

INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

**MATERIAŁY
ELEKTRONICZNE
ELECTRONIC MATERIALS
KWARTALNIK**

T. 43 - 2015 nr 3

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.

Opublikowane artykuły są indeksowane także w ba-

zach danych: BazTech, CAS - Chemical Abstracts oraz

Index Copernicus

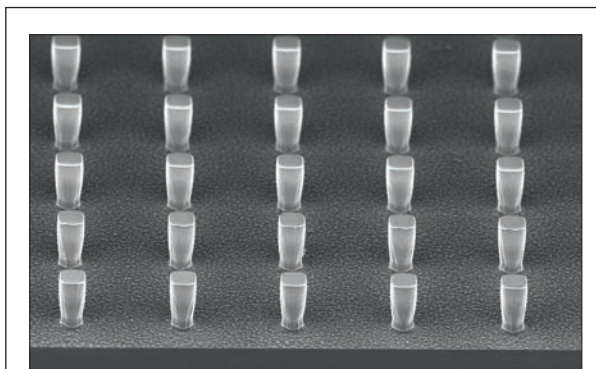
Publikowane artykuły mające charakter naukowy są

recenzowane przez samodzielnych pracowników nau-

kowych.

Wersja papierowa jest wersją pierwotną.

Nakład: 200 egz.



Na okładce: Geometria powierzchni krzemu uzyskana za pomocą technik fotolitograficznych i procesów kriogenicznego trawienia na głębokość 10 μm .

SPIS TREŚCI - CONTENTS

Acoustic plate modes in GaN crystal plates cut perpendicularly to crystallographic Z axis	J. Sadura, E. Brzozowski, M. Łysakowska	4
Akustyczne mody płytowe w płytkach z kryształu GaN wyciętych prostopadle do osi krystalograficznej Z		
Towards improvement of beam quality of wide-stripe high-power laser diode	A. Małąg, G. Sobczak, E. Dąbrowska, M. Teodorczyk, A. Dąbrowski, M. Nakielska	7
Kierunki poprawy jakości wiązki promieniowania szerokopaskowych diod laserowych dużej mocy		
Właściwości mechaniczne ceramiki Y_2O_3 wzmocnionej płatkami grafenowymi	M. Boniecki, Z. Librant, W. Wesołowski, P. Gołębiowski, R. Zybala, K. Kaszyca, R. Koziński, K. Librant, A. Piątkowska, M. Romaniec, P. Ciepielewski, K. Krzyżak, Ł. Kurpaska	15
Mechanical properties of graphene flake-reinforced Y_2O_3 ceramics		
Hydrofobowe pokrycia organiczne na gładkich podłożach i na podłożach z rozwiniętą powierzchnią	B. Stańczyk, L. Dobrzański, K. Góra, K. Jach, A. Jagoda	25
Hydrophobic organic layers on smooth and 3-dimensional developed surfaces		

STRESZCZENIA ARTYKUŁÓW ME 43 - 3 - 2015

Akustyczne mody płytowe w płytkach z kryształu GaN wyciętych prostopadle do osi krystalograficznej Z

ME 43, 3, 2015, s. 4

Obliczono i zmierzono wybrane parametry akustycznych modów płytowych (AMP) w płytkach z kryształu GaN. Stwierdzono, że spektrum AMP składa się z dwóch obszarów. W pierwszym obszarze, tuż powyżej pasma akustycznej fali powierzchniowej (AFP) tłumienność wtrąceniowa jest dużo wyższa w porównaniu do tłumienności w paśmie AFP. W drugim obszarze tłumienność wtrąceniowa AMP maleje osiągając wartość minimalną przy częstotliwości około dwa razy większej niż częstotliwość AFP. Ponieważ energia podłużnej składowej przemieszczeń mechanicznych tego modu jest skoncentrowana w pobliżu obydwu powierzchni płytki GaN, może być on wykorzystany w czujnikach z AMP.

