

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

**MATERIAŁY  
ELEKTRONICZNE  
ELECTRONIC MATERIALS  
KWARTALNIK**

**T. 43 - 2015 nr 2**

Wydanie publikacji dofinansowane jest przez  
Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

WARSZAWA ITME 2015

## KOLEGIUM REDAKCYJNE

### Redaktor Naczelny:

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI

### Redaktorzy Tematyczni:

prof. dr hab. inż. Zdzisław JANKIEWICZ

dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI

dr Zdzisław LIBRANT

dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI

prof. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ

prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK

prof. dr hab. Anna PAJĄCZKOWSKA

prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI

### Sekretarz Redakcji:

mgr Anna WAGA

### Redaktorzy Językowi:

mgr Anna KOSZEŁOWICZ - KRASKA

mgr Krystyna SOSNOWSKA

### Redaktor Techniczny:

mgr Szymon PLASOTA

## ADRES REDAKCJI

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,

e-mail: ointe@itme.edu.pl;

www: matelektron.itme.edu.pl

## KONTAKT

### redaktor naczelny:

tel.: (22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454

**z-ca redaktora naczelnego:** (22) 835 30 41 w. 426

**sekretarz redakcji:** (22) 835 30 41 w. 129

PL ISSN 0209 - 0058

**Kwartalnik notowany na liście czasopism naukowych**

**Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego**

(3 pkt. - wg komunikatu MNiSW z 17 grudnia 2013 r.)

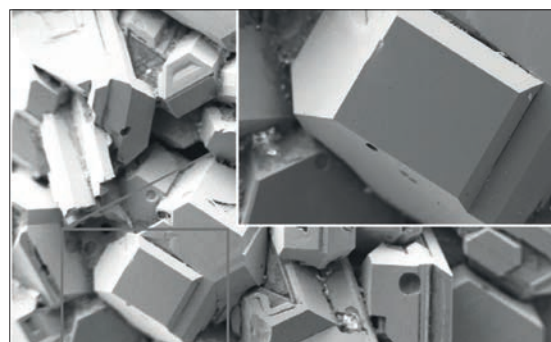
Ocena Index Copernicus - 4,80

**Opublikowane artykuły są indeksowane także w bazach danych:** BazTech, CAS - Chemical Abstracts

**Publikowane artykuły mające charakter naukowy są recenzowane przez samodzielnych pracowników naukowych.**

**Wersja papierowa jest wersją pierwotną.**

**Nakład:** 200 egz.



**Na okładce:** Obraz SEM struktury polikrystalicznej węgla krzemu politypu 3C-SiC otrzymanego metodą fizycznego transportu par.

## SPIS TREŚCI - CONTENTS

<b>Wzrost politypu 3C-SiC z roztworu metodą TSSG</b>	M. Raczkiwicz, E. Tymicki, T. Łukasiewicz	4
<b>Solution growth of 3C-SiC by TSSG method</b>		
<b>Dobór parametrów procesu termicznego rozkładu prekursora nanoproszku srebra w celu uzyskania optymalnej struktury kryształitów srebra</b>	R. Pawłowski	12
<b>Selection of parameters used in thermal reduction process of nanosilver powder precursor aimed at obtaining optimal structure of silver crystallites</b>		
<b>Analiza odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji</b>	P. Jóźwik, A. Turos, J. Jagielski, S. Natarajan, L. Nowicki	18
<b>Analysis of crystal lattice deformations in the vicinity of dislocations</b>		
<b>Projekt: Wsparcie ochrony praw własności przemysłowej dla wynalazku w zakresie technologii monokrystalizacji długich kryształów węgla krzemu</b>		27
<b>Projekt: Repozytorium Cyfrowe Instytutów Naukowych</b>		28
<b>Streszczenia wybranych publikacji pracowników ITME</b>		29

# STRESZCZENIA ARTYKUŁÓW ME 43 - 2 - 2015

## Wzrost politypu 3C-SiC z roztworu metodą TSSG

ME 43, 2, 2015, s. 4

W tej pracy przedstawiono metodę wzrostu węgla krzemu politypu 3C. Jako zarodki posłużyły monokrystaliczne płytki węgla krzemu o politypach heksagonalnych 4H-SiC oraz 6H-SiC. Zbadano wzrost na płaszczyznach o orientacji (0001) oraz (000-1). Określony został zakres temperatur, pozwalający na otrzymanie struktur o wysokiej jednorodności politypowej, która została potwierdzona analizą fazową otrzymanego materiału oraz pomiarami widma Ramana.

## Dobór parametrów procesu termicznego rozkładu prekursora nanoproszku srebra w celu uzyskania optymalnej struktury krystalitów srebra

ME 43, 2, 2015, s. 12

W artykule skupiono uwagę na wyjaśnieniu zależności pomiędzy odpowiednim stosunkiem wagowym fazy organicznej, a pozyskaną ilością nanoproszku srebra podczas procesu termicznego rozkładu prekursora. Określono prawidłowy dla tej metody ubytek masy, optymalną temperaturę i czas wygrzewania prekursora. Przedstawiono rozkład uziarnienia badanych nanoproszków srebra względem procentowego ubytku ich masy podczas termicznego rozkładu prekursora.

## Analiza odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji

ME 43, 2, 2015, s. 18

W pracy opisano procedury symulacji Monte Carlo procesu rozpraszania wstecznego w kryształach zawierających dyslokacje. Sigmoidalny kształt ugiętych rzędów (płaszczyzn) atomowych można przybliżyć funkcją  $\arctan$ , co stanowi model dystorsji sieci krystalicznej w pobliżu półpłaszczyzny dyslokacji krawędziowej. Badania strukturalne kryształów AlGaN i SrTiO<sub>3</sub> za pomocą HRTEM pozwoliły wyznaczyć parametry geometryczne zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji (kąt ugięcia w punkcie przegięcia funkcji  $\arctan$  oraz odległość między jej asymptotami). Zależność każdego z tych parametrów od odległości od krawędzi dyslokacji można przybliżyć funkcją eksponencjalnego zaniku i wyznaczyć współczynniki tej funkcji. Dane te zostały wykorzystane w symulacjach Monte Carlo widm rozpraszania wstecznego AlGaN oraz SrTiO<sub>3</sub> i pozwoliły na ilościową parametryzację rozkładu dyslokacji w defektowanych kryształach.

# THE ARTICLES ABSTRACTS ME 43 - 2 - 2015

## Solution growth of 3C-SiC by TSSG method

ME 43, 2, 2015, p. 4

In this paper, solution growth of 3C-SiC was demonstrated. Monocrystalline 4H-SiC and 6H-SiC wafers were used as seeds. Growth was observed on (0001) and (000-1) planes. The temperature range enabling the fabrication of 3C-SiC structures of high polytypic homogeneity was determined and 3C-SiC growth was confirmed by XRD and Raman spectroscopy.

## Selection of parameters used in thermal reduction process of nanosilver powder precursor aimed at obtaining optimal structure of silver crystallites

ME 43, 2, 2015, p. 12

The present article is concentrated on explaining the relationship between the appropriate mass ratio of the organic phase and the amount of nanosilver powder produced in a thermal precursor reduction process. Optimal weight loss, temperature range and duration of the process were determined. Finally, distribution of nanosilver particles in the examined silver nanopowders in relation to their proportional weight loss throughout the process was described.

## Analysis of crystal lattice deformations in the vicinity of dislocations

ME 43, 2, 2015, p. 18

A procedure of Monte Carlo simulation of a backscattering process in crystals containing dislocations was described in this publication. Sigmoidally bent atomic rows (planes) can be approximated by an  $\arctan$  function being a model of the lattice distortion in the vicinity of a dislocation. HRTEM analysis of AlGaN and SrTiO<sub>3</sub> crystals allowed determination of the geometrical parameters of crystalline structure distortion in the vicinity of a dislocation (a bending angle at the inflexion point of the  $\arctan$  function as well as the distance between its asymptotes). A dependence of each of these parameters on the distance from a dislocation edge can be approximated by an exponential decay function. The parameters of this function can be calculated from the experimental data. The parameters obtained were used in Monte Carlo simulation of the backscattering process in AlGaN and SrTiO<sub>3</sub> and enabled quantitative determination of the depth distribution of dislocations in defected crystals.

# Wzrost politypu 3C-SiC z roztworu metodą TSSG

Marcin Raczkiewicz, Emil Tymicki, Tadeusz Łukasiewicz†

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa;  
e-mail: Marcin.Raczkiewicz@itme.edu.pl  
Emil.Tymicki@itme.edu.pl

**Streszczenie:** W tej pracy przedstawiono metodę wzrostu węgla krzemu politypu 3C. Jako zarodki posłużyły monokryształiczne płytki węgla krzemu o politypach heksagonalnych 4H-SiC oraz 6H-SiC. Zbadano wzrost na płaszczyznach o orientacji (0001) oraz (000-1). Określony został zakres temperatur, pozwalający na otrzymanie struktur o wysokiej jednorodności politypowej, która została potwierdzona analizą fazową otrzymanego materiału oraz pomiarami widma Ramana.

**Słowa kluczowe:** polityp 3C, SiC, wzrost z roztworu

## Solution growth of 3C-SiC by TSSG method

**Abstract:** In this paper, solution growth of 3C-SiC was demonstrated. Monocrystalline 4H-SiC and 6H-SiC wafers were used as seeds. Growth was observed on (0001) and (000-1) planes. The temperature range enabling the fabrication of 3C-SiC structures of high polytypic homogeneity was determined and 3C-SiC growth was confirmed by XRD and Raman spectroscopy.

**Key words:** polytype 3C, SiC, solution growth

## 1. Wstęp

Spośród wielu odmian politypowych węgla krzemu interesujące właściwości aplikacyjne wykazuje polityp 3C o strukturze regularnej. W stosunku do innych politypów SiC materiał ten charakteryzuje się wysoką ruchliwością nośników i prędkością dryfu elektronów, co sprawia, że jest doskonałym materiałem do konstrukcji urządzeń elektronicznych pracujących w wysokich częstotliwościach i dużej mocy typu MOS-JFET (*Metal Oxide Semiconductor – Junction Field Effect Transistor*) [1 - 3] wykorzystywanych m.in. w technologii MEMS (*Micro Electromechanical System*) [4 - 5].

Węgiel krzemu politypu 3C wykazuje mniejszą przerwę energetyczną niż politypy heksagonalne, więc urządzenia wytworzone na tym materiale cechuje niższa wartość pola przebicia elektrycznego, niemniej w tranzystorach wykonanych w oparciu o 3C-SiC uzyskuje się znacznie większą ruchliwość nośników prądu. Spowodowane jest to tym, że pułapki brzegowe w politypie 3C-SiC występują w paśmie przewodnictwa, natomiast w politypach o strukturze heksagonalnej pułapki te znajdują się w obszarze przerwy wzbronionej [6].

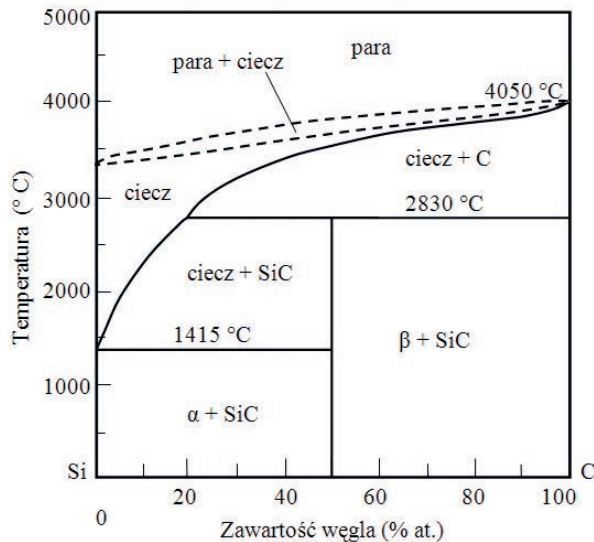
Polityp 3C-SiC wymieniany jest jako dobry materiał podłożowy do otrzymywania grafenu, jednakże z braku podłoża 3C-SiC większość badań prowadzono na strukturach, w których na materiał podłożowy (np. szafir, krzem lub heksagonalne politypy SiC) metodami epitaksji wytwarzano 3C-SiC, a następnie na tych warstwach uzyskiwano grafen [7 - 10].

Mimo dużej aplikacyjności politypu 3C komercjalizacja tego materiału jest mocno utrudniona ze względu na problemy z jego otrzymywaniem.

Węgiel krzemu praktycznie nie występuje w fazie ciekłej. Do jego stopienia potrzebna jest bardzo wysoka temperatura, powyżej 2500°C, oraz wysokie ciśnienie rzędu kilkudziesięciu tysięcy atmosfer. SiC nie posiada również punktu kongruentnego - faza ciekła nie jest roztworem stechiometrycznym. Niemniej, SiC w temperaturach wyższych niż 1800°C ulega intensywnemu rozkładowi termicznemu, co umożliwia wytwarzanie kryształów objętościowych SiC z fazy gazowej metodą transportu fizycznego par. Takie procesy technologiczne, w celu uzyskania zadowalających szybkości wzrostu (rzędu co najmniej kilkudziesięciu mikronów na godzinę) wymagają temperatury powyżej 2100°C. Polityp 3C krystalizuje w szerokim zakresie temperatury tj. 1300 - 2750°C [11], z tym, że największy procentowo udział powstawania źródeł krystalizacji politypu 3C jest w temperaturze poniżej 1800°C. Wraz ze wzrostem temperatury procesu rośnie też liczba centrów krystalizacji politypów heksagonalnych, w związku z tym otrzymanie jednorodnych politypowo kryształów 3C - wykorzystując metodę PVT - jest bardzo utrudnione ze względu na niskie stężenie par SiC.

## 2. Opis metody TSSG

Od kilku lat trwają na świecie badania mające na celu ocenę możliwości otrzymywania politypu 3C-SiC innymi metodami, niż transportu fizycznego par. W latach 2010 - 2014 został zrealizowany w ITME projekt mający na celu opracowanie metody wytwarzania kryształów 3C-SiC metodą TSSG (*Top Seeded Solution Growth*), która polega na wroście kryształu na zarodku zanurzonego



Rys. 1. Układ równowagi fazowej Si-C [15].

Fig. 1. Si-C phase diagram.[15]

w roztworze Si-C. Roztwór uzyskuje się poprzez stopienie krzemu w grafitowym tyglu. Podczas tego procesu ścianki tygla trawione są przez krzem, przez co uwolnione atomy węgla przedostają się do cieczy tworząc roztwór węgla w krzemie. W temperaturze korzystnej dla wzrostu politypu 3C węgla krzemu, zgodnie z układem równowagi faz Si-C (Rys. 1) osiągnięte stężenie węgla w roztworze krzemu jest na poziomie pojedynczych procent atomowych. Z danych literaturowych wynika, że rozpuszczalność węgla w roztworze może zostać zwiększona poprzez wprowadzenie do wsadu krzemowego domieszek metalicznych. Najlepszymi katalizatorami rozpuszczania grafitu są chrom, tytan, mangan, żelazo oraz glin [12 - 14]. Metale te dodawane są zazwyczaj w ilości 20 - 60% at.

Proces wzrostu kryształów SiC metodą TSSG zależy od następujących zjawisk:

- rozpuszczania węgla w krzemie;
- transportu węgla do powierzchni wzrostu kryształu;
- procesów adsorpcji i desorpcji atomów węgla i krzemu;
- dyfuzji powierzchniowej atomów i cząsteczek do krawędzi stopni krystalizacji.

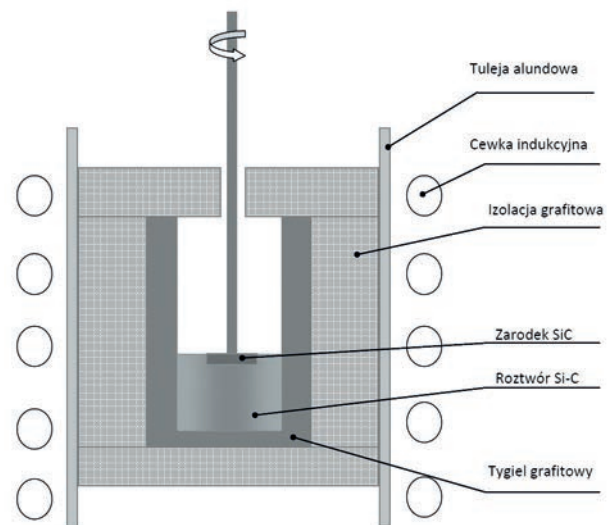
Wszystkie powyższe procesy zachodzą jednocześnie i mają istotny wpływ na otrzymywanie kryształu - szybkość wzrostu, polityp oraz jakość strukturalną powstającej struktury. Szybkość rozpuszczania węgla w krzemie zależy od temperatury procesu, ilości i rodzaju zastosowanej domieszki, oraz szybkości transportu węgla do powierzchni kryształu, która obniża nasycenie węgla w roztworze w strefie znajdującej się przy ściankach tygla. Transport węgla do powierzchni wzrostu wywołany jest zjawiskami konwekcji oraz dyfuzji wymuszonej przez gradient temperatury i gradient stężeń. Z kolei stosunek adsorpcji i desorpcji cząsteczek zależy od przesylenia roztworu w pobliżu strefy krystalizacji. Wspomniane powyższej zjawiska odpowiadają za szybkość wzrostu kryształu.

Dyfuzja powierzchniowa, która zależy od temperatury zarodka oraz szybkości procesów adsorpcji i desorpcji na powierzchni determinuje właściwości otrzymanej struktury. Uzyskanie wysokiego przesylenia roztworu przy niskiej szybkości dyfuzji powierzchniowej prowadzi do niestabilnego wzrostu i powstawania struktur polikrystalicznych. Z drugiej strony, zbyt niskie nasycenie roztworu atomami węgla w bliskim otoczeniu strefy krystalizacji wywołane np. powolnym transportem węgla w roztworze, spowoduje rozpuszczanie zarodka. Mając na uwadze powyższe zagadnienia można wnioskować, że wytworzenie odpowiedniego pola temperatury jest najistotniejszym elementem odpowiadającym za otrzymanie kryształu.

### 3. Układ wzrostu stosowany w eksperymentach

Eksperymenty opisane w niniejszej pracy zostały przeprowadzone w piecu firmy MSR przystosowanym pierwotnie do otrzymywania kryształów metodą Czochralskiego. Urządzenie pozwalało na utrzymywanie w komorze ciśnienia do 2000 hPa i umożliwiała obrót zarodka wokół osi pionowej. Procesy prowadzono w argonowej atmosferze ochronnej mającej na celu ograniczenie zużycia grafitowych elementów układu cieplnego (izolacji i tygla). Temperatura dna tygla kontrolowana była za pomocą pirometru.

Układ wzrostu składał się z zewnętrznej tulei wykonanej z ceramiki alundowej. Wewnątrz tulei umieszczony był tygiel grafitowy oraz izolacja z filcu grafitowego. Schemat układu wzrostu przedstawiono na (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat układu wzrostu używanego w metodzie TSSG.  
Fig. 2. Scheme of the TSSG growth system.



#### 4. Badanie wpływu stosowanych domieszek na rozpuszczalność węgla w krzemie

W celu jakościowego określenia ilości rozpuszczonego węgla w zależności od rodzaju stosowanej domieszki przeprowadzone zostały w identycznych warunkach termicznych (temperatura powierzchni wsadu 1480°C), trzy procesy: bez użycia domieszki (jako wsad wykorzystano proszek Si o czystości 99,95%) oraz z domieszkami chromu i tytanu. Koncentracja użytych domieszek wynosiła 20% at. Procesy trwały po 10 godzin. Po zakończonych eksperymentach, tygiel wraz z materiałem był ważony, a następnie, przy użyciu mieszaniny kwasów HF:HNO<sub>3</sub> (2:1), usuwany był niezwiązany krzem. Przyjęto założenie, że podczas procesu studzenia cały rozpuszczony w roztworze węgiel zostaje związany z krzemem jako SiC. Założone również zostało, że domieszki metali (Ti, Cr) nie wchodzi w reakcje chemiczne z węglem i krzemem, oraz są w całości usuwane podczas wytrawiania krzemu. Tygiel, po usunięciu z niego krzemu ważony był ponownie, a ilość rozpuszczonego węgla  $m_c$  określono z zależności danej wzorem (1), gdzie  $\Delta m$  przedstawia zmianę masy po wytrawieniu krzemu, a  $m_w$  jest masą materiału wsadowego, która w każdym z trzech omawianych procesów wynosiła 75 g. Węgiel krzemu jest związkem o stechiometrii 1:1, więc na każdy niewytrawiony atom krzemu przypada jeden związany w SiC atom węgla. Stosunek masy atomów węgla i krzemu wynosi 0,43. Dysponując powyższymi danymi można było określić masę węgla, który został związany w tyglu w postaci nierozpuszczalnego przez mieszaninę trawiącą węgla krzemu. Otrzymane wyniki przedstawiono w Tab. 1.

