

# PRACE ITME

INSTYTUT  
TECHNOLOGII  
MATERIAŁÓW  
ELEKTRONICZNYCH

## Inżynieria Materiałowa - Materiały Elektroniczne

Seminarium zorganizowane  
pod patronatem KBN

1994

Zeszyt 42



INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

# **INŻYNIERIA MATERIAŁOWA - MATERIAŁY ELEKTRONICZNE**

**Seminarium organizowane pod patronatem KBN**

WARSZAWA ITME 1994

<http://rcin.org.pl>

## KOLEGIUM REDAKCYJNE:

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

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

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

doc. dr Zdzisław LIBRANT, doc. dr hab. 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, e-Mail: itme4@frodo.nask.org.pl

tel. 35 44 16 lub 35 30 41 w. 454	- redaktor naczelny
35 30 41 w. 164	- z-ca redaktora naczelnego
35 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji

Publikacja dofinansowana przez Komitet Badań Naukowych

PL ISSN 0209 - 0066

SKŁAD I GRAFIKA KOMPUTEROWA - ITME

mgr inż. Andrzej Karwize

## SPIS TREŚCI

---

Wstęp .....	5
Zespół problemowy A - Materiały Półprzewodnikowe .....	10
Przebieg spotkania .....	10
Wnioski z dyskusji panelowej .....	12
Teksty referatów .....	14
Zespół problemowy B - Technologie materiałów warstwowych .....	44
Przebieg spotkania .....	44
Wnioski z dyskusji panelowej .....	44
Teksty referatów .....	46
Zespół problemowy C - Metale, ceramika i kompozyty .....	65
Przebieg spotkania .....	65
Wnioski z dyskusji panelowej .....	66
Teksty referatów .....	67
Zespół problemowy D - Materiały do optyki i optoelektroniki .....	118
Przebieg spotkania .....	118
Wnioski z dyskusji panelowej .....	119
Teksty referatów .....	120
Sesja podsumowująca - Wnioski .....	154
Indeks tematyczny zespołów problemowych .....	155
Indeks kierowników zespołów badawczych .....	162
Indeks instytucji reprezentowanych na seminarium .....	169



## WSTĘP

Seminarium pod patronatem Komitetu Badań Naukowych (KBN) Sekcji Inżynierii Materiałowej Komisji Badań Podstawowych i Stosowanych zorganizował Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Celem seminarium była próba oceny dotychczasowych wyników projektów badawczych finansowanych przez KBN, integracja środowiska pracowników naukowych prowadzących badania w dziedzinie inżynierii materiałowej - materiały elektroniczne, a także wyeksponowanie lepiej rozwijających się kierunków badawczych i zespołów.

Na seminarium zostali zaproszeni wszyscy kierownicy zespołów naukowych (64 osoby) prowadzący badania w wyżej wymienionej dziedzinie, których projekty badawcze finansowane są z grantów, jak również przedstawiciele odpowiednich Komisji i Zespołów Problemowych KBN. Łącznie w seminarium uczestniczyło 51 osób reprezentujących 17 instytucji.

Program seminarium obejmował:

1. Powitanie uczestników przez prof.dr hab. inż. Wiesława Marciniaka Dyrektora Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych, w którym omówił on również politykę badań i środki ich finansowania przez środki statutowe, granty, projekty celowe i usługi na przykładzie ITME.
2. Referat - "Omówienie zasad selekcji projektów badawczych i dziedzin aktywności środowisk krajowych" - prof.dr hab.inż. Władysław K.Włosiński - KBN przewodniczący Sekcji Inżynierii Materiałowej Komisji Badań Stosowanych 26(P4), członek zespołu Komisji Badań Podstawowych 31(S2).
3. Referat - "Podstawowe kierunki działalności Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w dziedzinie inżynierii materiałowej" - prof. dr hab.inż. Andrzej Jeleński - sekretarz naukowy ITME.
4. Dyskusje panelowe w czterech zespołach problemowych A-D, oraz zwiedzanie laboratoriów ITME.

Zespoły problemowe:

Zespół A - Materiały półprzewodnikowe	- 13 uczestników
Zespół B - Technologie materiałów warstwowych	- 9 uczestników
Zespół C - Metale, ceramika, kompozyty	- 21 uczestników
Zespół D - Materiały do optyki i optoelektroniki	- 8 uczestników

5. Sesja podsumowująca - Wnioski.

Ponadto uczestnicy zwiedzili część zakładów badawczych ITME, w szczególności laboratoria technologiczne i pomiarowe materiałów półprzewodnikowych krzemu i związków  $A_3B_5$  oraz monokrystalicznych materiałów tlenkowych.

W czterech wyżej wymienionych zespołach problemowych, uczestnicy zaprezentowali tematykę i osiągnięcia uzyskane, w prowadzonych przez siebie grantach oraz wymienili poglądy dotyczące współpracy poszczególnych ośrodków i perspektywicznych kierunków rozwoju.

Streszczenia referatu prof. dr hab. inż. Andrzeja Jeleńskiego, wystąpień sekcyjnych oraz dyskusji panelowych podano poniżej.

## PODSTAWOWE KIERUNKI DZIAŁALNOŚCI INSTYTUTU TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH W DZIEDZINIE INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych jest największym instytutem w Polsce zajmującym się technologią wytwarzania i badaniem właściwości fizycznych i aplikacyjnych bardzo szerokiej grupy materiałów stosowanych we współczesnej elektronice. Do materiałów tych należą przede wszystkim materiały półprzewodnikowe, takie jak krzem, arsenek galu i inne związki półprzewodnikowe z grupy  $A^{III}B^V$  oraz materiały tlenkowe, takie jak materiały piezoelektryczne (kwarc, niobian i tantalan litu), laserowe (monokryształy YAG domieszkowane różnymi pierwiastkami), materiały stosowane w optyce nieliniowej (betaboran baru, niobian litu, fluorek itrowo litowy, a wreszcie, stosowane na podłoża dla nadprzewodników wysokotemperaturowych związki z grup  $ABCO_4$ ,  $ABC_3O_7$  i  $ABO_3$ , z których niektóre pokazały również interesujące właściwości laserowe. Opracowanie technologii otrzymywania monokryształów o wysokiej jakości niezbędnej do zastosowań w praktyce możliwe było dzięki



zakończeniu finansowanej przez KBN modernizacji zapewniającej uzyskanie właściwych warunków klimatycznych oraz stałości parametrów zasilania 2 laboratoriów "Monokrystalizacji materiałów półprzewodnikowych z grupy A<sup>III</sup>B<sup>V</sup>" oraz "Monokrystalizacji kryształów tlenkowych im. Jana Czochralskiego". W ostatnim etapie tej modernizacji powstało również nowoczesne laboratorium epitaksji ze związków metaloorganicznych (MOCVD), które w 1994 r. umożliwi wykonywanie nanostruktur (warstwy epitaksjalne, heterostruktury, studnie kwantowe, supersieci) na poziomie światowym. Elektronolitografia (do 0.2 μm) oraz laboratorium struktur pozwalają na uzyskiwanie wymiarów submikrometrowych w płaszczyźnie płytki.

W Instytucie organizacja badań koncentruje się w znacznej części na materiałach i związkach półprzewodnikowych oraz materiałach tlenkowych. Zorganizowane są one w tzw. linii zasilania tak, aby badania parametrów materiału o określonym stopniu przetworzenia, uzupełniane były przez badania materiału o wyższym stopniu przetworzenia, które to badania decydują o jego właściwościach aplikacyjnych. I tak badania warstw epitaksjalnych czy prętów dają dodatkowe, niezbędne informacje o właściwościach monokryształów i ich obróbce, a badania tranzystorów FET, diod, laserów, czy też filtrów z falą powierzchniową pozwalają na ocenę właściwości aplikacyjnych warstw lub płytek.

Trzecią grupę materiałów stanowiących przedmiot opracowań i badań w ITME stanowią materiały ceramiczne, metale i kompozyty oraz szkła dla zastosowań optycznych. W oparciu o te materiały opracowuje się technologie pochodne (złącza ceramika-metal, powłoki) i badane są zjawiska decydujące o nowych właściwościach.

Do badań tych stosuje się bogaty asortyment metod. I tak stanowiska pomiarowe niezbędne dla bieżącej oceny wyników prac technologicznych określonego materiału usytuowane są bezpośrednio w zespołach zajmujących się jego technologią. Pomiarów bardziej wyspecjalizowane wymagające unikalnej aparatury badawczej zgrupowane są w osobnym Zakładzie.

Instytut posiada: spektrometr absorpcji optycznej z transformacją Fouriera (FTIR), spektrometr elektronowego rezonansu paramagnetycznego (EPR), spektrometr Mössbauera, spektrometr spektroskopii głębokich poziomów defektowych (DLTS), iskrowy spektrometr mas (ASES), dyfraktometry rentgenowskie (KRD), skaningowy mikroskop elektronowy (SEM) i inne.

Jednak posiadana aparatura i możliwości kadrowe nie pozwalają na realizację w ITME wszystkich potrzebnych prac technologicznych i pomiarowych, dlatego też Instytut współpracuje z wieloma instytutami wyższych uczelni

i PAN oraz instytucjami zagranicznymi celem opracowania nowych metod badawczych i wykonywania badań, pomiarów i aplikacji.

Stan zatrudnienia w ITME na dzień 31.12.1993 r. wynosił 305 osób w tym:

- pracownicy z tytułem profesora	8
- pracownicy ze stopniem dr hab. (doc)	11
- adiunkci	32
- asystenci	14
- pracownicy badawczo-techniczni	27
- pozostali pracownicy	213

Prace badawcze w ITME wykonywane są w ramach tematów statutowych, formułowanych w dziedzinach uznanych za strategiczne dla rozwoju instytutu. O sfinansowanie tych tematów pracownicy naukowcy ITME ubiegają się w ramach konkursu zorganizowanego podobnie do konkursów dotyczących projektów badawczych KBN. Ponadto, realizowane są projekty celowe oraz projekty badawcze KBN.

**Tabela 1.** Działalność naukowo-badawcza ITME w podziale na dziedziny.

Sposób finansowania	Dziedziny					Razem
	A	B	C	D	E	
Tematy statutowe	23	4	16	2	5	68
Granty konkursy I - V	14	2	9	9	1	34
Projekty celowe	1	-	1	6	-	8

Odpowiednie liczby za rok 1993 w podziale na dziedziny podaje tabela 1, w której symbole A,B,C,D,E oznaczają następujące dziedziny:

A - "Związki  $A^{III}B^V$  i ich zastosowanie" oraz "Krzem i krzemowe warstwy epitaksjalne",

- B - "Pasty i lakiery,"
- C - "Materiały ceramiczne i kompozyty" oraz "Metale i kompozyty metalowe"
- D - "Szkła do zastosowań optoelektronicznych i optycznych" oraz "Monokrystaliczne materiały tlenkowe i ich zastosowanie".
- E - "Metody badań i charakteryzacji materiałów elektronicznych".

Bardzo ważnym elementem działalności ITME są usługi. Posiadane możliwości technologiczne pozwalają na wykonywanie szerokiej klasy materiałów potrzebnych do prowadzenia prac badawczych w wielu ośrodkach krajowych i zagranicznych. Wykonywane są również usługi pomiarowe oparte o posiadaną unikalną aparaturę badawczą. Czynione są starania aby na każdym z etapów tzw. linii zasilania powstały nie tylko prace badawcze dotyczące materiałów, struktur czy podzespołów, lecz również konkretne wyroby, o ile znaleźć na nie można zapotrzebowanie na rynku światowym, bądź krajowym. Aby nie dopuścić do całkowitego zaniku pewnych dziedzin przemysłu w kraju, Instytut pomógł w zorganizowaniu spółki Silicon-Cemat, która wytwarza szeroki asortyment monokryształów krzemu, płytek krzemowych i płytek z warstwą epitaksjalną w oparciu o technologie opracowane w ITME, przejął z upadającej fabryki CEMAT produkcję kwarcu i filtrów z akustyczną falą powierzchniową, w której to dziedzinie dzięki nowym opracowaniom wyparł całkowicie z rynku krajowego wyroby importowane.

Niezależnie od technologicznych linii zasilania, prowadzonych od prac badawczych dotyczących surowców, poprzez materiały, struktury, do konkretnych podzespołów, Instytut stara się realizować jeszcze jedną linię - cykl prac od prac podstawowych dotyczących podstawowych mechanizmów fizycznych, poprzez aplikacyjne prace badawcze (170 publikacji w 1993 r.) prace wdrożeniowe (7 patentów, 1 wzór użytkowy w 1993 r.), wreszcie usługi (planowana sprzedaż w 1993 r. około 11 mld. zł. w tym około 20% eksport do różnych krajów Europy Zachodniej, Stanów Zjednoczonych i krajów Dalekiego Wschodu). Wszystkie te działania Instytut pragnie prowadzić przy współpracy z krajowymi i zagranicznymi ośrodkami naukowo-badawczymi i wyrazem tego jest nasze spotkanie.

prof. dr hab. inż. Andrzej Jeleński

# MATERIAŁY PÓLPRZEWODNIKOWE

## PRZEBIEG SPOTKANIA

Seminarium Zespołu A prowadził dr inż. Andrzej Hruban z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.

We wstępnej części spotkania zwiedzano laboratoria monokryształizacji krzemu oraz związków półprzewodnikowych grupy  $A^{III}B^V$  (GaAs, InP, GaP, InAs, InSb), obróbki płytek oraz wytwarzania warstw epitaksjalnych. Zademonstrowano proces otrzymywania monokryształów półizolacyjnego GaAs na nowoczesnym skomputeryzowanym urządzeniu do krystalizacji pod ciśnieniem do 100 at metodą Czochralskiego - Galaxie Mark IV. Przedmiotem demonstracji było także otrzymywanie monokryształów InP na urządzeniach MSR-6 oraz monokryształów InSb na urządzeniach niskociśnieniowych metodą Czochralskiego w atmosferze wodoru. Zademonstrowano również technologię cięcia monokryształów na płytki za pomocą nowoczesnych urządzeń do cięcia (piła Mayer-Burger) z goniometru rentgenowskiego do orientacji płytki. Przedstawiono także metodę badań własności materiałów  $A^{III}B^V$  z zastosowaniem pomiarów stałej Hall'a w zakresie temperatur 4–400 K, pomiaru absorpcji, do określania koncentracji domieszek i jej rozkładu na płytkach (wykonywanie map rozkładów koncentracji). W Laboratorium Epitaksji zapoznano się z infrastrukturą wykorzystywaną w technologii wzrostu warstw epitaksjalnych metodami VPE i MOVPE: urządzenia firmy Applied Materials (VPE) i AIXTRON AIX-200 (MOVPE) oraz urządzenia własnej konstrukcji do wykonania warstw nadprzewodzących (MOVPE). Zapoznano uczestników z pracami ITME wykonywanymi w tej dziedzinie w ramach projektów badawczych tej i innych sekcji KBN oraz tematów statutowych i prac własnych.

ITME przedstawił pełną ofertę dotyczącą: syntezy, monokryształizacji, wytwarzania płytek do implantacji i epitaksji, pomiarów płytek z warstwami epitaksjalnymi.

Podczas posiedzenia w Zespole problemowym A, uczestnicy zapoznali się ze sprawozdaniami z realizacji 8 grantów realizowanych w ramach obu sekcji inżynierii materiałowej (Komitetów Badań Podstawowych i Stosowa-

## Zespół problemowy A

nych) stanowiących ofertę badawczą z dziedziny technologii materiałów półprzewodnikowych. Prezentowane projekty badawcze zespołu problemowego A pod względem tematycznym można podzielić na trzy grupy A.I—A.III.\*). Wyniki otrzymane w trakcie realizacji projektów referowali ich kierownicy:

### A.I. Monokryształy objętościowe - omówiono 4 projekty badawcze.

W ramach tej grupy omówiono prace dotyczące monokryształizacji półizolacyjnego GaAs oraz półprzewodników z szeroką przerwą energetyczną GaN i AlN. ITME przedstawił rezultaty prac dotyczące badania warunków krystalizacji półizolacyjnego GaAs metodą Czochralskiego, będącego podstawowym materiałem podłożowym dla bardzo szybkich i mikrofalowych układów scalonych w modulowanym polu termicznym. Rezultaty wstępnych prac z dziedziny technologii GaN i AlN jako materiałów do wysokotemperaturowej optoelektroniki przedstawił Zakład Wysokich Ciśnień PAN. Wyniki tych prac są obiecujące. W przypadku zwiększenia rozmiarów otrzymywanych kryształów istnieje możliwość zastosowania ich jako podłoży do warstw epitaksjalnych otrzymywanych metodą MBE i MOCVD.

### A.II. Warstwy epitaksjalne - omówiono 2 projekty badawcze.

Z dziedziny technologii warstw epitaksjalnych kierownicy grantów z Instytutu Fizyki Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie przedstawili rezultaty badań dotyczących osadzania metodą MBE epitaksjalnych warstw krzemków metali ziem rzadkich na podłożach krzemowych. Praca jest interesująca ze względu na możliwość zastosowania struktur krzem /krzemek/ krzem do budowy bardzo szybkich układów scalonych o częstotliwości (70÷300 GHz). Interesujące są również badania dotyczące sposobów przygotowania powierzchni płytek podłożowych związków  $A^{III}B^V$  i  $A^{II}B^VI$  do procesów epitaksji metodą MBE i badania stanu międzypowierzchni podłoże-warstwa prowadzone w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej. Prowadzenie tych prac jest istotne w związku z planowanym rozwojem w kraju techniki MBE i MOCVD. Przedstawiono również stan przygotowań ITME do rozpoczęcia w styczniu 1994 r. prac badawczych z dziedziny wytwarzania wielowarstwowych struktur epitaksjalnych (w tym supersieci), związków  $A^{III}B^V$  ze źródeł metaloorganicznych

\* teksty referatów w ramach grup tematycznych posiadają układ wg nr projektów.

metodą MOVPE na urządzeniu AIXTRON 200. Reaktor AIX-200 jest najnowocześniejszym urządzeniem naukowo-badawczym do wytwarzania heterostruktur epitaksjalnych związków  $A^mB^v$ , takich jak GaAs, AlGaAs, InP, InGaAs, InGaAsP, o możliwości kontroli grubości warstw w skali atomowej. Powtarzalność i jednorodność własności otrzymanych produktów mieści się w granicach 1 - 1,5 %.

### A.III. Metody pomiarowe

- omówiono 2 projekty badawcze.

Przedstawiono prace dotyczące nowych metod charakteryzacji materiału w przyrządach mikrofalowych (ITE-Warszawa) oraz badania epitaksjalnych struktur wielowarstwowych metodami rentgenowskimi (ITME). W drugiej z wymienionych prac przedstawiono nową metodę badawczą do określania jakości strukturalnej (niedopasowanie sieci) złożonych wielowarstwowych i wieloskładnikowych struktur epitaksjalnych.

### WNIOSKI Z DYSKUSJI PANELOWEJ

1. Pewnym brakiem seminarium była nieobecność przedstawicieli placówek zajmujących się aplikacją materiałów półprzewodnikowych jako aktualnych i potencjalnych użytkowników tych materiałów. Dotyczy to przede wszystkim ITE, oraz przedstawicieli instytutów i firm wykorzystujących lub stosujących przyrządy półprzewodnikowe w elektronice, telekomunikacji, optoelektronice.
2. W dyskusji poruszono problem rozproszenia tematyki badawczej ze względu na brak strategicznych kierunków badań i słabą wymianę informacji o wykonywanych w różnych ośrodkach pracach.
3. Uczestnicy uznali za konieczne i celowe podejmowanie wspólnych przedsięwzięć w takich dziedzinach jak:
  - opracowanie nowych metod syntezy monokryształów i epitaksji związków  $A^mB^v$  i optymalizacja już istniejących metod,
  - zagadnienia obróbki materiałów podłożowych i ich przygotowanie do procesów epitaksji,

## Zespół problemowy A

- opracowanie nowych metod wytwarzania warstw bardzo cienkich, hetero-  
złączy supersieci przede wszystkim za pomocą nowoczesnych metod epita-  
ksji MOCVD i MBE,
- opracowanie i standaryzacja metod charakteryzacji materiałów i struktur ,
- aplikacyjne metody badania własności materiałów półprzewodnikowych.

## TEKSTY REFERATÓW

**WYSOKOCIŚNIENIOWA KRYSTALIZACJA I WŁASNOŚCI  
FIZYCZNE GaN I AlN**

Projekt badawczy 3 0068 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 93.-09.30

prof.dr hab. Tadeusz Suski

## RAPORT SYNTETYCZNY

Badania procesów krystalizacji wysokociśnieniowej AlN oraz określenie ciśnienia krytycznego przemiany fazowej AlN.

- Realizacja pierwszej części zadania doprowadziła do określenia obszaru (ciśnienie-temperatura), w którym może odbywać się równowagowy wzrost pojedynczych kryształów azotku aluminium. Procesy technologiczne należy prowadzić w ciśnieniach azotu powyżej 10 kbar i w temperaturach powyżej 1600 K. Stosowanie tak wysokiego ciśnienia ważne jest dla uniknięcia zachodzenia procesów spontanicznego spalania Al w azocie.

- Prowadzone następnie procesy technologiczne doprowadziły do uzyskania kryształów AlN. Nasze Centrum jest jedynym ośrodkiem, w którym uzyskano równowagowe kryształy AlN.

- Przeprowadzone badania optyczne umożliwiły określenie ciśnienia krytycznego przemiany fazowej AlN. Jest to przemiana 1-go rodzaju zachodząca w obszarze 160-170 kbar, od struktury wurcytu do struktury soli kuchennej. Wysokociśnieniowa faza jest metastabilna i po całkowitym "zdejściu" ciśnienia AlN pozostaje w tej strukturze. Nie do końca zrozumiała jest bardzo duża różnica pomiędzy ciśnieniem krytycznym przejścia fazowego dla GaN (około 500 kbar) i AlN.

---

Centrum Badań Wysokociśnieniowych Polskiej Akademii Nauk  
ul.Sokołowska 29, 01-142 Warszawa



- Przeprowadzono obliczenia teoretyczne stabilności sieci krystalicznej, struktury elektronowej i jej zależności ciśnieniowej dla GaN, AlN, InN i BN. Stwierdzono dużą zgodność wyników obliczeń z uzyskanymi wynikami eksperymentalnymi. Opublikowano 5 prac. Wygłoszono 1 referat zaproszony na konferencji międzynarodowej.

#### Podstawowe własności GaN i AlN i ich zależności ciśnieniowe

- Prowadzono wszechstronne eksperymentalne badania własności fizycznych GaN i AlN metodami pomiarów optycznych, elektrycznych i rentgenowskich w ciśnieniu normalnym i wysokim.

Dokonano pomiarów drgań termicznych atomów (fonony), ich zależności ciśnieniowych. Analizowano problem tzw. "soft modu" drgania związanego z przemianą fazową. Stwierdzono jego istnienie.

Przeprowadzono pomiary stałych sieci i kształtu odbicia Bragga kryształów hodowanych w różnych procesach wysokociśnieniowych. Stwierdzono bardzo dobrą jakość uzyskiwanych kryształów objętościowych, wielokrotnie przewyższającą jakość warstw epitaksjalnych. Te ostatnie charakteryzują się dużą ilością defektów wynikającą z niedopasowania parametrów sieciowych podłoża i warstw GaN i AlN. Zmierzone wartości ściśliwości dla GaN. Zgodnie z oczekiwaniami jest ona znacznie mniejsza niż dla mniej jonowych związków III-V (np. GaAs).

Badano zachowanie krawędzi absorpcji optycznej (w funkcji temperatury) dla kryształów GaN uzyskiwanych w różnych warunkach technologicznych. Wykazano istotny wkład pochodzący od efektu Bursteina-Moosa (swobodne nośniki). Określono wielkość przerwy energetycznej, jak i jej zależność od temperatury i ciśnienia dla GaN.

Zmierzone współczynnik załamania (elektronowa część stałej dielektrycznej) i jego zależność ciśnieniową w kryształach GaN oraz luminescencję w GaN:Zn. Przeprowadzono pomiary elektryczne kryształów GaN (przewodnictwo i koncentracja nośników) w funkcji temperatury i ciśnienia.

Opublikowano 7 prac. Wygłoszono 2 referaty zaproszone na konferencji międzynarodowej.

## Poprawa stechiometrii i domieszkowanie.

W celu poprawy stechiometrii przeprowadzono wygrzewanie kryształu GaN w wysokim ciśnieniu azotu, przekraczającym równowagowe dla temperatury wygrzewania (18 kbar, 1500°C). Uzyskano zmniejszenie koncentracji elektronów swobodnych z około  $5 \times 10^{19}$  do  $1 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ .

Domieszkowano kryształy GaN w procesie krystalizacji z roztworu, cynkiem i magnezem, tzn. domieszkami akceptorowymi. Nie uzyskano koncentracji domieszek wystarczających do skompensowania dużej ilości centrów donorowych. Natomiast obserwuje się wydajną luminescencję niebieską dla GaN:Zn oraz żółtą dla GaN:Mg. Są to rezultaty ważne z punktu widzenia zastosowań optoelektronicznych GaN.

Zastosowano krystalizację GaN z roztworu w GaP w celu wprowadzenia domieszki izoelektronowej fosforu w miejsce luk azotowych. Zaobserwowano nieznaczny spadek koncentracji swobodnych nośników.

Przeprowadzone badania wskazują, że źródłem swobodnych elektronów są luki azotowe. Koncentracje tych luk można zmienić poprzez wygrzewanie GaN w wysokim ciśnieniu azotu. (długie czasy wygrzewania rzędu 10 godzin). Koncentracje nośników można obniżyć poprzez bardziej wydajne domieszkowanie akceptorami Mg i Zn. Domieszkowanie to wymaga dokładniejszej znajomości diagramów fazowych Ga-Zn-N oraz Ga-Mg-N.

Opublikowano 4 prace. Wygłoszono 1 referat zaproszony na konferencji międzynarodowej.

Jako znaczny sukces należy traktować zaproszenie do wygłoszenia referatu zaproszonego na tzw. March Meeting (Seattle, marzec 1993) Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego.

Publikacje będące wynikiem realizacji programu.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Grzegory I., Bockowski M., Jun J.: Synthesis of AlN under high nitrogen pressure High Pressure Research, 9, 1992, 288
- [2] Perlin P., Jauberthie-Carillon C., Itie J.P., San Miguel A., Grzegory I., A. Polian: Raman scattering and x-ray absorption spectroscopy in GaN under high pressure. Phys. Rev. B44, 1991, 421

- [3] Gorczyca I., Christensen N.E.: Band structure and high pressure phase transition in GaN, AlN, InN, BN. *Physica B* 185 1993 410
- [4] Grzegory I., Jun J., Krukowski S., Porowski S.: GaP-GaN pseudobinary system. Crystal growth of GaN from the solution in the liquid GaP. *Japan. J. Appl. Phys.* 32, 1993 Suppl. 32-1, 346
- [5] Grzegory I., Jun J., Krukowski S., Porowski S.: InN thermodynamics and crystal growth at high pressure of N<sub>2</sub>. *Japan. J. Appl. Phys.* 32, 1993 Suppl. 32-1, 343
- [6] Grzegory I., Jun J., Krukowski S., Porowski S.: Crystal growth of III-N compounds under high nitrogen pressure. *Physica B* 185 ( 1993) 99
- [7] Leszczynski M., Grzegory I., Bockowski M.: X-ray examination of GaN single crystals grown at high hydrostatic pressure. *J. Cryst. Growth* 126, 1993, 601
- [8] Perlin P., Gorczyca I., Christensen N.E., Grzegory I., Teisseyre H., Suski T.: Pressure studies of gallium nitride: Crystal growth and fundamental electronic properties. *Phys. Rev. B* 45, 1992, 13307
- [9] Perlin P., Gorczyca I., Teisseyre H., Suski T., Litwin-Staszewska E., Porowski S., Grzegory I.: III-V semiconducting nitrides. Energy gap under pressure. *Acta Phys. Polon.* A82, 1992, 674
- [10] Perlin P., Polian A., Itie, J.P. Grzegory I., Litwin-Staszewska E., Suski T.: Physical properties of GaN and AlN under pressure up to 0.5 Mbar. *Physica B* 185, 1993, 426
- [11] Perlin P., Polian A., Suski T.: Raman-scattering studies of aluminium nitride at high pressure. *Phys. Rev. B* 47, 1993, 2874
- [12] Porowski S., Grzegory I., Perlin P.: Semiconducting III-V nitrides grown under high pressure. *Proc. 40th Int. Conf. High Pressure Physics (EHPRG), Baku, 1992.* (Invited Talk)
- [13] Grzegory I.: Crystal growth of III-N semiconductors under high nitrogen pressure *Proc. 14th AIRAPT Conference. High Pressure Science and Technology, Colorado Springs, 1993.* (Invited Talk)
- [14] Perlin P.: Physical properties of single crystals of III-V nitrides grown by high pressure, high temperature method. *March Meeting of The American Physical Society, Seattle, 1993.* (Invited Talk)
- [15] Teisseyre H., Perlin P., Suski T., Grzegory I., Jun J., Porowski S., Pietraszko A., Moustakas T.D.: Energy gap in GaN bulk single crystals and epitaxial layer. Temperature study. *J. Appl. Phys.* (to be published)

- [16] Perlin P., Gorczyca I., Porowski S., Suski T., Cristensen N.E., Polian A.: III-V semiconducting nitrides: physical properties under pressure. Proc. 5th Int. Conf. High Pressure in Semiconductor Physics, Kyoto, 1992. (Invited Talk)

## OCENA WYKONANIA

Wszystkie zadania zostały wykonane. Należy stwierdzić, że materiałem bardziej perspektywnym z punktu widzenia możliwości aplikacyjnych jest GaN. W chwili obecnej w USA, Japonii i krajach Europy Zachodniej przeznacza się olbrzymie środki na opanowanie technologii azotków III-V, a głównie GaN. Oczekuje się stworzenia nowej klasy półprzewodników dla optoelektroniki (światło niebieskie i ultrafiolet) oraz elektroniki wysokotemperaturowej. Materiały te są znacznie trwalsze chemicznie niż konkurencyjne półprzewodniki II-VI na bazie ZnSe. Zaawansowanie technologiczne Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN w uzyskiwaniu pojedynczych kryształów GaN (o wysokiej jakości krystalograficznej) z przeznaczeniem na podłoża do homoepitaksji sprawiło, że stanowimy wiodący w tym względzie ośrodek na skalę światową. Należy w najbliższym okresie przeznaczyć maksymalną ilość środków na kontynuację tej tematyki. Celem winno być uzyskanie monokryształów o wielkości 4 mm x 4 mm (obecnie rzędu 2 mm x 2 mm).

## BADANIE WZROSTU MONOKRYSTAŁÓW SI GaAs W WARUNKACH MODUŁOWANEGO POLA TERMICZNEGO

Projekt badawczy 3 1254 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 93.12.31

dr inż. Andrzej **Hruban**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Arsenek galu stał się w ostatnim dziesięcioleciu drugim po krzemie materiałem półprzewodnikowym stosowanym w masowej produkcji szerokiej gamy przyrządów półprzewodnikowych. Szczególnie ważne zastosowanie znalazły monokrystały o właściwościach półizolacyjnych -  $p \geq 10^7 \Omega\text{cm}$  oznaczone symbolem SI-GaAs (semi-insulating GaAs). Materiał taki w postaci wypolerowanych płytek stosowany jest do wytwarzania techniką implantacji lub epitaksji bardzo szybkich scalonych układów cyfrowych, analogowych, analogowo-cyfrowych i optoelektronicznych, a także szeregu przyrządów mikrofalowych jak tranzystory FET, HEMT, diody waraktorowe, diody Gunn'a itp.

Wysokie parametry pracy tych przyrządów, duża skala integracji, wymagane wysokie uzyski technologiczne narzucają konieczność wytwarzania monokrystałów o dużych wymiarach (średnica 76, 100, a nawet 150 mm), wysokich parametrach fizycznych (oporność, ruchliwość), wysokiej stabilności termicznej oraz dobrej jednorodności własności na przekroju i wzdłuż kryształów.

Aktualnie duże monokrystały SI-GaAs stosowane na układy scalone wytwarzane są metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową wsadu tzw. metodą LEC ( Liquid Encapsulated Czochralski).

Podstawowymi zadaniami dla technologów zajmujących się opracowaniem technologii wytwarzania takich monokrystałów są:

- zapewnienie stopnia czystości materiałów wsadowych i tyglowych oraz warunków procesu technologicznego gwarantujących uzyskanie monokrysta-

łów GaAs o wysokiej rezystywności (  $\rho \geq 10^7 \Omega\text{cm}$  ) i ruchliwości (  $\mu \geq 4000 \text{ cm}^2/\text{Vs}$  ),

- uzyskanie monokryształów o dużych wymiarach i stabilnej średnicy,
- zapewnienie dużych uzysków w procesach syntezy i monokryształizacji,
- uzyskanie materiału o dobrej strukturze (niska gęstość dyslokacji) i wysokim stopniu jednorodności własności fizycznych.

Decydujący wpływ na przebieg procesu krystalizacji, jego rezultat (uzyski) i na własności otrzymanych monokryształów ma konfiguracja pola termicznego w układzie: stopiona ciecz (GaAs) warstwa ochronna ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) - atmosfera ( $\text{Ar}$  lub  $\text{N}_2$ ) - rosnący monokryształ.

Zmiany osiowych i promieniowych gradientów temperatury zachodzą pod wpływem zmiany warunków technologicznych, decydując o powodzeniu procesu monokryształizacji.

Na warunki te składają się:

- szybkość wyciągania (wzrostu kryształu),
- obroty tygła,
- obroty kryształu,
- pozycja powierzchni cieczy względem nagrzewników,
- ciśnienie i rodzaj gazu ochronnego,
- siły pola magnetycznego.

Wśród czynników, które nie są mierzone w czasie procesu krystalizacji, ale mają istotny wpływ na jego przebieg należy wymienić:

- kształt tygła,
- izolację termiczną,
- kształt i liczba grzejników.

Zbadanie wpływu tych czynników na zmiany pola termicznego, a w ślad za tym na przebieg procesu krystalizacji i własności monokryształów GaAs decyduje o postępie w technologii procesu krystalizacji.

## PRZEBIEG BADAŃ

Badania prowadzono w urządzeniu Galaxie - Mark IV do monokryształizacji metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczą LEC. Jest to nowoczesne, skomputeryzowane urządzenie wielogrzejnikowe umożliwiające programowanie rozkładu temperatury w komorze, w czasie procesu monokryształizacji.

cji. Posiada ono wysokociśnieniową komorę roboczą do pracy pod ciśnieniem do 100 barów przy temperaturze do 1700°C.

Punktem wyjścia w badaniach było dobranie konstrukcji układu grzewczego umożliwiającej monokrystaliczny wzrost wsadu GaAs. Układ składał się z zespołu dwóch grafitowych grzejników, zespołów ekranów oraz tygla o średnicy 152 mm umożliwiającego załadunek wsadu 4÷5 kg GaAs.

W układzie tym badano wielkości i rozkład gradientów temperatury w tyglu i komorze krystalizacyjnej, w funkcji szeregu czynników technologicznych takich jak:

- wzajemne relacje temperatury grzejników,
- rodzaj i ciśnienie gazu ochronnego wypełniającego komorę,
- położenie tygla z wsadem i szybkość jego obrotów,
- rodzaj materiału tygla itp.

Pomiary rozkładów temperatury w komorze roboczej oraz w tyglu z cieczą prowadzono w atmosferze argonu lub azotu, przy ciśnieniach tych gazów w zakresie 5÷30 atm. Badano także wpływ położenia tygla względem układu grzejnego oraz jego szybkości obrotowej na osiowy rozkład temperatury w stopionej w tyglu cieczy GaAs.

Dokonano pomiaru wpływu rodzaju materiału tygla ( kwarc lub pBN ) na ilość ciepła niezbędnego do stopienia GaAs i prowadzenia procesu krystalizacji.

Oszacowano przebieg izoterm w cieczy w czasie procesu krystalizacji, w funkcji temperatury grzejników dostarczających ciepło do tygla z wsadem.

Opracowano programy przebiegu podstawowych parametrów technologicznych dla komputerowego sterowania procesami wzrostu.

## PODSUMOWANIE

Zrealizowano program badań o znacznym stopniu trudności, wynikającym z wysokich temperatur i ciśnień panujących w komorze do monokrystalizacji.

Efektem poznawczym pracy jest ilościowe zbadanie oddziaływania poszczególnych czynników na zjawiska zachodzące w czasie procesu krystalizacji GaAs metodą LEC. Informacje te są cenne przy ustalaniu warunków wzrostu monokryształów o założonej orientacji krystalograficznej i powtarzalnych własnościach fizycznych.

Wnioski z przeprowadzonych badań wykraczają poza zakres krystalizacji

GaAs. Są i będą one wykorzystywane również do opracowań warunków syntezy i otrzymywania - metodą LEC monokryształów innych związków grupy  $A^{III}B^V$  a także  $A^{II}B^{VI}$ .

Praktycznym rezultatem pracy jest opracowanie warunków technologicznych pozwalających na powtarzalne otrzymywanie dużych monokryształów SI GaAs o standardowych (światowych) parametrach fizycznych, średnicy 80 mm, stabilnym kształcie i ciężarze do 5 kg.

Publikacje będące wynikiem realizacji programu.

## BIBLIGRAFIA

- [1] Strzelecka S., Gładysz M., Wegner E., Piersa M., Hruban A.: Metody charakteryzacji półizolacyjnych monokryształów GaAs. Materiały Elektroniczne 1992 nr 3 s.9
- [2] Strzelecka S., Hruban A., Gładysz M., Orłowski W., Surma B., Wegner E.: Effects of carbon on the electrical properties of semi-insulating GaAs single crystals. 3rd Conference Crystal Growth, Warsaw, 11-13.05.1993
- [3] Orłowski W., Hruban A., Mirowska A., Kwiecień M., Strzelecka S., Wegner E.: Semi-insulating 100 mm GaAs single crystals - crystal growing and properties. 3rd Conference Crystal Growth, Warsaw, 11-13.05.1993
- [4] Surma B., Gładysz M., Gładki A.: Investigation of infrared absorption spectra in undoped GaAs. 3rd Conference Crystal Growth, Warsaw, 11-13.05.1993
- [5] Strzelecka S., Hruban A., Gładysz M., Wegner E., Piersa M., Orłowski W., Gładki A.: Wpływ obróbki termicznej na własności półizolacyjnych monokryształów GaAs. ELT'E 94/V Konferencja Naukowa - Technologia Elektronowa, Szczyrk, 20-23.04.1994
- [6] Strzelecka S., Hruban A., Gładysz M., Wegner E., Piersa M., Orłowski W., Gładki A.: Wpływ centrów defektowych na zmianę własności SI GaAs o niskiej koncentracji domieszek. ELT'E 94/V Konferencja Naukowa - Technologia Elektronowa, Szczyrk 20-23.04.1994
- [7] Bykowski V.A., Hitko W.I., Utenko V.I., Strzelecka S., Hruban A., Gładysz M.: Recombination and electrical properties of SI - GaAs crystals. 8th Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Warszawa, 6-10.06.1994
- [8] Orłowski W., Mirowska A., Hruban A., Gładki A., Strzelecka S.: Semi-insulating 100 mm GaAs Crystal Growth. 8th Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Warszawa 6-10.06.1994



- [9] Hruban A., Strzelecka S., Gładysz M., Orłowski W., Materna A., Wegner E.: Influence of defect center on to properties modification of SI GaAs. 8th Conference on Semi-Insulating III-V Materials, Warszawa 6–10.06.1994
- [10] Surma B., Gładysz M., Możdżonek M., Strzelecka S.: Optical Electronic Transition from B'State of  $V_{As}$  - O Center. 8 th Conference on Semi-Insulating III-V Materials Warszawa, 6–10.06.1994

**Tabela 1** Parametry monokryształów GaAs otrzymanych z tygli z  $SiO_2$  oraz z pBN.

Nr krysz.	Mat. tygla	Parametry przed obróbką termiczną			Parametry po obróbce termicznej			Koncentr. węgla [cm <sup>-3</sup> ]	Koncentr. EL2 [cm <sup>-3</sup> ]
		$\rho$ [Ωcm]	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	n [cm <sup>-3</sup> ]	$\rho$ [Ωcm]	$\mu$ [cm <sup>2</sup> /Vs]	n [cm <sup>-3</sup> ]		
1823 p k	SiO <sub>2</sub>	3.9710 <sup>7</sup>	4120	3.82×10 <sup>7</sup>				9.0×10 <sup>15</sup>	1.61×10 <sup>16</sup>
		2.53×10 <sup>7</sup>	4100	6.02×10 <sup>7</sup>					
1830 p k	SiO <sub>2</sub>				8.93×10 <sup>6</sup>	4430	1.58×10 <sup>8</sup>	1.0×10 <sup>15</sup>	
					2.92×10 <sup>3</sup>	5370	3.98×10 <sup>11</sup>	4.8×10 <sup>14</sup>	
1805 p k	pBN	2.50×10 <sup>3</sup>	156	1.60×10 <sup>13</sup>	3.42×10 <sup>6</sup>	6090	3.0×10 <sup>8</sup>		
		1.11×10 <sup>1</sup>	2232	2.51×10 <sup>14</sup>	5.35×10 <sup>6</sup>	4170	2.8×10 <sup>8</sup>	1.3×10 <sup>15</sup>	1.53×10 <sup>16</sup>
1874 p k	pBN				1.82×10 <sup>8</sup>	4280	8.03×10 <sup>6</sup>	5.4×10 <sup>15</sup>	1.60×10 <sup>16</sup>
					1.28×10 <sup>8</sup>	4320	1.13×10 <sup>7</sup>	1.3×10 <sup>16</sup>	1.96×10 <sup>16</sup>
1875 p k	pBN				4.23×10 <sup>7</sup>	4150	3.40×10 <sup>7</sup>	1.2×10 <sup>15</sup>	1.57×10 <sup>16</sup>
					2.02×10 <sup>-1</sup>	3970	7.79×10 <sup>15</sup>	2.0×10 <sup>15</sup>	1.79×10 <sup>16</sup>

## UZYSKANIE MONOKRYSTAŁÓW GaN NA PODŁOŻA DO EPITAKSJI MBE I MOCVD

Projekt badawczy 3 P407 036 05

Czas realizacji projektu: 93.07.01 - 94.12.31

prof.dr hab. Sylwester **Porowski**

### RAPORT SYNTETYCZNY

AlN, GaN and InN are semiconducting compounds of large direct energy gaps 6.3 [1], 3.5 [2] and 2 eV [3], respectively. They are considered as the very important electronic materials. AlN, in the form of ceramic substrates, is already applied in high power electronic since this is the material of high heat conductivity, thermal expansion coefficient close to that of Si and very good stability at high temperatures. GaN and its ternaries with AlN and InN are the best candidates for the applications in short wavelength optoelectronic. Both n- and p- type GaN films are grown by the use of MOCVD and MBE methods [4,5]. The layers of nitrides are grown on foreign substrates, mainly sapphire. Serious technological problem is the lack of single crystals of these materials suitable as the substrates for homoepitaxy.

In this paper we analyse the possibility of growing of III-N crystals at high pressure of N<sub>2</sub>. Thermodynamical properties and its consequences for crystal growth are shortly discussed on the basis of the results of high pressure experiments.

### THERMODYNAMICS

#### Melting

The melting temperatures, T<sup>M</sup>, of III-N compounds have not been measured. They have been calculated by the use of Van Vechten's Quantum Dielec-

tric Theory of Chemical Bonding [6]. In table 1 we have shown the calculated values of  $T^M$ . The pressures in table 1 correspond to the highest temperatures at which decomposition of the compound has been observed.

**Table 1.** Melting conditions for AlN, GaN and InN

nitride	$T^M, K$	ref.	$P_{N_2}, kbar$	ref.
AlN	3487	[6]	> 0,1	[8]
GaN	2791	[6]	> 60	[9]
InN	2146	[7]	> 50	[7]

Due to very high melting temperatures and/or pressures at melting, the substrate crystals of considered nitrides cannot be obtained by typical methods like Czochralski or Bridgman growth from the stoichiometric melts. Therefore, the lower temperature methods, i.e. growth from the solution, have to be applied.

