domieszkowanie nowych materiałów półprzewodnikowych.

Obszerny syntetyczny opis rezultatów projektu badawczego znajduje się w KBN.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.Słupiński, E.Zielińska-Rohozińska, T.Harasimowicz: Shallow-level centers in semiconductors - Proc. 7th Int. Conf., Amsterdam, 1996, edited by C.A.J. Ammerlaan and B. Pajot, World Scientific Publ., Singapore, 1997 369 - 374: Shallow Donor Solubility Mechanism: Tellurium in GaAs
- [2] T.Słupiński, E.Zielińska-Rohozińska, T.Harasimowicz: Te shallow donor solubility mechanism in GaAs. Acta Physica Polonica, A90, 1996, 1080
- [3] T.Słupiński, E.Zielińska-Rohozińska: The first X-ray evidence of heterogeneous impurity correlations in a very highly doped GaAs:Te. Acta Physica Polonica A92, 1997, 903
- [4] J.Borysiuk, J.A.Kozubowski, T.Słupiński: On correlations between extended defects formation and electron concentration changes caused by annealing of GaAs:Te. Acta Physica Polonica A90, 1996, 739

OTRZYMYWANIE PÓLPRZEWODNIKÓW POTRÓJNYCH TYPU $A^I B^{III} C^{VI}_2$ I BADANIE WPLYWU DEFECTÓW NA ICH WŁASNOŚCI

Projekt badawczy 8 S501 045 07

prof.dr hab. Rajmund Trykozko¹

RAPORT SYNTETYCZNY

- 1) Zespół realizujący projekt badawczy KBN od szeregu lat prowadził badania półprzewodników potrójnych, w tym również $CuInSe_2$ (CIS) i materiałów pokrewnych.
- 2) Półprzewodniki potrójne wymienionego typu okazały się materiałami perspektywicznymi w zastosowaniach fotowoltaicznych (jako absorbery w ogniwach słonecznych) i są intensywnie badane w wielu ośrodkach w świecie. Struktury fotowoltaiczne $Mo/CIS/CdS/Zn$ odznaczają się największym prądem zwarcia $j_{sc} \approx 40 \text{ mA/cm}^2$, a sprawność ogniw laboratoryjnych osiąga wartość $\eta = 18\%$.
- 3) Badania wpływu defektów na własności ww. materiałów są ważne zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych i ich podjęcie znajdowało się w zakresie możliwości zespołu.

Przeprowadzone badania obejmowały : 1) Otrzymywanie kryształów CIS i materiałów pokrewnych. 2) Badania optyczne CIS i związków mieszanych. 3) Spektroskopia złączową struktur opartych na $CuInSe_2$ i $Cu(In,Ga)Se_2$.

OTRZYMYWANIE KRYSZTAŁÓW CIS I MATERIAŁÓW POKREWNYCH

Kryształy związków półprzewodnikowych $CuInSe_2$, $Cu(In,Ga)Se_2$, $CuIn(Se,S)_2$ oraz $CuIn_3Se_5$ otrzymywano głównie metodą Bridgmana-Stockbargera ze stopionych w ampule kwarcowej pierwiastków. Stosowano chłodzenie z szybkością 1K/h do temperatury 750°C. Badania rentgenowskie oraz elektronowa mikroskopia transmisyjna potwierdziły dobrą jakość krystalograficzną kryształów. Stosowano również metodę transportu chemicznego z jodem jako nośnikiem. Otrzymano kryształy o dobrej jakości, nadające się do badań optycznych. Cienkie warstwy $CuInSe_2$ wytwarzano metodą sekwencyjnego naparowywania składników.

BADANIA OPTYCZNE $CuInSe_2$ I ZWIĄZKÓW MIESZANYCH

Luminescencja $CuInSe_2$ i związków pochodnych. W niniejszej pracy badano fotoluminescencję kryształów $CuInSe_2$ otrzymywanych metodą Bridgmana-Stockbargera,

¹ Politechnika Warszawska Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

cienkich warstw CuInSe_2 otrzymywanych metodą trzech źródeł (Stuttgart) i MOCVD (Montpellier), a także struktur fotowoltaicznych ZnO/CdS/CuInSe_2 (Stuttgart). Poza tym, badano widma luminescencji kryształów mieszanych $\text{CuInSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ oraz kryształów faz układu Cu - In - Se o dużej zawartości indu.

Dla kryształów CuInSe_2 charakterystyki natężeniowe jak i temperaturowe obserwowanych pasm emisji wskazują na ich pochodzenie od przejść między stanem o energii jonizacji 15 meV i dwoma stanami o energiach ~ 50 meV i 70 meV. Silna zależność widma od natężenia wiązki pobudzającej jest charakterystyczna dla przejść w obecności przypadkowych fluktuacji potencjału, występujących w półprzewodnikach o znacznym stopniu kompensacji. W trakcie badań luminescencji kryształów CuInSe_2 zaobserwowano zjawisko metastabilnych zmian widma pod wpływem naswietlania wiązką lasera o odpowiedniej mocy [1]. Efekt ten wiążemy z metastabilnymi zmianami defektów obserwowanymi również w widmach DLTS.

W pracy badano luminescencję cienkich warstw CuInSe_2 o różnym odstępstwie od stechiometrii. Widmo fotoluminescencji cienkich warstw CuInSe_2 wykazuje silną zależność od względnej zawartości miedzi i indu. Przeprowadzono szczegółowe badania widm dla warstw z nadmiarem miedzi.

Przeprowadzono również badania luminescencji gotowych struktur fotowoltaicznych ZnO/CdS/CuInSe_2 . Stwierdzono, że dla struktur o dobrych parametrach fotowoltaicznych widmo luminescencji jest zdominowane przez przejścia donor - akceptor.

W pracy badano luminescencję kryształów CuIn_3Se_5 , a także struktury fotowoltaiczne zawierające ten związek w obszarze międzypowierzchni (tzw. faza ODC). Otrzymane widma pozwalają na optyczną identyfikację tej fazy.

Pomiary fotoluminescencji $\text{CuInSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ wykonano dla kryształów otrzymanych, zarówno metodą transportu chemicznego, jak i Bridgmana-Stockbargera. Stwierdzono zasadnicze różnice między widmami kryształów wyhodowanych obiema metodami. Widma luminescencji kryształów otrzymanych metodą BS są zdominowane przez rekombinację ekscytonową.

Rozpraszanie Ramana kryształów $\text{CuInSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$. Zjawisko rozpraszania Ramana zastosowano do badania ewolucji widma fononowego roztworów stałych $\text{CuInSe}_{2(1-x)}\text{S}_{2x}$ w funkcji składu. Określono symetrie obserwowanych modów drgań i charakter zmian tych modów ze zmianą składu. Wyznaczono częstość modu drgań lokalnych selenu w CuInS_2 [2].

SPEKTROSKOPIA ZŁĄCZOWA STRUKTUR OPARTYCH NA CuInSe_2 i Cu(In,Ga)Se_2

Techniki złączowe, DLTS oraz fotopojemność dostarczają informacji o głębokich stanach w CuInSe_2 i materiałach pokrewnych oraz ich wpływie na parametry fotowoltaiczne cienkowarstwowych ogniw słonecznych. Badano przede wszystkim cienkowarstwowe struktury fotowoltaiczne ZnO/CdS/CuInSe_2 otrzymywane w Institut für Physikalische Elektronik (Uniwersytet w Stuttgarcie), a także złącza Schottk'ego

na monokrystalicznym CuInSe_2 . Porównanie wyników otrzymanych na tak różnych morfologicznie próbkach pozwoliło na ustalenie, że obserwowane poziomy energetyczne należą do samoistnych własności materiału [3-5].

W trakcie badania złączy metodą DLTS zaobserwowano interesujące zjawisko metastabilnych zmian w widmach pułapek elektronowych i dziurowych następujące po iniekcji elektronów lub silnym oświetleniu złącza. Efekt ten ma istotne znaczenie dla zrozumienia wpływu stanów w przerwie energetycznej na wydajność ogniw fotowoltaicznych. Zaproponowano model metastabilnej konwersji płytkich pułapek elektronowych na pułapki dziurowe związanej z relaksacją sieci po zmianie stanu ładunkowego defektu [4]. Badania krawędzi fotojonizacji dziur oraz relaksacji pojemności po wzbudzeniu optycznym dostarczyły dodatkowych argumentów przemawiających za tym modelem [5].

Badania przeprowadzone na strukturach fotowoltaicznych o różnej wydajności pozwoliły na sformułowanie następujących wniosków, dotyczących znaczenia badanych stanów dla wydajności konwersji fotowoltaicznej:

- pod wpływem oświetlenia zmienia się rozkład defektów w różnych stanach ładunkowych. Zjawisko metastabilnej konwersji tłumaczyć może obserwowany zwykle wzrost wydajności struktur pod wpływem długotrwałego oświetlenia,
- występowanie dużej koncentracji pułapek dziurowych zwiększa prawdopodobieństwo tunelowania dziur do stanów na międzypowierzchni, a więc również rekombinację fotowzbudzonych elektronów poprzez stany międzypowierzchniowe. Wskazaliśmy [6] na istotne znaczenie bogatej w ind fazy zdefektowanej ODC, rozdzielającej złącze metalurgiczne od elektrycznego na międzypowierzchni CdS/Cu(In,Ga)Se_2 , której występowanie zmniejsza prawdopodobieństwo rekombinacji międzypowierzchniowej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R. Bacewicz, M. Igalson, *Cryst. Res. Technol.* 31, 1996, 725
 [2] R. Bacewicz, W. Gębicki, J. Filipowicz: *Raman Scattering in $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ mixed crystals.* *J. Physics: Condensed Matter* 6, 1994, L777
 [3] M. Igalson, R. Bacewicz, *Proc. 11th European PVSEC, Montreux 1992,* 874
 [4] M. Igalson, H. W. Schock, *J. Appl. Phys.* 80, 1996, 5765
 [5] M. Igalson, R. Bacewicz, *Cryst. Res. Technol.* 31, 1996, 445
 [6] M. Igalson, R. Bacewicz, H. W. Schock, *Proc. 13th European PVSEC, Nicea 1995,* 2076

MECHANIZMY TWORZENIA DEFECTÓW W STRUKTURACH III-V NIEDOPASOWANYCH SIECIOWO

Projekt badawczy 7 T08A 044 08

dr hab. Elżbieta **Zielińska-Rohozińska**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Standaryzacja rutynowych metod kontroli materiału podłożowego, jak i układów warstwowych jest niezwykle istotnym etapem w technologii heterostruktur. Poznanie mechanizmów tworzenia defektów i określenie natury defektu jest aspektem poznawczym, bez którego rozwiązania dalszy postęp w tej dziedzinie wydaje się niemożliwy.

Do charakteryzacji defektów stosowano metody topografii rentgenowskiej i wysokorozdzielczej dyfraktometrii rentgenowskiej (HRXD) dyfraktometryczne pomiary parametrów sieciowych, pomiary krzywych odbić, pomiary residualnych naprężeń w próbce oraz mapowanie w przestrzeni sieci odwrotnej wokół węzła rlp.

MATERIAŁ PODŁOŻOWY

Prowadzono badania materiału podłożowego Si GaAs różnego pochodzenia: GFV(AXT), LEC(ITME), HB(ITME).

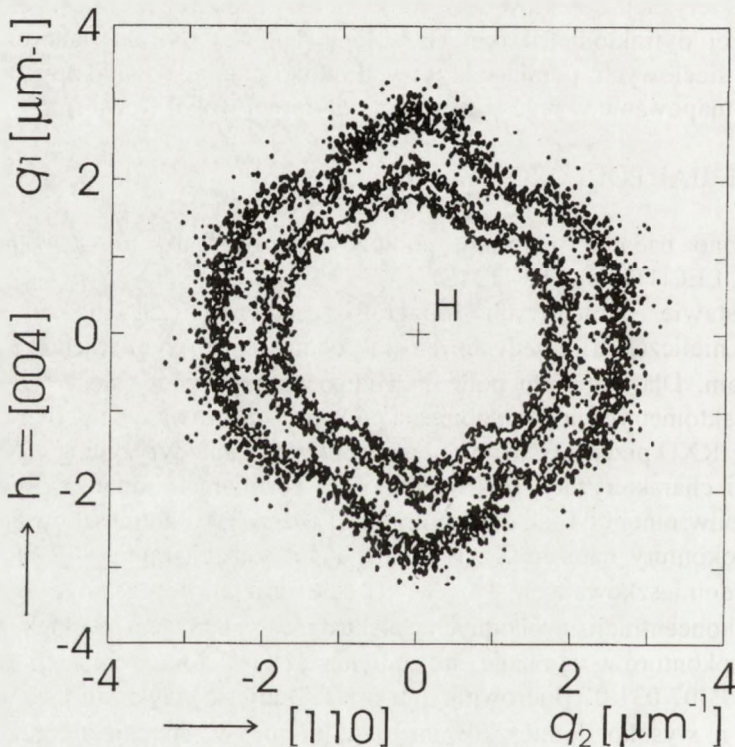
Na podstawie odbiciowych topografii rentgenowskich można wnioskować o obecności nielicznych, pojedynczych mikrodefektów o wymiarach rzędu kilku lub kilkunastu μm . Dla materiału półizolacyjnego pomiary stałej sieci przeprowadzone metodą dyfraktometryczną, nie odbiegają od wartości cytowanych w literaturze.

Metodą HRXD przeprowadzono pomiary rozpraszania dyfuzyjnego (XDS), w celu ujawnienia i charakteryzacji mikrodefektów o rozmiarach submikronowych, wokół węzła sieci odwrotnej 004 tak dla materiału Si GaAs jak i domieszkowanego. Zarejestrowane izokontury natężeń XDS pokazują ten sam charakter dla Si GaAs i dla kryształów domieszkowanych Te, Ge, Te+Ge oraz Si w obszarze $1 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ do $6 \times 10^{18} \text{cm}^{-3}$ koncentracji swobodnych elektronów – n. Dla n bliskich $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ charakter izokonturów wyraźnie się zmienia [1]. W toku realizacji projektu badawczego 3 P407 031 07 (kierownik mgr inż T. Słupiński) wykazano, że wygrzewanie GaAs typu n wysoko domieszkowanego tellurem w zakresie temperatur 700°C-1200°C prowadzi do odwracalnych zmian koncentracji swobodnych elektronów. Dla pełnego zrozumienia, nie do końca jasnych zmian własności elektrycznych w wysoko

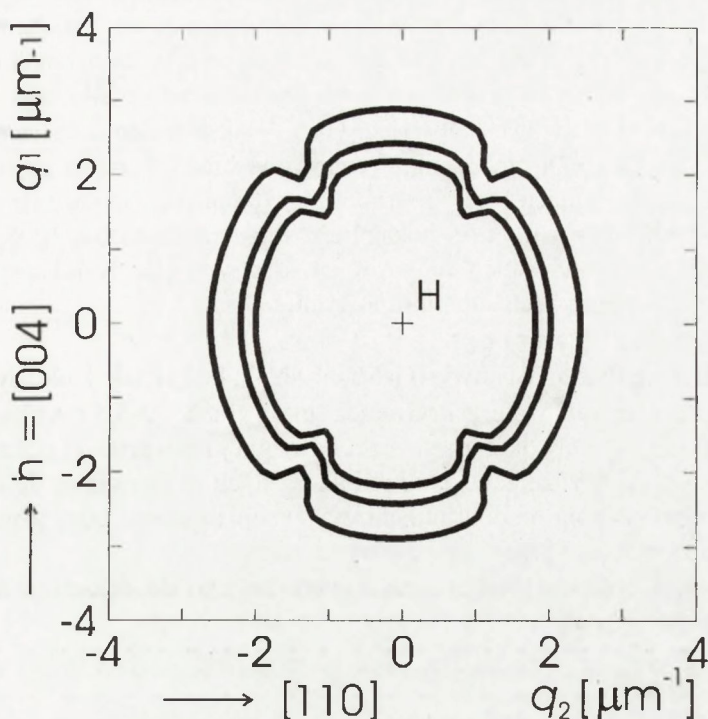
¹ Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki Instytut Fizyki Doświadczalnej
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa, e-mail: roh@fuw.edu.pl

domieszkowanych kryształach, przeprowadzono metodą mapowania w przestrzeni sieci odwrotnej, charakteryzację mikrodefektów w szeregu próbek kryształów Ga-As:Te, poddawanych różnym procesom wygrzewania. Obraz rozpraszania dyfuzyjnego zmienia się z wygrzewaniem i podobnie jak zmiany koncentracji swobodnych elektronów ma charakter odwracalny. Silny wzrost natężenia XDS towarzyszący spadkowi koncentracji elektronów świadczy o zachodzeniu istotnych zmian strukturalnych w kryształe-roztworze stałym. Zaobserwowane cechy rozpraszania dyfuzyjnego pokazują, że obniżaniu koncentracji swobodnych elektronów towarzyszy tworzenie się korelacji domieszka-domieszka. Można sądzić, na podstawie dotychczas uzyskanych wyników, że tworzenie się zaobserwowanych korelacji jest świadectwem zachodzenia wstępnego etapu przejścia fazowego [1-3].

Na podstawie przeprowadzonych symulacji rozkładu izokonturów XDS można wnioskować, że za taki obraz rozpraszania dyfuzyjnego jest odpowiedzialna obecność defektów punktowych o symetrii rombowej [4,5].



Rys.1 Mapa doświadczalna dla $h = [004]$.



Rys.2 Mapa obliczona dla $h = [004]$.

Z pracy tej wynikają bardzo ważne wnioski:

zaobserwowane cechy XDS sugerują, że obniżaniu koncentracji swobodnych elektronów towarzyszy tworzenie się korelacji domieszka-domieszka. Uzyskane wyniki mogą być wykorzystane w technologii półprzewodników III-V, szczególnie dla zrozumienia i kontroli mechanizmów tworzenia się defektów struktury w kryształach o wysokim poziomie domieszkowania elektrycznego, szeroko stosowanych w przyrządach półprzewodnikowych.

STRUKTURY WARSTWOWE

Przedmiotem badań były zarówno pojedyncze warstwy InAs, InSb, GaSb jak i ich skomplikowane struktury na podłożu GaAs.

A. Cienkie warstwy – średnia grubość < 20 nm.

(GaInAs: QW/GaAs).

Metodą HRXD (pomiary krzywych odbić) zaobserwowano występowanie znaczącego naprężenia na granicy podłoża GaAs-bufor GaAs, zarówno dla struktury homoepitaksjalnej GaAs/GaAs, jak i multiwarstwowej strukturze studni kwantowych (QW), gdzie GaAs użyto jako bufora. Występujące na wszystkich obra-

<http://rcin.org.pl>

zach dyfrakcyjnych mierzonych krzywych odbić prążki interferencyjne, których nie da się przypisać w opracowaniu numerycznym intencjonalnemu składowi, świadczą o istnieniu dodatkowego czynnika fazowego jakim musi być warstwa (*interfejs*), nieznannej fazy, utworzona między buforem a podłożem.

B. Struktury multiwarstwowe (supersieci GaAs +AlSb z cienkimi warstwami przykrywającymi GaSb:48 nm) – silnie naprężone oraz warstwa pojedyncza InSb (warstwa przykrywająca średniej grubości – 185 nm) – mapowanie wokół węzła sieci odwrotnej 004 rlp GaAs pokazuje rozkład izokonturów XDS, charakterystyczny dla obecności takich defektów jak klastry i pętle dyslokacyjne defektów punktowych o rozmiarach submikronowych.

C. Warstwy grube (1-5,5 μ m).

Zarówno pojedyncze warstwy (GaSb, InSb -1,4 μ m) jak i układy multiwarstwowe z grubą warstwą przykrywającą (InSb, GaSb – 2-5,5 μ m) badane metodą HRXD (mapowanie wokół węzła sieci odwrotnej rlp warstwy) pokazują rozkład izokonturów XDS różniący się od publikowanych w literaturze. Jest to motywacja do poszukiwania modelu układu dyslokacji dającego taką strukturę mozaikową –zainicjowane prace numeryczne są w toku.

Zakupiona aparatura: Uniwersalna kamera Lauego do orientacji kryształów z kamerą polaroidalną.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. Słupiński, E. Zielińska-Rohozińska, T. Harasimowicz: Te shallow donor solubility mechanism in GaAs. Acta Phys. Polon. A 90, 1996, 1080-1084
- [2] E. Zielińska-Rohozińska, T. Harasimowicz, J. Gronkowski, T. Słupiński, J. Borowski: Characterization of microdefects in GaAs crystals with high resolution X-ray diffractometry. II Nuovo Cimento Vol. 19D, 1997, 425
- [3] T. Słupiński, E. Zielińska-Rohozińska, T. Harasimowicz: Shallow donor solubility mechanism: Tellurium in GaAs. Proc. 7th Int. Conf. on Shallow – Level Centers in Semiconductors. Amsterdam, July 1996
- [4] J. Borowski: X-ray diffuse scattering simulations in the Huang region for Si crystals with microdefects of orthorhombic symmetry. Computational Materials Science 8, 1997, 261-266
- [5] J. Borowski, J. Gronkowski, E. Zielińska-Rohozińska, T. Słupiński: X-Ray diffuse scattering characterization of microdefects in highly Te doped annealed GaAs crystals (in print)

OKREŚLENIE MECHANIZMU TRAWIENIA JONOWEGO W STRUKTURACH HETEROZŁĄCZOWYCH HgTe/CdTe, InAlAs/InP ORAZ GeSi/Si PRZY POMIARZE SIMS ZE ZMIENNYM KĄTEM AZYMUTALNYM WIĄZKI TRAWIĄCEJ

Projektu badawczy 8 T11B 088 08

prof.dr hab.inż. Marian A. Herman¹

RAPORT SYNTETYCZNY

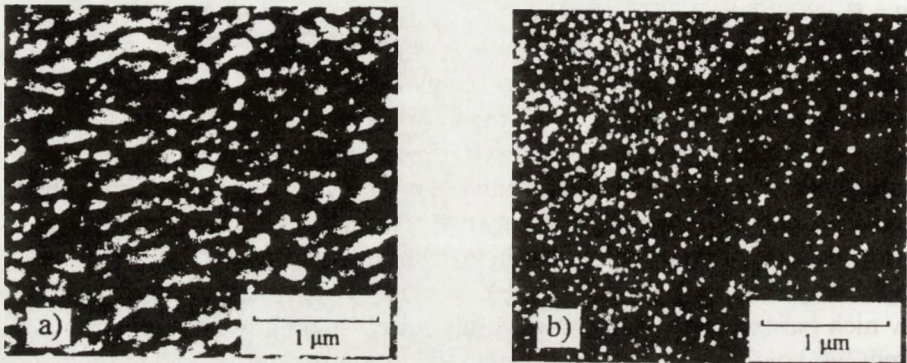
W początku lat 90-tych w Instytucie Technologii Próżniowej w Warszawie został zbudowany spektrometr mas jonów wtórnych (SIMS) przeznaczony do badania składu chemicznego materiałów elektronicznych. Szczególnym sposobem wykorzystania tego urządzenia jest przeprowadzanie analiz profilowych (rozkład składu chemicznego w głąb próbki) różnych cienkowarstwowych struktur heterozłączowych wykonanych z materiałów półprzewodnikowych, zwłaszcza struktur krystalizowanych metodą epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Struktury te charakteryzują się występowaniem w nich bardzo cienkich warstw o grubościach submikronowych, które tworzą z podłożem lub kolejnymi warstwami danej struktury międzypowierzchnie o rozciągłości przestrzennej mierzonej w pojedynczych monowarstwach atomowych. Parametrem aparaturowym, który określa przydatność danego urządzenia SIMS do prowadzenia analizy profilowej struktur warstwowych jest głębokościowa zdolność rozdzielcza [1]. Istotnym czynnikiem wpływającym na ten parametr jest zjawisko chropowacenia powierzchni dna krateru trawienia jonowego [2]. Zwiększenie chropowatości zmniejsza w sposób istotny głębokościową zdolność rozdzielczą analizy profilowej SIMS.

Motywacją podjęcia projektu badawczego 8-T11B-088-08 było znaczące poprawienie głębokościowej zdolności rozdzielczej w analizie profilowej SIMS, wykonywanej przy użyciu spektrometru SAJW-02 zbudowanego uprzednio w ITP w Warszawie. Należało zapewnić zdolność rozdzielczą rzędu kilkunastu nm, co umożliwiłoby analizowanie sekwencji bardzo cienkich warstw związków półprzewodnikowych grup III-V, II-VI i IV-IV występujących w krystalizowanych w ITP metodą MBE heterostrukturach wielowarstwowych.

Przeprowadzone badania: W ramach realizacji projektu zoptymalizowano metodę trójosiowego justowania spektrometru SIMS umożliwiającą wprowadzenie obrotu Zalara mierzonej próbki w czasie głębokościowej analizy profilowej heterostruktur. Wykonano analizy profilowe oraz pomiary chropowacenia powierzchni dna krateru

¹ Instytut Technologii Próżniowej, ul. Długa 44/50, 00-241 Warszawa

trawienia jonowego przy zastosowaniu dwóch rodzajów jonów O_2^+ i Ar^+ , w odniesieniu do wybranych heterostruktur, w których występowały międzypowierzchnie: In-AlAs/InP, InGaAs/InP, ZnTe/GaAs, GeSi/Si oraz HgCdTe/CdTe. Charakterystycznymi parametrami materiałowymi odróżniającymi wymienione międzypowierzchnie są: relokacje atomów podsieci kationowej lub anionowej wywołane uderzeniami jonów wiązki pierwotnej (trawiącej) oraz charakter i energia wiązań chemicznych materiałów składowych analizowanych heterostruktur. W oparciu o wymienione parametry materiałowe i otrzymane wyniki [3], [5], opracowano model fizyczny zjawiska chropowacenia. Na podstawie tego modelu oraz przeprowadzonych badań potwierdzono możliwość eliminacji lub znacznego zmniejszenia skutków zjawiska chropowacenia powierzchni przy analizie profilowej SIMS (Rys.1 i Rys.2).

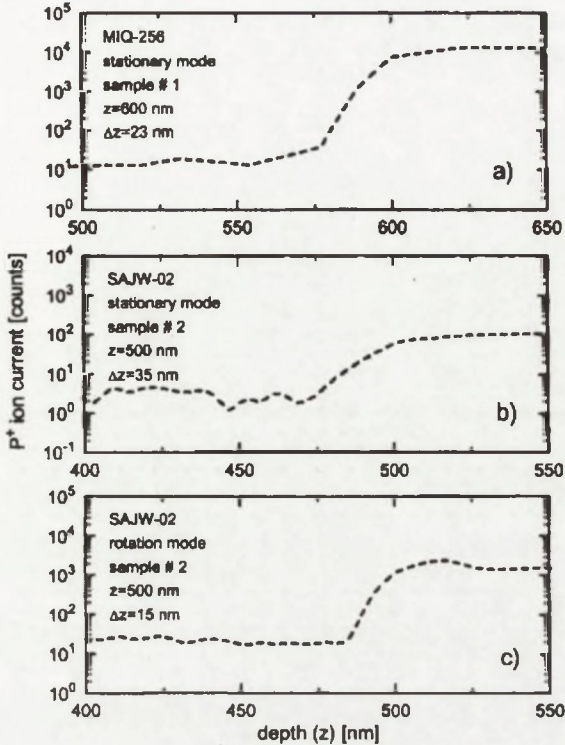


Rys. 1. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego pokazujące morfologię dna kraterów trawionych jonowo w urządzeniu SAJW-02, przy tych samych dozach jonów pierwotnych (a) dla standardowego modu pracy, (b) dla modu z obrotem Zalara analizowanej próbki [1].

Zbudowana aparatura: w ramach realizacji projektu zmodernizowano spektrometr mas jonów wtórnych uprzednio zbudowany w ITP., wyposażając go dodatkowo w układy: 1) realizacji obrotu Zalara analizowanych próbek, 2) przemiatania pierwotnej wiązki jonowej po powierzchni analizowanej próbki w modzie stacjonarnym (bez obrotu próbki) i w modzie z obrotem próbki, 3) komputerowego sterowania i analizy wyników profilowania głębokościowego, wraz z odpowiednimi programami komputerowymi.

Uzyskane wyniki oraz sugerowane możliwości ich wdrożenia: Wyposażenie spektrometru SAJW-02 w system obrotu Zalara analizowanych profilowo heterostruktur metodą SIMS, pozwoliło uzyskać ponad dwukrotnie większą głębokościową zdolność rozdzielczą urządzenia SAJW-02, w porównaniu do standardowej procedury profilowania przeprowadzonej przy użyciu tego urządzenia. Jest to też lepsza zdolność rozdzielcza od uzyskanej na urządzeniach renomowanych zagranicznych producentów aparatury SIMS (Rys.2). Wdrożenie uzyskanych wyników do praktyki przemysłowej w Polsce może mieć dwójaki charakter polegający na: 1) świadczeniu usług pomiarowych przez ITP w zakresie głębokościowego profilowania produkowanych przez pro-

ducentów krajowych struktur przyrządów półprzewodnikowych lub wieloskładnikowych materiałów elektronicznych, 2) wykonaniu przez ITP analogicznego do spektrometru SAJW-02 urządzenia pomiarowego i przekazaniu go na linię produkcyjną struktur warstwowych lub materiałów elektronicznych producenta tych wyrobów.

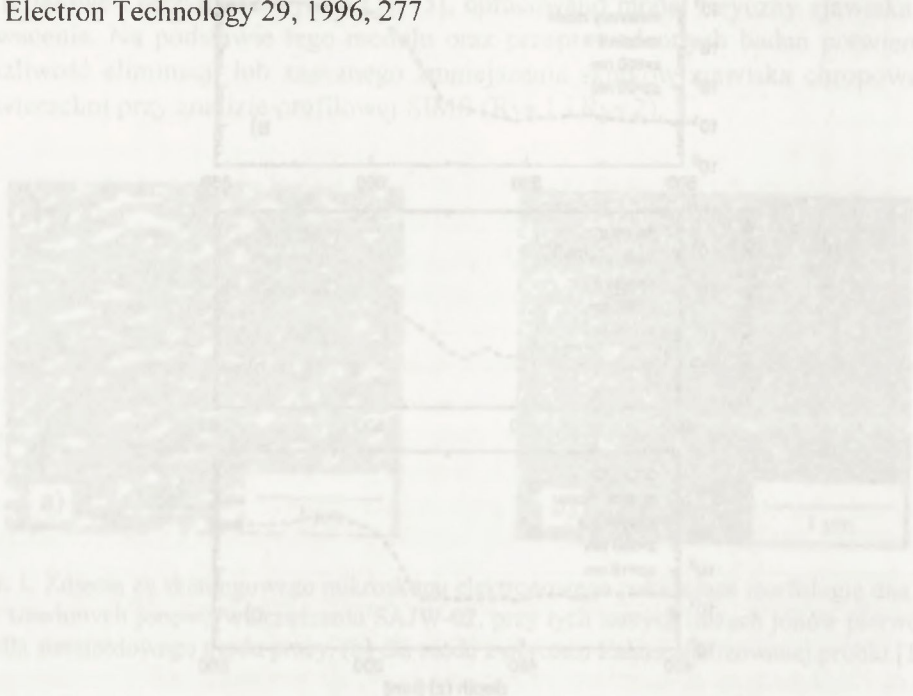


Rys. 2. Profile głębokościowe fosforu zmierzone w dwóch modach pracy spektrometru SAJW-02 w otoczeniu międzypowierzchni InAlAs/InP. Obrót Zalara analizowanej próbki w istotny sposób poprawia głębokościową zdolność rozdzielczą tej analizy od wartości $\Delta z=35$ nm dla modu standardowego (b) do wartości $\Delta z=15$ nm dla modu z obrotem Zalara (c). Dla porównania podano analogiczny profil fosforu zmierzony w modzie standardowym spektrometru MIQ-256 firmy Cameca-Riber (a) ze zdolnością rozdzielczą $\Delta z=23$ nm [1].

BIBLIOGRAFIA

- [1] P.Konarski, M.A.Herman, A.V.Kozhukhov, V.I.Obodnikov: Morphology of the InAlAs/InP interface in the MBE-grown heterostructures analysed by SIMS depth profiling. *Thin Solid Films* 267, 1995, 114
- [2] P.Konarski, M.A.Herman: Chropowacenie powierzchni w procesie trawienia jonowego heterostruktur warstwowych przy analizie profilowej metodą SIMS. *Elektronika* 36, 1995, 11, 8

- [3] P.Konarski, M.Hautala: Surface roughening at the ZnTe/GaAs interface in stationary and sample rotation SIMS depth profiling. *Vacuum* 47, 1996, 1111
- [4] A.V.Kozhukhov, P.Konarski, M.A.Herman: Ion etching effects occurring in SIMS depth profiling of InGaAs/InP and InGaAs/AlAs/InP MBE grown heterostructures. *Acta Physica Polonica A* 90, 1996, 869
- [5] P.Konarski, M.A.Herman, A.V.Kozhukhov: Ion etching effects at interfaces of semiconductor III-V/III-V and II-VI/III-V heterostructures in SIMS depth profiling. *Electron Technology* 29, 1996, 277



Rys. 1. Zdjęcia ze skaningowego mikroskopu elektronowego oraz profile głębokościowe z wyznaczeniem stężeń pierwiastków (Zn, Te, Ga, As) w strukturze ZnTe/GaAs, przy tym samym czasie pomiaru pierwiastków (Zn, Te) w strukturze GaAs.

Zmierzono stężenia w trzech różnych punktach struktury ZnTe/GaAs. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 1. Widać, że w strukturze ZnTe/GaAs występuje efekt etymologiczny, który powoduje powstanie dodatkowych pików w profilach SIMS. W strukturze GaAs nie obserwujemy takiego efektu. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 2. Widać, że w strukturze GaAs nie występuje efekt etymologiczny, który powoduje powstanie dodatkowych pików w profilach SIMS. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 3. Widać, że w strukturze GaAs nie występuje efekt etymologiczny, który powoduje powstanie dodatkowych pików w profilach SIMS.

Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 4. Widać, że w strukturze GaAs nie występuje efekt etymologiczny, który powoduje powstanie dodatkowych pików w profilach SIMS. Wyniki pomiarów przedstawiono na rys. 5. Widać, że w strukturze GaAs nie występuje efekt etymologiczny, który powoduje powstanie dodatkowych pików w profilach SIMS.

ZASTOSOWANIE NIESTACJONARNEJ SPEKTROSKOPII FOTOPRĄDOWEJ DO BADANIA GŁĘBOKICH CENTRÓW DEFEKTOWYCH W MATERIAŁACH PÓLIZOLUJĄCYCH TYPU A^{III}B^V

Projekt badawczy 8 S501 028 07

doc. dr hab. inż. Paweł **Kamiński**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Parametry eksploatacyjne przyrządów elektronicznych i optoelektronicznych wytwarzanych z wykorzystaniem półizolującego GaAs i InP, silnie zależą od struktury defektowej tych materiałów, która może zmieniać się podczas obróbek termicznych wykonywanych w cyklu produkcyjnym przyrządów. Tak więc poznanie struktury defektowej półizolującego GaAs i InP oraz jej zmian zachodzących podczas procesów termicznych, jest warunkiem koniecznym dla otrzymania dobrej jakości przyrządów i dalszego rozwoju ich technologii.

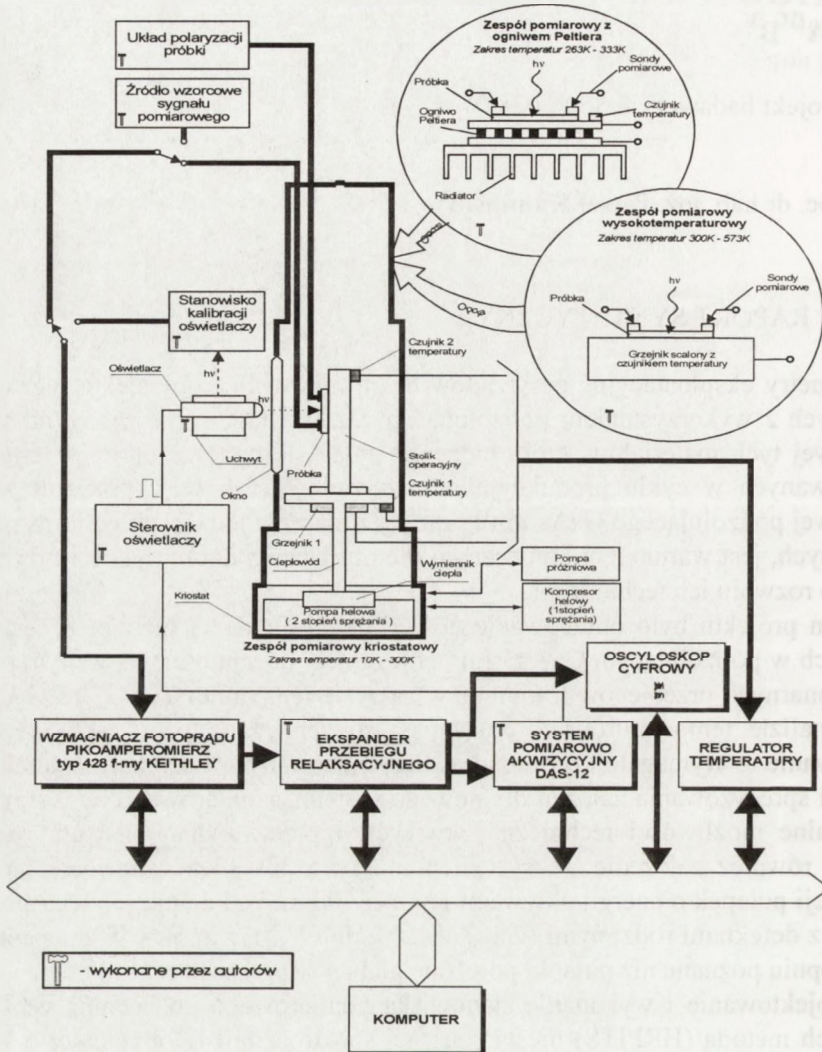
Celem projektu było opracowanie nowej metody badania głębokich centrów defektowych w półizolującym GaAs i InP, polegającej na zautomatyzowanym pomiarze niestacjonarnych przebiegów fotoprądu w zakresie temperatur 20 - 320 K i komputerowej analizie temperaturowych zależności stałych czasowych tych przebiegów. Opracowanie to wymagało krytycznej analizy stosowanych dotychczas metod pomiarowych i sprecyzowania założeń dla nowego systemu pomiarowego, wykorzystującego aktualne możliwości techniczne akwizycji i przetwarzania danych cyfrowych. Przyjęto również założenie, że system pomiarowy powinien zapewniać możliwość obserwacji pułapek o energii aktywacji poniżej 100 meV. Pułapki te związane są najczęściej z defektami rodzimymi (V_{Ga} , V_{As} , V_{In} lub V_{Ga}) i zostały w znacznie mniejszym stopniu poznane niż pułapki położone głębiej w przerwie zabronionej.

Zaprojektowanie i wykonanie stanowiska pomiarowego do badania centrów defektowych metodą (HRPITS) niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej o wysokiej rozdzielczości wymagało rozwiązania wielu problemów z dziedziny miernictwa i technik komputerowych związanych z pomiarami kriogenicznymi, pomiarami wysokotemperaturowymi, szerokopasmowymi pomiarami przebiegów niskosygnałowych, techniką szybkiej konwersji analogowo-cyfrowej, transmisją, przetwarzaniem i archiwizacją bardzo dużych plików danych oraz doбором odpowiednich metod numerycznych. Na rysunku 1 przedstawiono widok ogólny wykonanego stanowiska do

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

badania głębokich centrów defektowych metodą HRPITS.

Stanowisko pomiarowe do badania centrów defektowych metodą PITS z cyfrową obróbką sygnału fotorządu



Rys. 1. Schemat blokowy systemu pomiarowego do badania centrów defektowych w materiałach półzolujących metodą HRPITS.

Zespół problemowy A.III

W celu umożliwienia badań w zakresie temperatur 20 K - 320 K zastosowano kriostat helowy f-my Leybold. Mikroprocesorowy regulator temperatury pozwala na zaprogramowanie cyklu zmian temperatury kriostatu z pulpitu operatorskiego regulatora lub z komputera zewnętrznego za pośrednictwem magistrali GPIB. W wyniku impulsowej generacji optycznej nadmiarowych nośników ładunku w badanej próbce powstaje sygnał fotoprądu, który zostaje przekształcony w postać napięciową i wzmocniony za pomocą pikoamperomierza Keithley 428. Podstawowe parametry tego przyrządu to: regulowane wzmocnienie w zakresie 10^4 do 10^{11} V/A, maksymalna rozdzielczość prądowa 10^{-13} A i regulowane stałe czasowe filtru od 10 μ s do 300 ms. Układ przesuwania poziomu sygnału wejściowego w zakresie ± 5 V pozwala na kompensację składowej stałej konduktancji próbki dla różnych temperatur. Digitalizacja sygnału fotoprądu jest przeprowadzana w całym zakresie jego występowania, począwszy od etapu zapełniania poziomów pułpkowych, aż do całkowitego zaniku prądu relaksacyjnego. Zrealizowany system pomiarowo-akwizycyjny DAS-12 zawiera oprócz zespołu odpowiadającego za konwersję analogowo-cyfrową, także inne zespoły funkcyjne wykorzystywane w systemie pomiarowym. Wejściowy sygnał analogowy jest poddawany 12 bitowej konwersji analogowo-cyfrowej z maksymalną częstotliwością próbkowania 1 MHz. Dane cyfrowe są umieszczane w pamięci SRAM o standardowej pojemności 1 MB, co pozwala na zapis do miliona punktów pomiarowych. Podczas uśredniania, między wyjście przetwornika A/C i pamięć SRAM, zostaje włączony sprzętowy procesor uśrednień modyfikujący w czasie rzeczywistym zawartość pamięci SRAM dla kolejnych cykli pomiarowych. Po zakończeniu zadeklarowanej przez użytkownika liczby cykli uśrednień, informacja z pamięci SRAM jest przepisywana do komputera zewnętrznego za pośrednictwem szybkiego sprzęgu transmisji równoległej lub opcjonalnie sprzęgu GPIB. Rozbudowany system cyfrowej synchronizacji i wyzwalania poszczególnych cykli procesu pomiarowego, od mikrosekund do dziesiątków minut, pozwala na łatwą realizację różnorodnych konfiguracji pracy. Przykładowo, mogą być programowane następujące elementy procesu pomiaru: liczba próbek i odstęp czasu między nimi, liczba cykli pomiarowych i odstęp między cyklami, opóźnienia impulsów synchronizacji dla dwu procesów lub szerokość i opóźnienie impulsu wyzwalającego. Sterownikiem systemu DAS-12 jest komputer kompatybilny z PC-IBM[®], służący ponadto do archiwizacji wyników pomiarów.

W trakcie jednego cyklu pomiarowego rejestrowanych jest 150 przebiegów fotoprądu, z których każdy może zawierać do kilkudziesięciu tysięcy próbek. Dla każdego zaniku zarejestrowanego w danej temperaturze, w wybranych punktach czasowych $t_1, t_2, \dots, t_{n-1}, t_n$ określane są amplitudy $A_1, A_2, \dots, A_{n-1}, A_n$. Innymi słowy zanik podzielony jest na okna czasowe o szerokości $t_2 - t_1, \dots, t_n - t_{n-1}$. Zgodnie z przyjętym modelem matematycznym, zanik fotoprądu w danym oknie czasowym można opisać jednym przebiegiem eksponencjalnym i stała czasowa tego przebiegu określona jest zależnością:

$$\tau = (t_2 - t_1) / \ln(A_1/A_2) \quad (1)$$

Następnie, dla danego okna czasowego, tworzony jest wykres $\tau T^2 = f(1000/T)$, który uwidoczni te zakresy temperatur, gdzie odwrotność stałej czasowej $1/\tau$ równa jest szybkości nośników ładunku określonej równaniem Arrheniusa

$$e_n = \gamma_n \sigma_a T^2 \exp(-E_a/kT). \quad (2)$$

W równaniu tym T oznacza temperaturę próbki, γ_n jest stałą materiałową, σ_a - pozornym przekrojem czynnym na wychwyty nośników ładunku, E_a - energią aktywacji, zaś k - stałą Boltzmana.

Przeprowadzono badania centrów defektowych w monokryształach półizolującego GaAs i InP:Fe otrzymywanych metodą Czochralskiego (LEC). Określono różnice w strukturze defektowej materiałów wytwarzanych przez różnych producentów. W poszczególnych materiałach wykryto centra defektowe, które mogą być identyfikowane z zanieczyszczeniami (np. Cu, Fe) lub z defektami rodzimymi (Ga_{As}), a także centra, które dotychczas nie zostały zidentyfikowane. Przeprowadzono również badania centrów defektowych w monokryształach półizolującego GaAs poddanego obróbce termicznej, w warstwach epitaksjalnych SI GaAs osadzanych metodą LT MBE i w półizolujących warstwach epitaksjalnych InP:Fe osadzanych metodą wodorkową.

W wyniku prac prowadzonych w ramach projektu badawczego powstały cztery recenzowane publikacje o zasięgu światowym oraz cztery publikacje o zasięgu krajowym. Ponadto, uzyskane wyniki prezentowane były na konferencjach międzynarodowych i krajowych oraz wykorzystane zostały w jednej rozprawie doktorskiej. Nowa metoda HRPITS zastosowana zostanie do okresowej kontroli jakości produkowanych w ITME półizolujących kryształów GaAs i InP, do badań przy opracowywaniu nowych technologii oraz do testowania materiałów innych producentów. Metoda ta może być również wykorzystana do świadczenia usług producentom zagranicznym w zakresie badania centrów defektowych w materiałach półizolujących, a także do prowadzenia wspólnych prac badawczych w ramach współpracy międzynarodowej. Współpracę taką rozpoczęto w bieżącym roku z Laboratoire de Paris (projekt nr 333/R97 w ewidencji KBN i 7023 w ewidencji francuskiej).

BADANIE WPLYWU NAPRĘŻEŃ NA ZARODKOWANIE DEFEKTÓW TLENOWYCH W MONOKRYSTALICZNYM KRZEMIE OTRZYMANYM METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Projekt badawczy 8 T11B 048 09

ZBADANIE WPLYWU JEDNORODNYCH NAPRĘŻEŃ NA GENERACJE AGLOMERATÓW TLENOWYCH W CZ-Si WYKAZUJĄCYCH AKTYWNOŚĆ ELEKTRYCZNĄ

Projekt badawczy 8T11B 024 11

dr hab. inż. Andrzej Misiuk¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Celem projektu badawczego 8 T11B 048 09 było zbadanie wpływu jednorodnych naprężeń na zarodkowanie defektów tlenowych w krzemie otrzymanym metodą Czochralskiego, Cz-Si, o zawartości tlenu do ponad $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Problematyka badań jest istotna dla wytwarzania układów scalonych, (US), o wysokiej skali integracji oraz pod względem poznawczym. Tytułowe badania spotkały się z zainteresowaniem szeregu firm zagranicznych (np. SEH America i Mitsubishi Silicon America). Metodologia stosowana przy realizacji badań ma unikalny charakter w skali światowej.

PRZEPROWADZONE BADANIA

W badaniach wykorzystano metodykę zaproponowaną przez wnioskodawcę (współpraca z Centrum Wysokich Ciśnień, CBW, PAN). Próbki Cz-Si poddawano (po wygrzaniu wstępnym w 450 - 750°C) procesom termicznym w zakresie od 450 do ponad 1200°C w warunkach podwyższonego ciśnienia atmosfery gazowej (do 1,3 GPa).

Po procesach termiczno - ciśnieniowych próbki badano metodami elektrycznymi (pomiar C-V, efektu Halla, sonda 4-ostrzowa, spektroskopia głębokich poziomów (DLTS)), strukturalnymi (elektronowa mikroskopia, pomiary rentgenowskie i synchrotronowe), spektroskopowymi (FTIR) i innymi.

Szereg badań wykonano we współpracy z instytutami zagranicznymi: Instytut Fizyki Półprzewodników Frankfurt/O - Niemcy; Instytut Fizyki Półprzewodników AN

¹ Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa
współpraca:

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

Ukrainy - Kijów; Instytut Fizyki Półprzewodników AN Rosji - Nowosybirsk; Instytut im. Ioffe, Petersburg - Rosja; Europejskie Przedsiębiorstwo Promieniowania Synchrotronowego (ESRF) - Francja; IMEC Leuven - Belgia; Uniwersytet w Trento/Povo - Włochy; Uniwersytet w Rydze - Łotwa; Uniwersytet w Barcelonie - Hiszpania [1-4, 10].

NAJWAŻNIEJSZE WYNIKI

W efekcie realizacji projektu opublikowano/przyjęto do druku ponad 25 prac naukowych [1-10]. Znaczna ich część została przygotowana przez współautorów zagranicznych. Na konferencjach, głównie międzynarodowych, przedstawiono 22 komunikaty. Przygotowano zgłoszenie patentowe [11]. Kilkadziesiąt dalszych prac opublikowano / wygłoszono w 1997 roku na podstawie wyników uzyskanych przy realizacji grantu 8 T11B 024 11.

Otrzymane wyniki stanowią istotny wkład do wiedzy o przyczynach generacji defektów przy hodowli monokryształów Cz-Si oraz wytwarzaniu i eksploatacji US, w tym o procesach redystrybucji tlenu.

Stwierdzono wydatną stymulację generacji donorów termicznych i nowych donorów w warunkach wygrzewania Cz-Si pod zwiększonym ciśnieniem hydrostatycznym argonu w 450-750°C. Stymulowany ciśnieniowo wzrost koncentracji nośników w Cz-Si w temperaturze 450°C nie jest uwarunkowany wzrostem koncentracji jedynie przez podwójne donory termiczne (TDD). Naprężenia mogą hamować generację TDD, stymulując powstawanie innych stanów donorowych o poziomach poniżej $E_c - 0,1\text{eV}$. Stwierdzono także generację płytkich TD o $E_c - 30\text{ meV}$ w wygrzewanych w 1,1 GPa próbkach Cz-Si już po 10 godzinach, podczas gdy w przypadku wygrzewania pod ciśnieniem atmosferycznym, takie termodonory powstają w wyniku długotrwałych wygrzewań (powyżej 100 godzin).

Stwierdzono niemonotoniczną zależność między koncentracją tlenu w pozycjach międzywęzłowych, O_i , w Cz-Si, a jednorodnym naprężeniem w trakcie procesu wygrzewania, w próbkach poddanych wygrzewaniu (zarodkowaniu) w temperaturze 450 - 727°C. Koncentracja tlenu międzywęzłowego maleje ze wzrostem wartości ciśnienia w trakcie wygrzewania, szczególnie dla próbek o wysokiej początkowej koncentracji tlenu i temperatury wygrzewania 727°C. Podobnie badania wartości statycznego czynnika Debye-Wallera oraz pomiary synchrotronowe potwierdziły efekt zwiększonego ciśnienia na proces stymulacji zarodkowania efektów tlenowych. Badania takich próbek (po procesie zarodkowania pod ciśnieniem) po kolejnym wygrzewaniu w 957 - 1127°C potwierdziły wzrost ubytku międzywęzłowego O_i wraz z naprężeniami wprowadzanymi na etapie zarodkowania defektów tlenowych.

Wyniki badań DLTS (wykonanych w ISP Nowosybirsk) po napromieniowaniu próbek Cz-Si poddanych wygrzewaniom ciśnieniowym (kreacja tzw. centrów A) [3,4] oraz topografia (mapowanie) synchrotronowe pozwoliły na stwierdzenie hamującego działania naprężeń na szybkość dyfuzji tlenu w Si. Pozwoliło to na zaproponowanie modelu wpływu naprężeń na proces zarodkowania defektów tlenowych.

Model taki zakłada znaczący wpływ początkowych niejednorodności (defektów) w objętościowym Cz-Si na proces zarodkowania. Niejednorodności takie ulegałyby "aktywacji" w warunkach naprężeń, stając się dodatkowymi ośrodkami zarodkowania [9].

Współpracująca grupa badawcza z Uniwersytetu w Trento, Włochy wykryła w próbkach przygotowanych przez ITE nieznaną dotąd efekt fotoluminescencji w zakresie widzialnym (maksimum przy 1,8 - 2,3 eV) po poddaniu Cz-Si określonej sekwencji wygrzewań pod wysokim ciśnieniem [10]. Efekt ten wymaga weryfikacji i zasługuje na dalsze intensywne badania.

W roku 1996 uzyskano, także w ramach dwustronnych umów międzynarodowych, środki na kontakty z 9-ma grupami zagranicznymi.

Środki te, na wymianę naukowców (przejazdy, utrzymanie) do i z Francji (projekty C/5575/95, 5197 i 6197), Hiszpanii, Łotwy, Niemiec, Rosji oraz Ukrainy (współpraca) wynosiły ponad 18.000 zł.

Jak wspomniano, uzyskano z KBN środki na dalszy projekt badawczy, będący bezpośrednią kontynuacją projektu badawczego Nr 8T11B 048 09 (na lata 1996-97): "Zbadanie wpływu jednorodnych naprężeń na generacje aglomeratów tlenowych w Cz-Si wykazujących aktywność elektryczną (donory termiczne i nowe donory)", projekt badawczy 8T 11B 024 11.

Uzyskano środki (do roku 1998), w ramach projektu Fundacji Współpracy Polsko-Niemieckiej, nr 1184/LN/94, na: "Badanie generacji i anihilacji defektów oraz mikronaprężeń w półprzewodnikach Si (Ge) w warunkach jednorodnego naprężenia".

Otrzymano środki na realizację eksperymentu HS-68 w ESRF Grenoble-Francja: "Badania generacji defektów w układzie Si-SiO₂ z "niedopasowanymi" wytrąceniami w matrycy w warunkach ciśnienia hydrostatycznego". Koszt eksperymentu o orientacyjnej wysokości 60.000 zł pokrył ESRF.

Z KBN uzyskano środki na wykonanie wyspecjalizowanej aparatury "Urządzenie do wygrzewania materiałów półprzewodnikowych pod wysokim ciśnieniem".

MOŻLIWOŚCI WYKORZYSTANIA WYNIKÓW BADAŃ

Wobec faktycznego "zaniku" przemysłu US w Polsce (potencjalnego odbiorcy wyników naszych prac), badania w ramach tytułowych projektów miały charakter podstawowy, przy znaczącej współpracy z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi, także w roku 1997, już po zakończeniu badań w ramach projektu badawczego 8T11B 048 09. Przewidujemy szerokie kontakty i wspólne badania przy współpracy z ośrodkami zagranicznymi również w 1998 roku.

Czynimy, częściowo z sukcesami, próby otrzymania środków na badania ze źródeł międzynarodowych (np. wspomniany projekt 1184/LN/94, dwustronne umowy o współpracy z instytucjami w Hiszpanii i Niemczech).

W naszym przekonaniu stosowaną metodologię należy rozszerzyć (np. badania wpływu naprężeń na wytrącanie tlenu w Cz-Si, na struktury SOI, na procesy "smart cut" i in.) i poszukiwać bezpośrednich kontaktów z dużymi zagranicznymi firmami

produkującymi monokrystaliczny krzem i US. Takie właśnie firmy mogą być, jak to wynika z dotychczasowych kontaktów, zainteresowane naszymi badaniami.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Misiuk, B.Surma, J.Hartwig: Stress-induced oxygen precipitation in Cz-Si. *Materials Sci. Eng.*, B36, 1996, 30-32
- [2] B.Surma, A.Misiuk, M.Mozdzonek, J.Hartwig, E.Prieur: FTIR study of oxygen precipitation in high pressure. Treated Cz-Si Contaminated by Transition Metals. *Proc. SPIE* 2780, 1996, 160 - 165
- [3] I.V.Antonova, A.Misiuk, V.P.Popov, L.I.Fedina, S.S.Shaimeev: DLTS study of oxygen precipitates in silicon annealed at high pressure. *Physica B* 225, 1996, 251-257
- [4] I.V.Antonova, A.Misiuk, V.P.Popov, L.I.Fedina, S.S.Shaimeev: A DLTS study of oxygen precipitate evolution in Cz-Si at high pressure and high temperature. *Phys. Tekhn. Polupr.*, 30, 1996, 1446 - 1454
- [5] A.Misiuk, W.Jung, M.Wróblewski, Stress-induced generation of thermal donors in near-surface layer of Czochralski grown silicon. *Electron Technology* 29, 1996, 210-212
- [6] A.Misiuk, P.Kamiński, R.Kozłowski, B.Surma: Nucleation of oxygen precipitates in Cz-Si under uniform stress conditions. *Proceed. of the Conference Advanced Semiconductor Devices and Microsystems (ASDAM96)*, Smolenice (Slovakia) 1996, 1996, 17-20,
- [7] A.Misiuk, W.Jung: The effect of pressure on the concentration of thermal donors in Czochralski grown silicon. *Phys. Stat.Sol. (b)* 198, 1996, 565-568
- [8] A.Misiuk: Uniform stress effect on nucleation of oxygen precipitates in Czochralski grown silicon W: Early stages of oxygen precipitation in silicon. Ed. R.Jones, *Kluwer Acad. Publishers* 1996, 485-492
- [9] A.Misiuk: Uniform stress effect on initial stages of oxygen precipitation in Czochralski grown silicon. *Proc. SPIE* 3178, 1997, 230-237
- [10] G.P.Karwasz, A.Misiuk, M.Ceschini, L.Pavesi: Visible photoluminescence from pressure annealed intrinsic Czochralski-grown silicon. *Appl.Phys.Lett.*, 69, 19, 1996, 2900-2902
- [11] W.Jung, A.Misiuk: Zgłoszenie patentowe nr P.311048, Sposób przyspieszonej zmiany rezystywności monokrystalicznego krzemu otrzymanego metoda Czochralskiego.

WPŁYW PROCESÓW TECHNOLOGICZNYCH NA POWSTAWANIE MIKROWYDZIELEŃ W PÓLIZOLUJĄCYM GaAs

Projekt badawczy 8 S501 012 06

mgr Marta **Pawłowska**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Wnikliwe badania przyczyn degradacji przyrządów półprzewodnikowych wytworzonych na podłożach z półizolującego GaAs (SI GaAs) wskazują na ważną rolę nie tyle samych dyslokacji, co geterowanych przez nie resztkowych zanieczyszczeń i defektów punktowych często tworzących mikrowydzielania [1]. Procesy krystalizacji SI GaAs mają miejsce w cieczy wzbogaconej w As, w kryształach istnieje więc przesycenie atomów As. Z powodu ograniczonej rozpuszczalności As w GaAs nadmiar tych atomów może prowadzić do tworzenia wydzielań lub defektów punktowych, co w konsekwencji prowadzi do niejednorodności własności fizycznych. Poprawę jednorodności można uzyskać przez zastosowanie odpowiednich technik wygrzewania zarówno całych kryształów jak i płytek. Celem pracy było badanie wpływu niektórych procesów technologicznych (rodzaj domieszki, obróbki termiczne) na generację mikrowydzielań w SI GaAs przy zachowaniu poprawnych parametrów elektrycznych z jednorodnym rozkładem. Szczególną uwagę zwrócono na możliwości ujawniania i oceny gęstości mikrowydzielań.