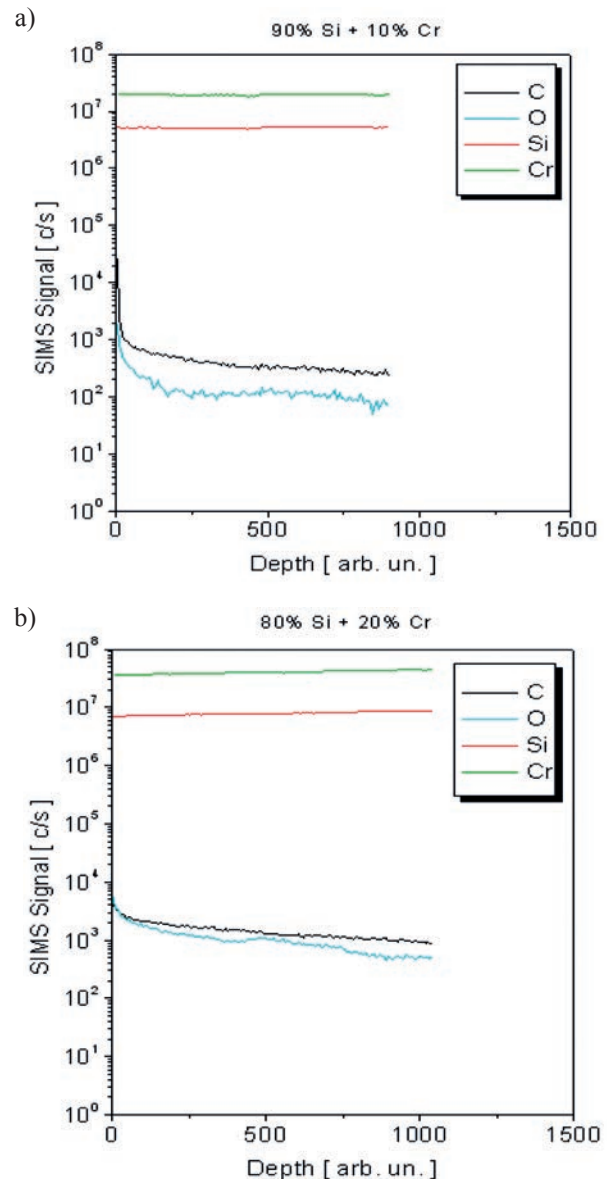
$$m_c = 0,43 (m_w - \Delta m) \quad (1)$$

Przeprowadzono również eksperymenty, w których wykorzystano różną ilość domieszki chromu w materiale wsadowym. Z zakrzepniętych roztworów zostały wycięte próbki, które następnie zbadano za pomocą spektroskopii mas jonów wtórnych. Zgodnie z przewidywaniami, pomiary potwierdziły, że w przypadku zastosowania większej ilości domieszki chromu rozpuszczalność węgla była większa, o czym świadczyła większa zawartość atomów węgla w roztworze (Rys. 3).

**Tab. 1.** Masa węgla wytrawionego z tygla w różnych mieszaninach materiału wsadowego w temperaturze 1480°C w czasie 10 godzin.

**Tab. 1.** Weight of carbon etched in the crucible using different source material compositions at 1480°C in 10 hours.

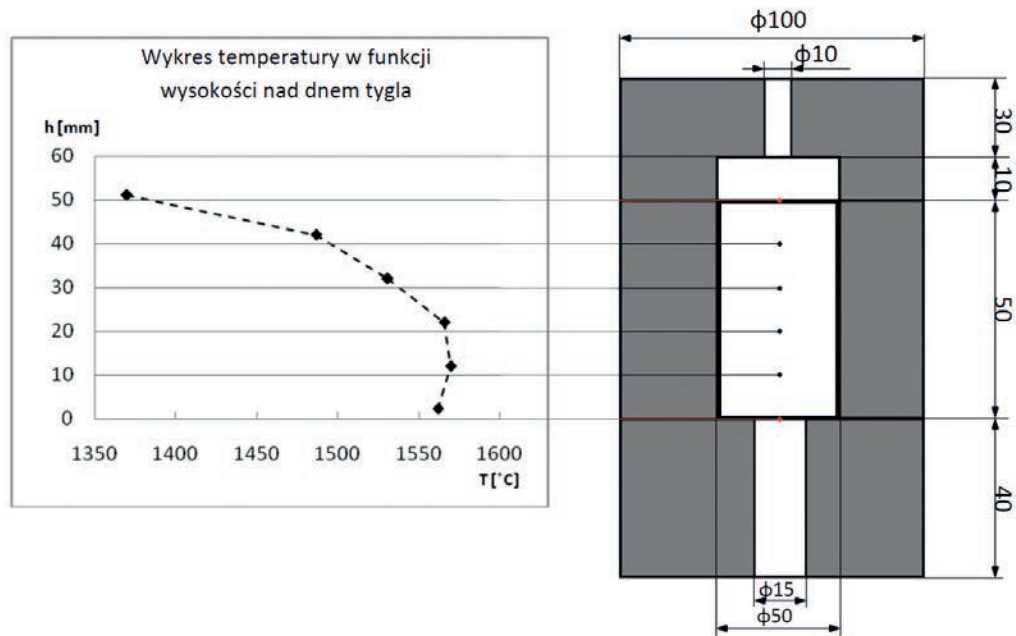
wsad	$m_w$ [g]	$\Delta m$ [g]	$m_c$ [g]
Si	75	72,4	1,12
Si-Ti	75	70,6	1,89
Si-Cr	75	70,8	1,81



**Rys. 3.** Pomiar SIMS próbek zakrzepniętego materiału wsadowego 90% Si + 10% Cr (a) i 80% Si + 20% Cr (b). Profile wykonane dla jonów C, O, Si, Cr

**Fig. 3.** SIMS diagrams for samples of the source material having the following composition: 90% Si + 10% Cr (a) and 80% Si + 20% Cr (b). Profiles of C, O, Si and Cr ions.

Eksperymenty potwierdziły, że dodatek metalicznej domieszki wpływa korzystnie na szybkość wzrostu SiC badaną metodą poprzez zwiększenie rozpuszczalności węgla w krzemie. W dalszych pracach korzystano głównie z materiału wsadowego, w skład którego wchodził tytan w ilości 18% at. Zgodnie z wykresem równowagi faz Ti-Si, taki skład jest zbliżony do składu eutektycznego i ulega stopieniu w temperaturze 1330°C. Pozwoliło to na prowadzenie badań w temperaturze poniżej 1400°C.



**Rys. 4.** Z lewej: wykres temperatury w funkcji odległości od dna tygla. Z prawej: schemat układu izolacji zastosowanego podczas pomiaru.

**Fig 4.** Diagram showing temperature as a function of distance from the bottom of a crucible (on the left - hand side). Scheme of the insulation system used (on the right - hand side).

## 5. Wpływ temperatury na wzrost kryształów 3C-SiC z roztworu

W celu określenia rozkładu temperatur w pustym tyglu zastosowano jednoczesny pomiar termoparą i pirometrem. Umieszczony pod komorą urządzenia pirometr skierowany był w górę i odczytywano za jego pomocą temperaturę dna tygla, natomiast termopara umieszczona została wewnątrz rurki ceramicznej, do której zazwyczaj mocowany był zarodek. Dzięki takiemu rozwiązaniu można było prowadzić odczyt temperatury w funkcji wysokości nad dnem (Rys. 4).

Przeprowadzony pomiar pozwolił stwierdzić, że w tak skonstruowanym układzie izolacji najcieplejsze miejsce w tyglu o głębokości 45 mm znajduje się na wysokości  $\sim 12$  mm nad dnem. Zarówno w górę tygla, jak i w kierunku jego dna, temperatura malała, co pozwoliło stwierdzić, że najkorzystniejsze dla krystalizacji warunki powinny znajdować się jak najbliżej dna tygla, bądź w okolicach powierzchni stopionego krzemu – w miejscach najchłodniejszych.

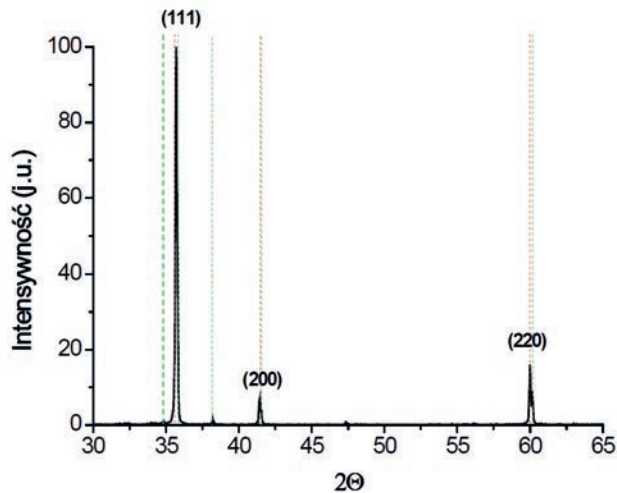
Poprawność pomiaru zweryfikowana została eksperymentem, w którym uzyskano wytrącenie polikrystalicznego węgla krzemu w stopionym krzemie. Materiał został podgrzany do temperatury powyżej  $1700^{\circ}\text{C}$  w celu uzyskania większej koncentracji węgla, a następnie temperaturę obniżano aż do zakrzepnięcia roztworu. Po procesie tygiel został przecięty wzdłuż osi pionowej, a pozostały krzem został wytrawiony mieszaniną kwasów  $\text{HF}:\text{HNO}_3$  (1:2). Efektem eksperymentu był polikrystaliczny

ny węgiel krzemu, którego kształt odpowiadał rozkładowi pola temperatur w tyglu (Rys. 5). Badania widma ramana wyciętej z polikryształu próbki pokazały, że w przeprowadzonym procesie uzyskano ziarna dwóch politypów: 3C-SiC oraz 6H-SiC, co wynikało z temperatury procesu, zbyt wysokiej do otrzymania jednorodnego politypu 3C.



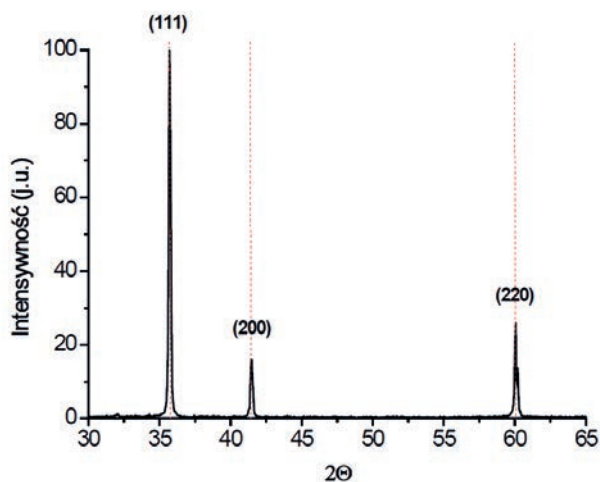
**Rys. 5.** Zdjęcie przekroju tygla po chemicznym wytrawieniu krzemu. Na środku widoczny jest fragment grafitowego walca do którego mocowane były zarodki. Kształt polikrystalicznego SiC odzwierciedla rozkład temperatur w tyglu – krystalizacja następowała w najchłodniejszych miejscach układu.

**Fig. 5.** Cross-section of the crucible after wet chemical etching. Part of a graphite crystal holder is presented in the middle. The shape of polycrystalline SiC reflects the temperature gradient in the crucible – crystallization occurred in areas with the lowest temperature.



**Rys. 6.** Analiza fazowa materiału otrzymanego w procesie w temperaturze 1600°C. Widoczne piki widma charakterystyczne są dla politypów 6H-SiC (znaczniki zielone) i 3C-SiC (znaczniki czerwone).

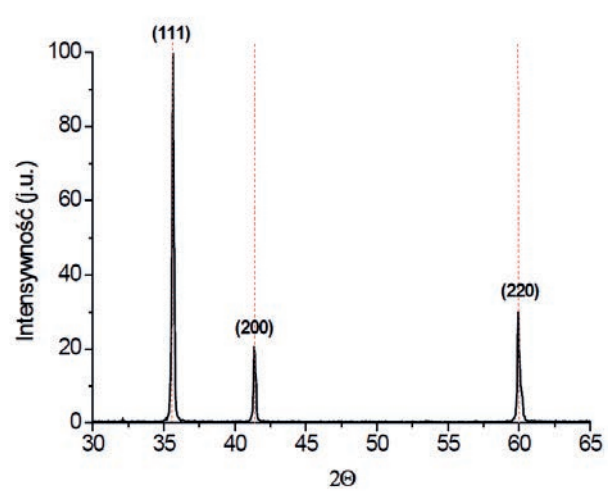
**Fig. 6.** XRD analysis of the material fabricated at 1600°C. The visible spectrum peaks are typical of 6H-SiC (green markers) and 3C-SiC (red markers) structures.



**Rys. 7.** Analiza fazowa materiału otrzymanego w procesie w temperaturze 1450°C. Widoczne piki widma charakterystyczne są dla politypu 3C-SiC (znaczniki czerwone).

**Fig. 7.** XRD analysis of the material fabricated at 1450°C. The visible spectrum peaks are typical of the 3C-SiC structure (red markers).

Podczas testowania warunków cieplnych najkorzystniejszych do krystalizacji politypu 3C sprawdzono zakres temperatur od 1350°C do 1600°C. W procesach nie stosowano krystalicznej zarodki – krystalizacja zachodziła spontanicznie w najchłodniejszych miejscach układu. Po przeprowadzonych procesach nadmiarowy krzem był wytrawiany chemicznie z tygła mieszaniną kwasów ( $\text{HF} + \text{HNO}_3$ ). Z pozostałego w tygłu materiału próbki poddano rentgenowskiej analizie fazowej. Otrzymane wyniki zaprezentowano poniżej (Rys. 6 - 8).



**Rys. 8.** Analiza fazowa materiału otrzymanego w procesie w temperaturze 1350°C. Widoczne piki widma charakterystyczne są dla politypu 3C-SiC (znaczniki czerwone).

**Fig. 8.** XRD analysis of the material fabricated at 1350°C. The visible spectrum peaks of are typical of the 3C-SiC structure (red markers).

**Tab. 2.** Wpływ temperatury procesu na szybkość wzrostu węglika krzemu metodą TSSG.  $T_d$  – temperatura dna tygła,  $V$  – szybkość wzrostu.

**Tab. 2.** Influence of the process temperature on growth speed in the TSSG technique.  $T_d$  – temperature at the bottom of the crucible,  $V$  – growth speed.

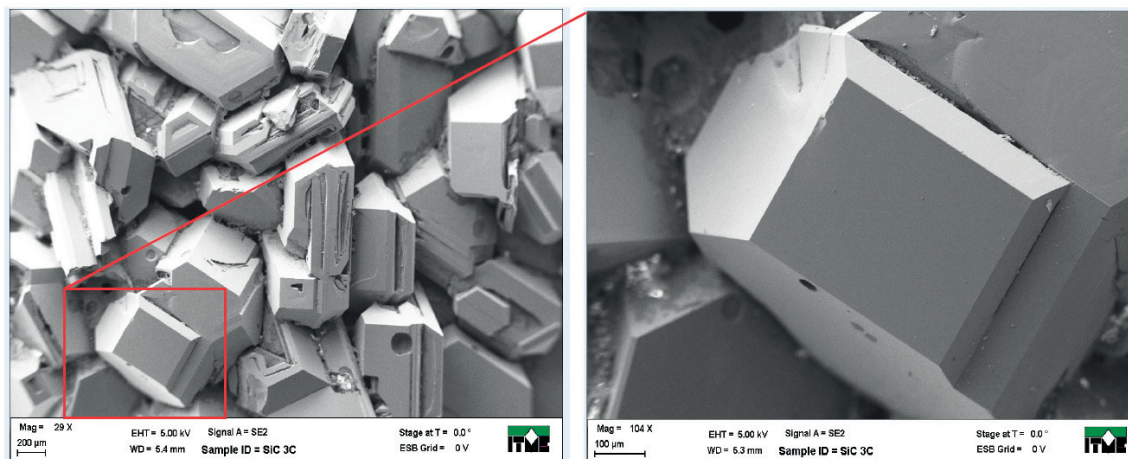
$T_d$ [°C]	$V$ [mm/h]
1450	0,46
1420	0,42
1380	0,14

Analiza fazowa wykazała, że w temperaturze 1450°C i niższej nie powstają już inne politypy, niż 3C-SiC. W związku z tym, dalsze prace badawcze prowadzono w zakresie temperatur od 1350°C do 1450°C.

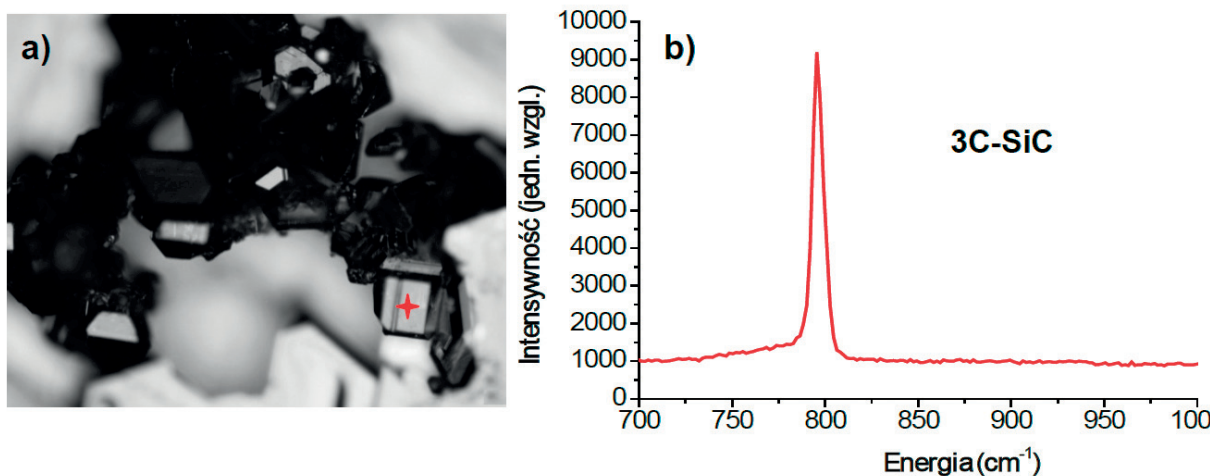
W celu określenia wpływu temperatury na szybkość krystalizacji wykonano serię procesów, w których jako wsad użyto mieszaninę proszków krzemu z domieszką 20% Ti at. i masie 75 g. Zarodkami były płytki monokryształów 6H-SiC o wymiarach 10 x 10 x 1 mm i orientacji (0001). W każdym z procesów zarodek zanurzony był w cieczy przez 10 godzin. Temperatura dna tygła podczas poszczególnych procesów wzrostu była stała i wynosiła odpowiednio 1450°C, 1400°C i 1380°C. Uzyskane szybkości wzrostu zaprezentowano w Tab. 2.

W przypadku wzrostu kryształów w temperaturze 1450°C obserwowano tworzenie się na powierzchni pojedynczych kryształów. Dalszy wzrost w takich warunkach prowadził do powstawania polikryształu (Rys. 9). Spektroskopowe badania struktury wykazały, że są to kryształy 3C-SiC (Rys. 10).





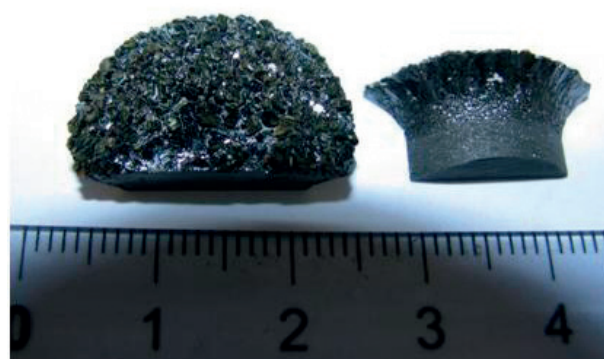
**Rys. 9.** Obraz polikryształu z mikroskopu SEM.  
**Fig. 9.** SEM image of the polycrystalline structure.