### Thermal stability

AlN, GaN and InN are tetrahedrally coordinated, strongly bonded compounds. The bonding energy is 2.88, 2.24 and 1.93 eV [10] for AlN, GaN and InN respectively whereas for i.e. GaAs, 1.63 eV. The consequence of this are high melting temperatures, but also, good thermal stability of AlN and GaN. At  $N_2$  pressure of 1 bar, AlN, GaN and InN are thermodynamically stable up to 2563 [11], 854 [12] and  $\approx 400^\circ C$  [7] respectively. On the other hand, these temperatures are quite far from the expected melting points. Due to the strong triple bond in  $N_2$  molecule (9.76eV), the pressure over InN and GaN reaches very high values, of several tenths of kbar, at temperatures approaching the melting points. For AlN where, nitrogen is bonded in the crystal very strongly, the pressure is not so high, however, at  $2800^\circ C$ , the decomposition pressure is higher than 100 bar [8]. In Fig.1 we have shown the equilibrium curves for considered compounds.

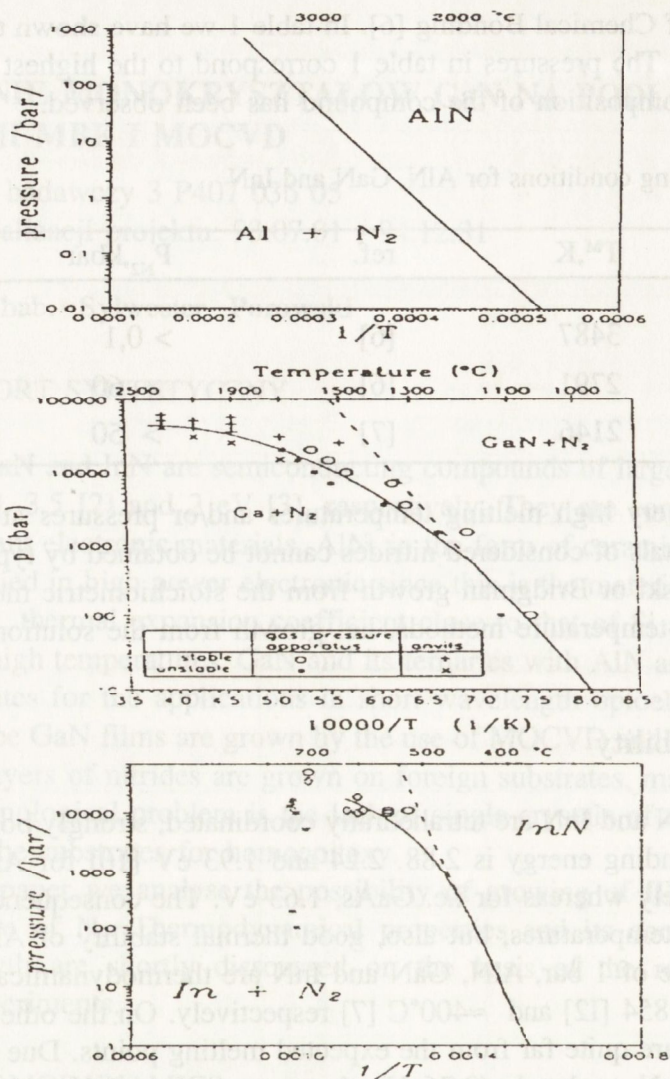


Fig. 1 Equilibrium  $N_2$  pressure over AlN [11], GaN [12], InN [7]

If the standard enthalpy of formation of the compound,  $\Delta H_0^F$ , is temperature independent the curves can be described by the linear dependence:

$$\Delta H_0^F = -(1/2) \frac{d \ln p_{(N_2)}}{d(1/T)} \quad (1)$$

The line for AlN is the most steep since its enthalpy of formation is

-76.1 kcal/mole [13] whereas for GaN it is only -37.7 kcal/mole [12] and essentially the same for InN [7].

For GaN and InN where the pressures are very high, the pressure term in the equation (1) should be replaced by the fugacity of  $N_2$  which is the measure of the chemical potential of the real gas. Pressure dependence is obtained by the transformation of the fugacity into the pressure via the equation of state of  $N_2$  [14]. Therefore, the equilibrium p-T curves for InN and GaN deviate from the linear dependence due to nonideality of  $N_2$  and the pressure is lowered in relation to that predicted for an ideal gas. This is shown in Fig.1 by the broken lines.

For our experimental system, where 20 kbar and 1800°C in reasonable volume (1-5 cm<sup>3</sup>) is possible, each of the nitride has its own, specific limitations.

For AlN, we have only the technical limit for temperature since the pressure requirements can be assured even for very high temperatures.

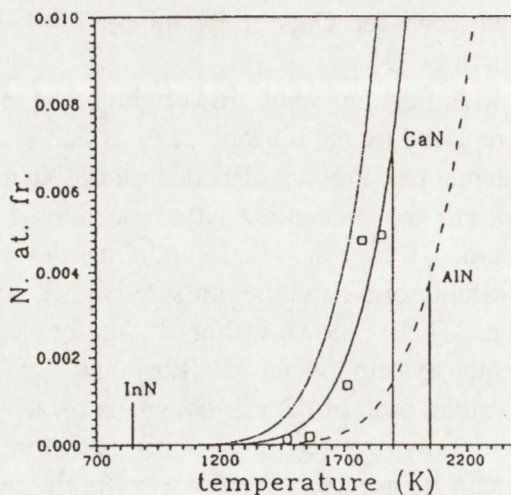
For InN, we have the pressure limit of 20 kbar which determine the maximum temperature of InN stability. This is only 550-570°C which is very far from the expected melting point.

For GaN, the maximum temperature determined by pressure of 20 kbar is 1600°C which is the best position, in relation to the melting point, among the considered nitrides.

### Liquidus curves

In Fig. 2 we have shown the experimental data of nitrogen solubility in liquid gallium [15]. At the temperature range of 1200-1600°C, the equilibrium content of N in the liquid increases by two orders of magnitude and reaches 10<sup>-2</sup> at. fr.

The curve based on the regular solution theory of Hildebrand [16,17] has been fitted to the experimental data and the melting temperature of GaN. The solubility parameter [16] for nitrogen has been evaluated and used for the calculation of the liquidus curves of AlN and InN. The solubility curves are shown in Fig.2. The data indicate that, at the conditions available in gas pressure system, the highest solubility can be expected for GaN and the lowest for InN.



**Fig. 2** Solubility of nitrogen in the liquid Al, Ga and In.

The maximum temperatures possible in gas pressure system for each compound are indicated

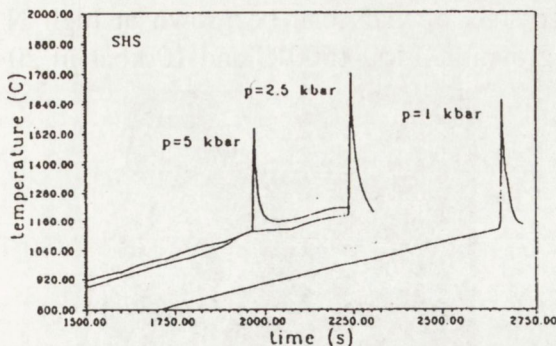
## SYNTHESIS AND CRYSTAL GROWTH

### Experimental

Crystal growth experiments were carried out in a gas pressure chambers of internal diameter 30 mm (the growth set up was presented in [18] with a furnace of i.d. 14mm (1500°C) or 10 mm (1800°C) and with a BN crucible containing Al, Ga or In. The temperatures were stabilized with the precision better than 1°. Usually, the crystals were grown at a pressure for which the nitride was stable over the whole temperature range along the crucible.

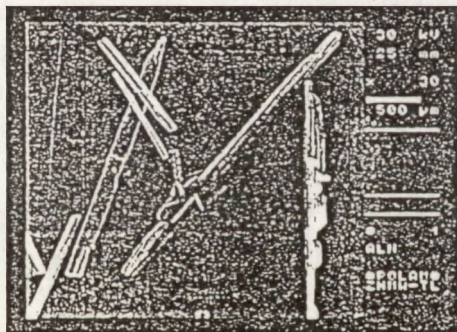
### Results

At high  $N_2$  pressure, the synthesis rate is very high for AlN and extremely low for InN. The rate of AlN synthesis is so high that, at pressure lower than 6.5 kbar, thermal explosion is observed during heating of bulk Al sample (Fig. 3).



**Fig. 3** Temperature of the Al sample during heating at a rate of  $20^{\circ}/\text{min}$ , at high  $N_2$  pressure.

The combustion product is AlN powder or ceramics. At higher pressures, tight AlN layer inhibits further reaction and the metal can be heated up to the temperature of crystallization. Due to low solubility, the crystallization rate of AlN, at  $1600\text{--}1800^{\circ}\text{C}$ , is rather low ( $< 0.05\text{ mm/h}$ ). The biggest AlN crystals have been obtained at  $6.5\text{ kbar}$  where combustion occurred in part of the sample (Fig. 4).



**Figure 4.** AlN crystals grown during partial combustion

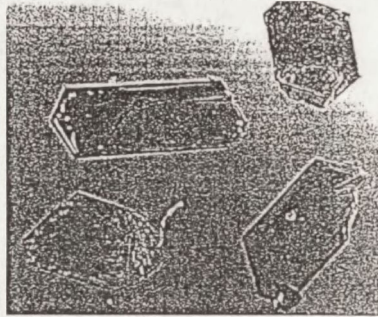


**Figure 5.** InN crystal grown at  $19\text{ kbar}$

Due to kinetic (low temperature) and thermodynamical (low solubility) barriers crystal growth experiments for InN resulted in very small crystallites ( $5\text{--}50\mu\text{m}$ ) (Fig. 5) grown by slow cooling of the system from the temperatures exceeding the stability limit for InN.

For temperatures lying in the InN stability field of Fig.1c, neither the surface InN layer nor InN crystals were found.

High quality crystals of GaN can be grown at high  $N_2$  pressure. Fig.6 shows the crystals grown at 1400-1500°C and 10 kbar in 20 hours process.



**Fig. 6** GaN single crystals grown at 1400-1500°C and 10 kbar in 20 h.

Physical properties of the crystals have been determined by X-ray [19], electrical and optical [20] measurements. Pressure dependences of energy gap [20] and phonon energies [21] have been measured. Typical widths of X-ray rocking curves for (004)CuK $\alpha$  reflection, are 23-32 arcsec.

The morphology of the crystals depends on pressure, temperature range and supersaturation during growth. For pressures and temperatures lying deeply in GaN stability field (higher pressures, lower temperatures), the crystals are hexagonal prisms elongated in c-direction. At the conditions close to the equilibrium curve, the dominating shape is the hexagonal plate. For high supersaturations, determined mainly by temperature gradients and geometry of the sample, both forms become unstable which results in hollow, skeletal or dendritic crystals. The unstable forms reach the dimensions up to 10 mm. Lower supersaturations and bigger volumes of the solution are necessary to grow large GaN crystals of stable morphology.

## CONCLUSIONS

High quality crystals of III-N compounds can be grown at nitrogen pressure up to 20 kbar. At this pressure range, the best results have been obtained for GaN. AlN requires higher temperatures to increase the solubility of N in the liquid Al. For InN, the pressure of 20 kbar is not sufficient for effective crystallization.



## REFERENCES

- [1] Perry B., Rutz R. *Appl.Phys.Lett.*33. 1978. 319
- [2] Dingle R., Sell D.D., Stokowski S.E. and Hegems M. *Phys.Rev.*4, 1971, 1211
- [3] Tyagay W.A. Yevstigneev A.M. *Fiz.Tech.Polupr.*11, 1977, 2142
- [4] Nakamura S., Mukai T., Senoh M., Ivasa N.I. *Jpn J.Appl. Phys.*31,1992, 39
- [5] Amano H., Kito M., Hiramatsu K., Akasaki J. *Jpn J.Appl. Phys.* 28, 1989, 2112
- [6] Van Vechten J.A. *Phys.Rev. B*7, 1973, 1479
- [7] Grzegory I., Krukowski S., Jun J., Boćkowski M., Wróblewski M., Porowski S. *Proceedings*
- [8] Class W. *Contract Rep.*1968 NASA-Cr-1171
- [9] Karpinski J., Jun J., Porowski S. *J.Cryst. Growth.* 66, 1984,1
- [10] Harrison W.A. *Electronic Structure and Properties of Solids* Freeman, San Francisco,1980
- [11] Slack G.A., Mac Nelly T.F. *J.Cryst.Growth*, 34, 1976, 276
- [12] Karpiński J., Porowski S. *J.Cryst.Growth*, 66, 1984, 11
- [13] Kubaschewski O., Alcock C.B. *Metallurgical Thermochemistry*. London, Pergamon Press, 1979
- [14] Jacobsen R.T., Steward R.B. *J.Phys. Chem.Ref. Data* 4, 1973, 757
- [15] Grzegory I., Boćkowski M., Jun J., Figurny P. *High. Press. Res.* 718, 1991,284
- [16] Hildebrand J.H., Scott R.L. *The solubility of Nonelectrolytes*. News York Dover 1964, 124
- [17] Stringfellow G.B. *J.Phys.Chem.Solids* 33 1972, 665
- [18] Porowski S., Grzegory I., Jun J. in *High Pressure Chemical Synthesis*. Amsterdam, Elsevier. 1989, 21
- [19] Leszczyński M., Grzegory I., Boćkowski M. *J.Cryst.Growth* 126, 1993, 601
- [20] Perlin P., Jauberthic-Carillon C., Itic J.P., San Miguel A., Grzegory I., Polian A. *Phys.Rev. B*45 1992, 83
- [21] Perlin P., Gorczyca I., Christensen N.E., Grzegory I., Teisseyre H., Suski T. *Phys.Rev. B*45 1992, 13307

# WARSTWOWE STRUKTURY PÓLPRZEWODNIKOWE JAKO OPTYCZNE CZUJNIKI CIŚNIENIA

Projekt badawczy 7 7336 92 03

Czas realizacji projektu: 92.10.01 - 94.10.01

doc. dr hab. Witold Trzeciakowski

## RAPORT SYNTETYCZNY

Badano pod ciśnieniem do 10 GPa różne efekty optyczne w studniach kwantowych GaAs/AlGaAs i InGaAs/GaAs: luminescencję, absorpcję, fotoodbicie. Nasze wyniki wskazują na to, że ostre linie w widmach optycznych przesuwające się pod ciśnieniem mogą stanowić najdokładniejszą metodę kalibracji wysokich ciśnień pomiędzy 1 GPa i 10 GPa. Jest to kalibracja około 20 razy dokładniejsza od kalibracji przy użyciu linii fluorescencji rubinu, powszechnie stosowanej w kowadłach diamentowych.

## OPIS UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ

Główne wyniki w pierwszym roku realizacji projektu i publikacje będące wynikiem realizacji programu:

1) Dokładne wyznaczenie przesunięcia linii luminescencji w studniach kwantowych GaAs/AlGaAs - analiza zależności tego przesunięcia od parametrów studni i od temperatury. Otrzymano dobrą zgodność z rachunkami modelowymi. Stwierdzono, że współczynnik ciśnieniowy luminescencji zmienia się gdy przerwa prosta przechodzi w skośną.

[1] Perlin P., Trzeciakowski W., Litwin-Staszewska E., Muszalski J., Micovic M.:  
The effect of pressure on the luminescence from GaAs/AlGaAs quantum wells.  
(Złożone do druku w Journal of Applied Physics)

2) Zaproponowano absorpcję w studniach InGaAs/GaAs do kalibracji ciśnienia do 50 kbar w temperaturze pokojowej i wyznaczono przesunięcie linii z ciśnieniem.

---

Centrum Badań Wysokociśnieniowych Polskiej Akademii Nauk  
ul.Sokołowska 29, 01-142 Warszawa

- [2] Sosin T.P., Perlin P., Trzeciakowski W.: Interband absorption in InGaAs/GaAs quantum well at high hydrostatic pressure, *Acta Physica Polonica A84*, 1993, 749
- 3) Porównano różne metody kalibracji optycznej ciśnienia do 100 kbar.
- [3] Trzeciakowski W.: New ideas in semiconductor pressure sensors. (Przyjęte do druku w *Metrologia* 1993)
- 4) Przygotowano i scharakteryzowano membranki GaAs z warstwami studni kwantowych. Deformacje membranek pod ciśnieniem rzędu kilku atmosfer dają wyraźne zmiany widm optycznych. Pozwala to zmierzyć deformacje w membrance metodami optycznymi.
- [4] Sosin T.P., Perlin P., Trzeciakowski W., Tober R., Żarecka R.: New results on the optical pressure sensors based on semiconductor quantum wells. (Przyjęte do druku w *Sensors and Actuators A* 1993)
- [5] Trzeciakowski W.: Quantum-well pressure sensors, referat zaproszony na konferencji Euroensors VII (Budapeszt 1993), (Przyjęte do druku w *Sensors and Actuators A*).

#### DALSZE PLANY

Przystępujemy do badania jednomodowych diod laserowych pod ciśnieniem do 2 GPa. Wąskość linii emisji wymuszonej pozwala mieć nadzieję na bardzo dokładną kalibrację ciśnienia tą metodą. Chcemy jednak dokładnie prześledzić skoki modów lasera i możliwą histerezę w zależności energii modu od ciśnienia.

## ZASTOSOWANIE POWIERZCHNIOWYCH REAKCJI CHEMICZNYCH DO OCZYSZCZANIA POWIERZCHNI ARSENKU GALU DLA CELÓW EPITAKSJI Z WIĄZEK MOLEKULARNYCH

Projekt badawczy PB 0755 P4 93 04

Czas realizacji projektu: 93.05.01 -95.12.31

dr hab.inż. Jacek Szuber

### RAPORT SYNTETYCZNY

Celem pracy była próba uzyskania nowych informacji o warunkach oczyszczania powierzchni GaAs(100) do stanu czystości atomowej, z wykorzystaniem powierzchniowych reakcji chemicznych z udziałem zjonizowanego wodoru. Badania te mają aspekt nie tylko poznawczy ale i użytkowy. Atomowo czysta powierzchnia GaAs(100) jest bowiem wykorzystywana jako podłoże do wytwarzania m.in. najnowszych elementów optoelektronicznych z heterozłączy półprzewodnikowych na bazie GaAs, metodą epitaksji z molekularnych wiązek (MBE). Dotychczas wytwarzano ją w wyniku oczyszczania tzw. realnej powierzchni GaAs(100) (przygotowanej metodą wstępnej standardowej obróbki chemicznej), metodami, m.in. bombardowania jonowego i wygrzewania (IBA), bombardowania jonowego w podwyższonej temperaturze (SIBA), długotrwałego wygrzewania wiązką elektronową (PH) oraz trawienia plazmowego. W trakcie wytwarzania tymi metodami wykazuje ona nie tylko naturalną tendencję do niestechiometrii i związanej z nią przebudowy strukturalnej ale również znaczny stopień zdefektowania. Ogranicza to znacznie możliwości zastosowania tych metod oczyszczania do wytwarzania atomowo czystej powierzchni GaAs(100) jako podłoża dla celów epitaksji z molekularnych wiązek (MBE). Ostatnio Schaefer [1] z Uniwersytetu w Kassel (Germany) wykazał na podstawie badań tylko metodami dyfraktometrii elektronów powolnych (LEED) oraz rentgenowskiej spektroskopii fotoelektronowej (XPS), że atomowo czystą powierzchnię GaAs(100) dla celów technologii epitaksji z molekularnych wiązek można również otrzymać w wyniku oczyszczania

tw. realnej powierzchni GaAs(100), z wykorzystaniem powierzchniowych reakcji chemicznych, z udziałem zjonizowanego wodoru. W wyniku reakcji ze zjonizowanym wodorem typowe zanieczyszczenia tej powierzchni jak węgiel i tlen przechodzą odpowiednio do fazy gazowej jako odpowiednio metan i para wodna, które można łatwo odpompować z komory próżniowej. Najważniejszą zaletą tej metody jest to, że w przeciwieństwie do wcześniej wspomnianych metod oczyszczania powierzchni GaAs(100), unika się w niej wygrzewania kryształu w bardzo wysokiej próżni, które prowadzi do niekorzystnej niestechiometrii powierzchni kryształu i związanej z nią przebudowy strukturalnej.

### CEL I ZAKRES BADAŃ ORAZ ICH METODOLOGIA

Celem badań jest określenie, z jednej strony optymalnych parametrów procesu oczyszczania powierzchni GaAs(100) do stanu czystości atomowej, z wykorzystaniem powierzchniowych reakcji chemicznych z udziałem zjonizowanego wodoru, a z drugiej - mechanizmu tego procesu. Niezbędne są do tego informacje zarówno o składzie chemicznym otaczającej oczyszczaną powierzchnię GaAs (100) atmosfery gazowej, jak i jej składu chemicznego, struktury atomowej oraz dodatkowo - jej własności elektronowych. Informacje te zostaną uzyskane na podstawie jednoczesnych badań tego procesu metodami: spektrometrii masowej, dyfraktometrii elektronów powolnych (LEED) oraz spektroskopii elektronów Augera (AES) i spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS). Badania te są realizowane w Instytucie Fizyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach, z wykorzystaniem zestawionego wcześniej spektrometru elektronowego bardzo wysokiej próżni typu "multiple-technique" [2].

### OPIS UZYSKANYCH WYNIKÓW BADAŃ

W trakcie realizacji projektu (od czerwca br.) zakupiono turbomolekularne stanowisko pompowe bardzo wysokiej próżni - TURBOVAC 50 firmy Leybold. Usprawniło ono znacznie proces wytwarzania bardzo wysokiej próżni w obu komorach próżniowych i wyeliminowało niebezpieczeństwo zanieczyszczenia parami oleju, niekorzystnymi dla procesu oczyszczania powierzchni kryształu nawet w warunkach bardzo wysokiej próżni. Wykonano także układy sterowania oraz rejestracji widm w spektrometrze masowym typu unipolar-

nego filtru mas (UFM). Aktualnie jest wykonywany mikrokomputerowy układ rejestracji (oraz akwizycji) widm spektrometru elektronów Augera (AES). Prowadzone są również wstępne badania testowe procesu oczyszczania tzw. realnej powierzchni GaAs(100), z wykorzystaniem powierzchniowych reakcji chemicznych, z udziałem zjonizowanego wodoru. W trakcie samego procesu jej oczyszczania jest kontrolowany skład chemiczny gazów resztkowych (spektrometrem masowym). Natomiast metodami odpowiednio spektroskopii elektronów Augera (AES) oraz dyfraktometrii elektronów powolnych (LEED) po procesie oczyszczania jest kontrolowana jej czystość i skład chemiczny realnej powierzchni GaAs(100) oraz struktura atomowa. Dodatkowo będą również badane własności elektronowe jej obszaru przypowierzchniowego metodą spektroskopii wydajności kwantowej fotoemisji (PYS), w celu ich porównania z atomowo czystą powierzchnią GaAs(100), otrzymaną innymi metodami technologicznymi, we wcześniejszych pracach badawczych realizowanych w naszej jednostce [3].

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Schaefer J.A., Persch V., Stock S., Allinger T., Goldman A.: *Europhys.Lett.* 12, 1990, 563
- [2] Szuber J.: *Proc.Polish Conf SURFACE PHYSICS*, 1988 VI 192, 1989 VIII 238
- [3] Szuber J.: *Rozprawa habilitacyjna*, Politechnika Wrocławska, Wrocław 1991

**EPITAKSJALNY WZROST STRUKTUR Si-METAL-Si**

Projekt badawczy 2 0346 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 94.09.30

doc.dr hab.inż. Mieczysław **Subotowicz**.**RAPORT SYNTETYCZNY**

W Zakładzie Fizyki Doświadczalnej Instytutu Fizyki UMCS w Lublinie w 1991 roku został powołany nowy zespół badawczy. Zadaniem tego zespołu było zbudowanie laboratorium MBE (Molecular Beam Epitaxy) oraz podjęcie badań własności fizycznych nowej klasy materiałów - epitaksjalnych warstw krzemków metali ziem rzadkich osadzanych na podłożach krzemowych.

W marcu 1993 roku został zakończony pierwszy etap budowy systemu MBE. Od kwietnia 1993 roku podjęto systematyczne badania dotyczące technologii warstw epitaksjalnych oraz ich własności fizycznych. W dalszym ciągu prowadzona jest rozbudowa systemu MBE - obecnie konstruowane jest działło jonowe, pracujące w zakresie energii 400- 4000 eV. Z pomocą działła jonowego będziemy dysponowali nową techniką IA - MBE (ion assisted Molecular Beam Epitaxy).

Nasza aparatura MBE została wyposażona w unikalny system analizy obrazu RHEED (Dyfrakcja Elektronów Wysokiej Energii). Opracowane oprogramowanie kamery CCD pozwala na dynamiczny zapis i analizę obrazów RHEED in situ.

W ostatnich latach epitaksjalne krzemki metali ziem rzadkich oraz struktury krzem/krzemki są intensywnie badane, co spowodowane jest ich rosnącym znaczeniem w nowoczesnej technice. Analiza fizycznych i chemicznych własności metalicznych krzemków pokazuje, że krzemki metali ziem rzadkich są porównywalne z krzemkami metali przejściowych oraz posiadają szereg unikalnych cech. W szczególności, krzemki metali ziem rzadkich mają niższą temperaturę formowania, wysoką stabilność termiczną i niską oporność właściwą. Te krzemki tworzą także bardzo niską barierę Schottk'ego z krzemem typu n (0.25 - 0.35 eV). Struktury krzem / krzemek / krzem znalazły zastosowanie w budowie bardzo szybkich tranzystorów (~70 GHz, teoretyczny limit

300 GHz), co staje się konkurencyjne dla technologii opartych na GaAs. Wiele pierwiastków metali ziem rzadkich posiada własności magnetyczne, co otwiera nowe możliwości zastosowania tych materiałów w urządzeniach do zapisu i odczytywania informacji (dyski magnetoptyczne, głowice odczytujące).

Krzemki metali ziem rzadkich otrzymywane są w wyniku reakcji metalu z krzemem. W celu otrzymania cienkich warstw najczęściej stosowane są dwie metody :

- osadzanie w warunkach UHV cienkiej warstwy metalu na powierzchnię krzemowego podłoża w temperaturze pokojowej, a następnie wygrzanie struktury metal/krzem do odpowiednio wysokiej temperatury,
- osadzanie w warunkach UHV cienkiej warstwy metalu na krzemowe podłoże grzane do wysokiej temperatury.

W obu przypadkach otrzymujemy epitaksjalne warstwy krzemków ziem rzadkich. Otrzymywana faza krzemków jest heksagonalna typu  $AIB_2$  z pewną ilością wakansów. Wyniki badań eksperymentalnych pokazują, że sposób termicznego formowania silnie wpływa na jakość epitaksjalnych warstw, interdyfuzję oraz na interface.

Zespół badawczy składa się z następujących osób:

prof.dr hab.Mieczysław Subotowicz,  
prof.dr hab.Paweł Mikołajczak,  
dr Krzysztof Paprocki,  
dr Piotr Mazurek.

Z zespołem stale współpracują:

dr Z. Mitura - teoria RHEED,  
dr K. Mojejko-Kotlińska - pomiary elektryczne diod Schottk'ego,  
dr H. Ścibior - pomiary elektryczne diod Schottk'ego.

Badane materiały:

Podłoże :

Si (100),  
Si (111).

Metale :

itr (Y),  
dysproz (Dy),  
erb (Er) - planowany,  
gadolin (Gd) - planowany.



## Struktury :

- półprzewodnik / RE-metal,
- półprzewodnik / RE-metal / półprzewodnik.

## Metody badawcze :

- RHEED (dyfrakcja elektronów o dużej energii),
- XRD (dyfrakcja rentgenowska),
- SEM (mikroskop skaningowy).

## Pomiary elektryczne :

- charakterystyki I-V diod Schottk'ego,
- charakterystyki C-V diod Schottk'ego,

## Planowane :

- pomiary DLTS,
- pomiary przewodnictwa,
- pomiary zjawiska Halla,
- pomiary fotoelektryczne.

## Tematyka badawcza :

## A. Badanie technologii warstw epitaksjalnych:

- warunki wzrostu epiwarstw,
- kinetyka wzrostu epiwarstw,
- epitaksjalne supersieci (struktury wielowarstwowe) .

## B. Badania podstawowe:

- azymutalne widmo RHEED,
- struktura powierzchni.

## C. Badania aplikacyjne:

- diody Schottky'ego S /M,
- struktury S /M /S.

## NOWE METODY CHARAKTERYZACJI MATERIAŁÓW STOSOWANYCH W PRZYRZĄDACH MIKROFALOWYCH

Projekt badawczy 3 0200 91 01

Czas realizacji projektu 91.10.01 - 94.09.30

doc.dr hab.inż. Andrzej **Wolkenberg**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Do dnia 31 grudnia 1993 r. wykonano następujące układy pomiarowe i badania:

- zakupiono:
  - elektromagnes 1.5T z Radiapan Poznań,
  - teslomierz Mod.410 Gaussmeter "Lake Shore Measurment & Control Techn",
  - Mod.182 Sensitive Dig.Voltmeter "Keithley",
- zamowiono z dostawą w I kw.1994:
  - dewar helowy w f-mie Cryo, RFN ;
  - hardware i software do automatyzacji zdejmowania charakterystyk galwanomagnetycznych na Polit. Wrocławskiej;
  - kryostat helowy w IF PAN (dostawa w II kw.);
  - uruchomiono pomiary hallowskie i magnetorezystancyjne na strukturach w/g Van der Pauwa oraz na diodach Gunna w temperaturze do 65K;
- opracowano metodykę pomiarów:
  - rezystancji i rezystywności kontaktów na strukturach diod Gunna,
  - ruchliwości magnetorezystancyjnej w warstwie aktywnej diod Gunna,
  - rozpoczęto badania przyczyn degradacji diod z uwzględnieniem ich parametrów szumowych oraz występowania pułapek ładunku (DLTS),
  - przygotowano podstawy teoretyczne do obliczeń ruchliwości oraz współczynników rozproszeniowych dla arsenku galu,
  - osiągnięte rezultaty opublikowano i wyszczególniono w bibliografii.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Determination of Gunn diode metal contact resistance by angle-dependent and magnetic field-dependent geometrical magnetoresistance method. 9th Microwave Conference, MIKON-91, Rydzyna, May 20-24, 1991\*
- [2] Measurement of the resistance of metal-semiconductor-metal structures using the geometrical magnetoresistance technique, Solid state electronics, 35, 61. 1992\*  
dostrzeżono cytowanie: K.Somogyi, Semiconductor Science and technology, 1993, 8, 1834
- [3] Characterization of Gunn GaAs diodes by galvanomagnetic methods, Phys. stat. sol.. (a), 1992\*, 132, 509
- [4] Anomalous split of measured magnetoresistances by van der Pauw structure on GaAs wafers under low magnetic field, YAMADA CONFERENCE XXXIII, The Application of High Magnetic Fields in Semiconductor Physics, Workbook, 1992\*, 589
- [5] Współczynniki rozproszeniowe dla GaAs, Prace ITE, 1993\*, 7, 16s
- [6] Gunn diodes resistance measurements by galvanomagnetic method, 184th Electrochemical Soc.Meeting, New Orleans, October 10-15, 1993\* (Praca przyjęta do druku w Proc. z konferencji).
- [7] Efekt Halla w GaAs z uwzględnieniem degeneracji elektronów. Prace ITE, 1993\*, 10, 13
- [8] Ruchliwość hallowska elektronów w GaAs z uwzględnieniem zależności masy efektywnej elektronów od temperatury, Prace ITME 1993\*, 10, 15-25
- [9] Diagnostyka GaAs za pomocą pomiarów ruchliwości hallowskiej i magneto-rezystancyjnej. V Konferencja Naukowa "ELTE 94, "Technologia Elektronowa" 21-23.04. 1994\*
- [10] Investigation of Gunn diodes degradation mechanism, MIKON - 94, X.Microwave Conference, Książ, May 30 - June 2, 1994\*
- [11] Opis własności kontaktu omowego do struktury heterozłączonej z dwuwymiarowym gazem elektronowym (MODFET) za pomocą modelu dwuwarstwowego linii transmisyjnej, (przygotowanie do druku w Pracach ITE).
- [12] Aktualne problemy pomiarowe fizycznych właściwości przyrządów mikrofalowych, (przygotowane do druku w Pracach ITE).

\* prace zbiorowe lub samodzielne członków zespołu

## BADANIE RELAKSACJI ODKSZTAŁCENÍ KOHERENTNYCH WIELOWARSTWOWYCH STRUKTUR (In) GaAs (P)

Projekt badawczy 7 1022 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 92.10.30

mgr inż. Jerzy Sass

### RAPORT SYNTETYCZNY

Opracowano teoretyczny model krysztálu modulowanego (In)GaAs(P) z uwzględnieniem modulacji stałej i czynnika struktury. Model uwzględnia stopień relaksacji odształceń koherentnych w funkcji koncentracji domieszek fosforu oraz indu. Na podstawie modelu opracowano i uruchomiono program symulujący profil rentgenowskiego widma dyfrakcyjnego w otoczeniu wybranego węzła sieci odwrotnej krysztálu modulowanego. We własnym zakresie wykonano wysokorozdzielczy układ pomiarowy oparty o klasyczny dyfraktometr rentgenowski. Wykonano serię badań supersieci (In)GaAs(P) w otoczeniu refleksu braggowskiego (004). Wyznaczono stopień relaksacji naprężeń koherentnych oraz inne ważne parametry strukturalne krysztálu modulowanego (długość fali modulacji). Stwierdzono, że niedopasowanie sieciowe między warstwami (In)GaAs i GaAs(P) jest akomodowane głównie za pomocą dyslokacji niedopasowania z wektorem Buregersa  $1/2(110)$ .

Publikacje będące wynikiem realizacji projektu.

### BIBLIOGRAFIA

- [1] Sass J., Wójcik M., Gaca J.: Investigation of coherency strain in GaAs(P)/GaAs multilayered structure - Suppl. Issue of the Zeitschrift fur Kristallographie 1992, 374
- [2] Gaca J., Sass J., Wójcik M.: The X-ray determination of the exact profile of the chemical composition variation in the (InGa)(AsP)/GaAs type multilayered crystals Suppl. Issue of the Zeitschrift fur Kristallographie 1992, 375

- [3] Wójcik M., Gaca J., Sass J.: Determination of the coherent scattering domains structure of Ga(AsP)/GaAs multilayered crystal by means of X-ray diffraction Suppl. Issue of the Zeitschrift fur Kristallographie 1992, 373
- [4] Sass J.: The evaluation of strain relaxation in GaAsP/GaAs multilayer structure grown on misoriented GaAs substrate. SPIE The Int. Soc. Opt. Engineering 1993, 1845 , 195-198
- [5] Gaca J.: The X-ray investigation of the heterogeneous terraced structure in Ga-As(P)/GaAs superlattice. SPIE The Int. Soc. fot Opt. Engineering 1993, 1845, 199-202
- [6] Wójcik M.: XRD investigation of the non-ideal structure of the GaAs(P)/GaAs superlattice. SPIE The Int. Soc. fot Opt. Engineering 1993, 1845, 191-194

# TECHNOLOGIE MATERIAŁÓW WARSTWOWYCH

## PRZEBIEG SPOTKANIA

Seminarium Zespołu B prowadził dr inż. Selim Achmatowicz z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.

We wstępnej części seminarium uczestnicy zwiedzili podstawową część zakładów badawczych ITME, w szczególności laboratoria techniczne i pomiarowe materiałów półprzewodnikowych (krzemu i materiałów z grupy  $A_3B_5$ ) oraz monokrystalicznych materiałów tlenkowych.

Podczas posiedzenia w zespole problemowym uczestnicy zapoznali się ze sprawozdaniami z realizacji 6 grantów stanowiących ofertę badawczo-technologiczną z dziedziny technologii materiałów warstwowych. Pod względem tematycznym przedstawione projekty badawcze zespołu problemowego B można podzielić na cztery grupy B.I.—B.IV.\*). Wyniki otrzymane w trakcie realizacji projektów referowali ich kierownicy:

- B.I. Chemiczne sensory cienkowarstwowe** - omówiono 1 projekt badawczy.
- B.II. Technologie grubowarstwowe** - omówiono 3 projekty badawcze.
- B.III. Światłoczułe (poliuretanoimidy)** - omówiono 1 projekt badawczy.
- B.IV. Szkła i warstwy** - omówiono 1 projekt badawczy.

## WNIOSKI Z DYSKUSJI PANELOWEJ

Duże zróżnicowanie dziedzin reprezentowanych przez dyskutantów stanowiło przeszkodę w wytyczeniu przyszłościowych kierunków badań. Zebrani dyskutowali nad możliwościami integracji środowisk zajmujących się zblizoną tematyką. Przedstawiciele Politechniki Gdańskiej zilustrowali własnym przy-

\* ) teksty referatów w ramach grup tematycznych posiadają układ wg nr projektów.

## Zespół problemowy B

kładem możliwość i celowość realizowania projektów badawczych w zespołach wywodzących się z różnych grup badawczych (1. Wydział Chemiczny Katedra Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej i Instytut Technologii Elektronowej Politechniki Wrocławskiej, 2. Wydział Chemiczny i Wydział Fizyki Politechniki Gdańskiej).

## TEKSTY REFERATÓW

## CHEMICZNE SENSORY CIENKOWARSTWOWE

Projekt badawczy 7328 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.01-95.07.31

doc. dr hab. Kazimierz **Brudzewski**

## RAPORT SYNTETYCZNY

Harmonogram realizacji grantu przewidywał w roku 1993 temat: Synteza i badanie własności materiałów sensorowych.

Badania skoncentrowano na dwóch grupach materiałów o potencjalnie największych możliwościach wykorzystania ich w układach sensorowych, a mianowicie:

- domieszkowanych tlenkach metali (głównie tlenkach cyny, tytanu i krzemu),
- aromatycznych polimerach elektronoprzewodzących (głównie na domieszkowanej polianilinie oraz politiofenie i jego pochodnych).

Cienkie warstwy tlenków  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  otrzymano techniką sol-gel z zastosowaniem wirówki lub metodą zanurzeniową. Podłoża stanowiły odpowiednio przygotowane płytki szklane, warstwy nanoszono z roztworów alkoholowych. Warstwy były suszone, a następnie wygrzewane w temperaturze  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Badania rentgenowskie potwierdziły, że uzyskano warstwy odpowiednich tlenków. Przeprowadzono badania spektrofotometryczne tych warstw, wyznaczono ich stałe optyczne. Przeprowadzono domieszkowanie warstw  $\text{SiO}_2$  barwnikami czułymi na pH (dla  $\text{pH} < 7$ ) Zastosowano następujące barwniki: błękit bromotymolowy, purpurę bromokrezolową, rodaminę 6G, oxazynę I. Barwniki wprowadzano na etapie sporządzania roztworu do nanoszenia. Bada-



no widma absorpcyjne tak domieszkowanych warstw. Obecnie trwają prace nad domieszkowaniem warstw  $\text{SnO}_2$  metalami szlachetnymi (Pt, Pd, Ag).

Syntezę cienkich warstw polianiliny przeprowadzono metodą elektrochemiczną na elektrodzie platynowej z roztworu 0.1M aniliny w 1M HCl. Stosowano różne metody polimeryzacji: metodę cyklicznych zmian potencjału od -0.2V do 0.7V względem SCE, metodę impulsowej polimeryzacji z częstotliwością 3Hz przy zmianie amplitudy od 0.4V do 0.7V względem SCE. Zastosowano również metodę chemicznej polimeryzacji w celu uzyskania rozpuszczalnej formy polianiliny w rozpuszczalniku NMP (N-metylo 2-pyrrolidonie). Z roztworu polianiliny w NMP sporządzono cienkie warstwy na podłożach metalicznych jak również dielektrycznych. Przeprowadzono badania procesów konwersji red-ox cienkich warstw polianiliny syntetyzowanych w/w metodami. Badano efekty protonowania i deprotonowania tych warstw. Otrzymane rezultaty potwierdziły pełną przydatność polianiliny w układach sensorów par amoniaku oraz chlorowodoru. Syntetyzowano również kompozyt polianiliny z barwnikami organicznymi. Przewiduje się w najbliższym czasie badania tego kompozytu przy zastosowaniu spektroskopii ramanowskiej.

Aktualnie prowadzone są prace nad syntezą politiofenów modyfikowanych substytucją atomów wodoru w pozycji 3 grupami: n-alkilowymi, alkoksylowymi, aromatycznymi i atomami bromu. Modyfikacje te mają na celu rozszerzenie czułości polimeru na niektóre gazowe substancje o właściwościach elektro lub nukleofilowych oraz kwasowych lub zasadowych. W prowadzonych syntezach wykorzystuje się metodę polimeryzacji chemicznej przy użyciu  $\text{FeCl}_3$  odpowiednio podstawionych tiofenów otrzymywanych na bazie 3-bromotiofenu.

## **BADANIE WSPÓŁPRACY PAST I WARSTW PRZEWODZĄCYCH NA BAZIE Cu Z PASTAMI I WARSTWAMI DIELEKTRYCZNYMI W UKŁADACH WIELOWARSTWOWYCH**

Projekt badawczy 7 7366 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.01 - 94.11.30

mgr Joanna **Gandurska**

### **RAPORT SYNTETYCZNY**

Od kilku lat obserwuje się wzrost zainteresowania nowym dla technologii grubowarstwowej materiałem, a mianowicie miedzią. Jest to głównie związane z niską i stabilną ceną Cu w porównaniu z cenami metali szlachetnych.

Pasty i utworzone z nich warstwy na bazie Cu charakteryzują się wieloma zaletami, a przede wszystkim :

- wysokim przewodnictwem,
- dobrą lutownością,
- odpornością na ługowanie,
- bardzo dobrą adhezją,
- zdolnością do ultrakompresji i wysoką wytrzymałością uzyskanych połączeń,
- brakiem migracji elektrolitycznej.

Natomiast wady tego typu past wynikają głównie z dużej skłonności miedzi do utleniania. Powoduje to konieczność prowadzenia obróbki termicznej warstw na bazie Cu i wszystkich z nimi współpracujących (rezystywnych, dielektrycznych, zabezpieczających) w piecu ze ściśle kontrolowaną atmosferą azotu tj. zawartość tlenu w azocie nie powinna przekraczać 2 ppm. Na podstawie danych literaturowych i wielu badań związanych z doborem parametrów technologicznych określono wstępne warunki wytwarzania warstw. Dotyczyło to głównie czystości azotu w butlach, czystości azotu doprowadzanego do pieca oraz w piecu, przepływu azotu w poszczególnych strefach pieca, maksymalnej temperatury obróbki termicznej, całkowitego czasu obróbki termicznej jak również parametrów sitodruku i suszenia. Następnie opracowano wzory

---

Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów  
ul Zabłocie 39, 30-071 Kraków

testów, które zostały zaprojektowane pod kątem specjalistycznych badań ścieżek przewodzących na bazie Cu i struktur wielowarstwowych.

I tak były to:

- meandry zawierające 357 i 2664 kwadratów umożliwiają dokładny pomiar TWR,
- test przeznaczony do wykonywania dokładnych badań ścieżek przewodzących tj. rozdzielczości, rezystancji na kwadrat, odporności na lutowie, lutowności, adhezji, wytrzymałości połączeń ultrakompresyjnych.,
- test z kondensatorem wielkości płytki podłożowej 20x30 mm do pomiaru tg,
- test na płytce podłożowej 20x30 mm zawierający szereg małych struktur wielowarstwowych do pomiaru napięcia przebicia i rezystancji izolacji,
- długie ścieżki przewodzące różnej szerokości od 0,5 mm do 3 mm zabezpieczone szkliwem krzyżówkowym w celu określenia max ich obciążalności.

Do badań przeznaczono komplet past produkcji krajowej ITME-Warszawa oraz firmy Remex. Warunki technologiczne wykonywania warstw ustalono na podstawie szeregu prób wstępnych.

Warstwy nanoszono za pomocą sitodrukarki automatycznej AUT-22 przez sita stalowe o gęstości 200 mesh dla past przewodzących i 260 mesh dla past dielektrycznych.

Warstwy każdorazowo suszono na powietrzu 15 min, a następnie w temperaturze +100°C w czasie 15 min.

Warstwy poddawano obróbce termicznej w piecu BTU sześciostrefowym w atmosferze azotu, przy czym w przypadku warstw dielektrycznych wypał prowadzono każdorazowo po nadruku pojedynczej warstwy tj. trzykrotnie. Stwierdzono, że optymalny przepływ azotu przez poszczególne strefy pieca zarówno dla past przewodzących jak i dielektrycznych jest następujący:

- kurtyna wejściowa 40,
- rurki Verturiego 10,
- strefa spalania 40,
- strefa wypału 10,
- kurtyna wyjściowa 25.