OPIS BADAŃ

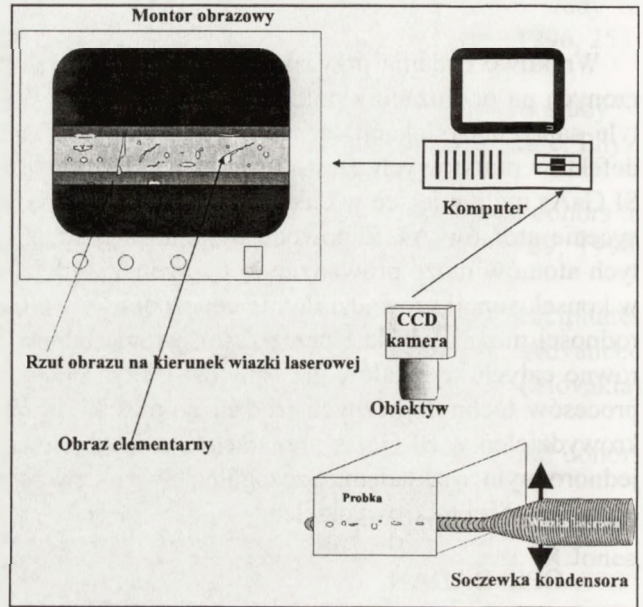
Przedmiotem badań były kryształy SI GaAs otrzymane metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową (LEC) o kierunku wzrostu [001]. Badano płytki z monokryształów nominalnie nie domieszkowanych oraz domieszkowanych : C, Cr, V, In oraz O₂ (ze związku Ga₂O₃). W badaniach podstawowych parametrów fizycznych zastosowano następujące metody: dwusondową do pomiaru niejednorodności oporności powierzchniowej; pomiar parametrów Halla do badania oporności właściwej, ruchliwości i koncentracji nośników prądu; metodą absorpcji w podczerwieni do analizy jednorodności rozkładu głębokich centrów EL2; metodą absorpcji w podczerwieni na lokalnych modach drgających (LVM) do określenia koncentracji węgla; obserwacje w mikroskopie optycznym z kontrastem Nomarskiego po selektywnym trawieniu chemicznym do oceny doskonałości strukturalnej (gęstość dyslokacji po trawieniu w roztopionym KOH [2] oraz przybliżona ocena powierzchniowej gęstości mikrowy-

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

dzielen - po trawieniu w roztworze AB [3]). Pełniejsze informacje o przestrzennym rozkładzie mikrowydzieleń uzyskiwane są z badań tomograficznych rozproszonego światła laserowego (LST). W oparciu o ideowe założenia metody LST [4,5] - wykorzystanie efektu rozpraszania światła laserowego o długości fali $1,04 \mu\text{m}$ na cząstkach o wielkościach poniżej mikrometra ze względu na wysoki współczynnik załamania w GaAs - przy współpracy z Instytutem Optyki Stosowanej wykonano mikroskopowy układ służący do dokładniejszych badań przestrzennego rozkładu mikrowydzieleń w badanych monokryształach Si GaAs (układ ten może służyć również do badania mikrowydzieleń w monokryształach innych półprzewodników przezroczystych w obszarze bliskiej podczerwieni - Si, InP). Ideowy schemat zbudowanego układu przedstawiono na Rys.1.

Jako dodatkowe techniki badania doskonałości strukturalnej wykorzystano metodę integralnych obrazów katodoluminescencyjnych w skaningowym mikroskopie elektronowym (CL) oraz badania w transmisyjnym mikroskopie elektronowym (TEM) w celu identyfikacji mikrowydzieleń (pomiar wykonano w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie).

Procesy wygrzewania odbywały się w zamkniętych ampułach kwarcowych. Zastosowano następujące sposoby wygrzewania:



Rys.1. Ideowy schemat układu do badań mikrowydzieleń LST.

IA - wygrzewanie monokrystalicznych prętów ($T=950 \text{ }^\circ\text{C}/4\text{h}$; $P_{As}=1,7 \text{ atm}$)

WA1- wygrzewanie płytek ($T=950 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$; $P_{As}=0,6 \text{ atm}$)

WA2 - wygrzewanie płytek ($T=1135 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$; $P_{As}=1,7 \text{ atm}$)

WA3 - dwustopniowe wygrzewanie płytek ($T=1135 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$; $P_{As}=1,6 \text{ atm}$) +
+ ($T=950 \text{ }^\circ\text{C}/5\text{h}$; $P_{As}=0,6 \text{ atm}$).

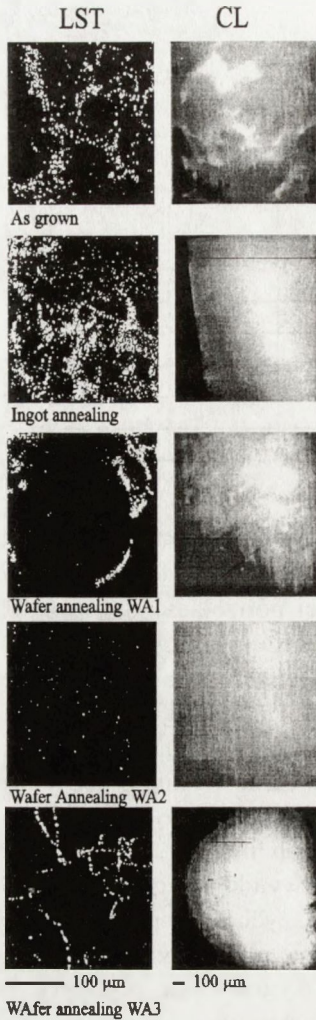
Dla wszystkich procesów szybkość studzenia wynosiła $20^\circ\text{C}/\text{min}$.

WYNIKI BADAŃ I DyskusJA

Tabela 1. Gęstości mikrowydzieleń ocenione metodą LST.

Kryształ Nr	Domieszka	Gęstość mikrowydzieleń [cm ⁻³] $\cdot 10^7$				
		As grown	IA	WA1	WA2	WA3
1	O ₂ (Ga ₂ O ₃)	26,3	51,7	48,1	5,04	28,6
2	Cr	25,9	45,3	46,2	3,81	11,7
3	In	5,8	19,4	20,1	0,03	7,5
4	V	10,8	22,8	22,5	0,35	19,6
5	Cr	23,4	53,3	35,6	0,41	22,3
6	nie domieszka	20,5	62,6	38,1	0,64	59,2
7	C	26,8	48	35,1	0,51	13,2

Monokryształy wyjściowe charakteryzowały się dużym rozrzutem wartości parametrów elektrycznych ($\rho=10^{-1}-10^7\Omega\text{cm}$). Po standardowej obróbce termicznej całych monokryształów (IA), wszystkie wykazywały własności półizolacyjne ($\rho>10^7\Omega\text{cm}$). Materiał wygrzewany w postaci płytek (WA) wykazuje także własności półizolujące z wyjątkiem obróbki termicznej WA2. W temperaturze $T=1135^\circ\text{C}$ zachodzi anihilacja centrów EL2, co powoduje spadek oporności właściwej. Generacja tych centrów ma miejsce w zakresie temperatur $850^\circ\text{C}-950^\circ\text{C}$ co powoduje, że materiał wygrzewany w tym zakresie temperatur posiada własności półizolujące. Zastosowane procesy obróbki termiczne w różny sposób zmieniają rozkład i gęstości mikrowydzieleń. W Tabeli 1 podano zestawienie gęstości mikrowydzieleń ocenionych metodą LST w różnych kryształach po zastosowaniu obróbek termicznych. W wyniku wygrzewania całych kryształów uzyskuje się rozpuszczenie wydzieleń o większych rozmiarach i generację większej ich ilości o mniejszych rozmiarach. Wygrzewanie płytek zgodnie z procesem WA1 daje podobny wynik gęstości mikrowydzieleń. Wygrzewanie płytkowe WA2 redukuje 10-cio krotnie gęstość mikrowydzieleń z równoczesnym pogorszeniem własności elektrycznych (anihilacja centrów EL2). Wyraźną redukcję gęstości mikrowydzieleń w stosunku do procesu objętościowego wygrzewania kryształów (IA) obserwowano po procesie WA3. Podobny przebieg zmian obecności mikrowydzieleń obserwowano przy obserwacjach mikroskopowych po trawieniu w roztworze AB. Na Rys.2 przedstawiono przykład obserwowanych obrazów LST dla próbek z monokryształu GaAs:Cr, po zastosowaniu różnych obróbek termicznych. Obrazy CL potwierdzają obserwowane zmiany w występowaniu i rozkładzie mikrowydzieleń - zanik kontrastu dyslokacji wraz z redukcją gęstości mikrowydzieleń oraz ich bardziej równomiernym rozkładem. Przykłady obrazów CL towarzyszą na Rys.2 obrazom LST.



Rys.2. Obrazy LST & CL LEC GaAs:Cr.

WNIOSKI

Zbudowano przyrząd pozwalający na objętościową ocenę gęstości mikrowydzieleń As w monokryształach SI GaAs. Przyrząd ten może być wykorzystany do badań mikrowydzieleń w innych monokryształach półprzewodnikowych, przezroczystych w obszarze bliskiej podczerwieni - Si, InP.

Dokonano analizy zachowania się mikrowydzieleń w różnych procesach obróbek termicznych w monokryształach SI GaAs nie domieszkowanych i domieszkowanych Cr, C, In, V oraz O₂.

Oceniono, że niższą gęstość mikrowydzieleń uzyskuje się po zastosowaniu dwustopniowego wygrzewania płytkowego.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.Miyazawa; Prog.Cryst.Growth and Charact. 23,1991, 23
- [2] Norma ASTM F1404-92
- [3] M.S. Abrahams, C.J. Buiochi, J. Appl. Phys. 369, 1965, 2855
- [4] K.Moriya, T.Ogawa, Jap. J. Appl. Phys. 22, 4, 1983, L207
- [5] I.P. Fillard, P. Gall, I. Bonasate, M. Castagne, T. Ogawa, Semicond. Sci. Technol. 7, 1A 1992, A283

MATERIAŁY PÓLPRAZEWODNIKOWE TYPU $A^{II}B^{VI}$, MAGNETYCZNE, MONOKRYSTAŁY TLENKOWE I CIENKIE WARSTWY

PRZEBIEG SPOTKANIA

Obrady sesji panelowej Zespołu B prowadził prof. dr hab. inż. Andrzej Turoś z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.

Podczas posiedzenia uczestnicy zapoznali się z wynikami realizacji 16 projektów badawczych obejmujących różnorodną tematykę z dziedziny fizyki materiałów. Prezentowane referaty zostały podzielone na cztery grupy tematyczne:

- B.I - Półprzewodniki typu $A^{II}B^{VI}$
- B.II - Monokrystały tlenkowe
- B.III - Cienkie warstwy
- B.IV - Inne materiały

B.I - Półprzewodniki typu $A^{II}B^{VI}$ - omówiono 6 projektów badawczych

W grupie pierwszej przedstawiono 6. projektów, w tym 3 poświęcone monokrystalizacji z fazy gazowej i fazy pary związków półprzewodnikowych II-VI, dwa wytwarzaniu warstw epitaksjalnych tych związków metodą MBE i sputteringu oraz jeden otrzymywaniu półprzewodników typu $A^{II}B^{III}C^{VI}$.

B.II - Monokrystały tlenkowe - omówiono 5 projektów badawczych

W drugiej grupie z 5 przedstawionych projektów 4 były poświęcone otrzymywaniu kryształów tlenkowych ($LiTaO_3$, $SrLaAlO_4$, $SrLaGaO_4$, YAG) metodą Czochralskiego oraz 1 otrzymywaniu monokryształów nadprzewodników wysokotemperaturowych metodami wysokociśnieniowymi.

B.III - Cienkie warstwy - omówiono 3 projekty badawcze

W trzeciej grupie tematycznej omówiono 3 projekty badawcze obejmujące różnorodne zagadnienia związane z otrzymywaniem i charakteryzacją cienkich warstw.

B.IV - Inne materiały - omówiono 2 projekty badawcze

Także i w ostatniej, czwartej grupie 2 z omówionych projektów poświęcony był innemu materiałom: przewodnikom elektronowo-jonowym, materiałom superjonowym i ciekłym kryształom.

Wprawdzie ze względu na wielką różnorodność zaprezentowanej tematyki trudno jest dokonać oceny porównawczej, w tym niemniej należy stwierdzić, że przytłaczają-

ca większość projektów leży w nurcie aktualnych badań światowych, a poziom prezentowanych prac zasługuje na uznanie.

WNIOSKI Z DYSKUSJI PANELOWEJ

Najważniejszym wątkiem dyskusji była wymiana poglądów na temat możliwości i metod komercjalizacji wytworzonych materiałów i metod pomiarowych. Pytanie o drogi i możliwości znajdowania źródeł dodatkowego finansowania badań było wyraźnie nurtującym większość uczestników. W tym aspekcie uczestnicy z dużym zainteresowaniem wysłuchali wystąpienia prof. A. Mycielskiego (IF PAN, Warszawa), który podzielił się z uczestnikami spotkania swoimi doświadczeniami w tym zakresie.

TEKSTY REFERATÓW

WYKORZYSTANIE METODY SPUTTERINGU W TECHNOLOGII EPITAKSJALNYCH WARSTW HgCdTe ZNAJDUJĄCYCH ZASTOSOWANIE DO KONSTRUKCJI DETEKTORÓW PROMIENIOWANIA PODCZERWONEGO

Projekt badawczy 8 T11B 093 10

dr Krzysztof **Adamiec**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Odkryty w 1959 roku przez Lawsons i współpracowników trójskładnikowy półprzewodnikowy związek, tellurek kadmowo-rtęciowy, charakteryzuje się takimi właściwościami fizycznymi i chemicznymi, które umożliwiają wykonanie fotoprzewodzących, fotomagnetoelektrycznych i fotodiodowych detektorów promieniowania elektromagnetycznego. Nadzieje związane z możliwościami zastosowania $Hg_{1-x}Cd_xTe$ zostały w dużym stopniu spełnione. Detektory z $Hg_{1-x}Cd_xTe$ obecnie produkuje się przemysłowo w kilku krajach, w tym w Polsce, a odkrycie i zbadanie właściwości tellurku kadmowo-rtęciowego zaliczane jest do największych osiągnięć współczesnej fizyki i elektroniki ciała stałego. W związku z rozwojem techniki podczerwieni oraz elektroniki kwantowej zapotrzebowanie na detektory z $Hg_{1-x}Cd_xTe$ znacznie wzrosło. Obecnie produkuje się setki typów przyrządów wykorzystujących detektory. Samo tylko szczegółowe wyminięcie zastosowań zajęłoby wiele miejsca.

Najważniejszym elementem decydującym o jakości fotonowych detektorów podczerwieni jest materiał wyjściowy: rodzaj kryształu, sposób otrzymania i właściwości fizyczne. Rozwój detektorów ciągle jest możliwy dzięki doskonaleniom metod otrzymywania kryształów. Jednakże wiele ważnych problemów technologicznych zostało całkowicie nierozwiązanych lub rozwiązanych niezadowalająco.

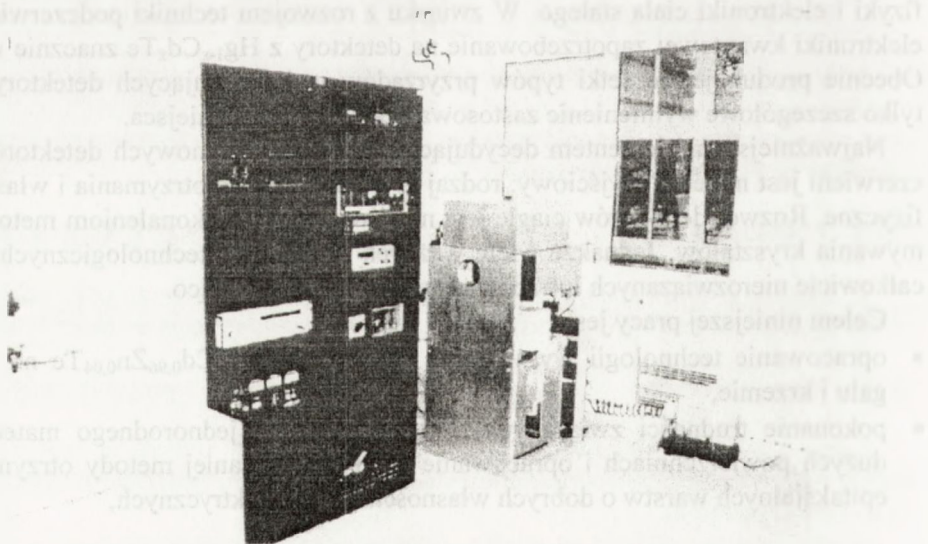
Celem niniejszej pracy jest:

- opracowanie technologii wytwarzania warstw CdTe i $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ na arsenku galu i krzemie,
- pokonanie trudności związanych z otrzymywaniem jednorodnego materiału na dużych powierzchniach i opracowanie efektywnej i taniej metody otrzymywania epitaksjalnych warstw o dobrych własnościach fotoelektrycznych,

¹ Wojskowa Akademia Techniczna Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej Instytut Fizyki Technicznej ul. S.Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

- pokonanie trudności związanych z niestabilnością detektorów, opracowanie metod pasywacji, opracowanie nowych typów przyrządów, szczególnie dobrze zabezpieczonych przed wpływami zewnętrznymi,
- wykorzystanie dwuwymiarowej analizy numerycznej do określenia teoretycznych granic wartości parametrów detektorów różnych typów, otrzymanie wskazówek optymalizacyjnych, porównanie wyników wyliczeń z rezultatami eksperymentalnymi.

Oprócz oczywistych korzyści wynikających ze stosowania do procesów epitaksji podłoży CdTe i CdZnTe, występują również określone istotne trudności. CdTe i CdZnTe są materiałami kruchymi mechanicznie, o małym przewodnictwie cieplnym. Częste występowanie wytrąceń tellurowych w tych kryształach oraz silna skłonność do zbliźniaczeń przeszkadza w uzyskaniu jednorodnych warstw. Bardzo istotnym czynnikiem jest również wysoki koszt monokrystalicznych podłoży CdTe, których cena wynosi około 200 \$ za cm^2 . Z tych powodów w procesach epitaksji coraz częściej znajdują zastosowanie podłoża alternatywne do kryształów CdTe. Tak więc kolejnym możliwym celem do zrealizowania dzięki funduszom przyznanym na realizację tej pracy jest opanowanie technologii warstw CdTe na krzemie i arsenku galu metodą rf sputteringu[1-3]. Metoda ta umożliwia prowadzenie krystalizacji ze wzbudzonych atomów i molekuł i pozwala na radykalne obniżenie temperatury podłoża, na których osadzane są warstwy. Umożliwia to znaczne zmniejszenie ilości zanieczyszczeń generowanych przez wysokotemperaturowe elementy komory reakcyjnej. Poza walorami technologicznymi technika ta jest względnie tania w stosunku do MBE i MOCVD. Stosowana w tym etapie technologicznym aparatura przedstawiona jest na Rys. 1.



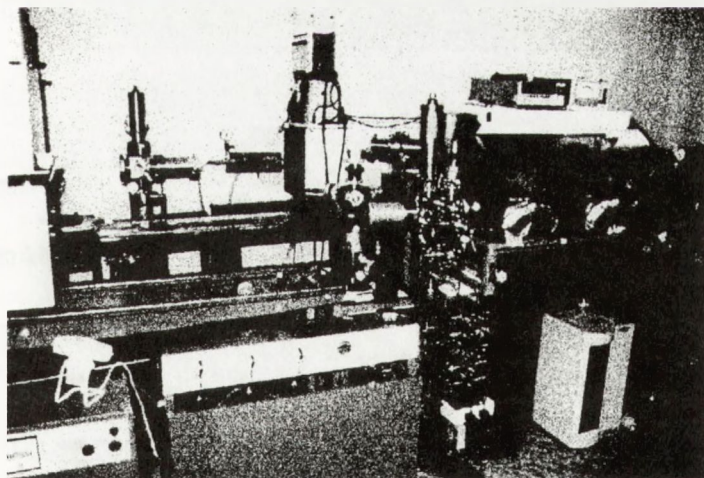
Rys.1. Urządzenie do otrzymywania warstw CdTe na izolacyjnych podłożach półprzewodnikowych metodą sputteringu.

Do wytwarzania półprzewodnikowych epitaksjalnych warstw $Hg_{1-x}Cd_xTe$ aktualnie znajdują zastosowanie następujące technologie: epitaksja z wiązki molekularnej (MBE), epitaksja ze związków metaloorganicznych (MOCVD), izotermiczna epitaksja z fazy pary (ISOVPE) i epitaksja z fazy ciekłej (LPE). Z pośród tych metod technologia LPE umożliwia otrzymywanie epitaksjalnych warstw $Hg_{1-x}Cd_xTe$ o właściwościach pozwalających na wytworzenie detektorów promieniowania podczerwonego o najwyższych parametrach wymaganych w urządzeniach zobrazowania termicznego (FPA).

W tej pracy proponuje się technologię epitaksjalnych warstw $Hg_{1-x}Cd_xTe$ na przygotowanych podłożach CdTe i CdZnTe oraz CdTe/GaAs, CdZnTe/GaAs, CdTe/Si i CdZnTe/Si metodą epitaksji z fazy ciekłej z roztworów w tellurze. Stosunkowo niskie ciśnienie par składników w tej technologii sprawia, iż proces ten może być prowadzony w układzie otwartym, w wodorowej atmosferze ochronnej pod ciśnieniem atmosferycznym. Proponuje się prowadzić proces epitaksji w układzie przechyłowym, gdzie roztwór i podłoże krystaliczne zostają zetknięte ze sobą przez odpowiednie przekręcenie tygla. Po zakończeniu procesu krystalizacji roztwór jest zlewany z powierzchni płytki przez ponowne przekręcenie tygla. Technologia ta uniemożliwia wytwarzanie w jednym procesie warstw o różnych składach, ale pozbawiona jest wady układu suwakowego, w którym wymagana jest niezwykle precyzyjnie wykonana grafitowa kasetka z suwakiem. Również wprowadzenie elementu ruchu do układu jest przyczyną dużych strat rtęci występujących w czasie procesu wzrostu warstw $Hg_{1-x}Cd_xTe$. Proponowana technologia otrzymywania warstw $Hg_{1-x}Cd_xTe$ na podłożach ma więc dwie istotne zalety:

- niską temperaturę topnienia roztworu, a zatem możliwość obniżenia temperatury krystalizacji związku $Hg_{1-x}Cd_xTe$,
- obniżenie ciśnienia par rtęci w układzie wzrostu w szerokim przedziale temperatur.

Stosowana aparatura LPE przedstawiona jest na Rys. 2.



Rys.2. Urządzenie do otrzymywania epitaksjalnych warstw $HgCdTe$ metodą epitaksji z fazy ciekłej.

Aktualnie po półtorarocznym procesie realizacji tego projektu badawczego opanowano technologię warstw CdTe i CdZnTe na podłożach GaAs i Si metodą sputteringu. Opracowano i opanowano technologię wytwarzania warstw $Hg_{1-x}Cd_xTe$ na tych podłożach o wymaganych parametrach. Z wyników prac przygotowywane są sprawozdania i publikacje. Opracowano również procedury numeryczne umożliwiające symulację wykonywanych prac technologicznych. W etapie końcowym znajdują się prace nad programem numerycznym do dwuwymiarowej analizy parametrów przyrządów wykonanych z półprzewodników wąskoprzerwowych. Ze środków finansowych przeznaczonych na ten projekt zakupiono aparaturę specjalną firmy Perkin - Elmer umożliwiającą określenie takich parametrów półprzewodnikowych jak: skład, grubość warstwy, szerokość przerwy energetycznej, współczynnik absorpcji oraz współczynnik odbicia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] K.Adamiec, J. Piotrowski, Z. Nowak, M. Grudzień, J. Antoszewski, L. Faraone: Isothermal vapor phase epitaxy as a versatile technology for infrared photodetectors. Conference Proc.San Jose, 1997, Proc. SPIE (in press)
- [2] K.Adamiec, J.Rutkowski, S. Bednarek, E. Michalski: RF sputtering deposition of CdTe on GaAs substrate. Proc. SPIE 3179, 1997, 5
- [3] Adamiec, W. Gawron, J. Piotrowski: Isothermal vapor phase epitaxy and RF sputtering for band gap engineered HgCdTe. Proc. SPIE 3179, 1997, 251

BADANIA MECHANIZMÓW TWORZENIA KONTAKTÓW OMOWYCH DO WYSOKO OPOROWEGO TELLURKU KADMU

Projekt badawczy 7 S 201 023 06

mgr inż. Eliana **Kamińska**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Tellurek kadmu (CdTe) jest znanym od dawna półprzewodnikiem, który ze względu na możliwość zastosowań technicznych, jak również z powodów czysto naukowych, przyciąga coraz większą uwagę. W szczególności obserwowany w ostatnich latach szybki rozwój technologii związków półprzewodnikowych na bazie CdTe (MBE) oraz rosnące możliwości zastosowań tych materiałów w takich przyrządach jak detektory i baterie słoneczne, stawiają coraz większe wymagania odnośnie własności kontaktów omowych metal/CdTe.

Z punktu widzenia badań podstawowych, jednym z podstawowych problemów związanych z wysokooporowym CdTe jest zagadnienie wstrzykiwania nośników do silnie skompensowanego półprzewodnika, obserwowane wcześniej w półizolacyjnym GaAs. Fakt, że obydwa materiały mają taką samą strukturę krystalograficzną, niemal taką samą strukturę pasmową, podobną wartość przerwy energetycznej, przy czym CdTe jest silniej jonowy niż GaAs, zaś energia jonizacji płytkiego donora w CdTe jest dwukrotnie wyższa niż w GaAs, powinien umożliwić pogłębienie wiedzy o właściwościach silnie skompensowanych półprzewodników. Jednakże podjęcie badań przewodnictwa wysokooporowego CdTe nie było możliwe bez opracowania metody wytwarzania kontaktów omowych do tego typu materiału.

PRZEPROWADZONE BADANIA I UZYSKANE WYNIKI

Podstawowym celem prac w ramach niniejszego projektu badawczego były badania nad wytwarzaniem kontaktów omowych do wysokooporowego CdTe.

Dzięki zakupionym, w ramach projektu podzespołom (waga analityczna oraz miernik temperatury) uruchomiono piec dwustrefowy i wyhodowano pierwsze krysz-

¹ Instytut Technologii Elektronowej, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa
współprac z:

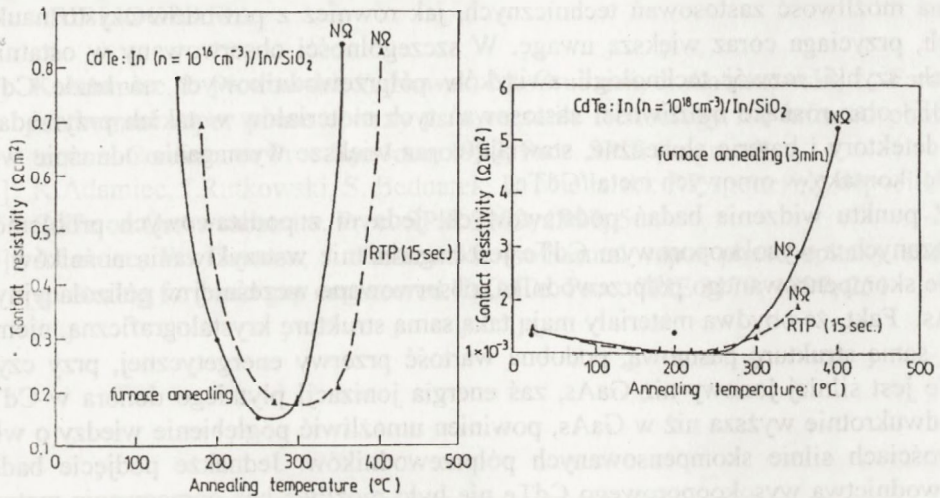
Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki Instytut Fizyki Doświadczalnej
ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa,

Instytut Fizyki PAN Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

tały stechiometrycznego CdTe. Przeprowadzone badania rentgenowskie wykazały znaczną poprawę perfekcji krystalicznej tego materiału.

Opracowano metodę polerowania chemo-mechanicznego CdTe w 0,2% roztworze Br_2 w metanolu oraz metodę preparatyki powierzchni przed naniesieniem metalizacji. W szczególności stwierdzono, iż obróbka CdTe w wodzianie hydrazyny umożliwiła wytworzenie hydrofobowej powierzchni z minimalną ilością tlenku reszkowego.

Przeprowadzono badania właściwości elektrycznych i metalurgii kontaktów In, Au, AuTe, AuCd, AuIn, AuZn, AuGa, AgCdIn oraz TiN do CdTe pod kątem opracowania optymalnej metalizacji kontaktowej. Stwierdzono, że najlepsze właściwości elektryczne wykazują kontakty In, zahermetyzowane przed wygrzewaniem warstwą SiO_2 . Optymalna temperatura obróbki termicznej wynosi 250°C . Na Rys.1 przedstawiono zależność rezystywności kontaktów omowych In/CdTe od temperatury wygrzewania, dla słabo i silnie domieszkowanego CdTe.

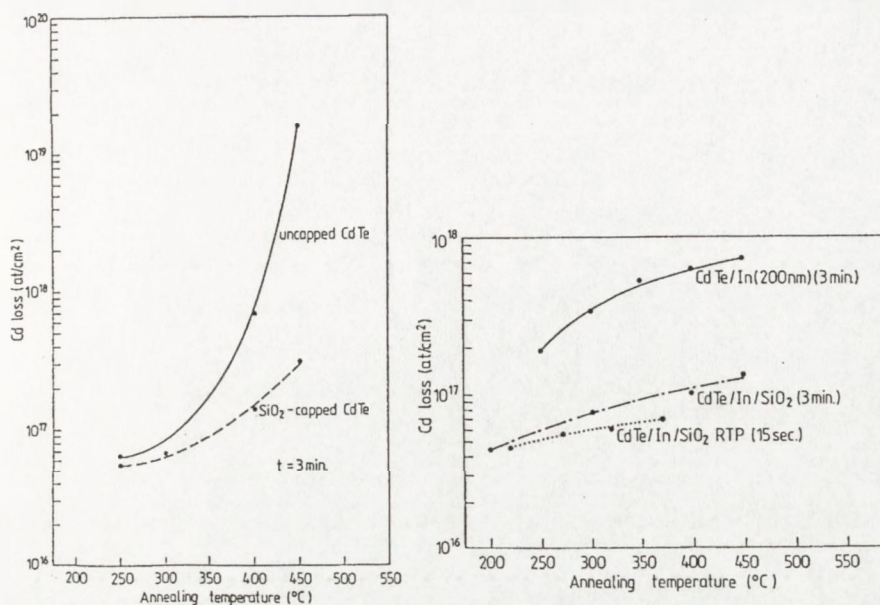


Rys.1. Zależność rezystywności kontaktów In/CdTe od temperatury wygrzewania.

Przeprowadzono badania mikrostruktury kontaktów In/CdTe przy użyciu metod transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), dyfrakcji rentgenowskiej i rozpraszania wstecznego jonów He^+ (RBS). Dla porównania, do badań użyto monokrystalicznych podłoży CdTe oraz warstw epitaksjalnych wykonanych techniką MBE na podłożu GaAs. In osadzano metodą naporowania próżniowego oraz w procesie MBE. Stwierdzono, że niezależnie od metody osadzania, In wykazuje tendencje do wzrostu epitaksjalnego na CdTe o orientacji (100). Jednakże w przypadku Inu naporowywanego próżniowo relacja epitaksjalna wyraża się zależnością $(101)_{\text{In}} \parallel (100)_{\text{CdTe}}$, podczas gdy dla CdTe i Inu osadzanych w jednym procesie MBE obserwowano zależność $(112)_{\text{In}} \parallel (100)_{\text{CdTe}}$.

Dla zrozumienia zjawisk towarzyszących formowaniu kontaktu omowego In/CdTe przeprowadzono badania dekompozycji CdTe w trakcie obróbki termicznej kontak-

tów. Na Rys.2. przedstawiono wyniki pomiarów strat kadmu w trakcie obróbki termicznej CdTe oraz podczas wygrzewania kontaktów In/CdTe.



Rys.2. Sublimacja kadmu z CdTe w trakcie obróbki termicznej: a) wygrzewanie CdTe, b) wygrzewanie kontaktów In/CdTe.

Nie zaobserwowano powstawania żadnych faz międzymetalicznych w obszarze kontaktu. Stwierdzono natomiast, że istotnym aspektem oddziaływania na międzypowierzchni kontaktu jest wydyfundowywanie kadmu i penetracja indu do przypowierzchniowej warstwy CdTe. Ind wbudowując się w wakansje Cd tworzy silnie domieszkowaną warstwę podkontaktową. Oceniono, że poziom zdomieszkowania podkontaktowej warstwy CdTe w procesie wytwarzania kontaktu omowego wynosi 10^{17} cm^{-3} .

Reasumując, opracowano nową metodykę wytwarzania kontaktów omowych do wysokooporowego CdTe i CdTe typu n, z zastosowaniem warstw zabezpieczających przed dekompozycją półprzewodnika w trakcie formowania kontaktu. Otrzymane wyniki powinny zostać wykorzystane w przyszłych pracach nad technologią przyrządów ze struktur na bazie CdTe hodowanych techniką MBE w Instytucie Fizyki PAN.

BIBLIOGRAFIA

1. E.Kamińska, A.Piotrowska, M.Guziewicz, S.Gierlotka, E.Papis, J.Łusakowski, K.Szadkowski, S.Kwiatkowski, T.Dietl, G.Grabecki, J.Jaroszyński, G.Karczewski, A.K.Zakrzewski: Electrical and structural properties of ohmic contacts to n-type and high-resistivity CdTe. Acta Physica Polonica A, 87, 2, 1994 411

2. J.Łusakowski, J.Szczytko, K.Szadkowski, E.Kamińska, A.Piotrowska, G.Karczewski, T.Wojtowicz: Non-ohmic conductivity of high-resistivity CdTe, *Acta Physica Polonica A*, 88, 4, 1995, 803

DOMIESZKOWANIE PÓŁPRZEWODNIKÓW II-VI HODOWANYCH METODĄ EPITAKSJI Z WIĄZEK MOLEKULARNYCH (MBE) W ASPEKCIE ZASTOSOWAŃ DO WYTWARZANIA DIOD LASEROWYCH: WPLYW WARUNKÓW WZROSTU NA TWORZENIE SIĘ GŁĘBOKICH STANÓW ELEKTRONOWYCH

Projekt badawczy 8 T11B 021 08

dr Grzegorz **Karczewski**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Wykonane zostały wszystkie zadania planowane w projekcie badawczym nr 8 T11B 021 08. Dodatkowo, w wyniku badań będących naturalną kontynuacją prac zaplanowanych w niniejszym projekcie, uzyskano wiele cennych rezultatów wykraczających poza pierwotne plany.

Realizacja projektu, oprócz wymiernych wyników naukowych mierzonych ilością publikacji w recenzowanych pismach o zasięgu światowym (było ich 18), pozwoliła zdobyć niezwykle cenne doświadczenia technologiczne w jednej z wiodących obecnie technik wytwarzania warstw i struktur półprzewodnikowych, jaką jest technika epitaksji z wiązek molekularnych (MBE). Najlepszym tego przykładem niech będzie fakt, iż na bazie zdobytych doświadczeń, wyhodowane zostały ostatnio warstwy CdTe domieszkowane jodem (w strukturach z tzw. modulation doping) o rekordowej ruchliwości swobodnych nośników, równej $130\ 000\ \text{cm}^2/\text{Vs}$. Dotychczasowy rekord światowy w szerokoprzerwowych strukturach II-VI był aż o rząd wielkości niższy.

MOTYWACJA DO PODJĘCIA TEMATU, GŁÓWNE CELE

Od dawna wiadomo, że domieszkowanie szerokoprzerwowych materiałów II-VI jest bardzo trudne. Przez wiele lat trudności z otrzymaniem przewodzących warstw półprzewodników takich jak ZnSe, ZnTe bądź CdTe stanowiły główną przeszkodę na drodze ich zastosowań w elektronice i optoelektronice. Dopiero opanowanie niskotemperaturowych metod wzrostu (metoda MBE) pozwoliło na przełamanie tych trudności i otworzyło drogę do powstania pierwszych diod laserowych na bazie ZnSe pracujących w niebieskim obszarze widma.

Głównym celem niniejszego projektu było opracowanie optymalnych warunków domieszkowania indem (na typ n) warstw CdTe hodowanych metodą MBE. Jako "domieszkowanie optymalne" rozumiane były takie warunki wzrostu, w których koncentracja swobodnych nośników byłaby jak najwyższa (możliwie bliska koncentracji

¹ Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

donorów indu), a jednocześnie otrzymane warstwy wykazywałyby jak najwyższą wydajność fotoluminescencji w obszarze ekscytonowym. Są to zatem typowe warunki wymagane do wytwarzania laserów diodowych. Dodatkowo, aby poznać przyczynę, dla których domieszkowanie materiałów II-VI natrafia na wyżej wspomniane trudności podjęte zostały szerokie badania głębokich stanów elektronowych, generowanych w procesie domieszkowania.

PRZEPROWADZONE BADANIA I OTRZYMANE WYNIKI

Najbardziej istotne wyniki uzyskane w trakcie realizacji projektu badawczego 8 T11B 021 08 to:

- Opanowana została technologia domieszkowania warstw CdTe indem w procesie wzrostu epitaksjalnego na podłożach GaAs metodą MBE. Koncentracja swobodnych nośników może być kontrolowana w zakresie od 10^{15} do 10^{18} cm^{-3} [1].
- Wszystkie wyhodowane warstwy charakteryzowane były poprzez pomiary optyczne, transportowe i DLTS. Na tej podstawie określone zostały optymalne warunki domieszkowania w procesie MBE (temperatura podłoża, stosunek strumieni Cd do Te, etc.) [1,2].
- Dzięki opracowaniu specjalnych warstw buforowych, w szerokim zakresie koncentracji nośników uzyskano efektywność domieszkowania równą 100% [1,2], choć przed rozpoczęciem realizacji projektu istniało przekonanie, że nie można efektywnie domieszkować warstw CdTe na niedopasowanych podłożach GaAs.
- Uzyskano unikatowe dane o głębokich stanach pułpkowych w CdTe:In. Wyznaczono warunki wzrostu, w których tworzą się głębokie stany domieszkowe (określono ich energie aktywacji, przekroje czynne oraz koncentracje w zależności od warunków technologicznych) [3].
- Na podstawie pomiarów DLTS stwierdzone zostało, że dominującym defektem punktowym w warstwach CdTe:In wzrastanych w optymalnych warunkach jest defekt typu DX. Wynik ten pokazuje, że prawidłowe domieszkowanie nie wprowadza głębokich stanów od warstw, a dominujący defekt jest defektem samoistnym [3].
- Otrzymano pierwsze w Polsce struktury laserowe w szerokoprzerwowych materiałach II-VI. Były to struktury typu GRINSCH z dopasowanymi sieciowo podwójnymi studniami CdZnTe/CdMnTe jako obszarem czynnym. Akcja laserowa pobudzana była pompowaniem optycznym [4].
- W celu określenia stabilności termicznej ewentualnych przyrządów na bazie CdTe/CdMnTe przeprowadzono badania dyfuzyjności atomów Mn w CdTe w zależności od warunków termicznych, poziomu domieszkowania oraz stechiometrii. Określono warunki, w których dyfuzyjność jest minimalna [5]. Zbadany został efekt rozdyfundowania warstw i struktur Cd(Mn)Te w wyniku napromieniowania wiązką jonów, co jest jedną z bardziej popularnych metod nanostrukturyzacji [6].
- Na bazie opracowanej technologii efektywnego domieszkowania indem warstw CdTe i CdMnTe wykonano pierwsze na świecie druty kwantowe z tych materiałów.

Badano w nich uniwersalne fluktuacje przewodnictwa w temperaturach milikelwinowych [7].

ZBUDOWANA LUB ZAKUPIONA APARATURA

Badania przeprowadzone były na bazie istniejących układów pomiarowych, głównie urządzenia MBE zakupionego 1993 r. ze środków KBN. Realizacja niniejszego projektu nie wymagała zakupu ani budowy nowych układów. Specyfika przeprowadzonych badań wymagała natomiast bardzo dużych nakładów na materiały niezbędne w tak wyrafinowanej technologii, jaką jest MBE (podłoża, ultra czyste pierwiastki, gazy, etc.).

MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA OTRZYMANYCH WYNIKÓW

Z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych najważniejszym wynikiem projektu jest opanowanie kontroli procesu wzrostu i domieszkowania wysokiej jakości warstw CdTe (również CdMnTe i CdMgTe). W rezultacie dysponujemy możliwością wytworzenia i dostarczenia różnego typu warstw i struktur kwantowych o kontrolowanej koncentracji elektronów w zakresie od 10^{15} do 10^{18} cm^{-3} . Obecnie, w wyniku zastąpienia domieszki indowej jodem, możliwości te jeszcze się poszerzyły o struktury modulacyjnie domieszkowane o wysokiej ruchliwości nośników (rzędu 10^5 cm^2/Vs) z koncentracjami do 10^{19} cm^{-3} . Struktury takie mogą stanowić bazę do wytwarzania przyrządów półprzewodnikowych, jak tranzystory wysokiej ruchliwości (HEMT), złącza tunelowe, detektory promieniowania rentgenowskiego i gamma. Niezwykle ciekawą wydaje się, również możliwość wykorzystania gigantycznego rozczepienia spinowego w CdMnTe do wytwarzania przyrządów pracujących na spolaryzowanych spinowo elektronach, np. tranzystorów spinowych.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G.Karczewski, A.K.Zakrzewski, L.Dobaczewski, W.Dobrowolski, E.Grodzicka, J.Jaroszyński, T.Wojtowicz, J.Kossut: Thin Solid Films 267, 1995, 79
- [2] G.Karczewski, T.Wojtowicz: Acta Physica Polonica A 90, 1996, 653
- [3] A.K.Zakrzewski, L.Dobaczewski, T.Wojtowicz, J.Kossut, G.Karczewski: Proc. 23rd International Conference on Physics of Semiconductors, Berlin 1996, 3005
- [4] L.Kowalczyk, G.Karczewski, T.Wojtowicz: J. Crystal Growth 159, 1966, 680
- [5] A.Barcz, G.Karczewski, T.Wojtowicz, J.Kossut: J. Crystal Growth. 159, 1996, 980
- [6] A.Barcz, K.Regieński, M.Sadło, G.Karczewski, J.Kossut: Proc. 10th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM'96), Albuquerque, New Mexico 1996
- [7] J.Jaroszyński, J.Wróbel, M.Sawicki, T.Skośkiewicz, G.Karczewski, J.Kossut, T.Dietl, E.Kamińska, E.Papis, A.Piotrowska, Surf. Sci. 361/362, 1996, 718

OPRACOWANIE TECHNOLOGII OTRZYMYWANIA Z FAZY GAZOWEJ I CHARAKTERYZACJA WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH NISKODEFEKTOWYCH SZEROKOPRZERWOWYCH PÓLPRZEWODNIKÓW A^{II}B^{VI} TYPU ZnSe i Zn(Se, S)

Projekt badawczy 8 T11B 050 08

prof. dr hab. Andrzej Mycielski¹

RAPORT SYNTETYCZNY

W materiałach na bazie ZnSe najefektywniejszym źródłem świecenia są zjawiska ekscytonowe i warunkiem ich wykorzystania do uzyskania efektywnej emisji stymulowanej w strukturach laserowych jest nieobecność innych, pasożytniczych kanałów rekombinacji. Degradacja złącza laserowego oraz kanały pasożytniczej rekombinacji wiążą się bezpośrednio ze szkodliwymi zjawiskami występującymi na powierzchni granicznej między buforową warstwą ZnSe, a obcym podłożem z GaAs. Przyczyną szkodliwych zjawisk na powierzchni granicznej są przede wszystkim istniejące tam naprężenia, niedopasowanie współczynników rozszerzalności cieplnej ZnSe i GaAs, a także powstawanie związku Ge₂Se₃. Byłoby najlepiej, gdyby struktury laserowe wykonane z materiałów rodziny ZnSe były budowane bezpośrednio na monokryształach ZnSe.

Zasadniczą przyczyną trudności otrzymywania litych kryształów rodziny ZnSe jest jego wysoka (1520⁰C) temperatura topnienia, znacznie przekraczająca granicę stosowalności rur kwarcowych. W takich temperaturach stosuje się metody wysokociśnieniowe, które nie gwarantują jednak wysokiej jakości kryształów. W wysokiej temperaturze zanieczyszczenia dostają się do kryształu z materiału tygla, z gazu (pod wysokim ciśnieniem), otaczającego kryształ itd. Ponadto, bardzo trudna do utrzymania jest stabilność termiczna procesu. Typową konsekwencją tych trudności jest powstawanie licznych zbliźniaczeń, struktura mozaikowa oraz duża ilość innych defektów, w tym wytrażeń fazy heksagonalnej. Istotną sprawą jest więc wybranie takiego procesu krystalizacji, który odbywa się w znacznie niższej temperaturze. Zdecydowaliśmy się na metodę transportu w fazie pary (metoda ta (PVT) była opisana po raz pierwszy w [1]). W metodzie PVT transport materiału odbywa się bez udziału innych składników w następujący sposób: $2\text{ZnSe} \rightarrow 2\text{Zn} + \text{Se}_2 \rightarrow 2\text{ZnSe}$.

Proces ten dobrze przebiega w temperaturze około 1100⁰C, możliwe jest więc stosowanie ampuł kwarcowych.

¹ Instytut Fizyki PAN, Al.Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

APRATURA ZBUDOWANA DO REALIZACJI PROJEKTU

1) Wysokopróżniowe układy do oczyszczania siarki, selenu i cynku. Osiągnano czystość 5N5 w przypadku siarki i selenu, 5N7 w przypadku cynku i 6N w przypadku magnezu. 2) Stanowiska (z próżnią $\sim 10^{-6}$ Tr) do wstępnej syntezy oraz do rekrytalizacji materiału wsadowego, które zapewniają możliwość obracania ampuły oraz posiadają system elektronicznej stabilizacji temperatury każdej z trzech części pieca osobno. 3) Układ do wyprażania pod próżnią znacznych (~ 100 g) ilości materiału wsadowego w ampułach, które są w czasie grzania jednocześnie obracane i pompowane. 4) Stanowiska do ostatecznej krystalizacji. Każde stanowisko składa się z trzech części. Temperatura każdej jest osobno stabilizowana elektronicznie. Prędkość przesuwu ampuły jest regulowana w zakresie 1 - 5 mm na dobę. 5) Unikutowy piec, zapewniający odpowiedni rozkład temperatury. 6) Stanowiska wysokopróżniowe do wprowadzania do ampuł gazu neutralnego (wodoru, azotu lub argonu). 7) Układ pomiarowy z kriostatem helowym utrzymującym temperaturę nadciekłego helu ($\sim 1,8$ K) przez 8 godzin, pozwalający mierzyć w zakresie temperatur 1,8 K - 100 K fotoluminescencję wzbudzaną laserem helowo-kadmowym oraz odbicie i absorpcję w zakresie energii fotonów 2,0- 3,3 eV, ze zdolnością rozdzielczą 0,3 meV.

ZAKUPY DOKONANE DLA REALIZACJI PROJEKTU

Zakupiliśmy laser helowo-kadmowy pracujący na fali 325 nm w sposób ciągły z mocą 7,2 mW oraz system pompy wysokiej próżni (stanowiący część napyłarki) z dużą pompą dyfuzyjną.

OPRACOWANIE TECHNOLOGII, OTRZYMANE KRYSZTAŁY

Stwierdziliśmy, że niesłychanie istotnym etapem technologii wysokiej jakości kryształów o powtarzalnych własnościach, jest etap przygotowywania materiału wsadowego do krystalizacji. Opracowaliśmy i stosujemy metodę syntezy materiału wsadowego (podobną do metody opisaną w [2]) polegającą na odpowiednio kontrolowanej reakcji między pierwiastkami składowymi w fazie par. Otrzymany w wyniku reakcji syntezy związek jest wyprażany w próżni, wstępnie krystalizowany w odpowiednich warunkach i ponownie wyprażany w próżni przed umieszczeniem w ampule do krystalizacji. Dla niektórych procesów krystalizacji dodawany jest dodatkowo selen. Regulowana jest w ten sposób ilość luk cynkowych dająca centra akceptorowe. Proces krystalizacji materiału, przygotowanego w opracowany przez nas sposób, może przebiegać już w temperaturach w zakresie 1120 - 1150⁰C. Odpowiednie przygotowanie materiału wsadowego umożliwi prowadzenie procesu krystalizacji z szybkością 2 - 3 mm na dobę i otrzymywanie kryształów o średnicy 25 mm i długości 25 - 30 mm w ciągu 14 dni. Stosując opracowaną technologię wyhodowano wysokiej jakości kryształy ZnSe i Zn(Se,S), a ponadto (nadprogramowo) ZnTe i (Cd,Zn)Te.

CHARAKTERYZACJA OTRZYMANÝCH KRYSZTAŁÓW

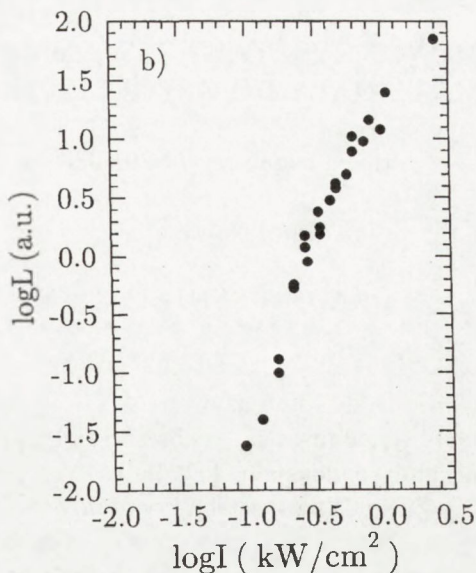
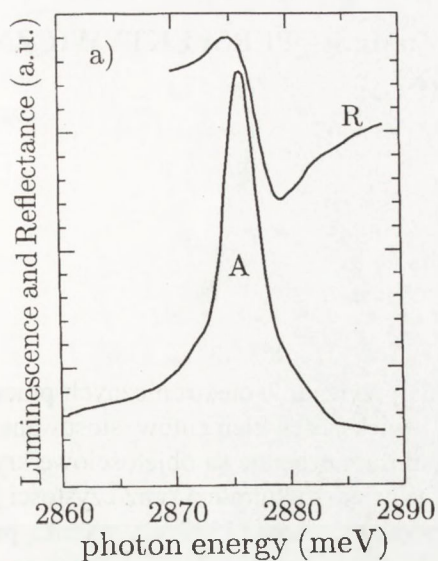
Analiza rentgenowska wykazała czystą strukturę blendy cynkowej (sfalerytu) bez heksagonalnych wytrąceń. Duże (najczęściej o rozmiarach około 25 mm) kawałki otrzymywanych kryształów są pozbawione zblźniaczeń. Skład i jednorodność kryształów trójskładnikowych były sprawdzane metodą (EDXRF). Na przykład w kryształach $ZnSe_{(1-x)}S_x$ z nominalną wartością $x = 0,1$ stwierdzono odchylenia tej wartości o mniej niż 0,005 na odcinku 2 cm wzdłuż osi kryształu. Szerokość (FWHM) tzw. "rocking curve" wynosiła dla różnych kryształów na bazie ZnSe od 25 do 45 sekund kątowych, a dla kryształu $Cd_{0,96}Zn_{0,04}Te$ - około 18 sekund kątowych. Gęstość dyslokacji mierzona gęstością jamek trawienia na powierzchni łupliwości (110) wynosiła około $5 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-2}$. Wybitnie dyspersyjny charakter krzywej odbicia (w temperaturze 2 K) w obszarze absorpcji ekscytonowej wskazuje na wąski pik absorpcji ekscytonowej w ZnSe. Widać poszerzenie związane z nieporządkiem stopowym w $Zn(Se,S)$. Wyniki pomiarów luminescencji pokazały, że regulując ilość nadmiarowego selenu, potrafimy otrzymywać kryształy (zwłaszcza kryształy $Zn(Se,S)$) o różnym stopniu kompensacji, w których bądź dominuje linia ekscytonów związanych na neutralnych donorach, bądź występuje bogate widmo z liniami ekscytonów związanych na neutralnych akceptorach oraz liniami przejść donor-akceptor. Widmo fotoluminescencji kryształów potrójnych, otrzymanych w sposób dający najlepszą stochiometrię, było zdominowane przez jedną bardzo silną linię, położoną blisko energii ekscytonu swobodnego. Linia ta jest pokazana na Rys. 1a, na tle struktury odpowiadającej ekscytonowi swobodnemu w widmie odbicia. Sądzymy, że jest to linia ekscytonu zlokalizowanego na fluktuacjach składu.

Dla omówionych powyżej kryształów $Zn(Se,S)$, w których dominowała linia wiązana przez nas z ekscytonem zlokalizowanym na fluktuacjach składu, wykonaliśmy pomiary luminescencji dla dużych mocy pobudzenia (do 200 kW/cm^2). Pomiary zależności natężenia L luminescencji od mocy I pobudzenia (Rys. 1b) wykazały potęgowej charakter tej zależności: $\log L = k \log I$ z wykładnikiem k osiagającym nawet wartość 2,6. Świadczy to o występowaniu emisji stymulowanej.

Wyniki charakteryzacji świadczą o wysokiej jakości otrzymywanych kryształów, a obserwacja emisji stymulowanej jest bardzo ważna ze względu na ewentualne zastosowanie tych kryształów do konstrukcji niebieskich laserów. Własności naszych kryształów opisywaliśmy w pracach [3,4].

SUGESTIE WDROŻEŃ

Poza programowym wynikiem prowadzonych prac było opracowanie metody krystalizacji $ZnTe$ i $Cd_{(1-x)}Zn_xTe$ ($0,04 < x < 0,20$). Kryształy te i wykonane z nich podłoża okazały się być tak wysokiej jakości, że mogą konkurować z najlepszymi dostępnymi na świecie. Otrzymaliśmy zamówienia z wielu laboratoriów, które chcą stosować nasze podłoża zarówno do celów naukowych (superstruktury, kropki kwantowe itp.) jak i aplikacyjnych (detektory podczerwieni).



Rys.1. a) Przykrawędziowe widmo luminescencji (linia A) kryształu $\text{ZnSe}_{0.88}\text{S}_{0.12}$ w temperaturze 1,8 K dla słabego (kilka mW/cm^2) wzbudzenia b) Natężenie L linii A w funkcji mocy wzbudzenia I .

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.W.Piper, S.J.Polich, J. Appl. Phys. 32, 1961, 1278
- [2] G.Cantwell, W.C.Harsch, H.L.Cotal, B.G.Markey, S.W.S.McKeever, J.E.Thomas, J. Appl. Phys. 71, 1992, 2931
- [3] A.Mycielski, A.Szadkowski, L.Kowalczyk, Materials Science and Engineering B 43, 1997, 108
- [4] A.Mycielski, E.Łusakowska, A.Szadkowski, L.Kowalczyk, 8th International Conference on II-VI Compounds, Grenoble 1997, Journal of Crystal Growth (in print)

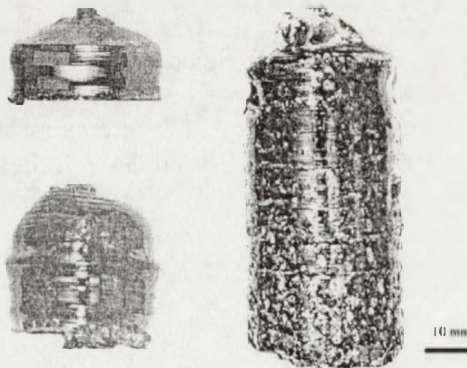
MONOKRYSZTAŁY ZnSe, ZnMgSe i ZnMnSe - PERSPEKTYWICZNE MATERIAŁY DO OPTOELEKTRONIKI

Projekt badawczy 7 S201 028 06

dr inż. Karol Nowysz¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Kryształy ZnSe używane są do wytwarzania przyrządów elektronicznych pracujących w zakresie fal niebiesko-zielonych. W większości elementów stosowane są struktury epitaksjalne [1], dla których jako podłoża niezbędne są objętościowe kryształy ZnSe. Wzrost takich kryształów o dobrej jakości strukturalnej oraz czystości jest bardzo trudny ze względu na wysoką temperaturę topnienia (1520°C), wysoką prężność par i dużą aktywność chemiczną. Dotychczas kryształy ZnSe wytwarzane są przez transport z fazy gazowej lub metodą Bridgman'a z fazy ciekłej [3-5]. Celem pracy było zbadanie możliwości otrzymywania monokryształów metodą Czochralskiego z zastosowaniem techniki hermetyzacji cieczonej -LEC (Liquid Encapsulated Czochralski) oraz zbadanie własności fizycznych otrzymanego materiału. Jest to jedna z pierwszych prób syntezy i monokrystalizacji z zastosowaniem techniki hermetyzacji cieczonej.



Rys. 1. Kryształy ZnSe otrzymane metodą LEC.

OPIS EKSPERYMENTU

Polikrystaliczny stechiometryczny ZnSe był otrzymywany w procesie syntezy, polegającym na bezpośrednim stopieniu metalicznych składników Zn i Se o czystości 6N. Syntezowany wsad był hermetyzowany ciekłą warstwą topnika B_2O_3 . Ciśnienie parcjale składników było kompensowane zewnętrznym ciśnieniem argonu 80-100 atm.

W jednym procesie syntezowano do 1000 g związku. Kryształy były otrzymywane metodą LEC z zastosowaniem tygli kwarcowych o średnicy 100 mm, przy ciśnieniu

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

Zespół problemowy B.I

zewnątrznym azotu 30-40 atm. Wielkość krystalizowanego wsadu wynosiła ~ 1000 g. Otrzymano krystaliczne pręty o średnicy 30-65 mm i ciężarze 300-850 g. Wygląd zewnętrzny otrzymanych kryształów i przygotowanych z nich płytek przedstawiono na Rys.1 i 2. Właściwości fizyczne kryształów mierzone były przy zastosowaniu następujących metod:



- pomiar parametrów hallowskich w celu określenia oporności, ruchliwości i koncentracji nośników. Pomiar wykonano metodą van der Pauwa;
- pomiar absorpcji w temperaturze 300K, w zakresie λ długości fal 450 nm-20 μ m;
- pomiar luminescencji w temperaturze 4,2K. Pomiary wykonywano na powierzchni łupanej celem uniknięcia wpływu obróbki mechaniczno-chemicznej.

Rys.2. Polikrystaliczne płytki ZnSe.

