

PRZEGLĄD SAMOORGANIZUJĄCYCH SIĘ STRUKTUR EUTEKTYCZNYCH METAL-TLENEK DLA ZASTOSOWAŃ W FOTONICE

Katarzyna Sadecka¹, Marcin Gajc¹, Dorota A. Pawlak¹

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

Praca przedstawia przegląd literaturowy dotyczący układów eutektycznych metal-tlenek. Analiza prac różnych autorów pozwoliła wybrać materiały eutektyczne (HfO_2 -W stabilizowane przez Y_2O_3 oraz Cr_2O_3 -Mo), które wykazują odpowiednią strukturę do zastosowań w nowoczesnej fotonice (metamateriały, ujemne załamanie światła) oraz których warunki otrzymywania pozwalają na otrzymanie ich za pomocą dostępnych metod krystalizacji kierunkowej. Wybrane systemy eutektyczne mogą być odpowiednie dla zastosowań w fotonice i możliwe do zrealizowania za pomocą urządzeń dostępnych w Laboratorium im. Jana Czochochalskiego w ITME

Słowa kluczowe: samorganizująca się struktura eutektyczna, eutektyk metal-tlenek, fotonika

WSTĘP

Kryształy fotoniczne oraz metamateriały są obecnie jednymi z najprężniej rozwijających się dziedzin nowoczesnej fotoniki. Metamateriały są to struktury kompozytowe, które dzięki połączeniu materiałów składowych i nadaniu im odpowiedniej struktury, wykazują szczególne właściwości elektromagnetyczne takie, jak: ujemny współczynnik załamania światła [1-3], sztuczny magnetyzm [4-5], gigantyczna stała dielektryczna [6]. Dzięki tym oraz innym specyficznym właściwościom, które nie występują naturalnie, można uzyskać ciekawe efekty, jak np. materiał zakrzywiający światło, umożliwiający np. ukrywanie przedmiotów [7].

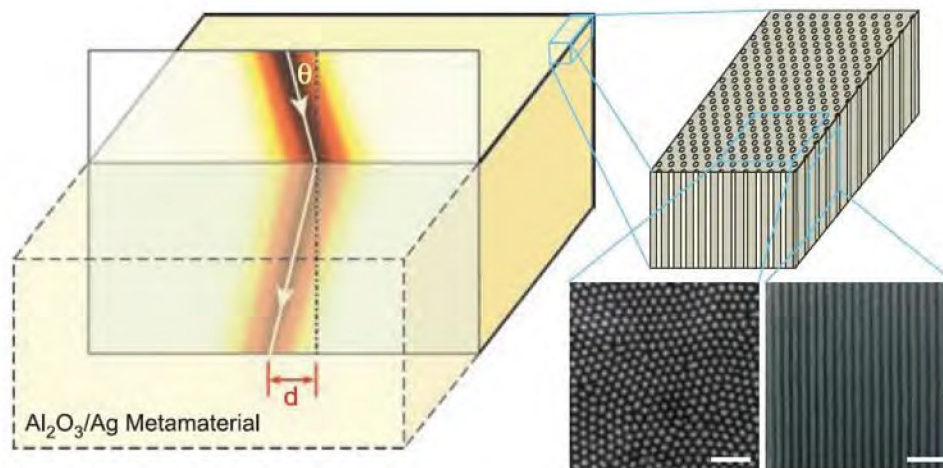
Metamateriały otrzymywane są głównie jako materiały metalo-dielektryczne. Obecność w nich metalu pozwala na uzyskanie ujemnej przenikalności dielektrycznej a dodatkowo odpowiednia struktura elementów/cząstek z metalu pozwala na uzyskanie ujemnej przenikalności magnetycznej. W chwili obecnej tego typu struktury są wytwarzane za pomocą skomplikowanych i drogich metod typu foto- i elektronolitografii. Dlatego też poszukuje się nowych metod wytwarzania tego typu struktur, które dodatkowo pozwoliłyby na zniwelowanie problemów

obecnie występujących w metamateriałach, takich jak bardzo wąski zakres długości fal, w którym mogą one operować, brak materiałów objętościowych i inne. W 2006 r. zaproponowano użycie metod wykorzystujących zjawisko samoorganizacji do otrzymywania metamateriałów, takich jak m.in. kierunkowa krystalizacja eutektyk [8 - 11].

Możliwe są również inne metody samoorganizacji eutektyk takie jak: niekierunkowa krystalizacja w tyglu, wyciąganie kryształu ze stopionej cieczy [12]. Inne metody takie jak: metoda Stepanova, wzrost filmu z dobrze zdefiniowanymi krawędziami, topienie strefowe za pomocą lasera (LFZ) oraz metoda mikrowyciągania (μ -PD) opierają się na wyciąganiu kryształu ze stopionej cieczy [13 - 16].

Szczególnie obiecujące wydają się mikro- i nanostruktury eutektyczne o strukturze włóknistej. Struktury o regularnych, włóknistych kształtach mogą wykazywać ujemny współczynnik załamania światła, jak wykazali Yao i in. [17]. Opisali oni ujemny współczynnik załamania światła w $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ (Rys. 1). Materiał ten został otrzymany metodą elektrochemiczną z porowatego Al_2O_3 (o włóknistym kształcie porów), którego pory wypełniono srebrem. Ujemne załamanie światła nie jest tu efektem rezonansu a wynikiem anizotropowości struktury. Stąd efekt jest szerokopasmowy i obciążony małymi stratami. W dużym zakresie widmowym metamateriał złożony z włókien obsadzonych w matrycy, może być charakteryzowany jako struktura jednoosiowa. Wartości tensora przenikalności elektrycznej odpowiadające kierunkowi równoległemu do włókien materiału są wówczas ujemne, natomiast wartości dla kierunku prostopadłego do włókien są dodatnie dla szerokiego zakresu widmowego (w materiale przedstawionym przez autorów - od zakresu widzialnego do bliskiej podczerwieni). Autorzy twierdzą, że ujemne załamanie światła możliwe jest dla struktur anizotropowych i nie zależy od orientacji sieci włókien.