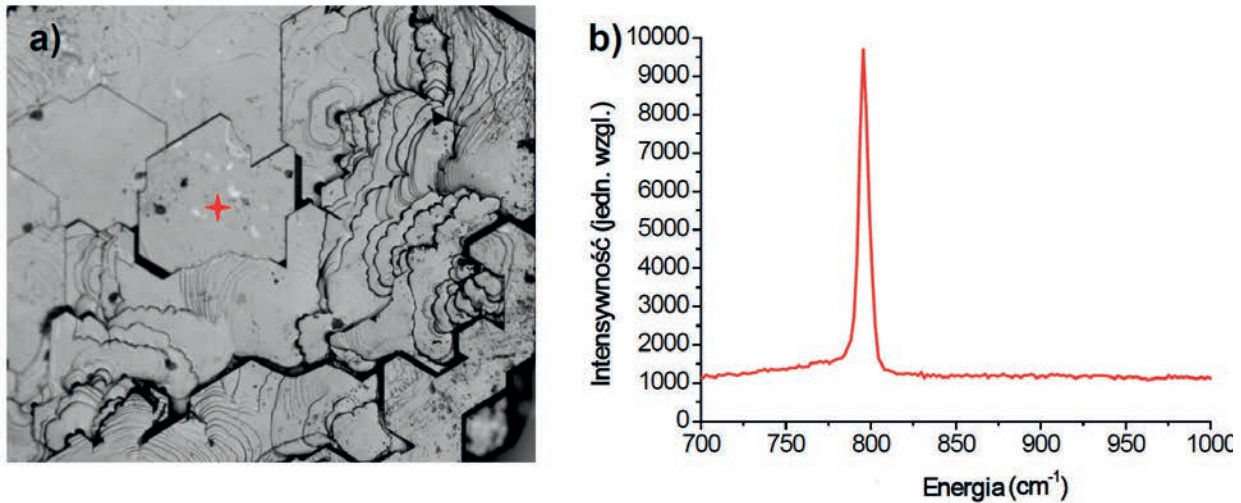
**Rys. 10.** Widmo Ramana pojedynczego ziarna krystalicznego otrzymanego w temperaturze 1450°C. Badany obszar (znacznik czerwony) (a). Otrzymane widmo charakterystyczne dla struktury 3C-SiC (b).  
**Fig. 10.** Raman spectrum of a single crystal grain fabricated at 1450°C. The red marker indicates the area of measurement (a). Observed Raman shift of the 3C-SiC structure (b).

Obniżanie temperatury procesu powodowało spadek przesylenia w strefie krystalizacji. Skutkowało to obniżeniem prędkości wzrostu, lecz również pozwalało na zmniejszenie udziału polikryształów w powstającej strukturze i uzyskanie warstw monokrystalicznych. W kryształach otrzymanych w temperaturze 1380°C zaobserwowano lokalnie wzrost monokrystaliczny (Rys. 11). Strukturę politypu 3C-SiC otrzymanych warstw potwierdziły badania widma Ramana (Rys. 12).

W celu uzupełnienia badań o określenie wpływu politypu i orientacji zarodka na krystalizację przeprowadzono kolejne trzy procesy w temperaturze 1450 °C. W jednym z procesów wykorzystano zarodek politypu 6H-SiC i orientacji (000-1), w kolejnych dwóch użyto zarodków politypu 4H-SiC o orientacjach (0001) oraz (000-1). Przeprowadzone pomiary wykazały występowanie politypu 3C niezależnie od orientacji i politypu zastosowanego zarodka, szybkość wzrostu we wszystkich procesach również wynosiła 0,46 mm/h.



**Rys. 11.** Przekrój kryształu uzyskanego w temperaturze 1380°C. Poza wzrostem monokrystalicznych ziaren, w części centralnej kryształu zaobserwowano monokrystaliczne warstwy otrzymane na zarodku 6H-SiC o orientacji (0001).  
**Fig 11.** Cross-section of the crystal fabricated at 1380°C. With the exception of polycrystalline structures, the single crystal layers obtained on a (0001) 6H-SiC seed are visible in the central part of the crystal.



**Rys. 12.** Widmo Ramana dla pojedynczego ziarna krystalicznego otrzymanego w temperaturze 1380°C. Badany obszar (czerwony znacznik) (a). Otrzymane widmo charakterystyczne jest dla struktury 3C-SiC (b).

**Fig. 12.** Raman spectrum of a single crystal grain fabricated at 1380°C. The red marker indicates the area of measurement (a). Observed Raman shift of the 3C-SiC structure (b).

## 6. Dyskusja wyników

Bardzo ważnym zagadnieniem proponowanej przez autorów metody wzrostu jest rozpuszczalność węgla w krzemie. Optymalny skład roztworu Si-C, z którego krystalizowałyby węgluk krzemu powinien wynosić 1:1, jednak jest to niemożliwe ze względu na właściwości tego materiału. Zgodnie z wykresem równowagi faz, rozpuszczalność węgla w krzemie rośnie wraz z temperaturą i w temperaturze 2000°C wynosi zaledwie ~8%. Zastosowanie domieszki metali, np. chromu czy tytanu, istotnie zwiększa rozpuszczalność węgla w krzemie, kilkakrotnie zwiększając szybkość wzrostu kryształów.

Przeprowadzone eksperymenty wykazały, że najkorzystniejszy dla wzrostu politypu 3C jest przedział temperatur poniżej 1600°C. Na podstawie badań materiału otrzymanego w temperaturze 1600°C stwierdzono, że w tej temperaturze, obok krystalizacji politypu 3C zachodzi również nukleacja politypów o strukturze heksagonalnej. Nie stwierdzono natomiast, aby polityp (4H- lub 6H-SiC) oraz polarność zarodka, miały wpływ na wzrost struktur 3C-SiC przedstawioną metodą.

Ze względu na brak dostępności kryształów 3C-SiC o odpowiednich rozmiarach badania prowadzono wyłącznie na zarodkach o strukturze heksagonalnej. Podczas wzrostu węgluka krzemu zmiany politypowe są powszechne, jednakże zmiana rodzaju struktury niejednokrotnie powoduje powstawanie wielu defektów struktury. Podstawowym problemem stosowania zarodki o strukturze heksagonalnej do wytwarzania kryształów 3C-SiC jest fakt, że na takim zarodku polityp 3C może nukleować z równym prawdopodobieństwem w dwóch różnych orientacjach, obróconych względem siebie o 60°. Skutkuje to tym, że nawet w korzystnych warunkach wzrostu powstają defekty typu DPB (*Double Positioning Boundaries*), czyli

granice pomiędzy połączeniami dwóch struktur [16], co pogarsza ciągłość wytwarzanych warstw oraz ułatwia powstawanie polikryształu.

## 7. Podsumowanie

Podstawową zaletą metody TSSG jest możliwość krystalizacji węgluka krzemu w temperaturze poniżej 1600°C, która sprzyja wytwarzaniu jednorodnych politypowo struktur 3C-SiC. Charakterystyka materiałów uzyskanych w przedstawionej pracy jednoznacznie wykazała ich powstawanie, a w temperaturze poniżej 1450°C nie zaobserwowano nukleacji innych politypów.

Mimo wyraźnych korzyści metody nie istnieje obecnie na świecie opracowana technologia umożliwiająca wzrost objętościowych kryształów politypu 3C o rozmiarach umożliwiających otrzymanie zarodków, dlatego badany jest przede wszystkim wzrost 3C-SiC na podłożach o heksagonalnych odmianach politypowych 4H-SiC oraz 6H-SiC. W przypadku stosowania zarodków o powyższych strukturach, tworzenie źródeł politypu 3C obróconych względem siebie o 60° zachodzi z równym prawdopodobieństwem. W przypadku prób uzyskania objętościowych kryształów 3C-SiC, zjawisko takie prowadzi często do powstawania polikryształu.

W celu uzyskania jednorodnych struktur politypu 3C jednym z rozwiązań może być kontynuacja wzrostu wyselekcjonowanych ziaren. W tym celu konieczne byłoby przeprowadzenie szeregu następujących po sobie procesów i powiększanie objętości otrzymanych we wstępnej fazie wzrostu ziaren do momentu, w którym możliwe by było wycięcie jednorodnego zarodka politypu 3C-SiC o określonej orientacji. Jest to zadanie bardzo czasochłonne, wymagające szeregu udanych prób i doskonałej kontroli parametrów wzrostu, co stanowi bardzo duże wyzwanie technologiczne.

## 8. Podziękowania

Autorzy serdecznie dziękują dr. Ryszardowi Diduszko za przeprowadzenie badań XRD oraz dr. Kacprowi Grodeckiemu za wykonanie pomiarów widma Ramana. Ponadto, dziękujemy również dr. Rafałowi Jakiele za wykonanie pomiarów SIMS oraz dr Annie Piątkowskiej za badania powierzchni z wykorzystaniem techniki mikroskopowej SEM. Badania zostały przeprowadzone z funduszy Narodowego Centrum Nauki w ramach projektu badawczego o numerze umowy 2313/B/T02/2011/40.

## 9. Bibliografia

- [1] The status of silicon carbide and related materials – Proceedings of the 6th International Conference on Silicon Carbide and Related Materials (ICSCRM 1995), Kyoto, Japan, September 1995
- [2] Nelson W. E., Halden F. A., Rosengreen A.: Growth and properties of  $\beta$ -SiC single crystals, *J. Appl. Phys.*, 1966, 37, 333
- [3] Pensl G., Bassler M., Ciobanu F., Afanas V., Yano H., Kimoto T., Matsunami H.: Traps at the SiC/SiO<sub>2</sub> Interface, *Mater. Res. Soc. Symp.*, 2001, H3.2, 640
- [4] Locke C., Kravchenko G., Waters P., Reddy J. D., Du K., Volinsky A. A., Frewin C. L., Sadow S. E.: Growth of single crystal 3C-SiC (111) on a poly-Si seed layer, *Mater. Sci. Forum*, 2009, 633, 615 – 617
- [5] Reyes M., Waits M., Harvey S., Shishkin Y., Geil B., Wolan J. T., Sadow S. E.: Increased growth rates of 3C-SiC on Si (100) substrates via HCl growth additive, *Mater. Sci. Forum*, 2006, 527-529, 310
- [6] Bakowski M. i in.: Development of 3C-SiC MOS-FETs, *J. Telec Information Tech.*, 2007, 2, 49 – 56
- [7] Yazdi G. R., Vasiliauskas R., Iakimov T., Zakharov A., Syväjärvi M., Yakimova R.: Growth of large area monolayer graphene on 3C-SiC and comparison with other SiC polytypes, *Carbon*, 2013, 57, 477 – 484
- [8] Portail M., Michon A., Vézian S., Lefebvre D., Chenot S., Roudon E., Zielinski M., Chassagne T., Tiberj A., Camassel J., Cordier Y.: Growth mode and electric properties of graphene and graphitic phase grown by argon–propane assisted CVD on 3C-SiC/Si and 6H-SiC, *J. Cryst. Growth*, 2012, 349, 27 – 35
- [9] Suemitsu M., Jiao S., Fukidome H., Tateno Y., Makabe I. and Nakabayashi T.: Epitaxial graphene formation on 3C-SiC/Si thin films, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2014, 47, 094016, 11
- [10] Hsia B., Ferralis N., Senesky D. G., Pisano A. P., Carraro C., Maboudian R.: Epitaxial graphene growth on 3C-SiC(111)/AlN(0001)/Si(100). *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2011, 14, 2, 13
- [11] Knippenberg W. F.: Growth phenomena in silicon carbide, *Philips Res. Rept.*, 1963, 18, 161
- [12] Tanaka A., Shiozaki N., Katsuno H.: Synthesis and growth of 3C SiC crystals from solution at 950°C, *J. Cryst. Growth*, 2002, 1202, 237 – 239
- [13] Tanaka T., Yashiro N., Kusunoki K., Kamei K., Yau-chi A.: Solution growth of 3C-SiC single crystals by cold crucible technique, *Mater. Sci. Forum*, 2008, 191, 600 – 603
- [14] Syväjärvi M., Yakimova R. and Janez E.: Growth of SiC from the liquid phase: Wetting and dissolution of SiC, *Diamond and Related Materials*, 1997, 6, 1266
- [15] T. Tsvetkov: Phase diagram in Si-C system [1988], [http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/figs/tairov884\\_SiC.gif](http://www.ioffe.rssi.ru/SVA/NSM/Semicond/SiC/figs/tairov884_SiC.gif)
- [16] Yakimova R., Vasiliauskas R., Eriksson J., Syväjärvi M.: Progress in 3C-SiC growth and novel applications, *Mater. Sci. Forum*, 2012, 711, 3



# Dobór parametrów procesu termicznego rozkładu prekursora nanoproszku srebra w celu uzyskania optymalnej struktury krystalitów srebra

Radosław Pawłowski

Abraxas Jeremiasz Olgierd

ul. Piaskowa 27, 44-300 Wodzisław Śląski

e-mail: Radoslaw.Pawlowski@abraxas.com.pl

**Streszczenie:** W artykule skupiono uwagę na wyjaśnieniu zależności pomiędzy odpowiednim stosunkiem wagowym fazy organicznej, a pozyskaną ilością nanoproszku srebra podczas procesu termicznego rozkładu prekursora. Określono prawidłowy dla tej metody ubytek masy, optymalną temperaturę i czas wygrzewania prekursora. Przedstawiono rozkład uziarnienia badanych nanoproszków srebra względem procentowego ubytku ich masy podczas termicznego rozkładu prekursora.

**Słowa kluczowe:** nanoproszek srebra, struktura siatkowa (uporządkowana) krystalitów srebra, faza organiczna nanoziaren srebra, rozkład termiczny prekursora, XRD nanoziaren srebra

## Selection of parameters used in thermal reduction process of nanosilver powder precursor aimed at obtaining optimal structure of silver crystallites

**Abstract:** The present article is concentrated on explaining the relationship between the appropriate mass ratio of the organic phase and the amount of nanosilver powder produced in a thermal precursor reduction process. Optimal weight loss, temperature range and duration of the process were determined. Finally, distribution of nanosilver particles in the examined silver nanopowders in relation to their proportional weight loss throughout the process was described.

**Key words:** silver nanopowders, structure of silver crystallites, organic phase in nanosilver powder, thermal reduction of precursor, XRD method for nanosilver powders

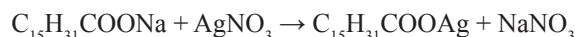
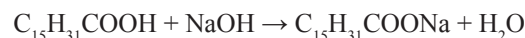
## 1. Wprowadzenie

Otrzymanie i w efekcie wykorzystanie nanomateriałów w obecnych czasach jest jednym z aktywniejszych obszarów współczesnej nauki. Zainteresowanie to podyktowane jest specyficznymi właściwościami cząstek w skali nano. Nanomateriały wykorzystywane są ze względu na swoje właściwości w wielu dziedzinach, przykładowo do procesów katalizy, w biomedycynie, elektronice, procesach fizykochemicznych [1 - 3]. Podyktowane jest to specyfiką katalitycznych, optycznych i elektrycznych właściwości cząstek o rozmiarach zawierających się w przedziale od 1 do 100 nm [2]. Na szczególną uwagę zasługują nanocząstki srebra, które są dobrym katalizatorem, posiadają własności antybakteryjne i przede wszystkim wykazują stabilność chemiczną [1]. Znane dotychczas sposoby syntezy nanocząsteczek srebra można podzielić na dwie zasadnicze grupy. Pierwsza z nich opiera się głównie na redukcji chemicznej srebra z roztworów wodnych. W tym procesie kontrola średnicy ziarna jest możliwa poprzez dobór stężenia azotanu srebra w roztworze wodnym. W celu uzyskania ziaren srebra o rozmiarach w skali nano wymagane jest niskie stężenie azotanu, co z kolei skutkuje niską wydajnością procesu. Proces ten staje się więc całkowicie nieopłacalny dla skali przemysłowej [4], a ponadto po usunięciu wody ziarna srebra natychmiast aglomerują

ze sobą tracąc właściwości charakterystyczne dla cząstek w skali nano. Drugą grupą są procesy termicznego rozkładu organicznych soli srebrowych [5]. W artykule skupiono uwagę głównie na termicznym rozkładzie soli srebrowej kwasu palmitynowego, oraz na określeniu wpływu temperatury, czasu spiekania i innych parametrów na wielkość ziarna i aglomerację nanoproszków srebra wytworzonych w tym procesie.

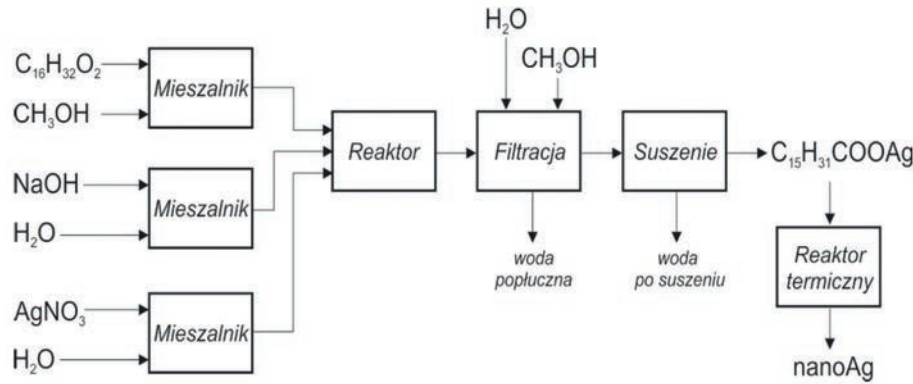
## 2. Otrzymywanie prekursora nanoproszku srebra

Metoda otrzymania palmitynianu srebra opiera się na reakcji zobojętniania i wymiany jonowej, które przedstawiono poniżej:



W przeprowadzonym eksperymencie zastosowano wszystkie odczynniki o czystości analitycznej. Jako pierwsze zawieszono 8 gramów kwasu palmitynowego w metanolu. Następnie dodano roztwór wodny NaOH





**Rys. 1.** Schemat blokowy pozyskiwania prekursora i nanoproszku srebra.

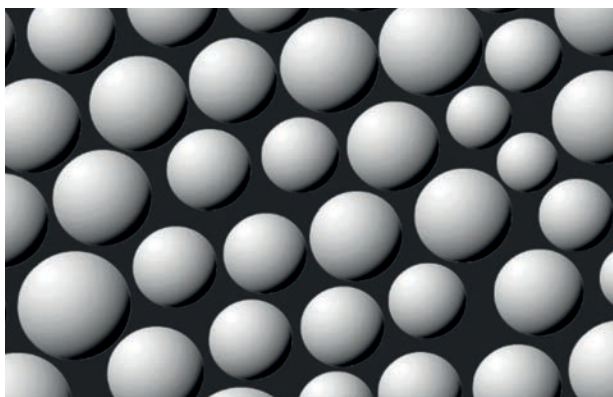
**Fig. 1.** Block scheme showing how the precursor and silver nanopowders were obtained.

o stężeniu 0,3% i mieszano je razem przez 30 min. Po tym czasie całość roztworu podgrzano do temperatury 70°C, tak aby cała zawiesina uległa rozpuszczeniu. Następnie dodano 2% roztwór wodny  $\text{AgNO}_3$  do uzyskanego we wcześniejszym etapie kompleksu kwasu palmitynowego, metanolu i NaOH. Cała ta mieszanina przybrała po dodaniu  $\text{AgNO}_3$  wygląd gęstej i białej zawiesiny. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę odsączano na lejku Schotta, przemywając podczas sączenia wodą demineralizowaną aż do momentu uzyskania czystego filtratu. Następnie suszono ją w temperaturze 50°C przez 12 h [5 - 6]. Kolejnym etapem był rozkład termiczny prekursora w celu wytworzenia niebieskawego proszku zawierającego nanoziarna srebra (Rys. 1).

du termicznego został dobrany tak by ziarna o pożądanej wielkości odseparowane były od siebie poprzez odpowiednią ilość fazy organicznej tzw. otoczki organicznej (Rys. 2).

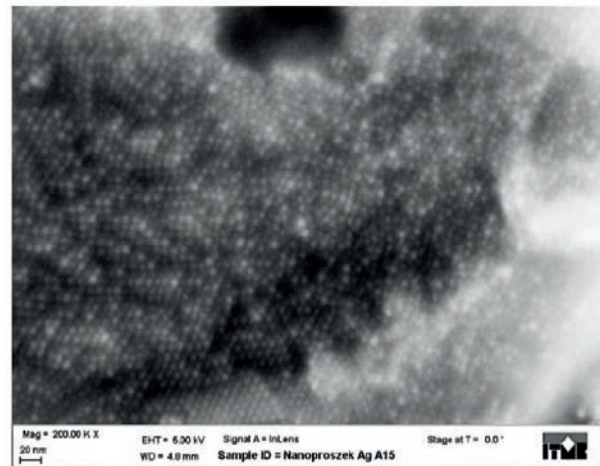
### 3. Trójwymiarowa struktura krystalitów srebra

Prekursor nanoproszku charakteryzuje się zawartością srebra na poziomie 30% masy. Wraz z ubytkiem masy w procesie spiekania tworzą się układy trójwymiarowe, które złożone są z krystalitów o odpowiedniej fazie i wymiarach [7]. W celu ograniczenia wzmożonej agregacji krystalitów, ubytek masy prekursora w procesie rozkładu



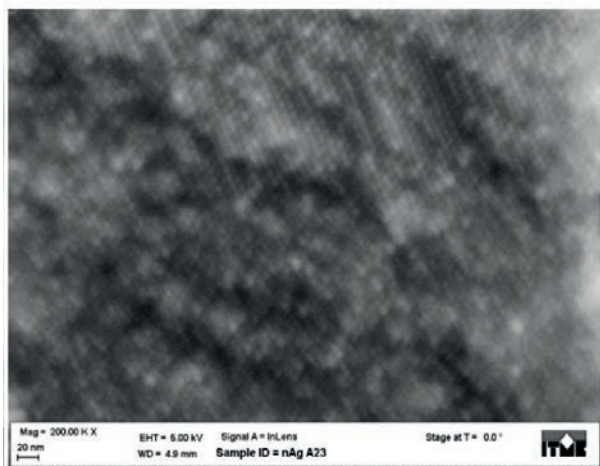
**Rys. 2.** Układ fazy organicznej rozłożonej pomiędzy krystalitami srebra – obraz wygenerowany komputerowo.

