

13. Tiedema I. J.: Acta Metall 5, 310, 1957.
14. Sierus R., Delekiggette P.: Amelinck ZS. Phys. 165, 502, 1961.
15. Розинский В.Х., Кирьяченко В.В., Предводителев А.А.: ФТТ 9, 175, 1967
16. Heibner U., Wasserman G.: Zeitschrift für Metallkunde 5, 3, 152, 1962.
17. Ciszewski B.: Fizyka kryształów 5, 70, WAT, Warszawa 1973.
-

Adam BIENI
ONPMP

Barwione tworzywo alundowe jako nowy materiał dla optoelektroniki

Optoelektronika - jako jedna z dziedzin zastosowań elementów półprzewodnikowych - postawiła przed wyrobami alundowymi nowe wymagania związane z absorpcją promieniowania świetlnego. Przystępując do opracowania barwionego tworzywa alundowego wymagania na tworzywo rozpatrywaliśmy z punktu widzenia dwu wyrobów alundowych, stosowanych w optoelektronice półprzewodnikowej, to jest:

- światłowodów,
- podłoży pod półprzewodnikowe wskaźniki cyfrowe.

W przypadku światłowodów kształtka z barwionej ceramiki ma wygaszać część widma promieniowania w przedziale 0,5-1,1 μm na które czułe są fotodetektory krzemowe. W przypadku podłoży alundowych do półprzewodnikowych wskaźników cyfrowych - barwa płytki ceramicznej powinno zapewnić silny kontrast barwny między diodami świecącymi DEL a płytką ceramiczną.

Wymagania w odniesieniu do absorpcji promieniowania świetlnego, przez barwione tworzywo alundowe dla optoelektroniki, postawione przez Instytut Technologii Elektronowej, sprowadzały się do 2 podstawowych punktów:

- a/ materiał ceramiczny powinien absorbować widmo promieniowania do 1,1 μm ,
- b/ charakterystyka widma absorpcji ceramiki barwionej, będącej celem opracowania, powinna być zbliżona do widma absorpcji ceramiki brunatnobrązowej.

Z posiadanych informacji [1] wiemy, że w Związku Radzieckim wytwarzane było tworzywo o barwie liliowej 22 X c, w składzie którego występował Cr_2O_3 i MnO_2 , z tym, że nie było ono stosowane do optoelektroniki. W WRL w zakładzie Kbbanyai Porcelangyar wytwarzane jest tworzywo alundowe brązowe, ale wg posiadanych informacji [2] nie jest stosowane do optoelektroniki. Natomiast elementy do optoelektroniki wytwarzane są z brązowoczarnej ceramiki alundowej przez firmę American Lava Corporation [3]. Również angielska firma Morgana wytwarza elementy alundowe do optoelektroniki z brunatnobrązowej ceramiki alundowej. Kształtki wzorcowe, które analizowaliśmy [4] zawierają:

- Fe_2O_3 - 0,1%,
- MnO_2 - 2,42%.

W niniejszej publikacji przedstawiono fragment pracy nad poszukiwaniem właściwego składu tworzywa alundowego barwionego dla celów optoelektroniki, który dotyczył pomiaru zdolności absorpcyjnych tworzyw barwionych.

W związku z tym, że brunatnobrązowa ceramika alundowa potraktowana została przez ITE jako wzorzec absorpcji promieniowania świetlnego, tlenki Fe_2O_3 i MnO_2 występujące w ceramice wzorcowej stosowałem we własnych zestawach mas do uzyskania efektu absorpcji promieniowania.

Do wykonania zestawów mas zastosowałem tlenek angielski "Cera Alumina" produkcji British Alumina Corporation, który po zmieleniu na młynie vibracyjnym Boultono A/H/15 posiadał następujące uziarnienie

0,4 - 0,6 μm	-	22,1%,
0,6 - 1,0 μm	-	24,4%,
1,0 - 1,52 μm	-	31,2%,
1,52 - 2 μm	-	16,85%,
2,0 - 2,48 μm	-	4,3%,
2,48 - 6 μm	-	1,131%,
> 6 μm	-	0,019%.

