

## **Badania mikrostruktury półprzewodnikowych materiałów tlenkowych\***

Półprzewodnikowe materiały tlenkowe i ich związki znajdują duże zastosowanie we współczesnej elektronice. Własności ich zależą nie tylko od składu /niestechiometryczność, zawartość domieszek itp./ i struktury, lecz w znacznym stopniu również od mikrostruktury [1]. Jakość struktury najsilniej wpływa na własności półprzewodnikowe tych materiałów i związane z nimi własności elektryczne, piezoelektryczne, magnetostrykcyjne i inne. Z tych względów bardzo ważna jest dokładna znajomość mikrostruktury niektórych półprzewodnikowych materiałów tlenkowych, łącznie ze znajomością wzajemnego oddziaływania jej składników.

W naszym opracowaniu przedstawiono wyniki badań mikrostruktury materiałów tlenkowych. Szczególną uwagę zwrócono przy tym na problem klasyfikacji porów i ziaren, a także na wyjawienie figur spiralnego, koncentrycznego stopniowego wzrostu /wpływ mikrostruktury i wzajemne oddziaływanie jej składników no własności elektryczne półprzewodnikowych materiałów tlenkowych będzie przedmiotem naszych przyszłych badań/.

Spieczone próbki półprzewodnikowych materiałów tlenkowych /ZnO, NiO, UO<sub>2</sub>/ otrzymywano zwykłymi technikami prasowania i spiekania ich dyspersyjnych proszków. Badania metalograficzne i mikroskopowe prowadzono na metalograficznym mikroskopie Universal MF Reichert oraz na mikroskopie elektronowym JEM 7A.

We wszystkich przypadkach próbki do badań przygotowano zwykłymi metodami szlifowania i polerowania, a do obserwacji powierzchni przełomu próbek spieczonych stosowano metodę jednostopniowej repliki.

Wyniki obserwacji i fotografowania przygotowanych preparatów opublikowane zostały w "Atlasie mikrostruktur spieczonych materiałów polikrystalicznych" [2].

---

\* Praca przygotowana na Konferencję Naukową nt. "Otrzymywanie i własności fizyczne związków półprzewodnikowych i ich roztworów stałych" /Cetuń, 7-9.X.1975 r./.

Po dokładnym zbadaniu spieczonych materiałów tlenkowych doszliśmy do wniosku, że w materiale powstają następujące pory:

- I. Pory pierwotne w cząstkach proszku i ziarnach:
  - 1/ pory w cząstkach proszku,
  - 2/ pory pomiędzy cząstkami proszku i wewnątrz uformowanego ziarna /wykryte w wyjściowym proszku po prasowaniu i w spieczonym materiale/.
- II. Pory wtórne /pory na granicach ziaren/
  - 1/ pory między ukształtowanymi ziarnami w środkowej części byłych aglomeratów proszków,
  - 2/ pory pomiędzy ziarnami w polach byłych aglomeratów proszków.

W końcowych stadiach spiekania pory wtórne stopniowo wchodzą do wnętrza ziaren.

Struktura składników mikrostruktury /ziaren, porów i granic ziaren/ może być efektywnie wyjaśniona po poddaniu spieczonych próbek polikrystalicznych długotrwałemu działaniu reagentów chemicznych.

Ziarna, których granice są wygięte do środka trawią się bardziej intensywnie, niż wypukłe. Bardzo często dwa sąsiednie ziarna posiadają w przybliżeniu podobną orientację krystaliczną sieci, co można stwierdzić na podstawie niewielkich różnic w orientacji ich figur i jamek trawienia. W ziarnach z podobną orientacją sieci proces przemieszczania się dzielącej je granicy /proces dyfuzji atomów i wakansów/ jest łatwiejszy w porównaniu z granicami ziaren, w których różnica orientacji jest większa.

Na podstawie rezultatów doświadczeń można stwierdzić, że granica ziaren przemieszcza się w tę stronę, gdzie wypukłość znajdującego się w granicy poru jest mniejsza. Odnosi się to zarówno do zaokrąglonych, jak i wielościennych porów. Podczas takiego procesu przemieszczania się, granica przechodzi przez mniejsze powierzchnie i krzywizny, a jej droga przy przechodzeniu przez por jest znacznie krótsza i ma mniej barier do pokonania, niż w innych przypadkach.

Obserwując wpływ porów lub obecnych na granicy domieszek, na przemieszczanie granic oraz sposób ich przemieszczania, można stwierdzić, że kąty między granicami i kierunkami płynięcia ziaren /"linie płynięcia"/ mogą również wskazać kierunek migracji granic ziaren.