**Fig. 2.** Structure of the organic phase around silver crystallites – computer rendered picture.



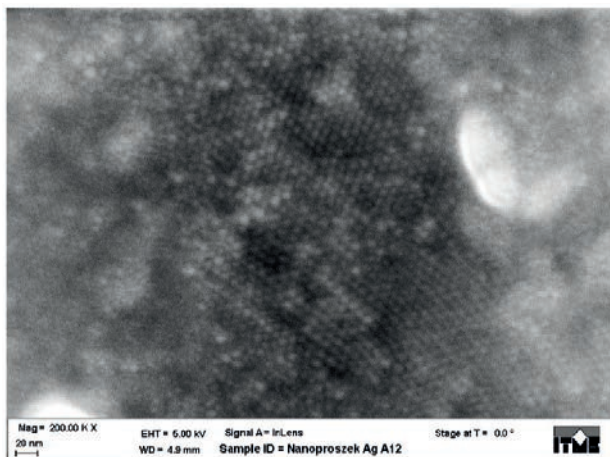
**Rys. 3.** Struktura siatkowa krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 60%.

**Fig. 3.** Regular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 60%.



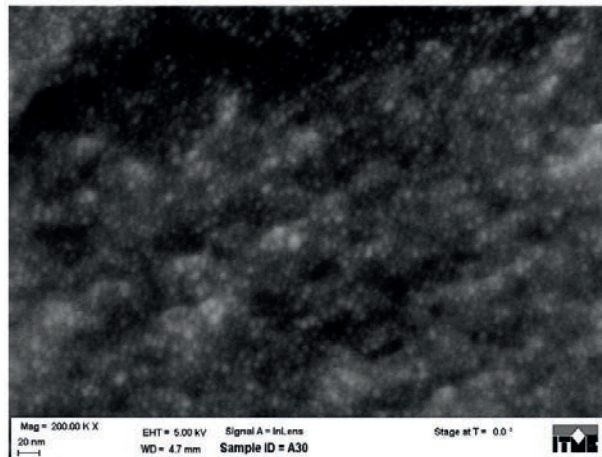
**Rys. 4.** Struktura siatkowa krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 60%.

**Fig. 4.** Regular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 60%.



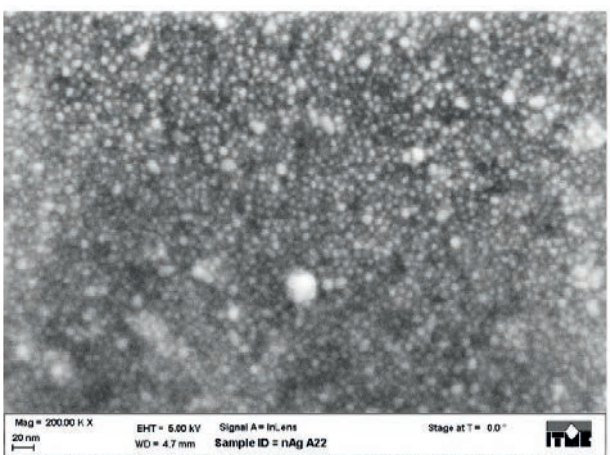
**Rys. 5.** Struktura siatkowa krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 60%.

**Fig. 5.** Regular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 60%.



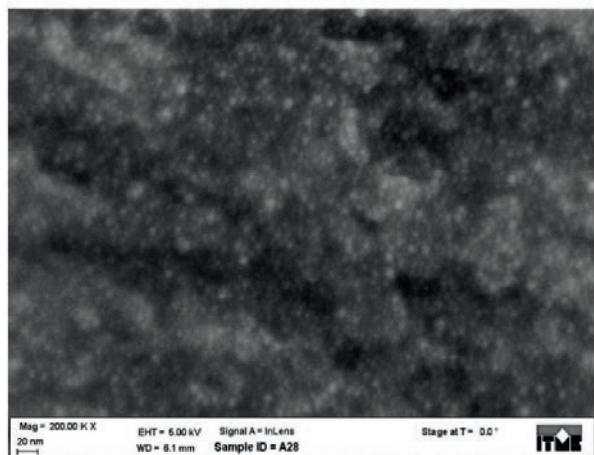
**Rys. 7.** Struktura ziarnista krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 64%.

**Fig. 7.** Irregular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 64%.



**Rys. 6.** Struktura ziarnista krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 64%.

**Fig. 6.** Irregular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 64%.



**Rys. 8.** Struktura ziarnista krystalitów srebra. Ubytek fazy organicznej – 64%.

**Fig. 8.** Irregular structure of silver crystallites. Organic phase loss – 64%.

Pożądana struktura siatkowa, charakteryzowała się stosunkiem wagowym srebra do fazy organicznej na poziomie 3:1. Stosunek ten osiągnięto wraz z ubytkiem 60% masy wejściowej palmitynianu srebra. Odpowiednia struktura siatkowa została wytypowana na podstawie obrazowania SEM (Rys. 3 - 8).

Obrazy te przedstawiają kolejno widoczny stopień ukształtowania się struktury siatkowej w zależności od ubytku masy organicznej. Na Rys. 3 - 5 krystality srebra podczas procesu spiekania zostały oddzielone od siebie fazą organiczną, której ubytek masy wyniósł 60% (Rys. 9), co zaowocowało równomiernie rozłożoną strukturą siatki w stanie równowagi dwóch faz – organicznej i srebrowej [7].

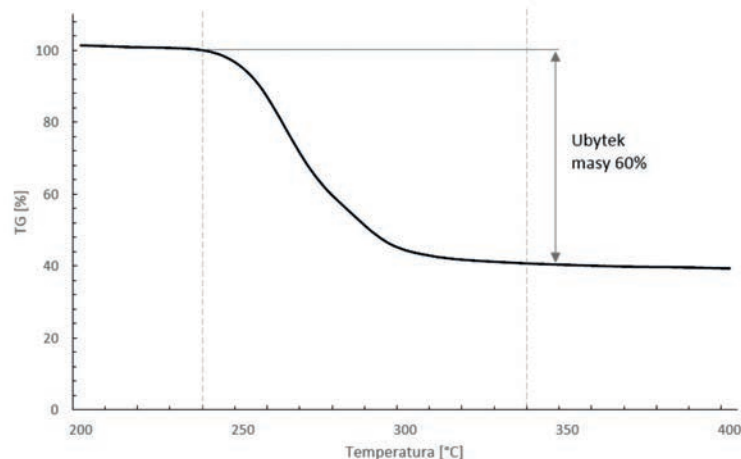
Rys. 6 - 8 przedstawiają zniekształconą strukturę ziarnistą, której ubytek masy wyniósł 64%. Podczas termicznego rozkładu prekursora faza organiczna uległa nadmiernej redukcji, co skutkowało wzmożoną agregacją

krystalitów. Następuje nierównomierny rozrost ziaren, a w konsekwencji struktura siatkowa uległa deformacji. Proces ten jest zatem niezwykle czuły i zależy od takich parametrów jak temperatura, czas i ubytek masy podczas powstawania nanostruktury srebra.

#### 4. Określenie temperatury termicznego rozkładu prekursora

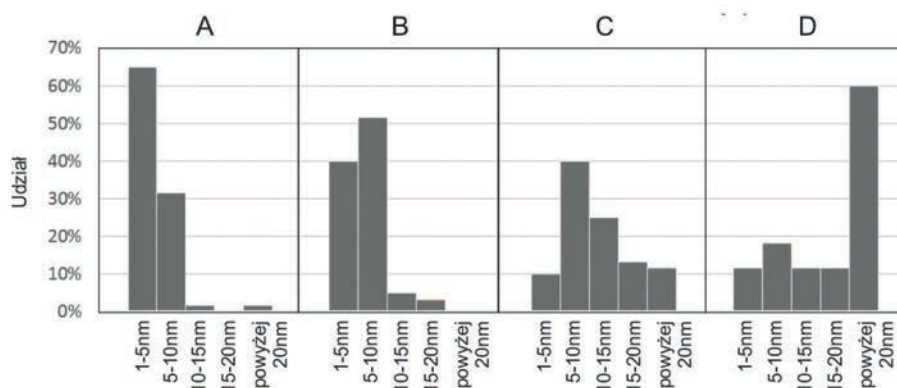
Przeprowadzono badania właściwości termicznych otrzymanego prekursora przy pomocy symultanicznego analizatora termicznego łączącego pomiary kalorymetryczne z termograwimetrią DSC-TG (urządzenie typu STA 449 F1 Jupiter firmy Netzsch). W ten sposób obserwowano rzeczywisty przebieg reakcji termicznego rozkładu palmitynianu srebra. Próbkę umieszczono





**Rys. 9.** Zmiana masy w funkcji temperatury.

**Fig. 9.** Measurement of silver palmitate mass reduction in a thermal reduction process.



**Rys. 10.** Udział ilościowy poszczególnych frakcji nanoprozszku srebra w zależności od ubytku masy prekursora. Próba A – 60,7% ubytku masy, B – 62%, C – 63,7%, D – 64,5%.

**Fig. 10.** Distribution of specific fractions of silver nanopowder in relation to weight loss in a thermal reduction process. Sample A – weight loss of 60,7%, B – weight loss of 62%, C – weight loss of 63,7%, D - weight loss of 64,5%.

w korundowym naczyniu i grzano ze stałą szybkością 10°C/min, od temperatury pokojowej do temperatury 400°C w atmosferze ochronnej azotu.

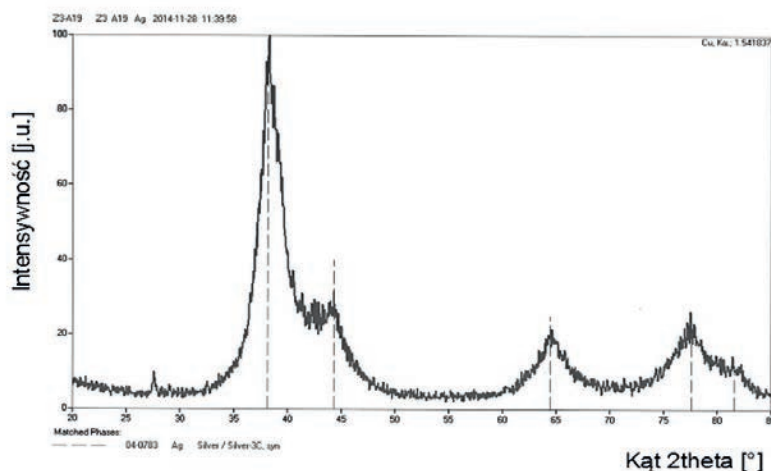
Według analizy termogravimetrycznej wykonanej przy użyciu urządzenia typu STA 449 F1 Jupiter firmy Netzsch określono zakres temperaturowy, w którym następuje ubytek masy na poziomie 60%. Zakres temperatury, w którym następuje efektywna redukcja masy prekursora został określony przedziałem 240°C do 340°C.

## 5. Rozkład termiczny organicznych soli srebrowych

Proces termicznego rozkładu organicznych soli srebrowych pozwala na uzyskanie większych ilości nanoprozszku srebra w stosunku do metod redukcji chemicznej srebra z roztworów wodnych, przez co może stać się konkurencyjną metodą wykorzystywaną w procesach przemysłowych. Ilość nanoprozszku srebra i wielkość jego ziaren

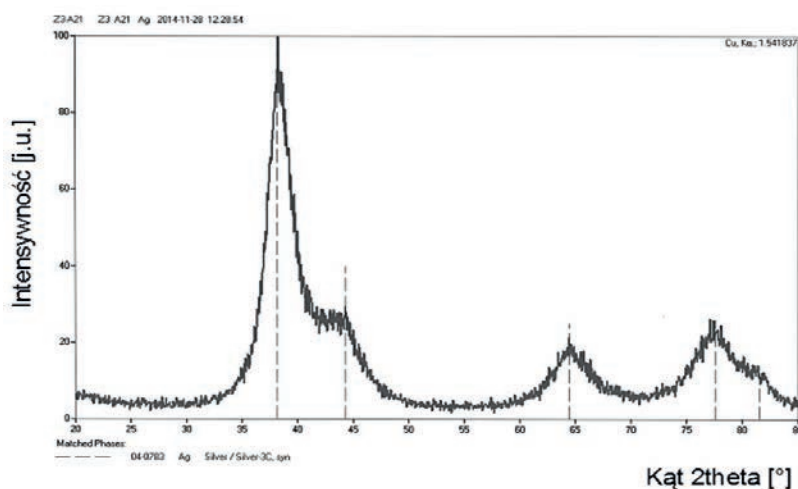
sprężona jest bezpośrednio z ubytkiem fazy organicznej podczas rozkładu termicznego. Ubytek masy pozwala określić prawidłowy czas i temperaturę spiekania nanoprozszku srebra.

Do zobrazowania relacji pomiędzy ubytkiem masy prekursora podczas rozkładu termicznego, a ilościowym udziałem ziaren o określonych wymiarach przeprowadzono analizę obrazów SEM. Wykonano 60 pomiarów wielkości ziarna w 4 próbach reprezentatywnych, a rezultaty badań przedstawiono na Rys. 10. Zaobserwować można wyraźną tendencję do agregacji krystalitów srebra wraz ze wzrostem ubytku masy prekursora. Najlepsze rezultaty zostały osiągnięte dla ubytku masy na poziomie 60% - udział ziaren srebra w zakresie 1 - 5 nm był największy. Wyższy udział ilościowy frakcji o mniejszym uziarnieniu skutkował wyraźniejszą siatkową strukturą krystalitów srebra. Struktura otrzymana przy takim ubytku masy została zobrazowana na Rys. 3 - 5.



Rys. 11. Widmo XRD nanoproszku srebra – próba A19.

Fig. 11. XRD of silver nanopowder – sample A19.



Rys. 12. Widmo XRD nanoproszku srebra – próba A21.

Fig. 12. XRD of silver nanopowder – sample A21.

## 6. Określenie wielkości ziaren struktur krystalicznych metodą XRD

Każda struktura krystaliczna określana jest swoistym składem chemicznym, jak również własnościami mechanicznymi i fizykochemicznymi. W celu przeprowadzenia oceny wielkości ziaren stosuje się technikę dyfrakcji promieni rentgenowskich. Pozwala ona na analizę obszarów koherentnych przestrzennie i odnosi się bezpośrednio do metod Scherrera i Halla [7].

Próbki powstałe z termicznego rozkładu prekursora poddano analizie dyfraktometrii rentgenowskiej w celu określenia wielkości ich struktur krystalicznych. Zarejestrowane widma XRD (Rys. 11 - 12) pozwoliły określić rozkład średnicy krystalitów w mierzonych próbkach. Ich wielkość została wyznaczona w przedziale od 2,5 nm do 3,3 nm.

## 7. Wnioski

Największym problemem podczas procesu otrzymywania nanoproszków srebra było prawidłowe określenie ubytku masy organicznej podczas samego spiekania nanoproszków. Znając procentową zawartość czystego srebra w prekursorze, przy użyciu obrazowania SEM i pomiarów termogravimetrycznych oznaczono stosunek fazy srebrowej do fazy organicznej na poziomie 3:1. Wielkość nanoziaren srebrowych powiązana jest bezpośrednio z ubytkiem całej fazy organicznej podczas termicznego rozkładu prekursora. Chcąc uzyskać jak najlepsze wyniki, dla których wyznacznikiem może być obrazowana wcześniej na Rys. 3 - 5 struktura siatkowa należy prowadzić proces spiekania nanoproszku srebra w przedziale temperaturowym od 240°C do 340°C.



## 8. Bibliografia

- [1] Prathna T. C. , Chandrasekaran N., Raichur A. M., Mukherjee A.: Biomimetic synthesis of silver nanoparticles by Citrus limon (lemon) aqueous extract and theoretical prediction of particle size, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2011, 82, 152 - 159
- [2] Rao C. R. K., Trivedi D. C.: Synthesis and characterization of fatty acids passivated silver nanoparticles – their interaction with PPy, *Synthetic Metals*, 2005, 155 324 - 327
- [3] Coseri S., Spatareanu A., Sacarescu L., Rimbu C., Suteu D., Spirk S., Harabagiu V.: Green synthesis of the silver nanoparticles mediated by pullulan and 6-carboxypullulan, *Carbohydrate Polymers*, 2015, 116, 9 - 17
- [4] Park K., Seo D., Lee J.: Conductivity of silver paste prepared from nanoparticles, colloids and surfaces A: *Physicochem. Eng. Aspects*, 2008, 313 - 314, 351 - 354
- [5] Hosseinpour-Mashkani S. M., Ramezani M.: Silver and silver oxide nanoparticles: synthesis and characterization by thermal decomposition, *Materials Letters*, 2014, 130, 259 - 262
- [6] Li Y., Wang S., Yang X., Zhang X.: Preparation and characterization of silver palmitate, *International Journal of Nanoscience*, 2009, 8, Nos. 1&2, 97 - 102
- [7] Dul M., Bażela W.: Określenie struktury krystalicznej oraz wielkości ziaren nanokrystalicznych próbek związku  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Czasopismo Techniczne, 1-NP/2010

# Analiza odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji

Przemysław Józwik<sup>1,2</sup>, Andrzej Tuross<sup>1,2</sup>, Jacek Jagielski<sup>1,2</sup>, Sathish Natarajan<sup>1,2</sup>, Lech Nowicki<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych  
ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa  
e-mail: przemyslaw.jozwik@itme.edu.pl

<sup>2</sup> Narodowe Centrum Badań Jądrowych  
ul. Andrzeja Sołtana 7, 05-400 Świerk/Otwock

**Streszczenie:** W pracy opisano procedury symulacji Monte Carlo procesu rozpraszania wstecznego w kryształach zawierających dyslokacje. Sigmoidalny kształt ugiętych rzędów (płaszczyzn) atomowych można przybliżyć funkcją  $\arctan$ , co stanowi model dystorsji sieci krystalicznej w pobliżu półpłaszczyzny dyslokacji krawędziowej. Badania strukturalne kryształów AlGaN i SrTiO<sub>3</sub> za pomocą HRTEM pozwoliły wyznaczyć parametry geometryczne zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji (kąt ugięcia w punkcie przegięcia funkcji  $\arctan$  oraz odległość między jej asymptotami). Zależność każdego z tych parametrów od odległości od krawędzi dyslokacji można przybliżyć funkcją eksponencjalnego zaniku i wyznaczyć współczynniki tej funkcji. Dane te zostały wykorzystane w symulacjach Monte Carlo widm rozpraszania wstecznego AlGaN oraz SrTiO<sub>3</sub> i pozwoliły na ilościową parametryzację rozkładu dyslokacji w defektowanych kryształach.

**Słowa kluczowe:** analiza defektów złożonych, kanałowanie jonów, symulacje Monte Carlo

## Analysis of crystal lattice deformations in the vicinity of dislocations

**Abstract:** A procedure of Monte Carlo simulation of a backscattering process in crystals containing dislocations was described in this publication. Sigmoidally bent atomic rows (planes) can be approximated by an arctan function being a model of the lattice distortion in the vicinity of a dislocation. HRTEM analysis of AlGaN and SrTiO<sub>3</sub> crystals allowed determination of the geometrical parameters of crystalline structure distortion in the vicinity of a dislocation (a bending angle at the inflexion point of the arctan function as well as the distance between its asymptotes). A dependence of each of these parameters on the distance from a dislocation edge can be approximated by an exponential decay function. The parameters of this function can be calculated from the experimental data. The parameters obtained were used in Monte Carlo simulation of the backscattering process in AlGaN and SrTiO<sub>3</sub> and enabled quantitative determination of the depth distribution of dislocations in defected crystals.

**Key words:** complex defect analysis, ion channeling, Monte Carlo simulations

## 1. Wprowadzenie

Defekty strukturalne wpływają na zmiany właściwości materiałów krystalicznych, co oznacza konieczność rozwoju m.in. metod ilościowej oceny ich koncentracji. Defekty te powstają w trakcie wzrostu kryształów, ich domieszkowania (np. implantacji jonów) czy też w wyniku oddziaływania z wysokoenergetycznymi cząstkami (np. w energetyce jądrowej).

Podstawowa metoda ilościowego pomiaru rozkładu defektów - kanałowanie jonów umożliwia analizę tylko tych struktur, w których defekty powstawały wskutek nieskorelowanych ze sobą zmian położeń atomów względem ich położeń równowagowych. Ten rodzaj deformacji nazywany jest przypadkowo przemieszczonymi atomami (*RDA - randomly displaced atoms*). W większości przypadków, zwłaszcza w elektronice i energetyce jądrowej, dominującym typem defektów są jednak dyslokacje. Oceny ich koncentracji dokonuje się głównie poprzez wytrawianie i obserwacje mikroskopowe. Metoda ta jest niszcząca i pozwala uzyskać informacje jedynie o średniej koncentracji dyslokacji w jednostce powierzchni na

wybranych głębokościach, bez danych dotyczących ich pełnego rozkładu głębokościowego.