Zatem szczególnie obiecujące byłyby mikro i nanostruktury eutektyczne o strukturze włóknistej



Rys. 1. Schematyczne przedstawienie ujemnego załamania światła z powietrza do metamateriału (włókna srebra osadzone w matrycy Al_2O_3 , średnica włókien 60 nm, odległość między włóknami 110 nm) [17].

Fig. 1. Schematic of negative refraction from air into the silver nanowire metamaterials. (nanowires embedded in an alumina matrix, 60 nm wire diameter and 110 nm center-to-center distance) [17].

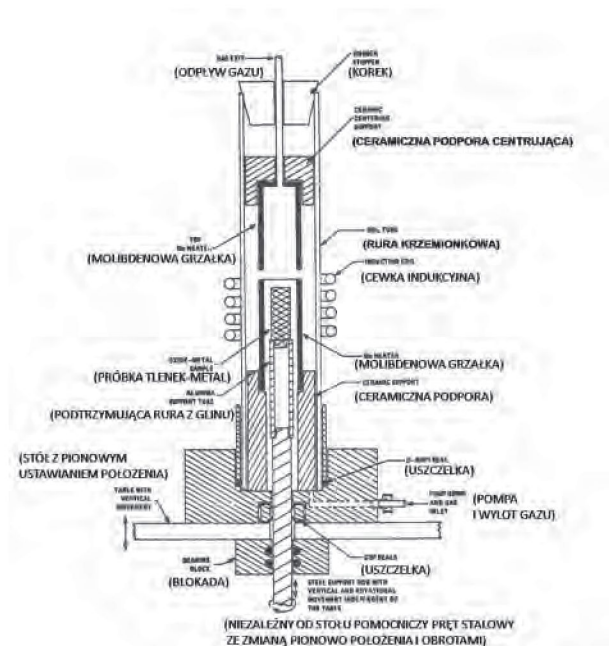
takiej, gdzie włókna metaliczne zanurzone są w matrycy dielektrycznej. Do chwili obecnej w literaturze skupiono się na badaniu głównie eutektyk metal-metal oraz ostatnio tlenek-tlenek. Jednak w literaturze głównie z lat 70-tych opisany jest szereg eutektyk metal-tlenek. Dlatego też niniejsza praca przedstawia przegląd literaturowy dotyczący układów eutektycznych metal-tlenek.

Eutektyka, w przypadku układów podwójnych jest to mieszanina dwóch faz o najniższej temperaturze topnienia [18]. Możliwość zastosowania różnych materiałów składowych, tworzących mieszaninę z punktem eutektycznym np. metali, ich tlenków, czy półprzewodników, powoduje, że eutektyka może posiadać różne ciekawe właściwości oraz interesujące struktury geometryczne. Dzięki temu układy eutektyczne mogą mieć zastosowanie np. w optyce, elektronice i magnetyzmie [19].

Eutektyki metal-metal, podobnie jak również eutektyki tlenek-tlenek, charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi, takimi jak wytrzymałość na zginanie oraz odporność na wysokie temperatury [20-21]. W literaturze spotyka się wiele artykułów na temat eutektyk tlenek-tlenek, które zostały otrzymane metodą kierunkowej krystalizacji [22], np. $(\text{CaO}, \text{MgO}, \text{SrO}, \text{BaO})\text{-UO}_2$ [23-24], CaO-NiO , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NiO}$ [25], $\text{MgO-MgAl}_2\text{O}_4$ [26] $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [27]; $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ [28], $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}\text{-TbScO}_3\text{:Pr}$ [29], $\text{PrAlO}_3\text{-Pr}_2\text{O}_3$ [30], $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MnTiO}_3\text{-TiO}$ [32].

Badania nad eutektykami typu metal – dielektryk były prowadzone już w latach 70., co potwierdziła duża ilość artykułów na ten temat. Przykładowymi

strukturami są: $\text{UO}_2\text{-W}$ [32]; $\text{UO}_2\text{-Mo}$, $\text{UO}_2\text{-T}$ [33]; $\text{ZrO}_2\text{-W}$ [34]; $\text{HfO}_2\text{-W}$ [35]; $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Re}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-W}$, MgO-W [36]; tlenki metali ziem rzadkich (Gd_2O_3 , La_2O_3 , Nd_2O_3 , Er_2O_3 , Ho_2O_3)- CeO_2 -(Mo lub W) [37 - 38]. Struktury metalodielektryczne, opisane w wyżej wymienionych artykułach, otrzymywane były metodą wewnętrznego topienia strefowego (*internal floating zone technique*) (schemat urządzenia – Rys. 2). W metodzie tej



Rys. 2. Schemat urządzenia do wzrostu kompozytów tlenek-metal metodą wewnętrznego topienia strefowego [22].

Fig. 2. Scheme of device for the growth of oxide-metal composites by internal floating zone technique [22].

Tabela 1. Zbiorcze dane dotyczące otrzymywania eutektyk metal-tlenek.
Table 1. Collective data concerning growth of metal-oxide eutectics.