Kierunki poprawy jakości wiązki promieniowania szerokopaskowych diod laserowych dużej mocy

ME 43, 3, 2015, s. 7

Przedstawione zostały wybrane przykłady poprawy jakości wiązki promieniowania diod laserowych (DL) dużej mocy w płaszczyźnie prostopadłej do złącza (pionowej) i w płaszczyźnie złącza (poziomej). Odpowiedni projekt heterostruktury umożliwia ograniczenie rozbieżności wiązki w płaszczyźnie pionowej do 12° przy utrzymaniu wysokiej sprawności energetycznej DL. Z kolei stabilizacja pola optycznego w płaszczyźnie złącza wymuszona przez strukturę periodyczną wbudowaną w szerokopaskowy światłowod heterostruktury laserowej prowadzi do stabilizacji profilu wiązki w płaszczyźnie poziomej w funkcji poziomuysterowania prądu. Ta struktura periodyczna (preferująca wysokie mody boczne) jest formowana techniką implantacji jonów.

Właściwości mechaniczne ceramiki Y_2O_3 wzmocnionej płatkami grafenowymi

ME 43, 3, 2015, s. 15

W pracy badano wpływ płatków grafenowych na właściwości mechaniczne kompozytu Y_2O_3 – grafen w funkcji sposobu przygotowania zawiesin tlenku grafenu GO oraz jego zawartości w kompozycie. Do otrzymania próbek użyto handlowy nanometryczny proszek Y_2O_3 o czystości 99,99% i GO otrzymany w ITME. Kompozyty otrzymano na bazie wodnej mieszaniny obu składników, którą spiekano po wysuszeniu w piecu Astro pod jednoosiowym ciśnieniem i metodą SPS. Wykonano kompozyty o zawartości wagowej GO 1 i 3%. Spektroskopia Ramana potwierdziła obecność zredukowanego tlenku grafenu w otrzymanych kompozytach. Poza pojedynczymi przypadkami sposób przygotowania zawiesin GO nie miał wpływu na wartości mierzonych właściwości mechanicznych. Stwierdzono, że w funkcji zawartości GO dla próbek spiekanych w piecu Astro twardość oraz moduł Younga nieznacznie maleją, wytrzymałość na zginanie rośnie maksymalnie o ok. 30% dla 3% GO. Odporność na pękanie mierzona na belkach z karbem nieznacznie maleje w funkcji zawartości GO, ale za to rośnie odporność na pękanie mierzona metodą Vickersa (o ok. 50%). Odporność na pękanie próbek spiekanych metodą SPS rośnie maksymalnie ok. 80% (dla obu metod pomiaru). Zaobserwowany na zdjęciach pęknięć Vickersa mechanizm wzmacniania przez płatki GO, polegał na skręcaniu płaszczyzny pęknięcia i blokowaniu jego propagacji.

Hydrofobowe pokrycia organiczne na gładkich podłożach i na podłożach z rozwiniętą powierzchnią

ME 43, 3, 2015, s. 25

W artykule scharakteryzowano własności hydrofobowe warstw organicznych uzyskanych na powierzchniach gładkich i z celowo rozwiniętą powierzchnią, której geometria była przedmiotem badań. Przebadano własności żywic takich jak: polifluorowinylicyden, polimetakrylan metylu, octatrchlorosilan. Przedstawiono cechy tych materiałów w zależności od rodzaju nośnika, sposobu przygotowania roztworu robocznego oraz metody osadzania na różnych powierzchniach. Własności hydrofobowe otrzymanych warstw weryfikowano za pomocą pomiarów kąta zwilżania (CA) statycznej kropli wody i metodą dynamiczną. Uzyskano wartości CA na poziomie od ok. 135° do 180°.

THE ARTICLES ABSTRACTS ME 43 - 3 - 2015

Acoustic plate modes in GaN crystal plates cut perpendicularly to crystallographic Z axis

ME 43, 3, 2015, p. 4

The chosen parameters acoustic plate modes (APMs) in GaN crystal plates were calculated and measured. It was found that the spectrum of APMs consists of two areas. In the first area, just above the surface acoustic wave (SAW) passband, the insertion loss of APMs is much higher than in the SAW passband. In the second area, the insertion loss of APMs is decreased, reaching a minimum value at a frequency about two times higher than the resonance frequency of SAW. Because the energy of the longitudinal component of mechanical displacement in this mode is concentrated near both planes of the GaN plate, it can be used in APM sensors.