Pasty przewodzące Cu do badań wstępnych oraz jako dolne ścieżki krzyżówek wypalano w 950°C w czasie 35 min. Ze względu na fakt, że pasty dielektryczne ITME przeznaczone są do wypału w temperaturze 850°C, sche-

mat technologiczny wytwarzania struktur wielowarstwowych różnił się w przypadku past firmy Remex i ITME. Struktury wielowarstwowe z zastosowaniem past Remexa były poddane obróbce termicznej w zakresie temperatur 950°C - 890°C, przy czym zachowano stopniowe obniżanie temperatury przy wykonywaniu kolejnych warstw, natomiast dla past ITME powyższy zakres temperatur wynosił 950°C - 820°C.

W ramach prób wykonano struktury zawierające potrójne skrzyżowania, a więc drukowano kolejno 4 warstwy przewodzące odizolowane potrójną warstwą szkliva.

Dla tak uzyskanych testów przeprowadzono następujące badania wstępne:

- rezystancji na kwadrat,
- grubości warstwy na profilografie typu Taylor - Hobbs,son,
- rozdzielczości,
- lutowności,
- odporności na lutowie,
- adhezji,
- wytrzymałości połączeń ultrakompresyjnych wykonanych drutem 25 lm Al 1/% SI,

oraz badania elektryczne:

- pomiar TWR w temperaturze -55°C i +125°C,
- pomiar współczynnika stratności tg dla częstotliwości 800 kHz,
- pomiar przenikalności dielektrycznej względnej,
- pomiar napięcia przebicia doraźnego 1-minutowego i 20-sekundowego,
- pomiar wytrzymałości dielektrycznej 1-minutowej i 20-sekundowej,
- pomiar rezystancji izolacji  $R_{iz}$ .

Uzyskane wyniki przedstawiono w tablicach 1 i 2.

Na podstawie uzyskanych wyników stwierdzono, że komplet past krajowych produkcji ITME Warszawa oraz firmy Remex spełniają stawiane im wymagania.

Pasty przewodzące na bazie Cu charakteryzują się niską opornością poniżej 2 mΩ przy czym w znacznym stopniu jest ona uzależniona od grubości warstwy, doskonałą lutownością, odpornością na lutowie, adhezją oraz wytrzymałością połączeń ultrakompresyjnych.

Pasty Cu i dielektryczne obydwu firm wykazują pełną zgodność. Nie zaobserwowano jakichkolwiek spęczeń, pęknięć czy uszkodzeń warstw przewodzących i dielektrycznych, a wyniki badań elektrycznych są zgodne z dany-

mi w ulotkach katalogowych.

Zasadnicza różnica pomiędzy pastami krajowymi i firmy Remex występuje głównie w reologii past. Pasty firmy Remex odznaczają się lepszą jednorodnością, a więc w procesie sitodruku większą rozdzielczością, możliwością uzyskania cieńszych i dłuższych ścieżek przewodzących o dobrej ciągliwości i doskonałym w porównaniu z pastami ITME odwzorowaniem wzoru.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że istnieje możliwość stosowania tanich past na bazie metali nieszlachetnych w układach wielowarstwowych w miejsce bardzo drogich past np. na bazie Au. Przeprowadzona analiza ekonomiczna kosztów wytwarzania układów na bazie past Cu, biorąc pod uwagę koszty związane z uruchomieniem instalacji azotowej, w pełni potwierdziło powyższe.

Tablica 1. Parametry warstw z past Cu.

Lp.	Parametr	Remex	ITME P-801
1.	Grubość warstwy [ $\mu\text{m}$ ]	15	22
2.	Rezystancja na kwadrat [ $\text{m}\Omega/\text{sq}$ ]	2,0	2,0
3.	Rozdzielczość [ $\mu\text{m}$ ]	200	300
4.	Lutowność	b.dobra	b.dobra
5.	Odporność na lutowie [liczba cykli]	7	6
6.	Adhezja: po wypale wstępna	35	35
	po starzeniu	15	14,8
7.	Wytrzymałość połączeń ultrakompresyjnych po wypale [mN]		
	wstępna	6,3	5,6
	po starzeniu	6,1	5,0

Tablica 2. Parametry elektryczne warstw z past Cu i struktur wielowarstwowych.

Lp.	Parametr	Pasta Remex	Pasta ITME
1.	TWR(-55°C,+125°C) (ppm/°C)	3,980	3,800
2.	Współczynnik strat dielektr. $\text{tg} \times 10^{-4}$	12,5	9,8
3.	Przenikalność dielektryczna	6,6	5,6
4.	Napięcie przebicia doraźne (kV)	1,3	1,4
5.	Wytrzymałość dielektryczna (kV/mm/1 min)	27,5	24,5
6.	Rezystancja izolacji (MΩ)	$100 \times 10^3$	$100 \times 10^3$

## PASTY DO UKŁADÓW HYBRYDOWYCH NA OSNOWIE METALI POSPOLITYCH WYPALANE W ATMOSFERZE POWIETRZA

Projekt badawczy 7 7350 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.01 - 94.06.01

dr inż. Małgorzata **Jakubowska**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Producenci grubowarstwowych rezystorów, potencjometrów i mikroukładów stale poszukują możliwości obniżenia ceny jednostkowego wyrobu.

Jedną z nich jest użycie tańszych materiałów, zwłaszcza do mniej skomplikowanych zastosowań.

Celem pracy było opracowanie znacznie tańszego zestawu past składającego się z:

- serii past rezystywnych,
- past przewodzących (na wyprowadzenia rezystorów) współpracujących z pastami rezystywnymi,
- pasty zabezpieczającej rezystory.

Cel ten osiągnięto poprzez zastąpienie w pastach rezystywnych związków rutenu związkami metali pospolitych, a na wyprowadzenia rezystorów opracowano w miejsce dotychczas stosowanych past palladowo-srebrowych lub platynowo-srebrowych pastę niklową i srebrową. Opracowano także współpracującą z wyżej wymienionymi pastami pastę zabezpieczającą rezystory i umożliwiającą ich korekcję laserową. Zastosowanie takich materiałów pozwoli uzyskać duże oszczędności w produkcji mikroukładów.

Do tej pory na rynku światowym pojawiły się pasty rezystywne oparte o związki metali pospolitych, takie jak tlenki cyny, heksaborki lantanu, wapnia itp. Jednakże wymagały one wypalania w temperaturze około 900°C przy użyciu atmosfery ochronnej, głównie azotu z minimalną i ciągle kontrolowaną zawartością tlenu, na poziomie kilku ppm. Powodowało to konieczność używania pieców o specjalnej konstrukcji, zaopatrzonych w analizator tlenu oraz

konieczność dostarczania czystego azotu w ilości ok. 120 l/min [1]. Powodowało to wzrost kosztów tak produkowanych rezystorów, a dla wielu producentów wymiana pieca oraz stworzenie instalacji azotowej stanowiło barierę nie do pokonania.

Wyższość proponowanego rozwiązania polega na tym, że wypalanie past odbywa się w powietrzu, w piecach standardowych. Dodatkową zaletą jest wypalanie warstw w temperaturze 600–650°C, co zapewnia nie tylko oszczędności energetyczne, ale również stwarza możliwość rozszerzenia zastosowania tych past na inne niż alundowe rodzaje podłoży, takie jak szkło, podłoża metalowe glazurowane itp.

Istotą rozwiązania, które jest objęte zgłoszeniem patentowym [2] jest zastosowanie w paście rezystywnej takiego szkliva, które pod wpływem czynnika redukującego przekształca się w czasie wypalania w matrycę ze szkliva z rozproszoną fazą przewodzącą, tworząc właściwą warstwę rezystywną. W skład szkliva wchodzi tlenki takich metali jak np. molibdenu, wolframu, wanadu, ołowiu, bizmutu, kadmu, tytanu, cynku, baru, boru itp. Natomiast czynnikiem redukującym to np. bor, krzem lub ich związki.

Omawiane pasty rezystywne, w przeciwieństwie do znanych do tej pory past rezystywnych, składających się z fazy przewodzącej, fazy izolacyjnej i nośnika organicznego, nie zawierają odrębnej fazy przewodzącej. Faza przewodząca powstaje w wyniku reakcji chemicznej szkliva z czynnikiem redukującym podczas wytwarzania warstw rezystywnych. W procesie wypalania nadrukowanej warstwy pasty, w wyniku działania czynnika redukującego na tlenki metali takie jak molibden, wolfram, wanad znajdujące się na najwyższych stopniach utlenienia, powstają ich tlenki na niższym stopniu utlenienia, wykazujące właściwości przewodzące. Ponadto obecność czynnika redukującego chroni nowopowstałe tlenki przed utleniającym działaniem powietrza w czasie wypalania warstwy. Nowopowstałe tlenki wykazują zdolność przewodzenia prądu elektrycznego i tworzą sieć przewodzącą rezystora.

Nowoopracowana seria past składa się z:

- pięciu past rezystywnych dających warstwy o różnej rezystancji powierzchniowej,
- dwóch past przewodzących niklowej i srebrowej,
- pasty zabezpieczającej rezystory i umożliwiającej ich korekcję laserową.

Rezystancja powierzchniowa warstw rezystywnych, otrzymanych po wypaleniu past wynosi 20  $\Omega/\square$  do 100  $k\Omega/\square$ . Temperaturowy współczynnik



rezystancji nie przekracza  $100 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  dla past o rezystancji powierzchniowej od  $20 \text{ k}\Omega/\square$  do  $1 \text{ k}\Omega/\square$  co jest rezultatem lepszym od przewidywanego, oraz  $300 \text{ ppm}/^\circ\text{C}$  dla past o rezystancji powierzchniowej powyżej  $10 \text{ k}\Omega/\square$ .

Do tej pory wykonano szereg badań własności nowo opracowanych rezystorów. Wyniki były prezentowane na konferencji polskiej sekcji ISHM w Solinie we wrześniu tego roku oraz na sympozjum CARTS - EUROPE'93 w Genewie w październiku br. roku. Zbadano, iż własności rezystorów zależą dość znacznie od temperatury wypalania, natomiast w mniejszym stopniu od rodzaju zastosowanego kontaktu. Niewielkie zmiany rezystancji, poniżej 1% , zanotowano po zabezpieczeniu rezystorów pastą zabezpieczającą.

W dalszym ciągu planujemy przebadanie cech otrzymanych rezystorów, przede wszystkim ich odporności na długotrwałe starzenie termiczne, a także ich zachowania na warstwie dielektryka.

Opracowana pasta niklowa znalazła zastosowanie w czujnikach ciśnienia, gdzie zastąpiła pasty do metalizacji twardej, eliminując w ten sposób konieczność obróbki w wysokich temperaturach w gazie ochronnym. Rozwiązanie to było prezentowane na konferencji w Szklarskiej Porębie w maju tego roku.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Jakubowka M., Szymański D., Zwierkowska E., Achmatowicz S.: Application tests of copper paste fired in nitrogen atmosphere. ISHM 14-th Conference of the International Society for Hybrid Microelectronics, Poland Chapter, Warsaw 24-26.09.1990. Wrocław: ISHM 1991 s.42-44 (Proceedings)
- [2] Achmatowicz S., Jakubowska M., Zwierkowska E., Szczytko B., Szymański D.: Patent RP nr 162992, zgłoszenie nr P-281763, Pasta izolacyjna
- [3] CARTS-Europe'93, Genova, ME nr 4 s6

# PERKOLACYJNY MODEL KOMPOZYTÓW METAL-IZOLATOR: WARSTWY $\text{RuO}_2$ -SZKŁO, KOMPUTEROWE PROJEKTOWANIE TECHNOLOGII. SPRAWOZDANIE CZĘŚCIOWE

Projekt badawczy 3 3629 92 03

Czas realizacji projektu: 92.07.01 - 94.06.30

prof.dr hab. Andrzej **Kusy**

## RAPORT SYNTETYCZNY

### Część doświadczalna (zadanie 3)

Wykonano proszek  $\text{RuO}_2$  o rozmiarze ziaren  $d=350\text{\AA}$ . Wykonano pasty, a następnie warstwy  $\text{RuO}_2$ -szkło o zmiennej koncentracji  $\text{RuO}_2$  (ułamek objętościowy  $v$ ) w zakresie od 0.01 do 0.32. Stosowano szkło o średnim rozmiarze ziaren  $D=1\ \mu\text{m}$ . Przeprowadzono obszernie badania elektrycznych właściwości transportowych warstw w tym: zależności rezystancji od temperatury w zakresie od  $T=4.2\ \text{K}$  do  $T=400\ \text{K}$  szumów  $1/f$ . Na podstawie badań stwierdzono występowanie dwóch punktów krytycznych, z których jeden,  $v_c \approx 0.015$ , odpowiada klasycznemu przejściu metal-izolator, a drugi  $v_c' \approx 0.12$ , zmianie znaku temperaturowego współczynnika rezystancji (TWR) z ujemnego w zakresie  $v < v_c'$  na dodatni ( $T > 100\ \text{K}$ ) w zakresie  $v > v_c'$  [1,2]. Obecnie prowadzone są następujące badania: warstw o  $d=100\text{\AA}$ ,  $750\text{\AA}$  i  $3000\text{\AA}$  oraz magnetorezystancji.

### Perkolacja klasyczna

#### Przypadkowa sieć rezystorowa (PSR) trójskładnikowa z segregacją (zadanie 2)

Obserwacje przedstawione w punkcie 1, co do dwukrytyczności systemu  $\text{RuO}_2$ -szkło interpretowano w kategoriach sieci z perkolacją klasyczną, rozwijając koncepcję PSR opartej na regularnej sieci kubicznej, w której węzły są obsadzone (nieobsadzone) z prawdopodobieństwem  $p(1-p)$ . Połączenia w tej sieci przyjmują rezystancję  $r = \infty$  (szkło) gdy przynajmniej jeden z węzłów

sąsiadujących jest nieobsadzony. Gdy oba węzły tworzące połączenie (najbliższe sąsiedztwo) są obsadzone, to rezystancja połączenia może być równa  $r_c(r_B)$  z prawdopodobieństwem  $b_1(1-b_1)$ . W takiej sieci wprowadzono dodatkowo segregację, tzn. obszary izolujące są w niej realizowane za pomocą modelu zachodzących na siebie kul o średnicy  $D$ , natomiast cząstki przewodzące są kulami o średnicy  $d \ll D$ . Współczynnik  $\chi = D/d$  jest miarą segregacji. Gdy  $\chi$  zmienia się od 1 do  $\infty$ ,  $v_c$  maleje od wartości uniwersalnej  $v_c \approx 0.16$  do  $v_c \approx 0.02$ . Opisana PSR odzwierciedla jakościowo wszystkie podstawowe właściwości systemu RuO<sub>2</sub>-szkło, w tym małe wartości  $v_c$ , charakterystyki temperaturowe  $R(T)$  właściwości dwukrytyczne i inne.

Opracowana trójskładnikowa PSR z segregacją stwarza także możliwości ilościowego aproksymowania charakterystyk warstw RuO<sub>2</sub>-szkło. Jest to realizowane poprzez optymalizację statyczną jej parametrów w procesie minimalizacji funkcji celu, w wyniku czego określone charakterystyki PSR przybliżają charakterystyki warstwy. Dotychczas, udało się aproksymować charakterystykę rezystywność ( $\rho$ ) - koncentracja RuO<sub>2</sub> ( $v$ ), dla dwóch parametrów zoptymalizowanych  $b_1 = 0.35$  i  $h_r = r_B/r_c = 1000$ . Optymalizacja jednocześnie charakterystyk  $R(T)$  wymaga uwzględnienia trzeciego parametru optymalizowanego, co znacznie przekracza możliwości obliczeniowe jakimi obecnie zespół dysponuje (komputer PC 486).

#### PSR z szerokim rozkładem konduktancji połączeń (zadanie 4)

W podejściu tym PSR zawiera dwa jakościowo różne rodzaje połączeń: (i) połączenie "dobre" (metaliczne), (ii) połączenie "złe" (tunelowe), przy czym konduktancja każdego z tych dwóch rodzajów połączeń podlega rozkładowi. W przypadku połączeń metalicznych jest to rozkład wynikający z rozkładów szerokości i długości kanałów metalicznych w kompozycie, zaś w przypadku połączeń tunelowych jest to rozkład odległości  $s_{ij}$  między cząstkami przewodzącymi oraz rozkład energii aktywacji  $E_{ij}$  w procesie tunelowania. W pierwszym przypadku [3] konduktywność kompozytu  $\sigma$  jest zależna od konduktywności jak  $\sigma \sim \sigma_1^\phi \cdot \sigma^{1-\phi}$ , gdzie  $\phi$  jest nowym wykładnikiem krytycznym. W drugim przypadku w oparciu o założenie, że konduktancja połączenia jest dana wzorem  $g_{ij} \sim \exp(-2\alpha s_{ij} + E_{ij}/kT)$  wykazano, że konduktywność kompozytu daje się opisać wzorem  $\sigma \sim \exp(-T_1/T)$  oraz wyprowadzono nowe relacje dla  $T_1(v)$  [3][4]. Wyprowadzona w inny niż dotychczas sposób zależność  $\sigma(T)$  znajduje potwierdzenie w obserwacjach eksperymentalnych kompozytów metal-izolator.

## Teoria szumów 1/f sieci dwuskładnikowych (binarnych) o skończonych rezystancjach obu składników (zadanie 4)

Względna gęstość widmowa mocy szumów 1/f,  $S$ , kompozytów jest potęgową funkcją koncentracji składnika przewodzącego,  $v$ , postaci  $S \sim (v - v_c)^\chi$ , gdzie  $\chi$  jest szumowym wykładnikiem krytycznym o wartości uniwersalnej  $\chi \approx 1.4$ . Przeprowadzono badania symulacyjne [6], które potwierdziły słuszność własnych przewidywań teoretycznych, że wartość szumowego wykładnika krytycznego może być kilkakrotnie większa. Symulacje te, prowadzone przy  $v = v_c$  i oparte na teorii skalowania w skończonym rozmiarze. Wykazano, że wykładnik  $\chi$  opisujący zależność  $S$  od rozmiaru sieci  $L$ ,  $S \sim L^{-z}$ , jest związany z  $\chi$  relacją  $z = (d-4) - (2t-\chi)/v$ , gdzie  $d=3$  - wymiarowość sieci,  $t=2$  - krytyczny wykładnik konduktywności,  $v \approx 0.89$  - krytyczny wykładnik długości korelacji. Otrzymane wartości  $z \approx 1.2$  i  $z \approx 3.8$ , dla  $z \approx 1.2$  daje to  $\chi \approx 6.1$  i  $\chi \approx 1.6$ .

## Perkolacja kwantowa, mezoskopowe właściwości transportowe (zadanie 1)

Opracowano algorytm oraz oprogramowanie (język C++) do wyznaczania konduktancji metalicznej próbki mezoskopowej nieuporządkowanej, w której stopień nieuporządkowania jest kontrolowany za pomocą ułamka objętościowego składnika izolującego [7]. Próbkę stanowi regularna sieć kubiczna (lub kwadratowa) o rozmiarze  $L$  i stałej sieciowej  $a$ . Idealne metaliczne elektrody są dołączone do przeciwległych ścian próbki. Dla uproszczenia zakładamy na tym etapie badań Hamiltonian silnego wiązania postaci, w którym rozkład energii  $E_n$  węzłów ma postać  $P(E_n) = p\delta(E_n) + (1-p)\delta(E_n - \infty)$ , gdzie  $p$  oznacza koncentrację węzłów obsadzonych przez cząstki metaliczne, a  $U$  jest elementem macierzy hoppingu. Wykorzystując wzór wielokanałowy Landauera-Büttikera oraz rozwiązując równanie dyspersji dla przypadku silnego wiązania  $E = 2U(\cos k_\alpha a + \cos k_\beta a + \cos k_\gamma a)$ , gdzie  $k_\alpha, k_\beta, k_\gamma$  są składowymi wektora falowego w kierunkach  $\alpha, \beta$  i  $\gamma$ . W obliczeniach konduktancji współczynniki transmisji i odbicia fali elektronowej obliczono wykorzystując koncepcję opóźnionej funkcji Greena oraz równanie Dysona.

Uzyskane wyniki obliczeń potwierdziły fakt, że w przypadku 2D funkcja falowa elektronu jest zawsze zlokalizowana. W przypadku 3D stwierdzono występowanie drugiego, obok klasycznego  $p_c$ , punktu krytycznego  $p_q$ ,  $p_q > p_c$ . Dla  $p > p_q$  próbka ma własności metaliczne (extended states), jej konduktancja spełnia relację  $g \sim L$ , zaś dla  $p < p_q$  stany elektronowe stają się zlokalizowane, a konduktancja próbki spełnia relację  $g \sim \exp(-L/\xi_{loc})$ . Oszacowana z obliczeń

wartość  $p_q \approx 0.44$ . Natomiast obliczona dla  $p=0.34$  wartość długości lokalizacji wynosi  $\xi_{loc} \approx 0.36$ . Zaobserwowana dwukrytyczność próbki metalicznej nieuporządkowanej jest wykorzystywana do interpretacji dwukrytycznego zachowania się systemu RuO<sub>2</sub>-szkło [1].

Prace będące w toku obejmują dalsze badania symulacyjne 3D, w tym uwzględnienie pola magnetycznego oraz wpływu energii Fermiego  $E$  i obliczenie uniwersalnych fluktuacji konduktancji.

Publikacje będące wynikiem realizacji programu.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Kusy A.: Studies of electrical transport properties of metal-insulator composites (referat zaproszony). Proceedings of the 17th Conference on International Society for Hybrid Microelectronics - Poland Chapter, Rzeszów-Solina, September 1993, 6
- [2] Bobran K., Kusy A., Stadler A.W., Wilczyński G.: Conduction in RuO<sub>2</sub>-based thick films. Proceedings of the 4th International Workshop on Electronic Properties of Metal/Non-Metal Microsystems, Sheffield, August/September 1993, 83 ( International Journal of Electronics) w druku
- [3] Kolek A.: Percolation study of two component continuous randomsystem, Proceedings of the XV-th National Conference Circuit Theory and Electronic Circuits, Szczyrk 1992, 1, 13-18p.
- [4] Kolek A.: Conduction in granular metals - the effect of grain separation distribution. J.Phys. Cond. Matter, w druku
- [5] Kolek A.: Continuum percolation models of conduction in cermets, dostarczone do Int. J. Electronics
- [6] Kolek A.: 1/f noise in binary random mixture, Int. J.Electronics 73, 1992, 1095-1097.
- [7] Kusy A., Sikora R., Stadler A.W.: Simulation of the mesoscopic transport properties of disordered metallic films. Proceedings of the 3rd International Conference on Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogenous Media, Guanajuato, August 1993, 79p.

## ŚWIATŁOCZUŁE POLI(URETANOIMIDY) DLA ELEKTRONIKI

Projekt badawczy 7 0409 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 93.12.30

dr inż. Bogumiła Masiulanis

### RAPORT SYNTETYCZNY

W Katedrze Technologii Polimerów Politechniki Gdańskiej prowadzone są badania nad syntezą i właściwościami światłoczułych prepolimerów poli(uretanoimidowych) (PUI), które będą mogły znaleźć zastosowanie w wytwarzaniu układów elektronicznych.

W naszych wcześniejszych badaniach stwierdziliśmy, że folie i kompozytowe materiały z opracowanych przez nas PUI charakteryzują się dobrymi wskaźnikami właściwości elektroizolacyjnych, mechanicznych i termicznych, znacznie przewyższającymi właściwości typowych poliuretanów. W porównaniu do poliimidów aromatycznych PUI różnią się lepszą rozpuszczalnością, większą elastycznością i rozciągliwością, a także niższą ceną [1].

W ostatnich latach, w ramach realizacji umowy z KBN (PB 1819/7/91) otrzymujemy światłoczułe prepolimery PUI, które obok giętkich segmentów uretanowych i sztywnych segmentów poliimidów aromatycznych zawierają światłoczułe nienasycone ugrupowania.

Skład i sposób otrzymywania tych prepolimerów opisany jest w naszym zgłoszeniu patentowym [2].

Zmiany udziału segmentów umożliwiają regulowanie twardości i rozciągliwości PUI, a ich stabilność termiczna wzrasta ze wzrostem zawartości poliamidu. Światłoczułość PUI i ich zdolność do usieciowania pod wpływem światła UV zależą jak dla innych polimerów od zawartości wiązań  $\pi$  i ich otoczenia, od rodzaju zastosowanych inicjatorów i sensybilizatorów, mocy i odległości lampy, rodzaju fotomaski, grubości naniesionej warstwy prepolimeru.

Np. prepolimer PUI zawierający 3,86 mmole  $\pi$ /g polimeru, zawierający dodatek Ketonu Michlera i N-fenylmaleimidu, poddany był z powodzeniem badaniom przydatności do procesu fotolitografii w Instytucie Technologii Elek-

tronowej Politechniki Wrocławskiej. Prepolimer nanoszono na podłoże z arsenku galu (GaAs), w obecności promotora adhezji HTP-2, przy obrotach wirówki 3000 na min. Po wysuszeniu warstwy w suszarce próżniowej, warstwę naświetlano przez maskę chromową w ciągu 30 s, światłem o długości fali 400 nm, przy module oświetlenia 26 mW/cm<sup>2</sup> (aparatus f-my Zuss). Po wywołaniu w dimetyloformamidzie (DMF) lub mieszaninie DMF: etanol, uzyskano układ linii o rozdzielczości 1,75 -2,25 μm [3].

Sprawdzono też kompatybilność procesu nanoszenia warstwy PUI z procesem technologicznym wytwarzania monolitycznego mikrofalowego układu scalonego (MMIC). Wykonano struktury testowe kondensatorów monolitycznych, z naniesieniem pasma PUI o szerokości 10 μm na krawędź dolnej elektrody. Stwierdzono bardzo dobrą adhezję warstw PUI do poszczególnych warstw MMIC oraz obojętność PUI i odczynników stosowanych przy jego obróbce z pozytywowym fotorezystem, używanym w technologii przyrządów na GaAs [3].

Z roztworu PUI o podobnym składzie, przy 2000 ÷ 5000 obrotach wirówki na minutę, uzyskano warstwy o grubości w zakresie 1,3 - 2,4 μm, a po procesie fotolitografii rozdzielczość pasm 4 - 10 μm. Po końcowym wygrzewaniu dla zakończenia procesu imidyzacji oznaczono dla PUI stałą dielektryczną 2,34 - 2,53 oraz napięcie przebicia ponad 100 V (grubość warstwy ~ 1,6 μm) [4].

PUI (np. I, II), uzyskane po usieciowaniu przez naświetlenie oraz po odpowiednim wygrzewaniu dla pełnej imidyzacji, wykazują dobrą odporność termiczną .

Tabela 1.

Właściwości termiczne PUI <sup>a)</sup>		I	II
Temperatura ubytku 10% masy,	°C	327	340
Temperatura maksymalnej szybkości rozkładu,	°C	410	430
Zachowanie masy w temp.400°C,	%	72	81
Zachowanie masy w temp. 500°C,	%	43	60

<sup>a)</sup> szybkość ogrzewania 6°/min.

Nasze dalsze badania dotyczą opracowania zależności lepkości roztworów wybranych PUI i ich właściwości od parametrów syntezy, stabilności roztworów w czasie przechowywania oraz zależności grubości nanoszonych warstw PUI od stężenia i lepkości roztworu oraz szybkości obrotowej wirów-

ki. Badamy także wpływ różnych fotoinicjatorów na proces sieciowania prepolimerów PUI.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Masiulanis B.: Polimery 32 (10), 401 (1987); 34 (4), 147 (1989)
- [2] Masiulanis B., Falkowski C.: Zgłoszenie patentowe z dn. 19.11. 93 r.
- [3] Paszkiewicz R.: Sprawozdanie z badań Laboratorium Przyrządów Półprzewodnikowych Politechniki Wrocławskiej, Wrocław, grudzień 1992
- [4] Paszkiewicz R.: informacja fax, 1993



## BADANIE SZKIEŁ I WARSTW AZOTOWANYCH WYTWARZANYCH METODĄ ZOL-ŻEL

Projekt badawczy 7 7301 92 03

Czas realizacji projektu: 92.02.12 - 94.12.31

dr inż. Ryszard **Pastuszak**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Prace rozpoczęto w roku 1992 badaniami nad wytwarzaniem aerożeli  $\text{SiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$ , które miały stanowić materiał wyjściowy do przeprowadzenia procesu azotowania. Po licznych próbach znaleziono optymalny skład roztworów żelujących. Suszenie otrzymanych kserożeli prowadzono w autoklawie w warunkach nadkrytycznych dla alkoholu etylowego. Stosowano wstępne ciśnienie 80 barów  $\text{N}_2$ ; temperatura końcowa procesu wynosiła  $300^\circ\text{C}$  przy ciśnieniu 240 barów. Efektem suszenia był suchy żel zwany aerożelem o porowatości rzędu 85-98% i gęstości  $0.13\pm 0.30\text{ g/cm}^3$ . Oprócz aerożeli  $\text{SiO}_2$  otrzymano aerożele zawierające 7.5%  $\text{GeO}_2$  w matrycy krzemianowej. Wyniki przeprowadzonych badań zaprezentowano na XVI Międzynarodowym Kongresie Szkła w Madrycie w październiku 1992.

Zgodnie z harmonogramem projektu, w roku 1992 zbudowano również aparaturę do azotowania szkielek i warstw. Umożliwia ona prowadzenie obróbki termicznej w kontrolowanej atmosferze w przedziale temperatur od 20 do  $1300^\circ\text{C}$ . Do pomiarów powierzchni właściwej substancji porowatych jakimi są żele dokonano zakupu aparatury BET.

W bieżącym roku przeprowadzono próby azotowania aerożeli  $\text{SiO}_2$  stosując różne procedury wprowadzania azotu polegające na zmianie podstawowych parametrów procesu, to znaczy temperatury i czasu. W załączonych tabelach przedstawiono ważniejsze wyniki azotowania aerożeli. Stwierdzono, że ilość azotu zastępującego tlen w strukturze aerożelu rośnie wraz z temperaturą i czasem przetrzymywania w atmosferze amoniaku. Największą zawartość azotu równą 30.6 % wg wykazywały aerożele azotowane w wyższych temperaturach ( $1250^\circ\text{C}$ ) i przy najdłuższym cyklu przepływu amoniaku wynoszącym 144 godziny. W tych warunkach, jak wykazały badania widm

w podczerwieni, azot zastępuje tlen w tetraedrach  $\text{SiO}_4$ . W niższych temperaturach możliwe jest tworzenie grup  $\text{Si-NH}_2$ .

**Tabela 1.** Wyniki 6-godzinnego azotowania aerożeli  $\text{SiO}_2$  przy użyciu amoniaku.

Temperatura [°C]	% wg azotu
1000	0,4
1050	1,2
1100	2,7

**Tabela 2.** Wpływ czasu azotowania aerożeli w temperaturze  $1250^\circ\text{C}$  na ilość wprowadzonego azotu.

Czas wygrzewania [h]	% wg azotu
9	0.6
36	15.4
48	25.8
144	30.7

Rozpoczęto także prace nad azotowaniem warstw  $\text{SiO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  oraz  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$ , wytwarzanych metodą zol-żel na podłożu szkła kwarcowego. We wstępnym etapie badań określono optymalne warunki przygotowywania roztworów, sposobu nakładania warstw oraz ich wygrzewania. Azotowanie prowadzono w temperaturze  $1200^\circ\text{C}$  stosując ciągły przepływ amoniaku przez okres 14-17 godzin. W rezultacie otrzymano niespękaną warstwę o dobrej jakości optycznej i mechanicznej, zawierającą  $\text{Si}_3\text{N}_4$  oraz  $\text{TiN}$ . Warstwy, w których występuje  $\text{TiN}$  wykazują podwyższone przewodnictwo elektryczne. Charakter temperaturowej zależności przewodnictwa powierzchniowego wskazuje na istnienie struktur wyspowych metalicznego  $\text{TiN}$  w izolującej matrycy  $\text{SiO}_2$  lub  $\text{TiO}_2$ .

## METALE, CERAMIKA I KOMPOZYTY

### PRZEBIEG SPOTKANIA

Seminarium prowadził prof.dr hab.inż. Władysław K.Włosiński w KBN - przewodniczący Sekcji Inżynierii Materiałowej, 26(P4) Komisji Badań Stosowanych, członek Zespołu Komisji Badań Podstawowych 31(S2).

We wstępnej części seminarium uczestnicy spotkania mogli zwiedzać podstawową część zakładów badawczych ITME, w szczególności laboratoria technologiczne i pomiarowe materiałów półprzewodnikowych krzemu i związków  $A_3B_5$  oraz monokrystalicznych materiałów tlenkowych.

Podczas posiedzenia w zespole problemowym C uczestnicy zapoznali się ze sprawozdaniami z realizacji 18 projektów badawczych stanowiących ofertę badawczo technologiczną z dziedziny inżynierii materiałowej "metale, ceramika, kompozyty".

Prezentowane projekty badawcze zespołu problemowego C pod względem tematycznym można podzielić na trzy grupy C.I—C.III.\*). Wyniki otrzymane w trakcie realizacji projektów referowali ich kierownicy:

**C.I. Materiały ceramiczne** - omówiono 14 projektów badawczych.

W dziedzinie materiałów ceramicznych przedstawiono:

- materiały nadprzewodzące (grube warstwy YBaCuO i BiSrCaCuO, strukturę defektów jonowych i elektronowych w YBaCuO, preparatykę metodą zol-żel materiałów nadprzewodzących - 3 projekty badawcze,
- materiały konstrukcyjne (badania mechanizmów odporności na pękanie) - 5 projektów badawczych,
- materiały funkcjonalne (ferroelektryki PZ-PT-KBT, podłoża ceramiczno-szklane i AlN, powłoki hydroksyapatytowe i glinokrzemianowe, materiały powierzchniowe, ceramika PLZT do detekcji IR, elektrolit Ca-B-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 6 projektów badawczych.

\*) teksty referatów w ramach grup tematycznych posiadają układ wg nr projektów.

**C.II. Metale i połączenia ceramika-metal** - omówiono 3 projekty badawcze.

W dziedzinie metali i połączeń ceramika-metal przedstawiono:

- amorficzne magnetyki miękkie, spoiwa typu AgCuTi w łączeniu ceramiki korundowej i metali, materiały stykowe.

**C.III. Kompozyty** - omówiono 1 projekt badawczy.

W obszarze kompozytów przedstawiono opracowanie kompozytu włókno węglowe-miedź.

**WNIOSKI Z DYSKUSJI PANELOWEJ**

Jako przyszłościowe uznano badania nad następującymi problemami:

1. Materiały dla elektroniki wysokotemperaturowej.
2. Nanokrystaliczne materiały ceramiczne.
3. Nowe materiały kompozytowe i ceramiczno-metalowe.
4. Materiały sensorowe i nadprzewodzące.
5. Amorficzne i nanokrystaliczne materiały magnetyczne.
6. Badania struktury defektów jonowych i elektronowych w wysokich temperaturach.

## TEKSTY REFERATÓW

**GRUBE NADPRZEWODZĄCE WARSTWY CERAMICZNE**

Projekt badaczy 0633 P4 9203

Czas realizacji projektu: 92.08.01 - 94.07.31

doc. dr Jan **Leszczyński**

## RAPORT SYNTETYCZNY

Od chwili odkrycia nowych wysokotemperaturowych nadprzewodników w 1986 r. główny nurt prac badawczych dotyczy technologii wytwarzania materiałów o wysokich temperaturach krytycznych ( $T_c$ ) i dużych prądach krytycznych ( $J_c$ ).

Uzyskano poważne sukcesy w zakresie wytwarzania warstw cienkich z nowych nadprzewodników. Opanowano technologie osadzania magnetronowego i laserowego warstw oraz technikę epitaksjalnego osadzania chemicznego. Otrzymano warstwy monokrystaliczne o dobrych parametrach, o znacznych gęstościach prądu krytycznego. Z powodzeniem łączy się ceramikę nadprzewodzącą o różnych składach chemicznych, a także łączy się ceramikę z materiałami półprzewodnikowymi, piezoelektrycznymi, dielektrycznymi a nawet ferromagnetycznymi. Wykonane zostały pierwsze prototypowe urządzenia, zarówno z dziedziny techniki pomiaru słabych pól magnetycznych (magnetometry, elementy tomografów), jak i techniki radarowej.

W technologii wytwarzania nadprzewodzących drutów nie uzyskano dotychczas zadawalającego postępu. Jest to spowodowane zasadniczymi trudnościami w uzyskaniu odpowiedniej mikrostruktury drutu z dostatecznie rozbudowanymi perkolacyjnymi torami prądowymi zbudowanymi z silnie nadprzewodzących ziaren połączonych między sobą złączami Josephsona. Dość pomyślne rezultaty uzyskane ostatnio na świecie, w tym także pewien postęp

uzyskany przez zespół Zakładu Materiałoznawstwa i Elektrotechnologii (ZMiET) Politechniki Łódzkiej we współpracy z Instytutem Fizyko-Technicznym Ukraińskiej Akademii Nauk oraz z Interdyscyplinary Research Center in Superconductivity University of Cambridge (IRiC), rokują nadzieje korzystnych rozwiązań również w tej dziedzinie [1 - 3].

Rozwiązaniem alternatywnym jest technologia wytwarzania grubych (silnoprądowych) warstw nadprzewodzących z fazy ciekłej ceramiki. Propozycja takiej technologii ceramicznych warstw z nadprzewodników YBaCuO zaproponowana przez zespół ZMiET [4 - 5] jest obecnie w różnych wersjach badana w wielu ośrodkach naukowych. W ramach grantu realizowane są badania dotyczące tej technologii w odniesieniu do nadprzewodników ceramicznych typu YBaCuO i nowych nadprzewodników grupy BiSrCaCuO.

Dotychczasowe badania w zakresie technologii otrzymywania nadprzewodzących warstw grubych przeprowadzone w ramach projektu wykazują, że do nanoszenia sproszkowanej ceramiki mogą być stosowane trzy odmienne technologie; sitodruku, zamaczania i natryskiwania przy czym proponuje się tu nanoszenie obustronne ceramiki ze względu na korzystniejszy rozkład mikronaprężeń podczas szoków termicznych  $\Delta T \sim 1000^\circ\text{C}$ . Wszystkie technologie wymagają zastosowania wypełniacza organicznego. Po usunięciu wypełniacza w temperaturze  $\sim 500^\circ\text{C}$ , ceramika poddawana jest złożonemu procesowi obróbki termicznej.

Pośród stosowanych na powłoki związków ceramiki "nadprzewodzącej" typu YBaCuO i BiSrCaCuO najbardziej korzystne właściwości ma, jak się obecnie wydaje, ceramika bizmutowa BiSrCaCuO o składzie 2212 z temperaturą krytyczną 80K. Dotychczas badany związek YBaCuO (123) ma wyższą temperaturę przejścia  $T_c \sim 93\text{K}$ . Jednakże wysoka temperatura syntezy ( $950^\circ\text{C}$ ) i wysoka temperatura topnienia ( $1100\text{-}1450^\circ\text{C}$ ) uniemożliwiają zastosowanie tej ceramiki jako nadprzewodzącego nośnika na podłożach w postaci taśm Ag.

Uzyskane wyniki wykazują, że w przypadku nanoszenia ceramiki z fazy ciekłej, właściwy dobór czasów poszczególnych faz operacji syntezy, a także temperatury i koncentracji  $\text{O}_2$ , ma znaczenie zasadnicze dla otrzymania jednofazowej struktury związku i dużych wartości prądu krytycznego.

Przejście przez fazę ciekłą ceramiki (temperatura  $T_1 \sim 890^\circ\text{C}$ ) jest zasadniczą operacją technologiczną warunkującą uzyskanie homogeniczności warstwy, jej jednorodnej grubości, adhezji do podłoża oraz wyrównywania orientacji mikrokrystalitów z ułożeniem płaszczyzn krystalograficznych a-b o du-

zych prądach krytycznych ziaren, w kierunku zgodnym z kierunkiem prądu transportu.

Ceramika nadprzewodząca typu  $Y_1Ba_2Cu_3O_x$ , ze względu na wysoką temperaturę syntezy i topienia, może być наносzona w zasadzie wyłącznie na podłoża ceramiczne. Występuje tu silna dyfuzja domieszek (Mg, Al) z podłoża do stopionej warstwy, szczególnie duża w przypadku podłoży polikrystalicznych. Zanieczyszczenia warstwy oddziałują destrukcyjnie na jej właściwości nadprzewodzące. Obecnie można przypuszczać, że jedynie podłoża monokrystaliczne (np.  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ) ograniczają w wystarczającym stopniu dyfuzję do podłoża szkodliwych atomów domieszkowych. Wyniki doświadczeń z ceramiką  $YBaCuO$  wykazują, że można uzyskać amorficzne warstwy nadprzewodzące metodą stopienia warstw Y-Ba-Cu-O i zaniechania dalszej rekrytalizacji do postaci ziarnistej. Wymagane jest w tym celu dokładne przestrzeganie procedury topienia (temperatura) oraz chłodzenia (prędkość chłodzenia od temperatury topienia do temperatury rekrytalizacji). Uzyskanie warstw amorficznych bez wyraźnie ukształtowanych słabych kontaktów Josephsona, stwarza nadzieję zmniejszenia wrażliwości warstwy na oddziaływanie zewnętrznych pól magnetycznych tj. osłabienie oddziaływania pola zewnętrznego na wartość prądu krytycznego.

Możliwe jest wytwarzanie warstw o różnych grubościach (rzędu 2-140 $\mu$ m) na znacznych powierzchniach rzędu kilkudziesięciu i więcej  $cm^2$  przy zachowaniu względnie stałej grubości.

Prowadzone obecnie w Zakładzie Materiałoznawstwa i Elektrotechnologii IPE Politechniki Łódzkiej (ZMiET) prace mają na celu wyjaśnienie wpływu obróbki mechanicznej oraz procesu syntezy termicznej na rozkład gęstości prądu krytycznego w rdzeniu ceramicznym drutów i taśm nadprzewodzących, w celu eliminacji mikropęknięć ograniczających prąd transportu w długich odcinkach drutu [6].

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Leszczyński J., V.M. Svistunov and all: (Fiziko-Techn. Institute Ukrainian Academy of Sciences), Transport current in HTSC ceramics, Soviet-German Symposium on High-Tc Superconductivity, St. Petersburg, October 1991
- [2] Leszczyński J., Jackiewicz J., Svistunov V.M. and all: (Fiz.-Techn. Institute Ukrainian Academy of Sciences). The contact resistance in  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}/Ag$  system, World.Scient.Publ.Co.Progr. in High-Tc Supercond. 30, 1992, 296-302

- [3] Leszczyński J., Jackiewicz J., Tarenkov V.Yu., D'yachenko A.I., Chernyak O.I., Vasilenko A.V.: (Physico-Technical Institute Ukrainian Academy of Sciences). Percolation Effects in Ag-YBaCuO Composites. Fizika i Technika Vysokich Davlenij. Ukrainian Acad. of Science. 3, I, 1993, 144-147
- [4] Leszczyński J., Jackiewicz J.: pat.: 269651, 1987
- [5] Leszczyński J., Jackiewicz J.: Technology and properties of superconducting high-Tc films from the liquid phase of Y-Ba-Cu-O type, The First Europ., East-West Conf on Materials and Processes MATTECH'90, Finland.
- [6] Jackiewicz J., Głowacki B.A.: A study of the influence of the cold uniaxial pressing on the distribution of the critical current in the Ag-(Bi, Pb)<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> tapes. Europ.Conf on Applied Superconductivity EUCAS'93, Göttingen, Germany



# STRUKTURA DEFECTÓW JONOWYCH I ELEKTRONOWYCH W WYSOKOTEMPERATUROWYM NADPRZEWODNIKU $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$

Projekt badawczy 3 3620 91 02

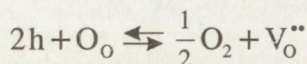
Czas realizacji projektu: 92.03.01 - 93.12.31

doc dr hab. Janina **Molenda**

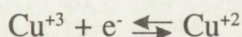
## RAPORT SYNTETYCZNY

W ramach projektu przeprowadzono kompleksowe badania układu Y-Ba-Cu-O w warunkach równowagi termodynamicznej w wysokich temperaturach (badania odstępstwa od składu stechiometrycznego, przewodnictwa elektrycznego i siły termoelektrycznej) oraz niskotemperaturowe badania własności elektrycznych i strukturalnych układu czystego i domieszkowanego litem lub sodem. Eksperymenty te miały na celu określenie roli niestechiometrii tlenowej oraz mechanizmu transportu ładunku w tlenkowym nadprzewodniku wysokotemperaturowym  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ .

Przeprowadzone wysokotemperaturowe badania pozwoliły na opracowanie modelu struktury defektów jonowych i elektronowych w niestechiometrycznym  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ . Wykazano, iż dominującymi defektami jonowymi są wakancje tlenowe podwójnie lub pojedynczo zjonizowane, jednakże transport ładunku odbywa się poprzez dziury elektronowe, które w tym materiale są nośnikami efektywnymi w szerokim zakresie składu. Ta pozorna niezgodność została wyjaśniona w oparciu o kompleksową analizę wyników badań. Ujawniono występowanie rzadko spotykanego w układach tlenkowych zjawiska kompensacji. Niestechiometria, która zwykle prowadzi do wzrostu koncentracji nośników w rozważanym układzie, powoduje obniżenie koncentracji nośników efektywnych zgodnie z reakcją:



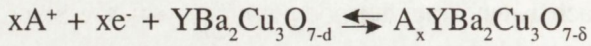
co jest równoważne reakcji:



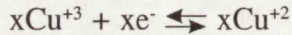
Określono mechanizm transportu ładunku w zakresie temperatur wysokich oraz zaproponowano jakościowy schemat struktury elektronowej niestechiometrycznego  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Przeprowadzone niskotemperaturowe (77-300 K) badania własności elektrycznych układu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  zdefiniowanej niestechiometrii w podsięci tlenu pozwoliły na określenie optymalnych warunków preparatyki ( $T$ ,  $p\text{O}_2$ ) w celu uzyskania materiału o wysokich parametrach użytkowych.

Badania nad elektrochemicznym domieszkowaniem układu Y-Ba-Cu-O jonami alkalicznymi wykazały ścisłą korelację pomiędzy stanem jego struktury elektronowej, określonym wielkością niestechiometrii tlenowej a zdolnością do interkalacji obcych jonów. Wykazano, iż interkalacja metalu alkalicznego A (Li, Na), którą można zapisać reakcją:



jest, podobnie jak w przypadku niestechiometrii tlenowej, równoważna reakcji:



Niskotemperaturowe pomiary własności elektrycznych układu  $\text{Li}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  oraz  $\text{Na}_x\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  wykazały, iż obecność litu lub sodu w strukturze  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  podobnie jak wakancji tlenowych prowadzi do obniżenia koncentracji nośników efektywnych (dziur elektronowych). Koncentracja litu przy której układ traci własności nadprzewodzące w temperaturze azotowej wynosi  $x_{\text{Li}} > 0,3$  i jest bliska poziomowi niestechiometrii tlenowej przy której zachodzi ten sam efekt zaniku nadprzewodnictwa ( $\delta > 0,4$ ). Potwierdza to sugestię odnośnie istnienia parametru krytycznego koncentracji nośników w nadprzewodnictwie wysokotemperaturowym. Wydaje się, iż parametrem wspomagającym zanik własności nadprzewodzących układu  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  jest wzrost parametru sieciowego  $a$  (odległość Cu-O-Cu) zarówno ze wzrostem niestechiometrii tlenowej jak i zawartości litu. W obu przypadkach własności nadprzewodzące układu Y-Ba-Cu-O zanikają dla wartości parametru  $a \approx 3,85 \text{ \AA}$ , co sugeruje znaczenie odległości międzyatomowych w nadprzewodnictwie wysokotemperaturowym.

## BADANIA NAD SYNTEZĄ CERAMICZNYCH MATERIAŁÓW NADPRZEWODZĄCYCH METODĄ ZOL-ŻEL

Projekt badawczy 7 0063 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 94.09.30

dr Andrzej Deptuła

### RAPORT SYNTETYCZNY

W ślad za odkryciem wysokotemperaturowych nadprzewodników ceramicznych w 1986 r podjęto w Instytucie Chemii i Techniki Jądrowej badania nad ich syntezą z zastosowaniem metody zol-żel, a w szczególności jej wariantu znanego w literaturze pod nazwą "Procesu IChTJ". Prace dotyczyły najbardziej znanych i perspektywicznych materiałów w układach Y-Ba-Cu-O<sub>x</sub> (fazy 123 oraz 124) oraz Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O<sub>x</sub> (fazy 2212, 2223 oraz ich warianty, także dotowane Pb oraz Li).

W pierwszym etapie opracowano metodę otrzymywania hydroksyzoli. Stwierdzono, że najlepsze rezultaty uzyskuje się stosując hydrolizę amoniakiem soli octanowych wymienionych metali. Przeprowadzone zostały badania potencjometryczne reakcji hydrolizy (przy dodawaniu amoniaku z różną szybkością) octanów wszystkich badanych metali. Dla określonych układów wyznaczano graniczne stosunki molowe reagentów, przy których następowało nieodwracalne strącanie osadów.

Zole te żelowano izotermicznie w sposób zapewniający homogeniczność oraz zachowanie założonego składu chemicznego a następnie próbki nieregularnych proszków poddawano badaniom fizykochemicznym w IChTJ (rozkład termiczny) oraz C.R.E. Casaccia, Włochy (badania strukturalne rentgenowskie i w podczerwieni, SEM oraz nadprzewodnictwa dla YBCO). Na ich podstawie zaproponowano mechanizm rozkładu termicznego żeli wraz z charakterystyką układów przejściowych do faz nadprzewodzących. Analiza wyników pozwoliła na opracowanie oryginalnej [7] metody usuwania węglanów tworzących się zawsze w trakcie obróbki termicznej żeli, zawierających składniki organiczne. Obecność węglanów w produktach finalnych jest jednym z najważniejszych czynników determinujących ich właściwości nadprzewodzące,

a w szczególności obniżających wartość prądu krytycznego. Stwierdzono, że w przypadku BSCCO, jej zastosowanie bardzo wyraźnie ułatwia tworzenie się tzw. niskotemperaturowej ( $T_c$  ok. 110 K) fazy nadprzewodzącej 2223.

Podczas powiększania skali do kilkuset gramów na szarżę, napotkano na trudności związane z występowaniem zjawiska topnienia żeli i powstawania w trakcie tego faz krystalicznych związków przejściowych zmniejszających homogeniczność materiału. Na podstawie analizy termicznej tych układów, opracowano skuteczną metodę homogenizacji stopionego żelu przed jego zestaleniem, wymagającą jednakże zastosowania długotrwałych procesów termicznych.

Trudności powyższe są całkowicie wyeliminowane przy zastosowaniu oryginalnej metody, opracowanej wspólnie z Argonne National Laboratory (ANL), USA [8] polegającej na dodawaniu w procesie otrzymywania zoli do badanych układów octanowych, bardzo silnego czynnika kompleksującego, kwasu askorbinowego. Stwierdzono jednocześnie, że prawdopodobnie dzięki jego silnym właściwościom redukcyjnym - w trakcie obróbki termicznej nie tworzą się węglany.

Otrzymywane zole żelowano również, stosując proces IChTJ, do ziaren sferycznych poprzez ekstrakcję wody z kropli emulsji zoli w 2-etyloheksanolu-1. Modyfikacja procesu umożliwiła otrzymanie po raz pierwszy metodą zol-żel proszków sferycznych tych związków o średnicach powyżej 10  $\mu\text{m}$ . Otrzymanie sferycznych proszków ceramicznych materiałów nadprzewodzących pozwoliłoby prawdopodobnie usprawnić proces wytwarzania drutów nadprzewodnikowych metodą "powder in tube".

Wariant tej metody, opracowany w ANL, zastosowany będzie do wytwarzania tamże taśm w osnowie Ag przy użyciu otrzymanych już w IChTJ opisanymi metodami następujących związków:  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Li}_{0,2}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pb}_{0,4}\text{Sr}_2\text{Ca}_1\text{Cu}_2\text{O}_x$ ,  $\text{CaCuO}_2$  oraz ich kompozycji.

Do wytwarzania cienkich warstw materiałów nadprzewodzących na podłożach stałych (szkło, ceramika, metale) metodą zol-żel, zbudowano aparaturę pozwalającą na zanurzanie i wyciąganie substratów z kontrolowaną szybkością. W trakcie wstępnych prób otrzymywano adherentne warstwy żeli wyjściowych o grubości do 100 nm. W Instytucie Spawalnictwa Politechniki Warszawskiej prowadzone są pionierskie prace nad dyfuzją na granicy faz substrat-nadprzewodnik otrzymywany opisanymi metodami.

## BIBLIOGRARFIA

- [1] Deptuła A., Łada W., Olczak T., Żółtowski T. and Bartolomeo A.Di: Preparation of superconducting YBCO compounds by water extraction variant of sol-gel process, in better ceramics through chemistry, IV, Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Pittsburgh, PA, edited by Zelinski B.J.J., Brinker C.J., Clark D.E. and D.R. Ulrich, 180, 1990, 907
- [2] Deptuła A., Łada W., Olczak T. and Bartolomeo A.Di: Preparation of BSCCO precursors by water extraction variant of sol-gel process, in better ceramics through chemistry V, MRS Proceedings, edited by Hampden- Smith M.J., Klemperer W.G., Brinker C.J., 271, 1992, 177
- [3] Deptuła A., Rebandel J., Drozda W., Łada W., Olczak T.: Production of spherical powders of inorganic compounds by water extraction variant of sol-gel process in better ceramic through chemistry V, Mat. Res. Soc. Symp.Proc., Pittsburgh, PA, edited by Hampden- Smith M.J., Klemperer W.G. and Brinker C.J., 270, 1992, 277
- [4] Deptuła A., Łada W., Olczak T., Żółtowski T. and Bartolomeo A.Di: Preparation of spherical powders of  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  superconductor by sol-gel process in ceramics today- tomorrow's ceramics, Elsevier, P. Vincenzini: 1991, V, 625
- [5] Deptuła A., Olczak T., Łada W., Bartolomeo A.D.,: Some aspects of thermal conversion of gels to YBCO and BSCCO superconductors. removal of carbonates from intermediate phases, III World Congress on Superconductivity, 14-18/09,1992, Munich, Germany, w druku, Applied Superconductivity
- [6] Deptuła A., Drozda W., Rebandel J., Olczak T., Łada W., Chmielewski A.: Preparation of medium sized (diameter below 100  $\mu\text{m}$ ) spherical ceramic powders (eg.  $SrZrO_3$  and  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ) by water and anion extraction variant of sol-gel process, w druku, Advanced Materials, 3 th IUMRCS-ICAM 93 Tokio
- [7] Zgłoszenie Patentowe RP, P 295 195, czerwiec 1992: A.Deptuła, T.Olczak, W.Łada "Sposób usuwania węglanów z prekursorów do syntezy materiałów ceramicznych, w szczególności nadprzewodników wysokotemperaturowych -HTS"
- [8] Zgłoszenie patentowe R.P.; A.Deptuła, W.Łada, T.Olczak, M.T.Lanagan, S.E:Dorris, K.C.Goretta, R.B.Poeppel, "Sposób usuwania węglanów z prekursorów ceramicznych", P 300 557, październik 1993

## CERAMIKA TLENO-AZOTKOWA Z UKŁADU Si-Al-O-N

Projekt badawczy 7 7336 91 02

Czas realizacji projektu: 92.04.01 - 94.12.31

dr inż. Jerzy Czechowski

### RAPORT SYNTETYCZNY

Realizowane w ramach projektu badania prowadzone są w dwóch kierunkach:

1. Otrzymywanie proszków sialonowych z surowców glinokrzemianowych metodą redukcji węglem równoczesnym azotowaniem i ich spiekanie,
2. Otrzymywanie ceramiki sialonowej metodą reakcyjnego wiązania poprzez azotowanie mieszanin krzemu.

W wyniku badań opracowano warunki procesu otrzymywania  $\beta$ -sialonu z krajowego kaolinu. Stwierdzono wpływ stopnia uporządkowania struktury kaolinu na rodzaj i ilość powstających faz w układzie Si-Al-O-N.

Określono wpływ temperatury, ilość węgla, czasu reakcji i niektórych tlenków ( $\text{CaO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) na syntezę sialonów. Stwierdzono, że ze wzrostem temperatury procesy zawartość faz 15R, AlN i SiC. Ze wzrostem stężenia sadzy maleje ilość  $\beta$ -sialonu, rośnie stężenie AlN i 15N. Przy niższych od optymalnego stężenia sadzy ( $\ll 21\%$ ) produkt azotowania zawiera więcej O-sialonu fazy "X" mulitu, niższa ilość  $\beta$ -sialonu  $\text{TiO}_2$  i  $\text{B}_2\text{O}_3$  - nie wpływają na przebieg procesu azotowania.  $\text{CaCO}_3$  hamuje tworzenie się  $\beta$ -sialonu.

Wykonano badania utleniania proszków sialonowych. Spadek zawartości azotu w warunkach ogrzewania w atmosferze utleniającej (powietrze) stwierdzono w temperaturze powyżej  $750^\circ\text{C}$ .

Przeprowadzono badania modyfikacji stopnia podstawienia w  $\beta$ -sialonie otrzymywanym z kaolinu poprzez zwiększenie udziału krzemu. W procesie azotowania modyfikowanego krzemem kaolinu uzyskano jako główną fazę  $\beta$ -sialon o stopniu podstawienia niewiele odbiegającym od założonego (większy od 1 a mniejszy od 2,8) i jako fazy uboczne O'-sialon i  $\beta$ -SiC.

Opracowano rentgenograficzną metodę wyznaczania stopnia podstawienia w  $\beta$ -sialonie.

Obliczono parametry a, b, c komórki O'-sialonu. Uzyskano wartości wyższe niż podawane w literaturze, co może świadczyć o wyższym zakresie rozpuszczalności  $Al_2O_3$  w  $Si_2N_2O$ . Przeprowadzono badania spiekania uzyskanych proszków sialonowych metodą bezciśnieniową w atmosferze azotu w oporowym piecu kryptolowym i w piecu grafitowym oraz metodą prasowania na gorąco.

W wyniku spiekania metodą ciśnieniową w temperaturze  $1700^\circ C$  w piecu grafitowym uzyskano tworzywo o gęstości  $3,08-3,13 \text{ g/cm}^3$  i porowatości otwartej 0%. Stwierdzono zależność własności otrzymywanej ceramiki od zawartości AlN lub jego politypów oraz obecności fazy O' i SiC. W obecności AlN lub fazy 15R spiekanie otrzymanych proszków w badanym zakresie temperatur  $1600-1750^\circ C$  praktycznie nie zachodzi.

Metodą prasowania na gorąco proszku sialonowego bez dodatków otrzymano tworzywo o własnościach  $d=2,6 \text{ g/cm}^3$ ,  $Po=9,7\%$ , a w obecności dodatków spiekających ( $Y_2O_3$ ) spiek o  $d=3,16 \text{ g/cm}^3$  i  $Po=1,3\%$ .

Badanie segregacji pierwiastka w spiekach sialonowych wykazały nierównomierny rozkład krzemu i glinu. Wahania stężenia Si i Al dochodziły do 40%. W otrzymywanych spiekach obecne były zanieczyszczenia w formie wtrąceń Fe i Ti, w których stężenie Fe dochodziło do 50% Ti do 5%. Wapń i itr gromadził się na granicach ziarn sialonów.

Z proszków sialonowych z kaolinu wykonano tygle o pojemności  $60$  i  $80 \text{ cm}^3$  do topienia metali szlachetnych. Przeprowadzone próby wykazały niezwilżalność tworzywa przez stopione metale oraz dłuższy czas pracy niż tygle grafitowe. W wyniku azotowania mieszanin sproszkowanego metalicznego krzemu i glinu otrzymano tygle i osłony do mieszanin sproszkowanego metalicznego krzemu i glinu otrzymano tygle i osłony do termopar. Tworzywa te mimo wyższej porowatości 7-20% również nie są zwilżane przez stopione metale i mogą być zastosowane w przetwórstwie metali szlachetnych.

# BADANIA DEGRADACJI WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH CERAMIKI KONSTRUKCYJNEJ $Al_2O_3$ I $Al_2O_3 - ZrO_2$ W WARUNKACH KOROZJI W WYSOKICH TEMPERATURACH

Projekt badawczy 7 7317 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.01 - 94.12.30

doc. dr Zdzisław **Librant**

## RAPORT SYNTETYCZNY

Istotą projektu jest badanie zmian właściwości mechanicznych materiałów ceramicznych konstrukcyjnych zachodzących pod wpływem gazów oddziaływujących w wysokich temperaturach. Właściwości mechaniczne badane są poprzez pomiary odporności na pękanie, pomiary prędkości rozwoju pęknięć podkrytycznych oraz pomiary statycznego i dynamicznego modułu sprężystości.

Ceramika korundowa o zawartości  $Al_2O_3$  powyżej 95% oraz ceramika korundowo-cyrkonowa o zawartości  $ZrO_2$  do 20% poddawana jest działaniu gorących gazów (para wodna, dwutlenek węgla, amoniak) w temperaturach do 1300 K. Poszukiwane są korelacje pomiędzy parametrami mikrostrukturalnymi ceramiki a właściwościami mechanicznymi oraz zmiana charakteru tych korelacji po oddziaływaniu gorących gazów.

W referowanym etapie realizacji projektu wykonano, zgodnie z harmonogramem, badania odporności na pękanie w funkcji czasu oddziaływania gorących atmosfer. W tym celu zbudowano odpowiednie oprzyrządowanie do maszyny wytrzymałościowej umożliwiające uzyskiwanie odcisków piramidą Vickersa i analizę powstałych mikropęknięć dla wyznaczenia  $K_{IC}$  według przyjętego modelu. Ta metoda z jednej strony umożliwia śledzenie pęknięć propagujących przede wszystkim na powierzchni poddanej działaniu gorącej atmosfery, z drugiej zaś umożliwia śledzenie zmian w propagacji mikropęknięcia, w funkcji czasu oddziaływania, na tej samej próbce. Jest to zasadnicza cecha eksperymentu. Eliminuje się w ten sposób wpływ dyspersji cech mikrostrukturalnych, naturalnej w ramach wytworzonej populacji próbek, ograniczając go jedynie do objętości jednej próbki. Takie prowadzenie eksperymentu możliwe, piramidy Vickersa nie oddziałują na siebie, co jest wysoce prawdopodobne

---

Institut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133 01-919 Warszawa



zważywszy na fakt, że odległość pomiędzy mikropęknięciami jest o rząd wielkości większa od długości mikropęknięcia (2 mm i ok. 0.2 mm).

W badaniach stosowano polerowanie belki o wymiarach  $5 \times 5 \times 50 \text{ mm}^3$  na których wprowadzano około trzynastu odcisków Vickersa, co zajmowało połowę długości jednej ściany. Szlifowanie a następnie polerowanie powierzchni do osiągnięcia gładkości lepszej od  $0,16 \mu\text{m} R_a$  jest warunkiem koniecznym powodzenia eksperymentu. W danej atmosferze i temperaturze zmieniano czas oddziaływania, za każdym razem wprowadzając kolejne trzynaście odcisków piramidy Vickersa. Ponieważ w każdym odcisku mierzono co najmniej sześć parametrów, łatwo obliczyć, że każdy punkt na wykresie odporności na pękanie w funkcji czasu narażenia jest wyliczany z 78 pomiarów.

Przebieg odporności na pękanie w temperaturze 1370 K w atmosferze pary wodnej jest zgodny z oczekiwaniami dla wszystkich badanych tworzyw - obserwuje się spadek odporności na pękanie. Nieoczekiwane są natomiast wyniki badań prowadzonych w atmosferze dwutlenku węgla dla próbek korundowo-cyrykonowych. Obserwuje się znaczny wzrost odporności na pękanie przy oddziaływaniu atmosfery do sześciu godzin i dłużej. Na tym etapie badań nie można jeszcze przedstawić hipotezy, którą można by poddać weryfikacji. Nie można wykluczyć jednak, że obserwowany efekt jest związany z termiczną dysocjacją dwutlenku węgla w obecności pary wodnej i jego oddziaływania na ziarna tlenku cyrkonu na powierzchni próbki.

## BADANIE MECHANIZMÓW ODPORNOŚCI NA PĘKANIE CERAMIKI $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$

Projekt badawczy 7 1013 91 01

Czas realizacji projektu: 92.04.01 - 93.12.31

doc.dr hab. inż. Henryk **Tomaszewski**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Wzmacnianie ceramiki poprzez indukowanie martenzytycznej przemiany fazowej dwutlenku cyrkonu w polu naprężeń propagującego makropęknięcia jest jednym z ważniejszych kierunków badawczych w obszarze materiałów ceramicznych. W wyniku dotychczas przeprowadzonych badań jednoznacznie udowodniono, iż czynnikiem odpowiedzialnym za obserwowane wzmocnienie jest metabilna odmiana tetragonalna dwutlenku cyrkonu. Powyższa konkluzja dotyczyła ceramiki spiekanej w warunkach utleniających.

Jak wykazały badania H.Tomaszewskiego, spiekanie ceramiki korundowo-cyrkonowej w warunkach wysokiego niedostatku tlenowego (próżnia rzędu 0.133 mPa) prowadzi do dalszego istotnego podwyższenia jej odporności na pęknięcie. Efekt ten przypisany został pojawieniu się metatrwałej odmiany regularnej  $\text{ZrO}_2$  w spiekach, tworzącej się w warunkach niedoboru tlenu w atmosferze spiekania i towarzyszącej jej niestechiometrii tlenowej. Właśnie niestechiometria tlenowa uznana została odpowiedzialną za "stabilizację" odmiany regularnej, a jej poziom (stężenie wakancji tlenowych) w omawianym projekcie badawczym określony.

Powyższe obserwacje pozwoliły na postawienie hipotezy, iż istnieje krytyczna wartość niestechiometrii tlenowej, przy której ma miejsce przemiana odmiany regularnej, niestabilizowanych wtrąceń  $\text{ZrO}_2$  rozproszonych w korundowej matrycy, w tetragonalną. Udowodnienie powyższej hipotezy stanowił planowany wynik końcowy części pierwszej projektu.

Jak wykazały badania, w/w przemiana ma miejsce w spiekach wypalanych w atmosferze o ciśnieniu parcjalnemu tlenu zawartym w przedziale  $1.4 - 1.8 \times 10^{-1}$  Pa, co z kolei odpowiada stężeniu wakancji tlenowych w podsiéci tlenowej dwutlenku cyrkonu równemu 3.12-5.25%. Wzrost zawartości tlenu

w atmosferze spiekania oraz odpowiadający temu spadek stężenia wakansji tlenowych w ziarnach dwutlenku cyrkonu, jak widać, prowadzą do zaniku odmiany regularnej i pojawienia się odmiany tetragonalnej i jednoskośnej. Towarzyszące punktowi przemiany, zmiany parametrów komórek jednostkowych faz  $ZrO_2$  zostały również określone.

W części drugiej projektu podjęto próby rozwinięcia istniejących teorii dotyczących mechanizmów odporności na pękanie, ze szczególnym uwzględnieniem naprężeń wewnętrznych powstałych w wyniku anizotropii rozszerzalności cieplnej faz składowych ceramiki korundowej i korundowo-cyrkonowej (o zawartości 15%  $ZrO_2$  w odmianie jednoskośnej).

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano, iż podstawowym mechanizmem odporności na pękanie w w/w materiałach, powodującym jednocześnie pojawienie się zjawiska krzywych R, jest mechanizm mostkowy. Na występowanie tego mechanizmu wskazały wyniki pomiarów długości pęknięć wokół odcisków Vickersa, charakter zależności wytrzymałości od siły nacisku piramidki, a także obserwacje mikroskopowe profili i przełomów pęknięć.

Źródłem mechanizmu mostkowego, jak stwierdzono, jest anizotropia rozszerzalności cieplnej ziaren badanych materiałów, w wyniku której pojawiają się wewnętrzne naprężenia. Oszacowane metodą elementów skończonych naprężenia wewnętrzne oraz wyniki badań wytrzymałościowych posłużyły do wyznaczenia krzywych T(c) dla badanych materiałów, charakteryzujących się słabą zależnością wytrzymałości od wielkości wady.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Hibner H., Jillek W.: Sub-critical crack extension and crack resistance in polycrystalline alumina, *J.Mat.Sci.*, 12, 1977, 117-25
- [2] Knehans R., Steinbrech R.: Memory effect of crack resistance during slow crack growth in notched  $Al_2O_3$  bend specimens, *J.Mat.Sci.Lett.*, 1, 1982, 327-29
- [3] Swanson P.L., Fairbanks C.J., Lawn B.R., Mai Y-W., Hockey B.J.: Crack - interface grain bridging as fracture resistance mechanism in ceramics: I. Experimental study on alumina, *J.Am.Ceram.Soc.*, 70, 1987, 4, 279-89
- [4] Mai Y-W., Lawn B.R.: Crack-interface grain bridging as a fracture resistance mechanism in ceramics:II. Theoretical fracture mechanics model, *ibid.*, 289-94

- [5] Steinbrech R.W., Schmenkel O.: Crack-resistance curves of surface cracks in alumina, *ibid.*, 71, 1988, 5 C-271-3
- [6] Reichl A., Steinbrech R.W.: Determination of crack-bridging forces in alumina, *ibid.*, 71, 1988, 6, C-299-301
- [7] Steinbrech R.W., Reichl A., Schaarwächter W.: R-curve behaviour of long cracks in alumina, *ibid.*, 73, 1990, 7, 2009-15
- [8] Llorca J., Steinbrech R.W.: Fracture of alumina: an experimental and numerical study. *J.Mat.Sci.*, 26, 1991, 6383-90
- [9] Majumdar B.S., Rosenfield A.R., Duckworth W.H.: Analysis of R-curve behaviour of non-phase-transforming ceramics. *Engin.Fract.Mech.*, 31, 1988, 4, 683-701
- [10] Bennison S.J., Lawn B.R.: Flaw tolerance in ceramics with rising crack resistance characteristics. *J.Mat.Sci.*, 24, 1989, 3169-75
- [11] Lathabai S., Lawn B.R.: Fatigue limits in noncyclic loading of ceramics with crack-resistance curves, *ibid.*, 4289-4306
- [12] Bennison S.J., Lawn B.R.: Role of interfacial grain-bridging sliding fraction in the crack-resistance and strength properties of nontransforming ceramics. *Acta metall.* 37, 1989, 10, 2659-71
- [13] Chantikul P., Bennison S.J., Lawn B.R.: Role of grain size in strength and R-Curve properties of alumina. *J.Am.Ceram.Soc.* 73, 1990, 8, 2419-27
- [14] Braun L., Bennison S.J., Lawn B.R.: Objective evaluation of short-crack toughness curves using indentation flaws: case study on alumina-based ceramics, *ibid.*, 75, 1992, 11, 3049-57
- [15] Boniecki M.: Rola mikrostruktury i wewnętrznych naprężeń cieplnych w zwiększeniu odporności na pękanie ceramiki na bazie  $Al_2O_3$ , *Prace ITME.* 1991, z.35
- [16] Boniecki M.: Weryfikacja modeli odporności na pękanie na przykładzie ceramiki korundowej 99.5%  $Al_2O_3$ . *Materiały Elektroniczne.* 20, 1992, 3, 21-34
- [17] Evans A.G., Faber K.T.: Crack growth resistance of microcracking brittle materials. *J.Am.Ceram.Soc.* 67, 1984, 4, 255-60
- [18] Rice R.W., Freiman S.W.: Grain-size dependence of fracture energy in ceramics: II, A model for noncubic materials. *J.Am.Ceram.Soc.* 1981, 6, 350-54
- [19] Tomaszewski H.: Wpływ mikrostruktury tworzywa korundowego na jego właściwości termomechaniczne. *Inżynieria Materiałowa.* 1990, 5, 130-34
- [20] Tvergaard V., Hutchinson J.W.: Microcracking in ceramics induced by thermal expansion of elastic anisotropy. *J.Am.Ceram.Soc.* 71, 1988, 3, 157-66

- [21] Boniecki M., Niezgoda T.: Internal thermal stresses in anisotropic polycrystalline ceramics. The Proceedings of European Ceramic Society Third Conference, Madrid, September 12-17, v.3 Engineering Ceramics, ed. 925-929, 1993, P.Duran, J.Fernandez.
- [22] Niezgoda T.: Opracowanie programu do obliczeń wewnętrznych naprężeń termicznych w ceramice, Praca wykonana na zamówienie ITME, 1992
- [23] Anstis G.R., Chantikul P., Lawn B.R., Marshall D.B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, Direct crack measurements. *J.Am.Ceram.Soc.* 64, 1981, 9, 533-38
- [24] Boniecki M.: Pomiary wytrzymałości i odporności na pękanie tworzyw ceramicznych z wykorzystaniem wglębniaka Vickersa do wprowadzania do próbek wad o określonej wielkości. Niepublikowana praca ITME, 1992
- [25] Marshall D.B.: An improved biaxial flexure test for ceramics. *Am.Ceram.Soc.Bull.* 59, 1980, 5, 551-53
- [26] Chantikul P., Anstis G.R., Lawn B.R., Marshall D.B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, Strength method. *J.Am.Ceram.Soc.* 64, 1981, 9, 539-43
- [27] Cook R.F., Lawn B.R., Fairbanks C.J.: Microstructure-strength properties in ceramics:I, Effect of crack size on toughness, *ibid.*, 68, 1985, 11, 604-15
- [28] Marshall D.B., Lawn B.R.: Flaw characteristic in dynamic fatigue, *ibid.*, 63, 1980, 9-10, 532-36
- [29] Fett T., Munz D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-cuvre behaviour, *ibid.*, 75, 1992, 4, 958-63

# CERAMICZNE TWORZYWA MAKRO I MIKROPOROWATE DO RAFINACJI CIEKŁYCH METALI ORAZ SEPARACJI UKŁADÓW KOLOIDALNYCH

Projekt badawczy 7 0282 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 93.12.30

dr inż. Jerzy **Czechowski**

## RAPORT SYNTETYCZNY

W ramach grantu realizowano dwa kierunki badań:

1. Opracowano technologie filtrów piankowych na bazie  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  i  $Al_2O_3$ .
2. Opracowanie technologii układów filtracyjnych do mikrofiltracji.

Celem badań nad tworzywami makroporowatymi było otrzymanie filtrów piankowych do filtracji ciekłych metali. Filtry na bazie  $Al_2O_3$  stosowane mogą być do filtracji aluminium i jego stopów, a na bazie  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  do filtracji stopów niklu, kobaltu, stali. Ze względu na rosnące zainteresowanie filtracją żeliwa i stopów miedzi, poszerzono badania o filtry, których podstawowym składnikiem jest SiC.

Otrzymywanie filtrów piankowych polega na nasycaniu gąbki poliuretanowej o jednorodnej, założonej, strukturze porów otwartych odpowiednią gęstwą, wyciśnięcia gąbki w taki sposób aby usunąć nadmiar gęstwy, a następnie wysuszeniu i wypaleniu materiału. W temperaturach około  $700^\circ C$  następuje wypalenie pianki poliuretanowej. Istotne jest; aby pokrywający ją materiał ceramiczny posiadał po jej wypaleniu wytrzymałość zapewniającą zachowanie niezaburzonej struktury gąbczastej, a spieczenie materiału w wyższych temperaturach nadało jej ostateczną wytrzymałość. Badano wpływ rodzaju surowców, dodatków i modyfikatorów oraz warunków wypalania na skład fazowy, gęstość pozorną, wytrzymałość i odporność na wstrząsy cieplne filtrów piankowych. Wybrane tworzywa wykorzystano do przeprowadzenia prób filtracji ciekłych metali. Opracowano sposób wytwarzania filtrów na bazie  $Al_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$  oraz SiC o charakterystyce zestawionej poniżej :

Lp.	Główne składniki	Gęstość pozorna [g/cm <sup>3</sup> ]	Wytrzym. na ściskanie [MPa]
1.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5-0,6	pow. 1,3
2.	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub>	0,6-0,75	1-2,3
3.	SiC	0,7-0,8	pow. 1,2

Przeprowadzone próby filtracji stopów aluminium, obrązu aluminiowego oraz żeliwa wykazały dobrą odporność mechaniczną, termiczną i chemiczną filtrów.

W ramach badań układów filtracyjnych do mikrofiltracji uzyskano nośniki na bazie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o średniej wielkości porów rzędu kilku do kilkudziesięciu mikronów, w zależności od użytych frakcji surowca o przepuszczalności dla wody przy nadciśnieniu 0,2 MPa powyżej 10000 l/m<sup>3</sup>h (nośnik rurkowy).

Opracowano technologię zanurzeniowego nanoszenia warstw z Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i ZrO<sub>2</sub> pracujących w zakresie mikrofiltracji. Na takich filtrach prowadzono filtracje wodnej zawiesiny tlenku glinu, niesklarowanego wina, ścieków przemysłowych, emulsji wodno-olejowej. We wszystkich przypadkach otrzymano klarowne przesącze, a obserwacje mikroskopowe wykazały zdolność zatrzymywania przez te przegrody cząstek o wymiarach powyżej 1 μm. Opracowana technologia pozwala na modyfikowanie grubości warstw w zakresie od kilkunastu do kilkudziesięciu mikronów.

Grubość i strukturę warstw określono na podstawie obserwacji prowadzonych metodą SEM.

Badania potwierdziły wysoką alkalo- i kwasoodporność filtrów, a także możliwość ich regeneracji poprzez odmywanie i wypalanie. Otrzymane filtry mogą stanowić nośnik dla ceramicznych membran do ultrafiltracji. Badania nad otrzymywaniem takich membran przy użyciu metody zol-żel są prowadzone w IMO.

# BADANIA DYFUZYJNOŚCI CIEPLNEJ ORAZ DYNAMIKI PROCESÓW WYWOŁANYCH W CIAŁACH STAŁYCH ZMIENNYM POLEM TEMPERATURY

Projekt badawczy 3 3627 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.26 - 94.07.31

doc.dr hab.inż. Marian Józef **Buda**

## RAPORT SYNTETYCZNY

Podjęta tematyka oprócz precyzyjnych badań parametrów cieplnych materiałów krystalicznych i kompozytów, zmierza do opracowania metod eksperymentalnych i teoretycznych określania właściwości fizyko - strukturalnych ciał stałych. Zwiększenie czułości i precyzji pomiarów zmian temperatury w procesach transportu ciepła stwarza nowe możliwości w w/w badaniach.

Badania nad dynamiką procesów cieplnych stanowią integralną część poszukiwań nowych sposobów modyfikacji właściwości fizyko - chemicznych warstw powierzchniowych ciał stałych. Obejmują one głównie procesy dyfuzyjne z udziałem ostrych gradientów temperatury wywoływanych okresowo. Dobór natężenia i czasu promieniowania stosowanego do nagrzewania powierzchni umożliwia sterowanie głębokością strefy efektywnej dyfuzji i w pewnych warunkach mechanizmami dyfuzji [3].

W części dotyczącej badania parametrów cieplnych ciał stałych opracowano oryginalną metodę prowadzenia eksperymentu i określania współczynników dyfuzyjności cieplnej [1]. Przebieg i parametry eksperymentu dostosowano do modelu matematycznego zmiennego i stałego źródła ciepła. Zastosowany elektroniczny układ pomiarowo - rejestracyjny umożliwia zapis bardzo małych zmian temperatury jednocześnie w kilku miejscach badanego układu. Pozwala to na analizę właściwości fizykostrukturalnych materiałów w dużym zakresie ich parametrów cieplnych.

Prowadzono badania nad czasowo-przestrzennymi zmianami temperatury w układach niejednorodnych [2]. Zastosowano metodę numeryczną TLM (Transmission Line Matrix). Badany układ stanowił pręt z rdzeniem o skokowej zmianie przewodnictwa cieplnego. Obliczenia wykonano dla dwóch wariantów:

---

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



w pierwszym z rdzeniem o współczynniku przewodności cieplnej  $\lambda$  a pozostałej części  $10^{-1} \lambda$ ; w drugim odwrotnie: rdzeń posiadał współczynnik przewodności cieplnej równy  $10^{-1} \lambda$ . Wyznaczono zmiany temperatury w kierunku osi pręta w funkcji odległości od źródła ciepła. Wynika z nich że np. po 0.1 s największe przyrosty temperatury wzdłuż osi Y występują w odległości 3 - 5 mm od źródła. Dla czasów większych od 0.1 s miejsca maksymalnych temperatur oddalają się od granicy powierzchni, a różnice temperatury maleją. Większe zmiany występują w przypadku większej przewodności rdzenia pręta.

W części obejmującej badania nad dyfuzyjnym transportem masy szczególną uwagę zwrócono na zmiany wywołane gradientem temperatury. W pracy [3] podano wyprowadzenie zależności pozwalającej określić poziom stężenia możliwy do uzyskania w procesie termodyfuzyjnego domieszkowania ciał w stanie stałym:

$$c(x) = c_0 \exp \left[ - \frac{D_{OT} E_T}{k D_0 (T_1 + \gamma \cdot x)} \right] \quad (1)$$

gdzie:

$c(x)$  - stężenie w odległości  $x$  od płaszczyzny 1 w której temperatura wynosi  $T_1$ ,

$c_0$  - stężenie uzyskane w warunkach izotermicznych,

$\gamma$  - gradient temperatury  $\frac{T_2 - T_1}{a}$

$T_2$  - maksymalna temperatura w płaszczyźnie 2 odległej od płaszczyzny 1, o wielkość  $a$ ,

$D_0$  - czynnik częstościowy dyfuzji izotermicznej,

$D_{OT} E_T$  - czynnik częstościowo-energetyczny termodyfuzji,

$k$  - stała Boltzmannna.

W/w wzory pokazują wpływ czynników termodynamicznych  $T$  i  $\gamma$  oraz parametrów charakteryzujących termodyfuzyjną migrację masy  $D_0$ ,  $D_{OT} E_T$  na zmiany poziomu stężenia.

Ponadto przeanalizowano i ustalono związek między poziomem stężenia (rozpuszczalności dyfuzyjnej), a termodyfuzyjnym unoszeniem masy.

$$u = D_{OT} D E_T \gamma t D_0^{-1} k^{-1} T^2 \quad (2)$$

gdzie:

$t$  - czas procesu termodyfuzji,

$D$  - współczynnik dyfuzji.

Okazuje się, że parametry decydujące o intensywności termodyfuzyjnego unoszenia masy mają wpływ na powstawanie różnic poziomu stężenia domieszek w porównaniu z poziomem otrzymanym w warunkach izotermicznych.

Przeprowadzono badania eksperymentalne dyfuzji oraz termodyfuzji w układach ceramika korundowa - metale [4,5]. Wyznaczono parametry dyfuzji i termodyfuzji pozwalające na sformułowanie zależności temperaturowych współczynników w/w procesów. Np. współczynniki dyfuzji  $\text{Ag} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3$  opisuje zależność :

$$D_{\text{Ag}} = 1.72 \cdot 10^{-8} \exp\left(-\frac{179.4 \cdot 10^{-4}}{RT}\right) \quad [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$$

Energię aktywacji podano w  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

Zmianę współczynnika termodyfuzji od temperatury zdefiniowanego zależnością ogólną

$$D_{\text{T}}(T) = \frac{D_{\text{OT}} E_{\text{T}}}{RT} \exp\left(-\frac{Q_{\text{d}}}{RT}\right)$$

gdzie:

$Q_{\text{d}}$  - energia aktywacji dyfuzji

Wyznaczono eksperymentalnie i otrzymano:

$$D_{\text{T}}(T) = \frac{3.02 \cdot 10^{-2}}{RT} \exp\left(-\frac{179.4 \cdot 10^{-4}}{RT}\right) \quad [\text{m}^2\text{s}^{-1}]$$

Wyniki uzyskane w czasie realizacji grantu przedstawiono w następujących publikacjach.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Buda M.J., Włosiński W.K.: Badania anizotropii przewodnictwa cieplnego kompozytów włóknistych. PAN Oddz. Kraków Prace Komisji Nauk Ceramicznych Ceramika 41 1992. PTC Polski Biuletyn Ceramiczny Nr 3
- [2] Małachowski M.J., Buda M.J., D.de Cogan: Zastosowanie metody TLM do numerycznej symulacji przepływu ciepła. Materiały Elektroniczne 1993, 4
- [3] Buda M.J.: Increase of limit solubility of solids caused by temperature gradient. Proceedings SPIE - The International Society for Optical Engineering. Liquid and Solid State Crystals: Physics, Technology, and Applications 1845, 1992
- [4] Buda M.J.: Badania eksperymentalne dyfuzji i termodyfuzji  $\text{Ag}$  w  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Materiały Elektroniczne 1994, 2
- [5] Buda M.J.: Correction by temperature gradient of diffused flows across ceramics-metal boundary. International Conferency ECERS Madryt 1993 r. - wersja poszerzona przygotowana do druku.

# SYNTEZA I WŁASNOŚCI NOWYCH FERROELEKTRYKÓW Z UKŁADU $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$

Projekt badawczy 3 0834 91 01

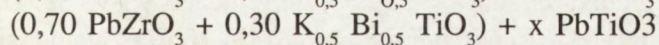
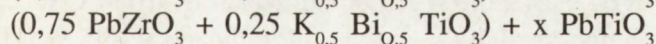
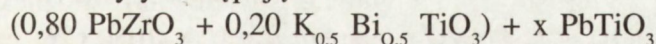
Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 94.09.30

dr inż. Teresa Zaremba

## RAPORT SYNTETYCZNY

Zbadano możliwość tworzenia się roztworów stałych w układzie trójskładnikowym  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  (w skrócie PZ-PT-KBT) w celu otrzymania nowych polikrystalicznych materiałów ceramicznych o własnościach ferroelektrycznych, mogących konkurować z niektórymi stosowanymi w praktyce materiałami typu PZT. Badania zależności fazowych w układzie przeprowadzono w wybranych obszarach subsolidusu tj. przy następujących stosunkach składników:  $\text{PbZrO}_3$  44,0-86,3% wag.,  $\text{PbTiO}_3$  4,5 - 44,0 % wag.,  $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  7,8 - 21,4 % wag. Stężenia składników wytypowano na podstawie danych literaturowych i wcześniejszych badań układu dwuskładnikowego  $\text{PbZrO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ , w wyniku których uzyskano ceramikę PZ-KBT spiekającą się w niższych temperaturach niż przemysłowa ceramika PZT oraz wykazującą wysoką przenikalność elektryczną i własności piezoelektryczne, ale stosunkowo niskie temperatury Curie w zakresie 140-210°C. Stąd próby podwyższenia temperatury Curie roztworów stałych PZ-KBT przez wprowadzenie trzeciego składnika tj.  $\text{PbTiO}_3$ , który charakteryzuje się wysoką  $T_C$  równą 490°C.

Badania objęły 27 zestawów o różnej zawartości 3 składników. Składy roztworów były następujące:



dla  $x = 0,0 - 0,8$ . Zestawy przygotowano z następujących substratów:  $\text{PbO}$  cz. d.a.,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  cz.d.a.,  $\text{ZrO}_2$  (produkcji francuskiej, gat. CS 10),  $\text{TiO}_2$  (Tytanpol RC produkcji Z.Ch. "Police") oraz  $\text{K}_2\text{CO}_3$  cz.d.a. Przed badaniami właściwymi przeprowadzono wstępne badania rozpoznawcze, w których ustalono warunki

ogrzewania w jakich próbki uzyskują skład odpowiadający stanowi równowagi w wyniku reakcji przebiegających w stałym stanie skupienia.

Wygrzewanie zestawów sprasowanych w brykiety prowadzono w zakresie temperatur 500-900°C, zmieniając temperaturę skokowo co 50°C, przy czasie ogrzewania 24 godziny, zapewniającym osiągnięcie przez składniki próbki stanu równowagi, charakterystycznego dla danej temperatury. Posługując się metodami różnicowej analizy termicznej oraz analizy rentgenograficznej ustalono, że w zakresie temperatur 600-700°C w całym badanym zakresie stężeń układu PZ-PT-KBT tworzą się roztwory stałe o strukturze perowskitu.

Przy optymalnym czasie syntezy cyrkonio-tytanianów ołowiu wynoszącym 3-5 godz. synteza roztworów stałych w omawianym obszarze układu PZ-PT-KBT zachodzi w pełni w zakresie 700-800°C, w zależności od stężenia  $\text{PbTiO}_3$  w roztworze stałym.

W celu otrzymania ceramiki perowskitowej na bazie zsyntezowanych roztworów stałych przeprowadzono badania ich spiekania określając podstawowe wskaźniki spiekalności otrzymanych spieków oraz ich mikrostrukturę. Badaniom spiekania poddano wybrane roztwory stałe o składzie  $(0,75 \text{PbZrO}_3 + 0,25 \text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3) + x\text{PbTiO}_3$  dla  $x = 0,0 - 0,8$ . Wybór podyktowany został wcześniejszymi ustaleniami, z których wynikało, że podstawowy roztwór stały o składzie 75 % mol.  $\text{PbZrO}_3$  i 25% mol.  $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  wykazuje wysoką stałą dielektryczną i własności piezoelektryczne, ale stosunkowo niską  $T_c$  równą 160°C.