Nr	Tlenek	Metal	Rodzaj struktury	Zawartość metalu (albo skład)	Obserwowana struktura	Stosowana metoda	Atmosfera	Tygiel	Rysunek	Odnosnik literaturowy
1.	Cr ₂ O ₃	Mo	regularny włóknisty	~ 25 % obj. Mo	Mo obsadza się wewnątrz matrycy Cr ₂ O ₃ w postaci cylindrycznych włókien o średnicy 0,7 µm, średnia odległość włókna od włókna wynosi 1,0 µm.	Metoda wewnętrznego topienia strefowego, grzanie indukcyjne	Brak danych	Mo Tygiel do przygotowania i topienia materiału	3	36
2.	Cr ₂ O ₃	W	włóknisty, mniej regularny	Brak danych	Tendencja do formowania się włókien metalu, który jest rozproszony w tlenkowej matrycy. Struktura mniej regularna od Cr ₂ O ₃ -Mo	Metoda wewnętrznego topienia strefowego, grzanie indukcyjne	Brak danych	W Tygiel do przygotowania i topienia materiału	4	36
3.	Cr ₂ O ₃	Re	włóknisty, mniej regularny	Brak danych	Tendencja do formowania się włókien metalu, który jest rozproszony w tlenkowej matrycy. Struktura mniej regularna od Cr ₂ O ₃ -Mo	Metoda wewnętrznego topienia strefowego, grzanie indukcyjne	Brak danych	Re Tygiel do przygotowania i topienia materiału	5	36
4.	MgO	W	włóknisty, mniej regularny	Brak danych	Tendencja do formowania się włókien metalu, który jest rozproszony w tlenkowej matrycy. Takie samo jednorodne rozmieszczenie włókien jak w Cr ₂ O ₃ -Mo. Nie wszystkie włókna są ciągłe, niektóre zestalania są w kształcie linii ze sferycznymi cząstkami	Metoda wewnętrznego topienia strefowego, grzanie indukcyjne	Brak danych	W Tygiel do przygotowania i topienia materiału	6	36
5.	ZrO ₂	W	włóknisty, dendryty	5-20% wag. W ZrO ₂ -W stabilizowane 8% wag. CaO	Obszar 1) Włókna W rozproszone w matrycy ZrO ₂ . Włókna rozciągają się pod powierzchnią matrycy. Region 2) Obwodowe pasmo przezroczystego ZrO ₂ w postaci krystalicznej. Region 3) Centralna powierzchnia zawiera dendryty ZrO ₂ oraz luźki częściowo zapełnione CaWO ₃ oraz metalem W.	Metoda wewnętrznego topienia strefowego, grzanie indukcyjne	N ₂	SiC Tygiel do syntezy materiału	7	34
6.	HfO ₂	W	włóknisty	HfO ₂ stabilizowany Y ₂ O ₃ , 10 mol% Y ₂ O ₃ , 12,3 mol% W	Jednorodne rozproszone włókna W o średnicy 0,15 µm, gęstość 7,2x10 ⁷ /cm ² (najwyższa odnotowana gęstość włókien), wolne tempo wzrostu (0,5cm/h) – włókna o dużej gęstości (0,37 µm) i niskiej gęstości (1,2x10 ⁷ /cm ²). Dla zawartości poniżej 12,3 wt% W – obszary głównego tlenku otoczone przez obszary eutektyczne zawierające zestalone włókna. Dla zawartości powyżej 13,7 wt% zestalone dendryty wewnątrz obszaru włókien. Dobre uporządkowane obszary eutektyczne. Poprzednie i podłużne sekcje. Probki HfO ₂ -W stabilizowane 10mol% Y ₂ O ₃ zawierały pęknięcia w obszarach zestalonych.	Metoda wewnętrznego topienia strefowego, grzanie indukcyjne	20 % obj. H ₂ + 80% obj. N ₂	Mo Tygiel do syntezy materiału	8	35
				10% mol Y ₂ O ₃ , 12,3% wag. W, w ostatecznej strukturze 2,5% wag. W						

Nr	Tlenek	Metal	Rodzaj struktury	Zawartość metalu (albo skład)	Obserwowana struktura	Stosowana metoda	Atmosfera	Tygiel	Rysunek	Odnosnik literaturowy
7.	Nd ₂ O ₃	Mo			Niejednorodna, nieciągła włókna (bez dodania CeO ₂), udoskonalona włóknista struktura (po dodaniu 20% wag. CeO ₂)	Metoda wewnętrznegotopienia strefowego, grzanie indukcyjne	N ₂ -H ₂	Mo	9	37, 38
8.	Nd ₂ O ₃ - CeO ₂	Mo	dominuje płytkowa mikrostruktura z ziarnami.		5-35% wag. CeO ₂ nie zmieniła się struktura eutektyku. Zmniejszenie zawartości Mo od 10 % wag. Mo – powstawały pierwotne tlenkowe obszary w matrycy, zwiększanie zawartości Mo powyżej 10% wag. Mo powodowało powstawanie dendrytów w matrycy.	Metoda wewnętrznegotopienia strefowego, grzanie indukcyjne	N ₂ -H ₂	Mo	10	37, 38
9.	Gd ₂ O ₃ - CeO ₂	Mo	liniowe włókna	Gd ₂ O ₃ 20% wag. CeO ₂ – 10% wag. Mo	Tempo wzrostu 0,5 – 5 cm/h (A), gdy tempo wzrostu było > 3,5 cm/h podłużne obszary nieuporządkowanego wzrostu złożonego z dendrytów. Średnica włókien 0,1 do 0,2 μm dla próbek rosących z szybkością 4,5 cm/h i 0,5 – 0,6 μm dla próbek rosących z szybkością poniżej 1 cm/h	Metoda wewnętrznegotopienia strefowego, grzanie indukcyjne	N ₂ -H ₂	Mo	11	37, 38
10.	UO ₂	W	prostopadłe i równoległe osie do pręta W rozproszone w matrycy UO ₂ .	5-15% wag. W	Pręty UO ₂ o średnicy 19 mm w tempie pomiędzy 10 - 25 mm/h. Lamelarna struktura złożona z przemiennych warstw UO ₂ i W w obszarach gdzie warunki wzrostu nie były dobrze kontrolowane.	Metoda wewnętrznegotopienia strefowego, grzanie indukcyjne	Brak danych	Brak danych	12	32
11.	UO ₂	Ta		5-15% wag. Ta 12% wag. Ta 17% wag. Ta 12-14% wag. Ta	Jedynie małe obszary uporządkowanych włókien tlenek-metal Mniejsza porowatość i dużo uporządkowanych obszarów tlenek-metal Dobre uporządkowane struktury eutektyczne tlenek-metal. Włókna Ta są bardziej rozpuszczone w strukturze niż UO ₂ , dziury w kształcie diamentów (diamond-shaped holes) których dłuższe osie ~1 μm uformowane w matrycy. 13x10 ⁶ włókien/cm ³	Metoda wewnętrznegotopienia strefowego, grzanie indukcyjne	N ₂ i H ₂ ; CO lub H ₂ nasyczone H ₂ O	Mo	13	33
12.	UO ₂	Mo		5% wag. Mo 7% wag. Mo 10% wag. Nb	Sfery Mo (niektóre 3 mm średnicy) Drobne wydzielenia Mo Metaliczna warstwa po zewnętrznej stronie powierzchni	Metoda wewnętrznegotopienia strefowego, grzanie indukcyjne	N ₂	Mo	14	33
13.	UO ₂	Nb				Metoda wewnętrznegotopienia strefowego, grzanie indukcyjne	H ₂ -N ₂	Mo		33