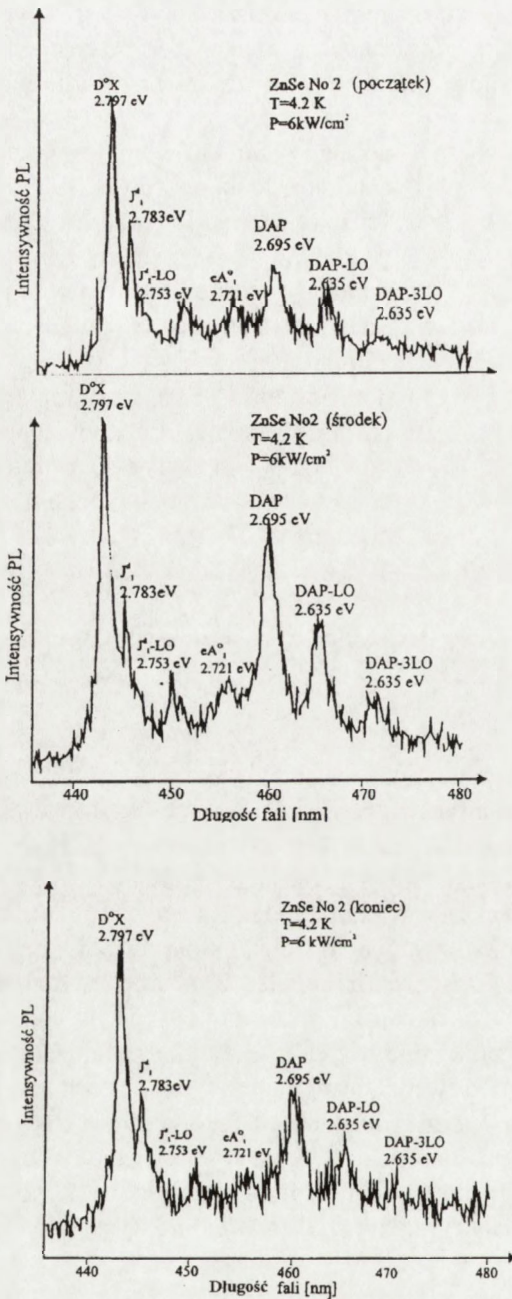
WYNIKI BADAŃ

Kryształy posiadały kolor żółty lub pomarańczowy i były przezroczyste, co jest charakterystyczne dla materiału stechiometrycznego. Wszystkie one posiadały wysoką oporność w zakresie (10^3 - 10^9) Ω cm. W większości kryształów obserwowano znaczny gradient oporności na ich długości. Ruchliwość nośników była w zakresie 20-80 $\text{cm}^2(\text{Vs})^{-1}$, malejąc od początku kryształu w kierunku końca.

Luminescencję wzbudzano promieniowaniem trzeciej harmonicznej impulsowego lasera YAG:Nd o energii 3,5 eV. Czas trwania impulsu wynosił 5 ns. Częstość repetycji 7,5 Hz. Gęstość mocy wiązki padającej na próbkę była w zakresie 1-0,8 $\text{k}\Omega\text{cm}^{-2}$. Podczas pomiaru próbki zanurzone były w ciekłym helu. Badano fotoluminescencję próbek w obszarze energii krawędzi pasm dla uzyskania informacji, jak również w obszarze znacznie niższych energii, dla których rekombinacja związana jest z głębokimi centrami. Otrzymane rezultaty pozwoliły na wyciągnięcie wniosków odnośnie jakości badanego materiału. Typowe widmo fotoluminescencji dla początkowej, środkowej i końcowej części monokryształu przedstawiono na Rys.3 i 4.

4.DYSKUSJA WYNIKÓW

Obserwowana wysoka oporność spowodowana jest tworzeniem się dużej ilości wakansów kationowych (V_{Zn}). Potwierdzają to wyniki pomiarów fotoluminescencji, gdzie w zakresie energii 2,0-2,5 eV obserwowany jest szeroki pik spowodowany obecnością głębokich poziomów akceptorowych [2,6,7]. W widmie fotoluminescencji widać wyraźną linię promieniowania o energii 2,79 eV (D^0) pochodzącą od ekscytonów związanych na neutralnym donorze. Linia ta występuje dla energii o 6 meV mniejszej niż energia ekscytonu swobodnego, którego energia dla ZnSe w temperaturze 2K wynosi 2,803 eV [6,7]. Linia oznaczona J_1^0 o energii 2,783 eV charakteryzuje rekombinację ekscytonów związanych na kompleksie ($V_{Zn}-D$). Kompleks tego rodzaju został zanalizowany w pracy [6] dla nie domieszkowanych kryształów ZnSe. Linia o energii 2,753 eV oznaczona jako J_1^d-LO jest powtórzeniem fononowej linii J_1^d . (Energia fononu optycznego dla ZnSe wynosi 30 meV). Linia o energii 2,721 eV oznaczona jako (eA) jest znacznie szersza od linii ekscytonowych. W naszej opinii związana jest ona z przejściami: pasmo przewodnictwa - poziom ekscytonowy. Linia eA występuje dla energii o 26 meV większej od energii linii 2,687 eV (DAP) związanej z przejściem donor-akceptor.

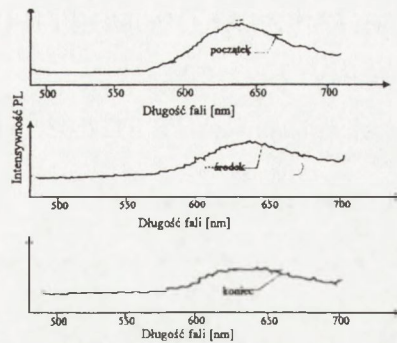


Rys.3. Blisko - krawędziowe widmo fotoluminescencji w 4K.

Zespół problemowy B.I

W obszarze energii znacznie niższych niż przerwa energetyczna ZnSe dla dużych mocy pompujących (8kWcm^{-2}) zaobserwowano słabe, szerokie pasmo fotoluminescencji o energii $E_{\text{MAX}}=1,99\text{eV}$ związane z głębokimi centrami rekombinacji promienistej. Mała intensywność promieniowania potwierdza wniosek o dobrej jakości kryształów. Badania widm fotoluminescencji z różnych części kryształów wykazały, że intensywność linii ekscytonowych maleje w kierunku końca kryształu, podczas gdy linii DAP i DAP-LO wzrasta. Sugeruje to, że koncentracja resztkowych domieszek zwiększa się wzdłuż kryształów.

Obniża się także intensywność linii związanej z głębokimi centrami (1,94 eV). Średnia wartość transmisji w badanych kryształach była 48%, 39%, i 35% przy odpowiednio $3\ \mu\text{m}$, $10\ \mu\text{m}$, $20\ \mu\text{m}$.



Rys.4. Niskoenergetyczne widmo fotoluminescencji mierzone w 4K.

PODSUMOWANIE

Wyniki pracy wskazują na możliwość otrzymywania kryształów ZnSe metodą Czochralskiego z zastosowaniem hermetyzacji cieczowej. Pozwala ona na wytworzenie monokryształów stechiometrycznych wysokiej czystości i dużych wymiarach. Materiał taki może być używany na podłoża do epitaksji i na elementy optyczne.

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.Ignatowicz: Semiconducting Thin Films of $A^{II}B^{VI}$ Compounds. 1990, Warsaw
- [2] G.H.Kudlek, U.W.Pohl, Ch.Fricke, R.Heitz, A.Hoffmann, J.Gutowski, J.Broser, Physica B 185, 1993, 325
- [3] P.J.Dean, A.D.Skolnick, P.J.Wright, B.Cockayne. J.Crystal Growth 59, 1982 301
- [4] M.Isshiki: Bulk growth of widegap II-V single crystals. Wide Gap II-VI Compounds for Optoelectronic Applications 1992
- [5] I.Kikuma, A.Kikuchi, M.Yagata, M.Furukoshi, J. Crystal Growth 98, 1989, 302
- [6] U.W.Pohl, G.H.Kudlek, A.Klimakow, A.Hoffmann, J. Crystal Growth 138, 1994, 385
- [7]. E.Krause, H.Hartman, J.Menninger, A.Hoffmann, Ch.Fricke, R.Heitz, B.Lummer, V.Kutzzler, I.Broser, J. Crystal Growth 138, 1994, 75

OTRZYMYWANIE Z FAZY PARY JEDNORODNYCH MONOKRYSTAŁÓW ROZTWORÓW STAŁYCH TYPU $A^{II}B^{VI}$

Projekt badawczy PB 832 T08 95 08

dr Andrzej **Szczerbakow**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Rozwój metod wzrostu kryształów z fazy pary w zakresie temperatur powyżej 600°C w warunkach zredukowanego kontaktu z obcym materiałem pozostaje w tyle za rozwojem analogicznych metod wzrostu z fazy ciekłej.

Wartościowe dla techniki rezultaty uzyskiwane są w Rosji dla związków typu $A^{II}B^{VI}$ poprzez kondensację na słupku z obcego materiału. Oferowane są doskonałe, dwucałowe monokrystały kilku związków tego typu wytwarzane przez grupę twórcy metody, G. Markowa. Brak jest natomiast danych świadczących o równie imponujących rezultatach prac nad różnymi mutacjami tej metody podejmowanych kolejno w Polsce (IF PAN - Z. Gołacki i współpracownicy, później K. Graszka i współpracownicy), Stanach Zjednoczonych (NASA) i Wielkiej Brytanii (Uniwersytet w Durham). Należące do typu $A^{IV}B^{VI}$, kilkucentymetrowe monokrystały PbTe i (Pb,Sn)Te o wysokim stopniu doskonałości strukturalnej uzyskano metodą Markowa w Polsce (IF PAN - Z. Gołacki i współpracownicy), jednak monokrystały (Pb,Sn)Te wykazywały niejednorodność (gradient) składu. Stosowana w tej metodzie, znaczna różnica temperatur sprzyja separacji składników roztworu stałego, co wywołuje niejednorodność.

Wyższy stopień izolacji rosnącego monokrystału od obcych substancji zapewniają techniki wywodzące się z metody stosowanej w USA, RFN, Polsce oraz NRD od lat 70-tych dla otrzymywania znakomitych, jednorodnych (włącznie z jednolitością składu) monokrystałów roztworów stałych typu $A^{IV}B^{VI}$. Metoda ta była określana jako *horizontal unseeded vapor growth* (HUVG), *self-seeded vapor growth* lub *self selecting vapor growth* (SSVG). Opanowanie metody następowało pierwotnie metodą „prób i błędów”, tj. bez określenia czynników determinujących przebieg procesu. Źródło jednolitości składu leżące w niemal izotermicznym charakterze układu nie było rozpoznane.

Podjęcie projektu Otrzymywanie z fazy pary jednorodnych monokrystałów roztworów stałych typu $A^{II}B^{VI}$ stosując metodę SSVG oparte było na następujących przesłankach:

¹ Instytut Fizyki PAN, Al.Lotników 32-46, 02-668 Warszawa, e-mail: szczer@ifpan.edu.pl

Zespół problemowy B.I

1. Narasta zainteresowanie zastosowaniem monokryształów roztworów stałych o zadanym składzie - np. jako podłoży w epitaksji.
2. Skuteczność metody Markowa w monokryształizacji czystych związków typu $A^{II}B^{VI}$ nie obejmuje w pełni roztworów stałych (ze względu na małe szanse uniknięcia gradientu składu). Tymi samymi, a także innymi niedogodnościami cechującą się metody monokryształizacji z fazy ciekłej stosowane dla związków typu $A^{II}B^{VI}$.
3. Opublikowane wyniki wstępnych eksperymentów nad monokryształizacją czystych związków typu $A^{II}B^{VI}$ (Z. Gołacki i A. Szczerbakow) oraz dostępne dane dotyczące prac w Instytucie Wzrostu Kryształów w Adlershofie k. Berlina (G. Hartmann i D. Siche) potwierdziły wniosek wynikający z oszacowań teoretycznych (A. Szczerbakow), że rozważany proces jest determinowany przez wymianę ciepła przez promieniowanie (a nie przez specyficzne cechy związków typu $A^{IV}B^{VI}$), a więc jest również możliwy w przypadku związków typu $A^{II}B^{VI}$.
4. Opublikowane zostały metody teoretycznego oszacowania maksymalnego stopnia separacji składników roztworu stałego w procesie odparowanie-kondensacja przy kilkustopniowej różnicy temperatur (A. Szczerbakow).

Monokryształizacja związków typu $A^{II}B^{VI}$ cechuje się wyższym stopniem trudności niż związków typu $A^{IV}B^{VI}$ ze względu na skłonność do zbliźniaczeń i niższą anizotropię szybkości wzrostu ze skutkiem w postaci niższej efektywności selekcji zarodka. Mając to na uwadze, oczekiwane rozmiary monokryształów określono ostrożnie, tj. w zakresie kilku do kilkunastu gramów. Spodziewane wyniki zostały określone następująco:

Dla $Cd_{1-x}Zn_xTe$ $0 \leq x \leq 1$ oraz dla $CdTe_{1-x}Se_x$ i $CdTe_{1-x}S_x$ w obszarze istnienia struktury blendy cynkowej, tj. $0 \leq x \leq 0,2$ opanowane zostanie wytwarzanie jednorodnych monokryształów kilku- do kilkunastogramowych o składzie zadanym z dokładnością $|\Delta x| < 0,015$ i kątowym poszerzeniu ugiętej wiązki rentgenowskiej poniżej 1 min. Określone zostaną możliwości otrzymywania monokryształów o masie ponad 20 g. Przeprowadzone zostaną próby zastosowania metody SSVG do pseudobinarnych roztworów stałych typu $A^{II}B^{VI}$ o strukturze wurcytu, zarówno dla faz termodynamicznie stabilnych, jak też i metastabilnych - na przykład $CdTe_{1-x}Se_x$ przy $x \cong 0,42$. Uściślona zostanie interpretacja zjawisk regulujących wzrost kryształu w procesie odparowanie-kondensacja.

Stan obecny:

1. Z grupy $Cd_{1-x}Zn_xTe$ $0 \leq x \leq 1$ otrzymano monokryształy $CdTe$, $Cd_{0,967}Zn_{0,033}Te$ [1] oraz $ZnTe$ [2] o masie ~ 10 g. Monokryształy $CdTe$ i $ZnTe$ wykazały szerokości połówkowe „rocking curve” poniżej 40 sek., natomiast własności $Cd_{0,967}Zn_{0,033}Te$ różnią się od spodziewanych. Z jednej strony, zaobserwowano strukturę mozaikową z kilkunastominutowym rozrzutem kątowym bloków mozaiki przy szerokości krzywej połówkowej odniesionej do struktury bloków mozaiki nieco poniżej 2 min [1]. Z drugiej zaś strony, jednolitość składu okazała się o rząd wielkości wyższa od spodziewanej - największa różnica wartości ułamka molowego x leżała poniżej 0,0015 [1] i nie są znane inne wyniki na analogicznym pozio-

mie. W ogóle nie stwierdzono granic ziarn, rozległych granic niskokątowych, bliźniaków ani też wtrąceń obcej fazy.

2. Analizowane są rezultaty krystalizacji roztworów stałych $\text{CdTe}_{1-x}\text{Se}_x$ i $\text{CdTe}_{1-x}\text{S}_x$ w obszarze istnienia struktury blendy cynkowej. Wyniki badań rozstrzygną, czy możliwe będzie przedstawienie oferty alternatywnych dla $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Te}$ podłoży dla epitaksji.
3. Opracowano i sprawdzono doświadczalnie modyfikację metody umożliwiającą między innymi stabilizację frontu krystalizacji [2]. Ocenia się, że modyfikacja ta ułatwi w dalszej przyszłości radykalne zwiększenie rozmiarów kryształów.
4. Krystalizacja roztworów stałych typu wurcytu nie dała wyników istotnych dla techniki.
5. W trakcie przygotowań są próby epitaksji warstw atomowych, *atomic layer epitaxy* (ALE) na podłożach uzyskanych omawianą metodą. Skuteczność metody została udokumentowana w szeregu punktów, a niekorzystne efekty, np. pojawienie się struktury mozaikowej, są możliwe do uniknięcia. Z chwilą zakończenia prac nad projektem można będzie oszacować środki (organizacyjne, lokalowe i finansowe) potrzebne do osiągnięcia efektywności produkcyjnej monokryształów o większych rozmiarach.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Szczerbakow, J.Domagała, D.Rose, K.Durose, V.Yu.Ivanov, A.R.Omel-tchouk, *Journal of Crystal Growth* (in press)
- [2] A. Szczerbakow, J. Domagała, Z. Gołacki, V. Yu. Ivanov, *Crystal Research and Technology* (in press)

OTRZYMYWANIE MONOKRYSTAŁÓW: YAG:Pr, YAG:Pr+Yb, GGG:Pr, YAP:Pr ORAZ ZBADANIE ICH WŁASNOŚCI OPTYCZNYCH I LASEROWYCH

Projekt badawczy P 407 033 06

mgr Zygmunt **Frukacz**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Temat został podjęty w związku z poszukiwaniem aktywnego kryształu o dużej wydajności laserowej, na lasery emitujące światło krótkofalowego widma optycznego (niebieskie, zielone) wzbudzone światłem o dłuższej fali (czerwone, podczerwień). W tak wzbudzonej akcji laserowej w kryształach, wykorzystuje się efekt apkonwersji. Jednym z kryształów, w którego atomach można było wywołać ten efekt są jony prazeodymu (Pr^{3+}). Widmo energetyczne tych jonów zawiera szereg poziomów metastabilnych umożliwiających emisję promieniowania w niebieskim, zielonym i pomarańczowym obszarze widma. Blackmann i współautorzy [1] wykazali eksperymentalnie możliwość skonstruowania takiego lasera na kryształach $\text{LiYF}_4:\text{Pr}^{3+}$. Wyniki te uzasadniały podjęcie badań właściwości jonów Pr^{3+} w innej osnowie niż fluorki, a mianowicie w kryształach tlenkowych. Kryształy granatu $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) oraz perowskitu, YAIO_3 (YAP) chociaż trudne do otrzymania, posiadają jako matryca laserowa, dużo lepsze własności niż fluorki.

PRZEPROWADZONE BADANIA

Prace badawcze prowadzone były w dwu odrębnych dziedzinach:

1. otrzymywanie monokryształów domieszkowanych w sposób kontrolowany prazeodymem (Pr^{3+}),
2. badania spektroskopowe.

Otrzymywanie kryształów granatów realizowane było według wcześniej opracowanej technologii [2] (poprzedni projekt badawczy KBN). Wykonano kryształy o koncentracjach Pr^{3+} odpowiednich do aktualnych potrzeb badań spektroskopowych. Otrzymywanie kryształów perowskitu itrowo glinowego YAIO_3 (YAP) było problemem trudnym i całkowicie dla nas nowym. Kryształ ten jest bardzo trudny do uzyskania metodą Czochralskiego, czyli z roztopu. Analiza diagramu fazowego układu $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ wykazuje, że kryształ YAIO_3 topi się niekongruentnie i jest metastabilny, tzn. może rekrystalizować (ulegać przemianom fazowym). Pierwsze kryształy

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

YAP uzyskiwano w latach 60-tych metodą topnika (fluksu). Tą metodą nie można jednak uzyskać kryształów o kontrolowanej koncentracji domieszek i jednocześnie o dostatecznie dużych rozmiarach. W oparciu o analizę diagramu fazowego oraz bardzo skromne dane literaturowe, opracowany został sposób przygotowania wsadu do tygla oraz prowadzenia procesu krystalizacji metodą Czochralskiego. Po eksperymentalnym zweryfikowaniu tych założeń opracowany został schemat przygotowania i prowadzenia procesu wytwarzania kryształów YAP bardzo dobrej jakości.

Kryształy YAP „as grown” (domieszkowane lub nie) mają zabarwienie brązowe, co oczywiście czyni je nieużytecznymi w zastosowaniach optycznych. Zabarwienie to ma swoje źródło w powstających podczas wzrostu kryształu centrach barwnych i jest łatwo likwidowane poprzez wygrzewanie w atmosferze redukcyjnej. Zostały podjęte badania tego zjawiska.

W zakresie badań spektroskopowych skoncentrowano się na badaniu dynamiki luminescencji światła niebieskiego o z poziomu 3P_0 jonu Pr^{3+} , wzbudzonej metodą apkonwersji poprzez poziomy 1G_4 lub 1D_2 oraz $^3H_{5,6}$. Wszystkie badane kryształy (YAG:Pr, YAG:Pr+Yb, YAP:Pr) przy różnych koncentracjach domieszek, wykazywały wbrew oczekiwaniom, niekorzystne właściwości laserowe: wysoki próg emisji, małą wydajność. Związane to jest z krótkimi czasami relaksacji i przekrojów czynnych na emisję poziomów, biorących udział w procesie wzbudzenia. Sensybilizowanie kryształów jonami iterbu (Yb^{3+}) także nie dało oczekiwanych wyników.

Wobec takiego stanu rzeczy (wyników badań spektroskopowych) badania laserowe były przeprowadzone w nieco mniejszym zakresie niż zamierzano. Poza tym okazało się, że zbudowanie układu lasera rezonatora fali niebieskiej (490 nm) nie jest rzeczą prostą. Emisję laserową uzyskano tylko dla światła czerwonego.

WYNIKI PRAC TECHNOLOGICZNYCH

YAP - nie domieszkowany - Wykonano 3 kryształy o wymiarach: $\phi = 25$ mm (średnica), $d = 40, 55$ i 60 mm. Kryształy były bardzo dobrej jakości optycznej i krytalograficznej. Wykorzystane zostały na zarodki oraz do badań porównawczych z kryształami domieszkowanymi (centra barwne, absorpcja) oraz na podłoża do warstw epitaksjalnych - próby (Grenoble, Francja).

YAP:Pr - Wykonano kryształy o następujących koncentracjach domieszki prazeodymu: 0,005% at., 0,1% at., 0,3% at., 1% at., 3% at. Wymiary kryształów: $\phi = \sim 16$ mm, $d = 40 - 50$ mm. W kryształach o koncentracji 3% at. prazeodymu pojawiały się zblźniaczenia, które jednak można było ominąć przy wycinaniu orientowanych próbek do badań optycznych. Poza tym jakość kryształów była bardzo dobra.

YAG:Pr i YAG:Pr+Yb - Wykonano kryształy: YAG:Pr 0,6% at. oraz 1,1% at. oraz YAG:Pr(0,5% at.)+Yb(5% at.) i YAG:Pr(0,5% at.)+Yb(2% at.).

GGG: Pr - 0,5% at. - 1 kryształ.

WYNIKI BADAŃ I MOŻLIWOŚCI ICH ZASTOSOWAŃ

Badania spektroskopowe mają znaczenie raczej teoretyczne, poznawcze. W ich rezultacie nie widać możliwości zbudowania lasera upkonwersyjnego na kryształ YAG:Pr.

Badania technologiczne doprowadziły do opanowania technologii wytwarzania kryształu YAIO₃. Kryształ ten domieszkowany jonami ziem rzadkich jest bardzo dobrym materiałem laserowym. Następuje w nim silniejsze rozszczepienie poziomów Starka niż w granacie, szczególnie dobrze nadaje się do pompowania diodowego. Może też być domieszkowany znacznie wyżej niż granat itrowo-glinowy.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Bleckmann, F.Heine, I.P. Heyn, K.Petermann, G. Huber: Adv. Solid State Lasers, February 1993, ATU B1-1, 164
- [2] Z.Frukacz: Badania nad technologią domieszkowania monokryształów YAG, jonami ziem rzadkich: Pr, Ho, Er, Tm. Sprawozdanie z realizacji projektu badawczego 312369101, 1993
- [3] M.Malinowski, Z.Frukacz, M.F. Joubert, B.Jacquier: Blue upconversion emission in co-doped P³⁺, Yb³⁺: YAG. Conference Handbook, ICL'96 Prague, 1996
- [4] M. Malinowski, C. Garapon, M. F. Joubert and B. Jacquier: One- and twophoton spectroscopy of P³⁺- doped YAIO₃ crystals. J. Phys.: Condens. Matter, 7, 1995, 199
- [5] Z. Mierczyk, S. Kaczmarek, K. Kopczyński, Z. Frukacz, I. Pracka, T. Łukasiewicz: Spectroscopic and laser properties of different materials doped with P³⁺ ions. Acta Phys. Polon., 90, 1996, 407
- [6] Z. Frukacz, T. Łukasiewicz, A. Matkowskii I. Pracka: Effects of ionising radiation on the optical absorption of YAIO₃ and LiNbO₃ single crystals. J. Cryst. Growth, 169, 1996, 98

Inne formy upowszechniania wyników

1. P. Szczepański, M. Malinowski, Z. Frukacz et al.: Modelling of blue lasing in Pr:YAG. CLEO/Europa-EQEC'94, Amsterdam
2. P. Szczepański, M. Malinowski, Z. Frukacz et al.: Modelling of dynamic behaviour of blue lasing in praseodymium doped dielectric waveguide structures. CLEO/Europa-EQEC'94, Amsterdam
Materiały z Konferencji: Technical Digest-1994 Conference on Laser and Electro-Optics Europe, Amsterdam, The Netherlands, 28.08-02.09.1994
3. S. Kaczmarek, Z. Mierczyk, K. Kopczyński, Z. Frukacz, I. Pracka, T. Łukasiewicz: Pr³⁺ doped YAG and SLGO laser rods. 8-th Conference Laser Optics, 27.06-01.07.1995, St. Petersburg, Russia.
4. M. Malinowski, Z. Frukacz, M. F. Joubert, B. Jacquier: Blue upconversion emission in co-doped Pr³⁺, Yb³⁺:YAG. ICL'96 Prague, Czech Republic, 1--23.08.1996

5. M. Malinowski, A. Mossakowska-Wyszyńska, R. Piramidowicz, P. Szczepański, A. Tyszka-Zawadzka, Z. Frukacz, I. Pracka: Optimization of transversal pumped planar waveguide dielectric lasers. CLEO/Europe'1996, Hamburg, Germany, 8-13.09.1996

DOMIESZKOWANE MONOKRYSTAŁY TANTALANU LITU JAKO NOWY MATERIAŁ LASEROWY

Projekt badawczy 8 T11B 062 09

doc.dr hab.inż. Tadeusz Łukasiewicz¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Rosnące szybko zastosowanie światła laserowego w wielu dziedzinach techniki oraz w medycynie stwarza zapotrzebowanie na światło laserowe o różnej długości fali. Skłania to do ciągłych poszukiwań nowych materiałów emitujących światło w pożądanym zakresie widma, trwałych, charakteryzujących się wysoką wydajnością kwantową i tanich. Wiele uwagi poświęca się budowie laserów światłowodowych, stosowanych w rozwijającej się gwałtownie telekomunikacji optycznej.

Ferroelektryczne kryształy tantalanu litu (LiTaO_3) o temperaturze Curie $\sim 610^\circ\text{C}$, posiadające strukturę trygonalną stosowane są przede wszystkim w akustyce mikrofalowej, do wytwarzania modulatorów elektrooptycznych oraz do generacji drugiej harmonicznej. W ostatnich latach wykonano udane próby zastosowania domieszkowanego $\text{LiTaO}_3:\text{Nd}$ do konstrukcji lasera światłowodowego.

Sprawozdanie prezentuje wyniki zrealizowanego projektu, którego celem było opracowanie warunków otrzymywania domieszkowanego LiTaO_3 oraz zbadanie własności określających przydatność otrzymanych kryształów do zastosowań laserowych. Założono:

1. Opracowanie na drodze doświadczalnej warunków krystalizacji tantalanu litu z domieszkami jonów z grupy ziem rzadkich i ustalenie warunków polaryzacji ferroelektrycznych kryształów LiTaO_3 .
2. Zbadanie udziału procesów transferu energii w relaksacji stanów wzbudzonych jonów domieszkowych, zbadanie wpływu mocy pompowania optycznego wiązki monochromatyczną na obsadzanie stanów metastabilnych zdolnych do utworzenia inwersji obsadzeń, określenie warunków realizacji akcji laserowej związanej z przejściami w domieszkach.

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

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

1. Ustalenie warunków przygotowania materiału wsadowego

Podstawowym problemem związanym ze wzrostem monokryształów tantalanu litu jest ustalenie składu wyjściowego, zapewniającego otrzymanie kryształów jednorodnych. Wynika to z faktu, że materiał o składzie stechiometrycznym nie topi się kongruentnie. W różnych pracach [1-4] podawano różniące się nieco wartości stosunku Li/Ta odpowiadające składowi topiącemu się kongruentnie (od 48,39% mol Li_2O :51,61% mol Ta_2O_5 do 48,75% mol Li_2O :51,25% mol Ta_2O_5).

Biorąc pod uwagę rozbieżności dotyczące składu materiału wyjściowego do badań przygotowano następujące mieszaniny tlenków tworzących materiał wyjściowy do krystalizacji:

48,45% mol Li_2O :51,55% mol Ta_2O_5

48,60% mol Li_2O :51,40% mol Ta_2O_5

48,75% mol Li_2O :51,25% mol Ta_2O_5

Jako materiały wyjściowe służyły:

- węglan litu (Li_2CO_3) o wysokiej czystości przygotowany w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych,

- pięciotlenek tantalu Ta_2O_5 o czystości 99,995% wyprodukowany w Chinach.

Przed ważeniem materiały wygrzewano w piecu oporowym:

- węglan litu w naczyniu ze szkła kwarcowego w temperaturze 350°C przez 3 godz.,

- tantal an litu w parownicy platynowej w temperaturze 1100°C przez 3 godz.

Po odważeniu składników umieszczano je w pojemniku propylenowym i mieszano mechanicznie przez 6 godz. Syntezę materiałów wyjściowych przeprowadzano w piecu oporowym, w parownicy wykonanej z czystej platyny (3N); temperatura syntezy wynosiła 1250°C, czas syntezy 6 godz. W wyniku takiego postępowania uzyskiwano wsad będący czystą fazą LiTaO_3 . Domieszkowanie wykonywano dodając do materiału po syntezie pierwiastki ziem rzadkich w odpowiedniej ilości w postaci odpowiednich tlenków.

Jako pojemnik stopionego materiału stosowano tygiel wykonany z czystego irydu o średnicy wewnętrznej 50 mm, wysokości 50 mm i grubości ścianek 1,5 mm.

W pracy przygotowano i sprawdzono dwa różne układy:

- z czynnym dogrzewaczem irydowym o średnicy wewnętrznej 50 mm, średnicy zewnętrznej 54 mm i wysokości 82 mm, przykrywanym od góry płytką irydową z otworem, który umieszczano bezpośrednio na tyglu,

- z dogrzewaczem biernym o średnicy wewnętrznej 50 mm, grubości ścianek 0,5 mm i wysokości 80 mm, który umieszczano na pierścieniu z ceramiki alundowej opartym na osłonie ceramicznej. Dogrzewacz miał u góry przyspawaną płytkę z otworem o średnicy 14 mm. Bardziej odpowiedni rozkład temperatury uzyskano stosując układ z dogrzewaczem czynnym.

Wszystkie procesy topienia materiału wsadowego oraz wzrostu kryształów przeprowadzono na aparaturze MSR f-my Metals Research Ltd wyposażonej w generator w.cz. f-my Radyne o mocy wyjściowej 30 kW i częstotliwości 300 kHz. Wzrost prze-

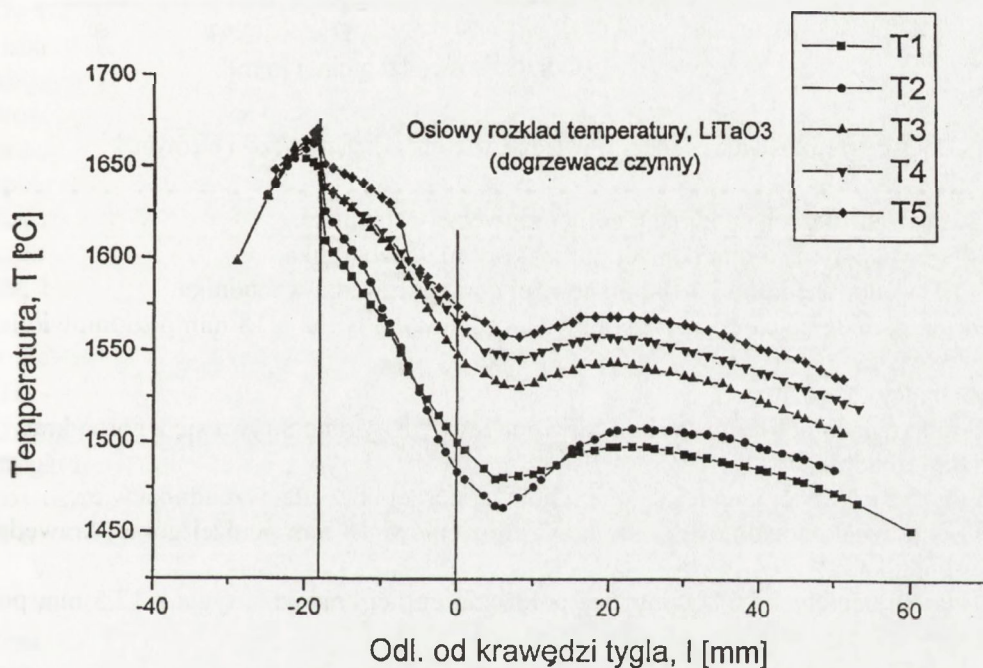
biegał w atmosferze czystego azotu, przepływającego przez komorę roboczą z szybkością 0,4 l/min.

2. Pomiary rozkładu temperatury w układzie wzrostu

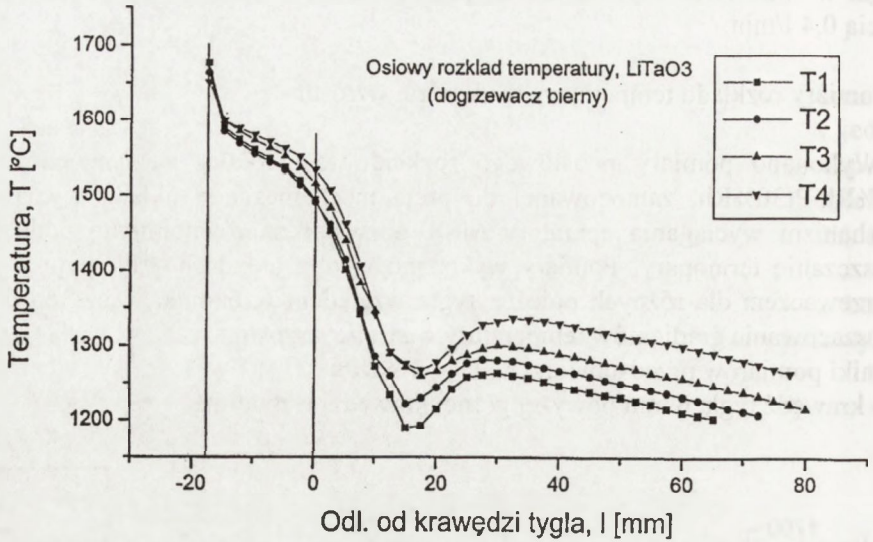
Wykonano pomiary poosiowego rozkładu temperatury za pomocą termopary Pt6%Rh-Pt30%Rh, zamocowanej do pręta mechanicznego układu wyciągającego. Mechanizm wyciągania aparatury MSR pozwalał na równomierne podnoszenie i opuszczanie termopary. Pomiary wykonano w obu układach z biernym i czynnym dogrzewaczem dla różnych położań tygla względem wzbudnika w.c., co pozwoliło na oszacowanie gradientów temperatury w strefie wzrostu.

Wyniki pomiarów przedstawiono na Rys. 1 gdzie:

-T₁- krawędź tygla 6 mm powyżej górnej krawędzi wzbudnika,



Rys. 1. Osiowy rozkład temperatury w układzie wzrostu z dogrzewaczem czynnym.



Rys. 2. Osiowy rozkład temperatury w układzie wzrostu z dogrzewaczem biernym.

-T₂ - krawędź tygla na poziomie górnej krawędzi wzbudnika,
 -T₃ - krawędź tygla 6 mm poniżej górnej krawędzi wzbudnika,
 -T₄ i T₅ - odpowiednio 12 i 18 mm poniżej górnej krawędzi wzbudnika
 zero na osi odciętych odpowiada położeniu krawędzi tygla, a 18 mm poziomowi cieczy w tyglu,
 oraz na Rys. 2 gdzie:

- T₁-odpowiada położeniu, w którym górna krawędź tygla pokrywa się z górną krawędzią wzbudnika w.cz.,
- T₂-górną krawędź tygla leżała 6 mm poniżej górnej krawędzi wzbudnika w.cz.,
- T₃-odpowiada poziomowi 12 mm, a T₄ poziomowi 18 mm poniżej górnej krawędzi wzbudnika.

Na osi odciętych "0" odpowiada położeniu górnej krawędzi, tygla a 17,5 mm poziomowi cieczy w tyglu.

BADANIA WŁASNOŚCI OPTYCZNYCH - WYNIKI

W ramach wykonanego grantu opracowano warunki krystalizacji tantalana z wybranymi domieszkami z grupy ziem rzadkich: Pr: (Nd, Yb), Tm, Ho, co umożliwia otrzymanie tych materiałów w sposób powtarzalny.

Opracowano warunki polaryzacji domieszkowanych kryształów LiTaO₃, wykonano badania spektroskopowe otrzymanych kryształów.

Analiza własności optycznych kryształów LiTaO₃:Pr wykazała, że w przypadku niskich stężeń aktywatora relaksacja poziomów ³P₀ i ¹D₂ zachodzi głównie na drodze przejść promienistych. Zwiększenie stężenia aktywatora prowadzi do przyspieszenia

Zespół problemowy B.II

relaksacji poziomu 1D_2 w wyniku oddziaływań Pr - Pr, ale nie zmienia znacząco prawdopodobieństw przejść z poziomu 3P_0 . Korelacja widm absorpcji i emisji w świetle spolaryzowanym z przewidywaną symetrią węzłów obsadzanych przez aktywator, wskazuje na istnienie przynajmniej czterech nierównocennych położeń o symetrii lokalnej niższej od C_{3v} . Wyniki badań tantalanu litu aktywowanego praeodymem zawarto w dwóch pracach opublikowanych w [5, 7].

Obserwowana kinetyka luminescencji jonów praeodymu pozwala przewidywać niską wydajność procesu relaksacji wielofononowej, wiążącego poziomy $^4I_{11/2}$ i $^4I_{13/2}$ jonów praeodymu, a zatem niską sprawność lasera praeodymowego generującego w przejściu $^4I_{13/2} - ^4I_{15/2}$ przy pompowaniu nierezonansowym. Z tego względu dalsze prace skoncentrowano na układach $LiTaO_3:Nd, Yb$. Wykazano, że w odróżnieniu od aktywowanych kryształów niobianu litu, w badanej matrycy znaczące jest niepromieniste przeniesienie energii wzbudzenia, umożliwiające pompowanie optyczne jonów iterbu poprzez wzbudzone jony neodymu. Określono warunki generacji lasera $LiTaO_3:Yb$ i oszacowano zakres spektralny przewidywanej emisji. Korzystną cechą materiału z domieszką Yb^{3+} jest stosunkowo duże rozszczepienie poziomu $^2F_{7/2}$, zapewniającą jedynie niewielkie obsadzenie termiczne w temperaturze pokojowej i możliwość generacji w układzie quasi - 3 poziomowym. Również obliczone dla jonu Yb^{3+} przekrój czynny emisji oraz krzywe wzmocnienia wskazują na dość szeroki zakres spektralny (1000 - 1075 nm), w którym możliwa jest generacja laserowa. Wyniki tych badań zawarto w pracy przyjętej do druku w *Appl. Phys. B - Optics and Lasers* [6] oraz w przygotowanym komunikacie na konferencję ICFE 3 w Paryżu, wrzesień 14 - 19, 1997.

Wykonano badania spektroskopowe układu $LiTaO_3:Tm$, który jest potencjalnym materiałem laserowym, emitującym w zakresie bliskiej podczerwieni w przejściach $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ lub $^3F_3 \rightarrow ^3H_6$.

Uzyskane wyniki pozwalają przewidywać, że laser pracujący w przejściu $^3H_4 \rightarrow ^3F_4$ mógłby pracować tylko w warunkach impulsowych, ponieważ czas życia stanu końcowego jest dłuższy od początkowego. Bardziej korzystne wydaje się być przejście $^3F_4 \rightarrow ^3H_6$ w pobliżu 1,9 μm .

Wyniki badań są przygotowywane do opublikowania.

Wysokie wartości fenomenologicznych parametrów Ω_1 dla $LiTaO_3:Tm^{3+}$ oraz $LiTaO_3:Ho$ w porównaniu z innymi matrycami decydują o wysokich wartościach prawdopodobieństw przejść promienistych dla obu badanych jonów w tantalanie litu. Dla porównania zamieszczono tabele sił oscylatora (f_{exp} , f_{calc}), prawdopodobieństw przejść promienistych (A_{rad} [S^{-1}]) współczynników rozgałęzień β i radiacyjnych czasów życia τ_{rad} jonów holmu i tulu w innych matrycach.

Opublikowano dwie prace prezentujące badania objęte tematem grantu, potwierdzono przyjęcie do druku trzeciej pracy, czwarta dotycząca badań $LiTaO_3:Ho$ jest przygotowywana.

Praca będąca tematem projektu badawczego Nr 8T11BO6209 finansowanego przez KBN została wykonana we współpracy z doc. dr hab. W. Rybą Romanowskim z

Instytutu Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych we Wrocławiu jako głównym wykonawcą 1.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.L.Barns, J.R.Carruthers: Lithium tantalate single crystals stoichiometry. *J.Appl. Crystallography, (Inter) 3, PT5, 1970, 395-399*
- [2] H.Iwasaki, S.Miyazawa, T.Yamada, N.Uchida, N.Niizeki: Single crystal growth and physical properties of LiTaO_3 . *Rev.Elec.Lab.20, 1972, 129-137*
- [3] C.D.Bandle, D.C.Miller: Czochralski growth of large diameter LiTaO_3 . *J. Cryst Growth 24/25, 1974, 432-436*
- [4] P.F.Bordui, R.G.Norwood, C.D. Bird, J.T.Carella: Stoichiometry issues in single crystal lithium tantalate. *J.Appl.Phys.78, 1995, 4647-4650*
- [5] W. Ryba-Romanowski, I. Sokólska, S. Gołąb, T. Łukasiewicz, *Appl. Phys. Lett. 70, 1997, 686*
- [6] I. Sokólska, W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, T. Łukasiewicz: przyjęta do druku w *Appl. Physics B - Lasers and Optics*
- [7] I. Sokólska, W. Ryba-Romanowski, S. Gołąb, T. Łukasiewicz, M. Świrkowicz: *J. Phys., Condens. Matter 9, 1997, 5217-5227*

KRYSTALIZACJA ORAZ ZBADANIE STRUKTURY I WŁASNOŚCI TRANSPORTOWYCH NADPRZEWODZĄCYCH MONOKRYSTAŁÓW ZAWIERAJĄCYCH MIEDŹ, TYPU $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, OTRZYMANÝCH METODAMI WYSOKOCIŚNIENIOWYMI

Projekt badawczy 7 T08A 032 09

mgr inż. Andrzej **Morawski**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Nadprzewodnictwo wysokotemperaturowe odkryte już ponad 11 lat temu wciąż stanowi poważne wyzwanie dla technologów, tak z dziedziny mikroelektroniki, jak i energetyki. W okresie kilku ostatnich lat udało się otrzymać pierwsze poważne urządzenia pracujące na materiałach HTc. Jednakże ciągle zmieniające się wyjściowe materiały nadprzewodzące, stanowią problem w badaniach i we wprowadzaniu do produkcji użytecznych urządzeń. Odkrycie wysokiej temperatury krytycznej nadprzewodnictwa dla związków zawierających rtęć [1] i ich niezwykle wysoki, dodatni współczynnik ciśnieniowej zmiany T_c stanowi główny bodziec w poszukiwaniach innych materiałów, o podobnych własnościach, otrzymywanych znanymi metodami technologicznymi. W tym samym czasie w Zakładzie Wysokich Ciśnień (obecnie Centrum Badań Wysokociśnieniowych) PAN postanowiono udoskonalić technologie wysokociśnieniowe tak, aby można było otrzymywać monokrystaliczne materiały nadprzewodzące z rodziny rtęciowej oraz pochodne - *infinite layer* o rozmiarach niezbędnych do zastosowania w mikroelektronice. Szczególny nacisk położono na zbadanie układu równowagi par rtęci i tlenku rtęci nad roztopem oraz wytłumaczenie zjawiska spontanicznego wzrostu wielofazowych monokryształów oraz kryształów o różnych składach stechiometrycznych w jednym procesie technologicznym. Właśnie w tych badaniach i technologiach zastosowanie wysokiego ciśnienia obojętnego gazu, stało się kluczem do rozwoju technologii krystalizacji materiałów rtęciowych (*infinite layer*) w objętości, ale również na podłożach typu SrTiO_3 , LaAlO_3 i innych metodami krystalizacji z roztopu i epitaksji na podłożu, w warunkach wysokociśnieniowych i wysokotemperaturowych. Metoda ta jest do chwili obecnej praktycznie jedyną, która umożliwia otrzymywanie monokryształów nadprzewodzących z rodziny rtęciowej o stosunkowo dużej objętości oraz warstw na podłożach do kilkunastu milimetrów kwadratowych. Wielkość warstw na podłożach, wytwarzanych technologią z roztopu, jest uwarunkowana wielkością stosowanych komór i tygli. W warunkach nierówno-

¹ Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej Instytut Fizyki Technicznej, ul. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

wagowych otrzymanie krystalicznych warstw (metodami *sputtering*, *laser ablation*) jest praktycznie niemożliwe i ogranicza się wyłącznie do udanych procesów wygrzewania cienkich warstw krystalicznych fazy Hg-1212. Prace naszego laboratorium pozwoliły na otrzymanie stosunkowo grubej, krystalicznej warstwy Hg-1223 na podłożu SrTiO₃ z Tc blisko 130K.

Z punktu widzenia jakości bardzo cienkich warstw (poniżej 5000 Å) zastosowanie połączonych metod rozpylania nierównowagowego (typowo: *laser ablation*) i rekrytalizującego wygrzewania w równowagowym, wysokim ciśnieniu par rtęci i tlenu pozwala na otrzymywanie dobrych jakościowo, bardzo cienkich warstw krystalicznych. Zastosowanie metody *laser ablation* oraz późniejszego wygrzewania wysokotemperaturowego w wysokim ciśnieniu aktywnych par rtęci i tlenków wymaga zastosowania odpowiednio dobranych podłoży: stabilnych temperaturowo, odpornych na działanie chemiczne par rtęci i tlenku rtęci w warunkach wysokiego ciśnienia hydrostatycznego i wysokiej temperatury. Oddzielny problem stanowi próba stabilizacji faz nadprzewodzących, bezrtęciowych (w tym szczególnie *infinite layer* oraz faz miedziowych), dla których maksymalna znana Tc osiągnęła już 118K. Bardzo specyficzne warunki powstawania poszczególnych nadprzewodzących faz związków miedziowych oraz wzajemne skomplikowane zależności stabilności poszczególnych faz, otrzymywanych w procesach syntezy w kowadłach, nie dają się w prosty sposób przenieść do technologii izostatycznej syntezy tych związków. Wzajemne zależności pomiędzy stopniem utlenienia poszczególnych tlenków oraz parametrami temperatury i ciśnienia medium, nie pozwalają w krótkim czasie na określenie właściwej technologii krystalizacji tych materiałów w warunkach izostatycznych. Prace nad stabilnością faz nadprzewodzących w zależności od temperatury i ciśnienia parcjalnego tlenu są obecnie prowadzone w Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN we współpracy z Instytutem Technologicznym w Tokio.

Przy wykorzystaniu nadmiarowej zawartości topników, np. Pb, Ag, AgO, Cu, Na, K, udało się doprowadzić do sytuacji słabo jeszcze kontrolowanego wzrostu struktur typu *infinite layer* w warunkach bardzo wysokich ciśnień izostatycznych, przy czym okazało się, że stosowanie wysokich ciśnień parcjalnego tlenu w odniesieniu do materiałów typu *infinite layer* i miedziowych nie jest krytyczne, i że niezwykle ważny jest dobór odpowiedniego topnika oraz ciśnienia tlenu tylko na tyle wysokiego, aby stabilizować fazy nadprzewodzące (zwykle kilkuskładnikowe), a na tyle niskiego, aby nie stabilizować lub stabilizować w ograniczonym stopniu prostych tlenków metali, aby nie doprowadzić do powstawania stabilnych, prostych tlenków, które w poważnym stopniu ograniczają późniejsze możliwości tworzenia się związków typu *infinite layer* lub miedziowych. Procesy tworzenia faz typu *infinite layer* zachodzą łatwiej w wyższych ciśnieniach oraz w próbkach wysoko zagęszczonych, gdzie reakcja na granicach ziaren przebiega łatwiej i stabilizuje bardziej skomplikowane związki typu CaCuO, BaCuO, SrCuO oraz CuBaCaCuO (miedziowce) [3].

Zbudowana unikatowa w skali światowej aparatura do krystalizacji i syntezy w warunkach bardzo wysokich ciśnień izostatycznych (do 1,5 GPa Ar lub mieszanin do max. 20%O₂, tj. do 0,3GPa ciśnienia cząstkowego tlenu). Urządzenie pozwala za-

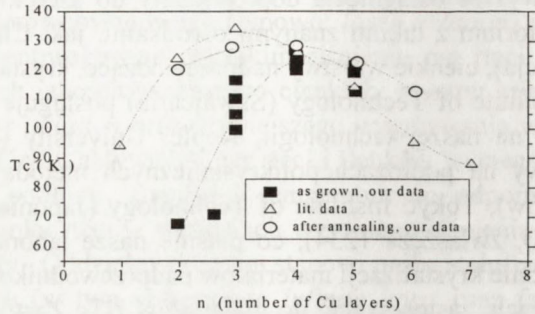
mknąć w objętości ograniczonej tygłem gorące pary rtęci i jej tlenku, o ciśnieniach równowagowych dochodzących do setek atmosfer, w temperaturach typowych dla krystalizacji, tj. do 1200°C (maksymalna temperatura pracy urządzenia wynosi 1700°C). Zastosowanie opracowanych przez nas i wykonywanych w ramach grantu z KBN rewelacyjnych dla krystalizacji materiałów nadprzewodzących, tygli z BaZrO₃ umożliwiło otrzymywanie materiałów o bardzo wysokiej czystości.

Powyższe osiągnięcia doprowadziły do szerokiej współpracy naukowej naszego laboratorium z takimi znanymi ośrodkami, jak: Chalmers University of Technology (Szwecja), cienkie warstwy nadprzewodzące, krystalizacja na warstwach, Swiss Federal Institute of Technology (Szwajcaria) posługuje się aparaturą wysokociśnieniową opartą na naszej technologii, Kepler University (Austria) technologia tygli, grube warstwy na podłożach polikrystalicznych metodą żol-żel; we współpracy z AGH (Kraków), Tokyo Institute of Technology (Japonia) związki miedziowe typu CuBa-CaCuO, zwłaszcza 1234), co plasuje nasze laboratorium w czołowie światowej w dziedzinie krystalizacji materiałów nadprzewodnikowych i technologii warstwowej na podłożach, zastosowanej do materiałów HTc Zastosowanie nowoczesnych systemów zbierania danych z procesu krystalizacji oraz urządzeń do sterowania procesem (programowany cykl cieplny, stabilizacja temperatury) i automatycznych układów zabezpieczających urządzenia, zapewnia możliwość prowadzenia procesów wysokociśnieniowej krystalizacji na dwóch stanowiskach, w czasie do kilkuset godzin. Wykonana ostatnio prasa oraz kowadła z węglika wolframu pozwalają na wstępne badania przemian fazowych i syntez materiałów w bardzo wysokich ciśnieniach, służące modelowaniu procesu syntezy nowych materiałów oraz badaniu równowagi nowych faz w warunkach ekstremalnych ciśnień i temperatur (p do 5 GPa, T do 1800°C). Otrzymane wyniki badań krystalizacji są bardzo zachęcające do wdrożenia i wykonania większej objętości wsadu, co umożliwi otrzymanie kryształów objętościowych o rozmiarach kilkunastu milimetrów, a to pozwoliłoby na ich rychłe zastosowanie w urządzeniach elektroniki nadprzewodnikowej. Już obecnie jesteśmy w stanie, jako jedyni w Polsce i nieliczni na świecie, krystalizować monokryształy z rodziny rtęciowej o wielkości kilku milimetrów sześciennych, z temperaturami krytycznymi odpowiednio (Rys. 1).

Parametry te osiągamy w jednym procesie wysokociśnieniowym, bez dodatkowego wygrzewania. Dodatkowych badań wymaga opracowanie technologii wprowadzenia domieszek, umożliwiających podwyższenie ilości centrów pinningu celem podniesienia prądów krytycznych monokryształów.

Osobny rozdział stanowi krystalizacja materiałów na podłożach (z roztoku, epitaksja ciekła), ale również z osadzenia warstw metodami pośrednimi: z fazy gazowej, oraz, coraz częściej stosowana, metoda *laser ablation*, z późniejszym wygrzewaniem rekrytalizującym w warunkach wysokich ciśnień. Ta ostatnia metoda jest obecnie przedmiotem naszych badań we współpracy z Instytutem Fizyki PAN i prawdopodobnie stwarza największe możliwości przyszłych zastosowań w nadprzewodnikowej mikroelektronice cienkowarstwowej (filtry pasmowe, SQUID-y, pamięci, przerzutniki). Nadto prowadzimy ciągle badania strukturalne faz typu *infinite layer* i pokrewnych miedziowców, które nie zawierają toksycznej rtęci, wykazują potencjalnie coraz

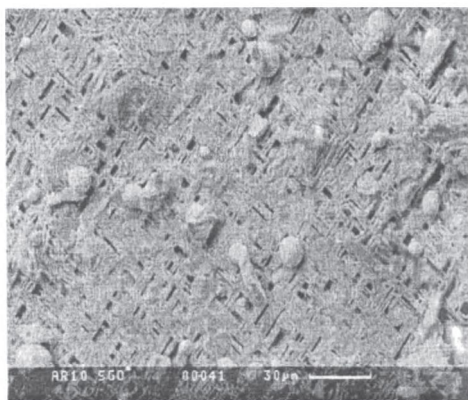
Hg-1212	1267K
Hg-1223	133K
Hg-1234	130K



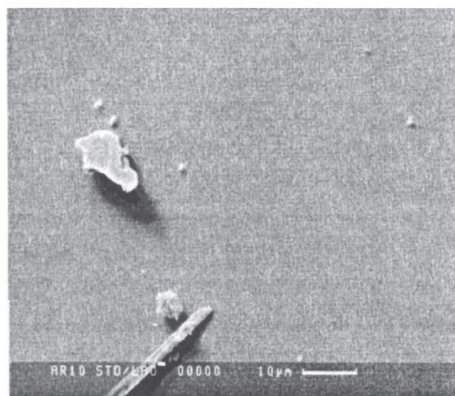
Rys. 1. Temperatury krytyczne nadprzewodników z rodziny rtęciowej [2].

wyższą przydatność w zastosowaniach, osiągając już teraz T_c rzędu 118K oraz pozwalają w znany nam już sposób sterować koncentracją centrów pinningu poprzez zmiany współczynnika utlenienia związków lub zmianę zawartości Ca. Jednakże dotychczas nie udało się nam wyizolować w postaci czystej fazy poszukiwanego związku Cu-1234 w procesie wysokociśnieniowej syntezy gazowej (procesy kontynuowane we współpracy z Tokyo Institute of Technology).

Z punktu widzenia aplikacji zastosowanie wysokich ciśnień w krystalizacji nadprzewodników rtęciowych wydaje się uzasadnione. Dotychczas nie istnieją inne, znane nam metody umożliwiające równowagowy wzrost monokrystalicznych nadprzewodników rtęciowych o najwyższej znanej T_c , które mogłyby w jakikolwiek sposób konkurować - pod względem rozmiarów i jakości kryształów - z opracowaną przez nas technologią. Brak też doniesień o warstwach monokrystalicznych, np. Hg-1223 na podłożach typu SrTiO_3 lub LaAlO_3 , nadających się do zastosowań w mikroelektronice. Już teraz zastosowanie materiałów z naszej technologii pozwoli na wytworzenie pierwszych urządzeń na bazie materiałów o najwyższej znanej dotychczas T_c nadprzewodnictwa (Hg-1223 - $T_c=134\text{K}$), co w oczywisty sposób zwiększa ich sprawność i oddala niebezpieczeństwo degradacji temperaturowej. Zważywszy na opracowane już dotychczas w Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN możliwości powiększenia objętości czynnej komory krystalizacyjnej, istnieje realna możliwość otrzymania materiałów nadprzewodzących o jakości i rozmiarach odpowiednich do, przynajmniej próbnich, zastosowań w urządzeniach mikroelektronicznych.



Rys. 2. Cienka warstwa na podłożu SrLaGaO_3 , zorientowana w kierunku osi a . Widoczne okrągłe krople rtęci.



Rys. 3. Bardzo cienka nadprzewodząca warstwa Hg-1223 osadzona z fazy gazowej na podłożu SrTiO_3 .

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.N.Putilin et al., Nature (London) 362, 1993, 226
- [2] K.Przybylski, A.Morawski: Physicochemical properties of mercury-based HTS single crystals and thin layers prepared by high pressure gas method. Textbook of 2nd International Summer School on high Temperature Superconductivity, July 13-20, 1996, Eger, Hungary, p.45
3. A.Morawski et al.: High gas pressure for HTS single crystals and thin layer technology. Superconducting Material Aspects Research and Technology (SMART) '97 Conference, July 26-29, 1997, Liege, Belgium

BADANIE WPLYWU WARUNKÓW TERMICZNYCH NA WZROST KRYSTAŁÓW TLENKOWYCH OTRZYMYWANYCH METODĄ CZOCHRALSKIEGO

Projekt badawczy 8 T11B 033 08

KRYSTALIZACJA MONOKRYSTAŁÓW SrLaAlO_4 , SrLaGaO_4 O ŚREDNICY 1,5 CALA I BADANIE WPLYWU WARUNKÓW KRYSTALIZACJI NA ICH MORFOLOGIĘ I DEFEKTY

Projekt badawczy 8 T11B 038 10

prof.dr hab. Anna Pajączkowska¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Związki o ogólnym wzorze chemicznym ABCO_4 i strukturze tetragonalnej zostały zaproponowane w 1989 roku przez polskich pracowników naukowych jako najodpowiedniejsze na podłoża do osadzania warstw nadprzewodników wysokotemperaturowych (HTSc). Związki te zostały opatentowane.

Z tej grupy dwa związki: SrLaAlO_4 (SLA), SrLaGaO_4 (SLG) i ich roztwory stałe są ostatnio intensywnie badane. Większość publikacji z tej dziedziny powstała w ITME i w ramach naszej współpracy z ośrodkami krajowymi i zagranicznymi. Dotychczas opublikowano z tej tematyki 40 prac w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym oraz przedstawiono wyniki na 35 konferencjach.