Aby ograniczyć odstępstwa od stechiometrii, powstające w wyniku parowania ołowiu przy spiekaniu w temperaturach powyżej 1000°C, do wyjściowych składów dodawano 3 % PbO. Próbki przygotowane konwencjonalną metodą ceramiczną, prasowane pod ciśnieniem 300 MPa wypalano w zakresie temperatur 1000-1150°C w czasie 0,5 - 8 godzin. Stwierdzono, że spiekanie badanej ceramiki PZ-PT-KBT następuje w temperaturach 1000-1050°C w czasie 2-4 godzin. Gęstość względna spieków waha się w granicach 93-95 %. Uziarnienie ceramiki spiekanej w zakresie temperatur 1000-1050°C waha się w granicach od 3 do 12  $\mu\text{m}$ . Wzrost temperatury spiekania do 1100-1150°C powoduje wyraźny wzrost ziaren.

Otrzymane spieki o maksymalnym zagęszczeniu zostaną poddane badaniom podstawowych własności elektrycznych, co zgodnie z harmonogramem projektu badawczego - stanowi zadanie badawcze przewidziane do realizacji w roku 1994.

## KOMPOZYTOWE ELEKTROLITY STAŁE NA BAZIE Ca-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Projekt badawczy 3 3632 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.01 - 94.12.31

prof.dr hab. Grzegorz Róg

### RAPORT SYNTETYCZNY

Elektrolity stałe stanowią grupę materiałów ceramicznych, charakteryzujących się praktycznie czystym i wysokim przewodnictwem jonowym. Materiały te powinny ponadto odznaczać się odpowiednio dużą wytrzymałością mechaniczną oraz małą aktywnością chemiczną. Takie wymagania spełnia jedynie niewiele znanych dotąd przewodników jonowych. Przez dodanie do matrycy przewodnika jonowego, stosowanego jako elektrolit stały, obcej fazy odpowiedniego izolatora (bądź innego przewodnika jonowego) w postaci zdyspergowanej otrzymać można materiał o znacznie lepszych właściwościach od fazy macierzystej. Elektrolity stałe znajdują szerokie zastosowanie, między innymi:

- 1 w galwanicznych ogniwach stałych, służących do określania trwałości termodynamicznej związków chemicznych, zwłaszcza w wysokich temperaturach;
- 2 do budowy sond i sensorów elektrochemicznych do badania mieszanin gazowych, stopów metalicznych i roztworów stałych;
- 3 jako separatory bądź membrany w elektrolizerach, ogniwach paliwowych oraz w bateriach i akumulatorach elektrycznych.

Z tego względu aktualnie w wielu ośrodkach na świecie prowadzi się intensywne prace, mające na celu uzyskanie elektrolitów stałych o optymalnych właściwościach. Szeroki front badań obejmuje między innymi przewodniki kationowe z grupy β-alumin, a także dużą grupę elektrolitów kompozytowych, będących układami dyspersyjnymi. Przedmiotem naszych badań są elektrolity stałe, których głównym składnikiem jest β"-poliglinian wapnia, zaś ich celem jest otrzymanie elektrolitu kompozytowego, przewodzącego jony wapnia.

## Wyniki badań

### 1. Opracowanie metody otrzymywania proszków oraz spieków $\text{Ca-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Spośród kilku zastosowanych wariantów preparatyki ceramicznych próbek  $\beta$ -poliglinianu wapnia również cenne wyniki uzyskano, stosując proszki  $\text{Ca-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , otrzymane metodą współstrącania żeli odpowiednich wodorotlenków z roztworu azotanów wapnia, glinu i magnezu za pomocą amoniaku, a następnie przez obróbkę termiczną tych żeli, lub ze spieków  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , otrzymanych bezpośrednio z mieszaniny węglanów sodu i magnezu oraz  $\gamma$ - i  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Końcowy materiał w pierwszym przypadku otrzymano przez spieczenie proszku  $\text{Ca-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , w drugim zaś przez wymianę jonów sodu w spiekach  $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  na jony wapnia w stopionych solach wapnia (eutektyk  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) dokładny opis preparatyki próbek oraz ich właściwości przedstawiono w pracach [1,2].

### 2. Opracowanie metodyki pomiaru przewodnictwa elektrycznego dla przewodników jonów wapnia.

Naszym celem było opracowanie sposobu przygotowania próbki do pomiaru, jak i taki dobór układu pomiarowego, aby otrzymane wyniki umożliwiły charakterystykę właściwości elektrycznych badanego materiału. Stwierdzono, że bardziej wiarygodną jest metoda czterosondowa, oraz że metoda spektroskopii impedancyjnej daje oczekiwane rezultaty, jeśli otrzymane półokręgi impedancyjne nie są zbyt zniekształcone. Ponadto znaleziono elektrodę odwracalną względem jonów wapnia, sporządzając mieszaninę tlenku wapnia i  $\beta$ -poliglinianu wapnia. Tak przygotowana elektroda została z powodzeniem zastosowana do wyznaczenia przewodnictwa elektronowego badanych elektrolitów metodą asymetrycznej polaryzacji C.Wagnera. Opis metodyki przedstawiono w pracy [2].

### 3. Analiza termodynamiczna układu $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ .

Pomiary SEM siedmiu ogniw galwanicznych umożliwiły wyznaczenie danych termodynamicznych dla wszystkich sześciu połączeń, występujących w układzie  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ . Znajomość entalpii swobodnej tworzenia dla tych związków daje możliwość przewidzenia, czy pojawiają się one w trakcie preparatyki elektrolitów kompozytowych. Stwierdzono, że czysta faza dziesięcioglinianu wapnia, posiadająca strukturę  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  nie może współistnieć w równo-

wadze z fazą sześcioglinianu wapnia oraz, że ulega ona rozkładowi w temperaturach począwszy od 1078 K. Stąd wypływa wniosek, że aby otrzymać poliglinian wapnia o strukturze  $\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , należy zastosować domieszkę stabilizującą tę strukturę. Dokładne dane można znaleźć w pracach [3,4].

4. Określenie wpływu  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  na własności elektrolitu kompozytowego, którego głównym składnikiem jest  $\text{Ca-}\beta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Stosując metodę współstrącania żeli odpowiednich wodorotlenków, a następnie ich termiczną obróbkę, otrzymano serię sześciu spieków  $\beta$ -poliglinianu wapnia, zawierającego różne ilości  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (od 5 do 50 % molowych). Częstki heterofazy o wymiarach nie przekraczających 1  $\mu\text{m}$ , równomiernie rozmieszczone w fazie macierzystej, stanowiły podstawową cechę mikrostruktury otrzymanych preparatów. Z badań rentgenowskich wynika, że faza macierzysta była czystą fazą  $\beta$ . Na podstawie pomiarów przewodnictwa elektrycznego oraz jego składowej elektronowej stwierdzono, że otrzymane próbki są czystymi przewodnikami jonowymi, przy czym maksymalną wartość przewodnictwa jonowego (stanowiącą ok. 150 % wartości dla czystego  $\beta$ -poliglinianu wapnia w 900 K) odznaczały się spieki zawierające 17% mol.  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Również energia aktywacji przewodnictwa dla tego składu okazała się być najmniejsza (w zakresie 720 - 900 K). Analizując właściwości otrzymanych elektrolitów kompozytowych w aspekcie warunków, jakie musi spełniać dany materiał jako elektrolit stały stwierdzono, że można je stosować począwszy od temperatury 720 K. Dokładniejsze dane można znaleźć w pracy [5].

### Bibliografia

- [1] Róg G.i wsp.: High Temp.Mat.Proc. 10, 1992, 239
- [2] Róg G. i wsp.: Electrochim.Acta 38, 1993, 365
- [3] Róg G. i wsp.:J.Chem.Thermodyn. 25, 1993, 807
- [4] Róg G.i wsp.: High.Temp.Mat.Proc. 1993 - w druku
- [5] Bućko M.M.i wsp.: Thrd Euro-Ceramics. 2, 1993, 247

## NOWE TWORZYWA CERAMICZNE W ZASTOSOWANIU DO WYTWARZANIA PODŁOŻY SZCZEGÓLNI DLA TECHNOLOGII GRUBOWARSTWOWEJ

Projekt badawczy 7 0053 91 01

Czas realizacji projektu: 94.04.01 - 94.11.30

dr inż. Dorota Szwagierczak

### RAPORT SYNTETYCZNY

Przedmiotem projektu jest opracowanie technologii wytwarzania nowych podłoży ceramicznych do układów grubowarstwowych. Badania prowadzone są równolegle dla dwóch rodzajów podłoży charakteryzujących się obniżoną w stosunku do tradycyjnej ceramiki temperaturą wypalania i w konsekwencji stosunkowo niskimi kosztami wytwarzania.

Są to:

- podłoża ceramiczno-szklane zawierające  $Al_2O_3$  z dodatkiem 50% szklawa spiekane w temperaturze  $1000^{\circ}C$ ,
- podłoża na bazie AlN otrzymywane tzw. metodą zgrzewania przez prasowanie w temperaturze  $700^{\circ}C$ .

Tworzywo ceramiczno - szklane wydaje się atrakcyjnie tanią alternatywą w stosunku do ceramiki zawierającej 96%  $Al_2O_3$ , ustępującą jej jedynie pod względem przewodności cieplnej. Tego typu tworzywa od ponad dziesięciu lat wykorzystywane są zagranicą w wielowarstwowych układach, w których warstwy przewodzące są współwypalane z podłożem. W niniejszej pracy opracowano tworzywo ceramiczno-szklane przeznaczone na korpusy dla potencjometrów. W jego skład wchodzi 50% tlenku glinu (Tabular  $Al_2O_3$ ) i 50% szklawa  $CaO-B_2O_3-Al_2O_3-SiO_2$  o niskiej zawartości pierwiastków alkalicznych (0,6%), wyprodukowanego przez Hutę Szkła Okiennego "Szczakowa" w Jaworznie. W trakcie obróbki termicznej omawianych podłoży następuje częściowa krystalizacja szkła. Analiza rentgenowska wykazała obecność anortytu  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ . Tworzenie się fazy krystalicznej ma pozytywny wpływ na własności podłoża zapobiegając nadmiernemu płynięciu szkła, zmniejszając współczynnik rozszerzalności termicznej i poprawiając nieco wytrzymałość

---

Osrodek Badawczo-Rozwojowy Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów  
ul.Zabłocie 38, 30-701 Kraków



mechaniczną i przewodność cieplną.

Podłoża ceramiczno-szklane odznaczają się następującymi zaletami:

- niską temperaturą wypalania, znacznie obniżoną w porównaniu z temperaturą spiekania tradycyjnej ceramiki,
- szerokim zakresem wypalania (900-1100°C),
- mniejszą skurczliwość niż ceramika z  $Al_2O_3$ ,
- prostą technologią wytwarzania wykorzystującą stosowane powszechnie w przemyśle ceramicznym urządzenia i łatwo dostępne tanie surowce,
- dobrymi własnościami dielektrycznymi; wysoką rezystywnością skrośną ( $10^{14} \Omega \text{ cm}$ ), dużą wytrzymałością dielektryczną (17 kV/mm), dość niską stałą dielektryczną (8 przy 1MHz),
- stosunkowo niskim współczynnikiem rozszerzalności liniowej ( $5,7 \cdot 10^6$  w zakresie temp. 20-200°C),
- obniżoną w porównaniu z  $Al_2O_3$  twardością, co ułatwia obróbkę mechaniczną i zmniejsza stopień zużycia narzędzi,
- bardzo dobrą współpracą z warstwami przewodzącymi i rezystywnymi wykonanymi z typowych past stosowanych w technologii grubowarstwowej.

Podstawowymi wadami omawianych podłoży w porównaniu z ceramiką z  $Al_2O_3$  jest o rząd wielkości niższa przewodność cieplna i nieco mniejsza wytrzymałość na zginanie.

Drugim rodzajem podłoży będącym przedmiotem opracowania są podłoża na bazie AlN. W ostatnich latach azotek glinu został uznany za najbardziej obiecujący nowy materiał ceramiczny dla elektroniki. Łączy on bardzo dobre własności dielektryczne i mechaniczne z wysoką przewodnością cieplną i doskonale dopasowanym do monokrystalicznego krzemu współczynnikiem rozszerzalności termicznej.

W tradycyjnej technologii uzyskanie zwartej ceramiki z AlN jest trudnym procesem wymagającym zastosowania bardzo wysokiej temperatury (1800°C), atmosfery azotu i starannie dobranych dodatków ułatwiających spiekanie. W niniejszej pracy podjęto próbę otrzymania podłoży na bazie AlN o wysokim stopniu zagęszczenia w znacznie niższej temperaturze 700°C przy wykorzystaniu tzw. metody zgrzewania. Atmosfera ochronna nie jest w tym przypadku potrzebna ponieważ proces przebiega poniżej temperatury utleniania się AlN. Zgrzewanie podłoży polega na szybkim kilkuminutowym prasowaniu pod ciśnieniem 100-150 MPa ogrzanej do 700°C masy zawierającej obok AlN

odpowiednio dobrane dodatki tworzące fazę ciekłą, wypełniającą przestrzenie międzyziarnowe. Pod wpływem przyłożonego nacisku mieszanina odkształca się plastycznie i następuje szybkie i skuteczne zagęszczenie.

W celu właściwego doboru aktywatorów procesu zgrzewania przeprowadzono badania w mikroskopie grzewczym szeregu mieszanin zawierających łatwotopliwe eutektyki w układach:  $\text{PbO-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbF}_2\text{AlF}_3$ ,  $\text{PbO-PbF}_2$  oraz  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Wybrano dodatki tworzące fazę ciekłą w temperaturze około  $700^\circ\text{C}$ , zwilżające ziarna  $\text{AlN}$  i nie wchodzące z azotkiem glinu w gwałtowną reakcję, której towarzyszy wydzielanie fazy gazowej.

W podłożach wykorzystano azotek glinu otrzymany w Katedrze Ceramiki Specjalnej WIMiC AGH przy wykorzystaniu metody samorozwijającej się syntezy wysokotemperaturowej (SHS).

Aby uniknąć efektu utleniania się  $\text{AlN}$  podczas późniejszej obróbki termicznej warstw nanoszonych na podłoża wprowadzono do zgrzewanej masy jako antyutleniacz dodatek proszku  $\text{Si}$ .

Stosując jako aktywator procesu zgrzewania mieszaninę związków  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  uzyskano zwartą ceramikę przy zawartości 50% obj.  $\text{AlN}$ . Charakteryzuje się ona wysoką rezystywnością skrośną ( $10^{13} \Omega\text{cm}$ ), stałą dielektryczną 11 i współczynnikiem stratności  $2 \cdot 10^{-3}$  przy 1 MHz. W przypadku zastosowania jako dodatku do zgrzewania mieszaniny związków  $\text{PbF}_2$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  otrzymano ceramikę o dużym stopniu zagęszczenia przy znacznie wyższym udziale  $\text{AlN}$  dochodzącym do 70% obj.

Skład fazowy tych próbek nie jest jednak w wystarczającym stopniu ustabilizowany. W niektórych podłożach stwierdzono za pomocą analizy rentgenowskiej wytrącanie się małych ilości metalicznego ołowiu. W innych z kolei wykryto obecność krystalicznego  $\text{PbF}_2$  nie wykazywaną w większości próbek. W związku z tym konieczne jest dopracowanie warunków zgrzewania i chłodzenia podłoży oraz przypuszczalnie pewna modyfikacja składu tworzywa.

## OTRZYMYWANIE, STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI CIENKICH WARSTW CERAMICZNYCH NA PODŁOŻACH METALICZNYCH I CERAMICZNYCH

Projekt badawczy 7 0198 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 94.03.31

dr Anna Stoch

### RAPORT SYNTETYCZNY

Celem przedstawionego projektu jest otrzymywanie i badanie powłok hydroksyapatytowych nakładanych na implanty metaliczne i ceramiczne oraz powłok glinokrzemianowych nakładanych na podłoża metaliczne i ceramiczne.

Do nakładania powłok wykorzystano dwie metody:

- technikę sol-gel, pozwalającą otrzymać sposobem wynurzeniowym powłoki ceramiczne (cienkie filmy) zarówno na podłożu ceramicznym jak i metalicznym,
- metodę elektroforezy, pozwalającą otrzymywać powłoki ceramiczne na podłożu przewodzącym, których skład i grubość zależy od składu zawiesiny i parametrów elektrycznych procesu.

### POWŁOKI HYDROKSYAPATYTOWE

Implanty metaliczne spełniają stawiane im wymagania dotyczące właściwości mechanicznych ale problemem jest nadal szczelne związanie kości z powierzchnią metalu. Rozwiązanie tego problemu znaleziono poprzez zastosowanie powłok hydroksyapatytowych, których chemiczna struktura podobna do naturalnej kości, czyni powierzchnię metalu aktywną biologicznie. Oznacza to, iż powierzchnia taka zdolna jest do wytworzenia wiązań fizykochemicznych z żywą materią kostną, prowadzących do wzrostu komórek kostnych bezpośrednio na powierzchni endoprotezy. Powłoki takie nanosi się metodą napyłania plazmowego, jednakże z uwagi na wysoką temperaturę plazmy, hydroksyapatyt ulega przemianom strukturalnym co sprawia, iż skład otrzymanej powłoki różni się od składu materiału wprowadzonego do plazmy [1-2].

Zastosowana w tej pracy metoda elektroforetycznego nanoszenia powłok hydroksyapatytowych nie ingeruje w strukturę i skład fazowy hydroksyapatytu.

Jako materiał wyjściowy do sporządzania zawiesin wykorzystano hydroksyapatyt otrzymany na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH (zespół A. Ślósarczyk, Patent P-271 942) oraz hydroksyapatyt handlowy, dla celów laboratoryjnych, Aldrich Chemical Comp. Inc.. Powłoki hydroksyapatytowe nanoszono na stal nierdzewną, tytan metaliczny i na stop Co-Cr-Mo (Mikromed).

Hydroksyapatyt rozdrabniano w młynach obrotowo-wibracyjnych, konstruowanych w AGH, w specjalnie zbudowanej komorze tarflenowej, dobierając odpowiednie parametry procesu i środowisko mielenia, pozwalające uniknąć wtórnej aglomeracji cząstek. Kontrolę poszczególnych etapów rozdrabniania prowadzono na urządzeniu Sedigraph.

Sposób nanoszenia opisano we wniosku o udzielenie patentu, zarejestrowanym przez Dział Wynalazczości i Badań Patentowych AGH pod nr P-299328 z mocą od dnia 14.06.93 i przesłanym do Urzędu Patentowego w Warszawie.

Przeprowadzono też badania elektroforetycznego otrzymywania powłok hydroksyapatytowych ze środowiska sztucznego osocza [3].

Stosowano obróbkę termiczną naniesionych powłok celem lepszego związania ich z podłożem metalicznym. Dla poprawy przyczepności jak również w charakterze zapory dyfuzyjnej nakładano metodą sol-gel podpowłokę krzemionkową.

W organizmie żywym, w warunkach naturalnych, kość narasta w temperaturze 37°C. Badania Kokubo [4] wykazały, iż w obecności sztucznego osocza i bioaktywnego szkła można otrzymać powłokę apatytową. Przeprowadzone przez nas eksperymenty potwierdziły wyniki prac japońskich [4-5] i otrzymano powłokę apatytową na podłożu metalicznym bądź ceramicznym, zarówno w środowisku sztucznego jak i naturalnego osocza. Powłoka ta ma charakter bardziej amorficzny tak jak to zresztą bywa w warunkach naturalnych, gdzie porządkowanie struktury apatytu trwa w czasie (życie płodowe, okres niemowlęcy itd.).

Prace nasze wskazały również na korzystne działanie powłoki krzemionkowej nałożonej metodą sol-gel bezpośrednio na powierzchnię metalu bądź ceramiki [6]. Wytworzone w zetknięciu z osoczem grupy silanolowe sprzyjają wydzielaniu fosforanów i wiązaniu się ich z podłożem.

## POWŁOKI GLINOKRZEMIANOWE

Zastosowanie powłok ceramicznych w celu nadania specyficznych fizycznych i chemicznych właściwości powierzchni metali może znacznie poszerzyć zakres ich technologicznego wykorzystania. I tak, np. powłoki ze spieczonego korundu i stabilizowanego tlenku cyrkonu są powłokami barierowymi chroniącymi podłoże metaliczne przed korozją, a dzięki odpowiedniej grubości również izolującymi termicznie. Dla niektórych zastosowań układ  $Al_2O_3-SiO_2$  może prowadzić do znacznej poprawy właściwości względem monolitycznego tlenku. I tak, np. mulit posiada niższy współczynnik rozszerzalności termicznej niż korund, tym samym jest odporniejszy na szok termiczny. Dodatek mulitu obniża współczynnik przenikalności dielektrycznej materiału. Gdy mulit znajduje się na powierzchni spieku niezgodność współczynników rozszerzalności cieplnej dwóch materiałów może tworzyć powierzchnię naprężeń ściskających, które poprawią wytrzymałość spieku w wysokich temperaturach.

Powłoki glinokrzemianowe otrzymywano metodą sol-gel i metodą elektroforezy. Jako prekursor glinu i krzemu dla metody sol-gel wykorzystano odpowiednio pochodną butylową glinu i czteroetoksylan. Dobierając zadany stosunek obu składników (np. odpowiadający składowi mulitu), w wyniku kontrolowanej hydrolizy i polikondensacji uzyskiwano zol glinokrzemianowy z którego, metodą wynurzeniową, otrzymywano powłoki na metalu i na podłożu ceramicznym. Stosując obróbkę termiczną uzyskiwano zagęszczenie powłoki i związanie jej z podłożem. Stopień zagęszczenia powłoki i charakter krystaliczny zależy od rodzaju stosowanej obróbki cieplnej. Wolne wygrzewanie powłoki do temp.  $500^{\circ}C$  prowadzi do uzyskania struktur bardziej amorficznych, polikondensatów glinokrzemianowych. W wyższych temperaturach krystalizują formy tlenkowe [8-9] o bardzo drobnej strukturze krystalicznej, a następnie może tworzyć się związek chemiczny (np. mulit).

Elektroforetyczne nakładanie powłok glinokrzemianowych prowadzono z wodnych zawiesin bemitowo-krzemionkowych o wielkości cząstek fazy stałej poniżej 100 nm. Tak duża dyspersja cząstek jest korzystna dla otrzymania stosunkowo gęstych, glinokrzemianowych powłok. Skład fazowy otrzymywanych powłok, ich morfologię oraz reakcje na granicy faz metal-powłoka badano przy użyciu metod spektroskopii w podczerwieni, mikroskopii skaningowej, rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej, spektroskopii elektronowej ESCA. Ocenę odporności korozyjnej powłok prowadzono wyznaczając krzywe polaryzacyjne.

Rezultatem przeprowadzonych badań jest opracowanie dwu sposobów otrzymywania warstw glinokrzemianowych: cienkich przy zastosowaniu metody sol-gel oraz grubych wykorzystując zjawisko elektroforezy. W tym drugim przypadku istotnym osiągnięciem jest prowadzenie procesu elektroforetycznego nanoszenia przy użyciu sol-u dwuskładnikowego. Uzyskany materiał doświadczalny daje podstawę do regulowania składu i struktury wytwarzanych powłok.

Mimo, iż projekt badawczy zakładał cele preparatywne, uzyskane wyniki mogą rzucić światło na naturę i mechanizm procesów zachodzących na granicach fazowych. Wskazują one na istotne znaczenie podobieństwa natury chemicznej warstwy i implantu, szczególnie wyraźne w przypadku powłok metali, gdy warstwa krzemianowa okazuje się strukturą trwalszą od fosforanowej. Poznanie tych zależności zaowocowało koncepcją powłoki dwuwarstwowej: hydroksyapatytu na warstwie krzemianowej na metalu.

Zgromadzony materiał eksperymentalny jest obecnie w końcowej fazie opracowywania, które umożliwi wyciągnięcie wniosków co do natury zjawisk zachodzących na granicy faz, w czasie obróbki termicznej.

## BIBLIOGRAFIA

opublikowana w latach 1992-1993 lub zgłoszona do prezentacji w roku 1994

- [1] Stoch A.: Powłoki bioceramiczne na implantach metalicznych. Referat wygłoszony w Technicznym Uniwersytecie Otwartym przy AGH, 25 maj 1993 r. (cykl tematyczny: Wykłady Powszechne )
- [2] Stoch A.: Ceramiczne powłoki ochronne nanoszone metodą sol-gel i metodą elektroforezy, Referat wygłoszony na IV Krajowej Konferencji "Korozja '93", Warszawa, 1-4.06 1993 (Materiały konferencyjne 171-174) .
- [3] Stoch A. i Brożek A.: Electrodeposited hydroxyapatite coatings on metal implants, The Proceedings of the Third European Ceramic Society Conference, 12-17.09.1993, Madrid, V. 3 73-79 pp
- [4] Kokubo I.: Novel bioactive materials derived from glasses, Proc. Internat. Congress on Glass, Madrid, 1992, 7, 119-137
- [5] Stoch A., Brożek A., Jastrzębski W., Bolek A. i Sasiadek U.: Formation of phosphate coatings on metal implants from natural and synthetic body fluid, Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Ceramika Polski Biuletyn Ceramiczny 43, 1993 5

- [6] Stoch A., Stoch J. and A. Rakowska A.: An XPS study of silica sol-gel/metal substrate interaction. Abstracts of 5th Conference on Applications of Surface and Interface Analysis ECASIA' 93, p.185, Catania 4-8 October 1993, Italy
- [7] Stoch A., Brożek A., Stoch J., Błaż T., Trybalska B.: Silicate protective coatings on metals obtained by sol-gel method. Proc.of the 12th Scandinavian Corrosion Congress and Eurocorr '92, 31.May-4 June 1992, Dipoli Espoo, Finland, I, 421-429 pp.
- [8] Stoch A., Lejda W., Paluszkiwicz C., Długoń E., Błaż T., Rakowska A., Stoch J.: Sol-gel preparation of silica or silica-mexoy coatings on metal substrates. Boletín De La Sociedad Española De Cerámica Y Vidrio, XVI International Congress On Glass, 7, 1992, 275-280 pp.
- [9] Stoch A., Długoń E., Bursa M., Jastrzębski J. and Stoch J.: Electrophoretically deposited aluminosilicate coatings from nanosized colloids, Referat zgłoszony na Third International Conference on Adhesion And Surface Analysis, która odbędzie się w Loughborough University of Technology, (UK), 12-14.04.1994
- [10] Stoch A., Bursa M., Długoń E., Stoch J., Jastrzębski W.: Alumina coatings on metals obtained by electrophoresis. Komunikat zgłoszony na 45th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, 28.VIII.-2.IX.1994, Porto-Portugal
- [11] Stoch A., Buczak H.: Sposób nanoszenia hydroksyapatytu na powierzchnię metali. Wniosek o udzielenie Patentu, zgłoszony w Dziale Wynalazczości i Badań Patentowych AGH i zarejestrowany pod Nr P-299328 (przesłany do Urzędu Patentowego w Warszawie)

#### SEMINARIA

1. Seminarium przeprowadzone w Zakładzie Krystalochemii i Chemii Krzemianów Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH "Powłoki Hydroksyapatytowe na implantach metalicznych. (A. Stoch, czerwiec 1993).
2. Współudział w Seminarium Wydziałowym planowanym na dzień 15 stycznia 1994 na temat Ceramiki Hydroksyapatytowej. A. Stoch: "Powłoki Hydroksyapatytowe na Implantach Metalicznych".
3. Seminarium Wydziałowe zaplanowane na marzec 1994 na temat: "Powłoki Ceramiczne Otrzymywane Metodą Elektroforezy" (A. Stoch).

## CERAMICZNE MATERIAŁY IMPLANTACYJNE NA BAZIE FOSFORANÓW WAPNIOWYCH

Projekt badawczy 7 0329 91 01

Czas realizacji projektu: 92.01.01 - 94.12.31

dr inż. Anna Ślósarczyk

### RAPORT SYNTETYCZNY

Prowadzone w ramach niniejszej pracy badania dotyczą otrzymania, określenia właściwości fizyko-chemicznych, przeprowadzenia testów *in vitro*, *in vivo* oraz prób klinicznych ceramicznych materiałów implantacyjnych na bazie fosforanów wapniowych, w tym głównie tworzywa hydroksyapatytowego.

Hydroksyapatyt, z uwagi na chemiczne i mineralogiczne podobieństwo do substancji nieorganicznej kości i zębów uważany jest obecnie za najbardziej biogodny materiał implantacyjny.

Opracowano warunki syntezy proszków fosforanów wapniowych z których po zaformowaniu i obróbce cieplnej otrzymano kształtki implantacyjne. Wytworzono próbki implantów w formie zwartej, porowatej oraz granul.

Potwierdzono wysoką czystość chemiczną oraz żądany, z punktu widzenia wymagań medycznych, skład fazowy bioceramiki.

Określono parametry wytrzymałościowe, mikrostrukturę oraz stopień spieczenia tworzyw.

W przeprowadzonych testach *in vitro* w oparciu o hodowlę fibroblastów ludzkich, potwierdzono, iż opracowane tworzywo hydroksyapatytowe nie wykazuje żadnego działania cytotoksycznego.

W długoterminowych badaniach *in vivo* z wykorzystaniem jako zwierząt doświadczalnych królików, szczurów, kotów oraz owiec potwierdzono wysoką biogodność oraz bioaktywność tworzywa HAp.

Przeprowadzone testy kliniczne potwierdziły jego pełną przydatność jako materiału implantacyjnego w stomatologii zachowawczej, w leczeniu głębokich kieszonek kostnych, hipoplazji szkliwa zębowego, nadwrażliwości zębiny oraz do pokryć bezpośrednich i pośrednich miazgi zębowej.



Opracowane w ramach wykonywania niniejszej pracy hydroksyapatytowe tworzywo implantacyjne dla stomatologii jest obecnie na etapie wdrożenia do produkcji przemysłowej.

Badania są kontynuowane, a ich celem jest między innymi poszerzenie zakresu zastosowań bioceramiki hydroksyapatytowej w medycynie.

Uzyskane wyniki zamieszczono w 12 publikacjach naukowych oraz zaprezentowano na 6 konferencjach krajowych i zagranicznych.

## OPRACOWANIE CERAMIKI PLZT DO DETEKCJI IR

Projekt badawczy 7 0667 91 01

Czas realizacji projektu: 92.03.01 - 94.12.31

dr inż. Andrzej **Łoziński**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Ceramiki systemu PLZT stanowią roztwory stałe cyrkonianu ołowiu i tytanianu ołowiu w których ponadto część atomów ołowiu w sieci krystalicznej zastąpiona jest atomami lantanu.

Pośród nowoczesnych materiałów ferroelektrycznych pewne kompozycje ceramiczne systemu PLZT posiadają znaczny współczynnik piroelektryczny, porównywalny ze współczynnikami materiałów krystalicznych tradycyjnie stosowanych do detekcji IR. Ponadto ceramika wykazuje pewne korzystne cechy w porównaniu z kryształami, np. niższy koszt wytwarzania, łatwiejszą obrabialność, brak łupliwości.

Celem badań jest opracowanie, wykonanie i przebadanie różnych kompozycji ceramicznych PLZT pod kątem przydatności na detektory piroelektryczne, a temat zakończy się opracowaniem piroelektrycznego detektora promieniowania na ceramicie PLZT.

Do grudnia 1993r. w ramach projektu wykonano następujące prace:

- Opracowano i wykonano wybrane ferroelektryczne kompozycje PLZT, które na podstawie wcześniejszych doniesień rokowały dobre właściwości piroelektryczne. Kompozycje wytwarzano dwuetapową metodą z udziałem próżniowego "hot pressingu", a następnie spiekania w atmosferze tlenku ołowianego.
- Opracowano nową metodę wytwarzania proszków wyjściowych ołowiolantanowego-cyrkonianotytanianu, która jest daleko idącą modyfikacją opracowanej uprzednio metody, będącej przedmiotem patentu. Kierownik grantu jest jej współautorem.
- Przeprowadzono badania strukturalne opracowanych kompozycji.
- Opracowano metodę pomiarów parametrów termicznych materiałów

ceramicznych i wykonano pomiary wytworzonych kompozycji.

- Opracowano i skonstruowano skomputeryzowane stanowisko do badania parametrów dielektrycznych ferroelektryków w funkcji temperatury.
- Wykonano badania temperaturowych zależności parametrów dielektrycznych wytworzonych kompozycji PLZT.
- Opracowano metodę pomiaru i wykonano skomputeryzowane stanowisko do dynamicznych badań współczynnika piroelektrycznego w szerokim zakresie temperatur.
- Na podstawie dokonanych badań wyselekcjonowano kompozycję optymalną do zastosowań na detektory piroelektryczne. Okazała się nią tetragonalna kompozycja PLZT o składzie 12/40/60. W powyższym zapisie dwie ostatnie liczby oznaczają stosunek cyrkonu do tytanu, zaś pierwsza oznacza procent atomowy lantanu zastępujący atomy ołowiu w sieci krystalicznej.
- Opracowano metodę pomiaru i stanowisko do pomiaru parametrów impulsowych detektorów piroelektrycznych.

Ponadto w ramach dotychczasowych prac:

- Dokonano dwóch zgłoszeń patentowych: na detektor energii całkowitej impulsu oraz na elektrodę o dużej zdolności pochłaniania energii promienistej.
- Dokonano jednej prezentacji na międzynarodowej konferencji Eurosensor VII w 1993 roku w Budapeszcie.

# OPRACOWANIE WARUNKÓW TECHNICZNYCH WYTWARZANIA MATERIAŁÓW STYKOWYCH SREBRO- TLENKI METALI NIE ZAWIERAJĄCYCH TLENKU KADMU

Projekt badawczy 7 0939 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 93.12.31

prof.dr inż. Stanisław **Stolarz**

## RAPORT SYNTETYCZNY

Przeprowadzone badania dotyczyły materiałów srebro-tlenki metali /miedzi  $\text{Cu}_2\text{O}$ , żelaza  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , cynku  $\text{ZnO}$ , chromu  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , ołowiu  $\text{PbO}$ / z przeznaczeniem na styki elektryczne. Materiały te wytwarzano metodą metalurgii proszków przez prasowanie mieszanek proszków srebra i tlenku, spiekanie i powtórne prasowanie zwane też kalibrowaniem. Zawartość wymienionych tlenków wahała się od 5 do 15%. Przy zastosowaniu aparatu Gemini określono powierzchnię właściwą oraz całkowitą objętość porów proszków. Przesiewany i preparowany proszek srebra zmieszano z odpowiednią ilością wymienionych tlenków, prasowano na próbki cylindryczne o średnicy 8 mm i wysokości około 2 mm, spiekano w atmosferze powietrza i powtórnie prasowano celem dodatkowego zagęszczenia materiałów. Po określeniu podstawowych właściwości mechanicznych i elektrycznych do dalszych badań wytypowano materiały  $\text{AgCuO}$ ,  $\text{AgFe}_2\text{O}_3$  i  $\text{AgZnO}$ , które rokowały uzyskanie zadawalających własności eksploatacyjnych.

Materiały te poddano badaniom gęstości, twardości oraz obserwacjom mikrostruktury na mikroskopie metalograficznym. Obserwacje mikrostruktury wykazały równomierne rozmieszczenie cząstek tlenków w osnowie srebra. Ponieważ materiały te stosowane są na styki elektryczne, podstawową ich charakterystyką jest ocena własności eksploatacyjnych (użytkowych). Badania te obejmowały erozję łukową styków przy łączeniu prądu, rezystancję zestykową w czasie pracy łączeniowej oraz szczepianie statyczne styków. Z kolei po próbach elektroerozyjnych przeprowadzono badania składu na powierzchni materiałów stykowych za pomocą mikroskopu skaningowego z przystawką EDS. Przeprowadzając badania własności użytkowych w celu ułatwienia pro-

cesu lutowania nakładek stykowych do odpowiednich podkładek, konieczna jest bardzo cienka warstewka z czystego srebra o grubości około 0,1 mm, którą otrzymuje się przy prasowaniu mieszanek proszków.

Dla badanych materiałów stykowych  $\text{AgCuO}$ ,  $\text{AgFe}_2\text{O}_3$  i  $\text{AgZnO}$  optymalne parametry wytwarzania są następujące: ciśnienie prasowania - 500 MPa, temperatura spiekania -  $700^\circ\text{C}$ , czas spiekania - 1 godzina, atmosfera spiekania - powietrze, ciśnienie powtórnego prasowania /kalibrowania/ - 1000 MPa. Próby zastosowania przeróbki plastycznej spieków nie dały zadowalających rezultatów.

Badania eksploatacyjne wykazały, że najlepsze właściwości ze względu na erozję łukową styków przy łączeniu prądów posiadają materiały  $\text{AgCuO}$  5,  $\text{AgCuO}$  10,  $\text{AgFe}_2\text{O}_3$  5 i  $\text{AgZnO}$  15. Charakteryzowały się one również dwukrotnie mniejszą rezystancją zestykową w czasie pracy łączeniowej. Natomiast badania szczepiania statycznego styków nie wykazały istotnych różnic między badanymi materiałami.

Określone w niniejszej pracy optymalne parametry technologiczne wytwarzania i przeprowadzone badania eksploatacyjne materiałów stykowych stwarzają podstawę do zastosowania materiałów  $\text{AgCuO}$  5,  $\text{AgCuO}$  10,  $\text{Ag-Fe}_2\text{O}_3$  5 i  $\text{AgZnO}$  15 w przemyśle aparatów elektrycznych w stycznikach, przekaźnikach, przetłącznikach nisko- i średnionapięciowych.

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

Projekt badawczy 7 5201 00 605

Czas realizacji projektu: 93.08.01 - 95.06.30

dr inż. Wiesława Olesińska

## RAPORT SYNTETYCZNY

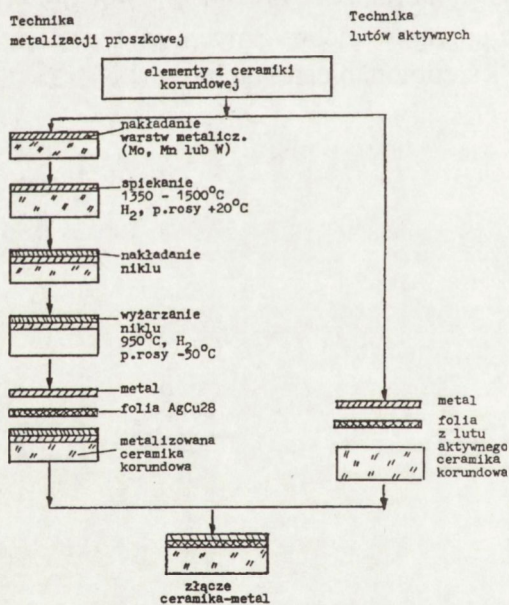
Celem projektu jest opracowanie technologii bezpośredniego spajania ceramiki z metalami z wykorzystaniem spoiw aktywnych typu Ag Cu Ti. Zastosowanie ich umożliwi znaczne uproszczenie i potanie technologii łączenia. Wyeliminuje ona bowiem spiekanie na ceramice warstw metalicznych, a zatem konieczność stosowania wysokich temperatur (ok. 1300 - 1450° C) i atmosfer ochronnych (N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> z regulowaną zawartością tlenu). Spajanie przy uży-

ciu lutów aktywnych przeprowadza się w próżni w temperaturze ok. 850-900°C:

Porównanie obu technik przedstawiono na Rys.1.

Złącza wytwarzane z wykorzystaniem wysokotemperaturowej techniki metalizacji mają bardzo wysokie parametry użytkowe: naciek helu  $1,33 \cdot 10^{-9} \text{ Pa m}^3 \text{ s}^{-1}$ , wytrzymałość mechaniczna 60÷70 MPa, odporność na wstrząs cieplny zarówno w ośrodku ciekłym (0÷100°C) jak i gazowym (-55 do +165°C).

Dzięki temu mogą być wykorzystane w urządzeniach elektronicznych do specjalnych zastosowań np.: praca w podwyższonej temperatu-



Rys. 1 Schemat porównawczy technik spajania.

rze, praca przy obciążeniu termicznym i mechanicznym, w aparaturze elektronicznej: łączności, medycyny, techniki jądrowej itp.

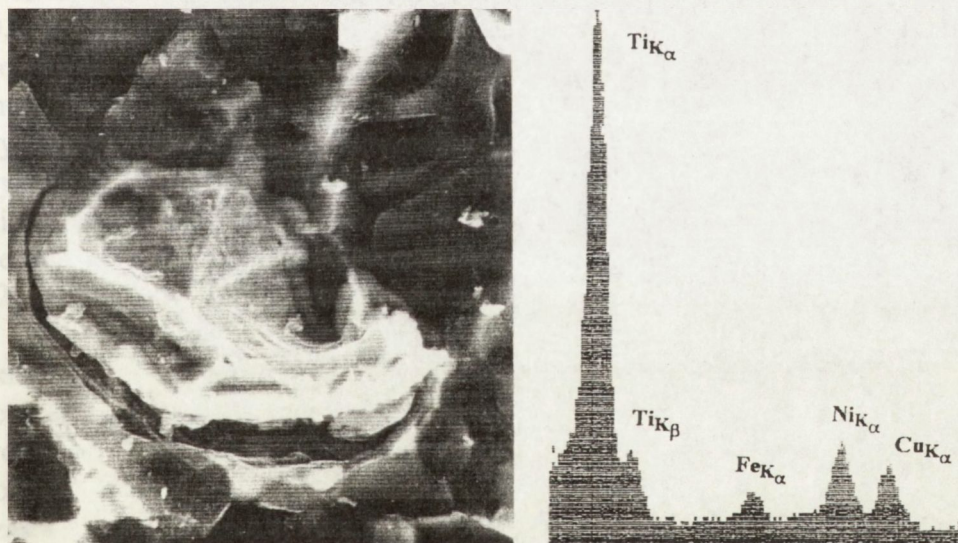
Niektóre właściwości złączy ceramika-metal wytwarzanych techniką lutów aktywnych np. wytrzymałość mechaniczna mogą przewyższać parametry identycznych złączy lutowanych z warstwami metalicznymi spiekanymi na ceramice. Natomiast próżnioskazność złączy jest nieporównywalna dla obu technik. Przy stosowaniu lutów aktywnych jest ona nieco gorsza niż w technice metalizacji proszkowej.

Przyczyny mogą być różnorodne, np.:

- słaba zwilżalność ceramiki przez lut aktywny,
- mikrodefekty w warstwie lutowia,
- mikrodefekty w ceramice spowodowane wysoką aktywnością składników spajania.

Dwie pierwsze przyczyny można łatwo sprawdzić i wyeliminować, natomiast trzecia wymaga przeprowadzenia gruntownych i systematycznych badań dyfuzji i migracji poszczególnych składników spajania oraz nowowytworzonych faz.

Wstępne badania wykazały powstawanie na powierzchni i w głębi ceramiki wydzielen metalicznych, wokół których już występują mikropęknięcia, (Rys.2).



Rys. 2 Mikrostruktura ceramiki po zerwaniu złącza. Widoczne mikropęknięcie w ceramice o pow.  $35 \times 30 \mu m$  wokół wydzielienia metalicznego. OPTON SEM, 2000x. Skład chemiczny wydzielienia oznaczony za pomocą sondy elektronowej.

Podstawowym celem projektu jest określenie parametrów spajania, przy których nie pojawiają się defekty w mikrostrukturze ceramiki.