Celem badań opisanych w niniejszej publikacji było stworzenie modelu odkształceń sieci w sąsiedztwie dyslokacji poprzez opracowanie nowych metod analizy zaburzeń strukturalnych powstających w kryształach zawierających dyslokacje oraz zastosowanie tych metod do wyznaczenia parametrów geometrycznych charakteryzujących ten model. Modyfikacja procedury symulacji rozpraszania wstecznego na dyslokacjach była niezwykle istotna ze względu na umożliwienie ilościowego pomiaru rozkładu głębokościowego dyslokacji metodą nieniszcząca, co stanowi ogromny postęp w dziedzinie analizy defektów w kryształach.

Skupienie uwagi na AlGaN, powszechnie stosowanym półprzewodniku, oraz wykorzystywanym w energetyce jądrowej SrTiO<sub>3</sub> (STO) pozwoliło precyzyjnie wyznaczyć rozkłady głębokościowe defektów prostych i dyslokacji oraz ocenić charakter procesu narastania defektów w tych popularnych związkach. Rozwój tej metody analizy defektów może wpłynąć m.in. na lepszy dobór materiałów stosowanych w elektrowniach jądrowych (np. inertnych matryc) czy też opracowanie sposobów wprowadzania

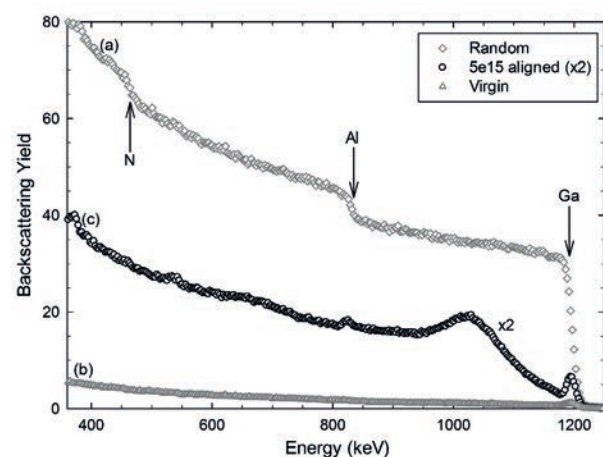
wysokich koncentracji domieszek do materiałów krystalicznych.

## 2. Metody badawcze

W badaniach zastosowano dwie komplementarne metody badawcze: rozpraszanie wsteczne jonów w trybie kanałowania (RBS/C) oraz wysokorozdzielczą transmisyjną mikroskopię elektronową (HRTEM). Wyniki analizy obrazów HRTEM posłużyły jako dane wejściowe do analizy widm rozpraszania wstecznego uzyskanych dzięki RBS/C przy pomocy symulacji Monte Carlo (MC), co umożliwiło modyfikację programu symulacyjnego stosowanego w analizie widm RBS/C.

### 2.1. Rozpraszanie wsteczne (RBS, RBS/C)

RBS (*Rutherford BackScattering*) jest metodą mikroanalizy jądrowej służącą do badania przypowierzchniowych warstw ciał stałych. W wyniku kulombowskiego oddziaływania z atomami tarczy jony analizującej wiązki (zazwyczaj  $\text{He}^+$ ) o ustalonej energii są rozpraszane w różnych kierunkach. Detekcja jonów rozproszonych wstecz pod wybranym kątem (np.  $170^\circ$ ) pozwala m.in. na zróżnicowanie pierwiastków wchodzących w skład próbki (Rys. 1a) dzięki dobrej rozdzielczości masowej, która rośnie wraz z kątem detekcji [1].



**Rys. 1.** Widma RBS zarejestrowane dla AlGaIn przy energii analizującej wiązki jonów He 1,5 MeV: (a) widmo *random* rejestrowane podczas obracania próbki, gdy niewyróżniony jest żaden kierunek krystalograficzny, (b) widmo *virgin* rejestrowane, gdy kierunek  $\langle 0001 \rangle$  kryształu niebombardowanego jest równoległy do wiązki jonów He, (c) widmo *aligned* rejestrowane, gdy kierunek  $\langle 0001 \rangle$  kryształu bombardowanego jonami Ar jest równoległy do wiązki jonów He (dawka jonów Ar  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). **Fig. 1.** RBS spectra for AlGaIn recorded at energy of a He ion beam of 1.5 MeV: (a) random spectrum, recorded whilst a sample is rotating, when none of the crystallographic directions is parallel to the ion beam, (b) virgin spectrum, recorded when the  $\langle 0001 \rangle$  direction of the non-bombarded sample is parallel to the beam, (c) aligned spectrum, recorded when the  $\langle 0001 \rangle$  direction of the Ar ion-bombarded sample is parallel to the beam (dose of Ar ions:  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ).

W przypadku materiałów o budowie monokrystalicznej RBS umożliwia poznanie rozkładów głębokościowych defektów strukturalnych dzięki tzw. kanałowaniu jonów (*RBS/Channeling*). Orientacja badanego materiału tak, by jeden z głównych kierunków krystalograficznych był równoległy do wiązki analizującej, wymusza ruch większości jonów He w kanałach utworzonych pomiędzy rzędami atomowymi. Jednocześnie istotnie spada liczba jonów rozproszonych wstecz (Rys. 1b). Do ich rozproszenia dochodzi głównie wtedy, gdy na ich drodze pojawią się defekty strukturalne. Na widmie pojawia się wówczas tzw. pik zniszczeń świadczący o wystąpieniu defektów w pewnym obszarze kryształu (Rys. 1c) [2]. Metoda RBS/C jest niezastąpiona w analizie próbek, w których gęstość defektów jest zbyt duża dla poprawnej analizy przy użyciu innych metod badawczych.

### 2.2. Symulacje Monte Carlo (MC)

Głównym narzędziem stosowanym przy ilościowym wyznaczaniu rozkładów głębokościowych defektów jest program symulacyjny McChasy (*Monte Carlo CHAnelling SYmulation*), napisany w języku programowania Delphi (rozszerzenie języka Turbo Pascal) i przeznaczony na komputery klasy PC [3]. Program McChasy pozwala na odwzorowanie widm RBS/C na drodze symulacji ruchu wielu tysięcy wirtualnych jonów He w ekranowanym polu elektrycznym atomów tarczy. W trakcie symulacji McChasy tworzy w pamięci wirtualną komórkę i obliczając małymi krokami oddziaływania z jej atomami wyznacza trajektorie jonów He. Za każdym razem, gdy jon He dotrze na koniec wirtualnej komórki, jest przenoszony na jej początek - proces ten jest powtarzany do momentu obliczenia tzw. prawdopodobieństwa zderzenia jądrowego odpowiadającego danej trajektorii. Jest ono matematycznym splotem rozkładu strumienia jonów wiązki analizującej i rozkładu prawdopodobieństwa wibracji termicznych atomów tarczy obliczanym kolejno dla każdej płaszczyzny atomowej prostopadłej do kierunku jonów He. Na koniec symulacji wartości prawdopodobieństwa zderzenia jądrowego są przeliczane na widmo RBS [3].

Użytkownik programu może zadać rozkład głębokościowy defektów, który zostanie uwzględniony w procesie symulacji – położenia części atomów wirtualnej komórki badanego materiału zostaną wówczas odpowiednio (losowo) zmienione, co wpłynie na ich oddziaływanie z jonami He i spowoduje zmianę kształtu widma RBS/C. Jeśli ten kształt odbiega od kształtu widma doświadczalnego, wówczas użytkownik modyfikuje zadawany rozkład defektów i program McChasy ponownie dokonuje obliczeń – proces jest powtarzany aż do uzyskania zadowalającego odwzorowania widma doświadczalnego.

Wyznaczając rozkłady defektów w próbkach bombardowanych różnymi dawkami jonów (a zatem różniące się stopniem zdefektowania) można poznać charakter narastania defektów. Wiedza ta jest wykorzystywana np. przy ocenie zachowania materiałów narażonych na promieniowanie jonizujące w elektrowniach jądrowych czy

też do wyznaczenia progu deformacji plastycznej kryształów domieszkowanych wysokimi dawkami domieszek.

W pierwszej wersji program McChasy potrafił dokonywać symulacji widm RBS/C przy założeniu, że w kryształach występują wyłącznie defekty proste – atomy przemieszczone (RDA). Wprowadzona później modyfikacja umożliwiała uwzględnienie także dyslokacji, przy czym spowodowane tym przesunięcia atomów wirtualnej komórki były obliczane przez program w oparciu o przybliżenie kształtu rzędu atomowego ugiętego w sąsiedztwie rdzenia dyslokacji dwoma łukami o stałych promieniach [4]. Determinowało to stały kąt ugięcia równy  $1^\circ$  i nie uwzględniało zależności jego wartości od rodzaju struktury ani ich zmian wraz z odległością ugiętych rzędów od dyslokacji. Możliwe było zadanie wyłącznie płaskiego rozkładu głębokościowego dyslokacji, które miały interpretację probabilistyczną – na podstawie ich rozkładu program ustalał tylko prawdopodobieństwo ugięcia kanałów na danych głębokościach i na tej podstawie dokonywał odpowiednich przesunięć atomów wirtualnej komórki.

Obecna wersja programu została zmodyfikowana w oparciu o teorię sprężystości (model Peiersa-Nabarro), w myśl której kształt rzędów (płaszczyzn) atomowych w sąsiedztwie dyslokacji może być przybliżony funkcją  $arctan$ . Determinuje to odpowiednie przemieszczenia atomów komórki wirtualnej tworzonej w trakcie symulacji [5 - 6] i wpływa na większą precyzję uzyskiwanych wyników symulacji, przez co poprawia zgodność teorii z eksperymentem.

### 3. Przebieg prowadzonych badań

#### 3.1. Model odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji krawędziowej

Dyslokacja krawędziowa jest przykładem defektu liniowego struktury krystalicznej. Może być ona utożsamiona z pojawieniem się w sieci nadmiarowej półpłaszczyzny. Zgodnie z teorią Peiersa-Nabarro (co zostało potwierdzone w badaniach strukturalnych za pomocą HRTEM) kształt rzędów atomowych tworzących płaszczyzny ugięte w sąsiedztwie takiej półpłaszczyzny dyslokacji najlepiej przybliży funkcja  $arctan$  [5 - 6]:

$$f(z) = b \arctan(az), \quad (1)$$

gdzie  $a$  i  $b$  to współczynniki multiplikatywne funkcji, charakteryzujące poszczególne rzędy w pobliżu dyslokacji, zaś  $z$  jest zmienną tożsamą z osią  $c$  kryształu (określającą kierunek kanałowania). Płaszczyzna  $z = 0$  jest granicą między obszarem zawierającym półpłaszczyznę dyslokacji, a obszarem niezdefektowanym (tzw. płaszczyzna poślizgu dyslokacji), jednocześnie zawiera ona punkty przegięcia funkcji  $arctan$  opisujących kolejne ugięte rzędy atomowe.

Współczynniki  $a$  i  $b$  wszystkich rzędów atomowych w obrębie danej płaszczyzny równoległej do półpłaszczyzny dyslokacji są identyczne. Dystorsja ugiętych płasz-

czyzn zanika natomiast dopiero w pewnej odległości od dyslokacji, wobec czego współczynniki  $a$  i  $b$  będą zależały od odległości poszczególnych płaszczyzn od dyslokacji. Znajomość zależności  $f(z)$  dla każdej ugiętej płaszczyzny pozwala zatem otrzymać pole przesunięć atomów na obszarze kryształu zaburzonym wskutek pojawienia się dyslokacji. Parametryzacja ugiętych rzędów atomowych funkcją  $arctan$  stanowi model odkształceń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji i jest podstawą modyfikacji programu McChasy. Model ten wymaga wyznaczenia współczynników  $a$  i  $b$  występujących we wzorze (1) dla kolejnych rzędów (płaszczyzn) atomowych, w miarę oddalania się od dyslokacji. Można je otrzymać pośrednio poprzez określenie dwóch parametrów:

- maksymalnego kąta ugięcia rzędu mierzonego w punkcie przegięcia funkcji  $arctan$ ,  $\eta$ ;
- odległości między asymptotami funkcji  $arctan$ ,  $D$ .

Współczynnik  $b$  jest związany z odległością między asymptotami  $D$  zależnością:

$$b = \frac{D}{\pi}, \quad (2)$$

gdym  $b$  przyjmuje wartość 1, wówczas z własności funkcji  $arctan D = \pi$ . Parametr  $b$  będzie nazywany zredukowaną odległością (między asymptotami funkcji  $arctan$ ).

Z wartości pochodnej  $arctan$  w punkcie  $z = 0$  oraz z faktu, że wartość liczbowa pochodnej jest współczynnikiem kierunkowym stycznej do wykresu funkcji w tym punkcie wynika zależność [8]:

$$\operatorname{tg} \eta = ab, \quad (3a)$$

skąd:

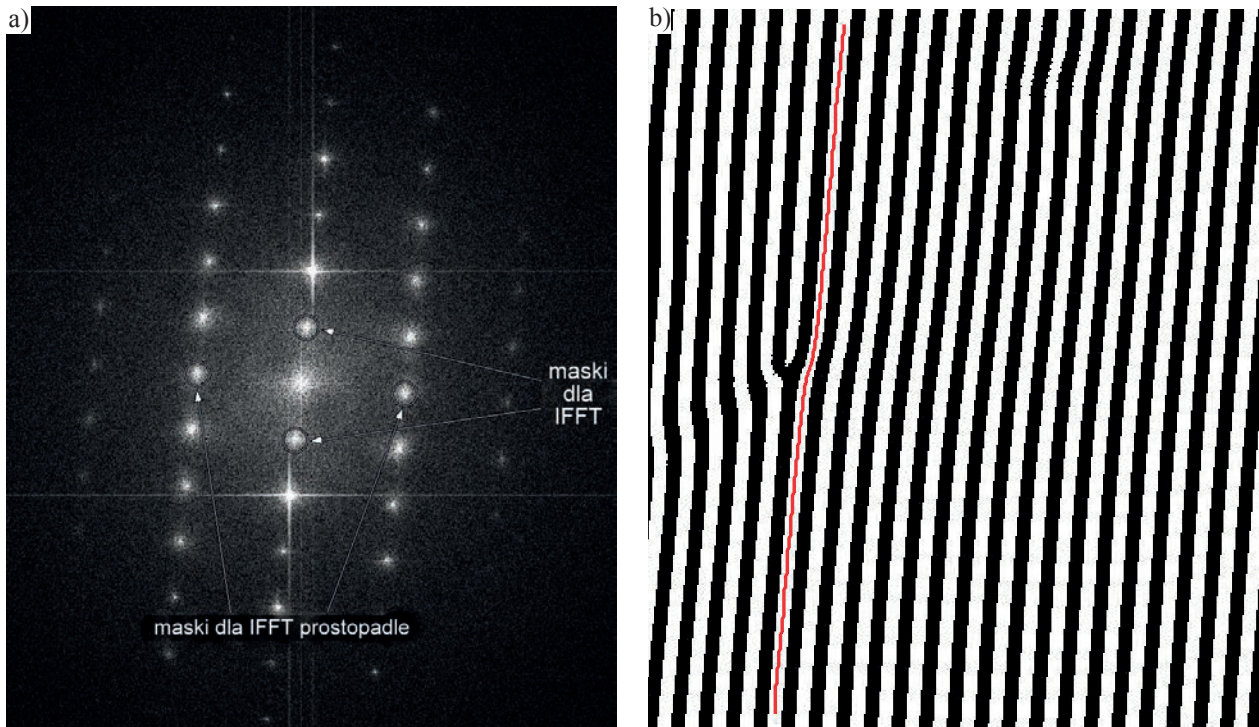
$$a = \frac{\operatorname{tg} \eta}{b} = \frac{\pi \operatorname{tg} \eta}{D}. \quad (3b)$$

Znajomość parametrów  $\eta$  i  $D$  umożliwia wobec tego jednoznaczne sparametryzowanie kształtu dowolnego rzędu atomowego ugiętego w wyniku pojawienia się dyslokacji w kryształach przy pomocy funkcji  $arctan$ . Parametry  $\eta$  i  $D$  mogą być natomiast wyznaczone dzięki analizie zdefektowanych struktur krystalicznych ujawnionych przy pomocy HRTEM.

#### 3.2. Analiza obrazów HRTEM

Wysokorozdzielcze pomiary TEM (HRTEM) wykonano w laboratoriach HZDR Rossendorf (Niemcy) dla  $\text{Al}_{0.4}\text{Ga}_{0.6}\text{N}$  (na JEOL JEM 2010 TEM obrazującym przy napięciu przyspieszającym 200 kV) oraz w PNNL Richland (USA) dla  $\text{SrTiO}_3$  (na FEI Titan HRTEM obrazującym przy napięciu 300 keV). Oba materiały zostały uprzednio poddane bombardowaniu różnymi dawkami jonów Ar o energii 320 keV w celu wytworzenia defektów strukturalnych. Obrazy dyfrakcyjne przedstawiono przy użyciu odwrotnej transformaty Fouriera (*IFFT - Inverse Fast Fourier Transform*) oraz z zastosowaniem odpo-





**Rys. 2.** Obraz dyfrakcyjny otrzymany za pomocą HRTEM dla monokryształu AlGaIn bombardowanego dawką  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  jonów Ar (a) oraz jego odwrotna transformata Fouriera o powiększeniu 620 kx, wykonana na głębokości 350 nm od powierzchni (b). Widoczne rzędy atomowe (linie białe) i kanały między nimi (linie czarne) ułożone zgodnie z kierunkiem osi c kryształu. Czerwona linia jest krzywą Béziera 4-stopnia ułatwiającą pomiar parametrów geometrycznych zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji w programie Zwilżalność v1.0.

**Fig. 2.** A diffraction image of the AlGaIn monocrystal bombarded with Ar ions (to the dose of  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) recorded by HRTEM (a) and its inverse fast Fourier transform (magnification 620 kx) recorded at the depth of 350 nm from the surface. White lines refer to atomic rows parallel to the crystal c-axis, whereas the black ones refer to channels between them. A solid red line is a 4-degree Bézier curve which enables measurements of geometrical parameters of the crystal lattice distortion in the vicinity of dislocations by the Wettability v1.0 program.

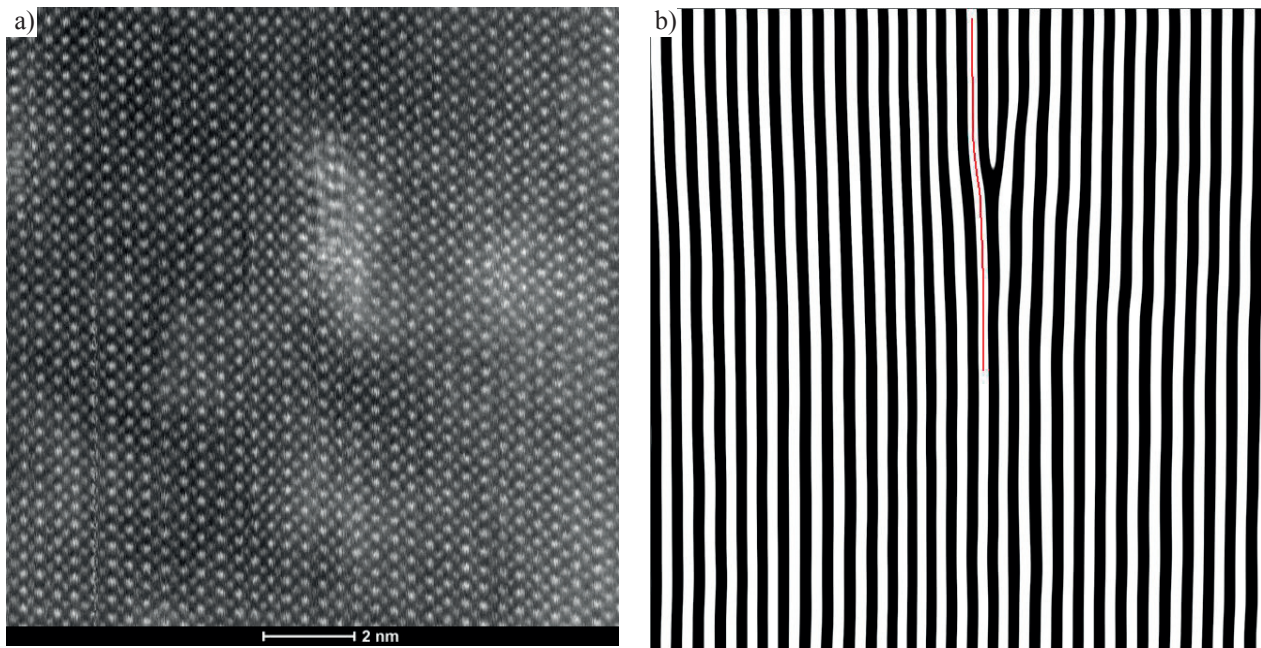
wiedniego kontrastu. Na Rys. 2 zaprezentowano przykładowy obraz dyfrakcyjny monokryształu AlGaIn (Rys. 2a) i odpowiadającą mu mikrografię powstałą po zastosowaniu IFFT (Rys. 2b). Rys. 3 przedstawia uzyskany z HRTEM obraz struktury STO (Rys. 3a) i odpowiadający mu obraz IFFT (Rys. 3b). Linie białe widoczne na mikrografiach IFFT reprezentują rzędy atomowe, linie czarne oznaczają kanały, w których poruszają się jony He w trakcie pomiarów RBS/C.