Pomiar uziarnienia przeprowadzony został metodą komory czujnikowej [5], a więc z konieczności frakcja tlenku glinu powyżej 0,4 μm przyjęta została za 100%.

Pomiar średnicy cząstek tlenku glinu przeprowadzono przy średnicy dyszy $\phi = 40 \mu\text{m}$ [5].

Jako trzeci tlenek barwiący do zestawów mas zastosowano NiO , opierając się na wnioskach z badań Cahoon'a i Christensena [6], którzy stwierdzili, że tlenek ten wpływa na obniżenie szybkości wzrostu dużych ziarn. Przyjęto, że tlenek niklu wprowadzony łącznie z dwutlenkiem manganu będzie przeciwdziałał wzrostowi ziarn, spowodowanemu wpływem tlenku manganu [6], a tym samym będzie korzystnie wpływał na strukturę tworzywa.

Zestawy mas mieszane były na mokro w młynku kulowym laboratoryjnym, o pojemności 5 l, przy stosunku surowca: wody = 1:0,8 w czasie 6 - 12 godzin. Po wymieszaniu zestawów masy suszono w suszarce elektrycznej laboratoryjnej w temperaturze 393 K /120°C/ do wilgotności poniżej 0,5% H_2O . Wszystkie masy rozdrabniano po wysuszeniu w moździerzu porcelanowym, a następnie przesiewano ręcznie przez sito 0,5 mm. Sproszkowaną "suchą" masę zarabiano ręcznie z 6% - 5%-owej zawiesiny wodnej alkoholu poliwinylowego "Mowiolu" i granulowano przez sito 0,6 mm. Z tak zgranulowanych mas, prasowano pod ciśnieniem 0,98 GN/m² /1000 kG/cm²/ okrągłe płytki o średnicy 20 mm i grubości $2,5 \pm 0,3$ mm. Kształtki próbne suszono w suszarce laboratoryjnej w temperaturze 383 K /110°C/ w czasie około 3 godz. Kształtki próbne poddawano następnie wypalaniu wstępnemu w temperaturze 1500 K /1230°C/. Kształtki próbne poddano wypalaniu ostatecznemu w piecu PEK-100 z elementami grzewczymi superkanthalowymi z dokładnością pomiaru temperatury ± 20 K. Za właściwą temperaturę wypalania kształtek próbnych z tworzyw badanych przyjmowano temperaturę, w której nasiąkliwość wodna kształtek wypalanych kolejno w rosnących temperaturach spadła poniżej 0,02% [4]. Przy oznaczaniu nasiąkliwości wodnej kształtek próbnych gotowano je przez 2 godziny w wodzie destylowanej, a następnie wycierano dokładnie bibułą filtracyjną. Jako nasiąkliwość wodna - przyjmowany był stosunek przyrostu ciężaru próbki po gotowaniu w wodzie, do ciężaru próbki przed gotowaniem wyrażony w procentach. Oznaczenie nasiąkliwości wodnej przeprowadzono za pomocą wagi analitycznej półautomatycznej WAP-11. Spieczone kształtki próbne poddano dwustronnemu szlifowaniu na płasko na szlifierce SPH-1 za

pomocą tarczy z nasypką diamentową na spoiwie metalowym. Wszystkie kształtki próbne do badań właściwości absorpcyjnych tworzyw, jak również kształtka wzorcowa z brunatnobrązowej ceramiki "Morgana" szlifowane zostały na jednakową grubość $l = +0,04$ do $+0,02$ mm.