wykorzystywane jest grzanie indukcyjne. Strefa stopiona materiału jest utrzymywana przez niestopiony zewnętrzny fragment materiału. W metodzie tej materiał jest przygotowany w postaci cylindrycznych prętów poprzez sprasowanie proszków tlenku i metalu. Tak przygotowane pręty są następnie syntezowane przy zastosowaniu indukcyjnego grzania z użyciem grzejnika np. z molibdenu. Utrzymywana jest atmosfera obojętna bądź redukująca (H_2 , N_2 , H_2-N_2 , $CO-CO_2$). W trakcie syntezy zwiększa się przewodnictwo elektryczne prętów niezbędne do późniejszego grzania ich indukcyjnie (grzałka molibdenowa jest opuszczana i materiał jest grzany indukcyjnie). Następuje stopienie materiału wewnątrz pręta, moc urządzenia jest kontrolowana w taki sposób żeby nie nastąpiło stopienie zewnętrznej części pręta, która pełni rolę tygła. Kierunkowa krystalizacja jest osiągnięta poprzez przesuwanie do góry stopionej strefy za pomocą powolnego opuszczania pręta. Powyżej strefy stopionej tworzy się pusta przestrzeń na skutek przesuwania się strefy stopionej do dołu, ze względu na różnicę gęstości pomiędzy porowatym spiekaniem prętem, a cieczą i zestalonym materiałem. Podczas opuszczania pręta eutektyka typu tlenek-metal topi się w górnej części wnęki, a następnie spływa w dół po wewnętrznych ścianach do obszaru stopionego. W ten sposób materiał zostaje jednokierunkowo zestalony na dnie strefy stopionej [22].

Eutektyki otrzymywane tą metodą badano w latach siedemdziesiątych poprzedniego stulecia w celu wykorzystania ich na do wytwarzania emiterów elektronów, które mogłyby znaleźć zastosowanie jako źródła elektronów w laserach impulsowych, czy działa elektronowe. Niektóre badania nad wzrostem struktur typu tlenek-metal były prowadzone w przestrzeni kosmicznej przy braku grawitacji [22].

Zebrane dane dotyczące wybranych eutektyk metal-tlenek, uzyskanej struktury, stosowanej metody krystalizacji, oraz warunków otrzymywania zostały przedstawione w Tab. 1.

Dla zastosowań w dziedzinie fotoniki takich jak np. metamateriały potrzebne są metale o małej rezystywności. W Tab. 2 przedstawione są rezystywności metali wykorzystywanych do tej pory do otrzymywania eutektyk metal-tlenek. Z wykorzystywanych do tej pory metali najmniejsze rezystywności mają molibden oraz wolfram, jednak znacznie większe niż najlepsze pod tym względem srebro ($15,9 \text{ n}\Omega\text{m}$).

HfO₂-W oraz Cr₂O₃-Mo

Z materiałów zebranych w Tab. 1 zostały wybrane dwa interesujące materiały eutektyczne: HfO₂-W [35]

oraz Cr₂O₃-Mo [36, 39]. Decydujące w wyborze tych materiałów były: temperatury ich eutektyk oraz ich regularne, geometryczne struktury, w których metaliczna faza w formie włókien pojawia się w matrycy tlenkowej. Eutektyki te dzięki swojej strukturze mogą wykazywać efekt ujemnego załamania światła.

W swoim artykule Nelson i Rasmussen [36] opisują otrzymaną przez nich włóknistą regularną strukturę eutektyczną Cr₂O₃-Mo (25% obj.) (Rys. 15). W tlenkowej matrycy Cr₂O₃ pojawiały się wydzielenia Mo w postaci cylindrycznych włókien o średnicy $0,7 \mu\text{m}$, a średnia odległość między włóknami wynosiła $1,0 \mu\text{m}$.

Tabela 2. Rezystywność metali wykorzystywanych do otrzymania eutektyk tlenek-metal.

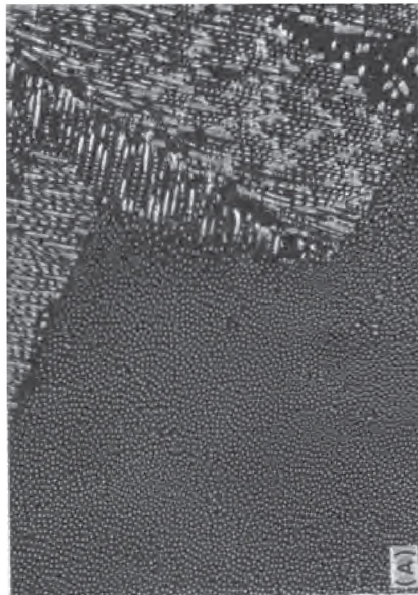
Table 2. Resistivity of metals used for metal-oxide eutectics.

Metal	Rezystywność [$\text{n}\Omega\text{m}$] $t = 20^\circ\text{C}$	Temperatura topnienia [K]	Temperatura topnienia [$^\circ\text{C}$]
Molibden	53,40	2896	2622,85
Wolfram	56	3695	3421,85
Ren	193,00	3459	3185,85
Niob*	152,00	2750	2476,85

W innym artykule, Svoboda i in. [39] opisali swoje badania nad tą eutektyką i zauważyli, że początkowe topnienie Cr₂O₃-Mo nastąpiło dla 56-90% mol Cr₂O₃ w temperaturze $1960 \pm 10^\circ\text{C}$. Duża ilość eutektyki wytworzyła się dla 25% mol Mo (Rys. 16).