Do wyznaczenia parametrów  $\eta$  i  $D$  zaadaptowano program Zwilżalność v1.0 przeznaczony do pomiaru kąta zwilżania cieczy. Umożliwia on poprowadzenie wzdłuż każdego z widocznych na obrazie IFFT rzędów atomowych ugiętych w pobliżu dyslokacji krzywej Béziera 4-stopnia, która parametryzuje kształt funkcji  $atctg$  (linie czerwone na Rys. 2b i 3b), a następnie ustalenie jej asymptot i pomiar kąta między nimi, a styczną do krzywej w punkcie przegięcia. Odległość między asymptotami może być ustalona przy pomocy dowolnego programu graficznego (np. MS Paint, w którym obraz wpisywany jest w 2-wymiarową siatkę współrzędnych wyrażonych w pikselach). Dla każdej z asymptot wybiera się parę punktów jednoznacznie ją wyznaczających i analitycznie wyznacza się odległość między asymptotami. Dzięki

znajomości geometrii mikroskopu TEM oraz właściwości obrazu (tj. jego powiększenia) odległość wyrażona w pikselach może być przeliczona na jednostkę układu SI.

Dla każdego z materiałów dokonano analizy wielu obrazów IFFT przedstawiających zdeformowane i zawierające dyslokacje obszary kryształów na kilku wybranych głębokościach, różniące się stopniem zdefektowania, zależnym od dawki jonów Ar. Zauważono, że wartości parametrów geometrycznych  $\eta$  i  $D$  charakteryzujących poszczególne płaszczyzny atomowe równoległe do półpłaszczyzny dyslokacji (czyli tym samym wszystkie tworzące je rzędy) maleją wraz z odległością płaszczyzn atomowych od dyslokacji. Charakter tego zaniku dobrze przybliża funkcja eksponencjalna, której współczynniki mogą być wyznaczone w dowolnym programie do analizy danych, pozwalającym dopasować linię trendu do znanej serii wyników (np. MS Excel, Sigma Plot).

Dla każdej z zaobserwowanych dyslokacji wyznaczono eksponencjalny charakter zaniku wartości parametrów  $\eta$  i  $D$  w funkcji odległości  $r$  opisywanych przez nie płaszczyzn atomowych od dyslokacji. Uśrednione zależności zebrano w Tab. 1 i wykorzystano przy modyfikacji programu McChasy, co zostało szerzej opisane w § 3.3. W przypadku obu materiałów maksymalna wartość para-



**Rys. 3.** Obraz struktury monokryształu  $\text{SrTiO}_3$  bombardowanego dawką  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$  jonów Ar otrzymany za pomocą HRTEM (a) oraz jego odwrotna transformata Fouriera (b). Widoczne rzędy atomowe (linie białe) i kanały (linie czarne) ułożone zgodnie z kierunkiem osi  $c$  kryształu. Czerwona linia jest krzywą Béziera 4-stopnia ułatwiającą pomiar parametrów geometrycznych dyslokacji w programie Zwiłżalność v1.0.

**Fig. 3.** An image of the  $\text{SrTiO}_3$  monocrystal bombarded with Ar ions (to the dose of  $5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) recorded by HRTEM (a) and its inverse fast Fourier transform (b). White lines refer to atomic rows parallel to the crystal  $c$ -axis, whereas the black ones refer to channels between them. A solid red line is a 4-degree Bézier curve which enables measurements of geometrical parameters of the crystal lattice distortion in the vicinity of dislocations by the Wettability v1.0 program.

**Tab. 1.** Zależność kąta ugięcia rzędów (płaszczyzn) atomowych w sąsiedztwie dyslokacji ( $\eta$ ) oraz zredukowanej odległości między asymptotami funkcji  $\text{atctg}$  ( $b$ ) w funkcji odległości od półpłaszczyzny dyslokacji [7 - 8]. Wartości liczbowe (poza wartościami kątów) wyrażono w pm,  $r$  jest odległością płaszczyzn od dyslokacji w kierunku wyznaczonym przez jej wektor Burgersa.

**Tab. 1.** The dependence of the bending angle of the atomic rows (planes) in the vicinity of a dislocation ( $\eta$ ) and the dependence of the reduced distance between  $\text{atctan}$  asymptotes ( $b$ ) on the distance from a dislocation half plane [7 - 8]. Values in all formulas (except angle values) are in pm, whereas  $r$  is the distance of the atomic planes from the dislocation measured in the direction determined by its Burgers vector.

AlGaN	$\text{SrTiO}_3$
$\eta(r) = 45^\circ \exp(-r/1000)$	$\eta(r) = 11^\circ \exp(-r/2500)$
$b(r) = 155,4 \exp(-r/2000)$	$b(r) = 122,5 \exp(-r/5000)$

metru  $D$  wynika z wartości wektora Burgersa dla danej struktury, który – zgodnie z teorią sprężystości – ogranicza maksymalne przesunięcie atomów płaszczyzny sąsiadującej bezpośrednio z pojedynczą dyslokacją krawędziową w obszarze, w którym w strukturze pojawiła się nadmiarowa półpłaszczyzna.

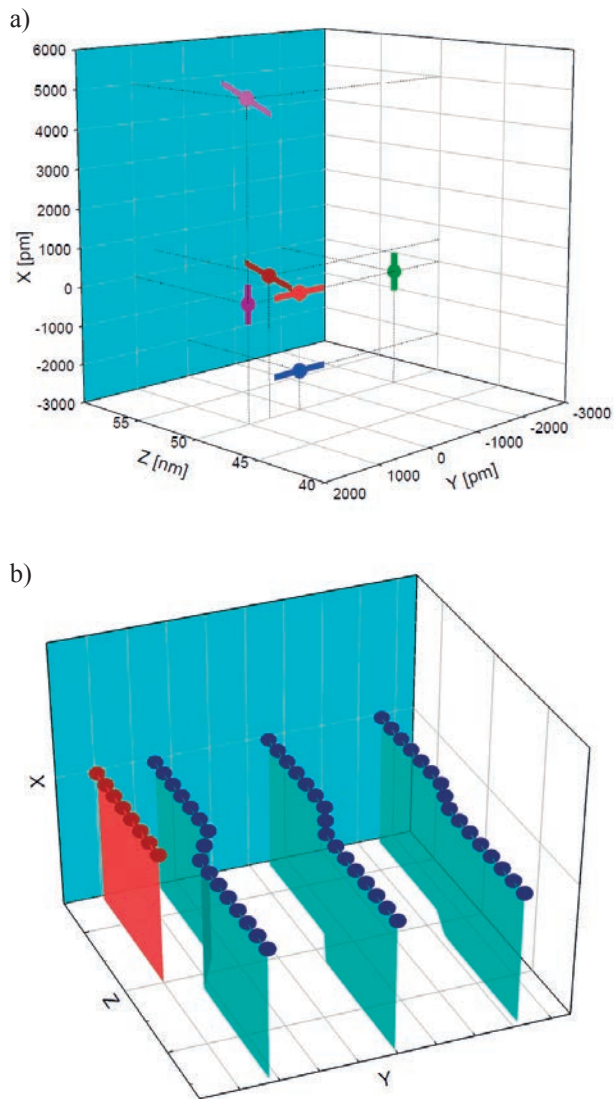
### 3.3. Modyfikacja kodu źródłowego programu McChasy

Modyfikacja kodu źródłowego programu McChasy polegała na wprowadzeniu nowego sposobu przemieszczania atomów tworzących wirtualną komórkę, oddziaływania z którą są brane pod uwagę podczas symulacji ruchu atomu He w badanej strukturze. W najnowszej wersji, na podstawie postulowanego przez użytkownika rozkładu głębokościowego dyslokacji, program McChasy losowo wybiera współrzędne przestrzenne krawędzi dyslokacji

(ich liczba odpowiada zadanej koncentracji na danej głębokości). Położenia atomów wirtualnej komórki kryształu są następnie modyfikowane w zależności od dwóch czynników: odległości rzędu atomowego, w skład którego wchodzi, od dyslokacji (w kierunku wyznaczonym przez wektor Burgersa) oraz od odległości atomów wirtualnej komórki od punktu przegięcia funkcji  $\text{arctan}$  opisującej dany rząd. Najpierw, na podstawie zależności zawartych w Tab. 1 oraz odległości między rzędem atomowym a półpłaszczyzną dyslokacji, ustalane są wartości parametrów  $\eta$  i  $D$  charakteryzujące rząd, a następnie (wg wzorów 2 i 3b) obliczane są współczynniki  $a$  i  $b$  występujące we wzorze 1.

Rys. 4 przedstawia przykładowy schemat losowego rozmieszczania krawędzi dyslokacji w kryształach (Rys. 4a) oraz wpływ, jaki pojawienie się dodatkowej półpłasz-





**Rys. 4.** Schemat uwzględnienia dyslokacji w programie McChasy: a) przykład losowo wybranych położenia i orientacji krawędzi dyslokacji; b) stopień ugięcia trzech przykładowych rzędów atomowych (niebieskie koła) w różnej odległości od półpłaszczyzny wybranej dyslokacji (czerwone koła).

**Fig. 4.** A scheme showing how dislocations are selected in the McChasy program: a) random positions and orientations of dislocation edges, b) distortions of three exemplary atomic rows (blue circles) at different distances from an extra half-plane of a selected dislocation (red circles).

czynny dyslokacji wywiera na przemieszczenia atomów sąsiadujących rzędów od ich położenia równowagowych (Rys. 4b). Kierunek linii dyslokacji krawędziowej losowany jest z zachowaniem sensu fizycznego wektora Burgersa (prostopadłego do krawędzi dodatkowej półpłaszczyzny), czyli pokrywa się z jednym z głównych kierunków krystalograficznych danej struktury, przy czym kierunek ten jest zawsze prostopadły do osi  $c$  kryształu, tożsamej z kierunkiem kanałowania w metodzie RBS/C. Wpływ wielu dyslokacji na położenie atomów jest addytywny – przemieszczenia atomów komórki elementarnej wynikające z różnego przebiegu funkcji  $arctan$  danej

płaszczyzny, zależnego od jej odległości od poszczególnych dyslokacji, sumują się.

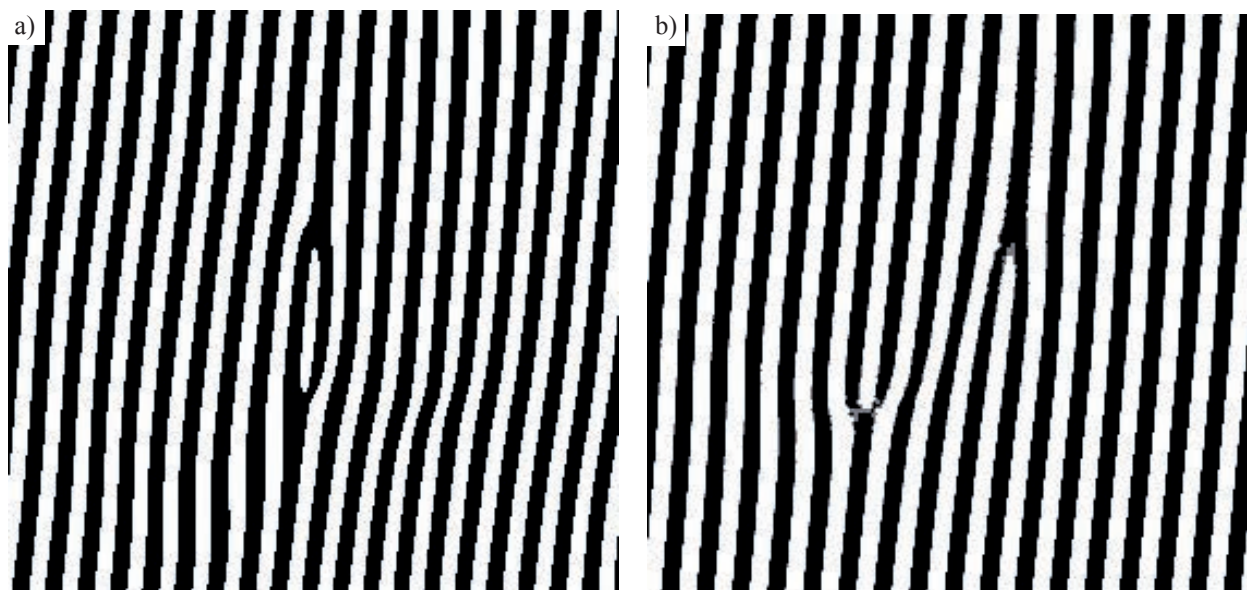
W wyniku zadanej przez użytkownika koncentracji defektów prostych (RDA), określony procent atomów zostaje ponadto – jak w dotychczasowej wersji programu – dodatkowo losowo przemieszczony w trakcie symulacji trajektorii kanałującego jonu. Oznacza to, że atomy wirtualnej komórki tworzonej przez program McChasy doznają początkowo przesunięć wynikających z wartości funkcji  $arctan$  opisującej kształt poszczególnych płaszczyzn w pobliżu dyslokacji, a następnie część z nich (w zależności od zadanej przez użytkownika rozkładu głębokościowego defektów prostych) dodatkowych przypadkowych przesunięć. Ostateczny wynik symulacji (widmo jonów rozproszonych wstecz pod wybranym kątem) porównuje się z eksperymentem i dokonuje korekcji postulowanych rozkładów głębokościowych defektów do momentu, gdy widmo symulacyjne zgadza się z rzeczywistym w granicach niepewności statystycznych.

### 3.4. Symulacje AlGaN

W celu weryfikacji zmodyfikowanej wersji programu McChasy przeprowadzono symulacje MC próbek  $Al_{0.4}Ga_{0.6}N$  bombardowanych jonami Ar o energii 320 keV (dawkami zawierającymi się w przedziale  $1 \times 10^{14} - 5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). Dzięki obrazom HRTEM stwierdzono, że w sieci tej dominują pojedyncze dyslokacje, a kształt rzędów atomowych ugiętych w ich sąsiedztwie odpowiada wykresowi funkcji  $arctan$ . W miarę wzrostu dawki jonów Ar stopień zdefektowania struktury AlGaN rośnie i na obrazach IFFT widoczne stają się pętle dyslokacyjne oraz układy wielu dyslokacji występujących w odległości kilku-kilkunastu odległości atomowych od siebie (Rys. 5).

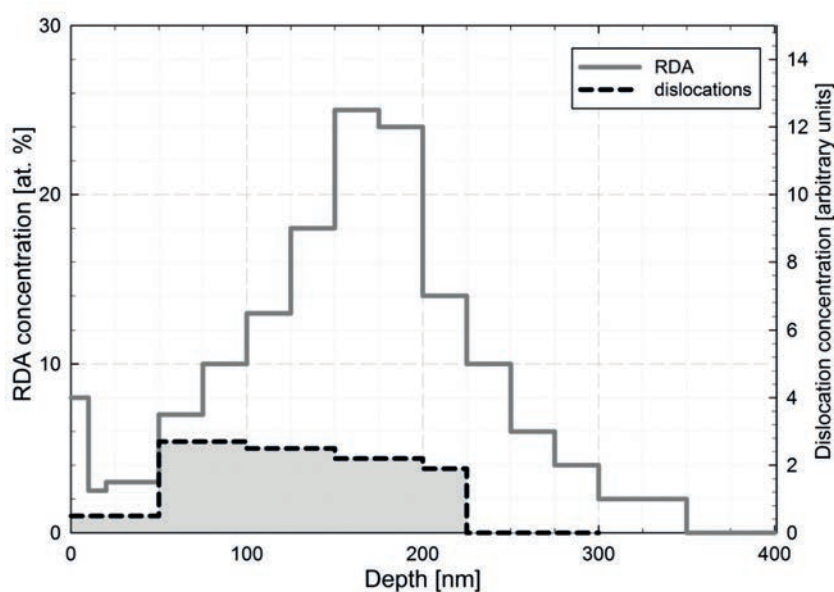
Pomiary RBS/C dla AlGaN wykonano w HZDR przy trzech wartościach energii analizującej wiązki jonów He: 1.5, 2.2 oraz 3.0 MeV. Zbadano próbki o różnym stopniu zdefektowania zależnym od dawki jonów Ar. Przeprowadzono następnie dwa rodzaje symulacji w programie McChasy: przy założeniu, że w materiale powstały wyłącznie defekty proste (RDA) oraz zakładając istnienie w strukturze kombinacji defektów prostych i dyslokacji. Otrzymane rozkłady głębokościowe defektów potwierdziły, że zgodnie z przewidywaniem przyjęcie założenia o występowaniu w strukturze krystalicznej wyłącznie RDA prowadzi do niefizycznego rozwiązania, które sugeruje istnienie defektów na całej głębokości próbki, czyli również w obszarze znacznie wykraczającym poza zasięg jonów Ar. Jest to nieuzasadnione i wymusza sformułowanie naturalnego wniosku, że oprócz defektów prostych w materiale pojawiają się dyslokacje, które modyfikują trajektorie jonów He i mają istotny wpływ na kształt widma RBS/C.

Symulacje przeprowadzone z uwzględnieniem kombinacji RDA i dyslokacji prowadzą do sensownej postaci rozkładów głębokościowych defektów, zgodnych w dobrym przybliżeniu z zasięgiem jonów Ar. Rys. 6



**Rys. 5.** Fragmenty obrazów IFFT (powiększenie 620 kx) monokryształów AlGaIn bombardowanych dawką  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  jonów Ar z widoczną pętlą dyslokacyjną (a) i parą dyslokacji (b).

**Fig. 5.** Snapshots of the IFFT micrographs (magnification 620 kx) of AlGaIn monocrystals bombarded with Ar ions (dose of  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) with visible dislocation loop (a) and dislocation couple (b).



**Rys. 6.** Przykładowe rozkłady głębokościowe defektów prostych (RDA) oraz dyslokacji uzyskane dzięki symulacjom MC w programie McChasy dla monokryształu AlGaIn bombardowanego dawką  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  jonów Ar.

**Fig. 6.** Exemplary depth distributions of simple defects (RDA) and dislocations in the Ar ion-bombarded AlGaIn crystal (dose of  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ) obtained from the McChasy simulations.

przedstawia przykładowe głębokościowe rozkłady defektów otrzymane dla próbki AlGaIn bombardowanej jonami Ar w dawce  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Uzyskane wyniki były kontynuacją pracy [9], w której opisano symulacje przeprowadzono korzystając z poprzedniej wersji programu McChasy. Jakościowa zgodność przewidywań dotyczących rozkładu defektów została zachowana. Stwierdzono, że maksymalne wartości rozkładów głębokościowych dyslokacji (na Rys. 6 maksimum rozkładu odpowiada głębokości 50 - 100 nm od powierzchni próbki) są praktycznie niezależne od pier-

wiastka z energii analizującej wiązki jonów He, podczas gdy analogiczne maksima rozkładów głębokościowych RDA (na Rys. 6 maksimum to odpowiada głębokości 150 - 175 nm) wykazują silną zależność od pierwiastka z energii. Potwierdza to wcześniejsze przypuszczenia, że dominującą formą defektów w badanych próbkach AlGaIn są raczej płątaniny dyslokacji niż obszary amorficzne utworzone z atomów przemieszczonych w nieuporządkowany sposób. Szczegółowy opis badań można znaleźć w publikacji [7].



### 3.5. Symulacje SrTiO<sub>3</sub>

Współpraca z Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) należącym do Pacific Northwest National Laboratory (PNNL) w Richland, WA (USA), umożliwiła kontynuację realizowanych wcześniej wspólnych badań nad bombardowanymi jonowo próbkami STO [10], materiału wykorzystywanego w energetyce jądrowej. Przeprowadzone w ITME bombardowanie jonami Ar o energii 320 keV w zakresie dawek  $3 \times 10^{14} - 1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$  pozwoliło na wykonanie badań strukturalnych za pomocą HRTEM oraz RBS/C w EMSL w ramach projektu Open Acces oraz wyznaczenie parametrów geometrycznych zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji (Tab. 1).

Uzyskane widma RBS/C ujawniły, że dawki jonów Ar przekraczające  $1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$  powodują całkowitą amorfizację próbek w obszarze odpowiadającym maksimum rozkładu zasięgu jonów Ar, co wymusiło ponowne przeprowadzenie procesu bombardowania jonami Ar w niższym zakresie dawek (w przedziale  $1 \times 10^{14} - 1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ). Pomiar RBS/C wykonano w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie (IFPAN) przy energii wiązki He wynoszącej 2,0 MeV, a do zarejestrowanych widm dopasowano w programie McChasy widma symulacyjne. Założenie, że w strukturze występuje tylko jeden rodzaj defektów (RDA) dały ponownie (jak w przypadku AlGaN) niefizyczną postać głębokościowych rozkładów defektów. Symulacje przeprowadzone dla kombinacji obu rodzajów defektów (RDA + dyslokacje) pozwoliły wyznaczyć krzywe tempa narastania defektów w funkcji dawki jonów Ar. Wyniki tych badań zostały szczegółowo opisane w pracach [3, 8, 11].