Po szlifowaniu kształtki próbne wraz z kształtką wzorcową zostały wytrawione przez gotowanie w roztworze kwasu solnego technicznego 1:1 w czasie 10 min., a następnie wyżarzone w 1370 K /1100°C/. Pomiar przepuszczalności promieniowania tworzyw barwionych przeprowadzony został metodą przybliżoną i metodą bezwzględną. Do rozważenia absorpcyjnych właściwości ceramiki barwionej założyliśmy, że przy przejściu promieniowania elektromagnetycznego o dowolnej długości fali przez kształtkę próbną

$$I = I_R + I_a + I_t$$

gdzie:

- I - energia promieniowania padającego na kształtkę,
- I_R - energia promieniowania odbitego od powierzchni kształtki,
- I_a - energia promieniowania zaabsorbowanego przez materiał kształtki - dane tworzywo,
- I_t - energia promieniowania przechodzącego czyli transparowanego.

stąd

$$\alpha_t = \frac{I_t}{I}$$

jest współczynnikiem transparencji.

Wybór tego współczynnika został podyktowany najbardziej prostą zasadą ustawienia układu pomiarowego do pomiaru zdolności danego tworzywa alundowego do pochłaniania promieniowania o z góry zadanej długości fali. Oczywiście zachodzi tu zależność odwrotna. Przyjmując, że chropowatość powierzchni kształtek próbnych i kształtki wzorcowej były do siebie zbliżone, gdyż szlifowane były i trawione w tych samych warunkach, otrzymujemy, że im wyższa jest transparencja, tym niższa absorpcja i im niższy współczynnik transparencji, tym dane tworzywo absorbuje większą część promieniowania padającego o danej długości fali.

Na początku, w celach porównawczych i orientacyjnych, przeprowadzony został pomiar przybliżony współczynnika transparencji, na zestawie do pomiarów fotoelektrycznych prymitywnie zestawionym w warunkach laboratoryjnych. Jako źródło promieniowania padającego na płytkę ceramiczną przyjęto diodę elektroluminescencyjną z Ga-As. Maksimum widma promieniowania takiej diody wypada przy długości fali $\lambda = 0,9 \mu\text{m}$. Energię promieniowania padającego zmierzono fotodetekтором krzemowym, przyjmując, że energia promieniowania padającego jest proporcjonalna do natężenia prądu fotoelektrycznego. Energię promieniowania przechodzącą przez kształtkę próbną z badanego tworzywa mierzono przy tym samym źródle promieniowania i tym samym fotodetektorze, wychodząc z zależności proporcjonalnych. Na tej podstawie wyliczony był współczynnik transparencji.

Przy pomiarze każdego tworzywa sprawdzano intensywność promieniowania źródła - diody DEL.

Przy pomiarze bezwzględnej wartości współczynnika transparencji również mierzono każdorazowo energię promieniowania padającego, a następnie część energii promieniowania, która przeszła przez próbkę. Identycznie jak przy pomiarach przybliżonych

przyjęta została proporcjonalność energii promieniowania do prądu fotoelektrycznego, a ten z kolei - na stałym oporniku - dawał nam proporcjonalną zmianę napięcia. Sposób obliczania współczynnika transparencji był identyczny. Zmienione zostało tylko źródło promieniowania i udoskonalona technika pomiaru.

Jako źródło promieniowania zastosowano monochromator Zeissa NRD. Korekcja długości fali w zakresie mierzonym wykonana została przy pomocy neutralnych filtrów Balzera. Zestawy mas obliczono przyjmując odpowiedni procent molowy tlenku lub tlenków modyfikujących odniesiony do zawartości molowej Al_2O_3 w masie Al-19 [7]. Zestawy tworzywa podano w tablicy 1.

Ponieważ zestawy od III-2 do II-3 uzyskane zostały przez kolejną modyfikację tworzywa Al-19, przy użyciu tlenków barwiących na początku tablicy podano skład tworzywa Al-19.

MnO_2 wprowadzono przez dwutlenek manganu chem.cz.

MgO wprowadzono przez talk chiński sedymentowany, który równocześnie wprowadza nam do zestawu tworzywa około 0,5% SiO_2 .

Pozostała ilość SiO_2 wprowadzona została przez glinę Jakubów szlamowaną.