W 1997 roku została zorganizowana międzynarodowa konferencja na temat podłoża pod warstwy HTSc, na której zostały przedstawione nasze osiągnięcia i zapoznano się z pracami prowadzonymi w innych ośrodkach na świecie. W 1996 r. została obroniona praca doktorska oraz na zaproszenie wydawcy Crystal Growth and Characterization przygotowano i wysłano do druku pracę przeglądową z tej tematyki.

Ze względu na niesłabnące zainteresowanie tymi materiałami jako podłoża pod warstwy HTSc i ostatnio warstwy GaN, badania są przez nas kontynuowane w celu poprawienia jakości wytwarzanych kryształów.

Kryształy są substancjami czteroskładnikowymi, otrzymuje się je metodą Czochralskiego z roztopu o składzie niestechiometrycznym, powyżej 1500°C . Kryształy te charakteryzują się zmiennym zabarwieniem, którego natura nie została do końca

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: itme3@atos.warman.edu.pl <http://rcin.org.pl>

Zespół problemowy B.II

wyjaśniona, ale wiemy, że zależy ona od warunków wzrostu kryształów. Procesy wzrostu są bardzo skomplikowane i wiele czynników wpływa na własności i jakość otrzymywanych kryształów. Ostatnio w ramach projektów badawczych podjęliśmy dwa z nich, a mianowicie zbadanie wpływu gradientu temperatury na ich wzrost oraz kontrolę ciśnienia tlenu w komorze krystalizacyjnej i jego wpływ na proces krystalizacji.

OPIS WYKONANIA PROJEKTU BADAWCZEGO 8 T11B 033 08

Cel projektu badawczego Nr 8 T11B 033 08 jest zawarty w jego tytule: "Badanie wpływu warunków termicznych na wzrostu kryształów tlenkowych otrzymywanych metodą Czochralskiego". Był to projekt promotorski i w jego wyniku została zakończona i obroniona praca doktorska.

Do realizacji tego projektu zostały zakupione materiały jak: druty termoparowe oraz program komputerowy umożliwiający zbieranie danych w czasie trwania procesu oraz ich przetwarzanie. Przeprowadzono badania otrzymanych kryształów we współpracy z innymi grupami badawczymi.

Dla wzrostu dobrej jakości kryształów SrLaAlO_4 i SrLaGaO_4 zostały określone warunki termiczne wzrostu (gradient osiowy), $2^\circ\text{C}/\text{mm}$ w dogrzewaczu biernym, $10^\circ\text{C}/\text{mm}$ w tyglu nad roztopem, $13^\circ\text{C}/\text{mm}$ przy powierzchni roztopu i $11^\circ\text{C}/\text{mm}$ pod powierzchnią roztopu (1 mm), przy założeniu tygla irydowego o średnicy 50 mm i średnicy kryształu 18 mm. W podsumowaniu stwierdzono, że kontrola gradientu jest konieczna w szczególności przy budowaniu nowego zestawu tygiel - ceramika. W wyniku tych badań i dokonanych obserwacji morfologii kryształów oraz na podstawie badań optycznych i EPR stwierdzono kierunek propagacji defektów punktowych oraz we współpracy z ośrodkiem obliczeniowym w Holandii, korzystając z teorii Hartmana i Perdoka określono ściany najczęściej pojawiające się na kryształach o tej strukturze krystalicznej. Rozważając wiązania jonów na poszczególnych płaszczyznach kryształu obliczono energię przyłączania nowej warstwy wzrostu i jej zależność od założonego zmiennego ładunku tlenu. Stwierdzono, że najbardziej niezależną od ładunku tlenu, a zatem najbardziej stabilną jest ściana $\{002\}$, pozostałe ściany pojawiające się na kryształach są istotnie zależne od warunków redukcyjno-utleniających. Już wcześniej pojawiały się nasze obserwacje i doniesienia innych autorów o zależności zabarwienia niektórych kryształów tlenkowych i zmianie ich morfologii od ciśnienia tlenu w układzie krystalizacji. Badania wzrostu kryształów metodą Czochralskiego w funkcji ciśnienia tlenu i jego kontroli w czasie wzrostu nie były dotychczas prowadzone u nas i brak jest doniesień na ten temat w literaturze światowej.

Mając na uwadze nasze dotychczasowe wyniki i potrzebę przeprowadzenia dodatkowych badań wystąpiono o projekt badawczy pt.: Krystalizacja monokryształów SrLaAlO_4 i SrLaGaO_4 o średnicy 1.5 cala i badania wpływu warunków krystalizacji na ich morfologię i defekty (projekt badawczy 8 T11B 03810).

OPIS WYKONANIA PROJEKTU BADAWCZEGO 8 T11B 038 10

Celem tego projektu jest określenie wpływu tlenu na morfologię kryształów, na ich zabarwienie tj. określenie kierunku krystalograficznego propagacji defektów oraz wpływu na tworzenie się rdzenia w kryształach SrLaGaO_4 rosnącym wzdłuż kierunku $\langle 100 \rangle$ i $\langle 001 \rangle$. W tym właśnie kryształach w odróżnieniu od SrLaAlO_4 jest możliwy wzrost na zarodku o orientacji $\langle 001 \rangle$. Interesujące jest wyjaśnienie tej różnicy, która może mieć istotny wpływ na jakość kryształów, w szczególności na usunięcie obserwowanego rdzenia w kryształach. Należy podkreślić, że obecnie stosowane metody określenia zawartości tlenu w kryształach nie dały jednoznacznych wyników. Zmiany zawartości tlenu obserwujemy w badaniach różnicowej analizy termogravimetrycznej DTG oraz w badaniach fizycznych EPR, rozpraszania Brillouina i w badaniach optycznych. Wyniki badań współczynnika rozszerzalności termicznej, przewodnictwa cieplnego i twardości w kierunku $\langle 100 \rangle$ i $\langle 001 \rangle$ wykazują silne zmiany anizotropowe dla kryształu SLA, natomiast minimalne dla kryształu SLG. Te odmiennie zmiany mogą być tłumaczone odmiennym zdefektowaniem kryształów. Należy nadmienić, że badania strukturalne nie dają odpowiedzi na stawiane pytania.

Do wyjaśnienia tych złożonych problemów należy uściślić warunki wzrostu kryształów. Otóż w celu przeprowadzenia badań w zmiennym i określonym ciśnieniu tlenu, zbudowano układ pomiarowy do określenia zawartości tlenu w płynącym przez komorę wzrostu gazu, pomiar jest dokonywany na wejściu i na wyjściu gazu do komory. Zbudowano również układ do obserwacji optycznej zarodkowania i wzrostu kryształów wraz z zapisem obrazu. Elementy do budowy obydwu tych układów pomiarowych zakupiono w ramach projektu badawczego.

Otrzymano wiele wyników, których nie przewidywaliśmy, a mianowicie, że zawartość tlenu w komorze stabilizuje się po ~ 12 godzinach, istnieje pewna optymalna szybkość przepływu gazu, przy której zawartość tlenu jest stabilna w układzie. Obserwacje optyczne pozwalają na ocenę jakości rosnącego kryształu na podstawie obrazu pojawiających się ścian kryształu, dając możliwość na szybką ingerencję i ewentualne przerwanie procesu wzrostu przy niewłaściwym wzroście i powtórzenie jego w nieco zmienionych warunkach. Działanie takie daje dużą oszczędność czasu i materiałów w stosunku do poprzedniej praktyki, gdzie dopiero po zakończonym procesie okazywało się, że kryształ jest złej jakości.

Dotychczasowe wyniki badań potwierdzają wpływ tlenu na jakość otrzymywanych kryształów, zmianę zabarwienia i zmianę obszaru zajętego przez rdzeń w kryształach. Obecne wyniki dają wstępne informacje i po przeprowadzeniu systematycznych badań na kryształach o średnicy około 18 mm otrzymywanych z irydowego tygla o średnicy około 50 mm., przystąpi się do otrzymania kryształów o średnicy do 1,5 cala z tygla o średnicy 100 mm.

Korzystając z układu pomiarowego pozwalającego na określenie zawartości tlenu w układzie, z dokładnością do 1% i w dowolnie określonym czasie doświadczenia, zbudowano komorę kwarcową do wygrzewania próbek ww. kryształów w funkcji ciśnienia tlenu i temperatury. Badania tych kryształów mają określić warunki równo-

Zespół problemowy B.II

wagi termodynamicznej kryształ-tlen, wpływ zmiany zabarwienia i oddziaływania tlenu ze strukturą kryształu w różnych kierunkach krystalograficznych.

Bardzo obiecujące są badania rozpraszania fal sprężystych metodą Brillouina, które są na tyle czułe, że pozwalają obserwować różnice w rozpraszaniu w różnych kierunkach krystalograficznych kryształu. Mamy nadzieję wyjaśnić przyczynę zmiany zabarwienia przechodzącą od bezbarwnej przez żółtą do zielonej. W ramach współpracy z Politechniką Poznańską jest realizowana praca doktorska z ww. tematyki. Pragniemy wyjaśnić problem powstawania zmiany zabarwienia kryształów, który można wiązać z wakansami tlenowymi, jak również deformacją oktaedrów tlenowo-glinowych lub galowych i tlenem międzywęzłowym.

Wszystkie te wyniki badań mają na celu udoskonalenie metody Czochralskiego i poprawienie jakości otrzymywanych kryształów, które mają zastosowanie praktyczne. Opracowania są upowszechniane w ramach seminariów, konferencji i publikacji w kraju i zagranicą. Pomysł i zasady realizacji układu kontroli zawartości tlenu i wizualnej obserwacji wzrostu kryształów zostały przekazane do Instytutu Fizyki PAN gdzie są stosowane. Publikacje powstałe w ramach ww. projektów badawczych w załączeniu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Pajączkowska, A.Gloubokov, A.Kłos and C.F.Woensdregt: On Czochralski growth of SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 single crystals and its implications for the crystal morphology, *J.Cryst.Growth* 171, 1997, 387
- [2] C.F.Woensdregt, H.W.M.Janssen, A.Gloubokov, A.Pajączkowska: Growth morphology of tetragonal ABCO_4 compounds theory and observations on Czochralski grown crystals. *J.Crystal Growth* 171, 1997, 392
- [3] R.Jabłoński, M.Palczewska, A.Pajączkowska: Electron spin resonance study of isolated Cr^{3+} and Cr^{3+} ion pairs in SrLaGaO_4 and SrLaAlO_4 single crystals. *J.Magn.Magn.Mater.* 167,1997, 99
- [4] M.Drozdowski, M.Kozielski, A.Pajączkowska: Study of SrLaAlO_4 substrate crystals by Raman spectroscopy. Intern.Conf. Jaszowiec, 1996, *Acta Phys.Polonica A*, 92, 1997, 139
- [5] M.Drozdowski, A.Pajączkowska, D.Kasprowicz, P.Ziobrowski, A.Gloubokov,: Elastooptic constants of SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 single crystals determined by Brillouin scattering. *Acta Phys.Polonica A*, 92, 1997, 177
- [6] R.Jabłoński, A.Gloubokov, A.Pajączkowska: Electron spin resonance of thermal defects in SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 high-Tc substrates. *Acta Phys.Polonica A*, 92,1997, 177
- [7] R.Jabłoński, A.Pajączkowska: Electron spin resonance spectra of Fe^{3+} ions in SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 high-Tc substrates. *Acta Phys.Polonica A*, 92, 1997, 173
- [8] M.Drozdowski, A.Pajączkowska, D.Kasprowicz, P.Ziobrowski, A.Gloubokov: Elastooptic constants of SrLaAlO_4 and SrLaGaO_4 single crystals determined by Brillouin scattering. *Acta Phys.Polonica A*, 92, 1997, 177

- [9] S.B.Ubizskii, D.I.Savitskii, V.Ya.Olijnyk, A.O.Matkovskii, A.Gloubokov, Pajęczkowska: Investigation of colour centers in SrLaAlO₄ and SrLaGaO₄ single crystals. *Acta Phys.Polonica A*, 92, 1997, 163
- [10] L.Komissarova, G.Zimina, F.Spiridinov., G.Pushkina, A.Gloubokov, A.Pajęczkowska: Isovalence substitutions in multicomponent aluminates ABCO₄. *Acta Phys. Polonica A*, 92, 1997, 248
- [11] M.Drozdowski, D.Kasprowicz, P.Ziobrowski, A.Pajęczkowska: Temperature study of Brillouin scattering in SrLaAlO₄ and SrLaGaO₄ substrate crystals. 11th International Conference on Ternary and Multinary Compounds. Salford, UK, 8-12.09.1997, Proceedings (in press)
- [12] A.Pajęczkowska, A.Gloubokov: Synthesis, growth and characterization of tetragonal ABCO₄ crystals, *Progress in Crystal Growth and characterisation of materials* (in press)

METALICZNE WARSTWY EPITAKSJALNE OTRZYMYWANE METODĄ MBE DO ZASTOSOWANIA NA SENSORY MAGNETYCZNE - WPŁYW JAKOŚCI MIĘDZYPOWIERZCHNI NA WYBRANE WŁASNOŚCI MAGNETYCZNE

Projekt badawczy 8 T11B 053 09

dr Lech **Baczewski**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Należy podkreślić od razu na wstępie, że projekt ten, w przeciwieństwie do zdecydowanej większości projektów prezentowanych na seminarium, nie został jeszcze zakończony, a konkretnie znajduje się w połowie okresu realizacyjnego. Stąd też zrozumiałym jest, że wyniki i wnioski prezentowane poniżej nie mogą, siłą rzeczy, być pełne i kompletne. Niemniej jednak uzyskane dotychczas rezultaty mogą już stanowić bazę wyjściową do przedstawienia problemu zastosowania magnetycznych warstw wielokrotnych na sensory magnetyczne.

Warstwy wielokrotne Co/Cu są jednym z układów, w których w ostatnich latach stwierdzono występowanie zjawiska gigantycznego magnetooporu (GMR). Efekt ten jest zwykle łączony z długozasięgowym antyferromagnetycznym sprzężeniem pomiędzy sąsiadującymi warstwami kobaltu, poprzez niemagnetyczną warstwę miedzi. Sprzężenie to ma charakter oscylacyjny w funkcji grubości przekładki niemagnetycznej, w tym przypadku miedzi. Zjawisko GMR można wyjaśnić w oparciu o strukturę pasmową metali. Struktura pasmowa miedzi jest taka sama jak struktura dla elektronów spin-up w kobalcie (którego jednak struktura pasmowa dla elektronów spin-down leży w przedziale wyższego potencjału). Śledząc drogę elektronu spin-up przechodzącego przez warstwę wielokrotną Co/Cu widać, że nie zauważa on różnicy pomiędzy warstwami Co i Cu, gdyż oba te metale są metalami przejściowymi o całkowicie zapełnionych pasmach d. Inaczej wygląda sytuacja dla elektronu spin-down - napotyka on na barierę potencjału przy każdym przejściu z warstwy Co do warstwy Cu ze względu na dodatkową energię magnetyczną dla elektronów spin-down w metalu magnetycznym. Toteż elektrony spin-down są rozpraszane na tych barierach potencjału, co jest równoznaczne z oporem elektrycznym. Jeśli w warstwie wielokrotnej magnetyczne warstwy są uporządkowane ferromagnetycznie, to występuje dobre przewodnictwo dla elektronów spin-up i silne rozpraszanie (opór) dla elektronów spin-down, co nie wpływa zasadniczo na przewodnictwo całkowite. Jeżeli jednak warstwy Co posiadają periodycznie zmienny kierunek magnetyzacji, co występuje w przypadku sprzężenia antyferromagnetycznego, to elektrony spin-up jednej warstwy

¹ Instytut Fizyki PAN, Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Co są elektronami spin-down dla kolejnej warstwy Co i vice versa. Wtedy wszystkie elektrony napotykają na barierę potencjału na co drugiej warstwie kobaltu i opór elektryczny gwałtownie rośnie. Zjawisko to zostało nazwane gigantycznym magnetooporem.

Ostatnio pojawiły się doniesienia, że w epitaksjalnych próbkach Co/Cu efekt GMR występuje, również w przypadku słabego sprzężenia antyferromagnetycznego lub wręcz jego braku spowodowanego defektami strukturalnymi jak błędy ułożenia, chropowatość międzypowierzchni prowadzące do mostkowania (pinholes) pomiędzy warstwami Co, a co za tym idzie - do niszczenia uporządkowania antyferromagnetycznego.

W niniejszym grancie prowadzone są badania zjawiska sprzężenia magnetycznego i GMR zarówno w warstwach epitaksjalnych Co/Cu osadzanych na monokrystalicznym podłożu Al_2O_3 lub MgO w różnych kierunkach krystalograficznych (100) i (111) wymuszonych przez orientację podłoża oraz warstwach polikrystalicznych osadzanych na podłożu amorficznym (szkło), które w porównaniu z warstwami epitaksjalnymi mają z założenia więcej defektów i gorszą jakość międzypowierzchni. Określono wpływ różnych warstw buforowych na badany efekt. Z powodu wysokich kosztów podłoży monokrystalicznych, w przypadku zastosowań praktycznych należy brać pod uwagę jedynie warstwy wielokrotne osadzone na szkle, stąd też tylko do tych wyników się ograniczymy.

Warstwy wielokrotne Co/Cu zostały otrzymane w urządzeniu MBE EVA 32 firmy RIBER, przy użyciu dział elektronowych w ultra wysokiej próżni wyjściowej rzędu 10^{-10} Torra. Grubość osadzanych warstw i prędkość napyłania ($0,5 \text{ \AA/s}$) kontrolowana była za pomocą układu Sentinel III firmy Leybold Inficon, którego działanie oparte jest na zjawisku *electron impact emission spectroscopy* (EIES). Analiza strukturalna i jakościowa otrzymanych warstw dokonana była za pomocą dyfrakcji elektronów wysokoenergetycznych RHEED i spektroskopii Augera (oba badania *in-situ*) oraz niskokątowej reflektometrii rentgenowskiej i *skaningowej mikroskopii tunelowej* (STM). Badania te wykazały istnienie polikrystalicznej, stekstrowanej struktury modulowanej. Symulacja teoretyczna widm rentgenowskich pozwoliła na dokładne sprawdzenie grubości warstw składowych oraz ocenę chropowatości międzypowierzchni.

Pomiary namagnesowania warstw w polu magnetycznym leżącym w płaszczyźnie próbki dokonane były w magnetometrze typu VSM w temperaturze pokojowej. Analiza kształtu otrzymanych pętli histerezy pozwoliła stwierdzić występowanie oscylacyjnego sprzężenia pomiędzy warstwami Co, którego typ (ferro- lub antyferro-) i siła jest funkcją grubości składowych warstw Cu.

Do pomiarów magnetooporu przeprowadzonych w temperaturze pokojowej i w 8 K zastosowano metodę czterosondową; pole magnetyczne przykładano w płaszczyźnie próbki w kierunku prostopadłym i równoległym do kierunku prądu. Dokonano analizy wyników magnetooporu w oparciu o otrzymane wyniki namagnesowania. Użytkano efekt GMR około 6% w temperaturze pokojowej w warstwach wielokrotnych Co/Cu osadzanych na szkle, co jest zupełnie wystarczającą wartością z punktu widzenia zastosowań praktycznych. Co ważniejsze, przemagnesowanie próbki ze

stanu antyferromagnetycznego (wysoki opór) do stanu ferromagnetycznego (niski opór) następuje w niskim polu magnetycznym $H_p = 70$ Oe, przy czym występuje wystarczająca czułość polowa efektu w Ω/Oe , a są to główne wymogi przy tego typu zastosowaniach.

Na Rys.1 przedstawiono przykładowy przebieg zależności oporu od pola magnetycznego dla warstwy wielokrotnej (Co26/Cu22 Å) x 20 osadzonej na szkle pokrytym warstwą buforową Co100 Å.

BIBLIOGRAFIA

- [1] M.Aleszkiewicz, R.Kalinowski, R.Czajka, W.Polewska, A.Wawro, L.T.Baczewski, J.Rauluszkiewicz: STM/AFM observations of Co/Cu magnetic multilayers European Conf. on Physics of Magnetism, Poznan, Poland 1996, Acta Phys. Polonica A91, 1997, 311
- [2] L.T.Baczewski, A.Wawro, J.Pelka, J.Domagała, A.Szewczyk, A.Nabiałek: Structure and magnetism of MBE-grown Co/Cu multilayers. European Conf. on Physics of Magnetism, Poznan, Poland, 1996, Acta Phys. Polonica A91, 1997, 315
- [3] L.T.Baczewski, A.Wawro, R.Kalinowski: Magnetoresistance of MBE-grown Co/Cu multilayers. NATO ASI, Mykonos, Greece 1996, accepted for publication in NATO ASI Series, Kluwer Publ. 1997
- [4] A. Wawro, L.T. Baczewski, R. Kalinowski, M. Aleszkiewicz, J. Rauluszkiewicz: Interfacial roughness and magnetoresistance in Co/Cu multilayers, accepted for publication in Thin Solid Films, 1997

BADANIA WŁASNOŚCI ELEKTRONOWYCH CIENKICH WARSTW DIAMENTOPODOBNYCH

Projekt badawczy 8 T11B 058 08

dr Elżbieta Staryga¹

RAPORT SYNTETYCZNY

W ostatnich latach półprzewodzący diament ze względu na szereg unikalnych właściwości znajduje się w kręgu materiałów atrakcyjnych pod względem zastosowań w elektronice. Zainteresowanie diamentem wynika m.in. ze znacznej szerokości pasma zabronionego (5,45 eV) sprawiającego, że pola przebicia dla tego materiału przewyższają wartość 10^7 V/cm. Niebagatelne znaczenie dla zastosowań w elektronice ma również wysokie przewodnictwo cieplne diamentu (20 W/cmK), jak również niska wrażliwość na promieniowanie jądrowe. Własności te w połączeniu ze stabilnością powierzchni diamentu w wysokich temperaturach czynią ten materiał przydatnym do zastosowań w elektronicznych urządzeniach wysokotemperaturowych i odpornych na promieniowanie jonizujące.

Obecnie uważa się jednak, że użycie naturalnego diamentu w postaci kryształu objętościowego ogranicza potencjalne możliwości zastosowań tego materiału w elektronice. Takie możliwości pojawiły się z chwilą wprowadzenia nowych, atrakcyjnych ze względu na niskie koszty technologii otrzymywania warstw diamentowych i diamentopodobnych, *diamond-like carbon* (DLC) w niskociśnieniowych i niskotemperaturowych procesach CVD. Z tych względów czynione są próby wykorzystania warstw DLC do budowy czynnych i biernych elementów elektronicznych. Należy jednak zwrócić uwagę na to, iż struktura warstw diamentopodobnych różna od diamentu krystalicznego czyni te warstwy innymi pod względem własności fizycznych. Ważne miejsce z racji na ewentualne aplikacje w elektronice zajmują badania wiążące własności elektryczne warstw diamentopodobnych z ich strukturą i warunkami otrzymywania. Szczególnie interesującą cechą warstw DLC otrzymywanych w plazmie w.cz. (RF PCVD) jest możliwość uzyskiwania różnorodnych struktur w zależności od doboru warunków nanoszenia takich jak rodzaj i ciśnienie gazu, w którym zachodzi wyładowanie oraz doprowadzona moc, której miarą jest tzw. ujemny potencjał autopolaryzacji elektrody w.cz. (V_e).

¹ Politechnika Łódzka Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki
ul. Wólczańska 219/221, 93-005 Łódź, e-mail: estaryga@ck-sg.p.lodz.pl

PRZEPROWADZONE BADANIA

Głównym celem poznawczym realizowanego projektu jest określenie mechanizmu transportu elektronowego warstw diamentopodobnych otrzymywanych w procesie RF PCVD.

Osiągnięcie tego celu związane było z przeprowadzeniem następujących badań i pomiarów: ruchliwości dryfowej nośników ładunku (XTOF), przewodnictwa elektrycznego, prądów termicznie stymulowanych (TSC), prądów ograniczonych ładunkiem przestrzennym (SCLC), spektroskopii dielektrycznej w zakresie niskich częstotliwości, transmisji promieniowania UV VIS i IR, fotoprzewodnictwa elektrycznego, widm Ramana, widm elektronów Augera, morfologii powierzchni (AFM). Biorąc pod uwagę aplikacyjny aspekt omawianych warstw w elektronice, zbadano procesy transportu nośników ładunku w heterostrukturach DLC/*n*-Si oraz DLC/*p*-Si. Zaprojektowano i wykonano symulacje komputerowe badanych procesów.

ZBUDOWANA LUB ZAKUPIONA APARATURA

Zmodernizowano i przystosowano działo elektronowe do wykonania pomiarów ruchliwości dryfowej nośników ładunku w cienkich warstwach DLC metodą kserograficzną.

Zakupiono kriostat azotowy z programatorem temperatury

WYNIKI BADAŃ

- RUCHLIWOŚĆ DRYFOWA NOŚNIKÓW ŁADUNKU (XTOF) - W kserograficznej metodzie pomiaru czasu przelotu powierzchnia próbki ładowana jest niskoenergetyczną wiązką elektronów, które transportowane są w kierunku elektrody kolektorowej, a rejestracja czasowych przebiegów $U(t)$ odbywa się przy użyciu cyfrowego rejestratora sygnału z szybkim przetwornikiem analogowo-cyfrowym sprzęgniętym z komputerem. Ruchliwość dryfowa elektronów w warstwach DLC w temperaturze pokojowej jest rzędu $10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ruchliwość dla warstw wytwarzanych metodą RF PCVD nieznacznie zależy od potencjału autopolaryzacji V_e charakteryzującego proces nanoszenia warstwy.
- PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE WARSTW - Konduktywność warstw diamentopodobnych zależy od parametrów charakteryzujących proces wytworzenia warstwy. Ze wzrostem parametru V_e otrzymuje się warstwy o większej konduktywności z przedziału $10^{-13} \div 10^{-5} \text{ S/m}$.
- SPEKTROSKOPIA PRZERWY ENERGETYCZNEJ - Rozkład gęstości stanów zlokalizowanych w przerwie wzbronionej posiada maksimum gęstości $N(E) = 3 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1} \text{ cm}^{-3}$ w pobliżu poziomu o głębokości energetycznej 0,76 eV i 0,6 eV.
- WŁAŚCIWOŚCI ZŁĄCZY DLC/Si - Analiza charakterystyk prądowo-napęciowych I-V dla układów metal/DLC/Si/metal pokazuje, że heterozłącza, zarówno dla krzemu typu *n* i *p*, wykazują własności prostujące. Prądy w kierunku przewodzenia i wstecznym różnią się o dwa rzędy wielkości, przy czym występuje wyraźny wzrost wartości prądu wraz ze wzrostem temperatury.

- SPEKTROSKOPIA DIELEKTRYCZNA W ZAKRESIE NISKICH CZĘSTOTLIWOŚCI - Badania właściwości dielektrycznych złączy DLC/Si wykazały istotną asymetrię właściwości dielektrycznych przy polaryzacji złącza w kierunku przewodzenia i w kierunku zaporowym. Analiza kształtu spektralnego pojemności dyfuzyjnej pozwala wyznaczyć czas rekombinacji nośników w przyłączowej objętości warstwy DLC - 0,4 ms. Czas życia nośników ładunku wyznaczony metodą prądów przejściowych zawiera się w przedziale $0,3 \pm 0,4$ ms.
- MORFOLOGIA POWIERZCHNI - Badania struktury powierzchni warstw wykonane przy użyciu mikroskopu AFM wskazują na dobrą gładkość warstw. Warstwy otrzymane przy różnych parametrach procesu CVD wykazują różnicę w morfologii powierzchni i rozmiarach klasterów.
- SPEKTROSKOPIA RAMANA - Widmo Ramana dla warstw diamentopodobnych przedstawia szeroki asymetryczny pik, w którym można wyróżnić linię D (1366 cm^{-1}) i linię G (1553 cm^{-1}). Analiza widm wskazuje, iż badane warstwy są amorficznym lub superdrobnokrystalicznym węglem zawierającym obszary nanokrystalicznego diamentu; nie są to warstwy grafitowe.
- TRANSMISJA UV VIS I IR - Kształt widma transmisji promieniowania elektromagnetycznego (200-800 nm) warstw DLC jest zbliżony do krzywej transmisji w materiałach amorficznych. Szerokość przerwy optycznej w zależności od rodzaju warstw wynosi od 1,9 do 0,5 eV.
- SPEKTROSKOPIA ELEKTRONÓW AUGERA (AES) - Określono skład chemiczny powierzchni warstwy przed i po wytrawieniu jej jonami argonu. W wierzchniej warstwie badanego materiału zidentyfikowano następujące pierwiastki: węgiel, azot, tlen, chlor i siarkę. Po trawieniu jonowym widmo AES wskazuje na obecność węgla i argonu.
- SYMULACJE KOMPUTEROWE - Wyniki dla symulacji komputerowej procesów rozładowania naładowanego powierzchniowo i objętościowo izolatora, w którym dominuje przeskokowy transport ładunku pozwalają sformułować wniosek, iż transport dyspersyjny występuje dla odpowiednio dużej szerokości pasma energetycznego, w którym odbywa się ruch ładunku.
- MECHANIZM TRANSPORTU NOŚNIKÓW ŁADUNKU - Wyniki pomiarów ruchliwości dryfowej elektronów dla warstw diamentopodobnych wytworzonych metodą RF PCVD wskazują na bardzo niskie wartości w porównaniu z ruchliwością nośników ładunku w diamencie naturalnym (dla elektronów $2200 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, dla dziur $1600 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) i w warstwach diamentowych (DF) wytworzonych metodą MW CVD (dla elektronów $50 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$). W warstwach DLC transport nośników w pasmie przewodnictwa lub walencyjnym pod wpływem pola elektrycznego jest, ze względu na wartość ruchliwości, mało prawdopodobny. Mała ruchliwość nośników ładunku ($10^{-6} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$), niewielka energia aktywacji (0,035 eV) oraz obecność w przerwie wzbronionej stanów pułapkowych o dużej gęstości ($3 \times 10^{18} \text{ eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$) wskazują na hopping jako dominujący mechanizm transportu nośników w badanych warstwach. Jako podstawę do interpretacji wyników przyjęto model Motta-Davisa ze względu na jego uniwersalizm.

MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA

Przeprowadzone badania wskazują na to, iż warstwy DLC mają szereg cech istotnych z punktu widzenia zastosowań w elektronice. Badany materiał jest nieaktywny chemicznie, twardy, gładki, zazwyczaj przezroczysty dla światła widzialnego, dobrze przewodzi ciepło. Może być dielektrykiem lub szerokopasmowym półprzewodnikiem o zmiennej, zależnej np. od stosowanych parametrów i metody wytwarzania, efektywnej szerokości energetycznej przerwy wzbronionej. Powiązanie własności elektrycznych ze strukturą przerwy energetycznej, umożliwia ocenę przydatności tych warstw jako substytutu materiałów dotychczas stosowanych w elektronice. Wyniki badań mają znaczenie m.in. dla oceny szybkości działania elementów i układów elektronicznych budowanych, w oparciu o nowy materiał jakim są warstwy diamentopodobne.

DYNAMIKA SIECI I UKŁADÓW SPINOWYCH W WARSTWACH MAGNETYCZNYCH I SUPERSIECIACH

Projekt badawczy 7 T08A 041 09

dr hab. Renata Świrkowicz¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Opisywane badania dotyczą półprzewodników magnetycznych CdMnTe. Własności tych materiałów (przewodnictwo, skręcenie płaszczyzny polaryzacji światła w zjawisku Faraday'a) silnie zależą od przyłożonego pola magnetycznego. W perspektywie materiały te mogą być użyte do budowy laserów działających w krótkofalowej części widma promieniowania widzialnego. Możliwość przestrajania takich laserów w szerokim zakresie przez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego, co jest związane z charakterystycznym dla tych materiałów ogromnym rozszczepieniem spinowym stanowi unikalną cechę rozcieńczonych półprzewodników magnetycznych.

Postęp technologii otrzymywania CdMnTe umożliwił produkcję czystego tellurku manganu jak i cienkich warstw CdMnTe z zawartością Mn powyżej 70% o strukturze kubicznej. W Samodzielnym Laboratorium Fizyki Wzrostu Kryształów Niskowymiarowych IFPAN wytwarzane są również wysokiej jakości studnie kwantowe i supersieci. Warstwy CdMnTe o grubości 3 -5 μm produkowane były przy użyciu epitaksji z wiązek molekularnych na podłożach (001) GaAs. Produkowane były, również supersieci $(\text{MnTe})_n / (\text{CdTe})_m$ ($n=4, 8, 12, 16, 24, m>8$) z liczbą powtórzeń od 20 do 200 okresów. Jakość i skład próbek określone były za pomocą dyfrakcji promieni X.

Dla warstw i supersieci prowadzone były badania ramanowskie w zakresie temperatur 7-295 K. Są to pierwsze tego typu pomiary dla układów CdMnTe o dużej zawartości Mn. W widmach ramanowskich obserwowano linie fononowe oraz linie odpowiadające wzbudzeniom magnetycznym - magnonom. Wyniki eksperymentalne porównywano z rezultatami obliczeń teoretycznych otrzymując zadawalającą zgodność zarówno dla fononów jak i magnonów.

W warstwach CdMnTe obserwowano linie odpowiadające podłużnym i poprzecznym fononom optycznym (LO i TO). Pomiary wskazują, iż częstotliwości fononów LO charakterystycznych dla MnTe liniowo wzrastają z zawartością Mn. Umożliwia to wyznaczenie składu kryształu mieszanego z dużą dokładnością. Widma ramanowskie pozwalają także na uzyskanie szeregu informacji o próbce, niemożliwych do otrzymania metodami rentgenowskimi. I tak np. w widmach obserwowano linie fononowe

¹ Politechnika Warszawska Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki, ul.Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

odpowiadające warstwie buforowej ZnTe nawet przy grubościach tej warstwy rzędu 100 Å. Przesunięcia linii fononowych dają informacje o naprężeniach. Z kolei w widmach ramanowskich dla supersieci MnTe/CdTe obserwowano dublety odpowiadające fononom akustycznym [1]. Krzywe dyspersji fononów akustycznych w CdTe i MnTe w znacznym stopniu się przykrywają, a zatem fonony akustyczne mogą propagować się w warstwach obu typów. Istnienie dobrze określonych dubletów fononowych jest miarą jakości struktury. Analiza widma pozwoliła na wyznaczenie stałej c_{11} dla MnTe. W supersieciach obserwowano również fonony optyczne. Otrzymane wyniki wskazują, że dyspersja modów LO w MnTe jest mniejsza niż w CdTe. Ze względu na istotne różnice energii w MnTe i CdTe propagacja fononów optycznych jest ograniczona do warstw danego typu. Obecne w układzie naprężenia wpływają na fonony przesuwając mody charakterystyczne dla CdTe w kierunku wyższych energii, zaś w MnTe w stronę energii niższych. Dyfuzja Mn w obszarze międzypowierzchni prowadzi do dodatkowych przesunięć modów LO. Pomiar ramanowski są zatem pomocne przy charakteryzacji struktur wielowarstwowych dając m. in. informacje o jakości struktury, naprężeniach i dyfuzji w obszarze międzypowierzchni.

Warstwy CdMnTe o zawartości Mn powyżej 80% charakteryzują dalekozasięgowym uporządkowaniem magnetycznym. W obszarze temperatur niższych od temperatury Neela (70K) w widmie ramanowskim otrzymanym dla polaryzacji $-z(x,y)z$ dla warstw o grubości kilku μm obserwowano pik odpowiadający wzbudzeniom magnetycznym [2]. Energia magnonu wynosząca 34 cm^{-1} w temperaturach helowych maleje wraz z temperaturą. Wyniki pomiarów ramanowskich dla MnTe są zgodne z rezultatami obliczeń teoretycznych [2].

Widma magnonowe, charakterystyczne dla bardzo cienkich warstw (kilka warstw atomowych), składają się z szeregu gałęzi w liczbie równej ilości warstw w badanej próbce. Stosując teorię fal spinowych obliczono energie poszczególnych modów dla cienkich warstw MnTe o różnych grubościach [3]. Fale spinowe w ultra cienkich warstwach były również przedmiotem badań eksperymentalnych. Pomiar ramanowski przeprowadzono dla supersieci złożonych z warstw magnetycznych (MnTe) przedzielonych warstwami niemagnetycznymi (CdTe) [4]. W widmach ramanowskich odpowiadających polaryzacji $-z(x,y)z$ poniżej temperatury Neela obserwowano złożoną strukturę pików przypadających w obszarze tych wartości energii, dla których teoretycznie otrzymano mody fal spinowych w ultra cienkich warstwach MnTe. Ze względu na fakt, iż pomiary przeprowadzone były dla supersieci, fale spinowe odpowiadające różnym warstwom MnTe mogą się nakładać, a piki rozmywać, gdyż otrzymana struktura magnetyczna nie jest idealnie periodyczna. W związku z tym planowane są badania magnonów w ultra cienkich warstwach MnTe przy użyciu wnęki rezonansowej. W wyniku zastosowania zwierciadeł braggowskich możliwe jest uzyskanie znacznego wzmocnienia natężenia promieniowania padającego i rozproszonego. Pozwala to na badanie wzbudzeń elementarnych w pojedynczych warstwach, a nie w supersieciach. Struktury takie są w trakcie realizacji.

Powstałe w Instytucie Fizyki PW Laboratorium Spektroskopii Ramanowskiej jest wyposażone w następujący zestaw doświadczalny: spektrometr ramanowski Dilor

XY-800 wyposażony w wielokanałowy detektor CCD oraz przystawkę mikroskopową umożliwiającą pomiary efektu Ramana i luminescencji w małych obiektach (do średnicy 2-3 μm .), zestaw kriogeniczny firmy Oxford Instruments umożliwiający pomiary efektu Ramana i luminescencji w zakresie temperatur 1,6 - 300 K (makro) oraz w zakresie temperatur 4K - 300K (przystawka mikroramanowska). Źródłem światła jest laser argonowy firmy Spectra Physics o mocy nominalnej 6W, a także laser barwnikowy tej samej firmy umożliwiający ciągłą zmianę długości fali pobudzającej w zakresie spektralnym 0,55 μm . - 0,9 μm przy odpowiedniej zmianie barwników. Ostatnio został zakupiony kriostat optyczny Spectromag 4000 wyposażony w magnes nadprzewodzący (pole magnetyczne do 8T).

Opisany zestaw nadaje się szczególnie do badań optycznych w zakresie optyki ciała stałego, a także w innych dziedzinach pokrewnych, np. w badaniach podstawowych i aplikacyjnych związków chemicznych. Zestaw został zakupiony z funduszy własnych Politechniki Warszawskiej, grantów inwestycyjnych i grantów badawczych KBN, a także środków przyznanych przez Wspólnotę Europejską w ramach programu Tempus. W najbliższym czasie planowane są dalsze inwestycje aparaturowe jak zakup detektora jednokanałowego w ramach zgłoszonego projektu badawczego KBN. Inwestycje te doprowadzą do poprawienia możliwości badawczych Laboratorium, m.in. umożliwią badanie wzbudzeń niskoenergetycznych, trudnych do badania przy użyciu detektora wielokanałowego. Rozważamy również podjęcie prac nad skompletowaniem mikroskopu pracującego w obszarze bliskiego pola fali elektromagnetycznej (near field scanning microscope), co znacząco poprawi możliwości badania mikrostruktur półprzewodnikowych, np. drutów i kropek kwantowych.

Przedstawione tutaj badania, zwłaszcza magnonów w warstwach MnTe, są pierwszymi badaniami tego typu. Należą one do badań podstawowych o charakterze głównie poznawczym. Badania dotyczące fononów mogą być bezpośrednio wykorzystane do charakteryzacji struktur wielowarstwowych. Powstały zestaw aparaturowy bardzo dobrze nadaje się do badania różnych układów niskowymiarowych i innych materiałów wytworzonych w oparciu o prowadzone badania podstawowe dla potrzeb mikrooptoelektroniki.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Szuszkiewicz, E. Dynowska, E. Janik, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, M. Jouanne, *Acta Phys. Pol. A* 89, 1996,335
- [2] Świrkowicz, *J. Phys: Condens. Matter* 9, 1997, 6901
- [3] Barnaś, R. Świrkowicz, *Physica B*, w druku.
- [4] Jouanne, W. Szuszkiewicz, J. F. Morhange, M.A. Kanchisa, J.M. Hartmann, H. Mariette, E. Dynowska, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, J. Barnaś, *Int. Conf. II-VI, Grenoble 1997, J. Cryst. Growth* (in press)

PÓLEMPIRYCZNA METODA WYZNACZANIA POTENCJAŁU ODDZIAŁYWANIA NEMATYCZNEGO CIEKŁEGO KRYSZTAŁU Z PODŁOŻEM

Projekt badawczy 7 T08A 023 08

dr hab. Jerzy Kędziński¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Charakterystyka kontrast - napięcie twistowego i supertwistowego nematycznego wyświetlacza ciekłokrystalicznego (NWC) zależy od energii kotwiczenia molekuł ciekłokrystalicznych na ściankach komórki. Znajomość potencjału oddziaływania NCK - podłoże jest więc ważna zarówno z praktycznego, jak i teoriopoznawczego punktu widzenia. Celem przedstawionego projektu badawczego jest opracowanie półempirycznej metody wyznaczenia potencjału oddziaływania NCK - podłoże bez postulowania *a priori* analitycznej postaci tego oddziaływania. Za pomocą procedury samouzgodnionego pola dyrektorów (SCF) [1] chcemy wyznaczyć stałe materiałowe takie jak: stałe sprężystości K_{ii} , anizotropie: podatności diamagnetycznej $\Delta\chi$ i przenikalności elektrycznej $\Delta\epsilon$ dwóch nematycznych ciekłych kryształów (NCK), jednego o dodatniej anizotropii $\Delta\epsilon$, a drugiego o ujemnej. Następnie wykorzystując wcześniej wymienione wielkości planujemy wyznaczyć w postaci jawnej funkcję potencjału $F_S(\theta_S)$, opisującą oddziaływanie tych nematyków z podłożami przewodzącymi (ITO) pokrytymi lecytyną i poliimidem. Przeprowadzono optyczne i dielektryczne badania dla dwóch ciekłych kryształów LC1 i LC2, z których pierwszy jest dobrze znanym PCB, a drugi równomolową mieszaniną estrów Demusa (ED). Opracowano półempiryczną metodę do określenia potencjału oddziaływania ciekły kryształ - podłoże. Wykorzystując wyniki pomiarów stałej dielektrycznej ϵ i przesunięcia fazowego δ i stosując metodę samouzgodnionego pola dyrektorów oszacowano potencjał oddziaływania dla układów: LC1- poliimid, LC2- poliimid, LC1- lecytyna, LC2- lecytyna.

W konkretnych przypadkach badania potencjału oddziaływania NCK - podłoże, koniecznym jest rozwiązanie zagadnienia z warunkami granicznymi uwzględniającymi wkład energii powierzchniowej. Rozwiązanie takiego zagadnienia, przeprowadza

¹ Wojskowa Akademia Techniczna Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki Technicznej Instytut Fizyki Technicznej, ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa
współpraca :

Główny wykonawca: dr hab. Zbigniew Raszewski - prof. nadzw. Wojskowa Akademia Techniczna, ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

się metodami rachunku wariacyjnego. Całkowita energia swobodna przypadająca na jednostkę powierzchni ma postać:

$$\Gamma = \int_{-\frac{d}{2}}^{\frac{d}{2}} F(\theta, \theta_z) dz + F_S(\theta) \quad (1)$$

gdzie:

$F_S(\theta)$ - gęstość powierzchniowej energii swobodnej próbki, uwarunkowana skończonym kotwiczeniem na ściankach. Człon ten opisuje oddziaływanie NCK - podłoże, zwany jest funkcją energii kotwiczenia lub po prostu potencjałem oddziaływania NCK - podłoże. $F(\theta, \theta_z)$ - gęstość energii swobodnej próbki,

$$F(\theta, \theta_z) = F_K + F_E + F_M$$

gdzie:

F_K - gęstość energii swobodnej związanej z deformacją sprężystą NCK. F_E - gęstość energii swobodnej uwarunkowana oddziaływaniem NCK z polem elektrycznym. F_M - gęstość energii swobodnej uwarunkowana oddziaływaniem NCK i polem magnetycznym. $F_S = F_{S1} + F_{S2}$ - gęstość energii swobodnej opisująca oddziaływania powierzchniowe.

$$\theta_z = \frac{d\theta}{dz}, \quad \theta_1 = \theta\left(-\frac{d}{2}\right), \quad \theta_2 = \theta\left(+\frac{d}{2}\right), \quad d - \text{grubość komórki pomiarowej.}$$

Ponadto zakładamy, że energia sprężysta pochodząca od oddziaływania NCK - podłoże, zależy tylko od położenia direktora na powierzchni S. Równanie (1) wskazuje, że liczbowa wartość całkowitej energii swobodnej przypadającej na jednostkę powierzchni zależy od kształtu funkcji $\theta(z)$. Innymi słowy mówiąc, energia swobodna Γ jest funkcjonałem od funkcji rozkładu $\theta(z)$. Funkcja $\theta(z)$ daje ekstremum funkcjonału (1) wtedy i tylko wtedy, gdy jego pierwsza wariacja $\delta\Gamma = 0$. Ekstremum to będzie minimum funkcjonału Γ , jeżeli $\delta^2\Gamma$ jest większe od zera. Następnie możemy wyznaczyć w sposób półempiryczny pochodną potencjału oddziaływania względem

$$\text{kąta brzegowego } \frac{dF_S}{d\theta_S}.$$

Obecnie przedstawimy kolejne etapy półempirycznego sposobu wyznaczania $\frac{dF_S}{d\theta_S}$:

Zespół problemowy B.IV

1. Opieramy się na pomiarach $\varepsilon_{eff}^{\Psi} = f(U)$ przy $B = \text{const}$ i $\varepsilon_{eff}^{\Psi} = f(B)$ przy $U = \text{const}$., gdzie $\varepsilon_{eff}^{\text{exp}}$ mierzona przenikalność elektryczna, U - napięcie przyłożone do komórki pomiarowej.
 B - indukcja pola magnetycznego, w którym znajduje się komórka, $\Psi = \angle(\mathbf{E}, \mathbf{B})$, E - natężenie pola elektrycznego wewnątrz komórki ciekłokrystalicznej.
2. Obliczamy w przybliżeniu dwustałowym stałe dielektryczne $\varepsilon_{eff}^{\text{teor.}}$, przy założeniu silnego kotwiczenia ($W = \infty$) i różnych θ_B , wykorzystując stałe siłowe K_{11} i K_{33} obliczone w przybliżeniu jednostałowym przy zerowych deformacjach.
3. Na krzywe $\varepsilon_{eff}^{\text{teor}}$ nakładamy krzywą eksperymentalną $\varepsilon_{eff}^{\text{exp}}$. Krzywe $\varepsilon_{eff}^{\text{teor}}$ wyznaczone są przez punkty, dla których liczony jest moment elastyczny M_g przekazywany z objętości na powierzchnię. Punkty przecięcia charakterystyki eksperymentalnej (przy zmieniającym się θ_B i skończonej energii kotwiczenia z charakterystykami teoretycznymi otrzymanymi przy ($W = \infty$, $\theta_B = \text{const.}$) są punktami w których spełnione są równania Eulera-Lagrange'a wraz z warunkami brzegowymi.
4. Otrzymujemy w ten sposób graficzną zależność $M_g = f(\theta_B)$, czyli zależność

$$M_g := \frac{dF_S}{d\theta_S} \text{ pochodnej potencjału oddziaływania względem kąta brzegowego.}$$

Zależność ta została wyznaczona eksperymentalnie według procedury 1-5.

5. Ponieważ znamy $\frac{dF_S}{d\theta_S}$ jako funkcję θ_S to możemy wyliczyć współczynnik polarnej energii kotwiczenia, który dla małych deformacji wyraża się wzorem:

$$W_p(\theta_S) = \frac{\Delta M_g}{\Delta \theta_S} = \frac{d}{d\theta_S} [M_g] = \frac{d}{d\theta_S} \left(\frac{dF_S}{d\theta_S} \right) = \frac{d^2 F_S}{d\theta_S^2} \quad \theta_S = \theta_B = \theta_0$$

6. Wszystkie szczegóły techniczne omawianej procedury są w [2].

Otrzymane wartości współczynników energii kotwiczenia przedstawione są w tabeli :

Badany materiał	Poliimid	Lecytyna
PCB	Silne kotwiczenie	$2,1 \cdot 10^{-6} \text{Jm}^{-2}$
DE	$5,7 \cdot 10^{-6} \text{Jm}^{-2}$	Silne kotwiczenie

BIBLIOGRAFIA

- [1] Z.Raszewski, J.Kędzierski, J.Rutkowska , J.Zieliński, J.Żmija, R.Dąbrowski, T.Opara: Dielectric investigation of the diamagnetic anisotropy and elasticity of 4-trans-4'-n-hexyl-cyclohexyl-isothiocyanatobenzene (6CHBT)). *Liquid Crystals*, 14, 1993, 1959
- [2] J. Kędzierski, Z.Raszewski, M. A. Kojdecki, J.Rutkowska, P.Perkowski, W. Piecek, J. Zieliński, J. Żmija, L. Lipińska: Determination of the liquid crystal - substrate interaction potential by optical and dielectric methods. *Proceedings of. SPIE, Liquid Crystals: Materials Science and Applications*, 3318, 1997, 304

OZNACZENIE STRUKTURY KRystalicznej I MECHANIZMU PRZEMIAN FAZOWYCH W NOWYCH MATERIAŁACH SUPERJONOWYCH Z UKŁADU $Me_2XO_4-Li_2XO_4$ (ZWIĄZKI TYPU $Me_4LiH_3(XO_4)_4$ I INNE) GDZIE $Me = Rb, Cs, K, NH_4$; $X = S, Se$ ORAZ Z UKŁADU $Cu_6PB_{6-x}X_x$ gdzie $X=Br, Cl$ $B= S, Se$

Projekt badawczy 7 TO8A 027 09

doc.dr hab. Adam Pietraszko¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Materiały wykazujące duże przewodnictwo jonowe znajdują w ostatnich latach szerokie zastosowanie (np. stałe elektrolity, sensory różnych typów itp.). Szybki rozwój zastosowań tych materiałów nie idzie w parze z poznaniem mechanizmu mikroskopowego zjawisk związanych z przewodnictwem jonowym. Badania strukturalne są tu konieczne, ale konwencjonalne metody analizy efektów dyfrakcyjnych niejednokrotnie nie wystarczają do badań strukturalnych. Obok tradycyjnych metod analizy rentgenowskiej konieczne jest stosowanie nowych metod analizy strukturalnej, takich jak badania przy użyciu promieniowania synchrotronowego, dwuwymiarowe liczniki pozycyjnie czułe oraz specjalistyczne dyfraktometry rentgenowskie. W oparciu o dane strukturalne kryształu można obliczyć drogi migracji nośników, energię aktywacji przeskoku z jednej pozycji do innej, wyjaśnić anizotropię przewodnictwa, dobrać optymalne parametry składu kryształu w przypadku otrzymywania nowych materiałów superjonowych itp.

Kryształy $Me_4LiH_3(BX_4)_4$ mimo stosunkowo niskiego przewodnictwa superjonowego z σ rzędu 10^{-1} [$\Omega^{-1}m^{-1}$] budzą zainteresowanie rolą jaką odgrywają w tym przewodnictwie protony. Przy współpracy z Instytutem Fizyki Molekularnej PAN otrzymano monokryształy, w których została wyznaczona anizotropia przewodnictwa i oznaczone temperatury przemian fazowych. Przeprowadzone zostały kompleksowe badania strukturalne materiałów należących do przewodników superjonowych typu $Me_4LiH_3(BO_4)_4$, gdzie $Me = K, Rb, NH_4$ a $B = S$ i Se oraz kryształów $RbLiSO_4$, $CsLiSO_4$ i kryształów mieszanych $Rb_{1-x}Cs_xSO_4$ [1,8]. Oznaczono struktury krystaliczne w temperaturze pokojowej, w fazach niskotemperaturowych (ferroelastycznych) oraz w fazach superjonowych. Kryształy należące do grupy $Me_4LiH_3(BO_4)_4$ są przewodnikami jonowymi w których nośnikiem ładunku są protony. Wykonując oznaczenia struktury w różnych temperaturach poniżej i powyżej przejścia superjonowego oznaczono charakter wiązań wodorowych, wyznaczono modele migracji nośników

¹ Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław, e-mail: adam@highscreen.int.pan.wroc.pl

protonów w fazie superjonowej. W strukturze krystalicznej typu $\text{Me}_1\text{LiH}_3(\text{BO}_4)_4$ tetraedry BO_4 tworzące tetramer, połączone są dwoma słabszymi i jednym silnym wiązaniem wodorowym. Charakter tych wiązań ulega zmianie w fazie superjonowej tworząc dwuwymiarowe układy wiązań wodorowych ze statystycznym uporządkowaniem atomów wodoru. W kryształach typu $\text{Me}_1\text{LiH}_3(\text{BO}_4)_4$ z $\text{Me}=\text{Rb}$, NH_4 i $\text{B}=\text{S}$, Se potwierdzono obok przejść fazowych do fazy superjonowej także przemiany fazowe typu para-ferroelastyk [2b]. Przeprowadzone zostały precyzyjne pomiary parametrów sieci krystalicznej w zakresie temperatury od 80 K do 550 K z dokładnością $\Delta a/a=10^{-5}$ oraz wyznaczone zostały tensory rozszerzalności termicznej, zwłaszcza ich anomalie w pobliżu przemian fazowych.

Dodatkowo przeprowadzono badania strukturalne kryształów $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$ o podobnym charakterze wiązań atomowych, wykazujących duże przewodnictwo protonowe powyżej 403K o prawie izotropowym charakterze. Podobne badania zostały przeprowadzone dla kryształów $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$. Kryształy $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ należą do przewodników jonowych z nośnikiem ładunku na atomach Cu. W tym materiale przemiana fazowa z fazy normalnej do superjonowej zachodzi już w temperaturze $T_s = 168\text{K}$ i związana jest z przejściem ze struktury z uporządkowanym układem atomów Cu w fazie normalnej mającej symetrię Cc do wysoko-symetrycznej struktury typu F43m, w której atomy Cu mogą obsadzać statystycznie wiele pozycji.

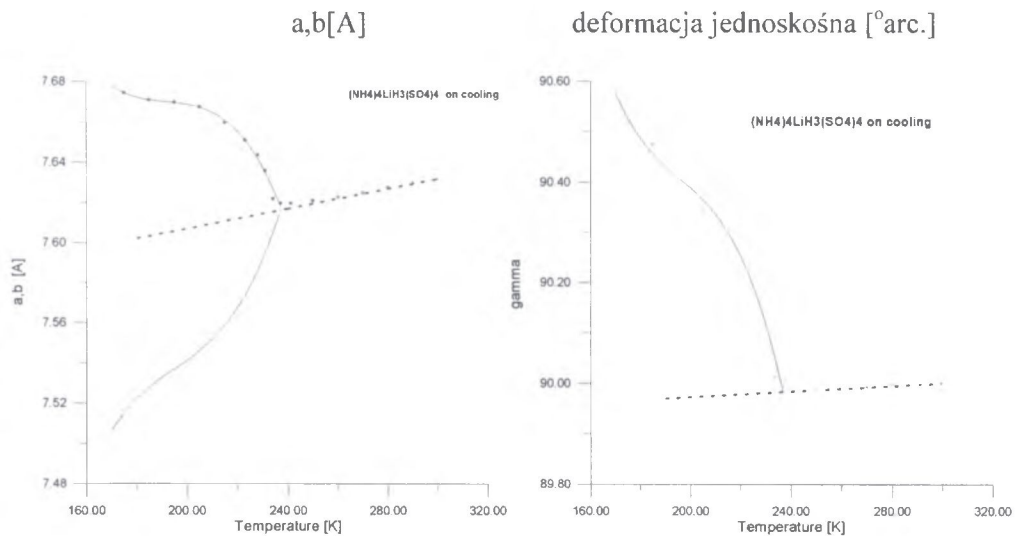
W badaniach wykorzystano automatyczny rentgenowski dyfraktometr Bonda KM4BOND dla precyzyjnego pomiaru parametrów sieci krystalicznej z dokładnością $\Delta a/a=10^{-5}$ (Rys.1) Wykonano także część pomiarów przy użyciu nowego dyfraktometru rentgenowskiego z dwuwymiarowym detektorem CCD (Rys 2).

Tabela 1. Dane strukturalne dla badanych kryształów $\text{Me}_4\text{LiH}_3(\text{BO}_4)_4$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ i $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$. W tabeli podano temperatury przejść fazowych, oznaczone grupy przestrzenne oraz temperatury dla których oznaczono strukturę.

typ kryształu	Faza ferroelast.	T_C	Faza para-elast.	T_S	Faza superjonowa	Refer.
$\text{Rb}_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$	P2 ₁ 110K	131K	P4 ₁ 295K	485K	P4 ₁ 450K	1
$\text{Rb}_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$	P2 ₁ --	101K	P4 ₁ 295K	449K	P4 ₁ 460K	1
$(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$	P2 ₁ 175K	233K	P4 ₁ 300K	335K	P4 ₁ 400K	2b,6
$(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SeO}_4)_4$	P2 ₁ --	266K	P4 ₁ 298K	342K	P4 ₁ --	6
$\text{K}_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$	P4 ₁ 125K i 298K			440K	P4 ₁ 443K, 460K, 480K	2a,4
$\text{K}_4\text{LiH}_3(\text{SeO}_4)_4$	P4 ₁ 300K			425K	P4 ₁ --	2a,4

Zespół problemowy B.IV

typ kryształu	Faza ferroelast.	T_c	Faza paraelast.	T_s	Faza superjonowa	Refer.
$K_4LiD_3(SO_4)_4$	$P4_1$ 170K i 296K			425K	$P4_1$ ---	4
$(NH_4)_4H_2(SeO_4)_4$	P-1 295			378K	P-1 385K	5
Cu_6PS_5Br	Cc 130K	166K	Cc 170K	268K	F43m. 300K i 420K	3,7

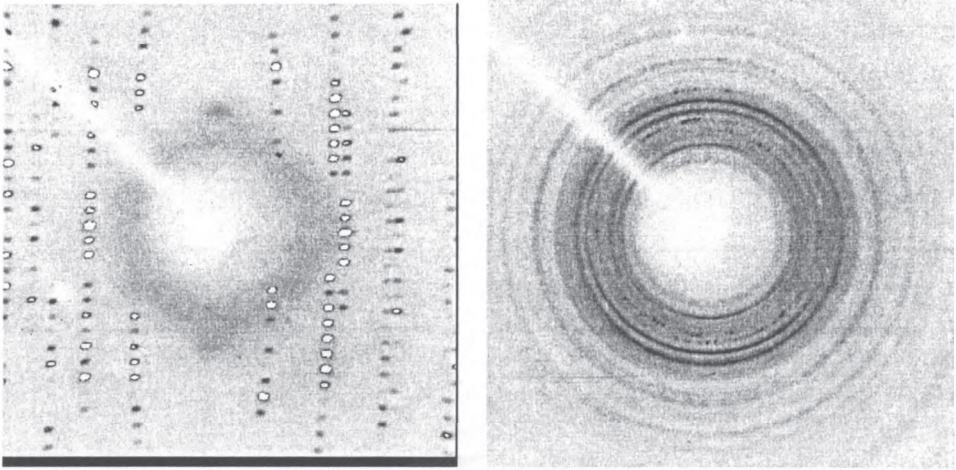


Rys.1. Zależność temperaturowa parametrów a i b sieci krystalicznej i deformacji jednoskośnej w obszarze przemiany fazowej para-ferroelastyk dla kryształu $(NH_4)_4LiH_3(SO_4)_4$ [7]).