Pozwoli to rozszerzyć zakres stosowania złączy wytwarzanych z wykorzystaniem lutów aktywnych dla elektroniki specjalnej (obudowy, przepusty) Aspekt ekonomiczny tego przedsięwzięcia przedstawiono na Rys.1.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Włosiński W., Olesińska W.: An influence of titanium on activity and penetration of Ag Cu Ti In solder components into alumina ceramics. The Proceedings of the Third European Ceramic Society Conference, 1993, Madrid, P.Duran, J. F. Fernandez, 1993, 1141 - 46 pp.
- [2] Włosiński W., Olesińska W.: Alumina-Fe Ni<sub>42</sub> foil and Ag Cu Ti In alloy joints and their high thermal shock resistance, Materiały Elektroniczne, 21, 1993, 2, 21 - 32



## USTALENIE WARUNKÓW WYTWARZANIA MAGNETYCZNIE MIĘKKICH RDZENI TOROIDALNYCH Z PŁASKĄ PĘTLĄ HISTEREZY WYKONANYCH Z AMORFICZNYCH TAŚM MAGNETYCZNIE MIĘKKICH

Projekt badawczy 7 7361 91 02

Czas realizacji projektu: 92.04.01 - 93.12.31

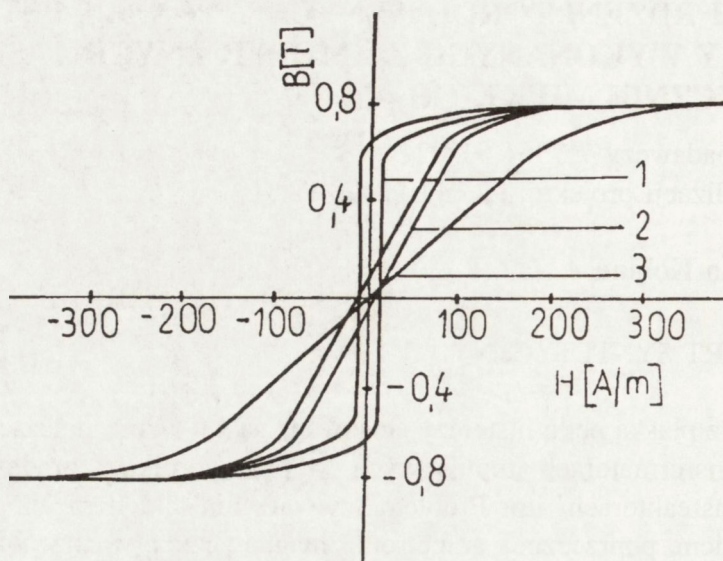
dr Roman Kolano

### RAPORT SYNTETYCZNY

Rdzenie z płaską pętlą histerezy stosowane są we wzmacniaczach magnetycznych, transformatorach impulsowych, w przetwornikach prądowo-napięciowych /transreaktorach/ itp. Problem wytwarzania takich rdzeni wiąże się z indukowaniem poprzecznej anizotropii magnetycznej w rdzeniu podczas obróbki termomagnetycznej, która powoduje, że przemagnesowanie rdzenia w kierunku poobwodowym daje pętlę histerezy z bardzo małą remanencją  $B_r$  (0,01-0,1T). Zagadnienie to jest aktualnie badane w szeregu ośrodkach w świecie. W Polsce, problematyka ta jest realizowana w Instytucie Metali Nieżelaznych w ramach projektu sponsorowanego przez Komitet Badań Naukowych. Przedmiotem badań są próbki w postaci pasków i rdzeni toroidalnych wykonane z taśm amorficznych na osnowie kobaltu i żelaza. Taśmy na osnowie kobaltu posiadają prawie zerową magnetostrykcję ( $\lambda_s = 10^{-6}$ ) i różne indukcje nasycenia  $B_s$  (0,6T; 0,8T; 1T). Taśmy na osnowie żelaza mają  $B_s = 1,5T$  i  $\lambda_s = 25 \cdot 10^{-6}$  oraz  $B_s = 1,7T$  i  $\lambda_s = 35 \cdot 10^{-6}$ .

Do wytwarzania w próbce poprzecznej anizotropii indukowanej, stosowano układ do obróbki termomagnetycznej składający się z pieca rurowego sprzężonego z selenoidem. Obróbkę termomagnetyczną w poprzecznym polu magnetycznym prowadzono w dwóch etapach. W pierwszym etapie próbkę nagrzewano do temperatury 570K i wytrzymywano ją w tej temperaturze przez określony czas i następnie studzono z odpowiednią prędkością w poprzecznym polu magnetycznym. Zbadano wpływ wartości pola poprzecznego, prędkości studzenia oraz czasu wytrzymania próbki w temperaturze 570K na kształt pętli histerezy. Stwierczono szczególnie silny wpływ tych parametrów na kształt pętli histerezy

rdzeni wykonanych z taśm  $\text{Co}_{71,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Mn}_2\text{Mo}_1\text{Si}_9\text{B}_{14}$  ( $B_s = 0,8\text{T}$ ).



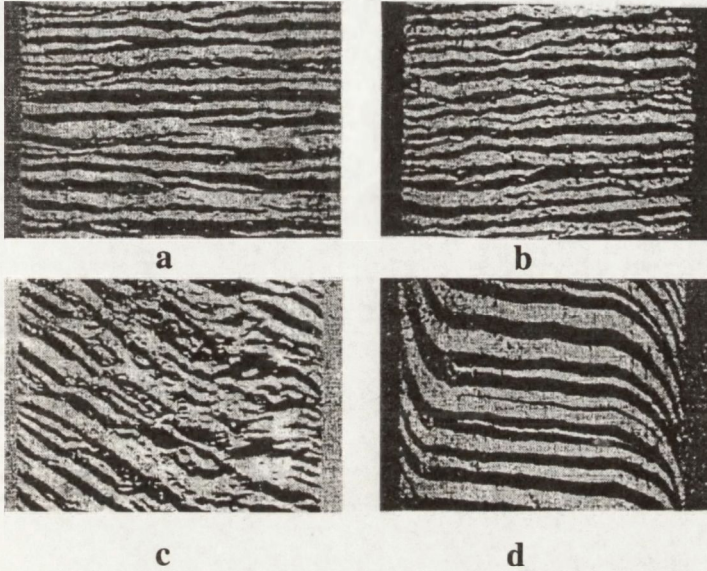
Rys. 1 Wpływ poprzecznego pola magnetycznego na kształt pętli histerezy dla rdzeni  $\text{Co}_{71,5}\text{Fe}_{2,5}\text{Mn}_2\text{Mo}_1\text{Si}_9\text{B}_{14}$   
1 -temperatura obróbki  $T_a=420\text{K}$ , 2 - $T_a=460\text{K}$ , 3 - $T_a=570\text{K}$

W tablicy 1 przedstawiono parametry pętli histerezy rdzeni po obróbce w poprzecznym polu magnetycznym  $160\text{KA/m}$  i prędkości studzenia około  $3\text{ K/min}$ .

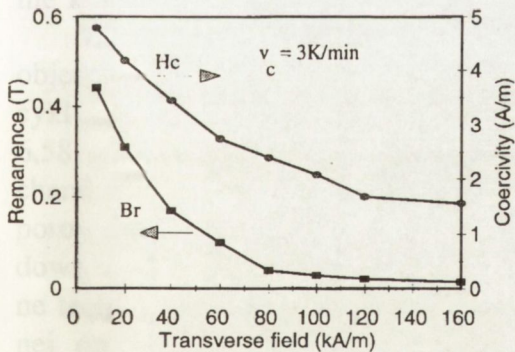
Tablica 1.

Lp	$B_s$ [T]	$B_r$ [T]	$H_c$ [A/m].	$B_{80}$ po obróbce [T]
1	0,6	0,07	0,5	0,4
2	0,8	0,05	0,3	0,6
3	1,0	0,1	2,0	0,7
4	1,5	0,15	2,5	0,6
5	1,7	0,2	3,0	0,8

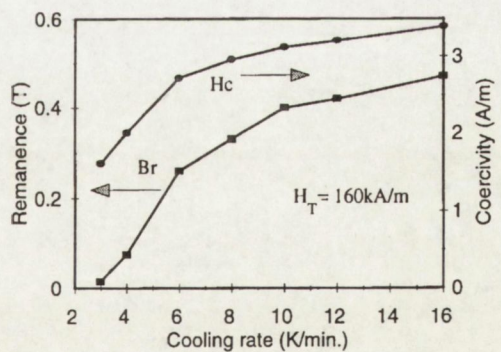
W przypadku stopu  $\text{Co}_{71.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_2\text{Mo}_1\text{Si}_9\text{B}_{14}$  przeprowadzono badania wpływu wartości poprzecznego pola magnetycznego na strukturę domenową oraz na  $B_r$  i  $H_c$ , uzyskując interesujące ustalenia doświadczalne, które rozszerzają wiedzę w tej dziedzinie (Rys. 2, 3 i 4).



**Rys. 2** Wpływ poprzecznego pola magnetycznego  $H_T$  na strukturę domenową stopu  $\text{Co}_{71.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_2\text{Mo}_1\text{Si}_9\text{B}_{14}$ : a)  $H_T=160$  kA/m; b)  $H_T=80$  kA/m; c)  $H_T=40$  kA/m, d)  $H_T=8$  kA/m.



**Rys. 3** Zależność  $B_r$  i  $H_c$  od pola  $H_T$  dla stopu jak na Rys.2, dla prędkości studzenia  $v_c=3$  K/min.



**Rys. 4** Zależność  $B_r$  i  $H_c$  od prędkości studzenia  $v_c$  dla  $H_T=16$  kA/m.

Spośród zbadanych stopów, stop  $\text{Co}_{71.5}\text{Fe}_{2.5}\text{Mn}_2\text{Mo}_1\text{Si}_9\text{B}_{14}$  jest najbardziej podatny na formowanie pożądanego kształtu pętli histerezy. Rokuje on szersze zastosowanie w praktyce. Obecnie z tego stopu przygotowywane są próbki do badań aplikacyjnych w urządzeniach elektronicznych.

Dzięki zrealizowaniu niniejszego projektu badawczego, poza osiągnięciami poznawczymi, stworzono bazę techniczną umożliwiającą produkcję rdzeni na niedużą skalę i dla określonych gabarytów rdzeni.



## OPRACOWANIE KOMPOZYTU WŁÓKNO WĘGLOWE-MIEDŹ

Projekt badawczy 7 1020 91 01

Czas realizacji projektu: 91.10.01 - 93.12.30

prof. dr hab. inż. Władysław K. **Włosiński**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Kompozyty o matrycy metalicznej wzmocnionej włóknami są jedną z najbardziej atrakcyjnych odmian materiałów o programowanych właściwościach. Właściwości te zależą od rodzaju osnowy, włókna, stopnia wypełnienia włóknami, sposobu ich rozmieszczenia oraz mikrostruktury połączeń włókno-osnowa.

Największym problemem przy otrzymywaniu kompozytu włókno węglowe - miedź jest pokonanie całkowitego braku zwilżalności włókien węglowych przez czystą miedź (graniczny kąt zwilżania =  $160^\circ$ ). Problem ten został przez autorów rozwiązany dwoma sposobami: przez pokrywanie włókna metalem, który jest dobrze zwilżalny przez miedź oraz przez domieszkowanie miedzi pierwiastkami aktywnymi (Cr, Zr, Ti, Mn), które tworząc z węglem nowe związki obniżają wartość naprężeń na granicy włókno węglowe-miedź.

Po analizie wyników z badań wstępnych, przy zastosowaniu dostępnej aparatury, autorzy za optymalne uznali dwie techniki otrzymywania kompozytu włókno węglowe-miedź. Techniki te to: zgrzewanie objętościowe i odlewanie kompozytu w postaci folii.

Wytwarzanie kompozytu włókno węglowe-miedź, techniką zgrzewania objętościowego jest najtańsze i najprostsze. Opracowano zoptymalizowany cykl procesu. Gęstość otrzymywanych kompozytów objętościowych wynosiła  $6,58 \text{ g/cm}^3$ , a kompozytów warstwowych  $7,8 \text{ g/cm}^3$ . Otrzymane kompozyty charakteryzowały się nierównomiernym rozłożeniem włókien węglowych, niską porowatością oraz dość jednorodną mikrostrukturą, a także odpowiednią budową warstwy przejściowej włókno węglowe - matryca. Kompozyty otrzymane techniką zgrzewania objętościowego można poddawać - obróbce plastycznej np. walcowaniu, przeciąganiu, wyciskaniu. Pozwala to nadać im dowolny kształt oraz zapewnia zwiększenie gęstości i dodatkowe umocnienie materiału kompozytu przez zgmiot. Jedyłą wadą wynikającą ze stosowania techniki

zgrzewania objętościowego są pewne ograniczenia wymiarowe.

Technika wytwarzania kompozytów miedź-włókno węglowe z wykorzystaniem odlewania folii jest techniką bardziej złożoną. O właściwościach kompozytów decydują nie tylko złożone procesy fizyko-chemiczne podczas spiekania w określonych atmosferach, ale również (konieczna w tej metodzie) obróbka plastyczna. Zdaniem autorów, technika ta stwarza szerokie możliwości wytwarzania różnorodnych kompozytów, zarówno pod względem składu jak i mikrostruktury o bardziej rozwiniętej powierzchni.

Autorzy pracy zbadali również zjawiska fizyko-chemiczne towarzyszące formowaniu się warstwy przejściowej na granicy włókno węglowe-metaliczna matryca. Stwierdzono, że brak zwilżalności włókien węglowych przez miedź można zmienić pokrywając włókna odpowiednim metalem lub domieszkowując miedź pierwiatkami aktywnymi (Zr lub Cr).

Analiza warunków termodynamicznych, badania rentgenostrukturalne oraz rozkłady powierzchniowe pierwiastków wykazały tworzenie się w warstwie przejściowej nowych związków.  $ZrC$ ,  $ZrC_{0,7}$  i  $CuZr_2$  - w przypadku domieszkowania miedzy cyrkonem, a w przypadku dodawania do miedzi chromu - węgla  $C_2Cr_3$ .

Wykonane kompozyty badano z punktu widzenia ich właściwości funkcjonalnych tzn. twardości i przewodnictwa cieplnego. Dla kompozytu otrzymanego techniką zgrzewania objętościowego o składzie czyste włókno węglowe - 30 % obj. matryca miedziana domieszkowana Cr - twardość HB wynosiła 113,0 kG/mm<sup>2</sup>. W wyniku przeprowadzonych pomiarów przewodnictwa cieplnego autorzy stwierdzili, że jest ono zależne od zawartości włókien węglowych w kompozycie, a jego wartość jest tym niższa, im zawartość włókien węglowych większa. Fragmenty opracowanego tematu były przedmiotem 13-tu publikacji w formie:

- referatów na konferencjach zagranicznych (Włochy, Irlandia, Kanada)
- 7 referatów na konferencjach krajowych
- artykułów
- zgłoszenia patentowego.

Wyniki uzyskane w czasie realizacji grantu przedstawiono w następujących publikacjach:

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Włosiński W., Pietrzak K., Olesińska W., Kaliński D.: Wyniki z otrzymywania kompozytu włókno węglowe-miedź. Materiały z Konferencji Międzynarodowej ATM'92 Popowo, wrzesień 1992

- [2] Pietrzak K., Olesińska W., Kaliński D.: Otrzymywanie kompozytów włókno węglowe-metal. Materiały z I Konferencji Ceramicznej, Zakopane, wrzesień 1992
- [3] Pietrzak K., Olesińska W., Kaliński D.: Metody otrzymywania kompozytów włókno węglowe-metal. Materiały Elektroniczne 1992, 3
- [4] Pietrzak K.: Formation of the interface in carbon fibre-copper composites in relation with active elements added. Materiały Konferencyjne z Międzynarodowej Konferencji CERMAT 8th SIMCER Rimini, Włochy, listopad 1992
- [5] Włosiński Wł.: Kompozyty ceramiczno-metalowe. Materiały z Krajowej Konferencji nt. Kompozyty, Łódź, styczeń 1993
- [6] Włosiński Wł., Olesińska W.: Otrzymywanie kompozytu włókno węglowe-miedź metodą odlewania folii. Materiały z Krajowej Konferencji pt.: Kompozyty, Łódź, styczeń 1993
- [7] Włosiński Wł., Kaliński D.: Otrzymywanie kompozytu włókno węglowe-miedź metodą zgrzewania objętościowego. Materiały z Krajowej Konferencji pt.: Kompozyty, Łódź, styczeń 1993
- [8] Włosiński Wł., Pietrzak K.: Formowanie się warstw pośrednich na granicy włókno węglowe-miedź w zależności od dodawanych pierwiastków aktywnych. Materiały z Krajowej Konferencji pt.: Kompozyty, Łódź, styczeń 1993
- [9] Pietrzak K.: Joining of carbon fibre-copper composite to metals. Materiały z International Conference on Advances in Materials and Processing Technologies (AMPT'93) Dublin, Ireland, August 1993
- [10] Pietrzak K.: The interface between carbon fibre-copper composites as a result of active element additions. Materiały z Second Canadian International Composites Conference and Exhibition CANCOM'93, September 1993
- [11] Bień A., Muszkat W., Olesińska W., Pietrzak K., Włosiński Wł.: Zgłoszenie patentu P-299962 z dnia 06.08.1993.
- [12] Buda M., Włosiński Wł.: Badania anizotropii przewodnictwa cieplnego kompozytów włóknistych. Materiały z I Konferencji Ceramicznej. Zakopane, wrzesień 1992
- [13] Kaliński D.: Otrzymywanie lutu kompozytowego wzmacnianego włóknami węglowymi. Przegląd Spawalnictwa 1/1994 (w druku)

# MATERIAŁY DO OPTYKI I OPTOELEKTRONIKI

## PRZEBIEG SPOTKANIA

Seminarium Zespołu D prowadził doc.dr hab.inż. Tadeusz Łukasiewicz z Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.

We wstępnej części seminarium uczestnicy mogli zwiedzać podstawową część zakładów badawczych ITME, w szczególności laboratoria technologiczne i pomiarowe materiałów półprzewodnikowych krzemu i związków  $A_3B_5$  oraz monokrystalicznych materiałów tlenkowych.

Podczas posiedzenia uczestnicy zapoznali się ze sprawozdaniami z realizacji 11 projektów badawczych stanowiących ofertę badawczo technologiczną z dziedziny materiałów do optyki i optoelektroniki. Prezentowane projekty badawcze zespołu problemowego D pod względem tematycznym można podzielić na cztery grupy D.I—D.IV.<sup>\*)</sup>. Wyniki otrzymane w trakcie realizacji projektów referowali ich kierownicy:

- D.I. Badania nad technologią wytwarzania monokryształów laserowych na bazie granatu itrowo-glinowego emitującego, w zależności od rodzaju wprowadzonej domieszki promieniowania w zakresie 1.065-2,5  $\mu\text{m}$ , badania nad dewitryfikacją szkieł stanowiących potencjalne materiały laserowe oraz szkieł halogenowych do optoelektroniki** - omówiono 3 projekty badawcze.
- D.II. Badania nad nieorganicznymi kryształami nieliniowymi oraz organicznymi kryształami wykazującymi własności nieliniowe** - omówiono 2 projekty badawcze.
- D.III. Badania nad wytwarzaniem szklanych włókien światłowodowych oraz szklanych przetworników obrazu** - omówiono 5 projektów badawczych.
- D.IV. Badania nad fulerenami** - omówiono 1 projekt badawczy.

---

<sup>\*)</sup> teksty referatów w ramach grup tematycznych posiadają układ wg nr projektów.



Trzy pierwsze grupy projektów tworzą w zasadzie wspólny temat obejmujący generację światła laserowego, możliwość przestrajaną częstości za pomocą materiałów nieliniowych oraz przesyłania wiązki laserowej z wykorzystaniem światłowodów. Osobnym i również ważnym tematem są badania nad fulerenami.

Zaprezentowane wyniki nawiązują do prac aktualnie publikowanych w czasopismach zagranicznych i przedstawianych na konferencjach międzynarodowych co potwierdza właściwy kierunek prowadzonych badań. Rosnące zastosowanie techniki laserowej w różnych dziedzinach od komunikacji do medycyny zmusza do ciągłych poszukiwań nowych materiałów laserowych oraz sposobów obróbki i wykorzystania wiązki światła laserowego. Konieczność rozwijania badań w dziedzinie techniki laserowej jest bezsporna.

### WNIOSKI Z DYSKUSJI PANELOWEJ

W dyskusji przewijało się pytanie jakie są możliwości praktycznego wykorzystania wartościowych wyników prowadzonych prac i na to pytanie jak na razie brak odpowiedzi. Stwierdzono, że praktyczne wykorzystanie wyników badań, będzie możliwe o ile zostaną przeznaczone środki na prace wdrożeniowe.

## TEKSTY REFERATÓW

## BADANIA NAD TECHNOLOGIĄ DOMIESZKOWANIA MONOKRYSTAŁÓW YAG JONAMI ZIEM RZADKICH: Pr, Ho, Er, Tm

Projekt badawczy 3 1236 91 01 pr.

Czas realizacji projektu: 91.01.10 - 93.05.30

mgr inż. Zygmunt **Frukacz**

### RAPORT SYNTETYCZNY

W pierwszej kolejności wyznaczone zostały współczynniki podziału Pr, Ho, Er i Tm w granacie itrowo-glinowym (YAG), co osiągnięto na drodze analizy już znanych wartości współczynników podziału innych pierwiastków RE, oraz ich promieni jonowych.

Współczynniki te wynoszą:  $k_{Pr} = 0,1$ ;  $k_{Ho} = 1$ ;  $k_{Er} = 1$ ;  $k_{Tm} = 1,2$ . Wszystkie kryształy otrzymywano metodą Czochralskiego z tygla irydowego o średnicy i wysokości 50 mm.

Wytworzono następujące kryształy:

1. YAG : Pr o koncentracji 0.08, 0.24, 0.6, 0.9 % at Pr.
2. YAG: Tm, o koncentracji 0.1, 0.5, 5% at. Tm.
3. YAG : Er, o koncentracji 33 % at. Er, długość 83 ÷ 85 mm średnica ok.17 mm.
4. YAG : Cr, Tm, Ho, o koncentracji odpowiednio 1, 5.7, 0.36 % at, długość 70 ÷ 75 mm, średnica ok.17 mm.

Jakość kryształów była badana metodami: elastoskopową, interferencyjną, spektroskopową, fluorescencji rentgenowskiej (koncentracja domieszek). Badania te były prowadzone głównie w ITME i IEK-WAT, oraz we współpracy z innymi instytucjami badawczymi w kraju i za granicą (Moskwa). Pozwoliło

## Zespół problemowy D

to na optymalizację warunków technologicznych wzrostu i uzyskanie kryształów o dobrej jakości optycznej przez ściśle określoną koncentrację domieszek.

Monokryształy YAG : Pr i YAG : Tm okazały się bardzo atrakcyjnym materiałem badawczym w zakresie badań podstawowych prowadzonych przez prof. Wolińskiego i dr Malinowskiego w IMiO, PW. Wynik tych badań przedstawiono w kilku publikacjach.

Monokryształy YAG : Er i YAG : Cr, Tm, Ho były pomyślane jako materiał aktywny do zastosowań w technice laserowej - wykonano z nich pręty laserowe. Badania parametrów energetycznych tych prętów były przeprowadzone w laboratorium prof. Jankiewicza w I.O. WAT.

Pręty laserowe YAG : Er o wymiarach  $\phi 4 \times 80$  i  $\phi 5 \times 80$  wykazały bardzo dobre parametry, porównywalne z prętami oferowanymi przez firmy zagraniczne.

Pręty YAG : CTH o wymiarach  $\phi 4 \times 63 \div 67$  "as grown" posiadały gorsze parametry energetyczne, które po odpowiedniej obróbce cieplnej uległy znacznej poprawie.

Po wprowadzeniu drobnych zmian i powiększeniu skali procesu technologicznego (większy tygiel irydowy) umożliwiającego wytwarzanie prętów o większych wymiarach mogą być wykorzystane w technice laserowej. Należy stwierdzić, że temat grantu był właściwie wybrany. Opracowano podstawy technologii wytwarzania ważnych i poszukiwanych prętów laserowych.

Dużym osiągnięciem okazał się kryształ z kontrolowaną ilością wprowadzanej domieszki  $\text{Pr}^{3+}$ . Kryształ ten dosyć trudny do wytworzenia przez to mało zbadany, wywołuje coraz większe zainteresowanie ze względu na jego właściwości laserowe w obszarze krótkich fal widzialnych.

W wyniku prac prowadzonych w ramach projektu badawczego i we współpracy z innymi laboratoriami powstało około dziesięciu publikacji w czasopiśmie zagranicznych i krajowych oraz w materiałach z konferencji krajowych i zagranicznych (Monachium, LASER'93 i Zaragoza EOSAM-93).

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Frukacz Z., Kisielewski J., Szydłak J.: YAG:Er<sup>3+</sup> crystal growth for laser application. Opto-Electronics Review, 1, 1993 21- 22
- [2] Malinowski M., Szczepański P., Woliński W., Wolski R., Frukacz Z.: Inhomogeneity studies of Pr<sup>3+</sup> - doped yttrium aluminium garnet using time -resolved spectroscopy. J.Phys.: Condens.Matter, 5 1993, 6469 - 6482

- [3] Woliński W., Malinowski M., Szczepański P., Wolski R., Frukacz Z.: Multiion and multiphoton effects in YAG:Tm<sup>3+</sup> laser crystals. Conf. LASER-93, München 21-25.06.1993, w druku
- [4] Frukacz Z., Kisielewski J., Mierczyk Z., Żendzian W.: Otrzymywanie kryształu Cr, Tm, Ho: YAG, jego własności optyczne i laserowe”, IV Sympozjum Techniki Laserowej, Świnoujście 93 - komunikaty s. 4-5. Także rozszerzona wersja ang SPIE Proc. Series (w druku)
- [5] Frukacz Z., Mierczyk Z.: Otrzymywanie i własności monokryształów YAG: Er<sup>3+</sup>. Materiały Elektroniczne 22, 1994, 1, 69-83
- [6] Frukacz Z., Kisielewski J., Mierczyk Z., Szyrski W., Żendzian W.: Growth of Cr, Tm, Ho: YAG crystal and its optical and laser characteristics. Optoelectronics Review 1993, 4, 117-120
- [7] Mierczyk Z., Kwaśny M., Kaczmarek S., Frukacz Z., Pracka I.: Spectroscopic investigation of laser materials excited by GaAlAs laser-diodes. PTWK: 3rd Conference and General Meeting Polish Society on Crystal Growth, Warsaw, 11-13.05.1993
- [8] Frukacz Z., Kisielewski J., Szyrski W., Weydmann Z.: Er: YAG and CTH:YAG crystal growth for laser application. PTWK: 3rd Conference and General Meeting Polish Society on Crystal Growth, Warsaw, 11-13.05.1993
- [9] Malinowski W., Woliński W., Frukacz Z.: Emisja w zakresie widzialnym i ultrafioletu w kryształach YAG: Tm<sup>3+</sup>. IV Sympozjum Techniki Laserowej, Szczecin-Świnoujście, 26-30.09.1993
- [10] Frukacz Z., Kisielewski J., Łuczyński Z., Szyrski W.: The growth and properties of Yttrium aluminum garnet doped with rare-earth elements. X Szkoła Fizyki i Zastosowań Kryształów i Materiałów Ciekłokrystalicznych, Zakopane 11-17.10.1992

# WPLYW JONÓW METALI ZIEM RZADKICH NA KINETYKĘ I MECHANIZM DEWITRYFIKACJI SZKIEŁ I MATERIAŁÓW WITROCERAMICZNYCH UŻYTECZNYCH JAKO POTENCJALNE MATERIAŁY W TECHNICIE LASEROWEJ

Projekt badawczy 0681 P4 93 04

Czas realizacji projektu: 93.05.01 - 95.04.30

prof. dr hab. Andrzej Małecki

## RAPORT SYNTETYCZNY

Szklą domieszkowane jonami ziem rzadkich od szeregu lat znajdują się w polu zainteresowania badaczy jako materiały mogące znaleźć szerokie zastosowanie w technice laserowej, technice włókien optycznych czy luminescencyjnych koncentratorów światła. Mimo zalet wykazywanych przez materiały szkliste (np. łatwość formowania dużych elementów) przeszkodą w ich szerokim zastosowaniu w technice laserowej jest niska wydajność kwantowa oraz małe przewodnictwo cieplne. Szansą na poprawę tych parametrów jest proces częściowej dewitryfikacji szkielek prowadzący do uformowania tzw. materiałów witroc ceramicznych; które nie tracąc przezroczystości mogą mieć znacznie wyższe wydajności kwantowe i przewodnictwo cieplne.

W ubiegłym roku w ENSCP w Paryżu uzyskano akcję laserową w monokrystalicznym  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$  (+ 2% Nd) co dało podstawę do podjęcia tematyki dewitryfikacji szkielek o składach odpowiadających  $2\text{CaO}\cdot(2-x)\text{SiO}_2\cdot x\text{Al}_2\text{O}_3\cdot(1-x)\text{MgO}$  ( $0\leq x\leq 1$ ), domieszkowanych 2%  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ .

Wynikiem prowadzonych badań w ubiegłym roku było stwierdzenie wyraźnego wpływu domieszki Nd na kinetykę i mechanizm dewitryfikacji szkielek z powyższego układu. W pierwszym etapie prac realizowanego projektu należało znaleźć odpowiedź na dwa podstawowe pytania:

- 1) czy istnieje jakościowy i ilościowy wpływ domieszki Nd na kinetykę i mechanizm dewitryfikacji szkielek otrzymywanych różnymi metodami,
- 2) czy uda się uzyskać satysfakcjonującą powtarzalność własności fizykochemicznych szkielek uzyskiwanych w kolejnych cyklach syntezy.

W okresie pierwszych 6 miesięcy realizowanego tematu otrzymywano różne próbki szkielek o składach odpowiadających podanemu powyżej wzorowi. Stosowano dwie metody otrzymywania szkielek:

- 1) topienie mikrogroszku o zadanym składzie w płomieniu tlenowodorowym i szybkie chłodzenie kropelek stopu w wodzie,
- 2) topienie mieszanki w temp. 1650°C i wylanie stopu na płytę stalową w celu uzyskania dużej szybkości chłodzenia.

Jakość szkielek wykonanych tymi metodami testowano następnie metodą XRD, zaś kinetykę i mechanizm dewitryfikacji określano techniką DTA. Uzyskane wstępne wyniki można podsumować następująco:

- \* dewitryfikacja badanych szkielek zachodzi w zakresie temperatur 920 - 980°C przy czym obserwuje się wyraźną zależność kinetyki i mechanizmu dewitryfikacji od sposobu preparatyki szkielek.
- \* kinetyka dewitryfikacji proszków szklanych otrzymanych metodą pierwszą opisuje się równaniem Avramiego:  $\alpha = 1 - \exp(-kt^n)$ , z wykładnikiem przy czasie  $n=1$  dla szkielek domieszkowanych i  $n=1,5$  dla szkielek czystych. Efekt ten był raczej nieoczekiwany przy stosunkowo niewielkiej zawartości neodymu w badanych szklek.
- \* kinetyka dewitryfikacji szkielek otrzymanych drugą metodą nie daje się opisać żadnym prostym równaniem kinetycznym. Ponieważ w badanych układach należy jednak oczekiwać spełnienia równania Avramiego, uzyskany wynik wydaje się wskazywać, że w procesie dewitryfikacji w rozważanym przypadku obserwujemy nakładanie się co najmniej dwóch mechanizmów dewitryfikacji lub też, że obserwuje się ciągłą ewolucję od jednego do drugiego mechanizmu dewitryfikacji
- \* powtarzalność własności szkielek jest zadawalająca wyłącznie dla szkielek otrzymanych pierwszą metodą. Wynik ten jest zrozumiały, w świetle faktu znacznie lepszej odtwarzalności szybkości i warunków procesu szybkiego chłodzenia stopu w warunkach pierwszej metody otrzymywania szkielek. Dodatkowo, uzyskany rezultat wskazuje na istotną rolę zarodkowania heterogenicznego w procesie dewitryfikacji badanych szkielek.
- \* tendencja do krystalizacji w badanym układzie wzrasta silnie ze wzrostem zawartości  $Al_2O_3$ . Wydaje się, że otrzymanie dobrych, transparentnych szkielek o składzie zbliżonym do  $2CaO \cdot SiO_2 \cdot Al_2O_3$  będzie niemożliwe.
- \* z punktu widzenia praktycznych zastosowań należy podjąć badania nad otrzymywaniem i dewitryfikacją szkielek o zwiększonej zawartości  $SiO_2$  w stosunku do składu  $2CaO \cdot (2-x)SiO_2 \cdot xAl_2O_3 \cdot (1-x)MgO$ .

## BADANIA EFEKTÓW DLA DISPLEJÓW CIEKŁOKRYSTALICZNYCH O DUŻYCH POWIERZCHNIACH

Projekt badawczy 7 S201 003 04

Czas realizacji projektu: 93.01.01 - 95.11.30

dr hab. inż. Jerzy Zieliński

### RAPORT SYNTETYCZNY

Przedmiotem projektu są badania wybranych efektów elektrooptycznych charakteryzujących się dużym kontrastem zobrazowania, dobrą jednorodnością obrazu na dużej powierzchni, szerokim zakresem temperatur, dużą trwałością i długim gwarantowanym czasem pracy.

Celem prac w roku 1993 było: przygotowanie bazy badawczej skomputeryzowanie stanowiska pomiarów elektrooptycznych, które jest jedynym tego typu w Polsce (zadanie nr 1). Uzupelnienie bazy technologicznej - zakup komór bezpyłowych (zadanie nr 2), wykonano również badania elektrooptyczne różnych efektów. Przeprowadzono m.in. badania efektów:

- skrzyżowanego nematyka (TN) - model o powierzchni ponad 100 m<sup>2</sup>. Uzyskano kontrast > 1: 7, czas przełączania ~50-100 ms, napięcie włączenia poniżej 3 V,
- przejścia fazowego cholesteryk-nematyk CHNPC - model o powierzchni ponad 100 m<sup>2</sup>. Uzyskano kontrast >1:5; czasy przełączania ~200 ms, napięcie włączenia ~10 V,
- dwójrotność superskrzyżowanego nematyka (STN) - model o powierzchni 2 cm<sup>2</sup> (jest to model przejściowy). Użytko kontrast >1:10 o dużo szerszym kącie dobrego widzenia jak dla TN, czasy przełączania ~200-400 ms, napięcie włączania do 3 V,
- ciekły kryształ dyspergowany w polimerze PDLC - model o powierzchni 2-4 cm<sup>2</sup>. Uzyskano kontrast ~1:5. Napięcie włączenia około 40V. Inne badania są w toku.

W/w badania efektów pozwoliły na wprowadzenie czterech jakościowo różnych technologii wykonania displeja. W dalszych etapach pracy technologie te będą optymalizowane i systematycznie badane.

## BADANIA NAD OTRZYMYWANIEM MONOKRYSTAŁÓW BORANU BARU $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> MATERIAŁU O WŁASNOŚCIACH NIELINIOWYCH

Projekt badawczy 7 7318 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.01 - 94.12.30

doc dr hab.inż. Tadeusz Łukasiewicz

### RAPORT SYNTETYCZNY

Boran baru BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> występuje w dwóch odmianach krystalograficznych: wysokotemperaturowej fazie  $\alpha$  i niskotemperaturowej fazie (BBO). Faza  $\beta$  o strukturze trygonalnej posiada własności nieliniowe, faza  $\alpha$  jest centrosymetryczna i do zastosowań nieliniowych jest nieprzydatna. Trygonalna postać boranu jest trwała poniżej 925°C natomiast temperatura topnienia wynosi 1095±5°C. Fakt istnienia przemiany fazowej w temperaturze poniżej punktu topnienia przesądził o metodzie otrzymywania monokrystalicznej fazy  $\beta$ . Pierwsze kryształy BBO o jakości optycznej otrzymano na drodze krystalizacji z roztworów soli stopionych tzw. metodą topnikową (flux method) z zastosowaniem zarodki. Czas wzrostu kryształu tą metodą wynosi 5-6 tygodni przy zachowaniu wysoce stabilnych warunków wzrostu. Dominującymi defektami w kryształach BBO otrzymywanych metodą topnikową są inklozje topnika pogarszającymi znacznie jakość kryształów.

Stwierdzono możliwość otrzymania kryształów BBO metodą Czochralskiego prowadząc wzrost powyżej temperatury przemiany fazowej. Do chwili obecnej fakt ten nie jest do końca wyjaśniony. Istnieje możliwość znacznego przechodzenia stopionego boranu boru. Prowadząc krystalizację z przechłodzonego roztworu w temperaturze ok. 1050°C można otrzymać monokrystaliczną fazę  $\beta$ . Jednym z warunków otrzymania monokryształów BBO metodą Czochralskiego jest prowadzenie wzrostu z roztworu uzyskanego ze stopionego  $\beta$ -BaB<sub>1</sub>O<sub>4</sub>.

Opracowano metodę otrzymywania materiału wyjściowego do krystalizacji w postaci trygonalnej fazy  $\beta$ . Używane są dostępne w handlu odczynniki:



węglan boru i kwas borowy o czystości cz.d.a.

Otrzymywany do krystalizacji materiał sprawdzano za pomocą termicznej analizy różnicowej (DTA). W przypadku fazy  $\beta$  na krzywej DTA obserwuje się w temperaturze 920 - 925°C endotermiczny pik charakteryzujący przemianę fazową  $\beta \rightarrow \alpha$ . Istnienie odmiany  $\beta$  potwierdzano analizą rentgenowską.

Zbudowano układ cieplny stosując grzanie indukcyjne. Pojemnikiem dla stopionego materiału jest tygiel platynowy o wymiarach 40×40×2 mm.

Prowadząc próby krystalizacji na drucie platynowym uzyskano próbki monokryształów BBO. Istnienie fazy  $\beta$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> potwierdziły badania rentgenowskie. Na odpowiednio przygotowanej próbce obserwowano generację drugiej harmonicznej promieniowania lasera neodymowego.

Dalsze badania będą miały na celu uzyskanie próbek do wykonania zarodki i opracowanie warunków wzrostu większych monokryształów na zorientowanych zarodkach.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Łukasiewicz T.: Potassium Titanyl phosphate single crystals properties and growth. Liquid and Solid State Crystals; physics, technology, and applications, Zakopane, 12-17.10.1992, Proceedings SPIE 1845, 1993, 97-102
- [2] Łukasiewicz T., Kisielewski J., Łuczyński Z., Sass J.: Czochralski Growth  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals. CHISSP'93/The Seventh Chinese International Summer School of Physics/International Workshop on Modern Crystallography, Beijing, China, 13-20.08.1993, Proceedings... 143-144
- [3] Łukasiewicz T.: Zastosowanie teorii podobieństwa do procesów wzrostu kryształów. Materiały Elektroniczne 1993, 3, 9-24
- [4] Łukasiewicz T., Kisielewski J., Łuczyński Z., Sass J.: The Czochralski growth barium borate single crystals. PTWK: 3rd Conference and General Meeting Polish Society on Crystal Growth, Warsaw, Poland, 11-13.05.1993
- [5] Łukasiewicz T., Kisielewski J., Łuczyński Z., Sass J.:  $\alpha$ -BaB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> single crystals obtained by Czochralski method. Fall Meeting Materials Research Society, Boston, USA, 29.11-03.12.1993

# BADANIA WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROOPTYCZNYCH MOLEKULARNO-JONOWYCH KRYSZTAŁÓW Z POTENCJALNĄ MOŻLIWOŚCIĄ ZAPISU INFORMACJI

Projekt badawczy 3 8408 010 04

Czas realizacji projektu: 93.05.01 - 94.04.30

dr hab.inż. Andrzej **Miniewicz**

## RAPORT SYNTETYCZNY

Liczne badania nieliniowych właściwości optycznych materiałów organicznych pokazały, że materiały te mogą być konkurencyjne względem znanych nieorganicznych i półprzewodnikowych materiałów wykorzystywanych w urządzeniach z zakresu fotoniki [1].

Obiektem naszych zainteresowań są molekularno-jonowe kryształy z rodziny piroelektrycznych ftalanów metali alkalicznych: sodu, potasu, rubidu i talu (NaAP, KAP, RbAP i TIAP) oraz ferroelektrycznych z grupy:  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)_5\text{Bi}_2\text{X}_{11}$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), które łączą w sobie zwykle dobre parametry optyczne i mechaniczne materiałów nieorganicznych z bogactwem i wydajnościami spotykanymi tylko w materiałach organicznych.

Jedną z ciekawszych własności szeroko wykorzystywanych w praktyce jest liniowy efekt elektrooptyczny. W celu zbadania pojedynczych składowych tensora tego drugorzędowego nieliniowego efektu (efektu Pockelsa) zbudowano stanowisko pomiarowe wykorzystujące interferometr Macha-Zehndera. Liniowo spolaryzowane światło z lasera He-Ne o długości fali  $\lambda = 632.8$  nm rozszczepiane jest na dwie wiązki z których jedna przechodzi przez próbkę pomiarową a druga przez kuetwę z wodą o wolno zmienianej temperaturze. Na próbkę przykładane jest pole elektryczne o częstotliwości  $f = 10$  kHz. Po interferencji wiązek obserwuje się dryfujący układ prążków interferencyjnych. Pole elektryczne o częstotliwości modulacji  $f$  wymusza dodatkowy dryf prążków, którego pomiar przy użyciu wzmacniacza fazoczułego typu lock-in, pozwala na obliczenie elementów tensora Pockelsa. Układ pomiarowy wyposażony jest w komputer PC XT do zbierania i opracowania danych. Ponadto

możliwe jest także śledzenie dyspersji współczynników Pockelsa w zakresie od 1 do 200 kHz tzn. w zakresie podstawowych rezonansów piezoelektrycznych dużych kryształów. Układ wyskalowano za pomocą kryształu KDP w standardowej konfiguracji wykorzystującej współczynnik  $r_{123} = 11$  pm/V. Dokładność metody oszacowano na 15%. Wykorzystując powyższy układ pomiarowy zmierzono współczynniki Pockelsa  $r_{333}$ ,  $r_{113}$  i  $r_{223}$  dla kryształów NaAP, KAP i RbAP [2]. Szczególnie interesujące dla zastosowań, do modulacji światła, wydają się być kryształy RbAP i KAP które wykazują porównywalne z KDP współczynniki Pockelsa a nie wymagają zabezpieczenia przed wilgocią. Zsyntezowany przez nas i obecnie hodowany inny kryształ tej rodziny TIAP również wykazuje silny efekt Pockelsa, ale szczegółowe dane o wielkości efektu będą zmierzone dopiero po wyhodowaniu jego monokryształów o zadowalającej jakości optycznej. Badania dyspersji współczynników Pockelsa i teoretyczna analiza tej zależności dla KAP pozwoliły na określenie wkładów elektronowych, optycznych fononów sieciowych oraz piezoelektryczno-fotoelastycznych do niskoczęstościowej elektrooptycznej odpowiedzi kryształu [2,3].

W kryształach  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Bi}_2\text{X}_{11}$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}$ ) zbadano wpływ temperatury na przebieg współczynnika Pockelsa. Zaobserwowano silny (ponad 20 krotny) wzrost współczynników w miarę zbliżania się, od strony niskich temperatur, do temperatury ferroelektrycznego przejścia fazowego. Wzrost ten związany jest ze wzrostem przenikalności dielektrycznej mierzonej w kierunku osi polarnej (ferroelektrycznej) kryształów. Zaobserwowano też wpływ ruchu ferroelektrycznych ścianek domenowych na wielkość liniowych współczynników elektrooptycznych [4].

Jednym z najlepszych, typowo organicznych, molekularnych elektrooptycznych kryształów jest kryształ DCNP (napięcie zredukowane półfali wynosi tylko 370 V). Kryształ ten wykazuje nadzwyczaj silną hiperpolaryzowalność molekularną drugiego rzędu. Pochodzenie tej hiperpolaryzowalności oraz własności dyspersyjne (w zakresie rezonansów elektronowych) było przedmiotem pracy o nieliniowych własnościach optycznych DCNP [5]. Przeprowadzone obliczenia kwantowomechaniczne oraz pomiary hiperpolaryzowalności molekularnej metodą solwatochromową dały zgodne wyniki.

Ponieważ każdy kryształ silnie nieliniowy optycznie (duży efekt Pockelsa) może być materiałem fotorefrakcyjnym po niewielkiej jego modyfikacji (domieszkowanie w celu wwtworzenia fotoprzewodnictwa) zainteresowani je-

steśmy badaniami i poszukiwaniem tego zjawiska umożliwiającego dynamicznie zapisywanie, odczyt i mazanie objętościowych hologramów.

Stworzyliśmy mikroskopowy model zjawiska fotorefrakcji i napisaliśmy programy komputerowe umożliwiające symulację tego efektu [6] w modelowych materiałach w szczególności zaś w polimerach. Modele symulacyjne dobrze oddają wielkości mierzalne w eksperymencie i podają informacje o parametrach i dynamice tworzenia się przestrzennego pola ładunku w takich układach. Wstępne pomiary na polimerowych układach domieszkowanych organicznym barwnikiem: błękitem metylenowym [7] pozwoliły nam na obserwację wielu efektów charakterystycznych dla materiałów fotorefrakcyjnych, takich jak optyczny zapis i mazanie interferogramów, samodyfrazja, przełączanie energii z wiązki do wiązki w układzie mieszania dwóch fal oraz efekt koniugacji fazowej w układzie zdegenerowanego mieszania czterech fal.