Towards improvement of beam quality of wide-stripe high-power laser diode

ME 43, 3, 2015, p. 7

Selected exemplary ways of improving an emitted beam quality of high-power laser diodes (LDs) are proposed in both vertical and horizontal directions. Appropriate heterostructure design leads to a vertical beam divergence reduction to 12° (FWHM) while simultaneously maintaining a high power conversion efficiency of LDs. In turn, the spatial stabilization of an optical field distribution in the junction plane results in horizontal beam profile stabilization as a function of the device drive current. This spatial stabilization (with preferred high-order lateral modes) is forced by ion-implanted lateral periodicity built into the wide-stripe waveguide of a LD.

Mechanical properties of graphene flake-reinforced Y_2O_3 ceramics

ME 43, 3, 2015, p. 15

The influence of graphene flakes on the mechanical properties of Y_2O_3 – graphene composite as a function of the preparation method of the suspensions of graphene oxide GO and its content was studied. To obtain samples, a commercial nano-sized Y_2O_3 powder with a purity of 99.99% and GO fabricated at ITME were used. The composites were based on an aqueous mixture of both components. They were sintered after drying under uniaxial pressure in an Astro furnace and an SPS machine. The GO weight content in the case of these composites was 1 and 3%. Raman spectroscopy confirmed the presence of reduced graphene oxide in the resultant composites. Besides isolated cases, the preparation of the GO suspensions did not affect the measured mechanical properties. It was found that for the samples sintered in the Astro furnace both hardness and Young's modulus as function of the GO content were slightly reduced, whereas the bending strength increased to approx. 30% for 3% GO. In addition, the fracture toughness measured at the notched beams decreased slightly as a function of the GO content but grew (about 50%) for the fracture toughness measured by the Vickers method. The fracture toughness of the samples sintered in the SPS machine increased up to about 80% for both measurement methods. The mechanism of reinforcing the material with graphene flakes observed in the pictures of the Vickers cracks was based on crack deflection and crack blocking.

Hydrophobic organic layers on smooth and 3-dimensional developed surfaces

ME 43, 3, 2015, p. 25

In this paper we present the hydrophobic properties of organic layers obtained on both smooth and 3D surfaces, the geometry of which has been the research topic. We have investigated polymers such as: polyvinylidene fluoride, poly (methyl methacrylate), octatrchlorosilane. The properties of these layers depending on their preparation and deposition method have been determined. We have verified the wetting contact angle by performing static and dynamic measurements. The obtained values of the wetting contact angle have been in the 135° - 180° range.

Acoustic plate modes in GaN crystal plates cut perpendicularly to crystallographic Z axis

Jolanta Sadura, Ernest Brzozowski, Magdalena Łysakowska

Institute of Electronic Materials Technology
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warsaw, Poland
e-mail: Jolanta.Sadura@itme.edu.pl
Ernest.Brzozowski@itme.edu.pl

Abstract: The chosen parameters acoustic plate modes (APMs) in GaN crystal plates were calculated and measured. It was found that the spectrum of APMs consists of two areas. In the first area, just above the surface acoustic wave (SAW) passband, the insertion loss of APMs is much higher than in the SAW passband. In the second area, the insertion loss of APMs is decreased, reaching a minimum value at a frequency about two times higher than the resonance frequency of SAW. Because the energy of the longitudinal component of mechanical displacement in this mode is concentrated near both planes of the GaN plate, it can be used in APM sensors.