Te dwa urządzenia pomiarowe należą do najnowocześniejszych urządzeń do analizy rentgenowskiej i mogą być wykorzystane także w różnych badaniach materiałowych np. do oznaczeń struktury warstw epitaksjalnych, oznaczenia struktury realnej kryształu itp.

Rotacja dookoła osi c_{tet} ”
w 415K

oraz po przejściu do fazy superjonowej
w 430K



Rys. 2. Obrazy zarejestrowane dla $(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$ na detektorze CCD.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A. Pietraszko: X-Ray study of order-disorder phase transitions, XVII Congress of Crystallography, Seattle, 1996, Collected Abstracts C-442 (wykład)
- [2a] A. Haznar, A. Pietraszko: Crystal structure and phase transition of protonic conductor $\text{K}_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$. XVII European Crystallographic Meeting, Lisboa, 1997, Abstracts str. 191 (poster.)
- [2b] A. Pietraszko, A. Haznar: Ferroelastic and superionic phase transition of $(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$ crystal. XVII European Crystallographic Meeting, Lisboa 1997, Abstracts str. 140 (poster.)
- [3] A. Pietraszko, A. Haznar: Struktura krystaliczna a migracja jonów Cu w kryształach $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, VI Krajowe Sympozjum: Przewodniki Szybkich Jonów, Mogilany, 1997, wykład
- [4] A. Haznar, A. Pietraszko: The crystal structure analysis of $\text{K}_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$ at range 90K to the crystal melting temperature. do Acta Cryst. B (n press)
- [5] A. Pietraszko, B. Hilczer, A. Haznar: Mechanism of the superionic phase transition in $(\text{NH}_4)_4\text{H}_2(\text{SeO}_4)_3$, Solid State Communications (in press)
- [6] A. Haznar, A. Pawłowski, A. Pietraszko: Ferroelastic and superionic phase transitions of $(\text{NH}_4)_4\text{LiH}_3(\text{SO}_4)_4$ crystal - w przygotowaniu do druku.
- [7] A. Haznar, A. Pietraszko: Structural analysis of Cu-ions transport in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystal., (in press)
- [8] A. Pietraszko, K. Łuklaszewicz, J. Stępień-Damm: Crystal structure and phase transitions in mixed crystals $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{LiSO}_4$. (in press)

METALE, CERAMIKA, KOMPOZYTY, SZKŁA, TECHNOLOGIE GRUBOWARSTWOWE

PRZEBIEG SPOTKANIA

Obrady sesji panelowej Zespołu C prowadził doc. Zdzisław Librant z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych. Na posiedzeniu zostały przedstawione wyniki 20 projektów badawczych, które podzielono na 3 grupy tematyczne:

C.I - Szkła

C.II - Metale, kompozyty, złącza, pasty

C.III - Materiały ceramiczne

C.I - Szkła - omówiono 7 projektów badawczych

W pierwszej grupie tematycznej związanej z wytwarzaniem i badaniem właściwości *szkła* większość referatów poświęcona była m.in. różnym aspektom optoelektronicznych aplikacji, wytworzonych w realizowanych projektach badawczych materiałów. A więc opracowano materiały szkliste dla optyki środkowej podczerwieni, optoelektroniki i techniki światłowodowej, zbadano możliwość zastosowania szkieł fototropowych jako odwracalnych nośników informacji, dla zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych zaproponowano amorficzne i mikrokrystaliczne cienkie warstwy stopów krzem-węgiel, dalej opracowano szkła fluorkowe domieszkowane jonami ziem rzadkich m.in. do światłowodów cylindrycznych i planarnych. Dalsze referaty z tej grupy tematycznej poświęcone były różnym aspektom mieszanego przewodnictwa jonowo-elektronowego w szklach srebrowo-wanadianowo-fosforanowych i modeli transportu elektrycznego w warstwach tlenek rutenu-szkło ołowiowo-borokrzemowe. Jeden projekt poświęcony był szkłom jako materiałom konstrukcyjnym.

C.II - Metale, kompozyty, złącza, pasty - omówiono 6 projektów badawczych

Drugi obszar tematyczny *metale, kompozyty, złącza, pasty*, był z natury rzeczy bardziej zróżnicowany niż dwa pozostałe, chociaż połowa wystąpień poświęcona była technologiom złączowym. Przedstawiono dwa referaty poświęcone połączeniom ceramiczno-metalowym, jeden z zastosowaniem spoiw kompozytowych z włóknem węglowym, drugi z zastosowaniem lutów aktywnych typu AgCuTi. Jeden referat dotyczył badań nad lutami bezołowiowymi w aspekcie wpływu zawartości halogenków w topnikach na kinetykę zwilżania i na właściwości połączeń. Dwa dalsze wystąpienia dotyczyły różnych aspektów technologii grubowarstwowej, mianowicie opraco-

wania past światłoczułych oraz zjawisk przewodnictwa, polaryzacji elektrycznej i szumów strukturalnych w grubowarstwowych kompozytach sadza/poliestroimid. Jeden referat w tym obszarze tematycznym był poświęcony zagadnieniom wspomaganego komputerowo modelowania procesów obróbki cieplnej w metalurgii.

C.III - Materiały ceramiczne

- omówiono 5 projektów badawczych

W trzecim obszarze tematycznym *ceramika*, przedstawione referaty pochodziły tylko z dwóch ośrodków; Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN i z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych. Przedstawiono badania przewodnictwa cieplnego azotków glinu i galu oraz badania nad fazami na granicach ziaren w tworzywach ceramicznych. Trzy ostatnie referaty w Zespole CIII dotyczyły badań nad mikrowarstwowymi kompozytami ceramicznymi, oceny za pomocą spektroskopii Ramana naprężeń wewnętrznych w ceramice korundowej oraz wpływu atmosfer dwutlenku i tlenku węgla w podwyższonych temperaturach na twardość Vickersa tworzyw korundowych i korundowo-cyrkonowych.

WNIOSKI Z DYSKUSJI PANELOWEJ

Dyskusję prowadzono po każdym wystąpieniu chociaż czas, który można było na to przeznaczyć, był mocno ograniczony. Wiele pytań szczegółowych pozwalało na lepsze zorientowanie się w prezentowanych problemach. W ogólnej dyskusji, którą w ograniczony sposób udało się przeprowadzić, znalazł się głos wyrażający rozczarowanie faktem, że spotkanie nie dało recepty na wdrożenie wyników badań uzyskiwanych w ramach grantów (temat Seminarium został określony jako "Rezultaty projektów badawczych KBN i możliwości ich wdrożenia"). W dalszym ciągu dyskusji stwierdzono jednak, że przedstawiony w części ogólnej seminarium, referat przedstawiciela Agencji Techniki i Technologii określił ramy aktywności państwa w przeniesieniu wyników prac badawczych do przemysłu. Skorzystanie z tej aktywności zawsze pozostanie sprawą autora wyników badań. Nadzieję na przyszłość daje rosnąca bardzo wolno, ale rosnąca, aktywność podmiotów gospodarczych w poszukiwaniu nowych technik i technologii.

TEKSTY REFERATÓW

STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI SZKIEŁ I TWORZYW SZKLANO-KRYSTALICZNYCH Z UKŁADU $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ MODYFIKOWANYCH TLENKAMI TiO_2 , ZrO_2 , Y_2O_3

Projekt badawczy 7 408D 054 10

doc. dr Władysław Bugajski¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Nowoczesne technologie stawiają coraz większe wymagania materiałom konstrukcyjnym. Głównie chodzi o stałość własności mechanicznych w szerokim zakresie temperatur pracy, wysoką odporność korozyjną, wysoką odporność na ścieranie. Często wymaganiom tym mogą sprostać materiały ceramiczne rozumiane szeroko jako ceramika tlenkowa i nietlenkowa. Badania nad ceramiką mechaniczną prowadzone są w dwóch kierunkach:

- opracowanie nowych materiałów i technologii ich wytwarzania o lepszych parametrach termomechanicznych,
- prace zmierzające do poprawy własności, głównie mechanicznych, produkowanych aktualnie ceramik.

Jedną z możliwości poprawy własności mechanicznych ceramik spiekanych jest wprowadzenie dodatku tlenku cyrkonu. Działanie wzmacniające tlenku cyrkonu polega na wykorzystaniu przemiany martenzytycznej fazy trójskośnej w jednoskośną. Przemianie tej towarzyszy zwiększenie objętości ziaren tlenku cyrkonu. Wokół ziaren fazy tetragonalnej pojawiają się naprężenia ściskające, wywołane dążeniem fazy tetragonalnej do przejścia w odmianę jednoskośną. W przypadku ziaren tlenku cyrkonu większych od „krytycznych” pojawiają się mikropęknięcia, które zapobiegają propagacji pęknięcia w osnowie. Gdy ziarna cyrkonu są mniejsze od „krytycznych”, a wytrzymałość matrycy duża, ziarna cyrkonu pozostają w formie 3-skośnej. Rozprzestrzeniające się pęknięcie prowadzi do relaksacji naprężeń z pochłonięciem energii pęknięcia. Dalsza propagacja pęknięcia wymagałaby dostarczenia dodatkowej energii.

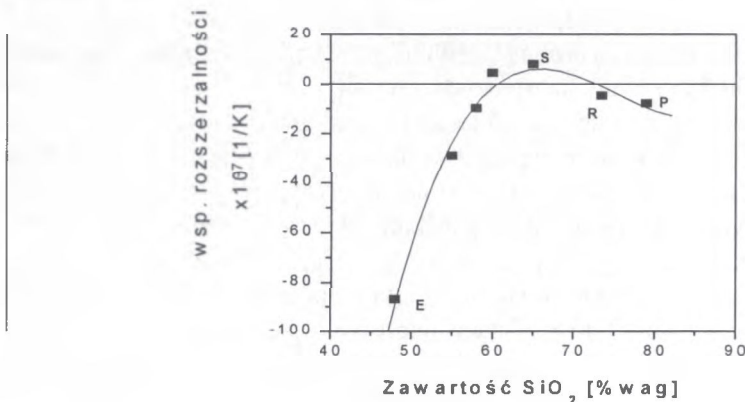
Opisany mechanizm wzmacniania został wykorzystany do podniesienia własności mechanicznych ceramiki na bazie układu $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Wybór układu podykto-

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

wany został tym, że tworzywa ceramiczne otrzymane na jego bazie charakteryzują się szerokim zakresem współczynnika rozszerzalności termicznej od ujemnych ($-8,7 \times 10^{-6}$ 1/K) po dodatnie (10×10^{-6} 1/K). Szczególnie interesujące, z punktu widzenia zastosowań praktycznych, są tworzywa o zerowej wartości współczynnika i one były głównym obiektem zainteresowań autorów projektu. Podniesienie własności mechanicznych takiej ceramiki daje możliwość otrzymania tworzywa o dobrych parametrach termicznych i mechanicznych. Celem pracy było więc określenie własności termicznych i mechanicznych ceramiki szklano-krystalicznej na bazie układu $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ modyfikowanej tlenkiem tytanu i tlenkiem cyrkonu stabilizowanym itrem (3 %mol.). Prowadzono także badania kinetyki krystalizacji i badania strukturalne szkieł i szkłoceramiki z tego układu. Materiał szkłoceramiczny charakteryzuje się tym, że oprócz fazy krystalicznej występuje faza szklista, zlokalizowana głównie w granicach międzyziarnowych. Materiał taki łączy w sobie własności tworzyw krystalicznych i szkieł. Tworzywa szkłoceramiczne otrzymywano metodą spiekania proszków szklanych. Metoda ta daje szerokie możliwości formowania wyrobu wszystkimi technikami dostępnymi w ceramice, co w przypadku ceramiki technicznej jest niezwykle ważne. Ponadto, pozwala na wykorzystanie techniki wzmacniania wyrobu dodatkiem tlenku cyrkonu. W celu realizacji projektu zakupiono programowany piec laboratoryjny do kontrolowania procesu krystalizacji i spiekania, oraz młyn obrotowo-wibracyjny do szybkiego przemiatu fryty szklanej do uziarnienia poniżej $1 \mu\text{m}$.

WŁASNOŚCI TERMICZNE

Badaniami objęto głównie szkłoceramiki o składach leżących na linii SiO_2 β -eukryptyt ze względu na szczególnie duże możliwości zastosowań. W badanym zakresie współczynnik rozszerzalności termicznej zmienia się zgodnie z zależnością pokazaną na Rys.1.



Rys.1. Zależność współczynnika rozszerzalności termicznej w funkcji zawartości SiO_2 .

Zespół problemowy C.I

Oznaczenia na Rysunku: E- β -eukryptyt, S- β -spodumen, R-ortoklaz litowy, P-petalit.

Współczynnik rozszerzalności termicznej badano w zakresie 20-800 °C. Tlenek cyrkonu stabilizowany itrem (3% mol.) powoduje wzrost współczynnika proporcjonalnie do jego zawartości.

WŁASNOŚCI MECHANICZNE

Parametry mechaniczne oceniane były na podstawie badań wytrzymałości na ściskanie i na zginanie. Wytrzymałość na ściskanie badanych szkłoceramik z dodatkiem 18 % wag cyrkonu mieści się w granicach 450 - 900 MPa, natomiast wytrzymałość na zginanie w zakresie 100 - 200 MPa. Opracowane tworzywo charakteryzuje się następującymi parametrami :

Współczynnik rozszerzalności α $\times 10^{-6}$ [1/K]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Maksymalna temperatura pracy [K]	Główna faza
0,1	750	170	1273	spodumen

Parametry termiczne i mechaniczne badanych tworzyw pozwalają zakwalifikować je do grupy ceramik termomechanicznych mogących pracować przy średnich obciążeniach mechanicznych w zakresie temperatur 273 - 1273 K.

OBSZARY MOŻLIWYCH ZASTOSOWAŃ

1. Ceramika stosowana w układach mikrofalowych,
2. Zawory płytkowe i kulowe,
3. Układy regulacji,
4. Pompy do tłoczenia cieczy i gazów w szerokim zakresie temperatur,
5. Łożyska kulkowe i ślizgowe do zastosowań w mikromaszynach szybkoobrotowych,
6. Elementy silnika samochodowego (wirniki sprężarek, uszczelnienia),
7. Pompy próżniowe typu Root'a,
8. Dysze pistoletów malarskich, dysze palników,
9. Elementy przewodzenia nici w przemyśle włókienniczym,
10. Spoiwo do materiałów ściernych SiC, TiC, BN,
11. Osnowa kompozytów wzmacnianych włóknami SiC, C.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.C. Garvie, R.H. Hannink, R. T. Pascoe, Nature 258, 1975, 703
[2] R. Stevens, Zirconia and Zirconia Ceramic, Magnesium Electron Ltd, Leeds 1990

- [3] F.A. Hummel, J. Am. Ceram. Soc. 34, 1951, 235
- [4] S. Kinckerbocker, M.R. Tuzzolo, S. Lawhorne, J. Am. Ceram. Soc. 72, 10, 1989, 873
- [5] J.J. Shyu, H.H. Lee, J. Am. Ceram. Soc. 78, 8, 1995, 2161

NOWE AMORFICZNE PRZEWODNIKI ELEKTRONOWO-JONOWE (SZKŁA SREBROWO-WANADIANOWO-FOSFORANOWE)

Projekt badawczy 3P 407 030 07

dr hab. Jerzy E. **Garbarczyk**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Celem badań było otrzymanie materiałów wykazujących mieszane przewodnictwo elektronowo - jonowe, w których dokonując systematycznej zmiany składu chemicznego można by było przechodzić w sposób ciągły od przewodnictwa prawie czysto elektronowego do przewodnictwa czysto jonowego. Duże możliwości poznawcze z punktu widzenia badań przewodnictwa mieszanego stwarzają szkła superjonowe, zawierające tlenki metali przejściowych. Skład chemiczny materiałów szklanych może być w szerokim zakresie zmieniany, co umożliwia modyfikację ich właściwości fizycznych, w szczególności elektrycznych.

Nasz wybór padł na szkła układu poczwórnego AgI - Ag₂O - V₂O₅ - P₂O₅. W układzie tym: V₂O₅ pełni rolę podstawowej substancji szkłotwórczej oraz źródła jonów V⁴⁺ i V⁵⁺, odpowiedzialnych za hoppingowe przewodnictwo elektronowe, P₂O₅ jest wspomagającą substancją szkłotwórczą, Ag₂O jest modyfikatorem zaś AgI - domieszką odpowiedzialną za wysokie przewodnictwo jonów Ag⁺. Szkła tego układu wykazują mieszane elektronowo-jonowe przewodnictwo elektryczne, które w zależności od składu chemicznego może być prawie czysto jonowe (duża zawartość AgI) lub prawie czysto elektronowe (duża zawartość V₂O₅). Jedną z ważnych zalet szkieł tego układu jest to, że niezależnie od składu chemicznego można je otrzymywać w takim samym stosunkowo prostym procesie technologicznym (metoda *press quenching*).

BADANIA

Badania ww. szkieł koncentrowały się przede wszystkim na ich właściwościach elektrycznych. Pomiarów wykonano metodą spektroskopii immitancyjnej. Dodatkowo, w celu wyznaczenia temperatur przejścia szklatego (mieszczących się w zakresie 75-280°C) i rekrytalizacji (115-340°C) przeprowadzono pomiary termicznej analizy różnicowej (DTA). Przeprowadzono także analizę rentgenograficzną otrzymanych szkieł, która potwierdziła ich amorficzność. Wykonano serię pomiarów elektronowego rezonansu paramagnetycznego w celu detekcji jonów

¹ Politechnika Warszawska Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki, ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa <http://rcin.org.pl>

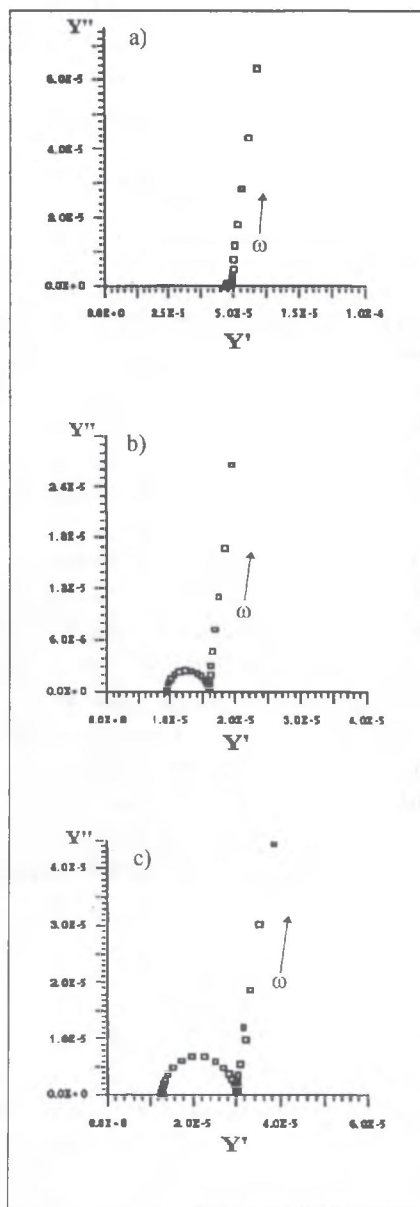
wanadu, występujących w stanie ładunkowym V^{4+} . Badania te uzupełniono o pomiary mikrotwardości (600-2800 MPa) i gęstości (3,9-5,4 g/cm³).

ZAKUPIONA APARATURA

W ramach projektu zakupiono zestaw do rozplania katodowego Polaron SC 502.

WYNIKI BADAŃ

Rysunki 1 i 2 przedstawiają zmianę charakteru widm admitancyjnych badanych szkieł wraz ze zmianą ich składu chemicznego (polegającego na wzroście koncentracji Ag przy jednoczesnym spadku koncentracji V). Widmo z Rys. 1a wskazuje, że przewodnictwo elektryczne odpowiadającego mu szkła jest prawie całkowicie elektronowe, zaś widmo z Rys. 2 jest charakterystyczne dla szkła wykazującego czyste przewodnictwo jonowe. W pierwszym przypadku (Rys. 1a) polaryzacja przyelektrodowa jest szczątkowa, a diagram admitancyjny zaczyna się w punkcie $\text{Re}(Y) = Y' \neq 0$, co przy elektrodach blokujących jony srebra oznacza występowanie przewodnictwa stałoprądowego (elektronowego). W drugim przypadku (Rys.2) zdecydowanie przeważa polaryzacja przyelektrodowa, która jest rezultatem blokowania ruchliwych jonów Ag^+ . Przewodnictwo elektryczne ma czysto jonowy charakter, gdyż półokrąg admitancyjny praktycznie zaczyna się w punkcie $Y' = 0$ (brak przewodnictwa stałoprądowego). Pomiedzy tymi skrajnymi przypadkami, badane szkła wykazywały mieszane, elektronowo-jonowe przewodnictwo elektryczne, na co wskazuje charakter ich widm admitancyjnych (Rys. 1b,c). Wraz ze wzrostem przewodności jonowej (wzrost koncentracji kationów Ag^+) i spadkiem przewodności elektronowej (spadek zawartości V), półokrąg admitancyjny staje się coraz większy i przesuwają się w stronę początku układu współrzędnych, na

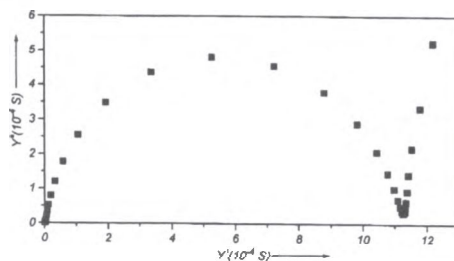


Rys. 1 Ewolucja widm admitancyjnych szkieł o składach: a) 0/18/70/12, b) 0/20/64/16, c) 4/16/64/16, $t=35^{\circ}C$.

Zespół problemowy C.I

płaszczyźnie zespolonej admitancji. Analizując widma admitancyjne można wyznaczyć wartości elektronowej i jonowej składowej przewodności elektrycznej. Zestawienie tych przewodności przedstawione jest w Tab.1.

Tab.1. Przewodność elektronowa σ_e , jonowa σ_i i całkowita σ_c badanych szkieł w temperaturze 60°C.



Rys. 2 Widmo admitancyjne szkła superjonowego o składzie 30/45/25/0.

Skład chemiczny szkła*	$\sigma_e / 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_i / 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$	$\sigma_c / 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$
0/18/70/12	5,81	0,25	6,06
0/20/64/16	1,93	1,21	3,14
4/16/70/16	1,07	2,10	3,17
18/12/56/14	1,77	4,06	5,83
24/6/56/14	0,12	5,25	5,37
30/45/25/0	0,02	24,26	24,28
50/30/20/0	<0,01	445,0	445,0

* symbol x/y/z/t oznacza skład $x\text{AgI}-y\text{Ag}_2\text{O}-z\text{V}_2\text{O}_5-t\text{P}_2\text{O}_5$, gdzie x,y,z,t procenty molarne

MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA WYNIKÓW

Otrzymane przewodniki mogą znaleźć zastosowanie w stałych ogniwach elektrochemicznych (mikrobateriach), w których elektrolitem byłby przewodnik jonowy (szkło o dużej zawartości AgI), elektrodą dodatnią- materiał o mieszanym przewodnictwie, z dominującą składową elektronową, a elektrodą ujemną warstwa napyłonego próżniowo srebra.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.Garbarczyk, M.Wasiucionek, B.Wnętrzewski, W.Jakubowski, Phys.Stat.Sol. (a) 156, 1996, 441-449
- [2] M.Wasiucionek, J.Garbarczyk, B.Wnętrzewski, P.Machowski, W.Jakubowski, Solid State Ionics, 92,1996, 155-160

- [3] J.Garbarczyk, M.Wasiucionek, K.Krasowski, P.Machowski, Materiały VI Krajowego Sympozjum nt. Przewodniki Szybkich Jonów, Kraków- Mogilany, 10-12 września 1997
- [4] X Międzynarodowa Konferencja Joniki Ciała Stałego (Solid State Ionics-10), Singapur, 4-9 grudnia 1995
- [5] V Krajowe Sympozjum nt. Przewodniki Szybkich Jonów, Grybów, 9-11 września 1995

OPRACOWANIE SYNTEZY SZKIEŁ FLUORKOWYCH DOMIESZKOWANYCH JONAMI ZIEM RZADKICH

Projekt badawczy 8 S 501 044 07

dr inż. Kazimierz Jędrzejewski¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Szklą fluorkowe charakteryzują się szerokim oknem transmisyjnym w przedziale 0,2- μm . Inna struktura energetyczna tych szkieł oraz niskie energie fononów w porównaniu z najczęściej spotykanymi szklami krzemionkowymi i fosforanowymi sprawiają, że przewidywana jest znaczna liczba przejść emisyjnych o dużej sprawności kwantowej w przypadku domieszkowania jonami ziem rzadkich.

Pojawiają się szerokie możliwości aplikacyjne w telekomunikacji, optoelektronice, medycynie i ochronie środowiska. Długość fali 1,3 μm jest niezwykle interesująca z powodu braku do tej pory wystarczająco sprawnych kwantowo wzmacniaczy, które mogą być zastosowane w torach światłowodowych, gdy minimum dyspersji jest podstawowym kryterium doboru długości fali nośnej. Wzmacniacze fluorkowe dla 1,55 μm są uznawane (Alcatel) za korzystniejsze ze względu na szersze i bardziej płaskie pasmo przenoszenia, co jest zaletą przy stosowaniu wielu wzmacniaczy w linii rozwijanej multipleksacji DWDM. Wzmocnienie optyczne w rejonie 2,7 μm pozwala myśleć o wykonaniu źródła dużej mocy stosowanego jako narzędzie chirurgiczne. Pojawiły się już światłowodowe źródła koherentne o mocy kilkudziesięciu W przy pracy ciągłej oraz kilku kW w pracy impulsowej bez degradacji termicznej i optycznej włókna. Uzyskanie przejść promienistych w zakresie widzialnym jest możliwe z udziałem procesu *up-konwersji*. Jedynie w szklach opartych na bazie fluorków można wyraźnie obserwować to zjawisko. Krótka długość fali z niebieskiego i zielonego obszaru widma jest szczególnie interesująca ze względu na możliwość zbudowania źródeł do zapisu danych w pamięciach dysków optycznych o większej gęstości informacji niż dotychczas. Domieszki jonów ziem rzadkich można łatwo wprowadzić w matryce tych szkieł. Współczynnik załamania rzędu 1,5 łatwość obróbki mechanicznej, odporność na wodę i słabe kwasy decydują również o atrakcyjności naukowej tego materiału.

Celem projektu było wykonanie aparatury technologicznej i opracowanie syntezy szkieł fluorkowych, w szczególności otrzymanie aktywnego szkła fluorkowego typu

¹ Politechnika Warszawska Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki ul.Koszykowa 75, 00-662 Warszawa, e-mail: kpj@ipe.pw.edu.pl
współpraca:

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

ZBLAN. Również wskazano na możliwości uzyskiwania struktur światłowodowych cylindrycznych i planarnych z otrzymanych aktywnych szkieł fluorkowych.

HARMONOGRAM PRAC BADAWCZYCH

Podstawę projektu stanowiło opracowanie konstrukcji urządzeń technologicznych niezbędnych do syntezy szkieł w warunkach kontrolowanej atmosfery ochronnej. Większość elementów opracowanego stanowiska powstała od podstaw w ITME. Zaprojektowano i wykonano system wentylacji, instalacji wodnej z sieci komunalnej i wody ziemniczej z wewnętrznego systemu zasilania, instalacji gazowych, w tym gazów technicznych i sprężonego powietrza oraz wykonano rampę dla zasilania systemu czystym azotem oraz zmodernizowano instalację elektryczną. Dla uniezależnienia się od wahań jakości gazu atmosfery ochronnej niezbędnej do prawidłowego przebiegu procesu syntezy szkieł (typowa atmosfera ochronna, w której prowadzony jest proces ma być pozbawiona wilgoci i niekontrolowanej zawartości tlenu) zainstalowano oczyszczalniki eliminujące zawartość tlenu i pary wodnej. Zastosowano miernik wilgotności umożliwiający pomiar w zakresie $0,01 \div 1500$ ppm z dokładnością $\pm 6\%$. Na wyjściu oczyszczalnika otrzymano gaz o zawartości poniżej $0,5$ ppm O_2 i H_2O .

Od podstaw została zbudowana eksperymentalna dwuczłonowa komora reakcyjna przeznaczona do syntezy szkieł w atmosferze ochronnej (*glove-box*). Układ komory przedstawiono w środkowej części Rys.1. Jedno pomieszczenie w tej komorze służy do magazynowania i przygotowywania surowców do syntezy. W drugiej umieszczono dwa piece reakcyjne. Obie części komory są niezależnie płukane gazem. Połączone są otworem z hermetycznym zamknięciem dla przeniesienia odważonego i wymieszanego surowca z jednej części do drugiej. Do komory dołączono układ śluzowania z systemem płukania śluzu czystym azotem i układem odpompowywania pompą próżniową. Niewielkie nadciśnienie gazu (azotu) we wnętrzu komory zapewnia ~ 1 cm wysokości słup oleju silikonowego znajdujący się na wylocie gazu z komory. Zabezpiecza on też przed cofnięciem się zanieczyszczonego powietrza do komory.

Wykonano dwa piece do pracy we wnętrzu komory reakcyjnej. Jeden piec wysokotemperaturowy (do 1200°C), silnie chłodzony wodą, jest przeznaczony do wytopu szkieł. Drugi piec niskotemperaturowy (do 600°C), również chłodzony wodą, jest przeznaczony do wygrzewania formy odlewniczej oraz odpężniania wytopionych szkieł. Oba piece mają specjalnie zaprojektowane i wykonane układy do precyzyjnej kontroli temperatury PID w oparciu o regulatory i odpowiednie sterowniki tyrystorowe. Zastosowano termopary typu Pt10% Rh/Pt (typ S) pracujące w zakresie $0 \div 1600^\circ\text{C}$.

Końcowym elementem ciągu technologicznego jest scrubber znajdujący się na wylocie gazów z komory reakcyjnej. Służy on do dezaktywacji wodą, ewentualnych lotnych składników powstałych w czasie syntezy szkła, przede wszystkim par fluorowodoru. Został wykonany łącznie z systemem usuwania tych zanieczyszczeń i układem wentylacji na zewnątrz budynku.

OTRZYMANE WYNIKI

Wybrano producentów najczystszych surowców i przeprowadzono rozpoznanie cenowe biorąc pod uwagę wykonanie światłowodów o niewielkich stratach w przyszłości. Jako optymalny skład przyjęto szkło o składzie $53\text{ZrF}_4 + 20\text{BaF}_2 + 4\text{LaF}_3 + 3\text{AlF}_3 + 20\text{NaF}$ znane pod nazwą ZBLAN. Jest to najbardziej stabilny system, odporny na krystalizację w czasie wyciągania światłowodu.

Zakupiono bardzo czyste surowce typu Fluortran^R (*fibre grade*) w tym fluorki ziem rzadkich NdF_3 , ErF_3 i PrF_3 jako najbardziej reprezentatywne domieszki aktywne. Ze względu na wysoką cenę ilość zakupionych surowców była bardzo ograniczona, co nie dawało możliwości prowadzenia rozległych eksperymentów.

Proces syntezy szkła prowadzony był w tyglu platynowym PtIr₂, z pokrywką. Tylko ZrF_3 jest materiałem niskotopliwym, $T_{\text{top}} = 600^\circ\text{C}$. Pozostałe kryształy mają temperaturę topnienia powyżej 1000°C . W związku z tym następuje powolne rozpuszczanie tych kryształów w cieczy ZrF_3 . Stwarza to konieczność długotrwałego przetrzymywania wytopu w wysokiej temperaturze, aż do całkowitego rozpuszczenia surowców. Jest to też powodem większej lotności ZrF_3 , gdyż ciśnienia par w funkcji temperatury dla poszczególnych składników są podobne. Z tego powodu dodawano nieco większe ilości tego surowca niż zakładano w składzie molowym.

Piec do topienia z umieszczonym w nim wsadem podgrzewa się do temperatury $750\div 800^\circ\text{C}$ i przetrzymuje w tej temperaturze przez 2-3h. Następnie temperaturę obniża się powoli do temperatury odlewu, tj. ok. $600\div 640^\circ\text{C}$, wygrzewając w tej temperaturze przez $\sim 0,5\text{h}$, celem ujednorodnienia rozkładu temperatury.

Piec do wygrzewania (odprężania) podgrzewano do temperatury $290\div 300^\circ\text{C}$. Po krótkotrwałym wygrzewaniu temperaturę obniżano do temperatury odlewania, tj. $220\div 260^\circ\text{C}$. Po odlaniu próbkę schładzano do temperatury pokojowej z prędkością $\sim 0,3^\circ\text{C}/\text{min}$.

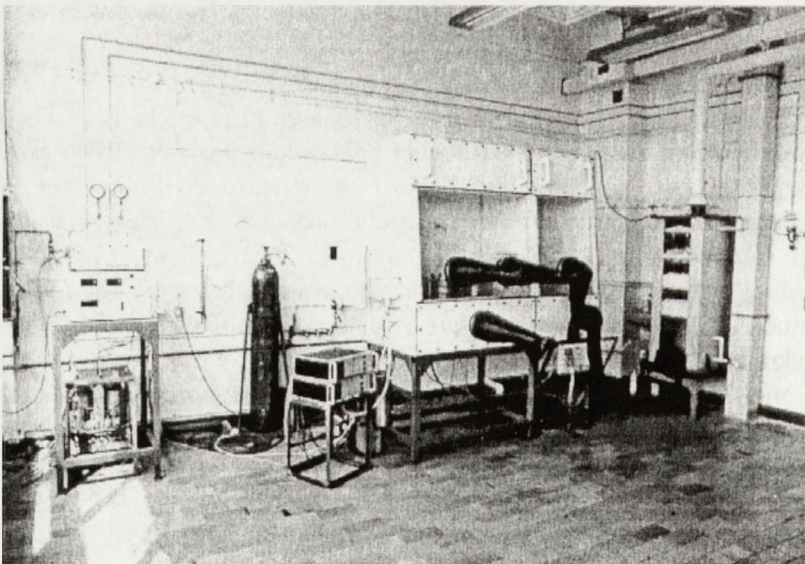
W ITME zmierzono współczynnik załamania szkła $n=1,497$ oraz temperaturę transformacji $T_g=259^\circ\text{C}$ i dylatometryczną temperaturę mięknięcia $\text{DTM}=282^\circ\text{C}$. Oszlifowane i wypolerowane próbki szkieł przekazano do badań do Instytutu Optoelektroniki WAT oraz do Instytutu Mikro- i Optoelektroniki Politechniki Warszawskiej dla przeprowadzenia pomiarów transmisji szkieł i prób spektroskopowych fluorescencji. Łatwość cięcia i polerowania oraz jakość otrzymanych próbek, podobnie jak w obróbce typowych szkieł tlenkowych, pozwala przygotowywać cienkie równoległościennne płytki jako podłoża struktur planarnych. Na Rys.2 przedstawiono cztery próbki wykonanych szkieł, od lewej kolejno szkła ZBLAN domieszkowanego 1% mol Nd^{3+} , 2% mol Nd^{3+} , 1% mol Er^{3+} i 1% mol Pr^{3+} . Krzywe spektralne dla szkieł z zawartością 1% mol domieszek pokazano na Rys. 3, 4 i 5. Maksyma absorpcji są charakterystyczną cechą jonów ziem rzadkich. Dla tych długości fal można oczekiwać preferencyjnych pasm pompowania materiału umożliwiających uzyskanie wzmocnienia i akcji laserowej w zakresie bliskiej podczerwieni.

MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA WYNIKÓW PRACY

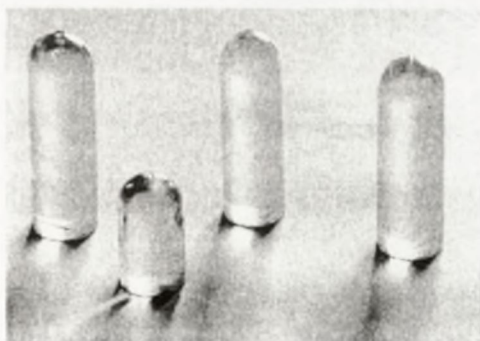
Obecnie trwają kolejne próby wytopów szkieł. Zwiększono ich masę, a zatem i długość cylindrycznych próbek. Dzięki zwiększeniu długości próbek możliwe będzie wyciąganie szkła w postać światłowodu.

Celem projektu było opracowanie syntezy szkieł fluorkowych z przeznaczeniem do zastosowania w technice laserowej i światłowodach cylindrycznych i planarnych. Zbudowano od podstaw urządzenia technologiczne służące do wytwarzania szkieł fluorkowych i zsyntetyzowano serię szkieł ZBLAN. Dzięki szerokiemu przedziałowi transmisji optycznej szkła fluorkowe posiadają unikalne własności, dzięki którym ich przewaga nad typowymi szklami krzemianowymi jest znacząca i mogą one w przyszłości znaleźć szerokie zastosowanie. Proponuje się ich użycie w szerokopasmowych wzmacniaczach optycznych dla pasma $1,55 \mu\text{m}$ (domieszkowanie erbem), wzmacniaczach $1,3 \mu\text{m}$ (domieszkowanie praeodymem), laserach światłowodowych. Można wykorzystać zjawisko *upkonwersji* do wykonania źródeł koherentnych w zakresie światła widzialnego. Możliwe jest również zbudowanie źródła dużej mocy jako narzędzia chirurgicznego w paśmie $2,7 \mu\text{m}$ (silne pochłanianie na jonach OH⁻ żywej tkanki).

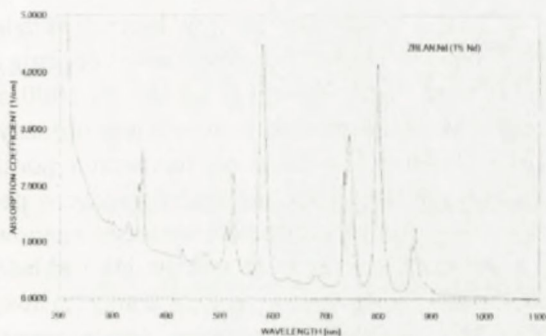
ITME dysponuje obecnie próbkami szkieł typu ZBLAN z domieszkami Nd, Er i Pr lub bez nich w postaci prętów cylindrycznych i równoległościennych płytek podłożowych. Urządzenia technologiczne są przygotowane do wykonywania próbek o zmodyfikowanym składzie i poziomie domieszek ziem rzadkich w zależności od potrzeb odbiorcy. Trwają prace związane z przetworzeniem otrzymanych szkieł w postać cylindrycznego światłowodu.



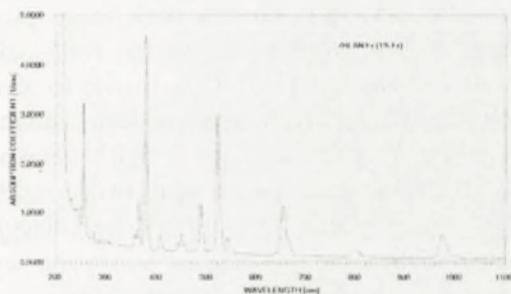
Rys.1. Stanowisko laboratoryjne do syntezy szkieł fluorkowych wykonane w ITME.



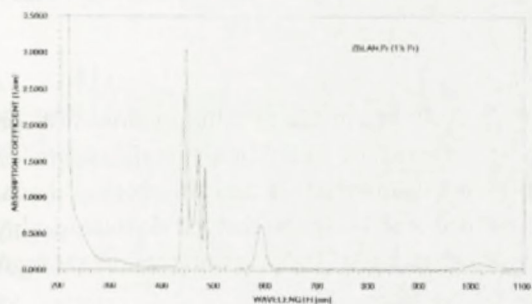
Rys.2. Próbkę wytopionych szkieł fluorkowych typu ZBLAN, domieszkowanych jonami ziem rzadkich.



Rys.3. Krzywe spektralne szkła ZBLAN domieszkowanego 1% mol Nd^{3+} .



Rys.4. Krzywe spektralne szkła ZBLAN domieszkowanego 1% mol Er^{3+} .



Rys.5. Krzywe spektralne szkła ZBLAN domieszkowanego 1% mol Pr^{3+} .

MODEL TRANSPORTU ELEKTRYCZNEGO W WARSTWACH RuO₂-SZKŁO

Projekt badawczy 8 T11B 038 09

prof. dr hab. inż. Andrzej Kusy¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Warstwy RuO₂-szkło są nanokompozytami typu metal-izolator, w których składnik typu metalicznego (RuO₂) i izolacyjnego (szkło ołowiuowo borokrzemowe) cechują się średnimi rozmiarami cząstek odpowiednio d od 10 do 40 nm i D od 500 do 1000 nm. Warstwy te znajdują od szeregu lat zastosowanie w produkcji mikroelektronicznych układów hybrydowych oraz termometrów i bolometrów na zakres temperatur poniżej 1K. Mechanizm transportu elektrycznego w tych warstwach nie został jeszcze w pełni wyjaśniony i opisany. Dokonanie takiego opisu jest niezbędne dla lepszego opanowania oraz dalszego rozwoju technologii i wykorzystania samych warstw jak i układów mikroelektronicznych. Opis taki stworzy m.in. podstawy dla syntezy komputerowego modelu warstw oraz do projektowania procesu technologicznego wspomaganego komputerem.

Prace teoretyczne i doświadczalne zrealizowane w ramach niniejszego projektu badawczego pozwoliły na przeprowadzenie opisu właściwości warstw RuO₂-szkło w kategoriach teorii perkolacji i interferencji kwantowej [1-4]. Umożliwiło to identyfikację dwóch punktów krytycznych, które zostały zaobserwowane podczas zmian koncentracji objętościowej RuO₂ (ν) w warstwie. Przy koncentracji $\nu < 0,02$ nanokompozyt RuO₂-szkło wykazuje właściwości izolacyjne zbliżone do właściwości szkła. W zakresie $0,02 < \nu < 0,04$ obserwuje się występowanie tzw. progu perkolacyjnego (krytycznego ułamka objętościowego) oznaczanego dalej jako ν_c . Został on wyznaczony poprzez aproksymację charakterystyki konduktywności stałoprądowej, σ , w funkcji koncentracji RuO₂ równaniem potęgowym znanym z teorii perkolacji klasycznej

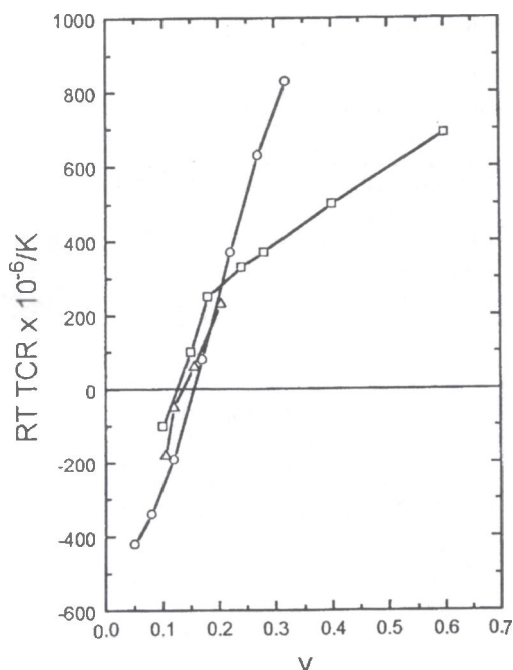
$$\sigma = \sigma_0 (\nu - \nu_c)^t \quad (1)$$

gdzie σ_0 jest stałą, a t jest wykładnikiem krytycznym dla konduktywności. W przedziale $\nu > \nu_c$ obserwuje się połączenie geometryczne składnika metalicznego, czyli istnienie połączonego pęku cząstek RuO₂ rozciągającego się na całą objętość badanego systemu. Wartości ν_c uzyskiwane z aproksymacji szeregu danych doświadczalnych równaniem (1) zawierają się na ogół w przedziale 0,02-0,04. Jednocześnie szczegóło-

¹ Politechnika Rzeszowska Wydział Elektryczny Katedra Podstaw Elektroniki
ul. W.Pola 2, 35-959 Rzeszów, e-mail: akusy@prz.rzeszow.pl

we badania numeryczne wykazały, że w modelu perkolacyjnym zbliżonym do modelu typu *random void*, w którym stosunek średnich rozmiarów cząstek $\chi=D/d$ był znacznie większy od jedności (jak w rzeczywistych nanokompozytach), krytyczny ułamek objętościowy dla perkolacji klasycznej wynosi $\nu_c \cong 0,02$ [4]. Obserwowane praktycznie małe wartości klasycznego progu perkolacyjnego ν_c zostały więc zinterpretowane w kategoriach modelu perkolacyjnego z segregacją wyrażoną ilościowo poprzez stosunek χ rozmiarów cząstek składników: izolacyjnego i przewodzącego.

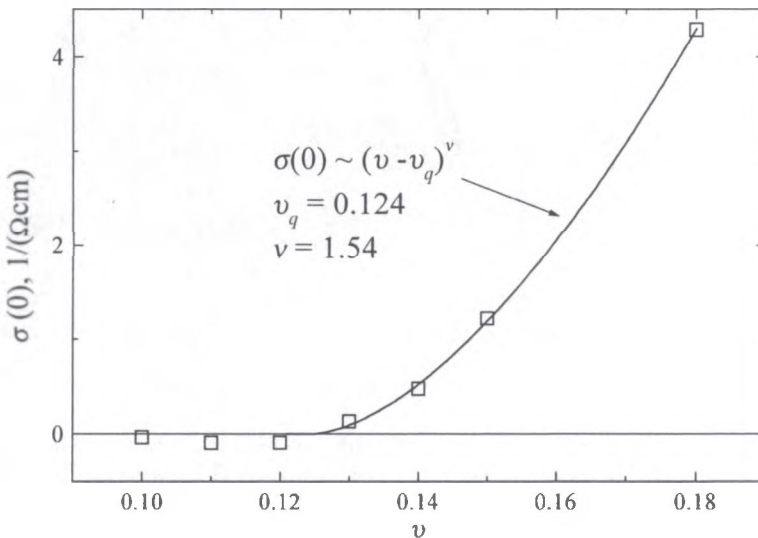
W związku z powyższym należało się spodziewać, że temperaturowy współczynnik rezystancji (TWR), w szczególności taki, który jest wyznaczany dla temperatury pokojowej, będzie dodatni w zakresie koncentracji $\nu > \nu_c$. Przeprowadzone w ramach niniejszego projektu badania kilku serii nanokompozytów RuO₂-szkło pokazały jednak, że TWR określany dla temperatury $T=300\text{K}$ zmienia znak przy koncentracjach RuO₂ znacznie większych od ν_c , bo znajdujących się w zakresie od 0,12 do 0,15 (Rys.1).



Rys.1. Temperaturowy współczynnik rezystancji wyznaczony dla temperatury pokojowej dla trzech serii warstw RuO₂-szkło, różniących się współczynnikiem segregacji χ : kółka ($\chi=14$), kwadraty ($\chi=55$), trójkąty ($\chi=130$) [4].

Zmiana znaku TWR wyznaczonego dla temperatury 300K była traktowana przez szereg autorów studiujących nieuporządkowane systemy metaliczne, w tym m.in. przez Imry [5] oraz Kaveh i Motta [6], jako przesłanka wskazująca na mające wystąpić kwantowe przejście metal-izolator. Uzyskane obserwacje stały się dlatego impul-

sem do przeprowadzenia dalszych badań nanokompozytów RuO₂-szkło w szczególności w zakresie koncentracji RuO₂, dla których występowała zmiana znaku TWR wyznaczanego dla 300K. Koncepcja tych badań była następująca. Jeśli dla koncentracji $\nu = \nu_q > \nu_c$ występuje kwantowe przejście metal-izolator, to konduktywność ekstrapolowana do zerowej temperatury Kelvina, $\sigma(0)$, powinna znikać przy tej koncentracji. Punkt ν_q , w którym zero-temperaturowa konduktywność staje się równa zero jest interpretowany jako kwantowy próg perkolacyjny. Jego definicja jest przejrzysta w oparciu o konduktancję systemu mezoskopowego obliczaną dla $T=0K$. Gdy $\nu < \nu_q$, zero-temperaturowa konduktancja $G(0)$ jest eksponencjalną funkcją rozmiaru L systemu mezoskopowego, $G(0) \propto \exp(-L/\xi_{loc})$, zaś gdy $\nu > \nu_q$, $G(0) \propto L$. Te ostatnie zależności dotyczące $G(0)$, zostały zweryfikowane dla systemu mezoskopowego z perkolacją kwantową w badaniach numerycznych prowadzonych w ramach niniejszego projektu. Aby zbadać jak zależy $\sigma(0)$ od ν , należało zbadać charakterystyki temperaturowe konduktywności warstw dla różnych koncentracji RuO₂ w funkcji temperatury w zakresie $T < 1K$. Badania takie zostały przeprowadzone dla próbek o koncentracjach $\nu = 0,10, 0,11, 0,12, 0,13, 0,14, 0,15$ i $0,18$, a wstępne wyniki tych badań zostały przedstawione w pracy [7]. Wykazały one, że w zakresie $T < 1K$ konduktywność badanych warstw daje się opisać równaniem $\sigma = a + bT^\gamma$ przy $\gamma = 0,20$. Aproksymacja danych doświadczalnych tym równaniem pozwala zatem wyznaczyć $a \equiv \sigma(0)$. Uzyskane w ten sposób wartości konduktywności zero-temperaturowej dla różnych koncentracji RuO₂ zostały przedstawione na Rys.2.



Rys.2. Zero-temperaturowa konduktywność, $\sigma(0)$, uzyskana z aproksymacji danych doświadczalnych σ w funkcji temperatury w zakresie $T < 1K$ równaniem $\sigma = a + bT^\gamma$ przy $\gamma = 0,20$ w funkcji ułamka objętościowego RuO₂ [7].

Dane przedstawione na Rys.2 aproksymowano równaniem

$$\sigma(0) \propto (\nu - \nu_q)^s \quad (2)$$

uzyskując optymalne wartości $\nu_q=0,124\pm 0,13$ oraz $s=1,54\pm 0,28$. Krytyczny wykładnik dla konduktywności jest równy $s=(d-2)\nu$, gdzie d jest wymiarowością systemu a ν jest wykładnikiem krytycznym dla długości lokalizacji $\xi_{loc}\propto(\nu-\nu_q)^\nu$. Oznacza to, że dla $d=3$, $s=\nu$. Uzyskaną wartość s można więc porównać z wartościami ν dla długości lokalizacji uzyskanymi na drodze numerycznej dla przejścia metal-izolator typu Andersona. Na tej drodze uzyskano w systemie nieuporządkowanym z równomiernym rozkładem energii węzłów $\nu=1,5\pm 0,1$ [8], $\nu=1,5\pm 0,2$ [9] oraz w ramach niniejszego projektu dla systemu perkolacyjnego (z binarnym rozkładem energii węzłów) $\nu=1,6\pm 0,2$ [1]. Otrzymane dla nanokompozytów RuO₂-szkło wartości wykładnika krytycznego s pozostają więc w dobrej zgodności z wartościami tego wykładnika uzyskanymi dla przejścia metal-izolator typu Andersona. W dodatku wartość $\nu_q=0,124\pm 0,013$ uzyskana z aproksymacji danych doświadczalnych równaniem (2) jest w dobrej zgodności z wartością ν_q , dla której TWR określany dla 300K zmienia znak.

Opisane wyniki badań stanowią podstawę dla komputerowego modelu warstw RuO₂-szkło opartego na przypadkowej sieci rezystancyjnej z trójpunktowym rozkładem rezystancji połączeń [10].

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.W.Stadler, A.Kusy, R.Sikora, J. Phys.: Condens. Matter 8, 1996, 2981
- [2] A.Kusy, A.W.Stadler, G.Hałdaś, R.Sikora, Physica A 241, 1997, 403
- [3] K.Bobran, A.Kusy, A.W.Stadler, G.Wilczyński, Int. J. Electronics 78, 1995, 113
- [4] A.Kusy, Physica B 240, 1997, 226
- [5] Y.Imry, Phys. Rev. Lett. 44, 1980, 469; Y.Imry J. Appl. Phys. 52, 1981, 1817
- [6] M.Kaveh, N.F.Mott, J. Phys. C: Solid State Phys. 15, 1982, L707
- [7] A.Kusy, A.W.Stadler, K.Mleczek, D.Żak, G.Wilczyński, P.Szałański, Z.Zawiślak, G.Grabecki, T.Dietl, W.Plesiewicz, Extended Abstracts of the International Conference on Localization in Solids, Localization'96, Jaszowiec, August 3-6, 1996
- [8] B.Kramer, MacKinnon, Rep. Prog. Phys. 56, 1993
- [9] P.Lambrianides, H.B.Shore, Phys. Rev. B 50, 1994, 7268
- [10] A.Kusy, A.Kolek, Physica A 157, 1989, 130; A.Kolek, A.Kusy, Phys. Rev. B 43, 1991, 11274

AMORFICZNE I MIKROKRystaliczne CIENKIE WARSTWY STOPÓW KRZEM-WĘGIEL DO ZASTOSOWAŃ W URZĄDZENIACH OPTOELEKTRONICZNYCH

Projekt badawczy 7 S201 025 07

dr Tomasz Stapiński¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Potencjalne możliwości zastosowania cienkich warstw amorficznych i mikrokryształicznych stopów krzemu z węglem w urządzeniach optoelektronicznych były głównym powodem zainteresowania tymi materiałami. Dotychczas stosowane w ogniwach słonecznych cienkie warstwy p-i-n na bazie amorficznego uwodornionego krzemu, z uwagi na optyczną przerwę energetyczną równą około 1,7 eV absorbowały krótkofalową część widma widzialnego. Poszukiwania szły w kierunku znalezienia materiału o zbliżonych własnościach fotoelektrycznych do α -Si:H, który posiadałby przerwę większą od 1,7 eV. Takim właśnie materiałem jest amorficzny stop krzemu z węglem α -SiC:H, którego przerwa wzbroniona wynosi ponad 2 eV.

Dzięki wieloletnim naukowym kontaktom Katedry Elektroniki AGH z Politechniką w Turynie i Laboratorium "Elettrorava - SpA" Savonera w Turynie zdecydowana większość badanych próbek została wytworzona we Włoszech na skomputeryzowanym nowej generacji wielokomorowym urządzeniu do PECVD - *metoda osadzania z fazy gazowej ze wspomaganie plazmowym*. Szczegółowy opis tego urządzenia znajduje się w pracy [1].

BADANIA

Przeprowadzone badania obejmowały pomiary własności elektrycznych mikrokryształicznych i amorficznych stopów krzem-węgiel takich jak ruchliwość nośników prądu, koncentracja, charakterystyk prądowo-napięciowych, fotoprzewodnictwa stacjonarnego i modulowanego efektu piezorezystancyjnego.

APARATURA

Zakupiono wzmacniacz Lock-in firmy Stanford, źródło prądowe Keithley 220 oraz próżniomierz pojemnościowy. Zmodernizowano stanowisko do badania efektu Halla, zbudowano stanowisko do modulowanego fotoprądu.

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Elektrotechniki Automatyki i Elektroniki
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

WYNIKI BADAŃ

Eksperyment oparty na efekcie Halla pozwolił na uzyskanie informacji o typie przewodnictwa koncentracji nośników prądu oraz ich ruchliwości. Domieszkowanie stopów węglem z jednej strony zwiększa optyczną przerwę energetyczną materiału co jest korzystne z punktu widzenia zastosowań w ogniwach słonecznych, z drugiej zaś strony powoduje spadek przewodnictwa właściwego o kilka rzędów wielkości.

Temperaturowe pomiary przewodnictwa ciemnego pozwoliły na określenie mechanizmu transportu elektrycznego w nie domieszkowanych amorficznych stopach uwodowanego krzemu i węgla. W niskich temperaturach przewodnictwo elektryczne jest zdominowane przez zmiennozasięgowy hopping w stanach zlokalizowanych. W temperaturach wyższych od pokojowej przeważa transport w stanach rozciągniętych, przewodnictwo ciemne silnie zależy od stopnia krystaliczności cienkich mikrokryształicznych warstw krzem-węgiel. W przypadku całkowicie połączonych mikrokryształów przewodnictwo elektryczne ma miejsce poprzez perkolacyjne wysoko przewodzące krystaliczne ścieżki. Zmiana ruchliwości z temperaturą wskazuje na barierowy charakter rozpraszania nośników prądu [2,3]. Badanie transportu elektrycznego $\mu\text{-SiC:H}$ w silnym polu elektrycznym wskazują, że materiał mikrokryształiczny można modelowo traktować jako matrycę barier Schottky'ego w układzie „back-to-back” z szeregowo połączonym rezystorem [4]. Zaobserwowano spadek wysokości bariery potencjału ze wzrostem koncentracji elektronów. W zakresie niskich temperatur model diod Schottkiego przestaje obowiązywać. Prąd elektryczny spowodowany jest przez tunelowanie elektronów z poziomu Fermiego w amorficznej tkance $\alpha\text{-SiC:H}$ do $c\text{-Si}$ (pseudometalu n^+).

Występowanie efektu fotoelektrycznego jest jednym z warunków zastosowania danego materiału w diodach elektroluminescencyjnych (LED) oraz ogniwach słonecznych. Określa się tzw. współczynnik fotoczułości materiału, który jest stosunkiem przewodnictwa przy zadanym oświetleniu do przewodnictwa ciemnego $\sigma_{\text{ph}}/\sigma_{\text{d}}$. Temperaturowa zależność fotoprzewodnictwa i przewodnictwa w $\alpha\text{-SiC:H}$ wskazuje na półprzewodnikowy charakter przewodnictwa materiału. Maksymalny uzyskany współczynnik fotoczułości dochodził do 10^6 , co jest wynikiem porównywalnym z amorficznym krzemem wysokiej jakości. Przerwa energetyczna wynosiła około 2 eV.