Jest to jedna z niewielu eutektyk metal-tlenek, której otrzymywanie opisano w literaturze i która ma temperaturę topnienia poniżej 2000°C . Tego typu temperatura pozwala na próby otrzymywania tego eutektyku za pomocą innych metod krystalizacji kierunkowej, niż ta opisana w literaturze (metoda grzania indukcyjnego oraz topienia wewnętrznego), np. metody mikro-wyciągania (*micro-pulling down*), która pozwala na otrzymywanie szczególnie regularnych struktur eutektycznych, na skutek usunięcia efektu konwekcji, poprzez zastosowanie kształtki z odpowiednio długą kapilarą. Metoda ta została opracowana w Japonii, gdzie początkowo używana była do otrzymywania włókien monokrystalicznych [40 - 43]. Wykorzystywany jest w niej tygiel na dnie którego znajduje się kształtka z kapilarą. Materiał wewnątrz tygla, po roztopieniu wypływa przez kapilarę. Wypływający stopiony materiał, po do-

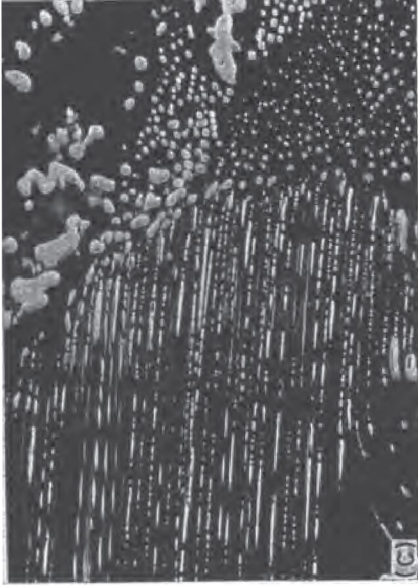
Zestawienie przedstawiające zdjęcia eutektyk metal-tlenek opisanych w Tab. 1.
 Photos of metal-oxide eutectics described in Tab. 1.



Rys. 3. Eutektyka $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$.
Fig. 3. Eutectic $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Mo}$.



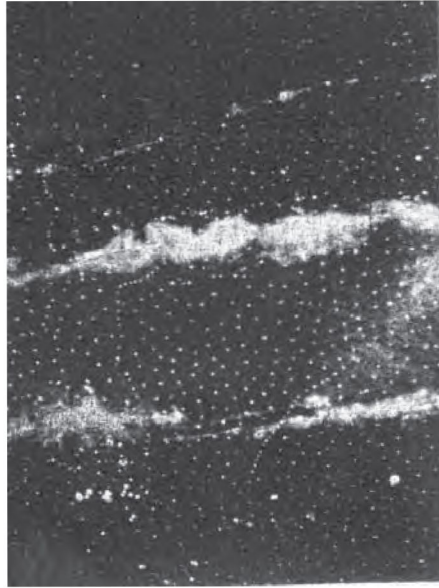
Rys. 4. Eutektyka $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-W}$.
Fig. 4. Eutectic $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-W}$.



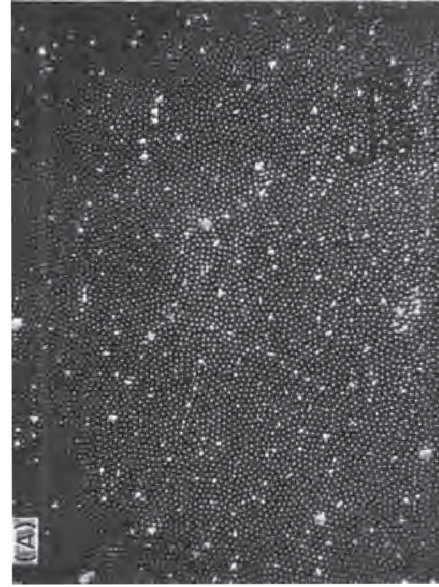
Rys. 5. Eutektyka $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Re}$.
Fig. 5. Eutectic $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Re}$.



Rys. 6. Eutektyka MgO-W .
Fig. 6. Eutectic MgO-W .

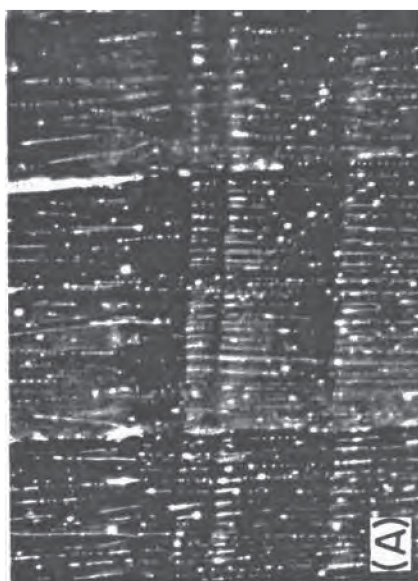


Rys. 7. Eutektyka $\text{ZrO}_2\text{-W}$ (obszar 1).
Fig. 7. Eutectic $\text{ZrO}_2\text{-W}$ (obszar 1).

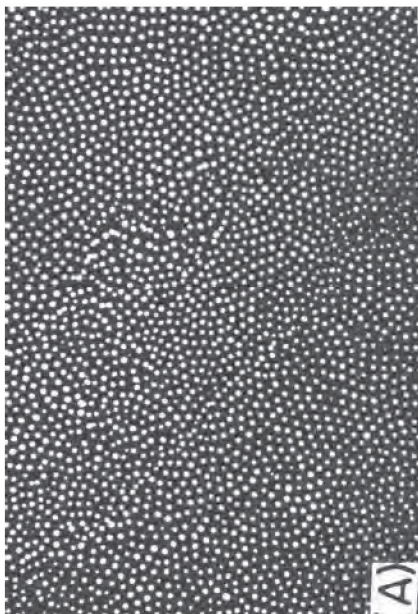


Rys. 8. Eutektyka $\text{HfO}_2\text{-W}$.
Fig. 8. Eutectic $\text{HfO}_2\text{-W}$.