Key words: bulk GaN crystal, surface acoustic wave (SAW), bulk acoustic wave (BAW), acoustic plate mode (APM), interdigital transducer (IDT), SAW filter

Akustyczne mody płytowe w płytkach z kryształu GaN wyciętych prostopadle do osi krytalograficznej Z

Streszczenie: Obliczono i zmierzono wybrane parametry akustycznych modów płytowych (AMP) w płytkach z kryształu GaN. Stwierdzono, że spektrum AMP składa się z dwóch obszarów. W pierwszym obszarze, tuż powyżej pasma akustycznej fali powierzchniowej (AFP) tłumienność wtrąceniowa jest dużo wyższa w porównaniu do tłumienności w paśmie AFP. W drugim obszarze tłumienność wtrąceniowa AMP maleje osiągając wartość minimalną przy częstotliwości około dwa razy większej niż częstotliwość AFP. Ponieważ energia podłużnej składowej przemieszczeń mechanicznych tego modu jest skoncentrowana w pobliżu obydwu powierzchni płytki GaN, może być on wykorzystany w czujnikach z AMP.

Słowa kluczowe: objętościowy kryształ GaN, akustyczna fala powierzchniowa (AFP), akustyczna fala objętościowa (AFO), akustyczny mod płytowy (AMP), przetwornik międzypalczasty (PM), filtr z AFP

1. Introduction

Gallium nitride (GaN) epitaxial layers deposited on foreign substrates and GaN crystals can find application in such passive surface acoustic wave (SAW) components as bandpass filters [1]. Input and output interdigital transducers (IDT) are used in the filters for generation and detection of SAW and for shaping of the passband. However, besides SAW, bulk acoustic waves (BAWs) are also generated and detected at frequencies above the SAW filter passband [2]. BAWs are generated at the upper surface of the piezoelectric substrate and propagate along the surface and into the bulk of the substrate. When the bottom surface of the substrate is effectively moved to the infinity by an acoustic absorber, or when the upper and bottom surfaces are not parallel, slow quasishear, fast quasishear and longitudinal BAW propagate only along the surface of the substrate. BAWs directed towards the bulk of the substrate are eliminated. In practice, substrates are fabricated as plates with parallel upper and bottom surfaces for technical reasons. The bottom plane is usually stiffly mounted onto the seal wire. In this case, BAWs take the form of a spectrum of acoustic plate modes (APMs) due to reflections from parallel planes. APM velocities are ranged between slow quasishear and fast longitudinal

BAW. Then, APMs disturb the higher stopband in a SAW bandpass filter. On the other hand APMs are attractive when applied in a piezoelectric sensor. APMs generated and detected at the bottom plane of the plate are sensitive to conditions at the upper plane. In this manner, electrodes are separated from harsh conditions. For higher sensitivity, the displacement energy of APMs should be concentrated at the upper and bottom plane. The velocities of APMs are the eigenvalues of a piezoelectric plate. The displacement energy distribution along the plate thickness is a function of velocity. It is the purpose of this report to present calculations and measurements of the chosen parameters of APMs in Z-cut GaN crystal plates.

2. Calculation results

In the case of GaN, APMs propagate in any direction perpendicular to the Z axis (Fig. 1) with the same parameters, because of acoustic isotropy in the 6 mm hexagonal crystallographic system [3].

APM parameters were calculated using the same algorithm and computer program as for APMs in YZ LiNbO₃ [4]. Using GaN, the physical constants determined in [3], SAW and APM velocities v_f and v_m for a free and metallized

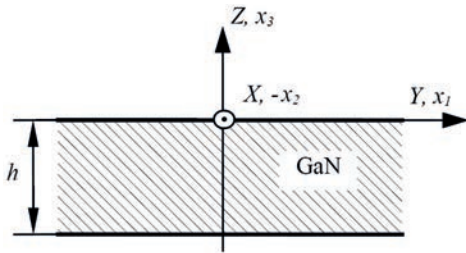


Fig. 1. A GaN plate and coordinate systems, X, Y, Z – crystallographic axes, x_1, x_2, x_3 – axes for SAW and APM.