Bezpośrednio z eksperymentu modulowanego fotoprądu, określono położenie w przerwie energetycznej stanów nieobsadzonych D^- . Ich znaczna koncentracja powyżej $10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ stanowi przeszkodę w klasyfikacji danego materiału jako fotowoltaicznego. W przypadku $\alpha\text{-SiC:H}$ średnia gęstość stanów w przerwie dochodziła do wartości 10^{17} cm^{-3} . Metodą fotoprądu zaniku określono ruchliwość dryfu μ_{d} przyjmując jako wzorzec próbkę $\alpha\text{-Si:H}$. Wyniosła ona dla tej próbki $\alpha\text{-SiC:H}$ $3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Zbadano zmianę przewodnictwa właściwego w funkcji naprężenia. Zmierzono współczynnik piezorezystancji w temperaturze pokojowej, który wyniósł -6. Zdaniem autorów raportu fakt, że mikrokryształiczny stop krzemu z węglem wykazuje efekt

piezorezystancyjny stwarza dodatkową możliwość zastosowania tego stopu w czujnikach naprężeń i deformacji [5].

WNIOSKI

Optymalną metodą otrzymywania warstw krzem-węgiel jest metoda PECVD w mieszance gazowej: silan, metan rozcieńczonej wodorem, przy ciśnieniu całkowitym 70 Pa i przepływie gazów równych 5 sccm, 3 sccm, 100 sccm i temperaturze 180 - 200 °C. Warstwy α -SiC:H miały następujące parametry: przewodnictwo ciemne $5 \cdot 10^{-13}$ S/cm, foto-przewodnictwo $5 \cdot 10^{-6}$ S/cm, koncentracja defektów w przerwie 10^{17} cm⁻³, energia Urbacha 60 meV, optyczna przerwa energetyczna wg Tauc'a 1,95 eV. Uzyskane wielkości wskazują, że α -SiC:H otrzymany w tych warunkach technologicznych spełnia warunki stawiane materiałom fotowoltaicznym i może być zastosowany jako tzw. warstwa "okienna" typu "p" α -Si:H:B w heterozłączowym ogniwie słonecznym metal/p, α -SiC:H / i, α -Si:H / n, α -Si:H / metal. Większa przerwa wzbroniona w α -SiC:H umożliwia przejście do obszaru "i" krótkofalowej części widma.

Czynnikiem ograniczającym jasność diod elektroluminescencyjnych LED są uskoki barierowe na styku warstw "p/i" oraz "i/n". Szerokopasmowy amorficzny krzem - węgiel typu "i" teoretycznie umożliwia emisję światła żółtego lub zielonego. Ograniczeniem są jednak elektrody typu "n" i "p" z domieszkowanego amorficznego SiC:H o przerwie wzbronionej, nie większej niż 2 eV. Badany mikrokrystaliczny stop krzem - węgiel domieszkowany fosforem z uwagi na bardzo duże przewodnictwo właściwe rzędu 10 S/cm przy przerwie wzbronionej do 2,2 eV jest materiałem spełniającym warunki stawiane elektrodom w diodach elektroluminescencyjnych. Innym praktycznym zastosowaniem domieszkowanego mikrokrystalicznego stopu krzem - węgiel o dużym przewodnictwie właściwym jest warstwa typu „n⁺” w tranzystorze polowym.

Autorzy projektu są zdania, że winny być kontynuowane prace nad otrzymaniem prototypu diody elektroluminescencyjnej na bazie amorficznego i mikrokrystalicznego SiC:H o przerwie wzbronionej od 2,2 eV do 2,7 eV. Bazę technologiczną Katedry Elektroniki AGH należałoby wyposażać w wielokomorowe stanowisko technologiczne ultrawysokiej próżni z transportem wewnętrznym.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Madan, P.Rava, R.E.I.Schopp: B.von Roedern, Appl. Surf. Sci. 70/71, 1993, 216
- [2] F.Demichelis, G.Crovini, F.Giorgis, C.F.Pirri, E.Tresso, T.Pisarkiewicz, T.Stapinski. E.Schabowska-Osiowska: Workshop on the International Use of Centres of Excellence and Joint Projects on Materials Science, Budapest, April 1993
- [3] T.Pisarkiewicz, T.Stapinski, F.Demichelis, F.Giorgis, C.F.Pirri: E.Tresso, Proc. 8th Int. School on Condensed Matter Physics, Varna, September 1994, ed. J. Marshall, Research Study Press, Taunton Somerset, 1995
- [4] T.Stapinski: Proc. XIX ISHM-Poland Chapter Ann.l Conf., Porąbka-Kozubnik, 17-20 September 1995
- [5] T.Stapinski: Proc. 20th Conf. of ISHM Poland, Jurata, Sept. 1996, 259

MATERIAŁY SZKLISTE DLA OPTYKI ŚRODKOWEJ PODCZERWIENI, OPTOELEKTRONIKI I TECHNIKI ŚWIATŁOWODOWEJ

Projekt badawczy 7 T08D 028 10

prof.dr hab.inż . Jan Wasylak¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Wymogi stawiane amorficznym materiałom szklistym pod kątem zastosowania w nowoczesnej optyce, optoelektronice i technice światłowodowej stanowiły motywację do podjęcia badań nad szklami specjalnymi, a w szczególności halogenkowo-chalkogenidkowymi.

Zbadano stan szklisty w układzie Sb_2Se_3 - $BaCl_2$ - $PbCl_2$ i stwierdzono, że ograniczony jest przez krystalizację i mieści się w następujących granicach stężeń mowych:

Sb_2Se_3	60-80 % mol.
$BaCl_2$	10-12 % mol.
$PbCl_2$	10-40 % mol.

Z uwagi na niekonwencjonalny sposób otrzymywania szkieł (duże trudności w przeprowadzeniu w stan szklisty) opracowano specjalną metodę syntezy tych szkieł, używając tygli z węgla szklistego i atmosfery ochronnej argonu.

Określono ich charakterystyczne temperatury i parametry zdolności szklotwórczych. Zbadano niektóre właściwości fizykochemiczne szkieł. Gęstość szkieł mieści się w granicach 4,6-4,7 g/cm³, mikrotwardość 2,43-2,55 GPa. Przepuszczalność świetlna szkieł obejmuje zakres 0,65-50 μm na poziomie 38-62 %. Transmisja w podczerwieni szkieł halogenkowo-chalkogenidkowych znacznie przewyższa wartości osiągane dla szkieł tlenkowych.

Średnia wartość współczynnika załamania badanych szkieł obliczonego na podstawie transmisji według wzoru [1]:

$$n(\lambda) = \frac{1 + \sqrt{1 - [T(\lambda)]^2}}{T(\lambda)} \quad \text{wynosi 4,068.}$$

Badane szkła wykazują silne nieliniowe właściwości optyczne. Podczas nasświetlania próbki została wygenerowana druga harmoniczna w wyniku wytworzenia w strukturze szkła dipolowej anizotropii oraz kierunkowych odkształceń. Obserwacja polegała na znalezieniu związku pomiędzy wpływem parametrów zewnętrznych,

¹ Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
Al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

a drugą harmoniczną generowaną w próbce szkła. Prowadzono badania zależności fotowzbudzonej drugiej harmonicznej, jako funkcji czasu naświetlania próbki. Wraz ze wzrostem czasu naświetlania wzrasta intensywność drugiej harmonicznej, której maksymalna wartość zostaje osiągnięta po ~ 140 min. i przy gęstości strumienia $18 \cdot 10^{13}$ foton/cm². Jest to prawdopodobnie związane z występowaniem metastabilnych strukturalnych obszarów wywołanych przez naświetlanie. Powstanie tych obszarów jest związane z przejściem elektronów ze stanu podstawowego do stanu przewodzenia, co powoduje powstanie elementów dipoli matrycy. Czas trwania fotowzbudzonej drugiej harmonicznej był zazwyczaj mniejszy niż 15 ns. Równocześnie ze wzrostem gęstości strumienia powyżej $13 \cdot 10^{16}$ foton/cm² występuje, pojawienie się trzeciej harmonicznej. Maksymalny sygnał był osiągnięty przy opóźnieniu pomiędzy laserem, a sondą mniejszym niż 45 ps.

Innym ważnym elementem badań było określenie zależności drugiej harmonicznej od temperatury w zakresie 5-8 K. Wyniki badań sugerują występowanie niskotemperaturowego uporządkowania struktury wynikającego z ugrupowania. Inną możliwością uzyskania uporządkowania wewnętrznego (oprócz naświetlania próbki) jest spowodowanie ekstremalnego, jednoosiowego nacisku na powierzchnię próbki. Prowadzi to do wywołania naprężeń i w konsekwencji do zmian parametrów szkła. Jednoosiowy nacisk na powierzchnię próbki, wynoszący 4 MPa prowadzi do zmiany transmisji próbki szkła i przy gęstości strumienia 10^{18} foton/cm² następuje istotne zmniejszenie przepuszczalności próbki. Sugeruje to, że w wyniku zewnętrznych sił następuje odkształcenie wiązań chemicznych oraz uporządkowanie strukturalne wewnątrz badanej próbki. Obserwowane efekty nieliniowe są również spowodowane odkształceniem tetraedrów SbSe₄ oraz drganiem mostków Sb-Se-Ba-Cl.

Wytworzenie w strukturze szkła dipolowej anizotropii oraz kierunkowych odkształceń pod wpływem światła o dużym natężeniu i odpowiedniej długości fali następuje pod wpływem przejść dużej ilości elektronów ze stanów podstawowych do stanów przewodzenia (fotoelektrony), czyniąc je bardziej podatnymi na oddziaływanie z zewnętrznym polem elektromagnetycznym. Prowadzi to do pojawienia się dalekosiężnego uporządkowania w kierunku propagacji światła.

Na podstawie obserwacji zmian natężenia drugiej harmonicznej w funkcji temperatury, można wnioskować występowanie w badanym szkłe niskotemperaturowego uporządkowania struktury wynikającego z przegrupowania.

Naprężenia mechaniczne wywołane w wyniku zewnętrznych sił powodują zmianę transmisji próbki.

Obserwacja zmian właściwości optycznych wraz ze zmianą zewnętrznego ciśnienia oraz temperatury sugeruje wykorzystanie badanego szkła jako niskotemperaturowych czujników temperatury i ciśnienia.

Przeprowadzone badania sugerują, że zwiększenie nieliniowych właściwości optycznych szkieł byłoby możliwe poprzez ich odpowiednie formowanie w polu elektrycznym lub w obecności spolaryzowanego światła, celem wprowadzenia wymaganej niesymetrii.

Zespół problemowy C.I

W wyniku wykazanych znacznych nieliniowych właściwości, badane szkło może znaleźć zastosowanie przy budowie elementów optyki zintegrowanej.

BIBLIOGRAFIA

[1] Fanderlik I.: Optical properties of glass, Elsevier 1983, 92

ZBADANIE MOŻLIWOŚCI ZASTOSOWANIA SZKIEŁ FOTOTROPOWYCH JAKO ODWRACALNYCH NOŚNIKÓW INFORMACJI (OBRAZU) WIELOKROTNEGO UŻYTKU

Projekt badawczy 3 P407 026 06

prof. dr hab. inż. Bolesław **Ziomba**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Szklą fototropowe charakteryzują się zdolnością tworzenia centrów barwnych w swojej strukturze w wyniku oddziaływania bodźca świetlnego o określonej długości fali. Proces taki jest odwracalny, a powstające pasmo absorpcji zanika po ustaniu działania je generującego bodźca. Wśród prowadzonych dotychczas prac badawczych w zakresie heterogenicznych szkieł fototropowych (zwanymi także fotochromowymi) daje się wyodrębnić dużą grupę prac zajmujących się szklami, w których fazę światłoczułą stanowiły halogenki srebra sensybilizowane jonami miedzi. Nieco mniejszą grupę prac można powiązać ze szklami bezsrebrowymi, w których faza światłoczuła zawiera halogenki miedzi sensybilizowane jonami kadmu.

Szklą fotochromowe srebrowohalogenkowe - najobszerniejsza grupa szkieł światłoczułych - jak dotychczas znalazły szerokie zastosowanie praktyczne jako szklą okularowe. Dla tych szkieł poszukiwano więc głównie mechanizmów, które zapewniłyby osiągnięcie krótkich czasów ściemniania przy napromieniowaniu i możliwe krótkich czasów relaksacji po ustaniu działania promieniowania.

W ostatnich czasach pojawia się coraz więcej wzmianek o innym możliwym praktycznym zastosowaniu szkieł fotochromowych, które może okazać się wielce rozwojowym. Jest to zastosowanie szklą fotochromowego w charakterze nośnika informacji (obrazu) wielokrotnego użytku. Są to jednak tylko sugestie, gdyż brak jest danych wskazujących na to, iż szklą te zostały już wykorzystane do wymienionych celów. Od szkieł przeznaczonych do takiego zastosowania będzie się wymagać, oprócz dobrej czułości na promieniowanie, przede wszystkim znacznie dłuższych czasów relaksacji, a więc będzie się poszukiwać takich mechanizmów, które będą umożliwiały spowolnienie procesów prowadzących do rozjaśniania szklą i zanikania obrazu. Szklą przeznaczone do tych celów powinny też posiadać dobrą odwracalność procesów ściemniania i rozjaśniania i nie wykazywać objawów zmęczenia. Z dwóch głównych grup szkieł fotochromowych do tych celów predestynowane są w pierwszej kolejności szklą bezsrebrowe miedziwohalogenkowe.

Przedmiotem projektu badawczego było określenie, czy możliwy jest taki dobór czynników oddziałujących na mechanizmy zachodzące w szkle fotochromowym

¹ Instytut Szklą i Ceramiki, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

Zespół problemowy C.1

podczas ściemniania i rozjaśniania, a więc - składu chemicznego szkła podstawowego i środków aktywizujących proces; warunków (czasu, temperatury, środowiska) wytopu szkła i jego dodatkowej obróbki cieplnej; warunków naświetlania dla otrzymania obrazu i jego zaniku - w celu wykorzystania tych czynników dla oddziaływania na mechanizmy procesów zachodzących w takich szklach, aby osiągnąć pożądany czas przebiegu ściemniania i rozjaśniania, a to znaczy uzyskać cechy predestynujące to szkło do zastosowania jako odwracalnych nośników informacji wielokrotnego użytku.

W toku realizacji projektu przestudiowano literaturę naukowo-techniczną w wyniku czego stwierdzono, że wymagania założone przy planowaniu projektu badawczego dla szkieł fotochromowych mogą być spełnione w pierwszej kolejności przy zastosowaniu szkieł miedziowokadmowych. Prowadzone badania były nakierowane na opracowanie syntezy takich szkieł, a także na poznanie mikrostruktury wewnętrznej i kinetyki procesów zachodzących w czasie ściemniania i rozjaśniania szkła fotochromowego, odpowiednio pod wpływem napromieniowania i ogrzewania. Pozwoliło to określić podstawowe parametry technologiczne prowadzenia syntez szkieł z grupy podstawowej i prowadzenia obróbki cieplnej otrzymanych próbek dla uzyskania fotochromowości szkła.

W ramach realizacji projektu badawczego zakupiono następujące urządzenia:

- oświetlacz typu 57 - 000 z optyką kwarcową i z lukową lampą rtęciową typu HBO - 200, wraz z zasilaczem typu 11-200 do tej lampy;
- monochromator siatkowy typu OP M41 (UV/VIS) dla zakresu długości fal 200 - 700 nm;
- optyczne filtry ultrafioletowe do oświetlacza.

Badania zależności właściwości fotochromowych od warunków obróbki cieplnej wykazały, że początki występowania fotochromowości obserwuje się w próbkach obrabianych w temperaturze 560°C w czasie nie krótszym niż 1 godzina. Przy podnoszeniu temperatury obróbki cieplnej i wydłużaniu czasu tej obróbki efekt fotochromowy znacznie wzrasta, przy czym stwierdzono, że dużą rolę w zachowaniu się szkieł odgrywa „przeszłość” termiczna i fizykochemiczna szkła od chwili jego powstawania w czasie wytopu, formowania próbki (odlewania), aż do odprężania i obróbki cieplnej.

Zbadane szkła fotochromowe są w podstawowej swej masie amorficzne, na co wskazują badania rentgenostrukturalne, w toku których nie wykryto faz krystalicznych (jeżeli takie fazy są w tych szklach to w ilościach poniżej progu wykrywalności rentgenowskiej).

Badania elektronomikroskopowe wskazują, że dominującym elementem mikrostruktury tych szkieł są twory kuliste o różnej wielkości od dużych (powyżej 2 μm) poprzez średnie (rzędu 1,0 - 1,5 μm) do niewielkich kulistych wytrąceń poniżej 0,6 μm . Zarówno badania elektronomikroskopowe, jak i badania metodyką elektrycznych prądów termicznie stymulowanych wskazują, że w szklach tych nastąpiła mikrolikwacja co najmniej w dwóch, a najprawdopodobniej w trzech, stadiach i w różnym stopniu wpłynęła na mikrostrukturę wewnętrzną tego szkła.

Przeanalizowanie bogatego materiału eksperymentalnego (wykresów, fotografii elektronomikroskopowych, widm dyfrakcyjnych itd.) pozwoliło stwierdzić, że mikro-

struktura badanych szkieł fotochromowych jest bardzo złożona i zależy w decydującej mierze od przeszłości cieplnej szkła, w tym szczególnie od warunków obróbki cieplnej (temperatury i czasu) po odprężaniu. Najogólniej można ją scharakteryzować jako złożoną mikrolikwacyjną, powstającą w toku wielostadiowych przemian wydzielania się zróżnicowanych faz z wyjściowego w miarę jednorodnego szkła.

Jako wynik końcowy przeprowadzonych badań w zakresie szkieł fotochromowych, przedstawiono model składu szkła, podstawowe właściwości którego są następujące:

- a) Współczynnik rozszerzalności cieplnej około $78 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.
- b) Dylatometryczna temperatura mięknięcia 522°C .
- c) Górna temperatura odprężania 460°C .
- d) Przepuszczalność światła przed obróbką cieplną 82 - 90 %.
- e) Przepuszczalność światła po obróbce cieplnej 79 - 81 % (gęstość optyczna $\sim 0,09$).
- f) Przepuszczalność światła po napromieniowaniu światłem krótkofalowym 52 - 58 % (gęstość optyczna 0,22-0,26).
- g) Czas połówkowego rozjaśniania 50 - 250 minut (do kilkunastu godzin).
- h) Rozdzielczość obrazu 7 - 10 μm .

Uzyskane w toku badań informacje pozwalają sformułować wstępne założenia do projektowania procesu technologicznego otrzymywania fotochromowych szkieł w skali większej niż laboratoryjna. Praktyczna weryfikacja takich założeń wymaga prowadzenia dalszych badań technologicznych. Celowość podjęcia i realizacji wskazanych badań użytkowych nie budzi żadnych wątpliwości i nie wymaga bardziej szczegółowego uzasadnienia.

PASTY ŚWIATŁOCZULE DO UKŁADÓW GRUBOWARSTWOWYCH

Projekt badawczy 7 T08D 007 09

dr inż. Selim **Achmatowicz**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Od szeregu lat podejmowano próby pokonania naturalnej bariery sitodruku ograniczającej możliwość uzyskiwania ścieżek poniżej 50 μm . Połączenie technologii grubowarstwowej z fotolitografią okazało się najskuteczniejszą metodą osiągnięcia rozdzielczości wymaganej w nowoczesnych mikroukładach. Opracowane pasty światłoczułe stwarzają perspektywę powstania konkurencyjnej technologii, która pozwalałaby na wytwarzanie produktu o połączonych walorach MCM-C i MCM-D. Uzyskanie materiałów spełniających wymagania stawiane MCM oznacza, że tym bardziej będą one pożądane przez producentów tradycyjnych układów grubowarstwowych i wpłynie to na podwyższenie poziomu podzespołów. Przyczynią się one do uzyskiwania układów wielowarstwowych o znacznie większym stopniu integracji, torów mikrofalowych o bardzo dobrze zdefiniowanych krawędziach, czujników chemicznych i fizycznych z wyrafinowaną geometrią, precyzyjnych podgrzewaczy w czujnikach itp.

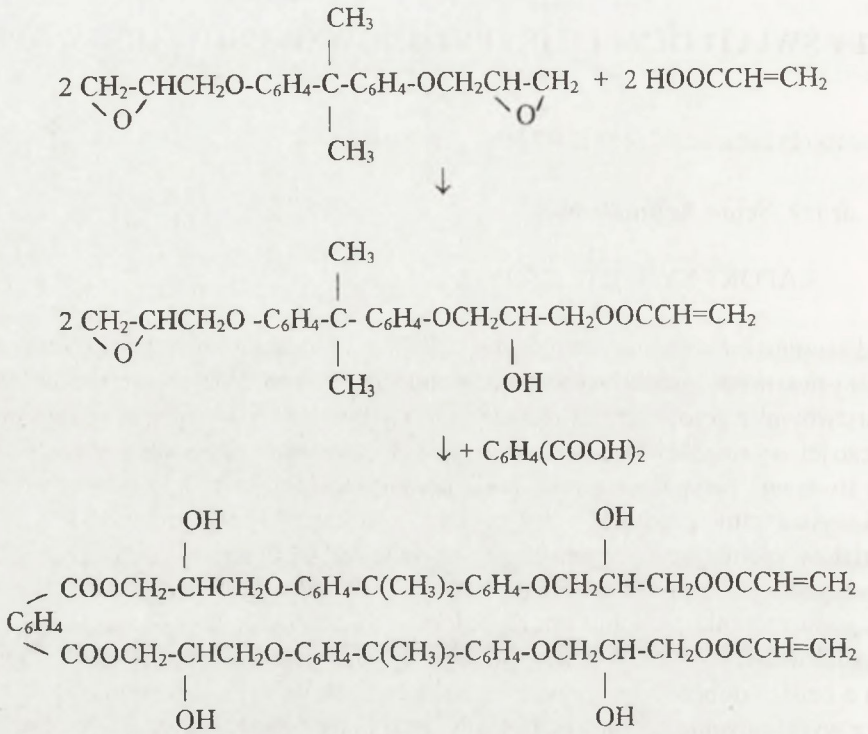
Światłoczuła pasta tym różni się od tradycyjnej, że wchodzący w jej skład nośnik organiczny zawiera żywice polimeryzujące pod wpływem światła ultrafioletowego. Wskutek polimeryzacji żywicy zmienia się radykalnie jej rozpuszczalność. Przewidywany proces technologiczny stosowania tych past obejmuje następujące operacje:

- nałożenie sitodrukiem i wysuszenie warstwy pasty światłoczułej,
- naświetlenie warstwy promieniowaniem UV przez fotomaszkę,
- wywołanie warstwy poprzez wymycie nie naświetlonej jej części,
- wypalenie warstwy.

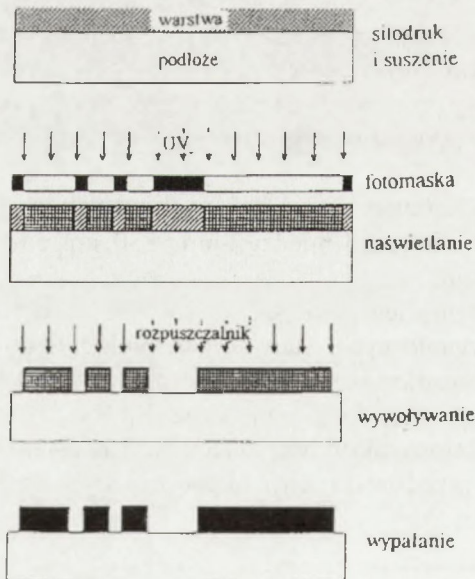
Dzięki zastosowaniu fotomasek o precyzyjnych wymiarach powstają ścieżki przewodzące o szerokości i odstępach między nimi $\leq 30 \mu\text{m}$ oraz okienka w warstwie dielektrycznej 150/150 μm .

Bardzo ważnym osiągnięciem niniejszej pracy było opanowanie procesów syntez światłoczułych żywic organicznych. Stały się one podstawą do komponowania światłoczułych nośników organicznych. Nośniki te umożliwiły komponowanie past do sitodruku podatnych na procesy fotolitograficzne. Na Rys. 1 przedstawiono przykład syntezy żywicy epoxy-falowo-akrylowej stanowiącej podstawowy składnik omawianego nośnika, a Rys. 2 przedstawia schemat procesu wytwarzania warstw z materiałów światłoczułych.

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



Rys. 1. Przykład syntezy żywicy epoksy-ftalowo-akrylowej.



Rys.2. Schemat procesu wytwarzania warstw z materiałów światłoczułych.

Zespół problemowy C.II

W wyniku przeprowadzonych badań powstał zestaw past światłoczułych spełniających wymagania:

1. Pasta przewodząca srebrowa

- rozdzielczość: szerokość ścieżki - $\leq 30 \mu\text{m}$, odstęp między ścieżkami - $\leq 30 \mu\text{m}$,
- grubość warstwy - od 8 do 16 μm ,
- rezystancja powierzchniowa - $< 5 \text{ m}\Omega/\square$,
- adhezja do podłoża alundowego - $\geq 10 \text{ N}/4 \text{ mm}^2$,
- dobra lutowność.

2. Pasta przewodząca palladowo-srebrowa

- rozdzielczość: szerokość ścieżki - $\leq 30 \mu\text{m}$, odstęp między ścieżkami - $\leq 30 \mu\text{m}$,
- grubość warstwy - od 8 do 16 μm ,
- rezystancja powierzchniowa - $< 30 \text{ m}\Omega/\square$,
- adhezja do podłoża alundowego - $\geq 15 \text{ N}/4 \text{ mm}^2$,
- dobra lutowność,
- dobra współpraca z warstwą dielektryczną wykonaną z pasty podanej w pkt. 5.

3. Pasta przewodząca platynowa

- rozdzielczość: szerokość ścieżki - $\leq 30 \mu\text{m}$, odstęp między ścieżkami - $\leq 30 \mu\text{m}$,
- grubość warstwy - od 4 do 12 μm ,
- rezystancja powierzchniowa od 100 do 300 $\text{m}\Omega/\square$,
- dobra adhezja do podłoży różnego rodzaju.

4. Przewodząca pasta złota

- rozdzielczość: szerokość ścieżki - $\leq 30 \mu\text{m}$, odstęp między ścieżkami - $\leq 30 \mu\text{m}$,
- grubość warstwy - od 4 do 12 μm ,
- rezystancja powierzchniowa - $< 10 \text{ m}\Omega/\square$,
- podatność na mikromontaż drutami złotymi i aluminiowymi,
- dobra współpraca z warstwą dielektryczną wykonaną z pasty podanej w pkt. 5.

5. Pasta dielektryczna do układów wielowarstwowych

- rozdzielczość: wielkość okienek 150/150 μm ,
- grubość warstwy: podwójna 25-30 μm , potrójna - 35-40 μm ,
- stała dielektryczna: 10
- współczynnik strat dielektrycznych: $100 \cdot 10^{-4}$
- napięcie przebicia: 10 $\text{V}/\mu\text{m}$.

Opracowany zestaw past może służyć do wytwarzania bardzo precyzyjnych układów grubowarstwowych. Wymaga to jednak wzbogacenia tradycyjnego dla technologii grubowarstwowej wyposażenia o niezbyt drogie urządzenie do naświetlania i wywoływania. Nie można nie wspomnieć i o tym, że wytwarzanie precyzyjnych układów wielowarstwowych powinno odbywać się w pomieszczeniach o podwyższonej klasie czystości (np. 10000).

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.Achmatowicz, M.Jakubowska, E.Zwierkowska, W.Nemesz, S.Osieczkin: Photo-sensitive silver paste for multicrystalline silicon. Proceedings of the 20-th Conference of ISHM-Poland, Jurata, Sept. 14-17, 1996, 77-80
- [2] S.Achmatowicz, M.Jakubowska, E.Zwierkowska, W.Nemesz, S.Osieczkin: Photo-sensitive polymer thick films. Proceeding of IMAPS/NATO Workshop, Electronic Packaging for High Reliability, Low Cost Electronics, May 10-13, 1997, Bled, Slovenia (in press)
- [3] S.Achmatowicz, M.Jakubowska, E.Zwierkowska, W.Nemesz, S.Osieczkin: Photo-sensitive polymer silver paste. Proceeding of the 21-th Conference of ISHM-Poland, Ustroń, Oct. 5-8, 1997 (in press)
- [4] S.Achmatowicz, M.Jakubowska, E.Zwierkowska, W.Nemesz, S.Osieczkin: Photoimageable silver and dielectric thick film pastes. Proceeding of the 21-th Conference of ISHM-Poland, Ustroń, Oct. 5-8, 1997 (in press)

BADANIE ZJAWISK PRZEWODNICTWA, POLARYZACJI ELEKTRYCZNEJ I SZUMÓW STRUKTURALNYCH W GRUBOWARSTWOWYCH KOMPOZYTACH SADZA/POLIESTROIMID

Projekt badawczy 8 T11B 061 09

dr inż. Andrzej **Dziedzic**¹¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Przedmiotem prac prowadzonych w ramach powyższego projektu było opracowanie polimerowych kompozycji rezystywnych o podwyższonych parametrach eksploatacyjnych oraz określenie ich własności fizykochemicznych, stało- i zmiennoprądowych charakterystyk elektrycznych oraz charakterystyk użytkowych. Największym problemem polimerowych kompozycji rezystywnych, tj. kompozytów sadzowopolimerowych naniesionych na podłoża izolacyjne, najczęściej metodą sitodruku i utwardzonych w odpowiedniej temperaturze, jest ich niezadowalająca stabilność przy narażeniach środowiskowych. Poprawę można uzyskać przez dobór odpowiednich komponentów wyjściowych. Lepsze rezultaty uzyskuje się po zastosowaniu żywic o dużej odporności termicznej na matrycę organiczną. Sprzeczne są jednak opinie odnośnie zalecanego rodzaju wypełniacza węglowego.

Jednym z kryteriów stosowanych przy klasyfikacji sadz jest „struktura”, która wiąże się ze zdolnością do dyspergowania w układzie z odpowiednimi matrycami organicznymi. Rozróżnia się sadze nisko-, średnio- i wysokostruktururowe. W przypadku sadzy niskostruktururowej *low structure carbon black* (LS CB) jej pojedyncze ziarna można w matrycy organicznej rozproszyc w sposób w pełni losowy. Sadza średniostruktururowa *medium structure* (MS CB) lub *regular structure carbon black* tworzy agregaty czyli większe skupiska ziaren. Natomiast cechą charakterystyczną sadzy wysokostruktururowej *high structure carbon black* (HS CB) są bardzo długie łańcuchy ziaren (lub agregatów). Występujące między nimi siły elektrostatyczne są na tyle duże, że przy stosowaniu typowych metod dyspergowania (w przypadku past jest to homogenizacja komponentów w młynku planetarnym lub ucieraku) łańcuchy bardzo rzadko są poprzerywane. Struktura sadzy jest związana z wartością liczby olejowej *absorpcja ftalanu dwubutyłu* (DBP); im większa wartość DBP tym wyższa jest struktura sadzy. Zwykle sadza o wyższej „strukturze” jest bardziej rozdrobniona i porowata i przez to ma bardzo dużą powierzchnię właściwą. Określane na podstawie po-

¹¹ Politechnika Wrocławska, Wydział Elektroniki Instytut Technologii Elektronowej
Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50370 Wrocław <http://www.pwr.edu.pl>

wierzchni właściwej (lub obserwacji na wysokorozdzielczych mikroskopach skaningowych czy na transmisyjnych mikroskopach elektronowych) średnie uziarnienie HS CB to kilka do kilkunastu nm. Dla sadzy średniostrukturalnej jest to z reguły kilkadziesiąt nm podczas, gdy średni rozmiar ziaren LS CB z reguły przekracza 100 nanometrów. W przypadku grafitu płatkowego (także stosowanego jako wypełniacz aktywny w polimerowych rezystorach grubowarstwowych) grubość płatka wynosi 0,2 do 0,7 μm zaś pozostałe rozmiary o rząd więcej.

We wcześniejszych pracach jak i w ramach omawianego projektu kompleksowo przebadano układy, w których fazę przewodzącą stanowił grafit, mieszanina grafitu z sadzą średniostrukturalną (w różnym stosunku), sadza średniostrukturalna lub sadza wysokostrukturalna. Jako matrycę organiczną stosowano żywicę poliestrowoimidową (PEI), która posiada nieco niższą dopuszczalną temperaturę pracy od poliimidów, ale łatwiej w jej przypadku dobrać rozpuszczalnik umożliwiający realizację kompozycji sitodrukowalnych. W szczególności badania obejmowały:

1. Wykonanie typoszeregu past rezystywnych zawierających sadzę wysokostrukturalną i określenie jego charakterystyk eksploatacyjnych oraz porównanie z poprzednio opracowanymi kompozycjami opartymi o sadzę średniostrukturalną lub jej mieszaninę z grafitem.
2. Porównanie efektów utwardzania konwekcyjnego i utwardzania w podczerwieni kompozycji opartych o sadzę średnio- i wysokostrukturalną.
3. Określenie wpływu korekcji laserowej warstw na zachowanie się polimerowych rezystywnych warstw grubych.
4. Badanie makro- i mikrostruktury grubowarstwowych kompozytów polimerowo-sadzowych.
5. Pomiary i analizę stałoprądowych charakterystyk rezystancyjno-temperaturowych.
6. Eksperymentalne wyznaczenie metodą spektroskopii impedancyjnej składowych odpowiedzialnych za procesy we wnętrzu warstwy i w obszarach przykontaktowych w zależności od rodzaju i koncentracji wypełniacza węglowego, jak i od parametrów procesu utwardzania oraz analizę charakterystyk impedancyjno-temperaturowych tych składowych.
7. Opracowanie elektrycznych schematów zastępczych warstw w zależności od składu kompozytu, parametrów procesu wytwarzania, temperatury otoczenia oraz różnego rodzaju narażeń środowiskowych.
8. Pomiary względnej gęstości spektralnej mocy szumów 1/f układu sadza-poliestrowoimid w funkcji rodzaju oraz zawartości fazy aktywnej oraz maksymalnej temperatury utwardzania. Analizę szumów przeprowadzono w oparciu o teorie opisujące zachowanie się układów makroskopowo niejednorodnych.
9. Pomiary i analizę zachowania się polimerowych rezystywnych warstw grubych poddanych działaniu wysokich ciśnień hydrostatycznych (do 5000 atmosfer) dla temperatur od pokojowej do 150°C.

Badania jednoznacznie wykazały przewagę układu z sadzą wysokostrukturalną nad pozostałymi wersjami technologicznymi (choć one również charakteryzują się parametrami elektrycznymi i stabilnościowymi lepszymi od zdecydowanej większości dostępnych na rynku systemów polimerowych past rezystywnych).

Zespół problemowy C.II

Na przykład bardzo drobnoziarnista struktura tej sadzy i tworzenie przez nią łańcuchów w warstwie (tj. częściowe uporządkowanie struktury warstwy) powoduje, że do uzyskania rezystancji z zakresu $300 \Omega/\square$ do $3 \text{ M}\Omega/\square$ niezbędny jest jej udział odpowiednio od 6,5 do 0,4 %. Aby uzyskać analogiczny zakres rezystancji za pomocą sadzy średniostrukturalnej jej frakcja objętościowa w układzie powinna być znacznie większa - między 9 a 16 %. Również wrażliwość podstawowych parametrów elektrycznych (rezystancja powierzchniowa, znormalizowana charakterystyka temperaturowa) na zmiany temperatury utwardzania jest znacznie mniejsza w przypadku HS CB niż w pozostałych układach. Okazuje się bowiem, że ubytek masy i zmniejszanie grubości warstw dokonują się przede wszystkim kosztem polimeru. Ponieważ w układzie HS CB/PEI niewiele jest wypełnionych polimerem przerw między łańcuchami, stąd zmiany ich grubości w mniejszym stopniu rzutować będą na własności elektryczne niż w sytuacji sadzy średnio- lub niskostrukturalnej.

Natomiast narażenia wilgotnościowo-temperaturowe powodują „pęcznienie” polimeru czyli w skali makro wzrost jego frakcji objętościowej w układzie (kosztem udziału fazy przewodzącej); w skali mikro jest to równoznaczne ze wzrostem grubości cienkiej warstwy polimeru separującej łańcuchy, agregaty bądź pojedyncze ziarna odpowiednich rodzajów sadzy. Ponieważ w układzie z sadzą wysokostrukturalną jest ich mniej niż w pozostałych, stąd przyrost rezystancji wywołany silnym narażeniem wilgotnościowo-temperaturowym jest 5-10 razy mniejszy niż w układzie opartym o sadzę średniostrukturalną.

Wprawdzie grafit umożliwia uzyskanie warstw niskoomowych, ale jest on równocześnie źródłem nieliniowości napięciowej i dużego poziomu szumów strukturalnych w układzie. Dlatego wskazane jest ograniczanie jego udziału w rezystywnych kompozytach polimerowo-węglowych do niezbędnego minimum.

Większość charakterystyk stałoprądowych (zależność rezystancji od koncentracji sadzy, zależność względnej gęstości widmowej mocy szumów czy też intensywności szumów od rezystancji powierzchniowej, a przez to od koncentracji fazy przewodzącej, zjawisko nieliniowości napięciowej, zachowanie rezystorów polimerowych przy wysokich ciśnieniach hydrostatycznych) opisano ilościowo za pomocą relacji charakterystycznych dla teorii perkolacji. Natomiast analizę zachowania się warstw w polach zmiennych umożliwiła spektroskopia impedancyjna. Opracowano kilka akceptowalnych fizycznie modeli zastępczych opisujących impedancję układów (warstw) w zależności od parametrów materiałowo-technologicznych kompozytu (rodzaju i koncentracji fazy aktywnej oraz temperatury utwardzania).

Wyniki prac były prezentowane podczas kilku krajowych i międzynarodowych konferencji naukowych oraz w kilku artykułach. W sumie opublikowano lub przygotowano 17 publikacji związanych z projektem. Część wyników związana z problematyką szumów w grubowarstwowych rezystorach polimerowych, które uzyskano podczas realizacji projektu, została już wykorzystana w monografii habilitacyjnej A. Kolka „1/f noise in macroscopically disordered systems” (Rzeszów 1997). Inne znajdują się w przygotowywanych obecnie monografiach K. Nitscha i A. Dziedzica, które powinny ukazać się w roku 1998.

Należy tu wspomnieć, że w ostatnim okresie (od lipca 1997) tok prac zakłóciła powódź. Bardzo poważnie dotknęła ona Laboratorium Techniki Grubowarstwowej, w którym realizowano większość prac eksperymentalnych. Bezpowrotnej stracie uległy m.in. przygotowywane na prośbę firmy Du Pont - jednego z głównych producentów materiałów na potrzeby technologii grubowarstwowej - pasty i rezystory testowe. Przedstawiciele tej firmy wyrazili ostatnio bardzo duże zainteresowanie własnościami układu HS CB/PEI. Dlatego po przywróceniu działalności wspomnianego laboratorium zostanie wykonana następną partia past i przesłana do przetestowania w laboratoriach Du Ponta.

BADANIE WPLYWU ZAWARTOŚCI HALOGENKÓW W TOPNIKACH NA KINETYKĘ ZWILŻANIA I WŁAŚCIWOŚCI POŁĄCZEŃ LUTOWANYCH SPOIWAMI BEZOŁOWIOWYMI

Projekt badawczy 8 T11B 052 10

dr inż. Ryszard **Kisiel**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Tendencje światowe w zakresie montażu urządzeń elektronicznych wskazują, że wkrótce wystąpi potrzeba wyeliminowania lub znacznego ograniczenia stosowania stopów lutowniczych, których składnikiem jest toksyczny ołów. Powodem tego jest nacisk społeczny związany z ochroną środowiska. Jakże są możliwe rozwiązania tego dylematu? Analizowane są dwa kierunki działań: zastosowanie lutów bezołowiowych lub klejów elektrycznie przewodzących. Która opcja zwycięży? Otóż wydaje się, że w perspektywie roku 2000, zwycięży opcja lutów bezołowiowych. Dlaczego? Choćby z dwóch powodów. Badania klejów elektrycznie przewodzących, z punktu widzenia ich zastosowań w montażu na płytkach drukowanych, są w początkowym stadium. Po drugie, każdy z zakładów montażowych posiada urządzenia technologiczne do lutowania i ma dobrze opanowaną technologię. Naturalnym wydaje się, że producenci ci będą dążyli do przestawienia technologii na luty bezołowiowe, a nie na opanowanie technologii klejów elektrycznie przewodzących. Należy podkreślić, że wdrożenie lutów bezołowiowych związane jest nie tylko ze zmianą lutów ale także pokryć końcówek podzespołów elektronicznych.

Projekt obejmował badanie właściwości fizykochemicznych i technologicznych materiałów przeznaczonych na połączenia lutowane spoiwami bezołowiowymi z użyciem topników różnej zawartości halogenków. Na podstawie studiów literaturowych i wcześniejszych prac własnych wybrano do badań 3 składy bezołowiowych spoiw lutowniczych: Sn91Bi7,2Ag1,8 ; Sn90Bi9,5Cu0,5 i Sn96,2Ag2,5Cu0,8Sb0,5 oraz stop odniesienia – spoiwo eutektyczne SnPb. W literaturze sygnalizowana jest możliwość zastosowania stopu czteroskładnikowego jako lutu bezołowiowego i jego skład został już opatentowany pod nazwą CASTIN. Wybranie go do badań oznacza, że właściwości wybranych do badań stopów trójskładnikowych mogą być z jednej strony

¹ Politechnika Warszawska, Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki ul. Koszykowa 5, 02-662 Warszawa
współpraca:

Instytut Tele i Radiotechniczny ul. Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa

Politechnika Wroclawska Wydział Elektroniki Instytut Technologii Elektronowej
ul. Z. Janiszewskiego 11, 50-372 Wrocław

porównywane ze stopem tradycyjnym SnPb, a z drugiej ze spoiwem bezołowiowym badanym przez innych badaczy.

PRZEPROWADZONE BADANIA I OTRZYMANE WYNIKI

W pierwszej fazie badań określono wybrane właściwości stopów bezołowiowych, w tym także stopu czteroskładnikowego. Dotychczas dane takie nie były publikowane. Określano, stosując te same metody badawcze i urządzenia, następujące właściwości spoiw: temperaturę topnienia, rezystywność, przewodność cieplną i współczynnik rozszerzalności liniowej. Okazało się, że spoiwa bezołowiowe mają o kilkadziesiąt °C wyższą temperaturę topnienia i nieznacznie większą rezystywność, niż spoiwo SnPb. Pozostałe parametry są podobne jak stopu SnPb. Wyższa o kilkadziesiąt °C temperatura topnienia spoiw bezołowiowych, nie musi być ich wadą, np. przemysł motoryzacyjny poszukuje lutów, które mogą pracować w temperaturach do 160°C.

W pierwszej fazie badań opracowano i wykonano także 8 składów topników o różnym typie (kalafoniowe i bezkalafoniowe) oraz o różnej zawartości aktywatorów (w tym aktywatora halogenkowego od 0 do 2%). Określono takie właściwości fizykochemiczne topników jak: zawartość części nielotnych, liczbę kwasową i gęstość. W badaniach technologicznych stwierdzono, że opracowane topniki należą do topników o małej zawartości części stałych i nie trzeba ich zmywać z płytek drukowanych po lutowaniu, a ponadto są to topniki niekorozyjne.

W drugiej fazie badań zbadano lutowność wybranych materiałów (miedź, miedź pokryta cyną, miedź pokryta SnPb oraz miedź pokryta pokryciami organicznymi) wybranymi do badań spoiwami i lutem SnPb w obecności opracowanych topników. W planowaniu i wykonywaniu tych badań zastosowano metodę planowania eksperymentów Design of experiment (DoE), która pozwoliła ustalić i podać wartości głównych czynników wpływających na lutowność (spośród ponad 30 czynników). Zastosowanie metody DoE w doświadczeniach technologicznych jest niewątpliwym osiągnięciem pracy i może być z powodzeniem wykorzystane przez innych badaczy złożonych procesów lub badań. Wynikiem tych badań było określenie parametrów lutowania (w tym rodzaju topnika) dla każdego z materiałów, przy użyciu spoiw bezołowiowych.

W trzeciej fazie badań wykonano płytki drukowane z podzespołami montowanymi w technologii montażu powierzchniowego. Przy lutowaniu stosowano badane luty i topniki oraz parametry technologiczne określone w fazie drugiej. Zbadano takie parametry użytkowe połączeń lutowanych jak: rezystancja połączenia, czystość płytek po lutowaniu, właściwości mechaniczne połączenia oraz wpływ narażeń klimatycznych (temperatura i wilgotność) na trwałość połączeń lutowanych. Stwierdzono, że parametry eksploatacyjne połączeń lutowanych wykonanych lutami bezołowiowymi w obecności opracowanych topników są porównywalne z parametrami połączeń lutowanych wykonanych lutem eutektycznym SnPb.

SUGEROWANE MOŻLIWOŚCI WDROŻENIA

Zdaniem autorów projektu rezultaty można wykorzystać następująco:

1. Warte jest upowszechnienia zastosowana w badaniach metodyka, która pozwala na skrócenie żmudnych i długotrwałych badań złożonych procesów i uzyskiwanie wiarygodnych wyników (metoda Taguchiego).

2. Przeprowadzone próby laboratoryjne wskazują, że dałoby się wdrożyć do lutowania na fali, ekologiczne materiały: spoiwa bezołowiowe i współpracujące z nimi topniki. Co więcej, można wskazać w kraju producenta tych topników oraz producentów spoiw. Musi pojawić się tylko zapotrzebowanie na ekologiczne materiały.

3. Potrzebne jest opracowanie bezołowiowych past lutowniczych, a to wymaga badań nad sproszkowaniem spoiw i nad topnikami do past. Opanowana jest metodologia badań, zatem rezultaty mogą być szybko uzyskane. Konieczność opracowania past wynika z tego, że w technologii montażu powierzchniowego zaczyna dominować technologia lutowania rozpliwowego nad lutowaniem na fali.

W zakresie współpracy naukowej między różnymi ośrodkami naukowymi, autorzy widzą konieczność prowadzenia dalszych prac nad:

- badaniem struktury połączeń lutowanych wykonywanych spoiwami bezołowiowymi,
- badaniem właściwości mechanicznych połączeń lutowanych w podwyższonych temperaturach, co może dać odpowiedź o przydatności tych spoiw w motoryzacji.

TECHNOLOGIA WYTWARZANIA RDZENI TOROIDALNYCH O INDUKOWANEJ ANIZOTROPII MAGNETYCZNEJ Z NANOKRYSTALICZNYCH TAŚM NA BAZIE ŻELAZA DLA POTRZEB ELEKTRONIKI

Projekt badawczy 0789 52 94 07

dr Roman **Kolano**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Wykonany projekt badawczy [1] miał do spełnienia dwa zasadnicze cele: poznawczy i użytkowy. W aspekcie poznawczym badano mechanizm indukowania się anizotropii magnetycznej w nanokrystalicznych stopach $Fe_{82,5-x}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_x$ dla $x = 5 - 13$ % at. poprzez określenie:

- wpływu wielkości ziarna, udziału fazy amorficznej (nanokrystalicznej) oraz zawartości boru na efektywność indukowania się anizotropii (pomiaru K_U i B_r/B_{80}),
- zależności procesu indukowania się anizotropii od wyjściowego stanu amorficzności próbki (grubości taśmy),
- zmian własności magnetycznych w zależności od częstotliwości przy różnej anizotropii indukowanej (różnych parametrach obróbki termomagnetycznej).

W wyniku przeprowadzenia badań okazało się, że taśmy nanokrystaliczne z układu Fe-Cu-Nb-Si-B podobnie jak taśmy amorficzne na osnowie kobaltu – są niezwykle czułe na obróbkę termomagnetyczną zarówno w podłużnym jak i w poprzecznym polu magnetycznym. Przy tym najlepsze własności magnetyczne uzyskuje się w stopie $Fe_{73,5}Cu_1Nb_3Si_{13,5}B_9$, który zapewnia spełnienie wysokich wymagań stawianych materiałom do pracy w podwyższonych częstotliwościach. Dla tego składu otrzymano wielkość ziarna ~ 10 nm i zawartość fazy nanokrystalicznej 60 – 65% objętości po optymalnej obróbce cieplnej w zakresie 530 – 550°C dobieranej w zależności od grubości taśmy.

Zaobserwowano, że dla cieńszych taśm (o wyższym stopniu amorficzności w stanie tuż po odlaniu) po obróbce w tej samej temperaturze i w tym samym czasie ilość fazy nanokrystalicznej jest nieco mniejsza. Nie zanotowano natomiast zauważalnego wpływu grubości taśm na wielkość ziarna fazy α - Fe(Si). Interpretacji tego zjawiska należy szukać w strukturze taśm w stanie po odlaniu. W grubszych taśmach występuje większe prawdopodobieństwo występowania zarodków fazy nanokrystalicznej, ponieważ z przyczyn technologicznych grubsze taśmy mają nieco gorsze warunki schładzania.

¹ Instytut Metali Nieżelaznych, ul. Sowińskiego 5, 44-101 Gliwice

Pomiary rentgenowskie i mössbauerowskie próbek z indukowaną anizotropią pokazały, że nie ma zauważalnego wpływu pola magnetycznego stosowanego podczas obróbki termomagnetycznej ani na wielkość ziarna, ani na udział fazy nanokrystalicznej, jak i na parametry struktury i pól nadsubtelnych.

Natomiast wyniki obserwacji struktury domenowej dobrze tłumaczą obserwowany kształt pętli histerezy. Dla próbek z anizotropią poprzeczną struktura domenowa składa się z wąskich domen przebiegających prawie równoległe do siebie w poprzek taśmy. Stąd przemagnesowanie w kierunku podłużnym dokonuje się głównie poprzez obroty. Natomiast dla próbek z anizotropią podłużną struktura domenowa składa się z szerokich domen równoległych do podłużnej osi taśmy, a proces przemagnesowania następuje poprzez ruch ścian domenowych. Struktura domenowa próbek obrabianych bez obecności pola magnetycznego posiada nieregularny układ domen ze względu na brak anizotropii magnetycznej i jej ukształtowanie w dużej mierze wiąże się z efektem odmagnesowania próbki.

W świetle uzyskanych w projekcie wyników proces indukowania się anizotropii magnetycznej w stopach nanokrystalicznych niewiele się różni od tego procesu w stopach amorficznych. Jest to więc efekt porządkowania się kpar atomów pod wpływem przyłożonego podczas obróbki pola magnetycznego, które indukuje oś łatwego magnesowania równoległą do kierunku stosowanego pola.

Otrzymana w wyniku tego prawie idealnie ukształtowana pętla histerezy (czy to prostokątna czy płaska) wskazuje, że anizotropia indukowana zdecydowanie dominuje nad innymi rodzajami anizotropii (magnetokrystalicznymi). Osiągnięcie bardzo wysokich przenikalności dla rdzeni z płaską pętlą histerezy wymaga jednak utrzymywania gęstości energii anizotropii K_U na poziomie rzędu $5 - 7 \text{ J/m}^3$.

Z badań Yoshizawy i Yamauchiego [2] oraz Herzera [3] wynika jeszcze, że anizotropia jest najpierw indukowana w ziarnach fazy nanokrystalicznej (bcc) i zależy od jej udziału w objętości próbki, zawartości Si oraz parametrów obróbki. W szczególności kluczem do zmniejszania wartości K_U jest obecność nadstruktury DO_3 , która występuje przy podwyższonej zawartości Si. Herzer [3] wskazuje, że kinetyka formowania się anizotropii w stopach nanokrystalicznych jest znacznie wolniejsza, co w konsekwencji prowadzi do dużo wyższej stabilności termicznej ich własności magnetycznych, przewyższającej stabilność nie tylko stopów amorficznych, lecz również permalojów. Prowadzi to do możliwości pracy rdzeni nanokrystalicznych w temperaturach do 150°C .

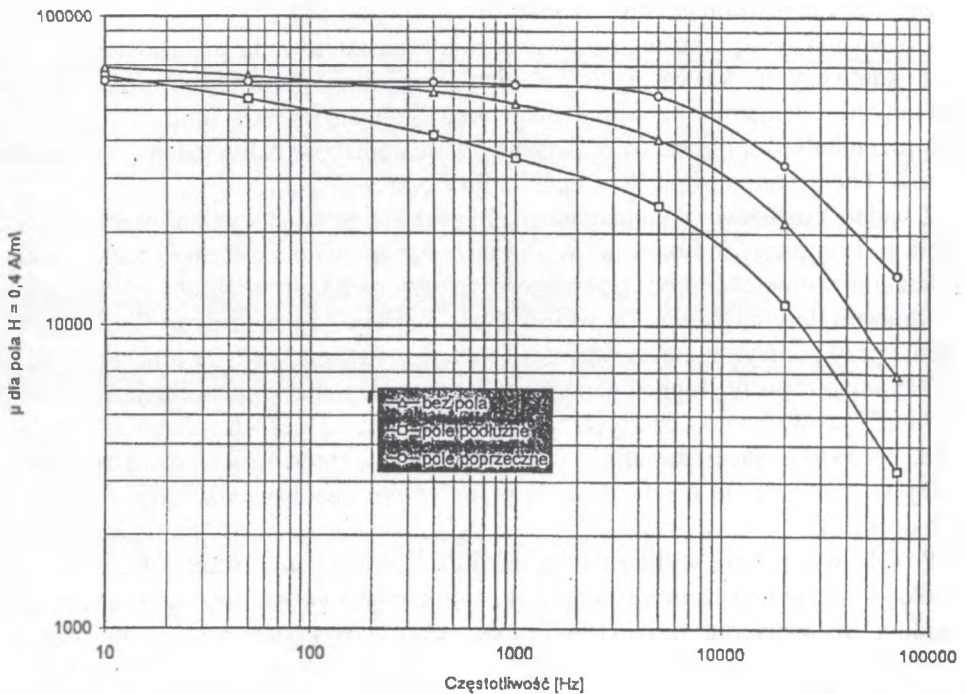
Projekt w aspekcie utylitarnym pozwolił na opracowanie technologii wytwarzania nanokrystalicznych rdzeni toroidalnych z indukowaną anizotropią magnetyczną, które znajdują zastosowanie w elektronice, szczególnie w podzespołach, pracujących w podwyższonych częstotliwościach (Rys. 1 i 2). Takie zastosowanie jest możliwe dzięki połączeniu niewielkiej grubości taśm ($\sim 20 \mu\text{m}$) i ich stosunkowo dużej rezystywności ($\sim 115 \mu\Omega\text{cm}$).

Projekt przyczynił się także, do pewnej optymalizacji składu stopów Fe-Cu-Nb-Si-B (Tabl.1) ze względu na zawartość boru oraz do określenia zakresu parametrów obróbki termomagnetycznej rdzeni, zapewniających możliwość kształto-

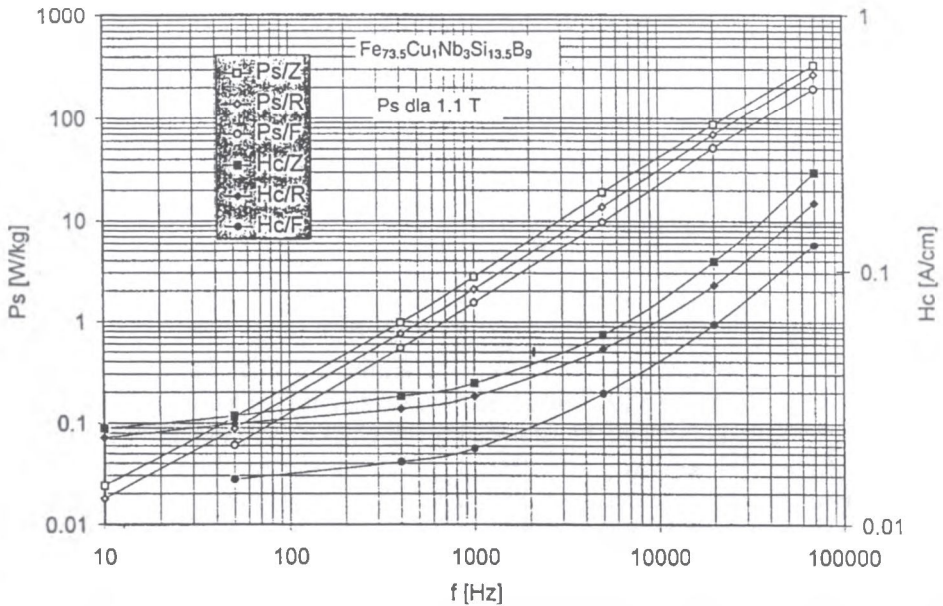
wania pętli histerezy i własności magnetycznych w szerokich granicach według wymagań konkretnych zastosowań.

Tablica 1. Dynamiczne (50 Hz) własności magnetyczne stopów nanokrystalicznych na bazie żelaza po obróbce termomagnetycznej w zależności od zawartości boru.

Bor % at.	B ₈₀ [T]	H _c [A/m]	P _s [W/kg]	μ _{max} [μ ₀]	B ₈₀ [T]	H _c [A/m]	P _s [W/kg]	μ _{max} [μ ₀]
	Po obróbce w polu podłużnym				Po obróbce w polu poprzecznym			
5	1,35	6,8	0,421	84000	1,2	7,3	0,252	16500
7	1,3	5	0,152	154000	1,26	3,2	0,09	22200
9	1,19	2,5	0,115	325000	1,02	2,5	0,08	84200
11	1,08	3,6	0,163	167000	1,05	5,2	0,11	28000
13	0,97	6,3	0,325	95000	0,84	7,1	0,169	18700



Rys.1. Wpływ obecności pola magnetycznego podczas obróbki w 550° na przebiegi zależności przenikalności początkowej od częstotliwości dla stopu Fe_{73,5}Cu₁Nb₃Si_{13,5}B₉.



Rys.2. Wpływ obecności pola magnetycznego podczas obróbki w 550°C na przebiegi zależności P_s i koercji H_c od częstotliwości dla stopu $Fe_{73.5}Cu_1Nb_3Si_{13.5}B_9$ oznaczenia: Z – pole podłużne, F – pole poprzeczne, R – bez pola.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.Gawior, R.Kolano i inni. Sprawozdanie IMN nr 5296/96 (praca nie publikowana)
- [2] Y.Yoshizawa, K.Yamauchi, IEEE Trans. J.Magn. 5, 1990, 1070
- [3] G.Herzer, Mater. Scien. Eng. A181-182, 1994 876

OPRACOWANIE TECHNOLOGII BEZPOŚREDNIEGO SPAJANIA CERAMIKI KORUNDOWEJ Z METALAMI Z ZASTOSOWANIEM SPOIW TYPU AgCuTi

Projekt badawczy 7 S201 006 05

dr inż. Wiesława Olesińska¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Najczęściej stosowane metody łączenia ceramiki z metalami w technice światowej to lutowanie z warstwami metalicznymi wytwarzanymi na ceramice, bądź spajanie bezpośrednio z wykorzystaniem lutów aktywnych. Za bardziej efektywną technikę spajania ceramiki korundowej z metalami uważa się metodę lutowania z warstwami metalicznymi spiekanyymi na ceramice. Złącza wytworzone z wykorzystaniem tej techniki z dużą powtarzalnością spełniają najważniejsze parametry eksploatacyjne, tzn. posiadają dość wysoką wytrzymałość mechaniczną i próżnioszczelność.