Zawartość BaO w tworzywach uzyskano przez wprowadzenie do zestawu masy-fluorku baru cz.

NiO w tworzywach podanych w tablicy 1 wynika z wprowadzenia do zestawu masy tlenku niklu technicznego.

Pozostałe składniki tlenkowe tworzyw zawarte w tablicy 1 zostały wprowadzone jako tlenki towarzyszące razem z surowcami wyjściowymi wchodzącymi do zestawów mas.

Wyniki badania współczynników transparencji tworzyw metodą przybliżoną podane są w tablicy 2. Wyniki te mają znaczenie tylko w sensie wzajemnego porównania.

Wyniki pomiarów bezwzględnej wartości współczynnika transparencji podano na rys. 1 i 2.

Wyniki badania poszczególnych tworzyw podano celowo na 2 rysunkach, aby uczynić je bardziej czytelnymi. Na rys. 2 dla porównania powtórzony został przebieg współczynnika transparencji dla tworzywa Al-19, które przyjęte zostało jako tworzywo wyjściowe oraz przebieg współczynnika transparencji dla tworzywa wzorcowego. Porównując wyniki zawarte na rys. 1 z tablicą 2, widzimy, że przy długości fali

$\lambda = 0,9 \mu m$ tworzywo VI-2 i tworzywo przyjęte jako wzorzec, mają transparencję tego samego rzędu. Różnica w stosunku do rys. 1 uwidoczniła się w tablicy 2 wynika z błędów pomiaru przybliżonego.

Porównując wyniki zawarte na rys. 2 z tablicą 2 stwierdzono niezgodność stosunku współczynnika transparencji tworzywa I-3 do współczynnika transparencji tworzywa wzorcowego przy długości fali $\lambda = 0,9 \mu m$. Niezgodność ta również wynika z błędów pomiaru przybliżonego. Poza wymienionymi wyżej dwoma przypadkami stosunek transparencji tworzyw badanych do transparencji brunatnobrazowej ceramiki angielskiej Morgana jest zgodny w tablicy 2 oraz na rys. 1 i 2.

Ponieważ główne założenie opracowania tworzywa barwionego dla optoelektroniki sprowadzało się do znalezienia tworzywa absorbującego widmo promieniowania, na które czułe są fotodetektory krzemowe, na rys. 3 podane są wykresy względnej