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Miniewicz A.: Materiały organiczne dla nieliniowej optyki. Konferencja Materiały Molekularne, Świeradów Zdrój, 1993, 21
- [2] Miniewicz A. i Bartkiewicz S.: On the electro-optic properties of single crystals of sodium, potassium and rubidium acid phthalates. *Adv. Mat. Opt. Electron.*, 2, 1993, 157
- [3] Miniewicz A.: Electro-optic investigations in some molecular-ionic crystals. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 229, 1993, 13
- [4] Żuk W., Miniewicz A. i Jakubas R.: Efekt Pockelsa w ferroelektrykach  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{BiCl}_{11}$  oraz  $(\text{CH}_3\text{NH}_3)\text{Bi}_2\text{Br}_{11}$ . Konferencja Materiały Molekularne, Świeradów Zdrój, 1993, 124
- [5] Miniewicz A., Palewska K., Lipiński J., Kowal R. and Swedek B.: On the Spectroscopic and nonlinear optical properties of 3-(1,1-dicyanoethenyl)-1 phenyl-4, 5-dihydro-1H-pyrazole (DCNP). *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* (przesłane do redakcji w 1993 r.).
- [6] Turalski W. i Miniewicz A.: Komputerowa symulacja efektu fotorefrakcyjnego w kryształach molekularnych, Konferencja Materiały Molekularne, Świeradów Zdrój, 1993, 115
- [7] Swedek B. i Miniewicz A.: Optyczny zapis informacji w układach z błękitem metylenowym. Konferencja Materiały Molekularne, Świeradów Zdrój, 1993, 108. Badania prowadzono w ramach grantu KBN PB 0756/P4 /93/O4

## OPRACOWANIE METODY WYTWARZANIA ULTRACIENKICH ŚWIATŁOWODOWYCH PRĘTÓW OBRAZOWODOWYCH

Projekt badawczy 7 7342 91 02

Czas realizacji projektu: 92.03.01 - 93.11.30

doc.dr Longin **Kociszewski**

### RAPORT SYNTETYCZNY

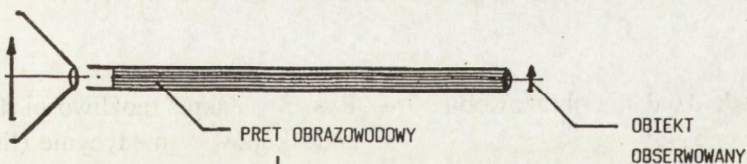
Założone parametry wyrobu:

- długość powyżej 300 mm
- średnica poniżej 3.0 mm,
- średnica elementarnego światłowodu - pixela poniżej 15  $\mu\text{m}$ ,
- rozdzielczość liniowa około 40 pl/mm.

Powyższy projekt w swojej koncepcji różni się zasadniczo od technologii dotychczas realizowanych w technice światowej, jak i prób wykonania endoskopu w kraju. Istotę koncepcji przedstawia Rys.1.



A. Wziernik w wersji konwencjonalnej

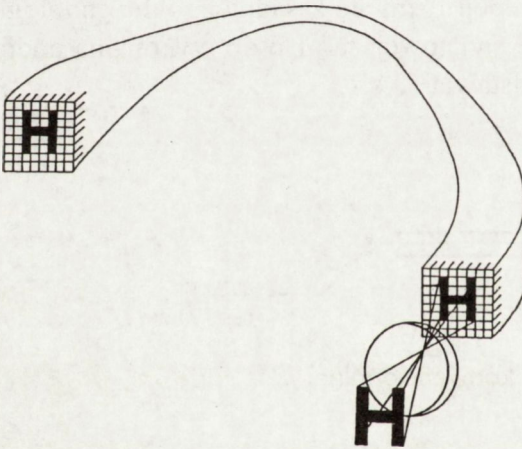


B. Wziernik w wersji proponowanej

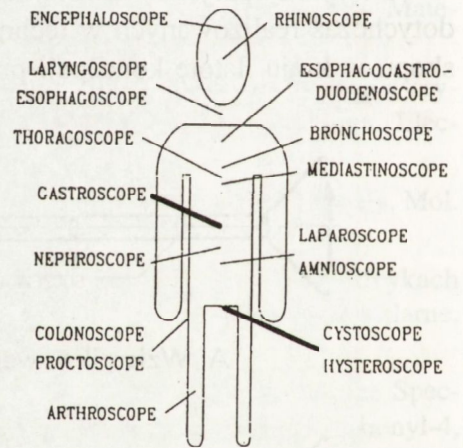
**Rys. 1** Ilustracja koncepcji projektu endoskopu.

Jak widać podstawową częścią endoskopu jest pręt obrazodowody stanowiący wiązkę kilkunastomikrometrowych włókien światłowodowych spojonych termicznie w uporządkowaną strukturę (Rys. 2). Rozwiązanie problemu otworzy podstawy do istotnej optymalizacji i udoskonalenia techniki endoskopowej w kraju i na świecie w następującym zakresie:

- możliwość wytwarzania endoskopów sztywnych o średnicy poniżej 3 mm,
- poprawę zdolności rozdzielczej endoskopów docelowo nawet do 100 pl/mm,
- poprawę jasności obrazu,
- zwiększenie funkcjonalności endoskopów przez możliwość ich zakrzywienia (zakrzywienie pręta obrazodowodowego),
- uproszczenie konstrukcji endoskopów i łatwość ich dostosowania do różnych zastosowań (Rys. 3),
- możliwość łatwego sprzężenia z laserem (laserowy nóż chirurgiczny),
- znaczne zwiększenie możliwości zastosowań techniki endoskopowej.



Rys. 2 Zasada działania obrazodowody światłowodowego.



Rys. 3 Zakres możliwości stosowania endoskopów w medycynie (linią grubą zaznaczono obszar zastosowania endoskopu elastycznego).

Dla uzyskania założonych parametrów wyrobu sprecyzowano następujący program badań:

- opracowanie fizykochemicznych parametrów syntezy szkieł krzemianowych do wytwarzania światłowodów,
- badania nad sposobem wytwarzania światłowodowych struktur wielowłóknowych o regulowanej strukturze,
- wytworzenie partii prętów,
- badania zdolności przenoszenia obrazu.

Dla zrealizowania postawionego celu przeprowadzono szereg prac badawczo-testowych:

- uzyskano odpowiednie własności fizyko-chemiczne szkieł umożliwiających optymalne kompozytowanie struktur światłowodowych pod względem mechanicznym,
- na podstawie ustalonych współzależności formuły chemicznej szkła a jego właściwości mechaniczno-optycznych przeprowadzono udaną syntezę nowego typu szkła na rdzeń światłowodu.

Szkło to posiada zmaksymalizowaną transmisję i zwiększony współczynnik załamania światła przy minimalnej dyspersji średniej. Udało się tego dokonać dzięki wprowadzeniu do struktury szkła dużej ilości tlenku cyrkonu. To osiągnięcie posiada znaczenie nie tylko dla niniejszej pracy, ale także znaczenie ogólnopoznawcze dla optymalizacji zarówno światłowodów jak i optyki klasycznej,

- uzyskano odpowiednie własności fizyko-chemiczne materiałów i warunków procesu umożliwiających optymalizację własności optycznych struktur światłowodowych,
- sprawdzono poprawność wniosków z uzyskanych wyników badań poprzez wytworzenie partii światłowodowych prętów obrazowodowych,
- sprecyzowano możliwości wytwarzania w kraju endoskopów światłowodowych o wielkiej przydatności praktycznej zwłaszcza w medycynie i badaniach naukowych (badania składu i struktury mikrofragmentów organizmu),
- przeprowadzono wstępne próby wykonania premodelu endoskopu światłowodowego,
- osiągnięte wyniki prezentowano na konferencjach międzynarodowych i krajowych.

Dla rozwiązania problemu konieczne było przeprowadzenie całego szeregu badań podstawowych:

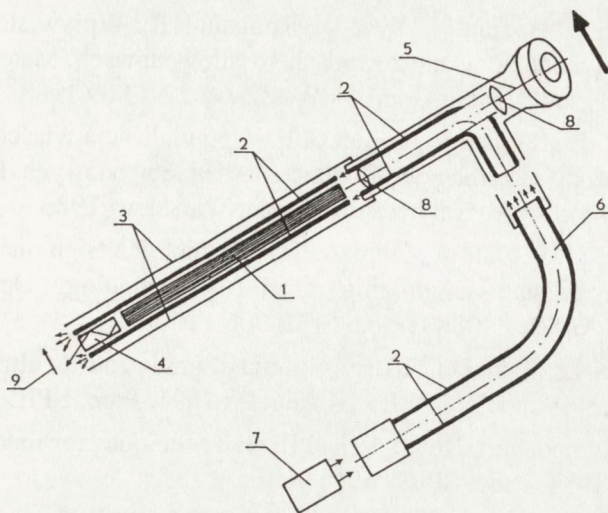
- Badania nad zwiększeniem jednorodności szkieł oraz zwiększeniem odporności tych szkieł na pogorszenie się transmisji pod wpływem kierunkowej deformacji szkła, jaka powstaje przy wyciąganiu włókien światłowodowych. W tym celu w ITME zgromadzono urządzenia, między innymi nowej generacji piec indukcyjny do wytapiania szkieł, wieża do wytwarzania światłowodów, urządzenia do obróbki frezersko - szlifiersko - polerskiej szkła oraz odpowiednie urządzenia kontrolno pomiarowe.
- Opanowanie umiejętności wytwarzania specjalnych rur szklanych o przekrojach niekołowych.
- Badania nad wyciąganiem światłowodowych prętów i wpływ parametrów procesu na własności optyczne, tzn. ustalenie zakresu uzyskania maksymalnej rozdzielczości, kontrastu przenoszonego obrazu, minimalnej średnicy, maksymalnej czystości pola widzenia, maksymalnej wytrzymałości na złamanie itp. Szczególnie istotnym było prowadzenie badań zmierzających do ustalenia parametrów granicznych procesu.
- Badania możliwości kompozytowania światłowodów i łączenia termicznego wiązek światłowodowych.

Opracowano i wykonano światłowodowy pręt obrazowodowy o długości powyżej 300 mm, średnicy poniżej 3 mm i rozdzielczości 40 par linii na 1 mm. Na Rys. 4 przedstawiono docelowy model endoskopu światłowodowego.

Ostatnio zgłoszono projekt grantu mający na celu opracowania modelu endoskopu światłowodowego.

Zrealizowanie nowego projektu stworzyłoby podstawy do wytwarzania w kraju endoskopów prętowych wyższej generacji w porównaniu z obecnie wytwarzanymi na świecie. W danej chwili cena przeciętnego endoskopu światłowodowego wynosi kilkanaście tysięcy USD. Zapotrzebowanie, zarówno w kraju jak i na świecie, jest bardzo duże, co stwarza atrakcyjny aspekt ekonomiczny.





Rys. 4 Koncepcja mikroendoskopu zgłoszona do realizacji w ramach nowego projektu badawczego.

1. Światłowodowy pręt obrazowodowy.
2. Światłowodowy system oświetlający I.
3. Rurka metalowa zabezpieczająca system światło i obrazowody (sonda obrazowodowa).
4. Mikrosoczewki szklane lub obiektyw prętowy typ SELFOC.
5. System okularowy z wbudowanym światłowodowym systemem oświetlającym II.
6. Światłowód elastyczny - system oświetlający III.
7. Oświetlacz halogenowy.
8. Mikrosoczewki szklane.
9. Obiekt obserwowany.

## BIBLIGRAFIA

- [1] Scott B., Rawson H.: The preparation of glasses having high transmission in near infrared. Society of Glass Technology. Symposium 1970
- [2] Compound glass optical fiber. Prospekty firmy MORITEX comparison (Japonia)
- [3] Remote Visual Inspection. Prospekt firmy OLYMPUS - Japonia

- [4] Kociszewski L., Buźniak J., Pysz D., Romaniuk R.: Wpływ struktury na jakość przenieszonego obrazu w obrazowodach światłowodowych. Materiały Sympozjum - Technika Przetwarzania Obrazu - Warszawa 22-23.09.1988
- [5] Kociszewski L., Stępień R., Ponińska E.: Optymalizacja właściwości wieloskładnikowych szkielek krzemianowych dla celów światłowodowych. IV Krajowe Sympozjum - Światłowody i ich zastosowanie. Warszawa 1986
- [6] Kociszewski L., Buźniak J., Stępień R., Romaniuk R.: High quality medical image-guides by mosaic - assembling optical fiber technology. Optical fiber in medicine. Los Angeles 1988 - Proc. SPIE 906 s.97-106
- [7] Kociszewski L., Pysz D.: Fiber optic image guide rod as ultrathin endoscopy. Optical fibers in medicine VI. Los Angeles 1991, Proc. SPIE 1420
- [8] Technical Symposium, Novel optical fiber. Techniques for medical Application. San Diego 1984, Proc. SPIE 0494
- [9] Technical Symposium, Optical fibers in Medicine and Biology. San Diego, 1985, Proc. SPIE 0576
- [10] Symposium - Fiber/LASE'86. Optical fibers in medicine II, Cambridge 1986, Proc.SPIE 0713
- [11] Symposium O-E/LASE'88. Optical fibers in medicine III. Los Angeles, 1988 Proc. SPIE 0906

## ŚWIATŁOWODY NIELINIOWE: WŁAŚCIWOŚCI PROPAGACYJNE

Projekt badawczy 3 3637 92 03

Czas realizacji projektu: 92.08.01 - 95.03.31

doc.dr hab.inż. Adam **Majewski**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Opracowano oprogramowanie na rozwiązywanie skalarnego nieliniowego równania falowego

$$\pi^2 \psi + \pi^2(r) \varepsilon^0 k^2 \psi = 0 \quad (1)$$

z nieliniowością Kerra

$$\bar{n}(r) = n(r) + n_2 |E|^2 \quad (2)$$

przy czym  $\psi = (E_x, E_y)$ ,  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $\lambda$  - długość fali,  $\varepsilon_0$  - przenikalność elektryczna wolnej przestrzeni  $E_x, E_y$  - poprzeczne składowe pola odpowiednio w kierunku  $x$  i  $y$ ,  $n$  oznacza liniowy współczynnik załamania, a  $n_2$  jest współczynnikiem nieliniowości przy czym dla  $\text{SiO}_2$   $n_2 = 1,2 \cdot 10^{-22} \text{ m}^2/\text{V}^2$ . Jak wynika z rozważań równanie to wystarczająco dokładnie opisuje propagację światła w światłowodach o małej różnicy współczynników załamania.

Równanie (1) zostało rozwiązane numerycznie metodą elementu skończonego. Bardziej skutecznymi metodami są: metoda szeregów Czebyszewa [1], w której korzysta się z techniki stosowanej dla światłowodu liniowego i metoda różnic skończonych [2]. Ta ostatnia pozwala również analizować światłowód niekołowy.

Proponuje się ponadto następujące metody:

- metodę całkowania
- metodę polegającą na sprowadzeniu zagadnienia nieliniowego do liniowego [3]

W celu uzyskania lepszego obrazu wpływu nieliniowości na charakterystyki światłowodu w obliczeniach przyjęto duże wartości pola, nieco przekraczające wartości aktualnie uzyskiwane. Należy podkreślić, że w przypadku bardzo krótkich impulsów, poniżej  $10^{-12}$  s, impulsy nawet o niewielkich ener-

giach mają duże wartości natężenia światła.

Obliczenia stałej propagacji charakterystyk fazowych i dyspersyjnych oraz częstotliwości odcięcia wykonano dla trzech modeli światłowodów: skokowego, parabolicznego i trójkątnego.

Wyniki uzyskane przy zastosowaniu czterech różnych metod są zbieżne i pozwalają na stwierdzenie, że nieliniowość światłowodu ze szkła kwarcowego w niewielkim stopniu wpływa na jego właściwości propagacyjne.

W przypadku światłowodu o przesuniętej charakterystyce dyspersyjnej, powoduje ona jednak zmianę punktu o zerowej wartości dyspersji w kierunku fal długich, która może mieć negatywne skutki przy przesyłaniu solitonów.

Szczegółowe wyniki obliczeń przedstawiono w następujących publikacjach:

#### BIBLIOGRAFIA

- [1] Majewski A., Faraj M.: Chebyshev power-series solution of nonlinear optical fibers, AEU Niemcy, (przyjęto do druku w 1993 r.)
- [2] Majewski A., Faraj M.: Numerical analysis of nonlinear optical fibers using finite difference method, JOC, Niemcy (przyjęto do druku w 1993 r.)
- [3] Majewski A., Faraj M.: Właściwości propagacyjne światłowodów nieliniowych, KST, 1993
- [4] Majewski A.: Nieliniowa Optyka Światłowodowa. Warszawa. PWN., 1993
- [5] Majewski A., Faraj M.: Krasieński Z.: Światłowody nieliniowe analiza właściwości propagacyjnych. VII Sympozjum URSI, Gdańsk, 1993
- [6] Majewski A., Jasiński M.: Solitony optyczne: właściwości propagacyjne. Warszawa. PWN. (w druku)
- [7] Faraj M.: Nonlinear Fibers: An Analysis of Propagation Characteristics P.W. Rozprawa doktorska, 1993

## SZKŁA HALOGENKOWE DLA OPTOELEKTRONIKI I ELEKTRONIKI

Projekt badawczy 7 7360 92 03

Czas realizacji projektu: 92.10.01 - 95.09.30

dr inż. Lucyna **Samek**

### RAPORT SYNTETYCZNY

Szkła fluorocyronkowe dzięki swym właściwościom znajdują wiele zastosowań w optoelektronice, elektronice i wielu nowoczesnych dziedzinach techniki (m.in. jako okienka do laserów, części optyczne pracujące w zakresie środkowej podczerwieni, włókna optyczne o niskich stratach). Szczególnie interesujące są ich właściwości optyczne tj. wysoka przepuszczalność świetlna obejmująca zakres  $0,2-8 \mu\text{m}$ , niska tłumiennosc. Teoretyczna tłumiennosc szkieł fluorocyronkowych jest 100 razy niższa od tłumiennosci szkieł krzemionkowych.

Oprócz zalet szkła te posiadają jednak pewne ujemne cechy, takie jak duża skłonność do krystalizacji stopu i słabe właściwości mechaniczne w porównaniu do szkieł krzemianowych.

W celu poprawy właściwości szkieł fluorocyronkowych przeprowadzono ich modyfikację.

W niniejszej pracy prowadzono badania nad szkami fluorocyronkowymi modyfikowanymi azotem, wprowadzanym za pomocą azotku glinu. Jako podstawowe, wybrano szkło fluorocyronkowe o składzie (% mol):  $58 \text{ZrF}_4$ ,  $36 \text{BaF}_2$ ,  $6 \text{LaF}_3$ ,  $10 \text{AlF}_3$ , w którym fluorek glinu podstawiano azotkiem glinu w ilości odpowiednio 2, 4, 6, 8, 10 % mol.

Wytypowane szkła wytapiano w tyglach z węgla szklatego w piecu silitowym, a ich syntezę prowadzono dwoma metodami. Pierwsza polegała na bezpośrednim mieszaniu zestawu fluorków z azotkiem glinu. W tym przypadku dofluorowywano w temperaturze  $400^\circ\text{C}$  przez 1/2 godz. za pomocą  $\text{NH}_4\text{FHF}$ , po czym ogrzewano go do temperatury  $900^\circ\text{C}$  w ciągu 1 1/2 godz. i przetrzymywano w tej temperaturze 20 min. Wytop odbywał się w atmosferze argonu. Tak otrzymane szkła wylewano w atmosferze powietrza w temperaturze  $650^\circ\text{C}$  na formę grafitową i odprężano w temperaturze  $270^\circ\text{C}$ .

Druga z wybranych metod polegała na wytopieniu podstawowego szkła fluorocyrykonowego, jego sproszkowaniu po ostudzeniu, a następnie wymieszaniu sproszkowanego szkła fluorocyrykonowego z azotkiem glinu i ponownym wytopieniu go w temperaturze 900°C w ciągu jednej godz. Szkła otrzymane drugą metodą topiono również w atmosferze argonu. Wylewanie szkła, podobnie jak w metodzie pierwszej, miało miejsce w temp. 650°C na powietrzu na formę grafitowej.

Odprażanie szkła przeprowadzono w temp. 270°C, po czym poddano je analizie chemicznej. Metodą Kjeldahla określono zawartość azotu w poszczególnych próbkach szkieł. Jak wykazały pomiary w szklach uzyskanych drugą metodą, pozostało więcej azotu niż w szklach topionych metodą pierwszą. Posiadały one również nieco większą mikrotwardość. Były to jednak szkła szare, nieprzejrzyste, które nie przepuszczały światła w podczerwieni. Ich skłonność do krystalizacji była również większa. Szkła otrzymane metodą pierwszą były natomiast przezroczyste. Wprowadzenie azotu w ilości do 0,05 % wag. nie spowodowało zmiany w przepuszczalności świetlnej szkieł w podczerwieni, natomiast w zakresie UV obecny azot spowodował przesunięcie granicy w kierunku fal dłuższych. Wysoka przepuszczalność obejmowała zakres 0,250-7,8  $\mu\text{m}$  i 0,255-7,8  $\mu\text{m}$  odpowiednio dla szkła bez azotu i z 0,05 % wag. azotu. Szkła zawierające azot charakteryzowały się nieco większym współczynnikiem załamania światła ( $n_D=1,512$  dla podstawowego szkła fluorocyrykonowego i  $n_D=1,515$  dla szkła zawierającego 0,05% wag N) i większą gęstością ( $d=4,45 \text{ g/cm}^3$  dla podstawowego szkła fluorocyrykonowego i  $d=4,46 \text{ g/cm}^3$  dla szkła zawierającego 0,05 % wag N). Mikrotwardość szkieł po wprowadzeniu azotu wzrosła prawie o 36 % ( $H=2,02 \text{ GPa}$  przy obciążeniu 20 G dla podstawowego szkła fluorocyrykonowego i  $H=2,76 \text{ GPa}$  przy obciążeniu 20 G dla szkła zawierającego 0,05 % wag N). Jak widać na podstawie tych danych, wprowadzenie azotu znacznie poprawiło właściwości mechaniczne szkieł fluorocyrykonowych.

Określono również wpływ atmosfery topienia na jakość szkieł. Szkła topiono w atmosferze argonu i azotu. Atmosfera topienia nie wpłynęła jednak na zawartość azotu w próbkach szkieł (szkło o składzie (% mol): 58  $\text{ZrF}_4$ , 36  $\text{BaF}_2$ , 6  $\text{LaF}_3$ , 6  $\text{AlF}_3$ , 4  $\text{AlN}$  topione w atmosferze argonu zawierało 0,037 % wag N i to samo szkło topione w atmosferze azotu zawierało 0,036 % wag azotu).

W kolejnym etapie pracy określono maksymalną zawartość azotu, jaką mogą związać szkła fluorocyrykonowe. Do szkła o składzie (% mol): 58  $\text{ZrF}_4$ ,

36 BaF<sub>2</sub>, 6 LaF<sub>3</sub> dodawano kolejno 10, 18, i 26 % mol AlN (co odpowiadało: 0,13; 0,27; 1,81 % wag N na podstawie analizy wykonanej metodą Kjeldahla). Wytopy prowadzono metodą drugą w atmosferze azotu. Pierwsze dwie próbki były szkliste z niewielkimi ilościami faz krystalicznych (LaN, ZrF<sub>1,27</sub>N<sub>0,91</sub>, BaO). Trzecia próbka była przekrystalizowana (LaN, AlF<sub>3</sub>, ZrF<sub>1,27</sub>N<sub>0,91</sub>). Mikroanaliza rentgenowska dla tych próbek wykazała niejednorodność badanych szkieł. Stwierdzono obszary o zwiększonym stężeniu glinu o średnicy kilkudziesięciu μm. Dodatkowo zaobserwowano wzrost stężenia Zr na granicy osnowy wyżej wymienionych skupisk wydzielen.

Podsumowując uzyskane wyniki badań, stwierdzono, że szkła o korzystniejszych właściwościach uzyskuje się przez topienie szkła metodą pierwszą. Na podstawie wstępnej oceny tych właściwości można już zauważyć, że modyfikacja szkieł fluorocykonowych w ilości do 10% mol AlN znacznie poprawia ich właściwości mechaniczne nie zmieniając przy tym przepuszczalności świetlnej oraz wpływa nieznacznie na wzrost współczynnika załamania światła i gęstości.

## OPRACOWANIE METODY WYTWARZANIA ŚWIATŁOWODOWEGO PRZETWORNIKA OBRAZU

Projekt badawczy 7 S201 032 04

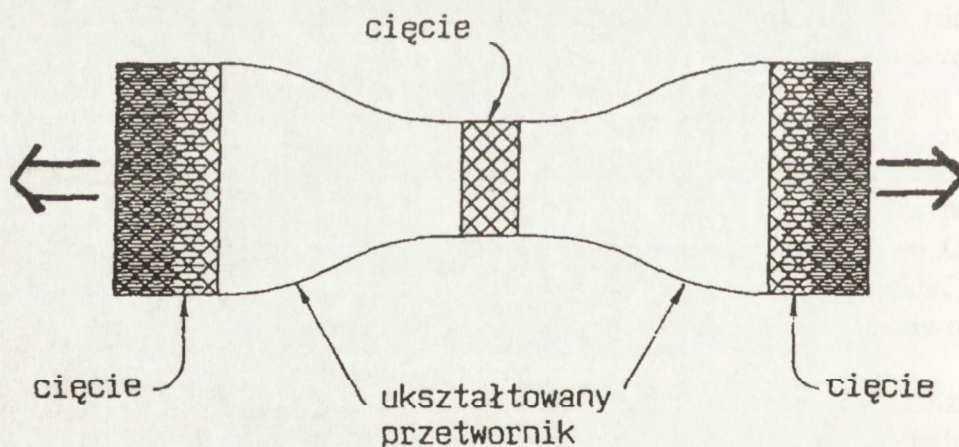
Czas realizacji projektu: 93.03.01 - 95.02.15

dr inż. Ryszard Stępień

### RAPORT SYNTETYCZNY

Przedmiotem opracowania jest światłowodowy przetwornik (powiększacz-pomniejszacz) obrazu, dla którego przyjęły się angielskie nazwy "TAPER", "FOKON".

Otrzymuje się go w procesie termicznego rozciągania i strefowego pocieniania bloku spieczonych równolegle ułożonych włókien optycznych. Blok ten uzyskiwany jest w wyniku izostatycznego spieczenia precyzyjnie ułożonego stosu wielowieloprecyków składających się z bardzo cienkich (rzędu  $10\ \mu\text{m}$ ) optycznych włókien elementarnych, powstałych w następstwie serii kolejnych operacji wyciągania, układania i pocieniania precyków i wieloprecyków światłowodowych.

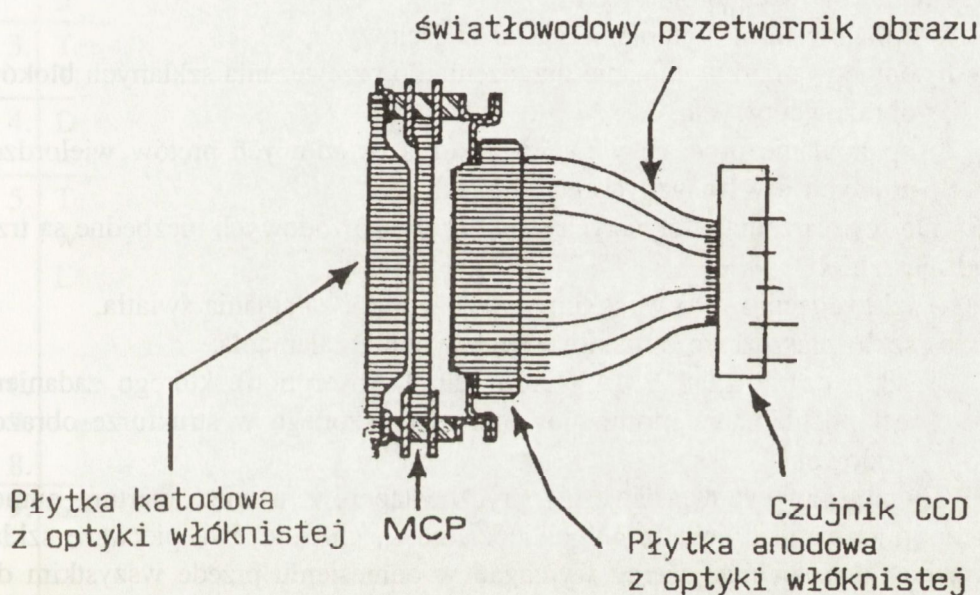


Rys. 1 Skonsolidowany blok włókien światłowodowych po operacji przewężania



Blok poddawany jest obróbce mechanicznej dla nadania mu pożądanego przekroju poprzecznego, okrągłego względnie kwadratowego, a następnie w specjalnym urządzeniu precyzyjnie strefowo ogrzewany i przewężany. Idealnie symetryczny półfabrykat o kształcie klepsydry jest rozcinany na dwa tapery (Rys.1), które mogą być albo identyczne albo cięte tak, by uzyskać żądany stosunek średnic szerokiego i wąskiego końca. Szlifowanie i polerowanie powierzchni czołowych jest końcową operacją wytwarzania tapera.

Tapery stały się idealnymi urządzeniami sprzęgającymi elektroniczne wzmacniacze obrazu z elementami światłoczułymi CCD nowoczesnych kamer (Rys.2).



Rys. 2 Przykład zastosowania światłowodowego przetwornika obrazu /fokonu/ do połączenia elektronicznego wzmacniacza obrazu z czujnikiem CCD

Na ogół powierzchnia wyjściowa wzmacniacza obrazu jest większa od powierzchni czujnika CCD kamer telewizyjnych, co powoduje konieczność pomniejszenia przekazywanego obrazu. Realizację tej funkcji, przy minimalnych rozmiarach i ciężarze, kilkakrotnie mniejszych od układów optyki klasycznej, umożliwiają tapery. W przypadku gdy duża powierzchnia wzmacniacza zawiera zbyt wiele pikseli dla pojedynczych czujników CCD, możliwe jest

sprężenie go z kilkoma czujnikami za pomocą zespołu taperów. Tapery, oprócz powyższego zastosowania, wykorzystuje się także jako powiększające ekrany miniaturowych lamp oscyloskopowych, lupy światłowodowe, koncentratory światła, elementy zmniejszające lub zwiększające rozbieżność wiązki światła i inne.

Celem projektu badawczego jest opracowanie metody wytwarzania taperów z materiałów szklanych, opracowanych i wytworzonych we własnym zakresie w warunkach laboratoryjnych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych.

W I etapie realizacji projektu przewidziano wykonanie następujących prac badawczo-technologicznych:

- a) opracowanie i wytopienie szkieł wyjściowych,
- b) opracowanie i wykonanie urządzenia do przewężania szklanych bloków obrazowodowych,
- c) opanowanie procesu wytwarzania obrazowodowych prętów wielordzeniowych o wymaganych parametrach.

Do wytwarzania włóknistych struktur obrazowodowych niezbędne są trzy rodzaje szkieł:

- a) szkło rdzeniowe o wysokim współczynniku załamania światła,
- b) szkło płaszczowe o niskim współczynniku załamania,
- c) szkło czarne typu EMA (Extra Mural Absorption), którego zadaniem jest pochłanianie promieniowania rozproszonego w strukturze obrazowodowej.

Za podstawowe właściwości optyczne taperów, a więc aperturę numeryczną i transmisję światła, odpowiedzialne są głównie dwa pierwsze szkła. Powinny one spełniać szereg wymagań w odniesieniu przede wszystkim do współczynnika załamania światła  $n_D$ , współczynnika liniowej rozszerzalności cieplnej  $\alpha$  oraz przebiegu krzywej lepkości. Dwie pierwsze właściwości powinny spełniać następujące warunki:

- 1)  $n_{DR} > n_{DP}$  - warunek występowania zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia światła we włóknie optycznym,
- 2)  $\alpha_R > \alpha_P$  - warunek wysokiej wytrzymałości mechanicznej pręcików i włókien światłowodowych.

Opracowano szkło rdzeniowe niobowo-tantalowo-cyrykonowo-lantanowe z układu tlenkowego  $La_2O_3-B_2O_3-Ta_2O_5-Nb_2O_5-Al_2O_3-ZrO_2-BaO-SrO-TiO_2$ , które zaliczyć można do grupy lantanowych ciężkich flintów (LaSF) (Tabela

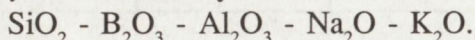
Tabela 1. Podstawowe właściwości szkieł do wytwarzania taperów

Lp.	Nazwa szkła Parametry	RDZEŃ PW-67/XVIA	PŁASZCZ SP-014	EMA 67/011A
1.	Współczynnik załamania światła $n_D^{20^\circ\text{C}}$	1,795	1,487	n.o.
2.	Współczynnik liniowej rozszerzalności w zakresie $20^\circ\text{C}-300^\circ\text{C}$ $\alpha * 10^{-7}\text{K}^{-1}$	66,3	64	62,9
3.	Temperatura transformacji $T_g$ [ $^\circ\text{C}$ ]	627	475	452
4.	Dylatometryczna temp. mięknięcia DTM [ $^\circ\text{C}$ ]	671	541	533
5.	Temp.charakterystyczne w mikroskop. grzewczym Leitza Temp. [ $^\circ$ ]			
	- zaoblenia	690	610	580
6.	- kuli	735	720	720
7.	- półkuli	785	825	825
8.	- rozplątnięcia	970	940	930
9.	Skłonność do krystalizacji	730 $^\circ\text{C}$ -1h słaba kryst. powierzchni	730-1h n.k.	730-1h n.k.
10.	Apertura numeryczna (teoretyczna) $NA = \sqrt{n_{\text{RDZEŃ}}^2 - n_{\text{PŁASZCZ}}^2}$		1,005	—

Wytopy próbne w porcjach od 0,6 do 1,5 kg przeprowadzono w elektrycznym oporowym piecu silitowym w tyglu platynowym o pojemności 500 cm<sup>3</sup>. Natomiast docelowe wytopy pozwalające na uzyskanie bloków szklanych o masie 12 kg i długości do 500 mm, wykonano w piecu indukcyjnym

w tyglu platynowym o pojemności ok. 4000 cm<sup>3</sup>. Z otrzymanych bloków w wyniku operacji cięcia, zaokrążania, szlifowania i polerowania, uzyskano pręty okrągłe o żądanej średnicy.

Szkło płaszczowe o niskim współczynniku załamania 1,487 tak dobranym, by ze szkłem rdzeniowym o  $n_D=1,795$  uzyskiwać aperturę numeryczną włókien optycznych na poziomie co najmniej 1.0, opracowano biorąc za podstawę układ tlenkowy:



Szkło czarne typu EMA syntetyzowano w tym samym układzie tlenkowym co i szkło płaszczowe. Wprowadzono do niego zespół chromoforów tlenkowych w postaci:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$  i  $\text{CoO}$ .

Zarówno ze szkła płaszczowego jak i czarnego formowano rury szklane metodą odlewania opracowaną w Zakładzie Szkieł ITME dla potrzeb optyki światłowodowej. Z odlanych rur surowych, po przeprowadzeniu operacji obtaczania, termicznego rozpychania, pocieniania ścianek i kalibracji uzyskiwano rury o żądanej geometrii.

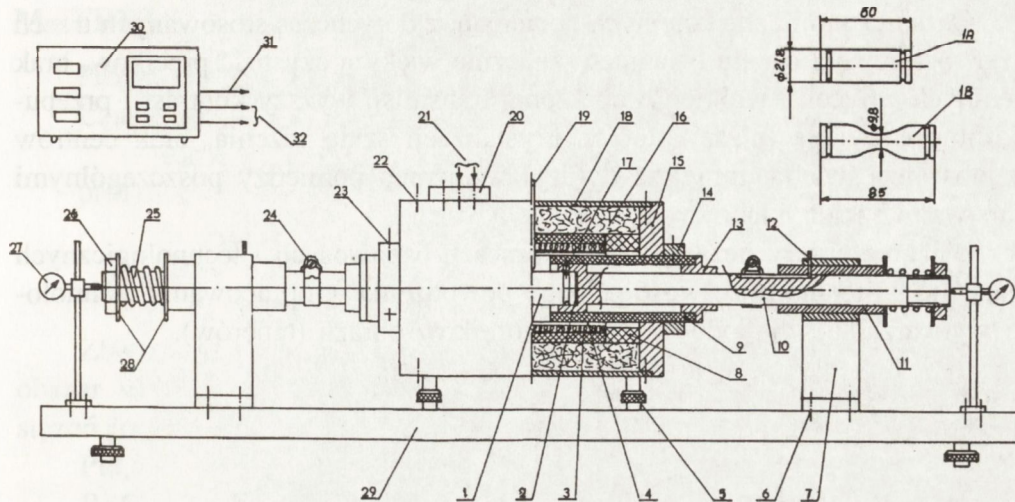
Zbudowano urządzenie do przewężania światłowodowych bloków obrazowodowych (Rys. 3). Najważniejszą jego częścią jest elektryczny oporowy piec rurowy z wewnętrzną regulowaną przysłoną, w którym uzyskiwać można symetryczny gradientowy rozkład temperatury wzdłuż osi, z maksimum temperatury w punkcie centralnym. Szerokość strefy maksymalnych temperatur regulowana jest wspomnianą przysłoną. Do badań modelowych użyto próbek szklanych w kształcie walca. Odpowiednie rozciągnięcie i przewężenie walca szklanego następowało dzięki regulowanemu naciągowi sprężynowemu i właściwemu ustawieniu blokady przesunięcia trzpienia. Z walca o średnicy 21,8 mm i długości 60 mm uzyskiwano w ten sposób "klepsydrę" o długości 85 mm i średnicy przewężenia 9,8 mm (przewężenie ponad dwukrotne).

Z opracowanych i wytworzonych szkieł: rdzeniowego, płaszczowego i EMA, formowano pręciki i wielopręciki światłowodowe. Stosowano dwa rodzaje preform wyjściowych do pierwszego pocieniania:

1. pręt rdzeniowy w rurze płaszczowej,
2. z dodatkową zewnętrzną rurą ze szkła czarnego EMA.

Z uzyskanych w wyniku pierwszego pocieniania dwu- i trój-warstwowych pręcików światłowodowych układano preformę do drugiego pocieniania, stosując odpowiednie proporcje ilościowe pręcików pierwszego i drugiego rodzaju.

Pręciki z drugiego pocieniania posiadają w przekroju poprzecznym bardzo regularną strukturę heksagonalną (Rys. 4).



**Rys. 3** Urządzenie do przewężania światłowodowych bloków obrazowodowych:  
 1 - kształtka szklana poddawana przewężaniu, 1 A - próbka przed procesem, 1B - próbka po procesie, 2 - podkładka termoizolacyjna, 3 - spirala grzejna, 4 - kształtka ceramiczna grzejnika, 5 - śruba poziomująca, 6 - śruby mocujące, 7 - uchwyt łożyska poudtrzymującego, 8 - tuleja ceramiczna mocowania grzejnika, 9 - przysłona ceramiczna / rura/, 10 - trzpień chwytaka, 11 - łożysko ślizgowe, 12 - bolec blokujący obrót trzpienia, 13 - tuleja ustalająca chwytak, 14 - pierścień ustalający szerokość szczeliny noża termicznego, 15 - dekiel komory pieca, 16 - materiał termoizolacyjny, 17 - śruba mocująca próbkę, 18 - obudowa pieca, 19 - termopara Ni Cr-Ni, 20 - kostka ceramiczna do mocowania el. przewodów zasilających, 21 - przewody zasilające, 22 - śruby mocujące dekiel do obudowy, 23 - śruby mocujące pierścieni ustalający, 24 - blokada przesuwu chwytaka, 25 - sprężyna rozciągająca próbkę, 26 - nakrętka napinająca sprężynę, 27 - czujnik zegarowy do pomiaru wydłużenia próbki, 28 - podkładka aretująca, 29 - płyta podstawy, 30 - programowany zasilacz tyrystorowy, 31 - wyjście termoparowe Ni Cr-Ni, 32 - wyjścia prądowe



**Rys. 4** Przekrój poprzeczny pręcika wielowłóknistego po drugim pocienianiu (włókno elementarne o średnicy ok. 10  $\mu\text{m}$ )

Ograniczono liczbę kolejnych pocienień, z dotychczas stosowanych trzech do dwóch, dzięki czemu osiągnięto znacznie większą czystość pręcików, brak ciemnych wtrąceń i włókien o obniżonej transmisji: wyższy kontrast i przepuszczalność światła (niższy stopień krystalizacji szkła rdzenia, brak centrów rozpraszania światła, mniejsza dyfuzja wzajemna pomiędzy poszczególnymi warstwami szkła składowych).

Osiągnięty dotychczas postęp w pracach badawczych i technologicznych wskazuje na realną możliwość pełnego powodzenia w opracowaniu technologii wytwarzania światłowodowych przetworników obrazu (taperów).

**MATERIAŁY SZKLISTE DO OPTOELEKTRONIKI**

Projekt badawczy 7 7322 92 03

Czas realizacji projektu: 92.07.01 - 94.12.30

prof.dr hab.inż. Jan Wasylak

**RAPORT SYNTETYCZNY**

Zbadano stan szklisty w układzie  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  i stwierdzono, że obszar występowania szkielek jest wyjątkowo duży i mieści się w granicach stężeń molowych poszczególnych tlenków:

 $\text{PbO}$  - 12 - 78 %mol $\text{Bi}_2\text{O}_3$  - 0 - 63 %mol $\text{Ga}_2\text{O}_3$  - 13 - 32 %mol

Obszar stanu szklistego ograniczony jest od strony składów bogatszych w tlenki metali ciężkich przez krystalizację, a od strony składów bogatszych w tlenek galu przez spieki. Strukturę szkielek  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  badano metodami analizy funkcji rozkładu par atomów, spektroskopii absorpcyjnej w podczerwieni i spektroskopii Ramana. W tworzeniu więzby szkielek biorą udział następujące jednostki strukturalne: odkształcone tetraedry  $\text{GaO}_4$ , odkształcone oktaedry  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i piramidy  $\text{PbO}_3$  i/lub  $\text{PbO}_4$ . Możliwość otrzymania szkielek w tym układzie wiąże się prawdopodobnie z dużą polaryzowalnością kationów  $\text{Pb}^{2+}$  i  $\text{Bi}^{3+}$  oraz stabilizującym wpływem kationu  $\text{Ga}^{3+}$ . Zbadano niektóre właściwości fizykochemiczne badanych szkielek. Gęstość szkielek mieści się w granicach  $7,3 \div 8,5 \text{ g/cm}^3$ , mikrotwardość  $2,7 \div 3,5 \text{ GPa}$ , współczynnik rozszerzalności termicznej  $85 \div 120 \cdot 10^{-7} \text{ l/deg}$ , stała dielektryczna  $30 \div 45$ . Przepuszczalność świetlna szkielek obejmuje zakres  $0,46 \div 8,33 \mu\text{m}$ . Położenie krawędzi absorpcji w podczerwieni szkielek  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  porównywalne jest z jej położeniem dla szkielek fluorkowych. Biorąc pod uwagę dużo korzystniejsze właściwości technologiczne i fizykochemiczne badanych szkielek, można stwierdzić, że dla zastosowań w optyce środkowej podczerwieni są one konkurencyjne w stosunku do szkielek fluorkowych, a w zakresie do około 7,5 mm mogą zastąpić również szkła nietlenkowe halkogenkowe. Współczynnik załamania

szkieł  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  mieści się w granicach  $2,2 \div 2,6$ . Tak wysokie wartości liniowego współczynnika załamania pozwalają spodziewać się w badanych szklach wysokich wartości nieliniowego współczynnika załamania, co predysponowałoby te szkła do zastosowania w optyce nieliniowej i optoelektronice. Nieliniowe właściwości optyczne szkieł  $\text{PbO-Bi}_2\text{O}_3\text{-Ga}_2\text{O}_3$  stanowią przedmiot badań przewidzianych na rok 1994.

Drugim zagadnieniem, stanowiącym przedmiot projektu, było uzyskanie w warunkach laboratoryjnych, materiałów szklistych, charakteryzujących się gradientem współczynnika załamania światła. Dla osiągnięcia tego celu zastosowano alkoholową metodę zol-żel. Badania przeprowadzono dla dwóch układów tlenkowych:  $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ . Opracowano preparatykę otrzymywania szkieł żelowych w w/w układach oraz zaprojektowano i wykonano urządzenie do termicznej obróbki żeli, pozwalające otrzymać zagęszczone monolityczne szkła żelowe, wolne od spękań. Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że istnieje możliwość uzyskania monolitycznych szkieł żelowych z maksymalną koncentracją  $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 3,5 \%$  mol., a  $\text{TiO}_2 = 10 \%$  mol. W przypadku warstw żelowych, ilość tlenku tytanu może sięgać do  $50 \%$  mol.

Celem otrzymania szkieł, charakteryzujących się gradientem refrakcji, zastosowano dwa sposoby:

1. selektywne trawienie wilgotnych żeli w postaci prętów w kwasie solnym,
2. nanoszenie na płytki szkła warstw żelowych o różnym składzie chemicznym. Charakter zależności ilości wytrawionego tytanu i bizmutu od czasu wskazuje, że proces trawienia tych pierwiastków z wilgotnych żeli kontrolowany jest dyfuzją.