Technika spajania z wykorzystaniem spiekanych na ceramice warstw metalicznych pozwala na wytwarzanie złączy próżnioszczelnych - naciek helu $1,33 \times 10^{-9} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$, wytrzymałych mechanicznie na zrywanie $60 \div 70 \text{ MPa}$, odpornych na wstrząs cieplny, zarówno w ośrodku ciekłym $273 \text{ K} \div 373 \text{ K}$ ($0 \div 100^\circ \text{C}$) jak i gazowym w zakresie temperatur $223 \text{ K} \div 428 \text{ K}$ (-55°C do $+155^\circ \text{C}$).

Technologia spajania wykorzystująca metalizowaną ceramikę pastami molibdenowymi lub wolframowymi jest procesem długotrwałym i energochłonnym. Wymaga wykonania następujących operacji technologicznych:

- nakładania i spiekania warstw metalicznych Mo, W na ceramice,
- platerowania spiekanych warstw metalicznych i elementów metalowych,
- montażu w specjalnym oprzyrządowaniu i lutowania złączy.

Spajanie ceramiki z metalami z wykorzystaniem lutów aktywnych przeprowadzić można nawet w jednym cyklu temperaturowym. Kształtkę ceramiczną, elementy metalowe i lut wygrzewa się razem w próżni, bardzo czystym H_2 lub Ar (punkt rosy 203 K (-70°C)). Metal aktywny w miejsce spajania wprowadza się jedną z trzech następujących metod:

- metodą wodorkową - powierzchnię ceramiki w miejscu łączenia pokrywa się warstwą TiH_2 ,
- metodą bezpośredniego spajania poprzez zgrzewanie dyfuzyjne ceramiki z Ti,
- metodą lutów aktywnych wykorzystującą konwencjonalne spoiwa do lutowania np.: AgCu wzbogacane metalem aktywnym (Ti, Zr).

Schemat porównawczy obu technologii przedstawiono na Rys. 1.

¹ Instytut Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: itme@sp.itme.edu.pl <http://rcin.org.pl>

Zespół problemowy C.II

Najtańszą z wymienionych metod jest metoda wodorkowa. Miejsce spajania ceramiki z metalem pokrywa się cienką warstwą proszku TiH_2 zawieszzonego w nośniku organicznym, złącze spaja się lutem konwencjonalnym np. AgCu28.

Technika lutów aktywnych mimo dość prostej technologii nie jest stosowana powszechnie. Jako najczęstsze ograniczenia są wymieniane:

1. niezadowalająca próżnoscizelność złączy
2. przypadkowe, katastrofalne uszkodzenia złączy podczas obciążeń mechanicznych zwłaszcza rozrywających
3. nieporównywalnie niższa wydajność spajania w próżni w piecach komorowych niż w piecach z atmosferą gazową o ruchu ciągłym.

Z uwagi na dyfuzyjny charakter spajania aktywnego nie metalizowanej ceramiki z metalem, jakość połączenia i właściwości złącza zależą od rodzaju atmosfery oraz temperatury i czasu spajania. Spajanie aktywne wykonuje się w próżni bądź w atmosferach gazów ochronnych N_2 , Ar o zawartości tlenu i pary wodnej ~ 10 ppm. Wykonanie procesu spajania w piecu tunelowym związane jest z wprowadzaniem do pieca niekontrolowanej ilości tlenu. Wiąże się to z koniecznością doprowadzenia do strefy spajania bardzo czystych gazów azotu, bądź azotu domieszkowanego wodorem o zawartości tlenu i wilgoci poniżej 2 ppm. Uzyskanie właściwej atmosfery w piecu jest możliwe po zmontowaniu w bezpośrednim sąsiedztwie pieca aparatury pozwalającej na doczyszczanie gazów zasilających do minimalnych zawartości tlenu i wilgoci.

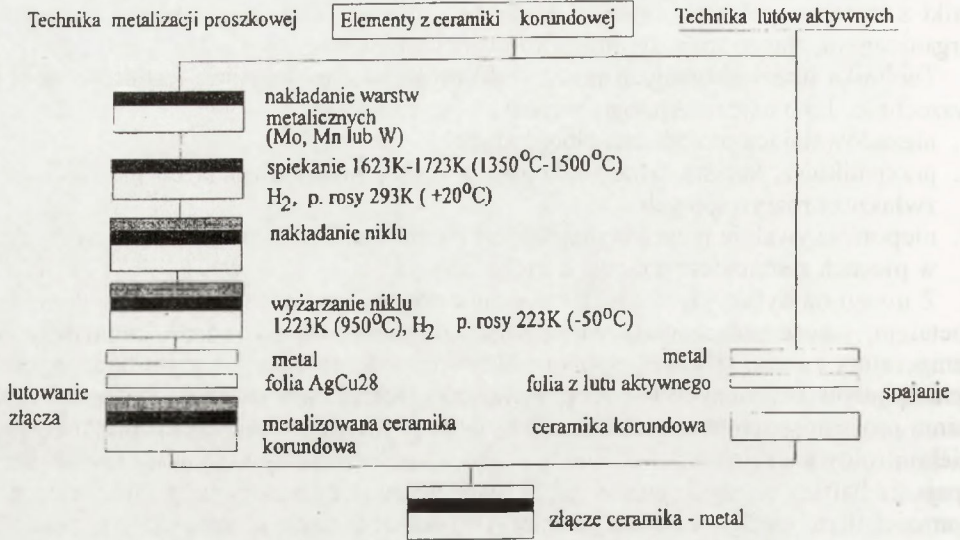
BADANIA DYFUZJI W WARSTWACH GRANICZNYCH MATERIAŁÓW SPAJANYCH W PRÓŻNI I W ATMOSFERZE AZOTU

Na podstawie przeprowadzonych dotychczas badań w próżni [1] (projekt 7 S 201 006 05) wyjaśniono, że w procesie spajania następuje intensywne dyfuzja aktywnych metali do ceramiki oraz synteza nowych faz metalicznych i tlenkowych w warstwie pośredniej. Konsekwencją zachodzących podczas spajania procesów dyfuzyjnych składników metalicznych jest nadtrawianie i degradacja powierzchni korundu oraz zmiany w mikrostrukturze metalu. Przeprowadzono również badania złączy i warstw granicznych w atmosferze azotu [2,3].

Stwierdzono intensywną dyfuzję składników spajania, a zwłaszcza żelaza i miedzi do ceramiki. Wykonano badania mierzące do ograniczenia natężenia dyfuzji składników spajania w celu wyeliminowania defektów mikrostruktury spajanych materiałów oraz w celu poprawy plastyczności warstwy przejściowej na ceramicie. Wykonano także badania wpływu warunków technologicznych spajania (temperatury i czasu) na przebieg procesów dyfuzyjnych w warstwie przejściowej złącza.

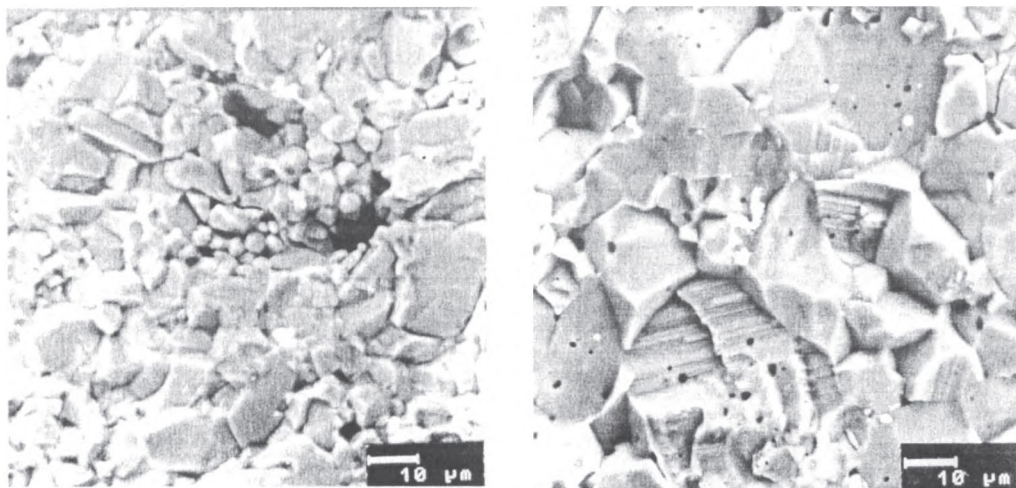
Stwierdzono, że:

1. Mikrostruktura warstwy przejściowej w złączach ceramika-stopFeNi42 zależy od sposobu przygotowania powierzchni stopu FeNi42, temperatury spajania oraz czasu procesu. Najmniejszą ilość wydzieleni dyfuzyjnych żelaza ze stopu FeNi42 do warstwy lutu obserwuje się dla niższej temperatury spajania, tj. 1123K, krótkiego czasu - 5 min oraz warstwy buforowej z miedzi nałożonej na powierzchnię stopu FeNi42.

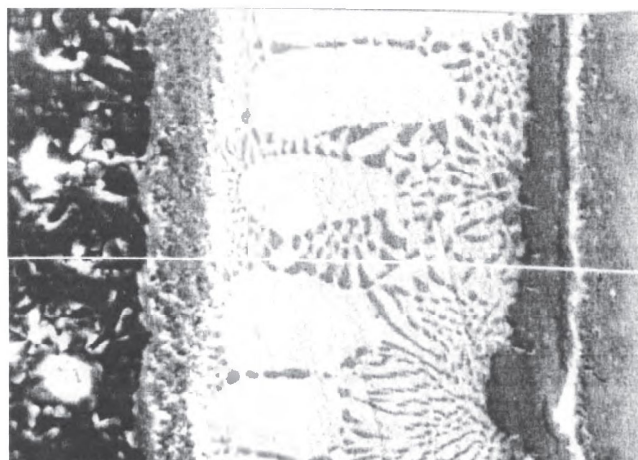


Rys. 1. Schemat porównawczy technik spajania.

2. Podwyższenie temperatury i wydłużenie czasu spajania powoduje wzrost stężenia żelaza w warstwie lutu i na powierzchni ceramiki. Dla warstwy buforowej wykonanej z miedzi dyfuzję żelaza do warstwy lutu obserwuje się tylko w wysokiej temperaturze (1173K) przy długich czasach spajania, tzn. 15 i 45 min. Intensywność tych wydzieleni jest jednak znacznie mniejsza niż w przypadku stopu FeNi₄₂ bez warstw powierzchniowych, bądź z warstwami niklu i miedzi z niklem.
3. Stwierdzono, że wytrzymałość mechaniczna złącza zależy od mikrostruktury warstwy przejściowej lutu oraz warstwy powierzchniowej ceramiki. Najwyższe wytrzymałości mechaniczne posiadają złącza w których w warstwie przejściowej nie stwierdzono intensywnych wydzieleni żelaza na powierzchni ceramiki.
4. Dyfuzja żelaza i tytanu do powierzchni ceramiki powoduje znaczny spadek wytrzymałości złącza. Może to być wywołane degradacją korundu przez tytan, ponieważ na powierzchni ceramiki zidentyfikowano związek AlFe [1]. Obserwacje mikrostruktury powierzchni ceramiki po zerwaniu złącza spajanego ze stopem Fe-Ni₄₂ potwierdzają rozpuszczanie ziaren korundu (Rys.2).
5. Dyfuzja miedzi do warstwy wierzchniej ceramiki ze wzrostem temperatury prowadzi do wytworzenia kruchych warstw tlenkowych CuAl₂O₄ i Cu₃TiO₄ [1]. Mikrostrukturę złącza ceramika-lut-FeNi₄₂/miedź spajanego w temperaturze 1173K (900°C) przez 5 min przedstawiono na Rys. 3. Na powierzchni ceramiki widoczna jest warstwa Cu₃TiO₄ o grubości ~ 2µm.



Rys. 2. Mikrostruktura powierzchni ceramiki po zerwaniu złącza ceramika-FeNi42 lutowanego w próżni lutem CB1 (a) ceramika-miedź spajanego w atmosferze azotu (b), OPTON, SEM, 2000x.



ceramika

dyfuzyjne wydzielania
tlenkowe
lutowie

Cu/ stop FeNi42

Rys. 3. Mikrostruktura złącza ceramika- lut- stop FeNi42/Cu spajanego w temperaturze 1173K (900°C) przez 5 min.

Uzyskano wyniki potwierdzające wpływ właściwości warstwy przejściowej na wytrzymałość złączy ceramika-metal. Najwyższą wytrzymałość złączy stwierdzono dla przypadków, w których mikrostruktura warstwy lutu pozostała nie zmieniona poprzez wydzielania dyfuzyjne ze stopu FeNi42. Na podstawie tych wyników należy

przyjąć, że czynnikami decydującymi o wytrzymałości złączy ceramika-metal jest plastyczność warstwy lutu oraz zmiany składu fazowego na powierzchni ceramiki wywołane dyfuzją żelaza, miedzi i tytanu.

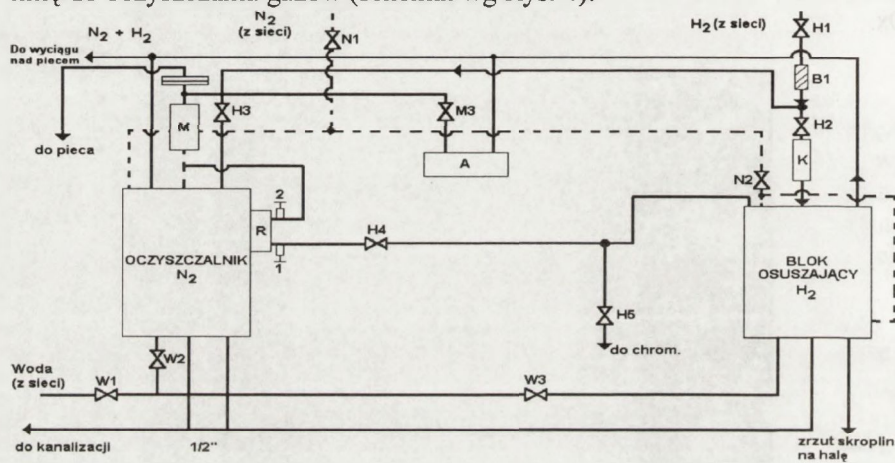
REALIZACJA PRODUKCJI Z WYKORZYSTANIEM LUTÓW AKTYWNYCH

Technologię bezpośredniego spajania z wykorzystaniem lutów aktywnych można realizować w dwojaki sposób:

- w atmosferze próżni $2,66 \times 10^{-3}$ Pa,
- w atmosferze azotu o zawartości tlenu poniżej 10 ppm,

W piecach próżniowych można wytwarzać skomplikowane, jednostkowe konstrukcje do specjalnych zastosowań. W atmosferze azotu można realizować produkcję seryjną. Niezbędne są następujące urządzenia:

- nowoczesny taśmowy piec do spajania z muflą ze stali, z regulacją temperatury $\pm 10^\circ\text{C}$, zasilany azotem. Przepływ gazu przeciwny do kierunku przesuwu taśmy. Wylot pieca studzony płaszczem wodnym.
- linię do oczyszczania gazów (schemat wg Rys. 4).



Rys. 4. Schemat układu wytwarzania mieszanki $\text{N}_2 + (0-5\%)\text{H}_2$

Legenda: M.- Mieszalnik, R- rotometr, K- katalizator Pd, A- analizator, 1- zawór iglicowy blokujący wejście H_2 do R, 2- zawór iglicowy blokujący wyjście z R do M.

BIBLIOGRAFIA

- [1] W.Olesińska: Sprawozdanie z projektu badawczego 7 5201 006 05
- [2] W.Włosiński, A.Bień, Z.Librant, W.Olesińska: Effect of oxygen on the properties of transition layers formed in ceramic-metal joints bonded using on active braze. Four Euro Ceramics 9, 1995, 153-160
- [3] A.Bień, M.Buda, W.Olesińska: Diffusion effects into alumina ceramics during active brazing. Solid State Phenomena 41, 1995, 277-284
- [4] W.Olesińska: Wpływ procesów dyfuzyjnych na wytrzymałość mechaniczną złączy ceramika-metal. Materiały Elektroniczne 2, 1997, 15-25

BADANIA PROCESÓW SPAJANIA CERAMIKI Z METALAMI, LUTAMI KOMPOZYTOWYMI WŁÓKNO WĘGLOWE - METAL

Projekt badawczy 7 T08C 063 08

prof. dr hab.inż. Władysław Włosiński¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Problem łączenia nowoczesnych materiałów ceramicznych (Al_2O_3 , Si_3N_4 , SiC, SiAlON, ZrO_2 i innych) z metalami należy do najtrudniejszych, ale i zarazem najdynamiczniej rozwijających się dziedzin. Wynika to z faktu, że zachodzi tu konieczność łączenia dwóch materiałów o krańcowo różnych właściwościach fizycznych i chemicznych. Materiały te charakteryzują się zupełnie odmienną mikrostrukturą oraz znacznymi różnicami we właściwościach fizycznych i mechanicznych m.in. takimi jak: rozszerzalność termiczna, przewodnictwo cieplne. Z drugiej strony istnieje duże zapotrzebowanie na połączenia ceramika - metal (c-m), w których kojarzy się różne właściwości tych materiałów w jedną określoną cechę lub zespół cech danego wyrobu, np. dobre przewodnictwo cieplne, a jednocześnie wysoka oporność elektryczna i duża odporność na ścieranie.

Prace naukowe i technologiczne nad techniką spajania ceramiki z metalami prowadzone są w dwóch kierunkach: opracowuje się nowe metody łączenia oraz adaptuje i modyfikuje już istniejące. Poszukiwania koncentrują się szczególnie nad możliwością zwiększenia doraźnej i zmęczeniowej wytrzymałości połączeń c-m. Podyktowane jest to faktem często ekstremalnie trudnych warunków eksploatacji tych złączy (bardzo wysokie temperatury, zmienne obciążenia mechaniczne i cieplne).

Podwyższenie wytrzymałości lutowanych połączeń c-m można osiągnąć przez zastosowanie spoiwa kompozytowego wzmocnianego włóknami węglowymi [1,2,3,4].

Kompozyty wzmocniane (ciągłymi bądź krótkimi) włóknami węglowymi stanowią bardzo interesującą grupę materiałów o programowalnych właściwościach. Istnieje wiele możliwości doskonalenia ich właściwości mechanicznych, cieplnych oraz elektrycznych. Właściwości te zależą od przyjętej technologii wytwarzania, rodzaju osnowy, postaci włókna, stopnia wypełnienia włóknami oraz od sposobu ich rozmieszczenia i mikrostruktury połączeń włókno węglowe - osnowa. Manipulując tymi czynnikami można uzyskać zmianę takich właściwości materiałów jak: wytrzymałość na zrywanie, oporności właściwej, przewodnictwa cieplnego czy temperaturowego współczynnika rozszerzalności cieplnej. To właśnie te możliwości pozwalają na zastosowanie kompozytów włókno węglowe - osnowa metaliczna m.in. na spoiwa o

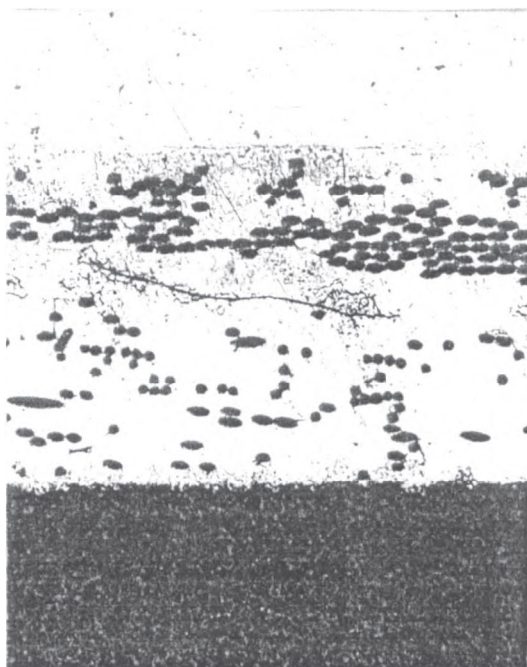
¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
e-mail: itme@sp.itme.edu.pl

podwyższonej wytrzymałości. Włókna węglowe są szczególnie odpowiednie do tego celu, ponieważ charakteryzują się dużą wytrzymałością mechaniczną, dobrym przewodnictwem cieplnym i elektrycznym, a przede wszystkim mają bliski zeru współczynnik rozszerzalności termicznej [5,6]. Zastosowanie więc włókien węglowych jako elementu wzmacniającego konwencjonalne stopy lutownicze pozwala na otrzymanie spoiwa o niskim współczynniku rozszerzalności termicznej - α . Prowadzi to do złagodzenia przejścia pomiędzy współczynnikami α ceramiki i metalu. Zmniejsza się w ten sposób poziom niebezpiecznych naprężeń własnych (termicznych) oraz zmienia się ich rozkład w złączu. Tym samym prowadzi to do podwyższenia wytrzymałość połączenia.

Problem cieplnych naprężeń własnych jest jednym z ważniejszych w praktyce produkcyjnej i eksploatacyjnej połączeń ceramiczno - metalowych. Wynika to z faktu, że naprężenia własne oddziałują na wyężenie złącza poprzez ich superpozycję z naprężeniami od obciążeń zewnętrznych (eksploatacyjnych). Najgroźniejszy dla złącza c-m jest przypadek, w którym rozciągające naprężenia własne w ceramice sumują się z rozciągającymi naprężeniami eksploatacyjnymi, co prowadzi może do przekroczenia wytrzymałości całego połączenia i jego zniszczenia. Dlatego też intensywnie prowadzone są prace badawcze w kierunku poznania czynników wpływających na stan naprężeń w złączach ceramika - metal oraz znalezienia metod obniżania poziomu i koncentracji tych naprężeń, co w efekcie pozwoliłoby na otrzymanie połączenia o większym stopniu niezawodności eksploatacyjnej.

WYNIKI BADAŃ

W ramach realizowanego projektu przeprowadzono badania dotyczące spajania ceramiki tlenkowej Al_2O_3 ze stopem FeNi42 lub ze stalą 15HM nowoopracowanymi lutami kompozytowymi - (stopy AgCuTi / włókna węglowe). Zastosowane spoiwa różniły się między sobą składem chemicznym matrycy oraz sposobem rozmieszczenia włókien. Osnowę użytych spoiw kompozytowych stanowiły odpowiednio: spoiwo aktywne AgCuInTi oznaczone symbolem CBI firmy DEGUSSA, w postaci folii o grubości 0,1mm i składzie chemicznym: 72,5% Ag; 19,5% Cu; 5% In; 3% Ti (% wagowe) oraz spoiwo w postaci pasty na bazie stopu (AgCu21Ni2)Ti3 produkcji Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Materiałem wzmacniającym były pocięte na odcinki 1-2 mm włókna węglowe; o symbolu SAF 67/a 12000 WW-2- produkcji Instytutu Włókien Chemicznych w Łodzi; czyste lub pokrywane warstwą niklu o grubości $\sim 1\mu m$. Udział objętościowy włókien (czystych lub pokrywanych niklem) wynosił w tych spoiwach odpowiednio: 0; 15; 20; 25; i 30% obj. Proces spajania prowadzono w następujących warunkach: temperatura spajania 1123-1173K; próżnia $2,66 \cdot 10^{-6} Pa$; czas spajania 5 min.; docisk 0,6MPa. Przykładową mikrostrukturę złącza Al_2O_3 - stop FeNi42 spajanego spoiwem kompozytowym o charakterze warstwowym AgCuInTi/ 20% obj. włókien węglowych przedstawiono na Rys.1



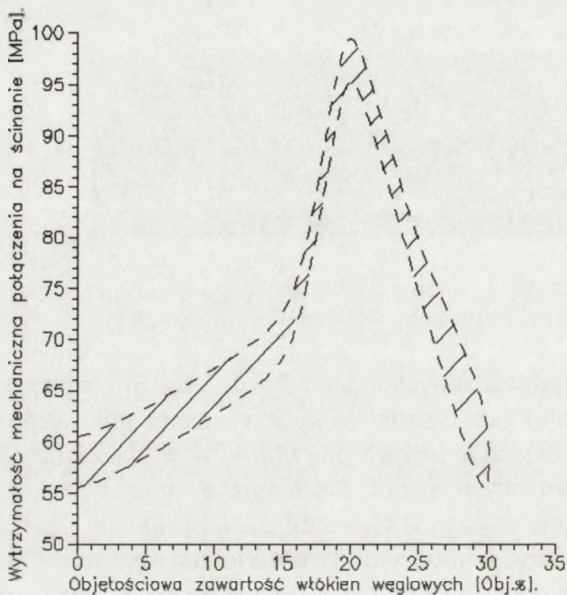
Rys.1. Mikrostruktura złącza Al_2O_3 - stop FeNi42, spajanego spoiwem kompozytowym o charakterze warstwowym: AgCuInTi/ 20% obj. włókien węglowych (200).

Na podstawie przeprowadzonych dokładnych badań wytrzymałościowych (wytrzymałość na ścinanie) jak i strukturalnych (badania mikroskopowe, badania rozkładów liniowych i powierzchniowych pierwiastków w złączach, a także badania rentgenostrukturalne) można wysunąć m.in. następujące wnioski:

- Możliwe jest otrzymanie złączy Al_2O_3 - stop FeNi42 lub stal 15HM przy użyciu nowo opracowanych spoiw kompozytowych: włókna węglowe - stopy AgCuTi, charakteryzujących się dobrą wytrzymałością na ścinanie, wyższą o ~ 30% od wytrzymałości złączy spajanych spoiwami konwencjonalnymi (Rys.2)
- Możliwe jest stosowanie przy lutowaniu szczelin o szerokości większej niż optymalna dla danego rodzaju materiałów łączonych. W przeprowadzonych eksperymentach szerokość szczeliny wynosiła od 0,6 do 0,8mm (dla lutu konwencjonalnego 0,1mm).
- Wytrzymałość spoiwa kompozytowego, a zatem i złączy uzyskanych przy jego użyciu, zależy od ilości włókien w kompozycie. Optymalna ilość włókien, (zarówno czystych jak i pokrytych niklem) wynosi 20% obj.
- Dodatek włókien węglowych ma znaczący wpływ na formowanie się warstwy przejściowej spoiwo / ceramika. W połączeniach wykonanych tradycyjnymi spoiwami /AgCuInTi; (AgCu21Ni2)Ti3) w formowaniu się tej warstwy bierze udział: Ti, Cu, Fe i Ni. W złączach spajanych spoiwem AgCuInTi wzmocnionym pokry-

tymi niklem włóknami węglowymi oraz spoiwami kompozytowymi na bazie stopu /AgCu21Ni2/Ti3; warstwę tę tworzą: Ti, Cu i Ni. Natomiast w przypadku spoiwa kompozytowego: AgCuInTi / 20% obj. czystych włókien węglowych tylko: Ti i Cu. Można więc założyć, że właśnie obecność włókien węglowych w spoiwie uniemożliwia przejście żelaza i niklu do warstwy pośredniej spoiwo - ceramika.

Uzyskany efekt znacznego wzrostu wytrzymałości złączy Al_2O_3 - stop FeNi42 lub stal 15HM spajanych spoiwami kompozytowymi: AgCuTi/ włókna węglowe m.in. tłumaczyć można zmniejszeniem poziomu niebezpiecznych (rozciągających w ceramice) naprężeń własnych (termicznych) w złączach. Jest to wynikiem m.in. zmniejszenia współczynnika rozszerzalności cieplnej α spoiwa kompozytowego. (Potwierdza to przeprowadzona, metodą elementów skończonych, analiza numeryczna naprężeń własnych w badanych połączeniach).



Rys. 2. Wytrzymałość na ścinanie złączy Al_2O_3 - stop FeNi42 spajanych spoiwem kompozytowym: (AgCu21Ni2)Ti3/ włókna węglowe w zależności od objętościowej zawartości włókien.

PODSUMOWANIE

Możliwe jest zastosowanie opracowanego spoiwa kompozytowego stop AgCuTi - włókna węglowe do spajania ceramiki (np. Al_2O_3 , Si_3N_4 , ZrO_2 itp.) z metalami i ich stopami (np. kowar, FeNi42, stal austenityczna, stop 15HM itp.) oraz ceramiki z ceramiką i metali z metalami.

Proponowana postać lutu kompozytowego - pasta

Proponowane parametry procesu lutowania:

- Temperatura lutowania $T_L=1123-1173K$

<http://rcin.org.pl>

Zespół problemowy C.II

- Czas lutowania $t_L=5-10$ min
- Atmosfera ochronna: próżnia rzędu $2,66 \times 10^{-3}$ Pa

BIBLIOGRAFIA

- [1] C.T.Cho, D.D.L.Chung: Carbon fiber reinforced tin-lead alloy as a low thermal expansion solder preform. *J. Mater. Res.*, 5, 6, 1990, 1266-1270
- [2] Cao, D.D.L. Chung: Carbon fiber silver-copper brazing filler composites for brazing ceramics. *Welding Research Supplement*, January 1992
- [3] Zhu Mingguang, D.L.L.Chung : Active brazing alloy containing carbon fibres for metal-ceramic joining. *J. Am. Ceram. Soc.* 10, 1994
- [4] D. Kaliński: Nowe spoiwo kompozytowe do spajania ceramiki z metalami. *Archiwum Nauki o Materiałach*, 18, 2, 1997, 135-150
- [5] S.Błazewicz: Otrzymywanie i modyfikacja fizyczno-mechanicznych właściwości włókien węglowych. *Zeszyty Naukowe AGH, Ceramika*, 60, 1991, 142
- [6] R.Pampuch i in.: *Nowe materiały węglowe w technice i medycynie*, PWN, Warszawa 1988

PRZEWIDYWANIE I PROJEKTOWANIE STRUKTURY I WŁASNOŚCI MATERIAŁÓW. WYKORZYSTANIE TEORII PRZEMIANY PRAWDZIWEJ

Projekt badawczy 3 P407 004 06

dr. inż. Ignacy **Wierszyłowski**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

W krajach rozwiniętych od lat dąży się do obniżenia kosztów badawczo - rozwojowych (B+R) nowych technologii i materiałów oraz ich szybszego wprowadzenia do produkcji . Analizując koszty B+R łatwo zauważyć, że najdroższe są badania laboratoryjne i wdrożeniowe. Należy więc dążyć do obniżenia tych kosztów. Jednym ze sposobów jest opracowanie modeli teoretycznych tych zjawisk i procesów, które mogą mieć znaczenie praktyczne. Modele takie umożliwiają symulację komputerową zjawisk i procesów i w konsekwencji prowadzą do obniżenia kosztów i przyspieszenia wdrożenia do produkcji.

W kształtowaniu struktury i własności materiałów dużą rolę odgrywiają procesy obróbki cieplnej związane z nagrzewaniem, wygrzewaniem i chłodzeniem materiałów. Procesy te prowadzą do uzyskania wymaganych struktur i w konsekwencji do uzyskania odpowiednich własności. Dlatego też teoria umożliwiająca przewidywanie wpływu szybkości nagrzewania i chłodzenia na kinetykę przemian fazowych w ciałach stałych jest tak atrakcyjna dla praktyki. Teoria taka została opublikowana w 1991 r. [1]. Ponieważ podstawą teorii są izotermiczne przemiany "prawdziwe" tzn. zachodzące po nieskończonej szybkości dochodzeniu do temperatury przemiany, zatem nazwano ją teorią prawdziwej przemiany izotermicznej (TPPI). Możliwości przewidywania, przy zastosowaniu TPPI, przemian zachodzących w stalach przedstawiono w roku 1994 [2].

W momencie złożenia wniosku wiadomym było że TPPI daje się zastosować do przewidywania przemian fazowych w stalach, gdyż opisuje ilościowo wpływ drogi i szybkości dochodzenia do temperatury przemiany na przebieg przemian w ciałach stałych. Celem projektu były działania prowadzące do zdobycia niezbędnej wiedzy teoretycznej i doświadczenia praktycznego, tak aby można było przystąpić do prób opracowania uniwersalnych algorytmów programów komputerowych pozwalających przewidzieć struktury stali po typowych procedurach grzania, wygrzewania i chłodzenia.

¹ Politechnika Poznańska Wydział Budowy Maszyn ul.Piotrowo 3, 60-965 Poznań
176 <http://rcin.org.pl>

PRZEPROWADZONE BADANIA

Podczas pierwszego etapu projektu przeprowadzono krytyczną analizę istniejących teorii dotyczących podstawowych przemian austenitu w stalach. Przeanalizowano przemiany : ferrytyczne, perlityczną i bainityczną. Podczas drugiego etapu zajmowano się wpływem gradientu temperatury na kinetykę przemian fazowych, opracowano modele teoretyczne i przeprowadzono doświadczalną weryfikację modeli. Opracowano metody korygujące wpływ gradientu temperatury i szybkości chłodzenia na kinetykę przemian fazowych , metody te zweryfikowano doświadczalnie. Przygotowano też pierwsze algorytmy programu obliczającego równania prawdziwej przemiany izotermicznej na podstawie danych doświadczalnych. Podczas trzeciego etapu przeprowadzono doświadczenia których celem było przebadanie wpływu szybkości grzania i chłodzenia na rzeczywiste gradienty temperatur w próbkach z różnych materiałów , przeanalizowano wpływ tych gradientów na przebieg podstawowych przemian austenitu w różnych zakresach temperatur. Opracowano i sprawdzono pierwszą wersję programu służącego do obliczania czasów prawdziwych przemian izotermicznych na podstawie danych doświadczalnych.

ZAKUPIONA APARATURA

Program komputerowy " Sigma Plot", płyty główne do komputerów 486 DX-2 50 MHz i 486 DX-33 MHz.

OTRZYMANE WYNIKI

Uzyskane wyniki można streścić następująco:
Analiza teorii dotyczących przemian przechłodzonego austenitu wykazała, że do wszystkich przemian można zastosować TPPI, gdyż przemiany te są typowymi przemianami dyfuzyjnymi, zdominowanymi przez zarodkowanie i wzrost zarodków. Analiza ta wykazała że ze względu na różnice dotyczące zarodkowania i wzrostu pomiędzy ferrytem ziarnistym i ferrytem Widmansttena równania opisujące każdą z tych przemian powinny się różnić między sobą. Podobnie różnice występują pomiędzy bainitem górnym i dolnym. Oznacza to że każda z tych przemian powinna być opisana na wykresie CTP inną krzywą, C. Istnieją, jeszcze nie dość sprecyzowane przypuszczenia że w zakresie perlitu można wyodrębnić "perlit górny" i " perlit dolny ". Przeprowadzone doświadczenia w pełni potwierdziły przewidywania teoretyczne dotyczące ferrytu. Ze względu na trudności eksperymentalne nie udało się wyraźnie odróżnić bainitu górnego od dolnego. Przy dużych szybkościach chłodzenia koniecznych do uzyskania bainitu dolnego występującego w dość wąskim zakresie temperatury nie udało się zapewnić dostatecznie precyzyjnej regulacji temperatury. Część uzyskanych w ten sposób wyników nie budziła zaufania.

Najczęściej spotyka się w praktyce równoczesny wpływ gradientu temperatury i szybkości chłodzenia na kinetykę przemiany. Wpływ ten można opisać wyrażeniem :

$$t_{sx} = \sum_{i=1}^n u_n \cdot \left[t_x(T_{in}) \cdot \left(1 - \frac{C_x(T_{in})}{C_n} \right) + \frac{\Delta T_n}{C_n} \right] \quad (1)$$

gdzie :

u - udziały części próbki chłodzone z szybkościami n

t_{sx} - czas rzeczywisty przemiany dla stopnia przemiany x

$t_x(T_{in})$ - czas prawdziwy dla stopnia przemiany x w temperaturze T_{in}

C_n - szybkość chłodzenia części próbki o udziale n

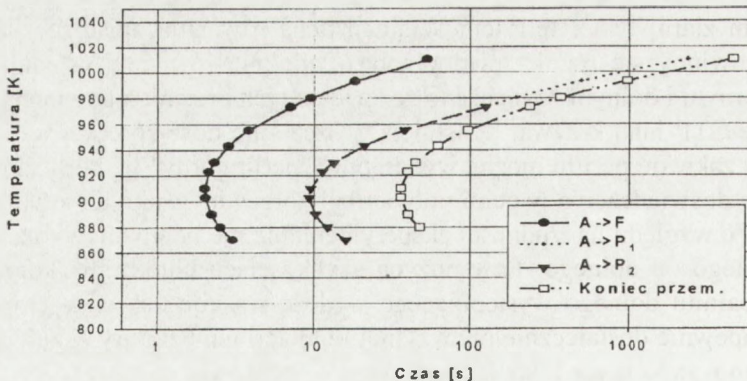
ΔT_n różnica temperatury pomiędzy temperaturą części próbki o udziale n , a temperaturą początku chłodzenia (lub grzania). Przemiana rzeczywista (PR) to przemiana do której dochodzi się z szybkością mniejszą od nieskończonej.

$$C_x(T_{in}) = \int_{T_0}^{T_m} \frac{dT}{t_{xn}(T)}$$

$t_{xn}(T)$ -jest funkcja opisującą krzywą C , a więc zależność czasu przemiany prawdziwej dla stopnia przemiany x części próbki o udziale n od temperatury T .

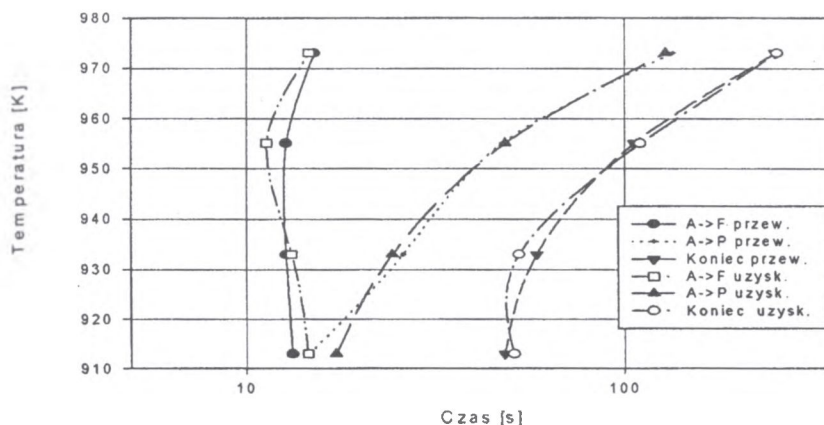
Przeprowadzone badania wykazały, że gradient temperatury i szybkości chłodzenia jest największy na początku przemiany, najmniejszy na jej końcu. Ponieważ czasy przemiany prawdziwej są obliczone na podstawie wyników badań, gradient temperatury i szybkości chłodzenia wpływa na obliczony czas przemiany prawdziwej. Podano sposoby eliminacji tego wpływu. Okazuje się że dla temperatur leżących w pobliżu "kolana " wykresu CTP wymagane korekty są najmniejsze. Eksperymenty potwierdziły obecność przewidywanych teoretycznie gradientów temperatury , obliczenia zaś, skuteczność korekt potrzebnych do obliczania czasów przemiany prawdziwej.

TPPI pozwala przewidzieć czasy przemian rzeczywistych z błędem mniejszym niż 10%. Przykład krzywych przemian prawdziwych dla stali 40H podano na Rys.1 a przewidywane i uzyskane doświadczalnie czasy rzeczywiste przedstawiono na Rys.2, różnice pomiędzy czasami przewidywanymi, a uzyskanymi są niewielkie.



Rys.1. Wykres CTP-i PPI stali 40 H opracowany na podstawie danych eksperymentalnych.

<http://rcin.org.pl>



Rys.2. Fragment wykresu PR stali 40H, porównanie czasów przewidywanych i uzyskanych doświadczalnie.

Podczas obliczania krzywych PPI z Rys.1 stosowano metodę korekcji wpływu gradientu temperatury i szybkości chłodzenia na czasy PPI. Uzyskane rezultaty potwierdzają poprawność metody.

Opracowany algorytm programu obliczającego czasy PPI z danych doświadczalnych działał prawidłowo i może być pomocny w czasie opracowywania programów podstawowych technologii obróbki cieplnej.

BIBLIOGRAFIA

- [1] I.A. Wierszyłowski, Metallurgical Transactions, 22 A, 1991, 993
- [2] I.A. Wierszyłowski, Materials Science Forum, 163-165, 1994 Pt.1, 62

ROLA JONÓW WODOROWYCH W PROCESIE SYNTEZY WARSTW DIAMENTOWYCH METODĄ MW (ECR) CVD

Projekt badawczy 3 P407 081 06

dr inż. Piotr **Wroczyński**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Projekt badawczy: „Rola jonów wodorowych w procesie syntezy warstw diamentowych metodą MW (ECR) CVD”, zrealizowany dzięki dotacji KBN, jest częścią naszego programu badawczego, dotyczącego technologii syntezy cienkich warstw, przebiegającej w warunkach metastabilnych dla danego materiału. Synteza warstw diamentowych, dokonana w aparaturze próżniowej jest szczególnym przykładem reakcji zachodzącej w warunkach temperatury i ciśnienia znacznie odbiegających od warunków stabilnych.

Poznanie uwarunkowań i natury syntezy przy warunkach metastabilnych na przykładzie diamentu, ma szersze znaczenie, umożliwiające uogólnienie i rozszerzenie tej wiedzy na przypadki syntezy innych materiałów. Są to przede wszystkim materiały super twarde oraz inne nie występujące w przyrodzie.

Badania nad syntezą warstw diamentowych znajdują uzasadnienie w licznych, ważnych gospodarczo aplikacjach. Ponadto jest to interesujący problem naukowy, dotyczący katalitycznego działania plazmy na proces zarodkowania i wzrostu.

PRZEPROWADZONE BADANIA

Specyficznym problemem syntezy warstwy diamentowej jest niska szybkość wzrostu w warunkach zapewniających jej wysoką jakość (tj. niski poziom zanieczyszczeń fazami różnymi od diamentu). Powszechnie wiadomo, że obniżenie zawartości gazu, będącego źródłem węgla (np. CH_4) w wodorze prowadzi do poprawy jakości warstwy diamentowej. Z tego powodu zawartość prekursora węglowego zwykle nie przekracza 1%, co niestety prowadzi do niskich szybkości procesu syntezy. Z powyższych względów zauważa się wśród technologów tendencję do zwiększania ciśnienia procesu CVD. Jednak metoda ta, choć w pewnej mierze skuteczna, prowadzi do stopniowej utraty homogeniczności procesu. Dlatego w podjętych przez nas badaniach nie ograniczono się tylko do zbadania wpływu parametrów makroskopowych procesu (skład mieszaniny gazów, ciśnienie, temperatura, szybkość przepływu), a przede wszystkim zajęto się korelacjami pomiędzy wewnętrznymi parametrami wytwarzanej plazmy wodorowej, a szybkością nukleacji i wzrostu warstwy. Ten sposób postępowania do-

¹ Politechnika Gdańska Wydział Elektroniki Telekomunikacji i Informatyki
ul.G.Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

prowadził do wytłumaczenia, które z molekuł i jonów, generowanych w trakcie wyładowania jarzeniowego, przyczyniają się do najszybszego wzrostu warstwy, a które szkodzą lub opóźniają wzrost. W dalszej części badań szukano odpowiedzi na pytanie jak należy prowadzić proces technologiczny, aby stężenie przy powierzchni wzrostu pożądaných reaktywnych cząstek było jak największe. Z badań tych okazało się, że jony wodorowe oddziałując z molekułami gazowego prekursora węglowego, a także wnikając płytko pod powierzchnię wzrostu walnie przyczyniają się do przyspieszenia procesu syntezy.

Badania nad rolą jonów wodorowych przeprowadzono dwutorowo – w eksperymencie obliczeniowym oraz w eksperymencie technologicznym.

Eksperyment obliczeniowy

Eksperyment obliczeniowy przeprowadzony był w celu analizy procesów plazmochemicznych oraz wytypowania atomowych układów reaktywnych, istotnych dla syntezy warstw diamentowych. Zbadano również ich reaktywność w stosunku do wiązania C-H. Reaktywność była badana w funkcji:

- orientacji krystalograficznych płaszczyzny wzrostu (111) i (001),
- temperatury procesu, w zakresie od 300 – 1000K.

Jako model wiązania C-H na powierzchni wzrostu diamentu przyjęto odpowiednio orientowaną cząstkę metanu, silnie sprzężoną z temperaturą warstwy granicznej i podłoża.

W eksperymencie obliczeniowym zastosowano metody dynamiki molekularnej z uwzględnieniem oddziaływania międzyatomowego, opisywanego za pomocą mechaniki kwantowej (hamiltonian AM1 lub *ab initio*). Modelowanie procesu przeprowadzone było w oparciu o pakiet HyperChem v. 4,5, firmy HyperCube Inc. USA.

Eksperyment technologiczny (oraz zbudowana aparatura)

Eksperyment technologiczny polegał na generacji strumienia plazmy wodorowo-metanowej, kierowaniu jonów dodatnich i cząstek neutralnych do podłoża krzemowego, a następnie pomiarze szybkości wzrostu oraz zawartości wiązań sp³ warstwy.

Eksperyment potwierdzający ważną rolę w procesie nukleacji i wzrostu warstwy diamentowej, zrealizowany został w specjalnie do tego celu zbudowanym profesjonalnym stanowisku do procesów CVD, wspomaganych plazmą mikrofalową (2,45 GHz) z rezonansem elektronowym – MV(ECR) CVD. Stanowisko to pozwoliło na generację nierównowagowej plazmy o największej w porównaniu z plazmą dc oraz rf gęstości ładunku. Dalszymi zaletami stanowiska jest:

- niezależne sterowanie gęstością strumienia i energią jonów,
- ograniczenie wpływu gorących elektronów na powierzchnię wzrostu,
- odseparowanie obszaru generacji plazmy od obszaru jej aplikacji.

WYNIKI

Na podstawie analizy procesów plazmochemicznych, modelowania oraz doświadczalnych procesów syntezy warstw diamentowych zaproponowano:

- przebieg głównych reakcji na powierzchni wzrostu,
- skuteczną metodę generacji jonów H^+ i cząstek reaktywnych korzystnych dla przebiegów procesu syntezy,
- zamianę dotychczas znanego rodnikowego mechanizmu wzrostu warstwy na mechanizm polarny.

Opracowany model zjawiska katalitycznego oddziaływania jonów wodorowych na skład reaktywnej fazy gazowej oraz jako krótkotrwałych defektów, zaindukowanych na powierzchni wzrostu wydaje się stwarzać szansę na przełamanie dotychczas istniejącego konfliktu pomiędzy szybkością wzrostu a jej zdefektowaniem. Przeprowadzone badania wskazują bowiem, że zmiana rodnikowego mechanizmu nukleacji i wzrostu warstwy na mechanizm polarny przyspiesza te procesy o około dwa rzędy wielkości. Przeprowadzając ostrożne szacunki, czyli przyjmując tylko dziesięciokrotny wzrost szybkości procesów nukleacji i wzrostu, mechanizm polarny z udziałem jonów wodorowych pozwala osiągnąć szybkości wzrostu, porównywalne do pięcioprocentowej mieszaniny metanu w wodorze, a jednocześnie utrzymać niski poziom zdefektowania, taki jaki osiąga się ograniczając objętościowy udział metanu w mieszaninie do 0,5%.

OCENA WEWNĘTRZNYCH NAPRĘŻEŃ TERMICZNYCH W CERAMICE KORUNDOWEJ

Projekt badawczy 7 T08D 009 09

dr Marek **Boniecki**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

W poniższym raporcie przedstawiono część wyników prac przeprowadzonych w ramach wykonywania projektu badawczego nr 7 T08D 009 09 pt. „Zastosowanie spektrometrii Ramana do oceny wewnętrznych naprężeń termicznych i odporności na pękanie w ceramice korundowej” wykonywanego w latach 1996-97.

Ceramika korundowa jest materiałem polikrystalicznym, w którym pojedyncze ziarna wykazują anizotropię współczynnika rozszerzalności cieplnej. Współczynnik rozszerzalności w kierunku osi krystalograficznej *c* jest większy niż w kierunkach *a* i *m*. Kierunki osi anizotropii w sąsiadujących ze sobą ziarnach są zorientowane losowo i dlatego podczas schładzania materiału po procesie spiekania powstają w ceramice wewnętrzne naprężenia. Ich rozkład przestrzenny i wielkość ma zasadniczy wpływ na wytrzymałość oraz odporność na pękanie ceramiki korundowej. Można je wyznaczać metodami numerycznymi [1], bądź eksperymentalnymi [2-5].

WYZNACZANIE WEWNĘTRZNYCH NAPRĘŻEŃ W CERAMICE METODĄ ELEMENTÓW SKOŃCZONYCH

Metodę opracował i obliczenia wykonał zespół z Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie pod kierunkiem dr. hab. T.Niezgody. Dokładny opis tego zawiera publikacja [1].

Do modelowania materiału przyjęto prostopadłościenny wycinek zawierający w zależności od założonego kształtu ziarna od kilkudziesięciu do kilkuset ziaren. W pierwszym modelu ziarna ceramiki opisywano sześcianami. Ziarnu odpowiadał pojedynczy, 20-węzłowy, trójwymiarowy element skończony. Model kubiczny pozwalał na szybkie testowanie stawianych na roboczo hipotez, m.in. hipotezy o wpływie wielkości ziarna na wartość naprężeń. Jest prosty w opisie i wydajny (biorąc pod uwagę ilość możliwych do zamodelowania ziaren, przy danym rozmiarze pamięci operacyjnej komputera). W drugim modelu używano czternastościanów Kelvin'a (tzw. model kelwinowski) [1]. Czternastościany są zbliżone do rzeczywistego kształtu ziaren. Model ten jest jednak bardzo „kosztowny” numerycznie. Do zamodelowania pojedynczego ziarna

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

użyto 32, trójwymiarowych 20-węzłowych elementów skończonych. Model kelwinowski wymaga stosowania sprzętu komputerowego o odpowiedniej, rozbudowanej konfiguracji. Po analizie przyjęto do wykonania obliczeń zestaw 14 różnych kierunków osi c anizotropii dla modelu kubicznego i 7 dla modelu „kelwinowskiego”. Przyjęto następujące stałe materiałowe: moduł Young’a $E = 374$ GPa, współczynnik Poisson’a $\nu = 0,25$ oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej: $\alpha_a = \alpha_m = 8,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_c = 9,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Średni izotropowy współczynnik rozszerzalności cieplnej: $\alpha_{sr} = \Sigma\alpha/3 = 8,9 \text{ E-6 K}^{-1}$ (wartości α wzięto z [6], E zmierzono w teście na zginanie trójpunktowe, a ν z pomiarów propagacji fal akustycznych). ΔT przyjęto równy 1150 K zakładając zgodnie z [6], że poniżej temperatury 1450 K nie zachodzą już procesy dyfuzyjnej relaksacji naprężeń. Wyniki przeprowadzonych obliczeń numerycznych potwierdziły przypuszczenia o występowaniu złożonego przestrzennie stanu naprężeń własnych w ceramice uwidocznily się koncentracje naprężeń w obszarach zbliżonych do powierzchni stykających się ziaren. Szczególnie efektywnymi koncentratorami naprężeń są krawędzie i naroża ziaren, gdzie naprężenia rozciągające σ_c osiągały wartości ~ 300 i 220 MPa, odpowiednio dla modelu kubicznego i kelwinowskiego. W celu zbadania zależności wartości termicznych naprężeń wewnętrznych od wielkości ziarna, dokonywano serii obliczeń dla modelu kubicznego, przy zachowaniu jego stałych rozmiarów zewnętrznych, ale przy różnej gęstości podziału na ziarna. Następnie dokonano statystycznego opracowania wyników numerycznych otrzymanych dla poszczególnych gęstości podziału (względnych wielkości ziaren, odniesionych do stałych rozmiarów zewnętrznych modelowanego obszaru). Otrzymane rozkłady naprężeń opisano krzywymi Gaussa. W Tab.1 przedstawiono wyniki obliczeń dla trzech różnych podziałów modelu.

Tabela 1. Wyniki obliczeń numerycznych dla modelu kubicznego

Liczba ziaren	27	216	729
Średnie naprężenie σ_c (MPa)	118	109	100

Odchylenie standardowe δ wynosiło ~ 70 MPa.

Z Tab.1 wynika, że im większy podział, co oznacza relatywnie mniejsze ziarno tym mniejsze naprężenie. Wyniki przedstawionych powyżej obliczeń zweryfikowano przez pomiary wewnętrznych naprężeń na próbkach ceramicznych metodą piezospektroskopową.

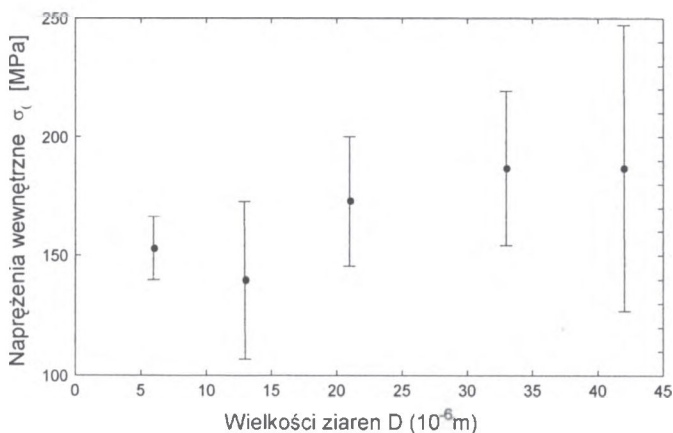
POMIARY WEWNĘTRZNYCH NAPRĘŻEŃ W CERAMICE METODĄ PIEZOSPEKTROSKOPOWĄ

Obecność w materiale śladowych wtrąceń, głównie jonów metali i pierwiastków ziem rzadkich, umożliwia, przy odpowiednim wzbudzeniu, osiągnięcie intensywnej fluorescencji. Efekt piezospektroskopowy obserwujemy jako przesunięcie linii widma tejże fluorescencji, odpowiadających pewnym energiom wzbudzenia (przejścia

elektronów z powłoki na powłokę), pod wpływem naprężeń wewnętrznych lub obciążenia zewnętrznego.

Źródłem efektu piezospektroskopowego w korundzie jest zaburzenie upakowania jonów otaczających jony Cr^{3+} , będących substytucyjnymi wtrąceniami w sieci krystalicznej Al_2O_3 np. przez powstałe w danym obszarze naprężenie (zmieniają się przestrzenie między jonami). Powoduje to zmianę pola wokół jonów Cr^{3+} . Konsekwencją jest zmiana wartości poziomów energetycznych, pomiędzy którymi mogą następować przeskoki elektronów we wzbudzonych atomach. Obserwowana fluorescencja jest rezultatem wypromieniowania energii wskutek powrotnego przeskoku wzbudzonych elektronów powłoki d^3 jonów Cr^{3+} . Najsilniejsza jest para linii fluorescencyjnych R_1 i R_2 (odpowiadających energiom wzbudzenia 1,790 i 1,794 eV) właściwych dla przejścia z poziomu energetycznego 2E do poziomu podstawowego [2,3]. Pomiar przesunięcia tych linii w materiale naprężonym w stosunku do nie naprężonego (rubinu - monokryształu Al_2O_3 z dodatkiem Cr_2O_3) pozwala wyznaczyć wartości liczbowe tych naprężeń [2,3].

Badania prowadzono na próbkach wykonanych z ceramiki korundowej o zawartości o $\sim 99,5\%$ Al_2O_3 w zakresie wielkości ziaren od 6 do 42 μm za pomocą spektrometru ramanowskiego f-my DILOR w Instytucie Fizyki Politechniki Warszawskiej. Dokładniejszy opis metody oraz stanowiska pomiarowego można znaleźć w publikacji [5]. Otrzymane wyniki prezentuje Rys.1.



Rys. 1. Naprężenia wewnętrzne σ_c w funkcji wielkości ziaren dla ceramiki korundowej.

DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Na podstawie Rys.1. można wnioskować, że naprężenia wewnętrzne w ceramice korundowej rosną w funkcji wielkości ziaren, co potwierdza tendencję zaobserwowaną przy obliczeniach numerycznych. Średnie wielkości naprężeń wyznaczonych doświadczalnie są nieco większe od wyliczonych. Uwzględniając jednak duże wartości odchy-

leń standardowych w obu przypadkach można powiedzieć, że wartości wyliczone i zmierzone w dużej mierze się pokrywają. W pracy [3], gdzie badano ceramikę korundową metodą piezospektroskopową wartości naprężeń wewnętrznych wzrastały od ~ 100 do 250 MPa dla wielkości ziaren od 2 do 16 μm . Z kolei autorzy pracy [4] wykonali badania rentgenowskie ceramiki korundowej. Otrzymali wartości ~ 30 do 100 MPa dla wielkości ziaren od 1 do 9 μm . Zaprezentowane przez autora raportu wyniki nie odbiegają więc w sposób istotny od danych literaturowych. Wyniki badań autora w połączeniu z rezultatami prób wytrzymałościowych posłużą do konstrukcji modelu odporności na pękanie badanych materiałów. Przedstawiona metoda może być stosowana do innych materiałów, w których istotny wpływ na własności użytkowe mają wewnętrzne naprężenia.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T.Niezgoda, W.Szymczyk: Analiza naprężeń własnych w ceramice Al_2O_3 za pomocą metody elementów skończonych. Inżynieria Materiałowa 3, 1997, 113-118
- [2] Q.Ma, D.R.Clarke: Stress Measurement in Single-Crystal and Polycrystalline Ceramics Using Their Optical Fluorescence. J. Am. Ceram. Soc., 76, 6, 1993, 1433-40
- [3] Q.Ma, D.R.Clarke: Piezospectroscopic Determination of Residual Stresses in Polycrystalline Alumina. J. Am. Ceram. Soc., 77, 2, 1994, 298-302
- [4] A.Krell, A.Teresiak, D.Schlafer: Grain Size Dependent Residual Microstress in Submicron Al_2O_3 and ZrO_2 . J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1996, 803-811
- [5] T.Niezgoda, W.Szymczyk, M.Boniecki: Wyznaczanie naprężeń własnych w ceramice Al_2O_3 metodą piezospektroskopową. Inżynieria Materiałowa 5, 1997, 193-198
- [6] R.W.Rice S.W.Freiman: Grain-Size Dependence of Fracture Energy in Ceramics: II, A Model for Noncubic Materials. J.Am.Ceram.Soc., 64, 6, 1981, 350-354

BADANIE WPŁYWU ATMOSFERY W WYSOKICH TEMPERATURACH NA TWARDOŚĆ VICKERSA I MODYFIKACJĘ MECHANIZMU ODPORNOŚCI NA PĘKANIE

Projekt badawczy 7 T08D 018 08

doc. dr Zdzisław M. Librant¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Odkrycie w poprzednim etapie badań [1,2], zjawiska wzrostu twardości Vickersa w ceramice korundowej i korundowo-cykonowej w wyniku oddziaływania wilgotnej atmosfery dwutlenku węgla w temperaturze 1373K, spowodowało, że w niniejszych badaniach skoncentrowano się na próbach poszukiwania mechanizmów odpowiedzialnych za powstawanie tego efektu. Mimo, że próby te nie przyniosły przekonującego wyjaśnienia obserwowanych zjawisk to generalnie je potwierdziły i zgromadziły dalsze fakty, ważne dla potencjalnych zastosowań dokonanego odkrycia. Podobnie jak w poprzednich badaniach, efekt wzrostu twardości Vickersa przypisywano modyfikacji mikrodefektów powierzchniowych a więc zmniejszaniu się (lub powiększaniu) średniej długości mikropełnięć jak i ich sumarycznej długości. Założono, że obserwowane efekty mogą być też powiązane ze zmianami w mikrostrukturze warstwy powierzchniowej, wywołanymi oddziaływaniem gorącej atmosfery. Niezależnie od planowanych badań nad oddziaływaniem atmosfery dwutlenku węgla o różnej zawartości pary wodnej, podjęto badania z atmosferami tlenku węgla, aby wyraźnie zróżnicować charakter chemiczny stosowanych atmosfer. Badania z użyciem tlenku węgla nie były planowane, jednakże wstępne wyniki były tak interesujące, że zaryzykowano podjęcie tego wątku badawczego. Był to trafny wybór bowiem okazało się, że wilgotny tlenek węgla powoduje dalszą, wyraźną poprawę twardości wszystkich badanych tworzyw.