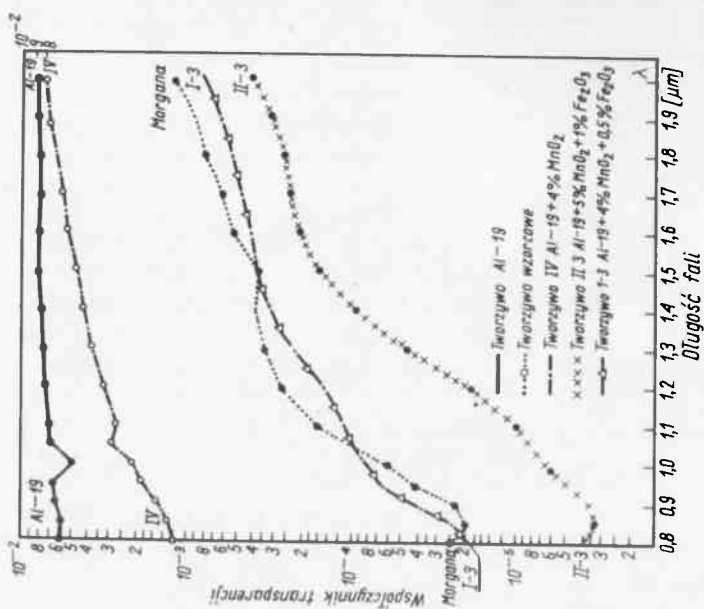
Tablica 1

Oznaczenie umowne tworzywo	Teoretyczny skład tworzyw wyliczony na podstawie zestawu surowcowego w % wagowych										Temperatura wypalania w atmosferze utleniającej	Noszący-wość pigment w wypalonych w % -tach	Kolor tworzywa	
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MnO ₂	CoO	MgO	BaO	NiO	Na ₂ O	K ₂ O				inne składniki występujące w ilości poniżej 0,01%
AI-19	98,06	1,1	0,06	-	0,05	0,37	0,44	-	0,035	0,0075	TiO ₂ -0,007	2020 K /1750°C/	0,001%	biały
III-2	95,85	1,08	0,07	-	0,04	0,36	0,43	2,12	0,034	0,0074	TiO ₂ -0,007 Co ₂ O ₃ - -0,005 CuO -0,0035	1960 K /1690°C/	0,03%	trawistozielony jasny
VI-2	96,2	1,04	0,065	3,63	0,06	0,35	0,41	1,78	0,037	0,011	TiO ₂ - 0,0065 Co ₂ O ₃ - 0,004 CuO - 0,003	1900 K /1630°C/	0,0003%	ciemnoniebieski
IV	95,03	1,07	0,06	2,94	0,06	0,36	0,425	-	0,037	0,01	TiO ₂ - 0,0065	1880 K /1610°C/	0,015%	ciemnoniebieski
I-B	94,34	1,06	0,84	2,86	0,06	0,36	0,42	-	0,037	0,01	TiO ₂ - 0,0065	1900 K /1630°C/	0,014%	czerwonawa brązowy
II-3	92,89	1,04	1,61	3,57	0,06	0,35	0,416	-	0,037	0,011	TiO ₂ - 0,0065	1900 K /1630°C/	0,0006%	brązowy

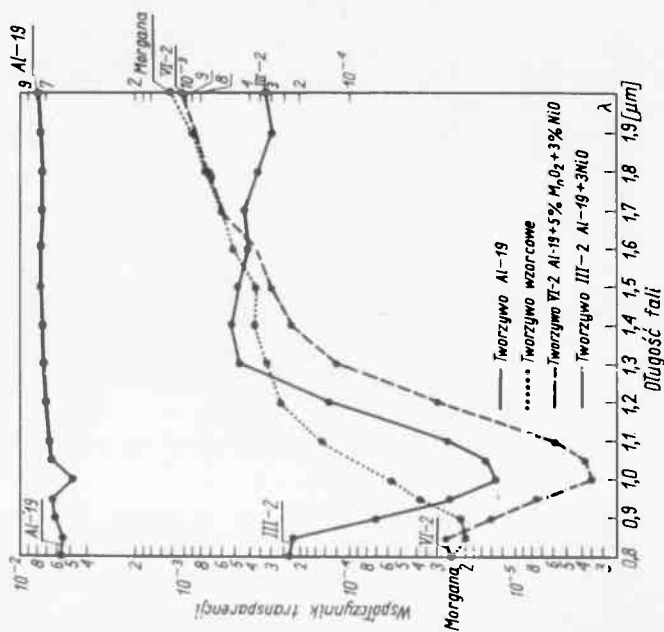
WYNIKI POMIARÓW PRZYBLIŻONYCH WSPÓŁCZYNNIKÓW TRANSPARENCJI

Tablica 2

Oznaczenie umowne tworzywa	Wielkość napięcia mierzona galwanometrem przy bezpośrednim promieniowaniu DEL μV	Wielkość napięcia mierzona galwanometrem wywołanego promieniowaniem transparowanym μV	Wielkość współczynnika transparencji	Średnia wartość współczynnika transparencji dla danego tworzywa	Stosunek transparencji badanego tworzywa do transparencji brunatno brązowej ceramiki Morgana przyjętej jako wzorzec
ceramika barwiona wzorcowa	22 000	13	0,059%	0,065%	1
	21 500	15	0,07%		
ceramika biała AI-19	5 500	1 050	19,1%	19,1%	294
	7 750	320	4,13%	3,85%	
	7 750	280	2,62%		
	5 500	200	3,635%		
	5 500	220	4%		
VI-2	9 200	6	0,0652%	0,0706%	1,085
	9 200	7,5	0,0815%		
	9 200	6	0,0652%		
I-3	9 200	20	0,2173%	0,2163%	3,33
	9 200	24	0,261%		
	9 200	19	0,2065%		
	9 200	16	0,174%		
II-3	9 200	1	0,01087%	0,0109%	0,168
	9 200	1	0,01087%		
	9 200	1	0,01087%		
	9 200	1	0,01087%		