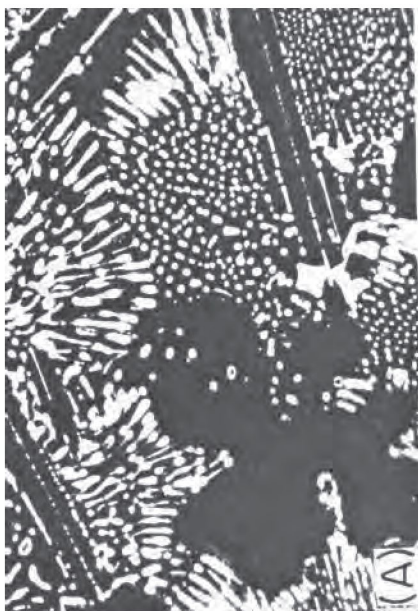
Zestawienie przedstawiające zdjęcia eutektyk metal-tlenek metal-tlenek opisanych w Tab. 1.
Photos of metal-oxide eutectics described in Tab. 1.



Rys. 9. Eutektyka Nd_2O_3 -Mo.
Fig. 9. Eutectic Nd_2O_3 -Mo.



Rys. 10. Eutektyka Nd_2O_3 - CeO_2 -Mo.
Fig. 10. Eutectic Nd_2O_3 - CeO_2 -Mo.



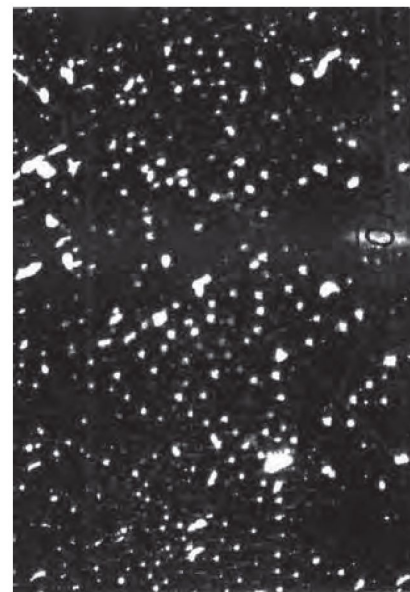
Rys. 11. Eutektyka Gd_2O_3 - CeO_2 -Mo.
Fig. 11. Eutectic Gd_2O_3 - CeO_2 -Mo.



Rys. 12. Eutektyka UO_2 -W.
Fig. 12. Eutectic UO_2 -W.

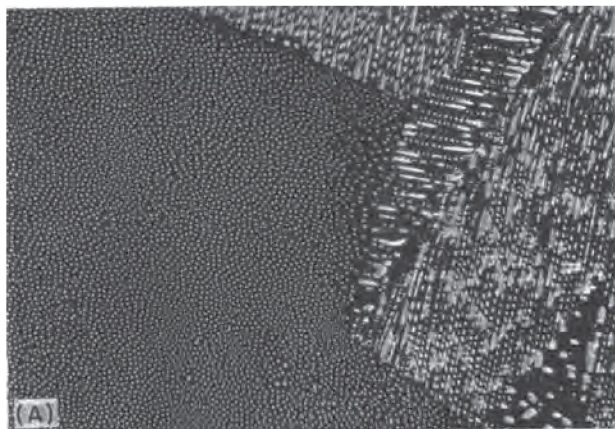


Rys. 13. Eutektyka UO_2 -Ta (12% wag Ta).
Fig. 13. Eutectic UO_2 -Ta (12 wt% Ta).



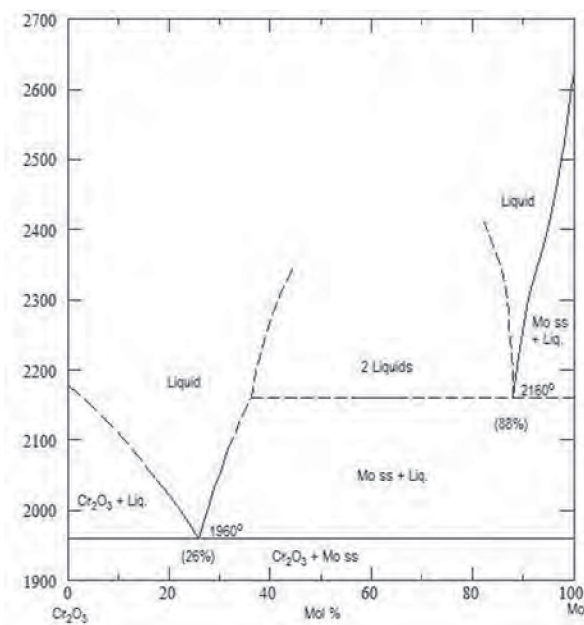
Rys. 14. Eutektyka UO_2 -Mo (7% wag Mo).
Fig. 14. Eutectic UO_2 -Mo (7wt% Mo).

tknięciu zarodkiem zastyga ze względu na obniżenie jego temperatury poniżej temperatury krzepnięcia. Zarodek opuszczany jest w dół z kontrolowaną prędkością, a ciecz „wyciągana” z tygla krystalizuje w postaci włókna o wymiarach kontrolowanych geometrią zastosowanej kształtki [44].



Rys. 15. Włóknista struktura obserwowana w eutektyce Cr_2O_3 -Mo (25% obj.), ciemne regiony - Cr_2O_3 , jasne regiony - Mo [36].

Fig. 15. Fibrous structure observed in eutectic Cr_2O_3 -Mo (25% vol.) dark regions - Cr_2O_3 , bright regions - Mo [36].



Rys. 16. Diagram fazowy dla układu Cr_2O_3 -Mo [39].
Fig. 16. Phase diagram of Cr_2O_3 -Mo system [39].

Johnson oraz Benzel [35] w swoim artykule przedstawili strukturę eutektyki HfO_2 -W o dobrze uporządkowanych obszarach eutektycznych otrzymaną dla HfO_2 stabilizowanego 10 mol% Y_2O_3 , oraz dla

zawartości wolframu 12,3% wag. - 13,7% wag., gdzie średnica włókien wolframowych wynosiła 0,15 μm , przy wolnym tempie wzrostu 0,5 cm/h (Rys. 17).



Rys. 17. Włóknista struktura obserwowana w eutektyce HfO_2 -W, ciemne obszary - HfO_2 , jasne obszary - W [35].
Fig. 17. Fibrous structure observed in eutectic HfO_2 -W, dark regions - HfO_2 , bright regions - W [35].