MATERIAŁY I METODY

Do sporządzenia próbek z czystego tlenku glinu i próbek korundowo-cykonowych użyto tlenku glinu o czystości 99,8% produkcji Zakładu Doświadczalnego Huty Aluminium w Skawinie. Rentgenowska wielkość krystalitów fazy alfa wynosiła 0,3 μm ., a powierzchnia właściwa proszku mierzona metodą BET wynosiła 15m²/g. Wprowadzono dodatki 0,2% wag. tlenku magnezu cz.d.a. prod. Reachim i

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

współpraca :

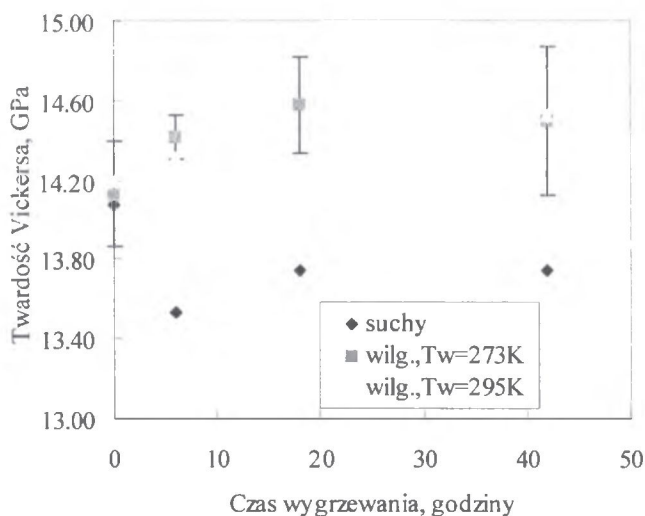
Instytut Szkła i Ceramiki, ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

0,25% wag. tlenku itru cz.d.a. prod. Merck'a. W przypadku próbek korundowo-cyrkonowych wprowadzano metatrwały, tetragonalny tlenek cyrkonu, otrzymywany z chlorku cyrkonylu, metodą opisaną wcześniej [3]. Proszki/granulaty zagęszczano izostatycznie pod ciśnieniem 150 mpa, wypalano na biskwit w temperaturze 1373 K, następnie cięto biskwity korundowo-cyrkonowe, na belki o przekroju 3 x 4 mm.. Belki wypalano w tunelowym piecu gazowym Bricesco w temperaturze ~ 2000 K. Czas przebywania wsadu w temperaturze maksymalnej wynosił ~ 6 godzin. W ten sposób przygotowano próbki korundowo-cyrkonowe oznaczone, ze względu na zawartość tlenku cyrkonu, jako AZ5(K5) i AZ10(K10). Identyczny sposób postępowania zastosowano do czystych próbek korundowych, które oznaczono jako AL99. Do oznaczeń twardości Vickersa powierzchnie belek polerowano dla uzyskania gładkości $R_a > 0.16 \mu\text{m}$. Karb nacinano tarczą diamentową o grubości 0,2 mm; dodatkowo dno karbu nacinano tarczą o grubości 0,025 mm na głębokość ~ 0,2 mm. Podstawowa instalacja do badań oddziaływania gazów, składała się z pieca rurowego CARBOLITE STF 1600 do którego została wprowadzona rura kwarcowa o długości 1,5 m i średnicy wewnętrznej 60 mm. Stosowaną atmosferę wprowadzano od początku procesu grzewczego. Po zakończeniu procesu wygrzewania, piec ulegał swobodnemu schładzaniu przy utrzymującym się przepływie stosowanej atmosfery, którą wyłączano w temperaturze poniżej 950 K. Powolny spadek temperatury pozwalał na uniknięcie szoku cieplnego, który przez wprowadzenie niekontrolowanych mikropęknięć mógłby uniemożliwić wyprowadzenie poprawnych wniosków z dalszych pomiarów. Parę wodną podawano do pieca ze skrubera wypełnionego pierścieniami Raschiga, zanurzonego w wodzie z lodem lub w wodzie o temperaturze pokojowej. Medium transportującym były stosowane w badaniach gazy tj. dwutlenek i tlenek węgla. Gaz po przejściu przez piec przechodził przez perkolator wypełniony ftalanem oktylu, co jest szczególnie ważne dla kontroli przepływu takiego gazu jak tlenek węgla i dalej przewodem elastycznym, był odprowadzany do atmosfery. Do oceny odporności na pękanie próbek wygrzewanych w różnych warunkach, podobnie jak w poprzednim etapie badań, posłużono się metodą nagniatania wypolerowanych powierzchni próbek wgłębnikiem Vickersa. K_{Ic} określa się w niej na podstawie pomiarów długości pęknięć powstałych wokół odcisku. Do obliczeń K_{Ic} wybrano wzór zaproponowany przez Blendella [4], gdyż dawał wartości najbardziej zbliżone do otrzymanych metodą belki z karbem. Pomiaru rozwoju pęknięć podkrytycznych prowadzono na belkach ociążanych w układzie zginania trójpunktowego przy szybkości odkształcania ~ 1 $\mu\text{m}/\text{min}$ na maszynie wytrzymałościowej aż do złamania.

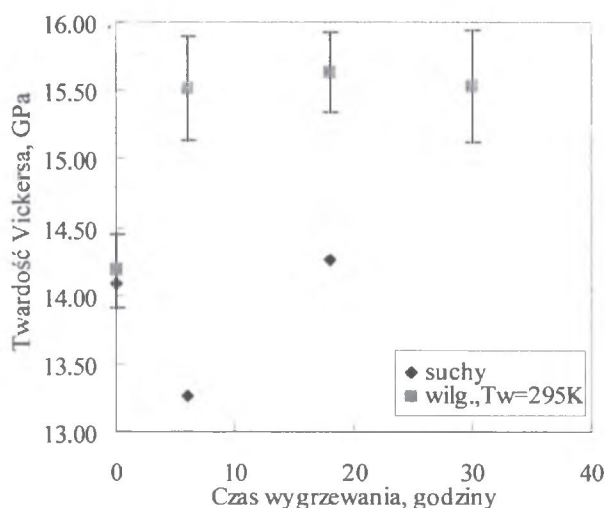
WYNIKI BADAŃ

Na Rys. 1 i 2 przedstawiono przykładowo zależności uzyskane dla czystej ceramiki korundowej. We wszystkich jednakże badanych przypadkach (ceramika korundowo-cyrkonowa), rola pary wodnej we wzroście twardości Vickersa nie może budzić wątpliwości, chociaż natura jej oddziaływania poprzez stosowane gazy w temperaturze 1373K, nadal pozostaje sprawą otwartą. Podobnie jak w poprzednich badaniach [1,2], można jednak przyjąć, że podstawowym mechanizmem obserwowanego wzro-

stu twardości jest zalecanie mikropęknięć/defektów powierzchniowych przez wilgotne atmosfery dwutlenku i tlenku węgla.



Rys. 2. Twardość Vickersa H_v (GPa) dla belek Al99, po wygrzewaniu w 1373K, w atmosferach suchego i wilgotnego dwutlenku (temperatury wody nawilżającej 273 i 295K).



Rys. 3. Twardość Vickersa H_v (GPa) dla belek Al99, po wygrzewaniu w 1373K, w atmosferach suchego i wilgotnego tlenku węgla (temperatury wody nawilżającej 273 i 295K).

Znajduje ona również potwierdzenie w statystyce łamania belek korundowych poddawanych działaniu wilgotnych atmosfer dwutlenku i tlenku węgla. Średnia wartość wytrzymałości praktycznie nie zmienia się (mediany są prawie takie same), ale moduł Weibulla rośnie od prawie 6-ciu dla próbki odniesienia (powietrze), do 14-tu dla

atmosfery wilgotnego dwutlenku węgla i do 18-tu dla atmosfery wilgotnego tlenu węgla. Parametry tych statystyk przedstawiono w tabeli poniżej.

Tabela 1. Parametry statystyki wytrzymałości na zginanie dla próbek AL99 poddanych oddziaływaniu różnych atmosfer w temperaturze 1373K.

Rodzaj atmosfery	σ_w , MPa	$\sigma_{0,5}$, MPa	moduł Weibulla, m	współcz. korelacji, r
powietrze	347,2	326,5	5,96	0,93
dwutlenek węgla	339,1	330,6	14,45	0,97
tlenek węgla	333,5	327,0	18,69	0,91

WNIOSKI

1. Wyrzewanie ceramiki korundowej i korundowo-cyrkonowej w atmosferze dwutlenku węgla z dodatkiem pary wodnej w 1373K powoduje wzrost twardości Vickersa wszystkich badanych tworzyw i nie zmienia lub powoduje niewielki spadek odporności na pękanie, mierzonej z odcisku Vickersa.
2. Efekt ten ulega wzmocnieniu przy zastąpieniu dwutlenku węgla, tlenkiem węgla w azocie (w niniejszych badaniach 2000 ppm CO).
3. Suche gazy zupełnie nie zmieniają, ani twardości ani odporności na pękanie badanych tworzyw.
4. Założono, że obserwowane zjawiska są spowodowane zalecaniem mikropęknięć powierzchniowych, na co wskazuje zachowanie się statystyki Weibulla.
5. Istnieje możliwość zastosowania wyników niniejszych badań do utwardzania powierzchni detali ceramicznych poddawanych ścieraniu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Z.M. Librant, M.Boniecki, M. Rečko: Badania degradacji właściwości mechanicznych ceramiki konstrukcyjnej Al_2O_3 i $Al_2O_3 - ZrO_2$ w warunkach korozji w wysokich tempera-turach. Sprawozdanie końcowe z realizacji projektu badawczego KBN nr 7 7317 92 03
- [2] Z.M. Librant, M.Boniecki, M.Rečko: Indentation cracking of ceramics surface subjected to atmospheres of H_2O , CO_2 and NH_3 at high temperatures. Proceedings of VIII-CIMTC World Ceramics Congress, Florence, 1994
- [3] H.Tomaszewski: Ceramics International, 14, 1988, 117
- [4] J.E Blendell: Origins of internal stresses in polycrystalline alumina and their effect on mechanical properties. Ph.D.Thesis, M.I.T., Cambridge, MA. 1979

IDENTYFIKACJA I BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE FAZ NA GRANICACH ZIAREN W MATERIAŁACH CERAMICZNYCH

Projekt badawczy 3 P407 089 06

doc.dr hab. Bogdan **Pałosz**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Fazy strukturalne na powierzchniach ziaren i na granicach międzyziarnowych badano w materiałach polikrystalicznych o ziarnie nanometrycznym t.j. zbudowanych z kryształitów o wielkości od kilku do kilkudziesięciu nanometrów. Materiały te charakteryzują się rozwinięciem powierzchni rzędu 100-200 m²/g, dzięki czemu atomy na powierzchni ziaren i w warstwach przypowierzchniowych stanowią znaczną część materiału. Ich udział w całej próbce może dochodzić do 50%.

Materiały nanometryczne do badań uzyskano w ramach współpracy naukowo-badawczej z ośrodkami naukowymi we Włoszech, w USA, w Rosji i na Ukrainie.

CELE

Motywacją podjęcia badań był rosnący udział materiałów nanometrycznych we wszystkich badaniach materiałowych. Dotychczasowe wyniki uzyskane w różnych laboratoriach wskazują na unikalne własności takich materiałów. Wielkości ziaren rzędu pojedynczych nanometrów powodują, że zjawiska elektryczne, termiczne i mechaniczne zachodzą w tych materiałach w sposób odmienny od znanych z klasycznej fizyki. Te cechy materiałów mogą być wykorzystane do wytwarzania materiałów elektronicznych i konstrukcyjnych o unikalnych właściwościach fizycznych. W szczególności oczekuje się, że materiały ceramiczne o ziarnie nanometrycznych będą miały cechy znacznie lepsze, a nawet zupełnie nieosiągalne w klasycznych materiałach ceramicznych, takie jak duża twardość i jednocześnie plastyczność.

Stwierdzone zostało, że materiały nanometryczne spiekane w sposób tradycyjny nie osiągają dobrych parametrów, głównie ze względu na znaczną pozostającą w nich porowatość zamkniętą. Z drugiej strony oczekuje się, że znaczne rozwinięcie powierzchni powinno ułatwiać spiekanie i pozwolić na zastosowanie znacznie niższych temperatur prowadzenia procesu niż w materiałach o ziarnie mikroskopowym. Stwarza to możliwość znacznych oszczędności energii wymaganej do spiekania i obniżenia kosztów wytwarzania ceramiki.

¹ Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN
ul.Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

METODY BADAWCZE

Niniejsze badania podjęto do wykrycia mechanizmów mogących doprowadzić do stworzenia gęstych spieków o ziarnie nanometrycznym. Kluczem do opanowania tego procesu jest zrozumienia zachowania warstw powierzchniowych ziaren materiału wyjściowego i ich wykorzystanie do przeprowadzenia efektywnego spiekania. W badaniach skoncentrowano się na dwóch materiałach: węglu krzemu i diamencie. Poza wysoką wytrzymałością i wynikającymi z niej perspektywami zastosowań, spieki tych materiałów z nanometrycznymi ziarnami mogą mieć zastosowanie jako materiały podłożowe w elektronice, okna dla promieniowania do prowadzenia badań w ekstremalnych warunkach ciśnienia i temperatury i inne. Na cały cykl pracy złożyły się badania struktury atomowej ziaren nanometrycznych i ich powierzchni oraz badanie własności fizycznych powierzchni i warstw przypowierzchniowych.

BADANIA KRYSTALOGRAFICZNE

Istotną częścią pracy było opanowanie metod badania struktury krystalograficznej materiałów nanometrycznych. Mały rozmiar krystalitów powoduje, że klasyczne metody analizy strukturalnej nie pozwalają na uzyskanie pożądanej informacji. Dają one jedynie średni obraz struktury wnętrza ziaren.

Dla celów pracy została opracowana metoda symulowania dyfraktogramów polikryształów nanometrycznych z pierwszych zasad. Metoda ta pozwala na precyzyjne wymodelowanie wymiaru i kształtu ziarna oraz uwzględnienie różnic pomiędzy strukturą krystaliczną wnętrza i powierzchni ziaren. Metoda została opisana w [1]. Istotną trudnością w interpretacji danych dyfrakcyjnych był fakt występowania zarówno w nanometrycznym SiC jak i w nanometrycznym diamencie dużej liczby błędów ułożenia. Dla uwzględnienia wywoływanych przez nie efektów dyfrakcyjnych zaadaptowano metodę symulacji opracowaną wcześniej dla polikryształów mikrometrycznych [2,4].

Zastosowanie obu technik obliczeniowych pozwoliło na wysymulowanie dyfraktogramów dobrze oddających krzywe uzyskiwane w doświadczeniu. Pozwoliło to na precyzyjne określenie rozkładu wielkości ziaren w badanych materiałach, co jest punktem wyjścia do interpretacji ich własności fizycznych. Możliwość interpretacji efektów dyfrakcyjnych od błędów ułożenia, dała też możliwość śledzenia zachowania się dyslokacji w materiale nanometrycznym poddanym działaniu ciśnienia i temperatury.

NOWA APARATURA DYFRAKTOMETRYCZNA

Badania dyfrakcyjne materiałów nanometrycznych wymagały również zastosowania specjalnych technik eksperymentalnych. Informacja o powierzchni tych materiałów ukryta jest w tle dyfraktogramu i konieczne było zredukowanie tła instrumentalnego do zera. Dla osiągnięcia tego celu, została skonstruowana komora pozwalająca na prowadzenie eksperymentów dyfrakcyjnych w próżni. Komora została zainstalowa-

Zespół problemowy C.III

wana na dyfraktometrze proszkowym w laboratorium synchrotronowym HASYLAB w Hamburgu (RFN) i tam też zostały przeprowadzone najistotniejsze pomiary dyfrakcyjne [3]. Kombinacja pracy bez tła instrumentalnego z intensywną wiązką promieniowania synchrotronowego pozwoliła na jednoczesne badanie dyfrakcji w szerokim zakresie kątów z dyfrakcją niskokątową, co dało dodatkową informację o mikrostrukturze badanych materiałów [8].

NOWA METODA BADAWCZA – wysokociśnieniowe badania dyfraktometryczne *in situ*

Badania własności fizycznych materiałów polikrystalicznych prowadzono poddając je działaniu wysokiego ciśnienia i temperatury. W tych warunkach ujawnia się odmienne zachowanie ziaren nanometrycznych, uwarunkowane ich rozmiarem oraz strukturą warstw powierzchniowych. Badania ściśliwości w temperaturze pokojowej prowadzono w kowadłach diamentowych (do 45 GPa) w warunkach hydro- i izostacyjnych. W prasie wielokowadłowej prowadzono badania w wysokim ciśnieniu i temperaturze (do 6 GPa, 1700°C). Oba rodzaje badań potwierdziły wyjściowe założenie o szczególnym zachowaniu warstw przypowierzchniowych materiałów nanometrycznych, które wykazują kilkukrotnie większą ściśliwość od polikryształów mikrokrystalicznych [5,6,7,10]

PRÓBY TECHNOLOGICZNE

Przeprowadzono próby wysokociśnieniowego spiekania czystych chemicznie nanometrycznych proszków SiC oraz diamentu. Uzyskano gęste spieki ceramiczne o dobrych parametrach fizycznych w temperaturach niższych (od 500 do 800°C) od wymaganych dla spiekania tych samych materiałów o ziarnach mikrometrycznych [11]

PODSUMOWANIE

Wynikiem przeprowadzonych prac jest opracowanie unikalnych metod analizy strukturalnej materiałów o ziarnie nanometrycznym i nowej techniki pomiarowej umożliwiającej uzyskanie wysokiej jakości danych doświadczalnych. Zgodnie z wyjściowymi założeniami, badania wykazały szczególne własności materiałów nanometrycznych. Własności te ujawniają się w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury. Uzyskane wyniki znajdują zastosowanie do opracowania technologii specjalnych, wysokiej czystości ceramiki na bazie nanometrycznych proszków SiC oraz diamentu dla zastosowań jako materiały podłożowe w elektronice oraz materiały konstrukcyjne.

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Marciniak, S. Gierlotka, B. Pałosz: Ab initio calculations of diffraction patterns of submicrone powders. *Mat.Sci.Forum.*, 39, 1996, 228-231

- [2] S.Stel'Makh: Diffraction studies and modelling of polytype phase transformation in polycrystalline silicon carbide. Rozprawa doktorska, Warszawa 1997
- [3] S.Gierlotka, B.Palosz, S.Stel'Makh, R.Pielaszek, U.Bismayer, S.Doyle, Th.Wroblewski: Application of Vacuum chamber for synchrotron powder diffraction. 2 at HASYLAB. 5.Jahrestagung der Deutschen Gesellschaft fuer Kristallographie, Hamburg, Germany, 10-12 March, 1997
- [4] B.Palosz, S.Stel'Makh, M.Aloszyna, S.Gierlotka, P.Zinn, Th.Peun, U.Bismayer: High pressure high temperature in-situ diffraction study of sintering of SiC: α -, β - and nanocrystalline ceramics. Proceedings of the Q-MAT'97 Conference, Warsaw, April 1997
- [5] B.Palosz, S.Stel'Makh, S.Gierlotka, M.Aloszyna, R.Pielaszek, U.Bismayer, D.G.Keil, H.F.Calcote: High pressure diffraction studies of flame-generated silicon carbide powders. 99th American Ceramic Society Meeting, Cincinnati, Ohio, USA, May 4-7 1997
- [6] W.R.Schmidt, B.Palosz, S.Gierlotka, S.Stel'Makh, Th.Wroblewski, U.Bismayer: High pressure high temperature diffraction studies of SiC prepared by polymer pyrolysis 99th American Ceramic Society Meeting, Cincinnati, Ohio, USA, May 4-7 1997
- [7] B.Palosz, S.Stel'Makh, S.Gierlotka, M.Aloszyna, R.Pielaszek, P.Zinn, Th.Peun, U.Bismayer, D.G.Keil: Evolution of Disorder in SiC under High Pressure High Temperature Conditions: in situ Powder Diffraction Study. V European Powder Diffraction Conference EPDIC V, Parma, Italy, 25-28 May, 1997
- [8] S.Gierlotka, B.Palosz, R.Pielaszek, S.Stel'Makh, S.Doyle, Th.Wroblewski: Simultaneous analysis of the small- and wide-angle scattering from Nanometric SiC based on the ab initio pattern simulation. V European Powder Diffraction Conference EPDIC V, Parma, Italy, 25-28 May, 1997
- [9] R. Pielaszek, M.Aloshina, B.Palosz, S.Gierlotka, S.Stel'm.: Modelling of strain distribution in non-hydrostatically pressed nanocrystalline SiC; in situ Diffraction Study. Materials Research Society Fall Meeting, Boston, December 1997
- [10] W.R.Schmidt, G.McCarthy, B.Palosz, S.Stel'Makh, M.Aloshina, S.Gierlotka, P.Zinn, D.Keil, H.F.Calcote: Microstructural evaluation of sintered nanoscale SiC powders prepared by various processing routes. Materials Research Society Fall Meeting, Boston, December 1997
- [11] A.Witek, B.Palosz, S.Stel'Makh, S.Gierlotka, R.Pielaszek, E.Ekimov, V.Filonenko, A.Gavriliuk, V.Gryaznov: Sintering of compacts from nanocrystalline diamonds without sintering agent. Materials Research Society Fall Meeting, Boston, December 1997

NOWE MIKROWARSTWOWE KOMPOZYTY CERAMICZNE

Projekt badawczy 7 S201 046 07

doc.dr hab.inż. Henryk **Tomaszewski**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Odporność kruchych materiałów ceramicznych na pękanie może być podwyższona przez zmniejszenie rozmiaru defektów zawartych w tych materiałach, albo przez podwyższenie ich energii pękania. Drugi z wymienionych kierunków jest w ostatnich czasach przedmiotem szczególnego zainteresowania. Wyrazem tego są prace nad częściowo stabilizowanym ZrO_2 , który jest materiałem charakteryzującym się znacznie podwyższoną energią pękania, w stosunku do całkowicie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu. Prace Garviego, Evansa, Heuera i Marshalla [1,2] wykazały, iż ziarna ZrO_2 , transformujące w obszarze pola naprężeń, towarzyszącego propagującemu spękaniu, tworzą strefę, zwaną strefą transformacyjną (*transformation process zone*). Jej kształt i rozmiary zależą od składu fazowego tworzywa oraz rodzaju użytego stabilizatora, a co najważniejsze, parametry tej strefy nie są optymalne dla maksymalnego wzmocnienia. Powyższe obserwacje pozwoliły na postawienie hipotezy, iż wprowadzenie do mikrostruktury tworzywa wzmocnianego transformacyjnie barier blokujących pasmo transformacyjne, w postaci warstw materiału nie podlegającego przemianie, mogłoby stanowić sposób na zwiększenie objętości strefy transformacyjnej i w rezultacie, dalsze, istotne podwyższenie odporności na pękanie. Doświadczalne potwierdzenie tej hipotezy było głównym celem niniejszego projektu.

SPOSÓB PRZYGOTOWANIA PRÓBEK

Warstwowe kompozyty, o grubościach warstw od 10 do 200 μm , przygotowywano metodą sekwencyjnego wirowania wodnych zawiesin proszków, materiałów matrycy i warstwy barierowej. W tym celu, zawiesiny wodne o pH równym 4, zawierające od 5 do 10% wag. suchej substancji, podawano objętościowo za pomocą pipety automatycznej, do naczynia wirówki w postaci zlewki o średnicy wewnętrznej 51mm, po czym wirowano przy zastosowaniu wirówki Z382 Hermle w ciągu 10 min i prędkości 3000 obr / min. Po odwirowaniu każdej warstwy, dekantowano wodę z nad warstwy osadzonej na dnie naczynia, a następnie podawano zawiesinę drugiego materiału i ponownie wirowano. Opisaną operację powtarzano, aż do uzyskania łącznej grubości próbki ~ 10 mm. Jako materiały warstw matrycowych stosowano: ZrO_2 częściowo stabilizowany CeO_2 i ZrO_2 stabilizowany Y_2O_3 , zaś warstwę barierową stanowił tle-

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

nek glinu lub mieszanina Al_2O_3 i matrycowego ZrO_2 . W zależności od rodzaju zastosowanych proszków, wypalanie wstępne przeprowadzano w temperaturach 800°C lub 1140°C , po czym próbki w postaci krążków cięto na beleczki prostopadle do warstw, zaś wypalanie końcowe miało miejsce w temperaturze 1600°C z dwugodzinnym przetrzymaniem.

UZYSKANE WYNIKI

Jak wykazały przeprowadzone badania, znaczącą poprawę odporności na pęknięcie uzyskano tylko w przypadku kompozytów z warstwami barierowymi zbudowanymi z tlenku glinu, zarówno dla matrycy Y-ZrO₂, jak i Ce-ZrO₂ (patrz Tabela 1 i 2).

Tabela 1. Własności kompozytów warstwowych o matrycy Y-ZrO₂ z warstwami barierowymi z tlenku glinu i mieszaniny tlenku glinu i dwutlenku cyrkonu.

Rodzaj warstwy barierowej	Tlenek glinu				Mieszanina Al_2O_3 i Y-ZrO ₂
	10	25	40	60	
Grubość warstwy, μm	10	25	40	60	45
Moduł Younga, GPa	286,4±5,7	286,4±5,7	286,4±5,7	286,4±5,7	227,3±5,0
Wytrzymałość na zginanie, MPa	425,1±63,1	566,7±100,9	712,4±136,2	808,0±40,5	644,5±141,3
K_{Ic} , MPa ^{1/2}	7,20±0,15	8,42±0,55	9,99±0,76	10,00±0,33	7,11±0,41
Praca pęknięcia, J/m ²	39,8±8,30	47,06±3,25	52,83±5,80	58,88±5,30	38,15±3,50
Parametr propagacji pęknięć, n	-	49,5±15,17	3,75±0,76	3,70±1,30	43,94±6,07
Parametr propagacji pęknięć, logA	-	34,50±11,43	-8,79±0,55	-8,06±1,12	-36,51±5,25

W trakcie kontrolowanego rozwoju pęknięcia, w tak zbudowanych materiałach, zaobserwowano istotne odchylenie drogi pęknięcia w warstwach tlenku glinu od pierwotnego kierunku, prostopadłego do warstw. Wielkość kąta odchylenia pęknięcia, jak się okazało, jest wprost proporcjonalna do grubości warstw. W przypadku warstw o grubości poniżej 10 μm , pęknięcie przechodzi przez warstwy barierowe bez zmiany kierunku. W warstwach barierowych, zbudowanych z mieszaniny Al_2O_3 i ZrO_2 , odchylenie pęknięcia nie następuje, bez względu na ich grubość. Wyjaśnienia powyższych

Zespół problemowy C.III

obserwacji dostarczyły badania rozkładu naprężeń w warstwach barierowych. Do tego celu zastosowano metodę piezospektroskopową,

Tabela 2. Własności kompozytów warstwowych o matrycy Ce-ZrO₂ z warstwami barierowymi zbudowanymi z mieszaniny Al₂O₃ i Ce-ZrO₂ oraz z warstwami zbudowanymi tylko z Al₂O₃, w funkcji grubości warstw.

Rodzaj warstwy barierowej	Mieszanina Al ₂ O ₃ i Ce-ZrO ₂			Al ₂ O ₃
	20	50	70	50
Grubość warstw, μm	20	50	70	50
Moduł Younga, GPa	227,3±5,0	227,3±5,0	227,3±5,0	286,4±5,7
K _{ic} , Mpa m ^{1/2}	6,50±0,29	6,98±0,33	6,99±0,73	11,60±0,66
Praca pęknięcia, J/m ²	88,46±5,02	87,39±20,23	87,30±2,12	137,9±8,08
Wytrzymałość na zginanie, MPa	651,2±9,2	615,5±21,9	633,5±31,2	810,8±18,7
Parametr propagacji pęknięć, n	48,40±19,35	28,07±2,65	46,62±4,31	4,10±0,74
Parametr propagacji pęknięć, logA	-42,95±14,60	-23,65±8,05	-37,56±6,12	-9,20±0,73

wykorzystującą wrażliwość na naprężenia dubletu R₁ i R₂ w widmie fluorescencyjnym jonów Cr⁺³, będących stałą i naturalną domieszką tlenku glinowego. Źródłem mierzonych naprężeń jest różnica współczynników rozszerzalności cieplnej ZrO₂ i Al₂O₃ oraz różnica tychże współczynników dla kierunków krystalograficznych a i c tlenku glinowego, a także, jak wykazano, różnica skurczliwości wypalania materiału matrycy i warstwy barierowej. Jak się okazało, wielkość naprężeń ściskających w warstwie tlenku glinu, zmierzonych na granicy warstw, dla danej pary matryca i warstwa barierowa jest, zgodnie z oczekiwaniami, niezależna od grubości warstwy. Zależną od grubości warstwy natomiast, okazała się wielkość gradientu naprężenia. Stwierdzono bowiem, że naprężenie ściskające w warstwie tlenku glinu maleje asymptotycznie w kierunku środka warstwy i tu osiąga minimum. Zauważono ponadto, iż istnieje korelacja pomiędzy wielkością kąta odchylenia pęknięcia w warstwie tlenku glinu i wielkością gradientu naprężenia w warstwie. W warstwach najcieńszych, o grubości poniżej 10 μm, gdzie pęknięcie nie ulegało odchyleniu, nie stwierdzono istotnej różnicy naprężenia pomiędzy granicą warstw, a środkiem warstwy Al₂O₃. Podobne zjawiska zaobserwowano również w przypadku matrycy Ce-ZrO₂ i również tylko dla warstw barierowych zbudowanych z tlenku glinu. Wyższy poziom naprężeń ściskających na granicy warstw powiązано w tym przypadku, z większą różnicą w skurczliwości wypalania Ce-ZrO₂ i Al₂O₃. W przypadku warstw barierowych zbudowanych z mieszaniny tlenku glinu i dwutlenku cyrkonu, stwierdzono wyższe naprężenia ściskające, aniżeli w warstwach zbudowanych tylko z tlenku glinu. Są one tu jednak, skierowane do środka poszczególnych ziaren Al₂O₃ i z tego powodu, nie wywołują zmian w propagacji pęknięć przez warstwy i nie zmie-

niąją odporności na pękanie całego kompozytu. Obserwacje te dotyczą obu typów matryc, tj. Y-ZrO₂ i Ce-ZrO₂. Istotnych wniosków uzasadniających zaobserwowane różnice w wartościach pracy pękania obu matryc, jak i kompozytów warstwowych, dostarczyły pomiary szerokości strefy przemiany oznaczone metodą kontrastu Nomarskiego i kontrastu interferencyjnego. Okazało się bowiem, iż szerokość strefy przemiany matrycy opartej na ZrO₂ częściowo stabilizowanym Y₂O₃ jest równa 3-5 μm, zaś szerokość strefy przemiany matrycy z Ce-ZrO₂ 12-15 μm. Podobne różnice dotyczą wysokości wyniesienia w strefie przemiany. Oczywistym zatem się stało, iż materiał charakteryzujący się większą szerokością strefy przemiany, a większą objętością ZrO₂ ulegającego przemianie w polu naprężeń propagującego pęknięcia, musi charakteryzować się większą wartością pracy pękania, co właśnie ma miejsce w przypadku ceramiki Ce-TZP. Podobne różnice w parametrach strefy przemiany zaobserwowano w przypadku kompozytów mikrowarstwowych, zbudowanych w oparciu o Ce-ZrO₂ i Y-ZrO₂, jednakże obecność warstw barierowych, bez względu na ich skład, nie prowadziła do wzrostu szerokości stref w porównaniu z szerokościami stref zmierzonymi w matrycach. Powyższe obserwacje pozwoliły na jednoznaczne przypisanie obserwowanej poprawy odporności na pękanie oraz wytrzymałości na zginanie kompozytów warstwowych z warstwami z tlenku glinu mechanizmowi odchylenia spękania (*deflection*). Potwierdzeniem obecności ww. mechanizmu są zmierzone wartości parametrów propagacji pęknięć *n* i *A*. Parametr *n*, w przypadku kompozytów, w których pęknięcia są istotnie odchylane i propagują w warstwach barierowych w kierunku prostopadłym do wymuszanego przyłożonym zewnętrznym obciążeniem, jest kilkakrotnie niższy, aniżeli dla kompozytów, gdzie odchylenie pęknięcia nie następuje. Niższa wartość parametru *n* oznacza bowiem, niższą prędkość propagacji pęknięcia, a zatem większą odporność na pękanie kompozytu.

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.G.Evans, A.H.Heuer: J. Amer. Ceram. Soc., 63, 5-6, 1980, 241
- [2] D.B.Marshall Et al, J. Amer. Ceram. Soc., 73, 10, 1990, 3119

BADANIA PRZEWODNICTWA CIEPLNEGO AZOTKÓW GALU I ALUMINIUM

Projekt badawczy 3 P407 087 06

dr inż. Adam **Witek**¹

RAPORT SYNTETYCZNY

Z punktu widzenia zastosowań przemysłowych szczególnie istotne są wyniki dotyczące otrzymywania i własności wolnych od zanieczyszczeń tlenowych ceramik azotku aluminium.

Ceramikę tę, ze względu na wysoki współczynnik przewodnictwa cieplnego i temperaturowego, znajdują zastosowanie jako materiały typu *heat sink* - podłoża odprowadzające ciepło w układach scalonych wielkiej skali integracji.

Przewodnictwo cieplne tego typu ceramik AlN wynosi 120 do 140 W/m.K. Jak pokazano w pracy [1] jest to dalece poniżej teoretycznego limitu dla tego materiału.

Obniżenie parametrów termofizycznych ceramik AlN jest spowodowane głównie zanieczyszczeniami tlenowymi pochodzącymi od używanych dodatków spiekalniczych (takich jak tlenek itru), jak też w efekcie procesu proszkowej syntezy chemicznej materiału wyjściowego.

Aby uniknąć domieszek tlenowych w finalnej ceramice należało:

- a) zaproponować nową metodę syntezy materiału ,
- b) zaproponować nową metodę spiekania.

Zaproponowana jako wynik programu, metoda syntezy azotku aluminium została przedstawiona w pracy [2]. Jest to bezpośrednie spalanie aluminium w podwyższonym ciśnieniu azotu lub mieszaniny azot-argon w zależności od tego, jaką gradację proszku AlN otrzymać zamierzamy.

Wyżej opisana metoda pozwala na uzyskanie proszku AlN o dowolnej gradacji od submikronowej, do kilkunastu mikronów całkowicie wolnego od zanieczyszczeń tlenowych.

Spiekanie na potrzeby programu badawczego odbywało się w aparaturze typu "Belt" w ciśnieniu ~ 60 kbar. i temperaturze 1700°C. Aparatura typu "Belt" jest przemysłowo stosowana do syntezy proszków diamentowych i kompozytów diamentu i można za jej pomocą generować ww. ciśnienia i temperatury w objętości 60 cc i w czasie nie większym niż kilka minut.

W przypadku realizowanego programu okazało się to całkowicie wystarczającym dla spiekania bez dodatków otrzymanego wcześniej proszku AlN do postaci ceramiki.

¹ Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN
ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

Przewodnictwo cieplne tak otrzymanych ceramiek zostało określone za pomocą metody Foto Błysku i typowo (i powtarzalnie) wynosiło 190 W/mK w temperaturze pokojowej, co o 30 do 50% przewyższa parametry produkowanych ceramiek AlN.

Możliwości wprowadzenia wyżej opisanych wyników w formie procesu produkcji przemysłowej, beztlenowych ceramiek AlN można ocenić jak następuje:

Spiekanie może się odbywać z użyciem istniejącej aparatury typu "Belt" stosowanej w syntezie diamentu lub kubicznego azotku boru.

Warunkiem powodzenia spiekania jest tu przestrzeganie procedury przygotowania wsadu, jak to było opisane w wynikach programu [3].

Synteza beztlenowych materiałów wyjściowych AlN z powodzeniem przeprowadzona w skali laboratoryjnej nastrocza jednak kłopoty w przypadku jej skalowania do wymiaru produkcji przemysłowej.

Należy pamiętać, że AlN jest materiałem o szczególnie wysokiej energii tworzenia (233 kJ/mol) i wszelkie skalowanie procesów typu SHS aczkolwiek możliwe winno przebiegać ze szczególnym uwzględnieniem warunków bezpieczeństwa. Z tego powodu masowa produkcja beztlenowych proszków AlN metodą zaproponowaną w projekcie wymagałaby dodatkowych badań.

BIBLIOGRAFIA

1. A.Witek: Some aspects of thermal conductivity of isotopically pure diamond. A comparison with nitrides. *Diamond and Related Materials* (in press)
2. M.Boćkowski, S.Krukowski, A.Witek: Combustion synthesis of aluminum nitride under high pressure of nitrogen and nitrogen - argon mixtures. *Journal of Materials Synthesis and Processing* (in press)
3. A.Witek M.Boćkowski, A.Presz, M.Wróblewski, S.Krukowski, W.Włosiński, K. Jabłoński: Synthesis of oxygen free aluminum nitride ceramics. *Journal of Materials Science* (in press)

INDEKS TEMATYCZNY ZESPOŁÓW PROBLEMOWYCH

A - PÓŁPRZEWODNIKOWE MATERIAŁY MONOKRYSTALICZNE

A.I Azotek galu i materiały pokrewne

Amorficzne azotki $A^{III}B^V$ z szeroką strefą wzbronioną 26

Sokołowska Aleksandra prof.dr hab.

7 T08A 021 09

Politechnika Warszawska Wydział Inżynierii Materiałowej

ul. L.Narbutta 85, 02-524 Warszawa

Określenie deformacji sieci krystalicznej wokół istotnych 14

technologicznie defektów w związkach półprzewodnikowych

III-V metodą wysokorozdzielczej dyfrakcji rentgenowskiej

Leszczyński Michał dr hab.

3 P407 062 06

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN

ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

Otrzymywanie i badanie cienkich amorficznych warstw 17

azotku tytanu

Mania Ryszard dr

3 P407 050 06

Akademia Górniczo-Hutnicza

Wydział Inżynierii Materiałowej Ceramiki

Al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Otrzymywanie monokryształów GaN w warunkach 10

aminotermalnych dla potrzeb nowoczesnej elektroniki

Kamińska Maria prof. dr hab.

8 T11B 033 10

Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki

Instytut Fizyki Doświadczalnej

ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa

Uruchomienie produkcji monokryształów GaN na podłoża 21

do wytwarzania laserów na niebieski zakres widma

Porowski Sylwester prof. dr hab.

3 P407 036 05

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN

ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

A.II Technologia związków półprzewodnikowych A^{III}B^V

- Mechanizm zwiększania jednorodności kryształów GaAs typu n 34
 poprzez podwójne domieszkowanie. Badania technologiczne
 Słupiński Tomasz mgr inż.
 3 P407 031 07
 Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki
 Instytut Fizyki Doświadczalnej
 ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa,
- Mechanizmy tworzenia defektów w strukturach III-V 41
 niedopasowanych sieciowo
 Zielińska-Rohozińska Elżbieta dr hab.
 7 T08A 044 08
 Uniwersytet Warszawski Wydział Fizyki
 Instytut Fizyki Doświadczalnej
 ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa
- Otrzymywanie półprzewodników potrójnych typu A^IB^{III}C^{VI}₂ 38
 i badanie wpływu defektów na ich własności
 Trykozko Rajmund prof.dr hab.
 8 S501 045 07
 Politechnika Warszawska Wydział Fizyki Technicznej
 i Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki
 ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
- Wzrost niskodyslokacyjnych monokryształów SI GaAs 30
 zmodyfikowaną metodą Czochralskiego
 Hruban Andrzej dr inż.
 8 T11B 001 09
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
 ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

A.III Badania związków półprzewodnikowych $A^{III}B^V$ i krzemu

Badanie wpływu naprężeń na zarodkowanie defektów tlenowych 53
w monokrysztalicznym krzemie otrzymanym metodą Czochralskiego

Misiuk Andrzej dr hab. inż.

8 T11B 048 09

Instytut Technologii Elektronowej

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Zbadanie wpływu jednorodnych naprężeń na generacje aglomeratów 53
tlenowych w CZ-Si wykazujących aktywność elektryczną

Misiuk Andrzej dr hab. inż.

8 T11B 024 11

Instytut Technologii Elektronowej

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Określenie mechanizmu trawienia jonowego w strukturach45
heterozłączowych HgTe/CdTe, InAlAs/InP oraz GeSi/Si przy

pomiarze SIMS ze zmiennym kątem azymutalnym wiązki trawiącej

Herman Marian A. prof.dr hab.inż.

8 T11B 088 08

Instytut Technologii Próżniowej

ul. Długa 44/50, 00-241 Warszawa

Wpływ procesów technologicznych na powstawanie 57
mikrowydzień w SI GaAs

Pawłowska Marta mgr

8 S501 012 06

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Zastosowanie niestacjonarnej spektroskopii fotoprądowej do 49
badania głębokich centrów defektowych w materiałach

półizolujących typu $A^{III}B^V$

Kamiński Paweł doc. dr hab. inż.

8 S501 028 07

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

B - MATERIAŁY PÓLPRZEWODNIKOWE TYPU A^{II}B^{VI}, MAGNETYCZNE, MONOKRYSTAŁY TLENKOWE I CIENKIE WARSTWY

B.I. Półprzewodniki A^{II}B^{VI}

Badania mechanizmów tworzenia kontaktów omowych do 67
wysoko oporowego tellurku kadmu

Kamińska Eliana mgr inż.

7 S 201 023 06

Instytut Technologii Elektronowej

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Domieszkowanie półprzewodników II-VI hodowanych metodą 71
epitaksji z wiązek molekularnych (MBE) w aspekcie zastosowań
do wytwarzania diod laserowych: wpływ warunków wzrostu na
tworzenie się głębokich stanów elektronowych

Karczewski Grzegorz dr

8 T11B 021 08

Instytut Fizyki PAN

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Monokrystały ZnSe, ZnMgSe i ZnMnSe - perspektywiczne 78
materiały do optoelektroniki

Nowysz Karol dr inż.

7 S201 028 06

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Opracowanie technologii otrzymywania z fazy gazowej i 74
charakteryzacja własności fizycznych niskodefektowych
szerokoprzerwowych półprzewodników A^{II}B^{VI} typu

ZnSe i Zn(Se, S)

Mycielski Andrzej prof. dr hab.

8 T11B 050 08

Instytut Fizyki PAN

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Indeks tematyczny...

Otrzymywanie z fazy pary jednorodnych monokryształów 82
roztworów stałych typu $A^{II}B^{VI}$
Szczerbakow Andrzej dr
PB 832 T08 95 08
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Wykorzystanie metody sputteringu w technologii epitaksjalnych 63
warstw HgCdTe znajdujących zastosowanie do konstrukcji
detektorów promieniowania podczerwonego
Adamiec Krzysztof dr
8 T11B 093 10
Wojskowa Akademia Techniczna Wydział Inżynierii Chemii i
Fizyki Technicznej Instytut Fizyki Technicznej
ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

B.II Monokryształy tlenkowe

Badania wpływu warunków termicznych na wzrost kryształów 100
tlenkowych otrzymywanych metodą Czochralskiego
Pajączkowska Anna prof.dr hab.
8 T11B 033 08
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Kryształizacja monokryształów $SrLaAlO_4$, $SrLaGaO_4$ o średnicy 100
1,5 cala i badanie wpływu warunków kryształizacji na ich morfologię
i defekty
Pajączkowska Anna prof.dr hab.
8 T11B 038 10
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Domieszkowane monokryształy tantalanu litu jako nowy 89
materiał laserowy
Łukasiewicz Tadeusz doc.dr hab.inż.
8 T11B 062 09
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Krystalizacja oraz zbadanie struktury i własności transportowych 95
 nadprzewodzących monokryształów zawierających miedź, typu
 $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+\delta}$, otrzymanych metodami wysokociśnieniowymi
 Morawski Andrzej mgr inż.
 7 T08A 032 09
 Wojskowa Akademia Techniczna Wydział Inżynierii, Chemii i
 Fizyki Technicznej Instytut Fizyki Technicznej
 ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

Otrzymywanie monokryształów: YAG:Pr, YAG:Pr+Yb, GGG:Pr, 85
 YAP:Pr oraz zbadanie ich własności optycznych i laserowych
 Frukacz Zygmunt mgr
 P 407 033 06
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
 ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

B.III. Cienkie warstwy

Badania własności elektronowych cienkich warstw diamentopodobnych 108
 Staryga Elżbieta dr
 8 T11B 058 08
 Politechnika Łódzka Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej
 Instytut Fizyki
 ul. Wólczańska 219/221, 93-005 Łódź

Dynamika sieci i układów spinowych w warstwach magnetycznych 112
 i supersieciach
 Świrkowicz Renata dr hab.
 7 T08A 041 09
 Politechnika Warszawska Wydział Fizyki Technicznej i
 Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki
 ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa

Metaliczne warstwy epitaksjalne otrzymywane metodą MBE 105
 do zastosowania na sensory magnetyczne - wpływ jakości
 międzypowierzchni na wybrane własności magnetyczne
 Baczewski Lech dr
 8 T11B 053 09
 Instytut Fizyki PAN
 Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

B.IV. Inne materiały

Oznaczenie struktury krystalicznej i mechanizmu przemian fazowych 119
w nowych materiałach superjonowych z układu $\text{Me}_2\text{XO}_4\text{-Li}_2\text{XO}_4$
(związki typu $\text{Me}_4\text{LiH}_3(\text{XO}_4)_4$ i inne) gdzie $\text{Me}=\text{Rb}, \text{Cs}, \text{K}, \text{NH}_4$; $\text{X}=\text{S},$
 Se oraz z układu $\text{Cu}_6\text{PB}_{6-x}\text{X}_x$ gdzie $\text{X}=\text{Br}, \text{Cl}$ $\text{B}=\text{S}, \text{Se}$
Pietraszko Adam doc. dr hab.
7 T08A 027 09
Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN
ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław

Półempiryczna metoda wyznaczania potencjału oddziaływania 115
nematycznego ciekłego kryształu z podłożem
Kędzierski Jerzy dr hab.
7 T08A 023 08
Wojskowa Akademia Techniczna Wydział Inżynierii, Chemii i Fizyki
Technicznej Instytut Fizyki Technicznej
ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

C - METALE, CERAMIKA, KOMPOZYTY, SZKŁA, TECHNOLOGIE GRUBOWARSTWOWE

C.I Szkła

Amorficzne i mikrokrystaliczne cienkie warstwy stopów krzem-węgiel 142
do zastosowań w urządzeniach optoelektronicznych
Stapiński Tomasz dr
7 S201 025 07
Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Elektrotechniki Automatyki i
Elektroniki
Al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Materiały szkliste dla optyki środkowej podczerwieni, optoelektroniki i 145
techniki światłowodowej
Wasylak Jan prof.dr hab.inż .
7 T08D 028 10
Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i
Ceramiki Katedra Szkła i Emalii
Al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

- Model transportu elektrycznego w warstwach RuO₂-szkło 138
 Kusy Andrzej prof. dr hab. inż.
 8 T11B 038 09
 Politechnika Rzeszowska Wydział Elektryczny Katedra
 Podstaw Elektroniki
 ul. W.Pola 2, 35-959 Rzeszów
- Nowe amorficzne przewodniki elektronowo-jonowe 129
 (szkła srebrowo-wanadianowo-fosforanowe)
 Garbarczyk Jerzy E. dr hab.
 3P 407 030 07
 Politechnika Warszawska Wydział Fizyki Technicznej i
 Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki
 ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
- Opracowanie syntezy szkieł fluorkowych domieszkowanych 133
 jonami ziem rzadkich
 Jędrzejewski Kazimierz dr inż.
 8 S501 044 07
 Politechnika Warszawska Wydział Elektroniki i Technik
 Informacyjnych Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki
 ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa
- Struktura i właściwości szkieł i tworzyw szklano-krystalicznych z 125
 układu Li₂O-Al₂O₃-SiO₂ modyfikowanych tlenkami TiO₂, ZrO₂, Y₂O₃
 Bugajski Władysław doc. dr
 7 TO8D 054 10
 Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki
 Al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
- Zbadanie możliwości zastosowania szkieł fototropowych jako 148
 odwracalnych nośników informacji (obrazu) wielokrotnego użytku
 Ziemba Bolesław prof. dr hab. inż.
 3 P407 026 06
 Instytut Szkła i Ceramiki
 ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

C.II Metale, kompozyty, złącza, pasty

Badania procesów spajania ceramiki z metalami lutami 171

kompozytowymi włókno węglowe - metal

Włosiński Władysław prof. dr hab.inż.

7 T08C 063 08

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Badanie wpływu zawartości halogenków w topnikach na kinetykę 159

zwilżania i właściwości połączeń lutowanych spoiwami bezołowiowymi

Kisiel Ryszard dr inż.

8 T11B 052 10

Politechnika Warszawska Wydział Elektroniki i Technik Informacyjnych

Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki

ul. Koszykowa 75, 02-662 Warszawa

Badanie zjawisk przewodnictwa, polaryzacji elektrycznej i szumów 155

strukturalnych w grubowarstwowych kompozytach sadza/poliestroimid

Dziedzic Andrzej dr inż.

8 T11B 061 09

Politechnika Wrocławska Wydział Elektroniki

Instytut Technologii Elektronowej

Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław

Opracowanie technologii bezpośredniego spajania ceramiki 166

korundowej z metalami z zastosowaniem spoiw typu AgCuTi

Olesińska Wiesława dr inż.

7 S201 006 05

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Pasty światłoczułe do układów grubowarstwowych 151

Achmatowicz Selim dr inż.

7 T08D 007 09

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Przewidywanie i projektowanie struktury i własności materiałów. 176
 Wykorzystanie teorii przemiany prawdziwej
 Wierszyłowski Ignacy dr inż.
 3 P407 004 06
 Politechnika Poznańska Wydział Budowy Maszyn
 ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań

Rola jonów wodorowych w procesie syntezy warstw diamentowych 180
 metodą MW (ECR) CVD
 Wroczyński Piotr dr inż.
 3 P407 081 06
 Politechnika Gdańska Wydział Elektroniki Telekomunikacji i Informatyki
 ul. G.Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk

Technologia wytwarzania rdzeni toroidalnych o indukowanej 162
 anizotropii magnetycznej z nanokrystalicznych taśm na bazie
 żelaza dla potrzeb elektroniki
 Kolano Roman dr
 Instytut Metali Nieżelaznych
 ul. Sowińskiego 5, 44-101 Gliwice

C.III Materiały ceramiczne

Badania przewodnictwa cieplnego azotków galu i aluminium 199
 Witek Adam dr inż.
 3 P407 087 06
 Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN
 ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

Badanie wpływu atmosfery w wysokich temperaturach na twardość 187
 Vickersa i modyfikację mechanizmu odporności na pękanie
 Librant Zdzisław M. doc. dr
 7 T08D 018 08
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
 ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Indeks tematyczny...

Identyfikacja i badania krystalograficzne faz na granicach ziaren 191

w materiałach ceramicznych

Pałosz Bogdan doc.dr hab.

3 P407 089 06

Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN

ul. Sokołowska 29/37, 01-142 Warszawa

Nowe mikrowarstwowe kompozyty ceramiczne 195

Tomaszewski Henryk doc.dr hab.inż.

7 S201 046 07

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Ocena wewnętrznych naprężeń termicznych w ceramice korundowej 183

Boniecki Marek dr

7 TO8D 009 09

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

INDEKS KIEROWNIKÓW ZESPOŁÓW BADAWCZYCH

Achmatowicz S.	C.II	151
Adamiec K.	B.I	63
Baczewski L.	B.III	105
Boniecki M.	C.III	183
Bugajski W.	C.I	125
Dziedzic A.	C.II	155
Frukacz Z.	B.II	85
Garbarczyk J.E.	C.I	129
Herman M.A.	A.III	45
Hruban A.	A.II	30
Jędrzejewski K.	C.I	133
Kamińska E.	B.I	67
Kamińska M.	A.I	10
Kamiński P.	A.III	49
Karczewski G.	B.I	71
Kędzierski J.	B.IV	115
Kisiel R.	C.II	159
Kolano R.	C.II	162
Kusy A.	C.I	138
Leszczyński M.	A.I	14
Librant Z.M.	C.III	187
Łukasiewicz T.	B.II	89
Mania R.	A.I	17
Misiuk A.	A.III	53
Morawski A.	B.II	95
Mycielski A.	B.I	74
Nowysz K.	B.I	78

Indeks kierowników...

Olesińska W.	C.II	166
Pajączkowska A.	B.II	100
Pałosz B.	C.III	191
Pawłowska M.	A.III	57
Pietraszko A.	B.IV	119
Porowski S.	A.I	21
Słupiński T.	A.II	34
Sokołowska A.	A.I	26
Stapiński T.	C.I	142
Staryga E.	B.III	108
Szczerbakow A.	B.I	82
Świrkowicz R.	B.III	112
Tomaszewski H.	C.III	195
Trykozko R.	A.II	38
Wasyłak J.	C.I	145
Wierszyłowski I.	C.II	176
Wiitek A.	C.III.	199
Włosiński W.	C.II	171
Wroczyński P.	C.II	180
Zielińska-Rohozińska E.	A.II	41
Ziamba B.	C.I	148

INDEKS INSTYTUCJI REPREZENTOWANYCH NA SEMINARIUM

Akademia Górniczo-Hutnicza

Al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

Wydział Elektrotechniki Automatyki i Elektroniki

Stapiński T C.I 142

Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

Bugajski W. C.I 125

Mania R. A.I 17

Katedra Szkła i Emalii

Wasyłak J. C.I 145

Instytut Metali Nieżelaznych

ul. Sowińskiego 5, 44-101 Gliwice

Kolano R. C.II 162

Instytut Szkła i Ceramiki

ul. Postępu 9, 02-676 Warszawa

Ziamba B. C.I 148

Instytut Technologii Elektronowej

Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

Kamińska E. B.I 67

Misiuk A. A.III 53

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

Achmatowicz S. C.II 151

Boniecki M. C.III 183

Frukacz Z. B.II 85

Hruban A. A.II 30

Kamiński P. A.III 49

Librant Z.M. C.III 187

Łukasiewicz T. B.II 89

Nowysz K. B.I 78

Olesińska W. C.II 166

Pajączkowska A. B.II 100

Pawłowska M. A.III 57

Tomaszewski H. C.III 195

Włosiński W. C.II 171

Instytut Technologii Próżniowej ul. Długa 44/50, 00-241 Warszawa Herman M.A.	A.III 45
Politechnika Gdańska Wydział Elektroniki Telekomunikacji i Informatyki ul. G.Narutowicza 11/12, 80-952 Gdańsk Wroczyński P.	C.II 180
Politechnika Łódzka Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki ul. Wólczańska 219, 93-005 Łódź Staryga E.	B.III 108
Politechnika Poznańska Wydział Budowy Maszyn ul. Piotrowo 3, 60-965 Poznań Wierszyłowski I.	C.II 176
Politechnika Rzeszowska Wydział Elektryczny Katedra Podstaw Elektroniki ul. W.Pola 2, 35-959 Rzeszów Kusy A.	C.I 138
Politechnika Warszawska Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych Instytut Mikroelektroniki i Optoelektroniki ul. Koszykowa 75, 02-662 Warszawa Jędrzejewski K.	C.I 133
Kisiel R.	C.II 159
Wydział Fizyki Technicznej i Matematyki Stosowanej Instytut Fizyki ul. Koszykowa 75, 00-662 Warszawa Garbarczyk J.	C.I 129
Świrkowicz R.	B.III 112
Trykozko R.	A.II 38
Wydział Inżynierii Materiałowej ul. L.Narbutta 85, 02-524 Warszawa Sokołowska A.	A.I 26

Politechnika Wroclawska**Wydział Elektroniki Instytut Technologii Elektronowej****Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław**

Dziedzic A.	C.II 155
-------------	------	-----------

Polska Akademia Nauk**Centrum Badań Wysokociśnieniowych****ul. Sokolowska 29/37, 01-142 Warszawa**

Leszczyński M.	A.I 14
----------------	-----	----------

Pałosz B.	C.III 191
-----------	-------	-----------

Porowski S.	A.I 21
-------------	-----	----------

Witek A.	C.III 199
----------	-------	-----------

Instytut Fizyki**Al. Lotników 32/46, 02-668 Warszawa**

Baczewski L. T.	B.III 105
-----------------	-------	-----------

Karczewski G.	B.I 71
---------------	-----	----------

Mycielski A.	B.I 74
--------------	-----	----------

Szczerbakow A.	B.I 82
----------------	-----	----------

Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych**ul. Okólna 2, 50-950 Wrocław**

Pietraszko A.	B.IV 199
---------------	------	-----------

Uniwersytet Warszawski**Wydział Fizyki Instytut Fizyki Doświadczalnej****ul. Hoża 69, 00-681 Warszawa**

Kamińska M.	A.I 10
-------------	-----	----------

Słupiński T.	A.II 34
--------------	------	----------

Zielińska-Rohozińska E.	A.II 41
-------------------------	------	----------

Wojskowa Akademia Techniczna**Wydział Inżynierii Chemii, Fizyki Technicznej****Instytut Fizyki Technicznej****ul. S. Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa**

Adamiec K.	B.I 63
------------	-----	----------

Kędziński J.	B.IV 115
--------------	------	-----------

Morawski A.	B.II 95
-------------	------	----------