## 4. Dyskusja wyników

Wartości parametrów geometrycznych zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji w bombardowanych jonami Ar monokryształach AlGaN i SrTiO<sub>3</sub> wyznaczone dzięki badaniom strukturalnym za pomocą HRTEM pokazują, że poprzedni model kształtu ugiętego rzędu atomowego w pobliżu dyslokacji (przybliżanego dwoma łukami o stałych promieniach) był dużym uproszczeniem. Kąt ugięcia  $\eta$  rzędów (płaszczyzn) atomowych sąsiadujących z dyslokacją zależy wyraźnie od rodzaju struktury i znacznie przewyższa wartość  $1^\circ$  – w przypadku AlGaN osiąga nawet  $45^\circ$  (Tab. 1). Ponadto, mimo znacznie większego maksymalnego kąta ugięcia ugięte płaszczyzny w AlGaN szybciej dążą do wyprostowania niż w STO, gdzie maksymalny kąt ugięcia maleje e-krotnie  $\sim 2,5$  x dalej od półpłaszczyzny dyslokacji (Tab. 1). Także przesunięcia atomów w obrębie ugiętych rzędów atomowych (mierzone parametrem  $D$ ) nie są stałe i maleją z odległością od dyslokacji, a tempo ich zaniku zależy od materiału. Fakty te świadczą o tym, że traktowanie wszystkich rzędów w sąsiedztwie dyslokacji identycznie jest nieuzasadnione.

Oba te fakty świadczą również o silnej zależności parametrów geometrycznych dyslokacji od rodzaju struktury krystalograficznej i oznaczają konieczność prowadzenia analogicznych badań także w przypadku innych struktur. Parametry geometryczne dystorsji sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji okazują się bowiem niezwykle istotnym czynnikiem wpływającym na dokładność symulacji Monte Carlo i poprawność otrzymanywnych dzięki nim wyników.

## 5. Podsumowanie i wnioski

Procedura symulacji Monte Carlo procesu rozpraszania wstecznego w kryształach zawierających dyslokacje została zmodyfikowana z wykorzystaniem badań strukturalnych za pomocą HRTEM. Kształt płaszczyzn atomowych odkształconych sigmoidalnie wskutek pojawienia się dyslokacji w strukturze sparametryzowano za pomocą funkcji *arctan*, co pozwoliło na stworzenie modelu zaburzeń sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji. Współczynniki opisujące funkcję *arctan* są zależne od dwóch parametrów geometrycznych: kąta ugięcia  $\eta$  oraz odległości między asymptotami  $D$ . Wyznaczyć je można dzięki nowo opracowanej metodzie analizy zaburzeń strukturalnych, wykorzystującej krzywe Bézier 4-stopnia prowadzone wzdłuż ugiętych rzędów atomowych widocznych na obrazach HRTEM struktur krystalicznych zawierających defekty liniowe.

Parametry  $\eta$  i  $D$  maleją z odległością ugiętych rzędów (płaszczyzn) atomowych od dyslokacji. Charakter ich zaniku dobrze opisuje funkcja eksponencjalna, której współczynniki wyznaczone dla dwu struktur: AlGaN oraz SrTiO<sub>3</sub> zebrano w Tab. 1. Dane te wykorzystano do modyfikacji programu McChasy oraz w symulacjach Monte Carlo widm rozpraszania wstecznego, co pozwoliło na ilościową parametryzację rozkładu dyslokacji w defektowanych kryształach. Uzyskano dobrą zgodność wyników symulacji z danymi eksperymentalnymi (otrzymane głębokościowe rozkłady defektów liniowych zgadzały się co do rzędu wielkości z gęstościami wynikającymi z analizy obrazów HRTEM na danych głębokościach) i tym samym potwierdzono poprawność zastosowanych procedur.

Zmierzone dla AlGaN i SrTiO<sub>3</sub> parametry geometryczne sieci krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji ( $\eta$  i  $D$ ) są obok postulowanych rozkładów głębokościowych defektów, zadawane przez użytkownika w pliku źródłowym zaczytywanym przez program McChasy przed rozpoczęciem symulacji. Wobec tego przed przystąpieniem do symulacji widm RBS/C każdego nowego materiału należy wcześniej wyznaczyć parametry  $\eta$  i  $D$  charakteryzujące dystorsję jego struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji. Można tego dokonać np. wykorzystując kosztowną, czasochłonną i niszczącą dla próbek metodę HRTEM – lub przyjęc *ad hoc* arbitralne wartości parametrów  $\eta$  i  $D$ .

Docelowo planowane jest stworzenie uniwersalnego modelu pozwalającego na wyznaczenie parametrów  $\eta$  i  $D$

dowolnego związku w sposób mniej skomplikowany niż poprzez analizę obrazów IFFT uzyskanych przy użyciu HRTEM. Obiecujące możliwości symulacji zaburzeń struktury krystalicznej w sąsiedztwie dyslokacji daje dynamika molekularna, a jej wykorzystanie dla potrzeb badań analogicznych do opisanych w niniejszym artykule będzie przedmiotem badań naszego zespołu w przyszłości. Gdy zachowanie parametrów  $\eta$  i  $D$  charakteryzujących ugięcie rzędów (płaszczyzn) atomowych w miarę oddalania się od półpłaszczyzny dyslokacji zacznie być znane dla szerszej grupy związków, wówczas informacje te zostaną wbudowane w kod źródłowy programu McChasy i wybór struktury krystalicznej będzie jednoznacznie determinował wartości parametrów geometrycznych uwzględnianych przez program podczas symulacji.

## 6. Podziękowania

Badania zostały przeprowadzone w ramach działalności statutowej ITME oraz częściowo przy udziale projektu EMSL Open Access 34930. W publikacji zacytowano fragmenty rozprawy doktorskiej mgr. Przemysława Jóźwika obejmującej wyniki badań opisane w niniejszej pracy.

## 7. Bibliografia

- [1] Feldman L. C., Mayer J. W.: Fundamentals of surface and thin film analysis. New York–Amsterdam–London: North-Holland, 1986, ISBN: 0-444-00989-2
- [2] Chu W.-K., Mayer J. W., Nicolet M.-A.: Backscattering spectrometry. San Diego: Academic Press, Inc., 1978, ISBN: 0-12-173850-7
- [3] Turos A., Jóźwik P., Nowicki L., Sathish N.: Ion channeling study of defects in compound crystals using Monte Carlo simulations, *Radiat. Eff. Defects*, 2013, 168, 431
- [4] Prakash Goteti L. N. S., Pathak A. P.: Dechanneling by dislocations: A model quantum-mechanical calculation, *Phys. Rev. B.*, 1998, 58, 5243
- [5] Peierls R. : The size of a dislocation, *Proc. Phys. Soc.*, 1940, 52, 34
- [6] Nabarro F. R. N.: Dislocations in a simple cubic lattice, *Proc. Phys. Soc.*, 1947, 59, 256
- [7] Jagielski J., Turos A., Nowicki L., Jozwik P., Shutthanandan S. , Zhang Y., Sathish N., Thomé L., Stonert A., Jozwik-Biala I.: Monte Carlo simulations of channeling spectra recorded for samples containing complex defects, *Nucl. Instr. Meth. B*, 2012, 273, 91–94
- [8] Jóźwik P., Sathish N., Nowicki L., Jagielski J., Turos A., Kovarik L., Arey B., Shutthanandan S., Jiang W., Dyczewski J., Barcz A.: Analysis of crystal lattice deformation by ion channeling, *Acta Phys. Pol. A*, 2013, 123, 828
- [9] Jagielski J., Thomé L., Zhang Y., Wang C. M., Turos A., Nowicki L., Pagowska K., Jozwik I.: Defect studies in ion irradiated AlGaIn, *Nucl. Instr. Meth. B*, 2010, 268, 2056
- [10] Jiang W., Bowden M. E., Zhu Z., Jóźwik P., Jagielski J., Stonert A.: Defects and minor phases in O<sup>+</sup> and Zr<sup>+</sup> ion Co-implanted SrTiO<sub>3</sub>, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2012, 51, 621
- [11] Jagielski J., Jozwik P., Jozwik-Biala I., Kovarik L., Arey B., Gaca J., Jiang W.: RBS/C, HRTEM and HRXRD study of damage accumulation in irradiated SrTiO<sub>3</sub>, *Radiat. Eff. Defects*, 2013 , 168, 6, 442 - 449



**INNOWACYJNA  
GOSPODARKA**  
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI

**UNIA EUROPEJSKA**  
EUROPEJSKI FUNDUSZ  
ROZWOJU REGIONALNEGO



## Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka

### DOTACJE NA INNOWACJE

Tytuł projektu:

#### **Wsparcie ochrony praw własności przemysłowej dla wynalazku w zakresie technologii monokryształacji długich kryształów węgla krzemu**

Autorzy: **Emil Tymicki, Krzysztof Graszka, Katarzyna Racka-Szmidt**

Celem Projektu jest uzyskanie ochrony prawnej dla wynalazku w zakresie technologii monokryształacji kryształów SiC na terenie Rzeczypospolitej Polskiej i wybranych państw Unii Europejskiej. Projekt pokrył w 100% koszty związane z przygotowaniem i złożeniem zgłoszeń patentowych do Urzędu Patentowego Rzeczypospolitej Polskiej (UPRP) oraz do Europejskiego Urzędu Patentowego (EPO).

Wynalazek dotyczy technologii otrzymywania monokryształów SiC z fazy gazowej. Opracowana metoda wzrostu długich kryształów zwiększa wydajność procesu i pozwala obniżyć ich jednostkowy koszt wytworzenia. Monokrystaliczny węgiel krzemu ze względu na swoje właściwości, takie jak: szeroka przerwa energetyczna, wysokie przewodnictwo cieplne, wysokie napięcie przebicia pola elektrycznego jest doskonałym materiałem do budowy urządzeń wysokich mocy, takich jak diody Schottky'ego i tranzystory. Zastosowanie w energetyce elementów wysokiej mocy wykonanych z SiC pozwoli obniżyć straty wynikające z przesyłu i dystrybucji energii elektrycznej. Zastąpienie w światowej energetyce konwencjonalnej elektroniki opartej na krzemie elektroniką opartą na SiC pozwoliłoby zaoszczędzić 184 TWh energii, co stanowi równowartość około 50 reaktorów jądrowych. SiC jest również obiecującym materiałem do konstrukcji przyrządów wysokich częstotliwości, diod świecących oraz złożonych układów i systemów, mogących pracować w wysokich temperaturach i niekorzystnych warunkach środowiskowych. Przyrządy te mogą mieć zastosowanie w przemyśle motoryzacyjnym, optoelektronicznym, lotniczym i kosmicznym.

Zapewnienie ochrony prawnej dla tego wynalazku pozwoli na dalszy rozwój technologii wytwarzania jednych z najbardziej perspektywicznych kryształów stosowanych do produkcji elektronicznych przyrządów wysokiej mocy.



Nazwa beneficjenta: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

Wartość projektu: 156 000 PLN

Udział Unii Europejskiej: 132 600 0 PLN

Okres realizacji: 01.07.2013 r. - 30.09.2015 r.

Nr umowy: UDA-POIG.01.03.02-00-042/12-02

**PROJEKT WSPÓLFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ  
Z EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO**



## Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka

Działanie 2.3. Inwestycje związane z rozwojem infrastruktury informatycznej nauki

### DOTACJE NA INNOWACJE

#### Tytuł Projektu: REPOZYTORIUM CYFROWE INSTYTUTÓW NAUKOWYCH

Biblioteka Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych brała udział w budowie Repozytorium Cyfrowego Instytutów Naukowych. Projekt realizowany był w okresie od marca 2010 do września 2014 i finansowany ze środków Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka Oś priorytetowa 2.º Inwestycje związane z rozwojem infrastruktury informatycznej nauki w ramach poddziałania 2.3.2 Projekty w zakresie rozwoju zasobów informacyjnych nauki w postaci cyfrowej.

Podstawowym celem Projektu było utworzenie ogólnodostępnego w sieci internetowej ponadregionalnego, multidyscyplinarnego, pełnotekstowego, przeszukiwalnego Repozytorium Cyfrowego złożonego ze zdigitalizowanych publikacji naukowych, materiałów archiwalnych, dokumentacji badań oraz piśmienniczego dziedzictwa kulturowego wyselekcjonowanych ze zbiorów 16 polskich instytutów naukowych oraz ich bibliotek tworzących Konsorcjum Repozytorium Cyfrowego Instytutów Naukowych, na którego czele stało Muzeum i Instytut Zoologii PAN.

#### Celami szczegółowymi Projektu były:

- modernizacja infrastruktury naukowo-badawczej i informatycznej szesnastu jednych z najlepszych polskich jednostek naukowych reprezentujących zarówno nauki ścisłe, przyrodnicze, medyczne, jak i humanistyczne;
- zwiększenie cyfrowych zasobów Internetu o wartościowe polskie treści publikacji naukowych wydawanych przez członków Konsorcjum (monografie naukowe, czasopisma, wydawnictwa seryjne, mapy i atlasów) i jednocześnie upowszechnianie wyników badań własnych Instytutów, co przełożyć się powinno na wzrost ich cytowalności;
- zabezpieczenie dla przyszłych pokoleń bieżącego dorobku naukowego Instytutów Konsorcjum poprzez zbudowanie archiwum cyfrowego Instytutów Konsorcjum (archiwizacja plików matek);
- umożliwienie ogółowi dostępu do pozycji udostępnianych obecnie tylko wyjątkowo nielicznej grupie badaczy (starodruki, książki i mapy, rękopisy,

czasopisma, zdjęcia, kartoteki i pozycje zachowane tylko w jednym egzemplarzu w Polsce, a nawet na świecie, itp.) i zabezpieczenie ich dla przyszłości, poprzez cyfrową archiwizację tych wyselekcjonowanych pozycji. Wiele z tych historycznych zbiorów aktualnie służy badaniom naukowym, np. mapy historyczne są pomocne w badaniach nad zmianami globalnymi;

- zwiększenie dostępności do pozostałych wyselekcjonowanych unikalnych materiałów współczesnych i historycznych, gromadzonych w Instytutach Konsorcjum m.in. w postaci rękopisów prac doktorskich, specjalistycznych kartotek czy dokumentacji badań;
- promocja polskiej nauki, historii, kultury i walorów środowiska przyrodniczego w świecie poprzez obecność zasobów Repozytorium Konsorcjum w bibliotece cyfrowej Unii Europejskiej Europeana oraz zwiększenie dostępności tych zasobów dzięki dodaniu bezpośrednich do nich linków w katalogach on-line Bibliotek Instytutów Konsorcjum oraz katalogach ogólnopolskich NUKAT i Karo, a pośrednio także w światowym katalogu WorldCat;
- wsparcie edukacji, w tym edukacji na odległość i wyrównywanie szans młodzieży pochodzącej spoza ośrodków wielkomiejskich poprzez wzbogacenie treści cyfrowych Internetu o zasoby cyfrowe dotychczas niedostępne chociażby z powodu praw autorskich, a służące m.in. dydaktyce na różnych poziomach nauczania;
- podnoszenie umiejętności użytkowników bibliotek naukowych Konsorcjum w zakresie wyszukiwania literatury naukowej w wartościowych zasobach Internetu w ramach spotkań informacyjnych promujących Projekt.

W ramach Projektu planowana była cyfryzacja ponad 25 tysięcy pozycji ze zbiorów Bibliotek i Instytutów Konsorcjum, a do końca września 2014 roku w Repozytorium zostało zamieszczone ponad 47,5 tysiąca pozycji. Pomimo, iż Projekt został zakończony to do Repozytorium nadal wprowadzane są kolejne publikacje. Do końca czerwca 2015 roku w RCIN-ie zamieszczone zostało ponad 54 tysiące pozycji.



Repozytorium Cyfrowe Instytutów Naukowych to ogólnodostępna platforma dostępu do cyfrowych zbiorów zarówno dla środowiska naukowców, pracowników gospodarki, pracowników informacji naukowej, ale też uczniów, studentów i całego społeczeństwa.

Zdigitalizowane zbiory są udostępnione w Internecie na platformie Repozytorium utworzonego za pomocą systemu dLibra, który jest standardem obecnie używanym w Polsce.

W ramach realizacji projektu, a także po jego zakończeniu Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych dokonał digitalizacji i udostępnił w internecie ponad 940 publikacji wydawanych przez Instytut, od lat 70., czasopism: „Materiały Elektroniczne” i „Prace ITME” oraz prac doktorskich pracowników.

DINT

### W projekcie RCIN uczestniczą:

- Instytut Archeologii i Etnologii Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Badań Literackich Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Biologii Doświadczalnej im. Marcelego Nenckiego Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Biologii Ssaków Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Chemii Organicznej Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Filozofii i Socjologii Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Geografii i Przestrzennego Zagospodarowania im. Stanisława Leszczyckiego Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Historii im. Tadeusza Manteuffla Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Języka Polskiego Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Matematyczny Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Medycyny Doświadczalnej i Klinicznej im. Mirosława Mossakowskiego Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Podstawowych Problemów Techniki Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Sławistyki Polskiej Akademii Nauk
- Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
- Muzeum i Instytut Zoologii Polskiej Akademii Nauk

## STRESZCZENIA WYBRANYCH ARTYKUŁÓW PRACOWNIKÓW ITME

### Numerical analysis of a highly birefringent microstructured optical fiber with an anisotropic core

Michał Swat<sup>1,2</sup>, Bartłomiej Salski<sup>1</sup>, Tomasz Karpisz<sup>1,2</sup>, Grzegorz Stepniowski<sup>2,3</sup>, Ireneusz Kujawa<sup>2</sup>, Mariusz Klimczak<sup>2</sup>, Ryszard Buczyński<sup>2,3</sup>

<sup>1</sup> Institute of Radioelectronics, Warsaw University of Technology, Nowowiejska 15/19, 00-665 Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wolczyńska Str., 01-919 Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Faculty of Physics, University of Warsaw, ul. Pasteura 7, 02-093 Warsaw, Poland

*Optical and Quantum Electronics*, 2015, 47, 1, 77 - 88

In this paper, modeling and optimization of a highly birefringent microstructured optical fiber with an anisotropic structure of a lamellar core is analyzed. The core consists of a linear stack of a high refractive index lead oxide glass F2 and a low refractive index borosilicate glass NC21A, which contributes to the anisotropy of two

orthogonal polarizations of the fundamental mode propagating in the fiber. It is shown, that an appropriate choice of thickness and width of the layers constituting the core structure, enables reducing the dispersion of birefringence of the considered modes, in a wide spectral range. It is further investigated how a sub-wavelength defect, in form of a low refractive index glass introduced in the middle of the core, influences fiber's birefringence. We show for the first time, that nanodefekt introduced into a lamellar core structure further reduces dispersion of birefringence in the fiber over one octave range. An average birefringence of  $1.95 \times 10^{-3}$  with variation below 5 % is achieved in 800–2,000 nm bandwidth.

### Numerical simulations of spectral broadening in all-normal dispersion photonic crystal fiber at various pump pulse conditions

Bartłomiej Siwicki<sup>1,2</sup>, Mariusz Klimczak<sup>1</sup>, Grzegorz Soboń<sup>3</sup>, Jarosław Sotor<sup>3</sup>, Dariusz Pysz<sup>1</sup>, Ryszard Stepień<sup>1</sup>, Krzysztof Abramski<sup>3</sup>, Ryszard Buczyński<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska

133, 01-919 Warsaw, Poland

<sup>2</sup> University of Warsaw, Faculty of Physics, Pasteura 7, 02-093 Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Wrocław University of Technology, Laser & Fiber Electronics Group, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland  
*Optical Engineering*, 2015, 54, 1, 016102

Supercontinuum (SC) generation contained in the normal dispersion range of an optical fiber has been shown to be limited primarily by the available peak power and length of the pump pulse. In this work, we numerically investigate the SC spectral width and flatness for various pump pulse conditions in a nonlinear, all-solid, soft-glass, photonic crystal fiber (PCF) with a flattened dispersion profile. We assume a range of pump pulse parameters with pulse lengths between 250 and 100 fs (60 to 150 kW of peak power), and input pulse energies between 10 and 30 nJ, numerically reaching a maximum SC width of 800 to 2600 nm. The presented theoretical study provides a guideline for the selection of a fiber laser pump source, or in other words, it enables one to expect the extent of spectral broadening in the developed, all-normal dispersion PCF, when presently available fiber laser pump pulse parameters are assumed.