Wydaje się prawdopodobne że granica przemieszcza się w kierunku ziarna, w którym kąty pomiędzy granicami i kierunkami płynięcia są mniejsze, przy czym granica opuszcza te ziarna, w których kąty wynoszą  $90^\circ$  lub więcej. W ten sposób ziarno powiększa się.

Niezależnie od zmiany wielkości ziarna, w czasie procesu spiekania zachodzi również przebudowa wokół granicy ziaren. Zależy to od porów, przybywających na granice ziaren i od struktury tych granic. W miarę rozwoju procesu spiekania liczba porów w granicach ziaren maleje i następuje podwyższenie mechanicznej wytrzymałości granic ziaren. Zmienia się również charakter przełomu: od typowego przełomu między granicami ziaren /po początkowych stadiach spiekania/ do pełnego przełomu przez ziarna /po końcowych stadiach spiekania/. Wszystkie wspomiane procesy - przebudowy granic ziaren, ziaren i porów oraz wzrostu ziaren i porów - zależą od energii, którą posiada granica ziaren.

Na podstawie dokładnej obserwacji mikrostruktury w procesie spiekania półprzewodnikowych materiałów tlenkowych doszliśmy do wniosku, że w procesie spiekania można wyróżnić cztery stadia [3]:

1. wzrost cząstek, powstawanie zaokrąglonych i wielościennych ziaren z wydłużonymi i przeważnie otwartymi porami i przełomu pomiędzy ziarnami;
2. intensywne skracanie porów, które najczęściej są równoosiowe i wtedy w małym stopniu wpływają na hamowanie przemieszczania się granic ziaren. To stadium jest jak gdyby przygotowawcze do intensywnego wzrostu ziarna. W przeważającej części przełom widoczny jest na granicach ziaren, ale można również zaobserwować przełom poprzez ziarna /pory są przeważnie zaokrąglone i najczęściej zamknięte/;
3. intensywny wzrost ziaren: pory są przeważnie równoosiowe, przeważa przełom poprzez ziarna. Wszystkie mniejsze pory są na granicach ziaren i one najczęściej przenikają do wnętrza ziaren. Zagęszczanie jest prawie zakończone, a jednorodność struktury niemal pełna. W porach rozpoczyna się spiralny, koncentryczny stopniowy wzrost, który nieznacznie się ujawniał w poprzednim stadium, a tutaj jest bardzo wyraźny, szczególnie w próbkach spieczonych w próżni;
4. bardzo intensywny wzrost ziaren, przy praktycznie już zakończonym zagęszczaniu. Jednorodność mikrostruktury najlepsza. Pory zamknięte jednoosiowe i wielościenne, znajdujące się prawie zawsze w ziarnach. Przeważa przełom przez ziarna. Figury spiralno-koncentrycznego stopniowego wzrostu, rzadko wyjawiające się w pozostałych jeszcze sferycznych porach, tak jak i pory przekształciły się w figury poligonalnego stopniowego wzrostu, które pojawiają się znacznie rzadziej niż poprzednio.

Obecność, powstanie i rozwinięcie figur spiralno-koncentrycznego stopniowego wzrostu do chwili obecnej ujawniano licznymi sposobami, przeważnie w zamkniętych porach o określonych wymiarach. W procesie spiekania zarówno figury, jak i zaokrąglone pory przekształcają się w poligonalne formy. Początek przemiany figur i porów zaobserwowano w przypadku, kiedy podczas spiekania w próżni, argonie lub helu dwa sąsiednie kołowo-spiralne schodki płaszczyzny  $\{111\}$  łączą się w jeden, w kształcie wydłużonej ósemki. Zwiększa się w ten sposób powierzchnia swobodna figur, przy czym powstają oddzielne płaszczyzny wielościennych porów; zmniejsza się również liczba dyslokacji w porach.

Schodkami wyjściowymi, wokół których koncentrycznie powstają sąsiednie schodki, jest wgłębienie-depresja. Jest ona zarodkiem innej fazy. Wokół wgłębienia wynurzają się na powierzchnie porów dyslokacje śrubowe, tworząc w porach figury spiralnego stopniowego wzrostu.

Tłumaczył i opracował: Zenon Horubała

#### Literatura

1. Vlack L. H. von: Ceramic Microstructures in Ceramic Microstructures. J. Wiley and Sons. New York 1968
2. Petrović V.: Atlas of Microstructures of Sintered Polycrystalline Materials. Beograd 1973
3. Petrović V.: Izmienienija mikrostrukturnych konstituentov v processe spekanija nekotorych polikrystalliceskich meteriałov. Beograd 1973