Gdy ilość W była mniejsza niż 12,3% wag., obszary w których znajdował się główny tlenek były otoczone obszarami zestalonych włókien. Natomiast gdy ilość W była większa od 13,7% wag. zamiast uporządkowanych włókien pojawiała się struktura dendrytyczna.

PODSUMOWANIE

W pracy zaprezentowano zestawienie materiałów o strukturze eutektycznej metal-tlenek, oparte na przeglądzie literaturowym. W zestawieniu zawarto informacje dotyczące temperatury topnienia, atmosfery otrzymywania, typu tygla. Przeprowadzono analizę struktur materiałów. Zamieszczono również warunki ich otrzymywania (szczególnie temperatury topnienia), które pozwalają na użycie metod krystalizacji. Najbardziej interesujące i obiecujące okazały się być struktury o regularnych, włóknistych kształtach. Wykazano że mogą one wykazywać ujemny współczynnik załamania światła. W oparciu o diagramy fazowe oraz wiadomości literaturowe ustalony został skład układów eutektycznych najbardziej obiecujących do wykorzystania w fotonice (eutektyk HfO_2 -W stabilizowany Y_2O_3 , eutektyk Cr_2O_3 -Mo).

Badania, które będą w najbliższym czasie prowadzone w Zakładzie Z-18 (Zakład Technologii Monokryształów Tlenkowych ITME), będą dotyczyły

materiałów wybranych w przeglądzie literaturowym. Laboratorium im. Jana Czochralskiego w ITME dysponuje urządzeniami przygotowanymi specjalnie do otrzymywania włókien eutektycznych metodą mikrowyciągania (*micro-pulling down*). Metoda ta dobrze nadaje się do kierunkowego wzrostu eutektyk, a dzięki niej możliwe jest otrzymanie eutektyk o regularnej strukturze i średnicy od 150 μm do kilku milimetrów.

PODZIĘKOWANIA

Praca zrealizowana w ramach programu TEAM Fundacji na Rzecz Nauki Polskiej, współfinansowanego przez Unię Europejską ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego Program Operacyjny, Innowacyjna Gospodarka. Autorzy dziękują również za wsparcie realizatorom projektów FP7 NMP ENSEMBLE, GA No. NMP4-SL-2008-213669 oraz COST Action MP0702: Towards Functional Sub-Wavelength Photonic Structures.

REFERENCES

- [1] Shalaev V. M.: Optical negative-index metamaterials, *Nature Photon*, 1, (2007), 41-48
- [2] Soukoulis C. M., Linden S., Wegener M.: Negative refractive index at optical wavelengths, *Science*, 315, (2007), 47-49
- [3] Smith D. R., Pendry J. B., Wiltshire, M. C. K.: Metamaterials and negative refractive index, *Science*, 305, (2004), 788-792
- [4] Pendry J. B., Holden A. J., Robbins D. J., Stewart W. J.: Magnetism from conductors and enhanced nonlinear phenomena, *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, 47, (1999), 2075-2084
- [5] Linden S., et al.: Magnetic response of metamaterials at 100 terahertz, *Science*, 306, (2004), 1351-1353
- [6] Pecharrómán C.: New percolative BaTiO_3 -Ni composites with a high and frequency-independent dielectric constant ($\epsilon_r = 80\ 000$), *Adv. Mater.*, 13, (2001), 1541-1544
- [7] Schurig D., Mock J. J., Justice B. J., Cummer S. A., Pendry J. B., Starr A. F., Smith D. R.: Metamaterial electromagnetic cloak at microwave frequencies, *Science*, 314 20, 403 (2006)
- [8] Pawlak D.A., Kołodziejak K., Turczyński S., Kisielewski J., Roźniatowski K., Diduszko R.: Self-organized, rod-like, micrometer-scale microstructure of $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ - TbScO_3 :Pr eutectic, *Chem. Mat.*, 18, (2006), 2450
- [9] Pawlak D. A.: Metamaterials and photonic crystals – potential applications for self-organized eutectic micro- and nanostructures, *Scientia Plena*, 4, (2008), 014801
- [10] Pawlak D.A.: Rozdz.: Eutectic fibers with self-organized structures, micro-pulling-down technique and growth of shaped crystals, Ed.: Fukuda T., Chani V. I., ISBN: 978-3-540-71294-7 Springer Berlin Heidelberg, New York; ISSN: 1435-1889, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (2007), 129-139
- [11] Pawlak D. A.: Manufacturing of self-organized structures, in *Handbook of Artificial Materials*, Vol. 2. Applications, 3455-3463, Taylor and Francis, (2009 – in press)
- [12] Llorca J., Orera V. M.: Directionally solidified eutectic. ceramic oxides, *Progress in Mat. Sci.*, 51, (2006), 711
- [13] Rudolph P., Fukuda T.: Fiber crystal growth from the melt, *Cryst. Res. Technol.*, 34, (1999), 3
- [14] Yoon D. H.: Crystal growth of the oxide fiber single crystals for optical applications, *Optoelectr. Rev.* 12, (2004), 199
- [15] Kołodziejak K., Turczyński S., Diduszko R., Klimek L., Pawlak D.A.: $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ - TbScO_3 eutectic self-organized microstructure for metamaterials and photonic crystals application, *Optoelectr. Rev.*, 14, , (2006), 203
- [16] Larrea A., de la Fuente G. F., Merino R. I., Orera V. M.: ZrO_2 - Al_2O_3 eutectic plates produced by laser zone melting, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, (2002), 191
- [17] Yao J., Liu Zh., Liu Y., Wang Yu., Sun Ch., Bartal G., Stacy A. M., Zhang X.: Optical negative refraction in bulk metamaterials of nanowires, *Science*, 321, (2008), 930
- [18] Fraś E.: Krystalizacja metali, WNT, Warszawa (2003)
- [19] Galasso F. S.: Unidirectionally solidified eutectics for optical, electronic, and magnetic applications, *J. Metals*, 17, (1967)
- [20] Lee J. H., Yoshikawa A., Durbin S. D., Yoon D. H., Fukuda T., Waku Y.: Microstructure of Al_2O_3 / ZrO_2 eutectic fibers grown by the micro-pulling down method, *J. Cryst. Growth*, 222, (2001), 791
- [21] Pawlak D. A., Lerondel G., Dmytruk I., Kagamitani Y., Durbin S., Fukuda T.: Second order self-organized pattern of terbium-scandium-aluminium garnet terbium-scandium perovskite eutectic, *J. Appl. Phys.*, 91, (2002), 9731
- [22] Final Technical Report No. E-18-610-1, Investigation of the growth of directionally solidified eutectics with potential as electron emitters, Project Director: James F. Benzel, Principal Investigators: A.T. Chapman and J.K. Cochran, JPL Contract No. 954193, (1976)
- [23] Pao M. C., Watson M.D., Chapman A. T.: The unidirectional solidification behaviour of the binary alkaline earth – UO_2 systems, Fourth International