Rys. 1. Płytki GaN i układy odniesienia, X, Y, Z – osie krystalograficzne, x_1, x_2, x_3 – osie związane z AFP i AMP.

surface, respectively, and electromechanical coupling coefficients $K^2 = 2(v_f - v_m)/v_f$ were calculated (Fig. 2). Here, h/λ is the ratio of the GaN plate thickness h to the acoustic wavelength λ ($\lambda = 4p$, where p is the IDT electrode period), m is the mode identifier. For GaN, the velocity difference between the first APM ($m = 1$) and the SAW mode is equal to about 5.5 % of the SAW velocity. Above the mode free range (MFR), there are two areas of APMs in which a local maximum of K^2 exists. In the first area, from $m = 1$ to $m = 10$, K^2 is very small. For $m > 10$, K^2 is increased up to a maximum value at $m = 36$. Therefore, we can expect that a strong APM excitation will be present in this case. Fig. 3 presents the distributions of the relative amplitudes U_1 and U_3 of APMs, inside the GaN plate. It can be seen that for $m = 4$ and $m = 36$, transverse vertical and longitudinal components, respectively, are dominant. For $m = 36$, the amplitude of the longitudinal component U_1 of mechanical displacement is concentrated near both planes of the GaN plate.

3. Measurement results

A simple SAW filter consists of two identical IDTs deposited on a piezoelectric substrate (Fig. 4). Double - electrodes are usually used to eliminate reflections from the IDTs [1]. The following data were used for the filter: $p = 8 \mu\text{m}$ ($\lambda = 4p$), $W = 1.6 \text{ mm}$, $d = 1.2 \text{ mm}$ and $N = 254$, where p , W , d and N are the period of electrodes, aperture, distance between IDTs and number of electrodes in each IDT, respectively. The filter structure was deposited on a semi insulating GaN plate measuring $10 \times 10 \times 0.465 \text{ mm}$ (Kymatech) using a $0.2 \mu\text{m}$ thick aluminum layer and measured (Agilent network analyzer, type 8753ET, Agilent Technologies Incorporation, Santa Clara, CA).

The measured amplitude responses of SAW and APMs are shown in Fig. 5. Just above the SAW passband (marker 1), a mixture of SAW sidelobes and low velocity APMs is the source of an about 33 dB higher insertion loss compared to SAW (markers 2 and 3). Above this area, the insertion loss difference first increases by about 60 dB, because of the very small values of K^2 (Fig. 2, $m = 10$), and next decreases to a value of about 4 dB, at an about two times higher frequency (marker 5). A characteristic property of this APM (Fig. 3b) is a strong concentration of the dominant longitudinal component u_1 of mechanical displacement at both planes of the GaN plate (Fig. 3b).