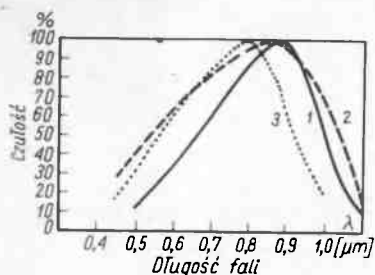


Rys. 2. Zależność współczynnika transparencji od długości fali dla tworzyw modyfikowanych MnO_2 i Fe_2O_3



Rys. 1. Zależność współczynnika transparencji od długości fali dla tworzyw modyfikowanych NiO i MnO_2

czułości fotodiody, fototranzystora -opartych na krzemie - oraz wykres średniej czułości odbiorników fotoelektrycznych opartych na krzemie. Wykresy te sporządzone zostały przez porównanie absorpcji promieniowania przez odbiorniki fotoelektryczne do widma światła białego lampy żarowej o temperaturze włókna 2856 K [10].



Rys. 3. Zależność względnej czułości różnych odbiorników fotoelektrycznych opartych na krzemie od długości fali.

- 1 -względna czułość fotodiody FK-20 [9]
- 2 -względna czułość odbiorników fotoelektrycznych opartych na krzemie wg katalogu Sensors Electronic Components [10]
- 3 -względna czułość fototranzystora krzemowego [10]

rzędu. W tworzywie I-3 wprowadzenie 4% molowych MnO_2 i 0,5% molowego Fe_2O_3 daje materiał ceramiczny o transparencji w interesującym nas zakresie długości fali - zbliżony do transparencji brunatnobrązowej ceramiki. Wprowadzając 5% molowy MnO_2 i 1% molowy Fe_2O_3 w tworzywie II-3 uzyskano materiał o transparencji leżącej o 1 rząd poniżej transparencji wzorcowego tworzywa brunatnobrązowego, w objętym pomiarom zakresie długości fali, należącym do zakresu czułości odbiorników fotoelektrycznych opartych na krzemie.

Jak wynika z tablicy 1, barwa tworzywa II-3 jest bardziej intensywna od barwy tworzywa VI-2, i to stało się czynnikiem przesądającym o tym, że tworzywo II-3 wytypowane zostało jako tworzywo optymalne w tym etapie prac. Niemniej jednak gdyby nie był wymagany kontrast barwny, żądania odnośnie pochłaniania promieniowania spełniłoby również dobrze tworzywo VI-2. Opracowanie tworzywa barwionego wymagało również badań elektrycznych i mechanicznych, ale nie są one przedmiotem tej publikacji.

Analiza jakościowa brunatnobrązowej ceramiki wykonana została w Pracowni Spektrografii Emisyjnej Zakładu Z-2 ONPMP. Analiza ilościowa tej samej ceramiki przeprowadzona została w Pracowni Analiz Chemicznych Zakładu Z-2. Badanie uziarnienia tlenku glinu przeprowadzone zostało w Zakładzie Ochrony Środowiska Wydziału Chemii Politechniki Warszawskiej.