- Conference on Crystal Growth, Collected Abstracts, 478-79, (March 1974)
- [24] Pao M. C.: Undirectional solidification of UO_2 -PO type refractory oxides with emphasis in the system UO_2 -MgO, Masters Thesis, School of Ceramic Engineering, Georgia Institute of Technology, (May 1973)
- [25] Dhallenne G., Revcolevschi R.: Undirectional solidification of oxide eutectics, influence of seeding, Fourth International Conference on Crystal Growth, Collected Abstracts, 481-82, (March 1974)
- [26] Kennard F. L., Brand R. C., Stubican V. S.: Eutectic solidification of MgO - MgAl_2O_4 , *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56, (1973), 566-69
- [27] Hulse C. O., Batt J. A.: The effect of eutectic microstructures on the mechanical properties of ceramic oxides, United Aircraft Research Laboratories, Technical Report No. 3, ORN Contract N00014-69-C-0073, (June 1972)
- [28] Kennard F. L.: III Directional Solidification of High Temperature Oxide Eutectics, Ph. D. Thesis, Department of Materials Science, Pennsylvania State University, (December 1973)
- [29] Pawlak D.A., Kołodziejak K., Turczyński S., Kisielewski J., Roźniatowski K., Diduszko R.: Self-organized, rod-like, micrometer-scale microstructure of $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ - TbScO_3 :Pr eutectic, *Chem. Mat.*, 18, (2006), 2450
- [30] Pawlak D. A., Kołodziejak K., Diduszko R., Roźniatowski K., Kaczkan M., Malinowski M., Kisielewski J., Łukasiewicz T.: The PrAlO_3 - Pr_2O_3 eutectic, its microstructure, instability, and luminescent properties, *Chem. Mat.*, 19, (2007), 2195
- [31] Pawlak D. A., Kołodziejak K., S. Turczyński: SrTiO_3 - TiO_2 , MnTiO_3 - TiO_2 eutectics, (w przygotowaniu)
- [32] Chapman A. T., Clark G. W., Henrix D. E.: UO_2 -W cermet produced by unidirectional solidification, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53, (1970), 60-61
- [33] Jen C., Benzel J. F.: Undirectional solidification of the UO_2 -Mo, UO_2 -Nb, UO_2 -Ta systems, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 57, (1974), 232-33
- [34] Watson M. D., Hill D. N., Chapman A. T.: Solidification behaviour of stabilized ZrO_2 -W, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53, (1970), 112-113
- [35] Johnson T. A., Benzel J. F.: Undirectional solidification of stabilized HfO_2 -W, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 56, (1973), 234
- [36] Nelson R. P., Rasmussen J. J.: Composite solidification in the systems Cr_2O_3 -Mo, Cr_2O_3 -Re, Cr_2O_3 -W and MgO -W, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 53, (1970), 527
- [37] Stendera J.W., Benzel J. F.: Rare earth oxide-metal eutectic composites, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 58, (1975), 116-119
- [38] Stendera J. W.: Undirectional solidification of rare earth oxide-metal composites, masters thesis, School of Ceramic Engineering, Georgia Institute of Technology, (Sept. 1974)
- [39] Svoboda A., Windisch S., Nowotny H.: Investigations of the ternary system chromium-molybdenum-oxygen, *High Temperatures – High Pressures*, 13, (1981), 427-434
- [40] Yoon D.H., Yonenaga I., Ohnishi N., Fukuda T.: Crystal growth of dislocation-free LiNbO_3 single crystals by micro pulling down method, *J. Cryst. Growth*, 142, (1994), 339-343
- [41] Yu Y.M., Chani V.I., Shimamura K., Inaba K., Fukuda T.: Growth of vanadium garnet fiber crystals and variations of lattice parameter, *J. Cryst. Growth*, 177, (1997), 74-78
- [42] Pawlak D.A., Kagamitani Y., Yoshikawa A., Woźniak K., Sato H., H. Machida, T. Fukuda, Growth of Tb-Sc-Al garnet single crystals by the micro-pulling down method, *J. Cryst. Growth*, 226, (2001), 341-347
- [43] Chani V.I., Yoshikawa A., Machida H., Fukuda T.: Melt growth of $(\text{Tb,Lu})_3\text{A}_{15}\text{O}_{12}$ mixed garnet fiber crystals, *J. Cryst. Growth*, 212, (2000), 469-475
- [44] Kołodziejak K., Turczyński S., Diduszko R., Klimek L., Pawlak D.A.: $\text{Tb}_3\text{Sc}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ – TbScO_3 eutectic self-organized microstructure for metamaterials and photonic crystals application, *Optoelectr. Rev.*, 14, (2006), 203

SUMMARY

REVIEW ON SELF-ORGANIZED METAL-METAL OXIDE EUTECTIC MICROSTRUCTURES FOR PHOTONICS

This paper is a review on self-organized metal-metal oxide eutectic microstructures. These kinds of materials are very promising for novel photonics. Based on literature survey two eutectic materials have been proposed as suitable from the structural and manufacturing point of view. The selected materials are: HfO_2 -W stabilized by Y_2O_3 and Cr_2O_3 -Mo. Selected eutectic systems can be used in photonics, and can be possibly made with equipment installed in Jan Czocharski Laboratory in the Institute of Electronic Materials Technology.

Key words: self-organized eutectic microstructure photonic material, metal-oxide eutectic, photonic