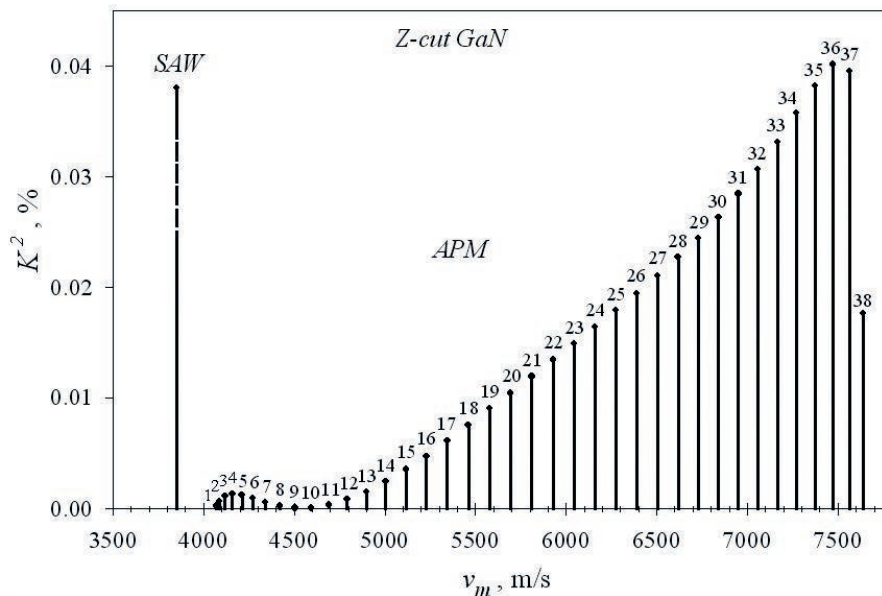


Fig. 2. Calculated electromechanical coupling coefficients of SAW and APMs as a function of velocity. For SAW $K^2 = 0.25\%$. The m values = 1, 2, ..., 38 are mode identifiers. The area of small K^2 is limited by modes as follows: $1 < m < 10$. For $10 < m < 36$ the K^2 value is monotonically increased. The plate thickness to acoustic wavelength ratio h/λ is equal to 14.5.

Rys. 2. Obliczone współczynniki sprzężenia elektromechanicznego AFP i AMP w funkcji prędkości. Dla AFP $K^2 = 0,25\%$. Liczby $m = 1, 2, \dots, 38$ identyfikują mody. Obszar małego K^2 jest ograniczony modami $1 < m < 10$. Dla modów $10 < m < 36$ wartość K^2 monotonicznie rośnie. Stosunek grubości płytki do długości fali akustycznej h/λ przyjęto na poziomie 14,5.

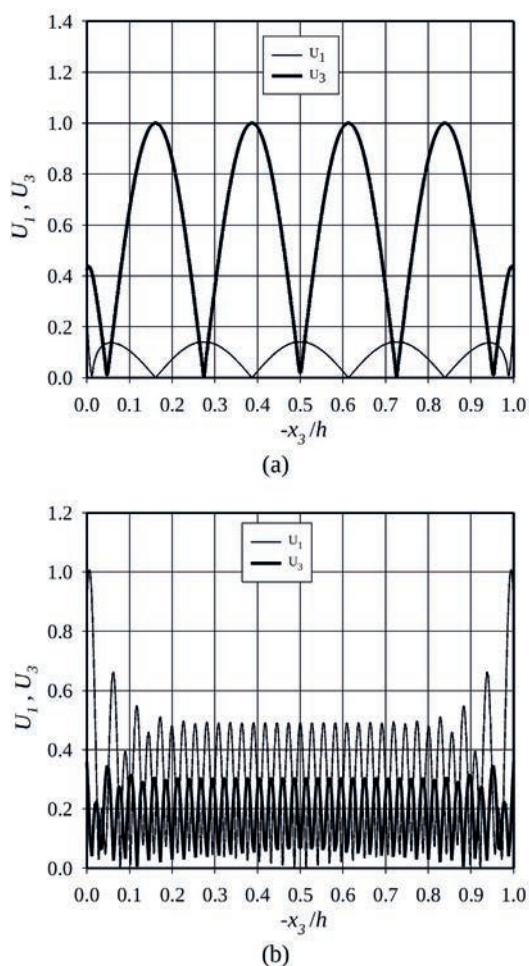


Fig. 3. Distributions of longitudinal U_1 and vertical U_3 APM mechanical amplitude components inside the Z-cut GaN plate, where h is the plate thickness, (a) $m = 4$ and (b) $m = 36$.

Rys. 3. Rozkłady podłużnej U_1 i pionowej U_3 składowej amplitud mechanicznych AMP wewnątrz płytki GaN cięcia Z, h jest grubością płytki, (a) $m = 4$ i (b) $m = 36$.

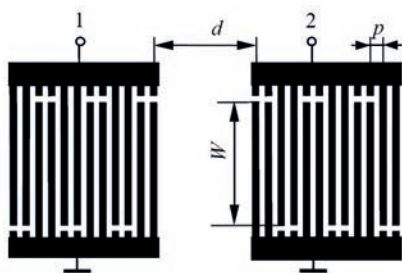


Fig. 4. The structure of a simple SAW filter; 1, 2 are the filter input and output interdigital transducers (IDTs), p , W , d are the period of electrodes, aperture and distance between IDTs, respectively.