Zarówno dla wilgotnych żeli, jak i dla zagęszczonych szkieł żelowych przeprowadzono badania spektroskopowe FTIR oraz dyfrakcyjną analizę rentgenowską (XRD). Stwierdzono, że zarówno podczas obróbki termicznej jak i chemicznej żeli zmienia się udział niemostkowych wiązań w strukturze oraz zachodzi wzmocnienie wiązania Si-O.

Otrzymane na dzień dzisiejszy w warunkach laboratoryjnych monolityczne materiały szkliste typu GRIN mają kształt pręcików o wymiarach: długość - ok. 20 mm; średnica - ok. 2 mm. Ponadto uzyskano wielowarstwowy układ gradientowy na szkle ( $\text{TiO}_2$ : od 40-30 % mol.), charakteryzujący się selektywną transmisją w zakresie światła widzialnego. Badania optyczne w mikroskopie interferencyjnym dla otrzymanych materiałów GRIN planuje się na rok 1994.



## WYTWARZANIE FULERENÓW I ICH POCHODNYCH ORAZ BADANIA ICH WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH

Projekt badawczy 2P 302 257 03

Czas realizacji projektu: 93.05.01 - 94.11.30

dr Przemysław Byszewski

### RAPORT SYNTETYCZNY

Prowadzone badania własności fulerenów w ramach projektu Nr 2P 302 257 03 są kontynuacją prac rozpoczętych w 1991 roku w Instytucie Fizyki PAN i Instytucie Technologii Próżniowej.

W założeniach wystąpienia o sfinansowanie przez KBN projektu, podkreślone zostały dwa kierunki w których należy prowadzić prace badawcze:

1. Modyfikacja budowy fulerenu przez zastąpienie atomów węgla innymi pierwiastkami w celu obniżenia symetrii molekuly a przez to zmianę poziomów elektronowych oraz energii wibracji molekuly;
2. Wytworzenie wiązań w sieci krystalicznej pomiędzy fulerenami tym samym modyfikacja struktury energetycznej kryształu i jego widma fononowego. Oczywiście, w ciele stałym te dwa czynniki nie są niezależne od siebie i np. modyfikacja fulerenów ma istotny wpływ na siły oddziaływań między nimi.

Przeprowadzonych zostało szereg prób wprowadzania różnych pierwiastków w miejsce węgla. Najbardziej obiecujące są badania zastąpienia węgla atomami boru i azotu. Proces ten odbywa się w trakcie powstawania fulerenów przez wytworzenie dużej gęstości par obu składników. Niestety wydajność procesu jest znacznie niższa niż w przypadku "czystych" fulerenów. Mimo to otrzymane zostały ilości materiału pozwalające na przeprowadzenie wstępnych pomiarów absorpcji w podczerwieni, rozpraszania ramanowskiego i elektronowego rezonansu spinowego. Ze względu jednak na fakt, że próbki zawierały fulereny o różnej masie atomowej interpretacja wyników jest kłopotliwa. Badania te potwierdzają jednak przypuszczenia, że w procesie odparowania grafitu w reaktorze używanym do wytwarzania fulerenów można je domieszkować z wystarczającą do badań wydajnością, a pomiary własności

fizycznych dowodzą że drgania molekuł istotnie ulegają zmianie oraz, że na molekułach w rezultacie domieszkowania powstają niskoenergetyczne stany elektronowe których obsadzenie silnie zależy od temperatury. Niestety nie zostały przeprowadzone pomiary nadprzewodników na bazie modyfikowanych fulerenów, nie można więc określić wpływu "domieszkowania" na temperaturę krytyczną interkalowanych fulerytów.

Metale przejściowe tworzą trwałe związki koordynacyjne. Istnieją związki metali przejściowych np. żelaza w których jon  $\text{Fe}^{+2}$  wiąże dwa pięciokątne kompleksy węglowodorowe  $\text{C}_5\text{H}_5^{-1}$ . W badaniach poszukiwane były metody wprowadzenia, a później metody identyfikacji stanu i lokalizacji, jonów żelaza w taki sposób by powstały kompleksy  $\text{C}_{60}\text{FeC}_{60}$  (i innych metali przejściowych). Przebadana została metoda podstawienia ligandów w związku  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  (ferrocen) przez fulereny. Wymagało to przeprowadzenia badań trwałości termicznej związku  $\text{C}_{60}(\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2)_2$  i jego struktury. W rezultacie stwierdzone zostało, że w temperaturze  $250^\circ\text{C}$  o 30 stopni powyżej rozkładu związku wyjściowego  $\text{C}_{60}\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  następuje oderwanie pierścieni pentadienu a sieć krystaliczna ulega przebudowie ze struktury trójskośnej w jednoskośną sugerującą, że jony żelaza zajmują pozycje między fulerenami a nie w lukach strukturalnych jak w przypadku metali alkalicznych. Stechiometryczny skład tych związków odpowiada składowi  $\text{C}_{60}\text{Fe}_2$ . Badania efektu Mossbauera potwierdzają, że otoczenie jonu  $\text{Fe}^{+2}$  jest podobne do otoczenia w ferrocenie. Struktura ta jest trwała do temperatury ok.  $400^\circ\text{C}$ . Zostały przeprowadzone badania własności magnetycznych, elektronowego rezonansu spinowego i absorpcji w dalekiej podczerwieni próbek z różną zawartością żelaza również próbek domieszkowanych jednocześnie metalami alkalicznymi. W niskich temperaturach współistnieje magnetyzm z nadprzewodnictwem. Temperatury krytyczne są jednak niższe niż w przypadku domieszkowania tylko metalami alkalicznymi.

Badania te jednak pokazują, że żelazo tworzy z fulerenami związki koordynacyjne. Wydaje się, że preferowane są położenia naprzeciw pierścieni pięciokątnych fulerenu a zatem można w sposób kontrolowany wiązać fulereny w sieci. Wpływ zlokalizowanego na jonach żelaza momentu magnetycznego na stan  $\text{C}_{60}$  wymaga dalszych badań.

Opanowanie technologii wprowadzania żelaza do sieci fulerenów pozwala na rozszerzenie badań związków  $\text{C}_{60}$  z innymi metalami przejściowymi. Pozytywne rezultaty osiągnięte zostały w wyniku domieszkowania tytanem,

kobaltem i niklem, reakcje chemiczne ze związkami cyrkonu i wanadu są bardziej skomplikowane ponieważ wyjściowe związki zawierają chlor. Właściwości fizyczne tych nowych związków nie zostały jeszcze przebadane.

Poza wprowadzaniem do struktury fulerytu metali przejściowych badany jest również wpływ kompleksów organicznych takich jak  $C_{10}H_{18}$  (dekalina) z której słabo związany wodór może zostać przeniesiony na fuleren czy  $C_6N_2H_{12}$  (1,4-dizabicyclo[2.2.2]octan) i  $C_6N_4H_{12}$  (hexametylenetetramine), które na atomie azotu posiadają wolną parę elektronową i można przypuszczać, że ze względu na swoją symetrię mogą zostać wbudowane do struktury fulerytu.

Badania własności fulerenów w różnych strukturach prowadzone są przy bliskiej współpracy z Instytutem Fizyki Molekularnej, Instytutem Energii Atomowej, Uniwersytetem Warszawskim (Wydz. Chemii), Uniwersytetem Jagiellońskim (Wydz. Chemii).

## 5. SESJA PODSUMOWUJĄCA - WNIOSKI

W dyskusjach panelowych wykazano iż poszczególne zespoły potrzebują i poszukują współpracy z innymi Ośrodkami i Zespołami. Wskazano na owocne przykłady współpracy polegające na wykorzystywaniu możliwości technologicznych ITME, przy realizacji projektów przez inne Ośrodki oraz wykorzystaniu możliwości uczelni do badań i charakteryzacji nowych materiałów otrzymywanych w ITME. Dostarczano informacji o możliwości współpracy z poszczególnymi zespołami lub tworzenia wspólnych przedsięwzięć badawczych.

Podkreślono, iż informacje syntetyczne nie objęły wszystkich tytułów projektów badawczych w tej dziedzinie, gdyż część z nich jest w początkowej fazie realizacji, również wiele interesujących tematów jest realizowanych w ramach prac statutowych lub prac własnych.

W rezultacie przeprowadzonych dyskusji uznano brak kierunków strategicznych (programów badawczych) w dziedzinie inżynierii materiałowej - materiały elektroniczne, dodając, że w normalnych warunkach rozwoju, strategię - politykę badań, stymuluje i określa przemysł tj. jego agendy prognozowania rozwoju.

Przeгляд projektów dokonany w ramach tego seminarium przedstawił jednak ofertę środowiska naukowego, która choć niekompletna stanowi dobry materiał do przygotowywania takich programów, gdyż wskazuje na aktualne możliwości tego środowiska.

Wszyscy uczestnicy wskazywali na dużą celowość organizowania podobnych spotkań ze względu na ich duże znaczenie informacyjne, a nawet wynikającą z tego pewną rolę koordynującą.

Uczestnicy uznali spotkania tego typu poświęcone omówieniu prac w toku, jak również raportów z zakończonych prac badawczych za bardzo celowe. Udział w nich winni brać zarówno wykonawcy projektów badawczych, jak również grono specjalistów oceniających te projekty jako recenzenci czy członkowie sekcji i zespołów specjalistycznych KBN.

# INDEKS TEMATYCZNY ZESPOŁÓW PROBLEMOWYCH

## A - MATERIAŁY PÓŁPRZEWODNIKOWE

### A.I. Monokryształy objętościowe

- A.I.1. Wysokociśnieniowa krystalizacja i własności fizyczne ..... 14  
GaN i AlN.  
Kierownik projektu prof.dr hab. Tadeusz Suski  
Projekt badawczy 3 0068 91 01
- A.I.2. Badanie wzrostu monokryształów Si GaAs w warunkach modulowanego pola termicznego. .... 19  
Kierownik projektu dr inż. Andrzej Hruban  
Projekt badawczy 3 1254 91 01
- A.I.3. Uzyskanie monokryształów GaN na podłoża do epitaksji MBE i MOCVD. .... 24  
Kierownik projektu prof.dr hab. Sylwester Porowski  
Projekt badawczy 3 P407 03605
- A.I.4. Warstwowe struktury półprzewodnikowe jako optyczne czujniki ciśnienia. .... 32  
Kierownik projektu doc.dr hab. Witold Trzeciakowski  
Projekt badawczy 7 7336 92 03

### A.II. Warstwy epitaksjalne.

- A.II.1. Zastosowanie powierzchniowych reakcji chemicznych do oczyszczania powierzchni arsenku galu dla celów epitaksji z wiązek molekularnych. .... 34  
Kierownik projektu dr hab.inż. Jacek Szuber  
Projekt badawczy 0755 P4 93 04
- A.II.2. Epitaksjalny wzrost struktur Si-metal-Si. .... 37  
Kierownik projektu doc.dr hab.inż. Mieczysław Subotowicz  
Projekt badawczy 2 0346 91 01

**A.III. Metody pomiarowe**

- A.III.1. Nowe metody charakteryzacji materiałów stosowanych ..... 40  
w przyrządach mikrofalowych.  
Kierownik projektu doc.dr hab.inż. Andrzej Wolkenberg  
Projekt badawczy 3 0200 91 01
- A.III.2. Badanie relaksacji odkształceń koherentnych wielowar-  
stwowych struktur /In/GaAs/P. .... 42  
Kierownik projektu mgr inż. Jerzy Sass  
Projekt badawczy 7 1022 91 01

**B - TECHNOLOGIE MATERIAŁÓW WARSTWOWYCH****B.I. Chemiczne sensory cienkowarstwowe.**

- B.I.1. Chemiczne sensory cienkowarstwowe. .... 46  
Kierownik projektu doc.dr hab. Kazimierz Brudzewski  
Projekt badawczy 7 7328 92 03

**B.II. Technologie grubowarstwowe.**

- B.II.1. Badanie współpracy past i warstw przewodzących na ..... 48  
bazie Cu z pastami i warstwami dielektrycznymi w ukła-  
dach wielowarstwowych.  
Kierownik projektu mgr Joanna Gandurska  
Projekt badawczy 7 7366 92 03
- B.II.2. Pasty do układów hybrydowych na osnowie metali po- ..... 53  
spolitych wypalane w atmosferze powietrza.  
Kierownik projektu dr inż. Małgorzata Jakubowska  
Projekt badawczy 7 7350 92 03
- B.II.3. Perkolacyjny model kompozytów metal-izolator: warstwy ..... 56  
RuO<sub>2</sub>-szkło, komputerowe projektowanie technologii.  
Kierownik projektu prof.dr hab. Andrzej Kusy  
Projekt badawczy 3 3629 92 03

**B.III. Światłoczułe (poliuretanoimidy).**

- B.III.1. Światłoczułe poli(uretanoimidy) dla elektroniki. .... 60  
Kierownik projektu dr inż. Bogumiła Masiulanis  
Projekt badawczy 7 0409 91 01

**B.IV. Szkła i warstwy.**

- B.IV.1. Badanie szkielek i warstw azotowanych wytwarzanych metodą zol-żel. .... 63  
Kierownik projektu dr inż. Ryszard Pastuszak  
Projekt badawczy 7 7301 92 03

**C - METALE, CERAMIKA I KOMPOZYTY**

**C.I. Materiały ceramiczne.**

**-materiały nadprzewodzące**

- C.I.1. Grube nadprzewodzące warstwy ceramiczne. .... 67  
Kierownik projektu doc.dr Jan Leszczyński  
Projekt badawczy 0633 P4 92 03
- C.I.2. Struktura defektów jonowych i elektronowych w wysokotemperaturowym nadprzewodniku  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$  .... 71  
Kierownik projektu doc.dr hab. Janina Molenda  
Projekt badawczy 3 3620 91 02
- C.I.3. Badania nad syntezą ceramicznych materiałów nadprzewodzących metodą zol-żel. .... 73  
Kierownik projektu dr Andrzej Deptuła  
Projekt badawczy 7 0063 91 01

**-materiały konstrukcyjne**

- C.I.4. Ceramika tleno-azotkowa z układu Si-Al-O-N. .... 76  
Kierownik projektu dr inż. Jerzy Czechowski  
Projekt badawczy 7 7336 91 02

- C.I.5. Badania degradacji właściwości mechanicznych ceramiki konstrukcyjnej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$  w warunkach korozji w wysokich temperaturach. .... 78  
Kierownik projektu doc. dr Zdzisław Librant  
Projekt badawczy 7 7317 92 03
- C.I.6. Badanie mechanizmów odporności na pękanie ceramiki  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ . .... 80  
Kierownik projektu doc.dr hab.inż. Henryk Tomaszewski  
Projekt badawczy 7 1013 91 01
- C.I.7. Ceramiczne tworzywa makro- i mikroporowate do rafinacji ciekłych metali oraz separacji układów koloidalnych. .... 84  
Kierownik projektu dr inż. Jerzy Czechowski  
Projekt badawczy 7 0282 91 01
- C.I.8. Badania dyfuzyjności cieplnej oraz dynamiki procesów wywołanych w ciałach stałych zmiennym polem temperatury. .... 86  
Kierownik projektu doc.dr hab.inż. Marian Józef Buda  
Projekt badawczy 3 3627 92 03

**-materiały funkcjonalne**

- C.I.9. Synteza i własności nowych ferroelektryków z układu  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3\text{-K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$  .... 89  
Kierownik projektu dr inż. Teresa Zaremba  
Projekt badawczy 3 0834 91 01
- C.I.10. Kompozytowe elektrolity stałe na bazie  $\text{Ca-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ . .... 91  
Kierownik projektu prof.dr hab. Grzegorz Róg  
Projekt badawczy 3 3632 92 03
- C.I.11. Nowe tworzywa ceramiczne w zastosowaniu do wytwarzania podłoży szczególnie dla technologii grubowarstwowej. .... 94  
Kierownik projektu dr inż. Dorota Szwagierczak  
Projekt badawczy 7 0053 91 01



C.I.12. Otrzymywanie, struktura i właściwości cienkich warstw ceramicznych na podłożach metalicznych i ceramicznych. Kierownik projektu dr Anna Stoch Projekt badawczy 7 0198 91 01	..... 97
C.I.13. Ceramiczne materiały implantacyjne na bazie fosforanów wapniowych. Kierownik projektu dr inż. Anna Ślósarczyk Projekt badawczy 7 0329 91 01	..... 102
C.I.14. Opracowanie ceramiki PLZT do detekcji IR. Kierownik projektu dr inż. Andrzej Łoziński Projekt badawczy 7 0667 91 01	..... 104
<b>C.II. Metale i połączenia ceramika-metal.</b>	
C.II.1. Opracowanie warunków technicznych wytwarzania materiałów stykowych srebro-tlenki metali nie zawierających tlenku kadmu. Kierownik projektu prof.dr inż. Stanisław Stolarz Projekt badawczy 7 0939 91 01	..... 106
C.II.2. Opracowanie technologii bezpośredniego spajania ceramiki korundowej z metalami z zastosowaniem spoiw typu AgCuTi. Kierownik projektu dr inż. Wiesława Olesińska Projekt badawczy 7 5201 00605	..... 108
C.II.3. Ustalenie warunków wytwarzania magnetycznie miękkich rdzeni toroidalnych z płaską pętlą histerezy wykonanych z amorficznych taśm magnetycznie miękkich. Kierownik projektu dr Roman Kolano Projekt badawczy 7 7361 91 02	..... 111
<b>C.III. Kompozyty.</b>	
C.III.1. Opracowanie kompozytu włókno węglowe-miedź. Kierownik projektu prof.dr hab. inż. Władysław K. Włosiński Projekt badawczy 7 1020 91 01	..... 115

## D - MATERIAŁY DO OPTYKI I OPTOELEKTRONIKI

**D.I. Badania nad technologią wytwarzania monokryształów laserowych**

- D.I.1. Badania nad technologią domieszkowania monokryształów YAG jonami ziem rzadkich: Pr, Ho, Er, Tm. .... 120  
Kierownik projektu mgr Zygmunt Frukacz  
Projekt badawczy 3 1236 91 01 pr.
- D.I.2. Wpływ jonów metali ziem rzadkich na kinetykę i mechanizm dewitryfikacji szkieł i materiałów wiroceramicznych użytecznych jako potencjalne materiały w technice laserowej. .... 123  
Kierownik projektu prof.dr hab. Andrzej Małecki  
Projekt badawczy 0681 P4 93 04
- D.I.3. Badania efektów dla displejów ciekłokrystalicznych o dużych powierzchniach. .... 125  
Kierownik projektu dr hab.inż. Jerzy Zieliński  
Projekt badawczy 7 S201 0003 04

**D.II. Badania nad nieorganicznymi kryształami nieliniowymi oraz organicznymi kryształami wykazującymi własności nieliniowe**

- D.II.1. Badania nad otrzymywaniem monokryształów boranu baru  $\beta$ -Ba<sub>2</sub>O<sub>4</sub> materiału o własnościach nieliniowych. .... 126  
Kierownik projektu doc.dr hab. Tadeusz Łukasiewicz  
Projekt badawczy 7 7318 92 03
- D.II.2. Badania właściwości elektrooptycznych molekularno-jonowych kryształów z potencjalną możliwością zapisu informacji. .... 128  
Kierownik projektu dr hab.inż. Andrzej Miniewicz  
Projekt badawczy 3 8408 01004

**D.III. Badania nad wytwarzaniem szklanych włókien światłowodowych oraz szklanych przetworników obrazu**

- D.III.1. Opracowanie metody wytwarzania ultracienkich światłowodowych prętów obrazowodowych ..... 131  
Kierownik projektu doc.dr Longin Kociszewski  
Projekt badawczy 7 7342 91 02
- D.III.2. Światłowodowy nieliniowy: właściwości propagacyjne. .... 137  
Kierownik projektu doc.dr hab.inż. Adam Majewski  
Projekt badawczy 33 6379 203
- D.III.3. Szkła halogenkowe dla optoelektroniki i elektroniki. .... 139  
Kierownik projektu dr inż. Lucyna Samek  
Projekt badawczy 7 7360 92 03
- D.III.4. Opracowanie metody wytwarzania światłowodowego przetwornika obrazu. .... 142  
Kierownik projektu dr inż. Ryszard Stępień  
Projekt badawczy 7 S201 032 04
- D.III.5. Materiały szkliste dla optoelektroniki. .... 149  
Kierownik projektu prof.dr hab.inż. Jan Wasylak  
Projekt badawczy 7 7322 92 03

**D.IV. Badania nad fulerenami**

- D.IV.1. Wytwarzanie fulerenów i ich pochodnych oraz badania ich własności fizycznych. .... 151  
Kierownik projektu dr Przemysław Byszewski  
Projekt badawczy 2P 302 25703

## INDEKS KIEROWNIKÓW ZESPOŁÓW BADAWCZYCH

- Brudzewski Kazimierz doc.dr hab.** ..... 46  
Chemiczne sensory cienkowarstwowe.  
7 7328 92 03 zespół B.I.1  
Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny  
ul.Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa
- Buda Marian Józef doc.dr hab. inż.** ..... 86  
Badania dyfuzyjności cieplnej oraz dynamiki procesów wywołanych w ciałach stałych zmiennym polem temperatury.  
3 3627 92 03 zespół C.I.8  
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Byszewski Przemysław dr** ..... 151  
Wytwarzanie fulerenów i ich pochodnych oraz badania ich własności fizycznych.  
2P 302 25703 zespół D.IV.1  
Instytut Technologii Próżniowej ul.Długa 44/50, 00-241 Warszawa  
oraz Instytut Fizyki PAN Al.Lotników 32/46, 02-668 Warszawa
- Czechowski Jerzy dr inż.**..... 76  
Ceramika tleno-azotkowa z układu Si-Al-O-N.  
7 7336 91 02 zespół C.I.4  
Instytut Materiałów Ogniotrwałych, ul.Toszecka 99, 44-101 Gliwice
- Czechowski Jerzy dr inż.** ..... 84  
Ceramiczne tworzywa makro- i mikroporowate do rafinacji ciekłych metali oraz separacji układów koloidalnych.  
7 0282 91 01 zespół C.I.7  
Instytut Materiałów Ogniotrwałych, ul.Toszecka 99, 44-101 Gliwice
- Deptuła Andrzej dr** ..... 73  
Badania nad syntezą ceramicznych materiałów nadprzewodzących metodą zol-żel.  
7 0063 91 01 zespół C.I.3  
Instytut Chemii i Techniki Jądrowej ul.Dorodna 16, 03-135 Warszawa

Indeks kierowników ...

- Frukacz Zygmunt mgr** ..... 120  
Badania nad technologią domieszkowania monokryształów YAG jonami ziem rzadkich: Pr, Ho, Er, Tm.  
3 1236 91 01 pr. zespół D.I.1  
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Gandurska Joanna mgr** ..... 48  
Badanie współpracy past i warstw przewodzących na bazie Cu z pastami i warstwami dielektrycznymi w układach wielowarstwowych  
7 7366 92 03 zespół B.II.1  
Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów  
ul.Zabłocie 39, 30-071 Kraków
- Hruban Andrzej dr inż.** ..... 18  
Badanie warunków wzrostu monokryształów SI GaAs w warunkach modulowanego pola termicznego.  
3 1254 91 01 zespół A.I.2  
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Jakubowska Małgorzata dr inż.** ..... 53  
Pasty do układów hybrydowych na osnowie metali pospolitych wypalane w atmosferze powietrza.  
7 7350 92 03 zespół B.II.2  
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Kociszewski Longin doc.dr** ..... 131  
Opracowanie metody wytwarzania ultracienkich światłowodowych prętów obrazowodowych.  
7 7342 91 02 zespół D.III.1  
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Kolano Roman dr** ..... 111  
Ustalenie warunków wytwarzania magnetycznie miękkich rdzeni toroidalnych z płaską pętlą histerezy wykonanych z amorficznych taśm magnetycznie miękkich.  
7 7361 91 02 zespół C.II.3  
Instytut Metali Nieżelaznych ul.Sowińskiego 5, 44-101 Gliwice

- Kusy Andrzej** prof.dr hab. .... 56  
 Perkolacyjny model kompozytów metal-izolator: warstwy  $\text{RuO}_2$ -szkło,  
 komputerowe projektowanie technologii. Sprawozdanie częściowe.  
 3 3629 92 03 zespół B.II.3  
 Politechnika Rzeszowska ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów  
 Katedra Podstaw Elektroniki
- Leszczyński Jan** doc.dr ..... 67  
 Grube przewodzące warstwy ceramiczne.  
 0633 P4 92 03 zespół C.I.1  
 Politechnika Łódzka ul. B.Stefanowskiego 18/22,90-924 Łódź  
 Instytut Podstaw Elektrotechniki
- Librant Zdzisław** doc dr ..... 78  
 Badania degradacji właściwości mechanicznych ceramiki konstrukcyjnej  
 $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  w warunkach korozji w wysokich temperaturach.  
 7 7317 92 03 zespół C.I.5  
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
 ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Łoziński Andrzej** dr inż. .... 104  
 Opracowanie ceramiki PLZT do detekcji IR.  
 7 0667 91 01 zespół C.I.14  
 Politechnika Gdańska ul.Narutowicza 11, 80-952 Gdańsk  
 Wydział Elektroniki Katedra Optoelektroniki
- Łukasiewicz Tadeusz** doc.dr hab. inż. .... 127  
 Badania nad otrzymywaniem monokryształów boranu baru  $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$  ma-  
 teriału o własnościach nieliniowych. Syntetyczne sprawozdanie.  
 7 7318 92 03 zespół D.II.1  
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
 ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Majewski Adam** doc.dr hab.inż. .... 137  
 Światłowody nieliniowe: właściwości propagacyjne.  
 33 6379 203 zespół D.III.2  
 Politechnika Warszawska Instytut Podstaw Elektroniki  
 ul.Nowowiejska 15/19, 00-665 Warszawa

Indeks kierowników ...

- Masiulanis Bogumiła** dr inż. .... 60  
Światłoczułe poli(uretanoimidy) dla elektroniki.  
7 0409 91 01 zespół B.III.1  
Politechnika Gdańska ul.Narutowicza 11, 80-952 Gdańsk  
Wydział Chemiczny Katedra Technologii Polimerów
- Małecki Andrzej** prof.dr hab. .... 123  
Wpływ jonów metali ziem rzadkich na kinetykę i mechanizm dewitryfikacji szkiele i materiałów wiroceramicznych użytecznych jako potencjalne materiały w technice laserowej.  
0681 P4 93 04 zespół D.I.2  
Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
- Miniewicz Andrzej** dr hab.inż. .... 128  
Badania właściwości elektrooptycznych molekularno-jonowych kryształów z potencjalną możliwością zapisu informacji.  
3 8408 01004 zespół D.II.2  
Politechnika Wrocławska Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej  
ul. I.Łukasiewicza 2, 50-371 Wrocław
- Molenda Janina** doc. dr hab. .... 71  
Struktura defektów jonowych i elektronowych w wysokotemperaturowym nadprzewodniku  $YBa_2Cu_3O_{7-8}$   
3 3620 91 02 zespół C.I.2  
Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
al. A. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków  
Katedra Fizykochemii Ciała Stałego
- Olesińska Wiesława** dr inż. .... 108  
Opracowanie technologii bezpośredniego spajania ceramiki korundowej z metalami z zastosowaniem spoiw typu AgCuTi.  
7 5201 00605 zespół C.II.2  
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Pastuszak Ryszard** dr inż. .... 63  
Badanie szkiele i warstw azotowanych wytwarzanych metodą zol-żel.  
7 7301 92 03 zespół B.IV.1  
Politechnika Gdańska, ul.Narutowicza 11, 80-952 Gdańsk  
Katedra Technologii Polimerów Wydział Chemiczny  
Katedra Chemii Nieorganicznej Wydział Chemiczny

- Porowski Sylwester** prof.dr hab. .... 24  
 Uzyskanie monokryształów GaN na podłoża do epitaksji MBE i MOCVD  
 3 P407 03605 zespół A.I.3  
 PAN Centrum Badań Wysokociśnieniowych  
 ul.Sokołowska 29, 01-142 Warszawa
- Róg Grzegorz** prof.dr hab. .... 91  
 Kompozytowe elektrolity stałe na bazie Ca-β"-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
 3 3632 92 03 zespół C.I.10  
 Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
 al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
- Samek Lucyna** dr inż. .... 139  
 Szkła halogenkowe dla optoelektroniki i elektroniki.  
 7 7360 92 03 zespół D.III.3  
 Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
 al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
- Sass Jerzy** mgr inż. .... 42  
 Badanie relaksacji odkształceń koherentnych wielowarstwowych struktur  
 /In/GaAs/P.  
 7 1022 91 01 zespół A.III.2  
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
 ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Stoch Anna** dr ..... 97  
 Otrzymywanie, struktura i właściwości cienkich warstw ceramicznych na  
 podłożach metalicznych i ceramicznych.  
 7 0198 91 01 zespół C.I.12  
 Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
 al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
- Stolarz Stanisław** prof.dr inż. .... 106  
 Opracowanie warunków technicznych wytwarzania materiałów stykowych  
 srebro-tlenki metali nie zawierających tlenku kadmu.  
 7 0939 91 01 zespół C.II.1  
 Instytut Metali Nieżelaznych ul.Sowińskiego 5, 44-101 Gliwice



- Stępień Ryszard dr inż.** ..... 142  
 Opracowanie metody wytwarzania światłowodowego przetwornika obrazu.  
 7 S201 032 04 zespół D.III.4  
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
 ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Subotowicz Mieczysław doc.dr hab.inż.**..... 37  
 Epitaksjalny wzrost struktur Si-metal-Si.  
 2 0346 91 01 zespół A.II.2  
 Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej Instytut Fizyki, Zakład Fizyki Do-  
 świadczałnej pl. M.Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin
- Suski Tadeusz prof.dr hab.**..... 14  
 Wysokociśnieniowa krystalizacja i własności fizyczne GaN i AlN.  
 3 0068 91 01 zespół A.I.1  
 PAN Centrum Badań Wysokociśnieniowych  
 ul.Sokołowska 29, 01-142 Warszawa
- Szuber Jacek dr hab.inż.**..... 34  
 Zastosowanie powierzchniowych reakcji chemicznych do oczyszczania po-  
 wierzchni arsenku galu dla celów epitaksji z wiązek molekularnych.  
 PB 0755 P4 93 04 zespół A.II.1  
 Politechnika Śląska Instytut Fizyki ul. B.Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice
- Szwagierczyk Dorota dr inż.** ..... 94  
 Nowe tworzywa ceramiczne w zastosowaniu do wytwarzania podłoży  
 szczególnie dla technologii grubowarstwowej.  
 7 0053 91 01 zespół C.I.11  
 Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów  
 ul.Zabłocie 39, 30-071 Kraków
- Ślósarczyk Anna dr inż.** ..... 102  
 Ceramiczne materiały implantacyjne na bazie fosforanów wapniowych.  
 7 0329 91 01 zespół C.I.13  
 Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
 al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
- Tomaszewski Henryk doc.dr hab.inż.** ..... 80  
 Badanie mechanizmów odporności na pękanie ceramiki  $Al_2O_3-ZrO_2$ .  
 7 1013 91 01 zespół C.I.6  
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
 ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa

- Trzeciakowski Witold** doc.dr hab. .... 32  
 Warstwowe struktury półprzewodnikowe jako optyczne czujniki ciśnienia.  
 7 7336 92 03 zespół A.I.4  
 PAN Centrum Badań Wysokociśnieniowych  
 ul.Sokołowska 29, 01-142 Warszawa
- Wasyłak Jan** prof.dr hab.inż. .... 149  
 Materiały szkliste do optoelektroniki.  
 7 7322 92 03 zespół D.III.5  
 Akademia Górniczo-Hutnicza Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
 al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, Katedra Szkła i Emalii
- Wolkenberg Andrzej** doc.dr hab.inż. .... 40  
 Nowe metody charakteryzacji materiałów stosowanych w przyrządach mikrofalowych.  
 3 0200 91 01 zespół A.III.1  
 Instytut Technologii Elektronowej  
 Al.Lotników 32/46, 02-668 Warszawa
- Włosiński Władysław K.** prof.dr hab.inż. .... 115  
 Opracowanie kompozytu włókno węglowe-miedź.  
 7 1020 91 01 zespół C.III.1  
 Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
 ul.Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa
- Zaremba Teresa** dr inż. .... 89  
 Synteza i własności nowych ferroelektryków z układu  $PbZrO_3PbTiO_3$ -  
 $K_{0,5}Bi_{0,5}TiO_3$   
 3 0834 91 01 zespół C.I.9  
 Politechnika Śląska Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej  
 ul. B. Krzywoustego 6, 44-100 Gliwice
- Zieliński Jerzy** dr hab.inż. .... 125  
 Badania efektów dla displejów ciekłokrystalicznych o dużych powierzchniach.  
 7 S201 0003 04 zespół D.I.3  
 Wojskowa Akademia Techniczna  
 ul.Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa

# INDEKS INSTYTUCJI REPREZENTOWANYCH NA SEMINARIUM

## 1. Akademia Górniczo-Hutnicza

al. A.Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

### Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki

- 0681 P4 93 04 prof.dr hab. Andrzej Małecki ..... 99  
Wpływ jonów metali ziem rzadkich na kinetykę i mechanizm dewitryfikacji szkieł i materiałów wtroceramicznych użytecznych jako potencjalne materiały w technice laserowej.  
zespół D.I.2
- 3 3632 92 03 prof.dr hab. Grzegorz Róg ..... 91  
Kompozytowe elektrolity stałe na bazie  $\text{Ca-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ .  
zespół C.I.10
- 7 7360 92 03 dr inż. Lucyna Samek ..... 139  
Szkła halogenkowe dla optoelektroniki i elektroniki.  
zespół D.III.3
- 7 0329 91 01 dr inż. Anna Ślósarczyk ..... 102  
Ceramiczne materiały implantacyjne na bazie fosforanów wapniowych.  
zespół C.I.13
- 7 0198 91 01 dr Anna Stoch ..... 97  
Otrzymywanie, struktura i właściwości cienkich warstw ceramicznych na podłożach metalicznych i ceramicznych.  
zespół C.I.12

### Katedra Fizykochemii Ciała Stałego

- 3 3620 91 02 doc. dr hab. Janina Molenda ..... 71  
Struktura defektów jonowych i elektronowych w wysokotemperaturowym nadprzewodniku  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$ .  
zespół C.I.2

### Katedra Szkła i Emalii

- 7 7322 92 03 prof.dr hab.inż. Jan Wasylak ..... 149  
Materiały szkliste do optoelektroniki.  
zespół D.III.5

**2. Centrum Badań Wysokociśnieniowych PAN**  
**ul.Sokołowska 29, 01-142 Warszawa**

- 3 P407 03605 prof.dr. hab. Sylwester Porowski ..... 24  
 Uzyskanie monokryształów GaN na podłoża do epitaksji MBE i MOCVD.  
 zespół A.I.3
- 3 0068 91 01 prof.dr. hab. Tadeusz Suski ..... 14  
 Wysokociśnieniowa krystalizacja i własności fizyczne GaN i AlN.  
 zespół A.I.1
- 7 7336 92 03 doc.dr. hab. Witold Trzeciakowski ..... 32  
 Warstwowe struktury półprzewodnikowe jako optyczne czujniki ciśnienia.  
 zespół A.I.4

**3. Instytut Chemii i Techniki Jądrowej**  
**ul.Dorodna 16, 03-195 Warszawa**

- 7 0063 91 01 dr Andrzej Deptuła ..... 73  
 Badania nad syntezą ceramicznych materiałów nadprzewodzących metodą zol-żel.  
 zespół C.I.3

**4. Instytut Materiałów Ogniotrwałych**  
**ul.Toszecka 99, 44-101 Gliwice**

- 7 0282 91 01 dr inż. Jerzy Czechowski ..... 84  
 Ceramiczne tworzywa makro- i mikroporowate do rafinacji ciekłych metali oraz separacji układów koloidalnych.  
 zespół C.I.7
- 7 7336 91 02 dr inż. Jerzy Czechowski ..... 76  
 Ceramika tleno-azotkowa z układu Si-Al-O-N.  
 zespół C.I.4

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

- 7 7361 91 02 dr Roman Kolano ..... 111  
Ustalenie warunków wytwarzania magnetycznie miękkich rdzeni toroidalnych z płaską pętlą histerezy wykonanych z amorficznych taśm magnetycznie miękkich.  
zespół C.II.3
- 7 0939 91 01 prof.dr inż.Stanisław Stolarz ..... 106  
Opracowanie warunków technicznych wytwarzania materiałów stykowych srebro-tlenki metali nie zawierających tlenku kadmu.  
zespół C.II.1

**6. Instytut Technologii Elektronowej  
Al.Lotników 32/46, 02-668 Warszawa**

- 3 0200 91 01 doc.dr hab.inż.Andrzej Wolkenberg ..... 40  
Nowe metody charakteryzacji materiałów stosowanych w przyrządach mikrofalowych.  
zespół A.III.1

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

- 3 3627 92 03 doc.dr hab. inż. Marian Józef Buda ..... 86  
Badania dyfuzyjności cieplnej oraz dynamiki procesów wywołanych w ciałach stałych zmiennym polem temperatury.  
zespół C.I.8
- 3 1236 91 01 pr. mgr Zygmunt Frukacz ..... 120  
Badania nad technologią domieszkowania monokryształów YAG jonami ziem rzadkich: Pr, Ho, Er, Tm.  
zespół D.I.1
- 3 1254 91 01 dr inż. Andrzej Hruban ..... 19  
Badanie wzrostu monokryształów SI GaAs w warunkach modulowanego pola termicznego.  
zespół A.I.2

- 7 7350 92 03 dr inż. Małgorzata Jakubowska ..... 53  
 Pasty do układów hybrydowych na osnowie metali pospolitych  
 wypalane w atmosferze powietrza.  
 zespół B.II.2
- 7 7342 91 02 doc.dr Longin Kociszewski ..... 131  
 Opracowanie metody wytwarzania ultracienkich światłowodowych  
 prętów obrazowodowych.  
 zespół D.III.1
- 7 7317 92 03 doc. dr Zdzisław Librant ..... 78  
 Badania degradacji właściwości mechanicznych ceramiki konstrukcyjnej  $Al_2O_3$  i  $Al_2O_3 - ZrO_2$  w warunkach korozji w wysokich temperaturach.  
 zespół C.I.5
- 7 7318 92 03 doc.dr hab. inż. Tadeusz Łukasiewicz ..... 126  
 Badania nad otrzymywaniem monokryształów boranu baru  $\beta-Ba_2O_4$  materiału o własnościach nieliniowych.  
 zespół D.II.1
- 7 5201 00605 dr inż. Wiesława Olesińska ..... 108  
 Opracowanie technologii bezpośredniego spajania ceramiki korundowej z metalami z zastosowaniem spoiw typu AgCuTi.  
 zespół C.II.2
- 7 1022 91 01 mgr inż. Jerzy Sass ..... 42  
 Badanie relaksacji odkształceń koherentnych wielowarstwowych struktur /In/GaAs/P.  
 zespół A.III.2
- 7 S201 032 04 dr inż. Ryszard Stępień ..... 141  
 Opracowanie metody wytwarzania światłowodowego przetwornika obrazu.  
 zespół D.III.4
- 7 1013 91 01 doc.dr hab.inż. Henryk Tomaszewski ..... 80  
 Badanie mechanizmów odporności na pękanie ceramiki  $Al_2O_3-ZrO_2$ .  
 zespół C.I.6
- 7 1020 91 01 prof.dr hab.inż. Władysław K. Włosiński ..... 115  
 Opracowanie kompozytu włókno węglowe-miedź.  
 zespół C.III.1

## Indeks instytucji

### 8. Instytut Technologii Próźniowej ul.Długa 44/50, 00-241 Warszawa oraz Instytut Fizyki PAN Al.Lotników 32/46, 02-668 Warszawa

2P 302 25703 dr Przemysław Byszewski ..... 151  
Wytwarzanie fulerenów i ich pochodnych oraz badania ich  
własności fizycznych  
zespół D.IV.1

### 9. Ośrodek Badawczo-Rozwojowy Mikroelektroniki Hybrydowej i Rezystorów ul.Zabłocie 39, 30-701 Kraków

7 7366 92 03 mgr Joanna Gandurska ..... 48  
Badanie współpracy past i warstw przewodzących na bazie Cu z pa-  
stami i warstwami dielektrycznymi w układach wielowarstwowych.  
zespół B.II.1

7 0053 91 01 dr inż. Dorota Szwagierczak ..... 94  
Nowe tworzywa ceramiczne w zastosowaniu do wytwarzania  
podłoży szczególnie dla technologii grubowarstwowej.  
zespół C.I.11

### 10. Politechnika Gdańska ul.Narutowicza 11, 80-952 Gdańsk

#### Wydział Chemiczny Katedra Technologii Polimerów

7 0409 91 01 dr inż. Bogumiła Masiulanis ..... 60  
Światłoczułe poli(uretanoimidy) dla elektroniki.  
zespół B.III.1

#### Wydział Chemiczny Katedra Chemii Nieorganicznej

7 7301 92 03 dr inż. Ryszard Pastuszek ..... 63  
Badanie szkielek i warstw azotowanych wytwarzanych metodą zol-żel.  
zespół B.IV.1

#### Wydział Elektroniki Katedra Optoelektroniki

7 0667 91 01 dr inż. Andrzej Łoziński ..... 104  
Opracowanie ceramiki PLZT do detekcji IR.  
zespół C.I.14

**11. Politechnika Łódzka**

**ul. B.Stefanowskiego 18/22, 90-924 Łódź**

**Instytut Podstaw Elektrotechniki**

0633 P4 92 03 doc.dr Jan Leszczyński ..... 67  
Grube nadprzewodzące warstwy ceramiczne.  
zespół C.I.1

**12. Politechnika Rzeszowska**

**ul. W.Pola 2, 35-959 Rzeszów**

**Katedra Podstaw Elektroniki**

3 3629 92 03 prof.dr hab. Andrzej Kusy ..... 56  
Perkolacyjny model kompozytów metal-izolator: warstwy  $\text{RuO}_2$ -  
szkło, komputerowe projektowanie technologii.  
zespół B.II.3

**13. Politechnika Śląska, Instytut Fizyki**

**ul. B.Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice**

0755 P4 93 04 dr hab.inż. Jacek Szuber ..... 33  
Zastosowanie powierzchniowych reakcji chemicznych do oczy-  
szczenia powierzchni arsenku galu dla celów epitaksji z wiązek  
molekularnych.  
zespół A.II.1

**Instytut Chemii i Technologii Nieorganicznej**

**ul. B.Krzywoustego 2, 44-100 Gliwice**

3 0834 91 01 dr inż. Teresa Zaremba ..... 89  
Synteza i własności nowych ferroelektryków z układu  $\text{PbZrO}_3$ -  
 $\text{PbTiO}_3$ - $\text{K}_{0,5}\text{Bi}_{0,5}\text{TiO}_3$ .  
zespół C.I.9



**14. Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny  
ul.Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa**

7 7328 92 03 doc.dr hab. Kazimierz Brudzewski ..... 46  
Chemiczne sensory cienkowarstwowe.  
zespół B.I.1

**Instytut Podstaw Elektroniki  
ul.Nowowiejska 15/19, 00-665 Warszawa**

33 6379 203 doc.dr hab.inż. Adam Majewski ..... 137  
Światłowody nieliniowe: właściwości propagacyjne.  
zespół D.III.2

**15. Politechnika Wroclawska, Instytut Chemii Fizycznej i Teoretycznej  
ul. I.Łukasiewicza 2, 50-371 Wrocław**

3 8408 01004 dr hab.inż. Andrzej Miniewicz ..... 128  
Badania właściwości elektrooptycznych molekularno-jonowych  
kryształów z potencjalną możliwością zapisu informacji.  
zespół D.II.2

**16. Uniwersytet Marii Curie-Skłodowskiej, Instytut Fizyki,  
Zakład Fizyki Doświadczalnej  
pl. M.Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin**

2 0346 91 01 doc.dr hab.inż. Mieczysław Subotowicz ..... 37  
Epitaksjalny wzrost struktur Si-metal-Si.  
zespół A.II.2

**17. Wojskowa Akademia Techniczna  
ul.Kaliskiego 2, 01-489 Warszawa**

7 S201 0003 04 dr hab.inż. Jerzy Zieliński ..... 125  
Badania efektów dla displejów ciekłokrystalicznych o dużych  
powierzchniach.  
zespół D.I.3

Druk: Zakład Poligraficzny J. Dymczak S. Prasek  
Piastów ul. Kołłątaja 10





<http://rcin.org.pl>