### Scanning probe microscopy investigations of the electrical properties of chemical vapor deposited graphene grown on a 6H-SiC substrate

Krzysztof Gajewski<sup>1</sup>, Daniel Kopiec<sup>1</sup>, Magdalena Moczala<sup>1</sup>, Adam Piotrowicz<sup>1</sup>, Michał Zielony<sup>1</sup>, Grzegorz Wielgoszewski<sup>1</sup>, Teodor Gotszalk<sup>1</sup>, Włodek Strupiński<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Wrocław University of Technology, Faculty of Microsystem Electronics and Photonics, ul. Z. Janiszewskiego 11/17, PL-50372 Wrocław, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, ul. Wolczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland

*Micron*, 2015, 68, 17 – 22

Sublimated graphene grown on SiC is an attractive material for scientific investigations. Nevertheless the self limiting process on the Si face and its sensitivity to the surface quality of the SiC substrates may be unfavourable for later microelectronic processes. On the other hand, chemical vapor deposited (CVD) graphene does not possess such disadvantages, so further experimental investigation is needed. In this paper CVD grown graphene on 6H-SiC (0 0 0 1) substrate was investigated using scanning probe microscopy (SPM). Electrical properties of graphene were characterized with the use of: scanning tunnelling microscopy, conductive atomic force microscopy (C-AFM) with locally performed C-AFM current–voltage measurements and Kelvin probe force microscopy (KPFM). Based on the contact potential difference data from the KPFM measurements, the work function of graphene was estimated. We

observed conductance variations not only on structural edges, existing surface corrugations or accidental bilayers, but also on a flat graphene surface.

### Graphene Platelets as Morphology Tailoring Additive in Carbon Nanotube Transparent and Flexible Electrodes for Heating Applications

Grzegorz Wroblewski<sup>1</sup>, Konrad Kielbasinski<sup>2</sup>, Tomasz Stapinski<sup>3</sup>, Janusz Jaglarz<sup>4</sup>, Konstanty Marszalek<sup>3</sup>, Barbara Swatowska<sup>3</sup>, Lucja Dybowska-Sarapuk<sup>2</sup>, Małgorzata Jakubowska<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metrology and Biomedical Engineering, Warsaw University of Technology, Andrzeja Boboli 8, 02-525 Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Wolczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland

<sup>3</sup> AGH University of Science and Technology, Mickiewicza 30, 30-059 Krakow, Poland

<sup>4</sup> Institute of Physics, Cracow University of Technology, Podchorążych 1, 30-084 Krakow, Poland

*Journal of Nanomaterials*, 2015, 2015, Article ID 316315

Flexible and transparent electrodes were fabricated with spray coating technique from paints based on multiwalled carbon nanotubes with the addition of graphene platelets. The work presents the influence of graphene platelets on the paints rheology and layers morphology, which has a strong connection to the electrooptical parameters of the electrodes. The paints rheology affects the atomization during spray coating and later the leveling of the coating on the substrate. Both technological aspects shape the morphology of the electrode and the distribution of nanoparticles in the coating. All these factors influence the sheet resistance and roughness, which is linked to the optical transmission and absorbance. In our research the electrode was applied as a transparent and elastic heating element with 68% optical transmission at 550 nm wavelength and 8.4 kΩ/□ sheet resistance. The elastic heating element was tested with a thermal camera at the 3 diverse supply voltages –20, 30, and 60 VDC. The test successfully confirmed and supported our proposed uses of elaborated electrodes.

### Graphene electrodes for voltammetric measurements in biological fluids

Andrzej Peplowski<sup>1</sup>, Daniel Janczak<sup>1</sup>, Grzegorz Wróblewski<sup>1</sup>, Marcin Słoma<sup>1,2</sup>, Łukasz Górski<sup>3</sup>, Elżbieta Malinowska<sup>3</sup>, Tadeusz Palko<sup>1</sup>, Małgorzata Jakubowska<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metrology and Biomedical Engineering, Warsaw

University of Technology, Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Department of Microbioanalytics, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

*Circuit World*, 2015, 41, 3, 112 - 115

#### **Purpose**

– The aim of this paper was to verify applicability of graphene-based sensors for voltammetric and amperometric measurements of low-concentration compounds in biological fluids.

#### **Design/methodology/approach**

– Using the screen printing method, electrochemical sensors were manufactured on polymethylmetacrylate foil using a paste consisting of organic solvents and graphene nanopetals. As the model of a biological fluid tear film was chosen, the compound chosen as the analyte was H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, which is produced in oxidation of biological compounds. Tear film analog was prepared, in which, the measurements were carried out in a wide range of concentrations to determine the oxidation potential of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> through square-wave voltammetry. The second series of amperometric measurements was carried out for concentrations between 0 and 30 μM/L, which is the lower range of physiological glucose concentration in tear films.

#### **Findings**

– The sensors presented linearity for concentrations from 0 to 3.5 per cent. Mean linear correlation coefficient between the peak current and the concentration for the examined sensors was 0.9764. Mean sensitivity was 434.4 mA·M<sup>-1</sup>·L<sup>-1</sup>.

#### **Research limitations/implications**

– Results indicate a need for optimization of the sensors' performance. Main parameters to be improved are surface area of electrodes and purity of the graphene layer, as well as uniformity of the manufacturing process to improve accuracy and repeatability of measurements.

#### **Practical implications**

– Technology and materials used present an opportunity for creating low-cost, miniaturized and biocompatible sensors to be used in medical monitoring.

#### **Originality/value**

– Printed electronics technology described was not investigated previously in the field of biological sensors and could contribute to the solving of vital medicine problems.

## **Electrical and mechanical properties of RFID chip joints assembled on flexible substrates**

Janeczek Kamil<sup>1</sup>, Jakubowska Malgorzata<sup>2,3</sup>, Koziol Grazyna<sup>1</sup>, Mlozniak Anna<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Tele & Radio Research Institute, Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Warsaw University of Technology, Institute of Metrology and Biomedical Engineering, Warsaw, Poland

*Soldering & Surface Mount Technology*, 2015, 27, 1, 13 - 21

#### **Purpose**

– The purpose of this paper is to examine electrical and mechanical properties of radio frequency identification (RFID) chip joints assembled on a flexible substrate and made from isotropic conductive adhesives (ICAs) reinforced with graphene nanoplatelets (GPNs) or graphite nanofibers (GFNs).

#### **Design/methodology/approach**

– The ICAs reinforced with GPNs or GFNs were prepared and screen printed on a test pattern to investigate resistance and thickness of these adhesive layers. Differential Scanning Calorimetry (DSC) was performed to assess a curing behaviour of the prepared ICAs. Then, RFID chips were mounted with the prepared ICAs to the pattern of silver tracks prepared on foil. Shear test was carried out to evaluate mechanical durability of the created chip joints, and resistance measurements were carried out to evaluate electrical properties of the tested ICAs.

#### **Findings**

– The 0.5 per cent (by weight) addition of GFNs or GPNs to the ICA improved shear force values of the assembled RFID chip joints, whereas resistance of these modified adhesives increased. The DSC analysis showed that a processing temperature of the tested adhesives may range from 80 to 170°C with different curing times. It revealed a crucial influence of curing time and temperature on electrical and mechanical properties of the tested chip joints. When the chip pads were cured for too long (i.e. 60 minutes), it resulted in a resistance increase and shear force decrease of the chip joints. In turn, the increase of curing temperature from 80 to 120°C entailed improvement of electrical and mechanical properties of the assembled chips. It was also found that a failure location changed from the chip – adhesive interface towards the adhesive – substrate one when the curing temperature and time were increased.

#### **Research limitations/implications**

– Further investigations are required to examine changes thoroughly in the adhesive reinforced with GFNs after a growth of curing time. It could also be worth studying electrical and mechanical properties of the conductive adhesive with a different amount of GFNs or GPNs.

#### **Practical implications**

– The tested conductive adhesive reinforced with GFNs or GPNs can be applied in the production of RFID tags because it may enhance the mechanical properties of tags fabricated on flexible substrates.

#### **Originality/value**

– Influence of GFNs and GPNs on the electrical and mechanical properties of commercial ICAs was investigated. These properties were also examined depending on a curing time and temperature. New conductive materials

were proposed and tested for a chip assembly process in fabrication of RFID tags on flexible substrates.

## Investigation of treated PEN foil surface properties for inkjet application

Arazna Aneta<sup>1</sup>, Futera Konrad<sup>1</sup>, Jakubowska Malgorzata<sup>2</sup>, Dybowska-Sarapuk Lucja<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Tele and Radio Research Institute, Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Department of Mechatronics, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland

*Soldering & Surface Mount Technology*, 27, 3, Special Issue: SI, 108 - 111

### Purpose

– The purpose of this paper is to report surface properties of treated Teonex Du Pont polyethylene naphthalate (PEN) foil substrates.

### Design/methodology/approach

– There were three different cleaning treatments among other: argon glow discharge, dipping into alkaline solution at 60°C as well as washing in an ultrasonic bath of acetone and ethyl alcohol in room temperature. The relation between PEN foil morphology and surface properties has been studied by contact angle measurements as well as evaluation of surface roughness of PEN foil samples by atomic force microscopy (AFM).

### Findings

– It was found that argon glow discharge (T3) of PEN treatment caused the maximum reduction in both values of contact angles. In addition, the argon glow discharge yielded the highest PEN surface energy (51.9 mJ/m<sup>2</sup>) and polarity (0.89). On the other hand, the AFM micrographs showed that the samples T3 had the highest value of average and root mean square surface roughness. Based on the experiments results, the authors stated that the alkaline cleaning (T2 treatment) could be considered as an effective method of PEN substrate treatment.

### Originality/value

– The influence of different cleaning treatment on the surface properties of PEN foil to inkjet application was analyzed. In the literature, there are not a lot of papers describing examinations of surface properties of PEN foil to inkjet application by contact angle measurements and AFM analysis.

## Influence of electric field on separation and orientation of carbon nanotubes in spray coated layers

Wroblewski Grzegorz<sup>1</sup>, Słoma Marcin<sup>1,2</sup>, Janczak, Daniel<sup>1</sup>, Jakubowska Malgorzata<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Metrology and Biomedical Engineering, Warsaw University of Technology, Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland

*Circuit World*, 2015, 41, 3, Special Issue: SI, 107 - 111

### Purpose

– The aims of this paper are to investigate the influence of direct current (DC) electric field on separation and orientation of carbon nanotubes (CNTs) in spray-coated layers and apply this method to the fabrication of elastic and transparent electrodes. The orientation of CNTs in the form of paths in the direction of electrical conduction should increase the electrode conductivity without decreasing its optical transmission.

### Design/methodology/approach

– Materials are deposited using vacuum-free, ultra-fine nozzle spray coating technique, easily applicable for large-scale production. After the deposition of carbon nanomaterials, nanoparticles are oriented in the electric field and initially cured with infrared halogen lamp to evaporate solvents and preserve orientation of the nanoparticles in the deposited layer. Afterwards, layers are cured in a chamber dryer to obtain desired properties. Nanoparticles orientation and carbon nanomaterials separation via DC electric field are analysed, and the optical and electrical properties of prepared electrodes are measured.

### Findings

– Experiments described in this paper showed that DC electric field can be applied provide separation and orientation of CNTs and combined with spray coating technique, can be used as additional tool for tuning the conductivity of flexible and transparent electrodes by decreasing the sheet resistance about five times.

### Originality/value

– The results showed that spray coating combined with electric field orientation is a promising solution of obtaining elastic and transparent electrodes with oriented carbon particles. According to the authors' knowledge, none of the experiments was directed to obtain DC electric field-oriented transparent layers produced with the use of spray coating technique.

## Hyperfine coupling and spin polarization in the bulk of the topological insulator Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>

S. Mukhopadhyay<sup>1</sup>, S. Krämer<sup>1</sup>, H. Mayaffre<sup>1</sup>, H. F. Legg<sup>1</sup>, M. Orlita<sup>1</sup>, C. Berthier<sup>1</sup>, M. Horvatić<sup>1</sup>, G. Martínez<sup>1</sup>, M. Potemski<sup>1</sup>, B. A. Piot<sup>1</sup>, A. Materna<sup>2</sup>, G. Strzelecka<sup>2</sup>, A. Hruban<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire National des Champs Magnétiques Intenses, F-38042 Grenoble, France

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, ul. Wolczyńska 133, Warsaw, Poland

*Phys. Rev. B*, 2015, 91, 8, 081105



Nuclear magnetic resonance (NMR) and transport measurements have been performed at high magnetic fields and low temperatures in a series of n-type Bi<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> crystals. In low-density samples, a complete spin polarization of the electronic system is achieved, as observed from the saturation of the isotropic component of the Bi-209 NMR shift above a certain magnetic field. The corresponding spin splitting, defined in the phenomenological approach of a 3D electron gas with a large (spin-orbit-induced) effective g factor, scales as expected with the Fermi energy independently determined by simultaneous transport measurements. Both the effective electronic g factor and the "contact" hyperfine coupling constant are precisely determined. The magnitude of this latter reveals a non-negligible s character of the electronic wave function at the bottom of the conduction band. Our results show that the bulk electronic spin polarization can be directly probed via NMR and pave the way for future NMR investigations of the electronic states in Bi-based topological insulators.

### Broadband dispersion measurement of photonic crystal fibers with nanostructured core

Stepniewski Grzegorz<sup>1,2</sup>, Pniewski, Jacek<sup>1</sup>, Klimczak, Mariusz<sup>2</sup>, Martynkien Tadeusz<sup>3</sup>, Pysz Dariusz<sup>2</sup>, Stepień Ryszard<sup>2</sup>, Kujawa Ireneusz<sup>2</sup>, Borzycki Krzysztof<sup>4</sup>, Buczyński Ryszard<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Physics, University of Warsaw, Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Institute of Physics, Wrocław University of Technology, Wrocław, Poland

<sup>4</sup> National Institute of Telecommunications, Warsaw, Poland

*Optical and Quantum Electronics*, 2015, 47, 3, 807 - 814

Introduction of subwavelength inclusions in the core opens up an additional degree of freedom in shaping of dispersion characteristic in photonic crystal fibers (PCFs). We have developed a PCF with a nanostructured inclusion in the core to verify this concept. To suppress higher order modes, the photonic cladding structure of the developed fiber is composed of a first ring with linear filling factor of 0.95 and the remaining 5 rings with a lower linear filling factor of 0.4 with a lattice constant of 2.6 μm. Diameter of the nano-inclusion in the core is 410 nm. For the fiber development, we used a pair of thermally matched soft glasses: Schott SF6 lead glass and an in-house synthesized NC21 borosilicate glass. In this paper, we report on dispersion measurements using a spectral interferometric technique. A dispersion unbalanced Mach-Zehnder interferometer, combined with a supercontinuum source is used. Dispersion characteristics in wide range of wavelengths extending from 0.65 to 1.6 μm, are measured and verified against calculated results.

### When Eutectics Meet Plasmonics: Nanoplasmonic, Volumetric, Self-Organized, Silver-Based Eutectic

Sadecka Katarzyna<sup>1</sup>, Gajc Marcin<sup>1</sup>, Orlinski Krzysztof<sup>1</sup>, Surma Hancza B.<sup>1</sup>, Klos Andrzej<sup>1</sup>, Jozwik-Biala Iwona<sup>1</sup>, Sobczak Kamil<sup>3</sup>, Dluzewski Piotr<sup>3</sup>, Toudert Johann<sup>4</sup>, Pawlak, Dorota A.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Centre of New Technologies, University of Warsaw, Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Institute of Physics, Polish Academy of Sciences, Warsaw, Poland

<sup>4</sup> Laser Processing Group, Instituto de Óptica, CSIC, Madrid, Spain

*Advanced Optical Materials*, 2015, 3, 3, 381 – 389

Due to the development of novel manufacturing technologies and the increasing availability of nano-/micromaterials, plasmonics has become an emerging field in photonics research. Although the fabrication of metallic elements has already been widely demonstrated, the development of 3D plasmonic materials is progressing slowly. This paper reports the development of a self-organized, 3D nanoplasmonic eutectic composite that exhibits localized surface plasmon resonance at 595 nm. This eutectic composite is produced by directional solidification with the micro-pulling-down method and consists of a 3D, multiscale network of silver, nanometer-thick, micron-long sheets, and triangular cross-section microprecipitates embedded in a crystalline bismuth oxide matrix. Annealing at 600 degrees C further refined the structure and introduced metallic nanoparticles that exhibited plasmonic resonance in the optical region of the spectrum. This is the first demonstration of plasmonic behavior in a eutectic-based composite, which is engineered specifically for this purpose using a self-organization mechanism.

### Mechanical behavior of diamond matrix composites with ceramic Ti<sub>3</sub>(Si, Ge)C<sub>2</sub> bonding phase

M. Szutkowska<sup>1</sup>, L. Jaworska<sup>1</sup>, M. Boniecki<sup>2</sup>, L. Stobierski<sup>3</sup>, M. Rozmus<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Advanced Manufacturing Technology, 37a Wroclawska St., 30-011 Krakow, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wolczynska St., 01-919 Warsaw, Poland

<sup>3</sup> Faculty of Materials Science and Ceramics, AGH University of Science and Technology, Krakow 30-059, Poland

*International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2015, 49, 302 – 306

Polycrystalline diamond, PCD, compacts are usually produced by high pressure–high temperature (HP–HT) sintering. This technique always introduces strong internal stresses into the compacts, which may result in self-fragmentation or graphitization of diamond. This may be prevented by a bonding phase and  $\text{Ti}_3(\text{Si,Ge})\text{C}_2$  was so investigated. This layered ceramic was produced by Self Propagating High Temperature Synthesis and the product milled. The  $\text{Ti}_3(\text{Si,Ge})\text{C}_2$  milled powder was mechanically mixed, in the range 10 to 30 wt.%, with 3–6  $\mu\text{m}$  diamond powder (MDA, De Beers) and compacted into disks 15 mm in diameter and 5 mm high. These were sintered at a pressure of 8.0 GPa and temperature of 2235 K in a Bridgman-type high pressure apparatus. The amount of the bonding phase affected the mechanical properties: Vickers hardness from 20.0 to 60.0 GPa and Young's modulus from 200 to 500 GPa, with their highest values recorded for 10 wt.%  $\text{Ti}_3(\text{Si,Ge})\text{C}_2$ . For this composite fracture toughness was  $7.0 \text{ MPa m}^{1/2}$ , tensile strength 402 MPa and friction coefficient 0.08. Scanning and transmission electron microscopy, X-ray and electron diffraction phase analysis were used to examine the composites.

### New X-ray insight into oxygen intercalation in epitaxial graphene grown on 4H-SiC(0001)

G. Kowalski<sup>1</sup>, M. Tokarczyk<sup>1</sup>, P. Dąbrowski<sup>2</sup>, P. Ciepielewski<sup>2</sup>, M. Możdżonek<sup>2</sup>, W. Strupiński<sup>2</sup> and J. M. Baranowski<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Physics, University of Warsaw, Hoża 69, 00-681 Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland

*J. Appl. Phys.*, 2015, 117, 105301

Efficient control of intercalation of epitaxial graphene by specific elements is a way to change properties of the graphene. Results of several experimental techniques, such as X-ray photoelectron spectroscopy, micro-Raman mapping, reflectivity, attenuated total reflection, X-ray diffraction, and X-ray reflectometry, gave a new insight into the intercalation of oxygen in the epitaxial graphene grown on 4H-SiC(0001). These results confirmed that oxygen intercalation decouples the graphene buffer layer from the 4H-SiC surface and converts it into the graphene layer. However, in contrast to the hydrogen intercalation, oxygen does not intercalate between carbon planes (in the case of few layer graphene) and the interlayer spacing

stays constant at the level of 3.35–3.32 Å. Moreover, X-ray reflectometry showed the presence of an oxide layer having the thickness of about 0.8 Å underneath the graphene layers. Apart from the formation of the nonuniform thin oxide layer, generation of defects in graphene caused by oxygen was also evidenced. Last but not least, water islands underneath defected graphene regions in both intercalated and non-intercalated samples were most probably revealed. These water islands are formed in the case of all the samples stored under ambient laboratory conditions. Water islands can be removed from underneath the few layer graphene stacks by relevant thermal treatment or by UV illumination.

### Simultaneous growth of GaN/AlGaIn quantum wells on c-, a-, m-, and (20.1)-plane GaN bulk substrates obtained by the ammonothermal method: Structural studies

M. Rudziński<sup>1</sup>, R. Kudrawiec<sup>2</sup>, G. Patriarche<sup>3</sup>, R. Kucharski<sup>4</sup>, P. Caban<sup>1</sup>, W. Strupiński<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland

<sup>2</sup> Institute of Physics, Wrocław University of Technology, Wybrzeże Wyspiańskiego 27, 50-370 Wrocław, Poland

<sup>3</sup> Laboratory for Photonics and Nanostructures, CNRS, route de Nozay, 91460 Marcoussis, France

<sup>4</sup> AMMONO S.A., Czerwonego Krzyża 2/31, 00-377 Warsaw, Poland

*Journal of Crystal Growth*, 2015, 414, 15, 87 – 93

GaN/AlGaIn quantum wells (QWs) were grown by metal–organic vapor phase epitaxy (MOVPE) on c-, a-, m-, and (20.1)-plane GaN substrates obtained by the ammonothermal method in the same MOVPE process, i.e. a process with growth parameters optimized for c-plane GaN templates. The structural properties of GaN/AlGaIn QWs were carefully investigated by high angle annular dark field scanning transmission electron microscopy. Sharp GaN/AlGaIn interfaces were seen for QWs grown on the c-, a-, and m-plane GaN substrates, but very rough interfaces with {1-100} and {1-101} facets were observed on the (20.1)-plane GaN substrate. In addition, the Al-rich region of AlGaIn and GaN transition was identified for each of the GaN/AlGaIn QW samples deposited in this process. The thickness and composition of this region varied with the crystallographic orientation of GaN substrates.