Jak widać z tablicy 1, z rys. 1 i rys. 3, wprowadzenie 3% molowych NiO w tworzywie III-2 wywołuje już bardzo silne obniżenie transparencji promieniowania, ale w całej krótkofalowej części zakresu czułości odbiorników fotoelektrycznych opartych na krzemie, transparencja tego tworzywa leży powyżej transparencji wzorcowej ceramiki barwionej. Wprowadzenie obok 3% molowych NiO - 5% molowych MnO_2 , w objętym pomiarem zakresie długości fali, należącym do przedziału czułości odbiorników fotoelektrycznych opartych na krzemie, obniża transparencję od poziomu tworzywa "0-wego" Al-19 do poniżej poziomu transparencji wzorcowej ceramiki barwionej. Jednak charakterystyka transparencji tego tworzywa - VI-2 w wyżej wymienionym zakresie czułości odbiorników fotoelektrycznych opartych na krzemie jest nierównomierna.

Jak można zauważyć z tablicy 1, z rys. 2 i rys. 3, wprowadzenie 4% molowych MnO_2 obniża transparencję promieniowania w stosunku do wyjściowego tworzywa Al-19 o około pół

Pomiary przybliżone współczynnika transparencji przeprowadzone zostały w Pracowni Półprzewodnikowych Źródeł Promieniowania ITE. Pomiary bezwzględnej wartości współczynnika transparencji przeprowadził dr Leszek Szymański w Pracowni Pomiarów Fotoelektrycznych F-12 ITE.

WNIOSKI

1. W wyniku domieszkowania tworzywa Al-19 uzyskano tworzywo o zdolnościach absorpcyjnych porównywalnych do tworzywa brunatnobrązowego, stosowanego w optoelektronice. Najlepsze właściwości pod tym względem posiadało tworzywo 11-3.

2. Z tego względu, że tworzywo 11-3 zapewnia wystarczający kontrast barwny, niezbędny dla podłoża pod półprzewodnikowe wskaźniki cyfrowe, spełnia w ten sposób obydwa nowe wymagania wymienione na początku artykułu, stawiane na dzień dzisiejszy przez optoelektronikę półprzewodnikową.

3. Sama barwa tworzywa ceramicznego nie jest całkowitym potwierdzeniem jego własności absorpcyjnych w pasmie promieniowania 0,5 - 1,1 μm , gdyż tworzywo III-2 o kolorze jasnozielonym ma silniejszą własność absorbowania promieniowania od tworzywa IV o kolorze ciemnoliliowym /porównaj rys. 1 i 2/.

Literatura

1. Zalecenia unifikacyjne RWPG. Materiały ceramiczne dla przemysłu elektropróżniowego 51/ZSRR/44, pozycja 46.
2. Kulesza T., Olesińska W. i A. Bień: Sprawozdanie z wyjazdu służbowego do WRL. ONPMP. Sprawozdanie z wyjazdu zagranicznego za rok 1973.
3. Karta katalogowa nr 704 "Alsimag" - brązowoczarna ceramika alundowa" wydana przez American Lava Corporation 3M Company Chata-nooga Tennessee 37405 USA.
4. Bień A.: Opracowanie technologii otrzymywania barwionej ceramiki alundowej. ONPMP. Sprawozdanie Zakładu Ceramiki z 1973 r.
5. Grochowski Z.: Licznik cząstek z elektryczną komorą czynnika. Elektronika 12, 6, 236-241, 1971.
6. Cahoon H. i Christensen K.: Spiekonie i wzrost ziarn w Al_2O_3 Journal of the American Ceramic Society 39/10, 337-344, 1956.
7. Bogdański M. i Babiński W.: Opracowanie technologii ceramiki wysokoalundowej o zawartości Al_2O_3 powyżej 93% do złącz próżniuszczelnych. Warszawa 1964. PIE Sprawozdanie Zakładu Ceramiki z 1964 r.
8. Bień A.: Opracowanie technologii otrzymywania barwionej ceramiki alundowej. Sprawozdanie końcowe. Warszawa listopad 1973 r. ONPMP. Sprawozdanie Zakładu Ceramiki z 1973 r.
9. Węgrzecka I.: Informacja z nie opublikowanych prac własnych.
10. Katalog przyrządów optoelektrycznych Siemens Aktiengesellschaft. Sensors Electronic Components.