Rys. 4. Struktura prostego filtra z AFP; 1 i 2 oznaczają wejściowy i wyjściowy przetwornik międzypalczasty (PM) filtra, p , W , d są odpowiednio okresem elektrod, aperturą, odległością między PM.

4. Conclusions

From the point of view of SAW filter properties, at the high frequency stopband, the mode free range (MFR) should be high. It was found that MFR is

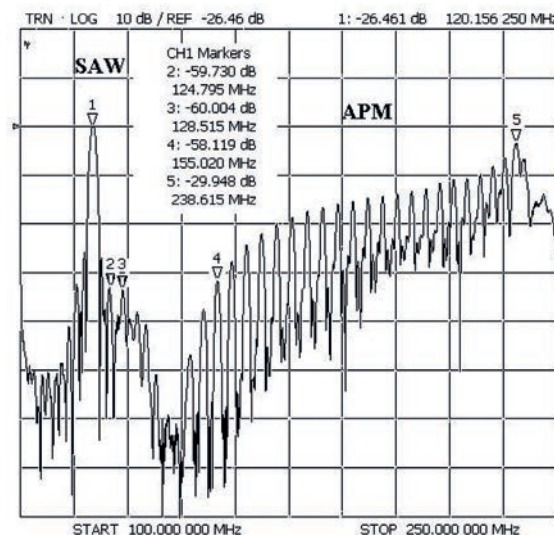


Fig. 5. The measured amplitude spectrum of SAW and APMs in the Z-cut GaN plate, for which the thickness to acoustic wavelength ratio $h/\lambda = 14.5$; $\lambda = 4p$, where p is the period of electrodes (see Fig. 4); marker 1 – SAW resonance, markers 2, 3 – mixture of SAW sidelobes and low velocity APMs, marker 4 – resonance of mode $m = 15$, marker 5 – resonance of mode $m = 36$.

Rys. 5. Zmierzone spektrum amplitudowe AFP i AMP w płytce GaN cięcia Z, w której stosunek grubości do długości fali akustycznej wynosi $h/\lambda = 14,5$; marker 1 – rezonans AFP, markery 2, 3 – superpozycja wstęg bocznych AFP i modów AMP o małej prędkości, marker 4 – rezonans modu $m = 15$, marker 5 – rezonans modu $m = 36$.

about 5.5% for GaN. It can be compared to about 1.7% for YZ LiNbO₃ and 4.5% for ST cut quartz [1]. A deep minimum of K_2 at $m = 10$, and low K_2 inside the first APM range (Fig. 2), make the GaN crystal attractive for application in SAW filters. The lowest insertion loss APM ($m = 36$) in GaN exists at an about two times higher frequency of SAW. This mode can be used in APM sensors, because the energy of the dominant longitudinal component of mechanical displacement is concentrated near both planes of the GaN plate.

References

- [1] Slobodnik A. J., Szabo T. L., Laker K. R.: Miniature surface acoustic wave filters, *Proc. IEEE*, 1979, 67, 1, 129 - 146
- [2] Wagers R. S.: Plate mode coupling in acoustic surface wave devices, *IEEE Trans. Sonics Ultrason.*, 1976, SU-23, 2, 113 - 127
- [3] Soluch W. et al.: Determination of mass density, dielectric, elastic and piezoelectric constants of bulk GaN crystal, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2011, 58, 11, 2469 - 2474
- [4] Soluch W. and Lysakowska, M.: Properties of acoustic plate modes in YZ LiNbO₃, *IEEE Trans. Ultrason. Ferroelectr. Freq. Control*, 2013, 60, 1, 204 - 207

Towards improvement of beam quality of wide-stripe high-power laser diodes

Andrzej Małag, Grzegorz Sobczak, Elżbieta Dąbrowska, Marian Teodorczyk,
Andrzej Dąbrowski, Magdalena Nakielska

Institute of Electronic Materials Technology
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warsaw, Poland
e-mail: Andrzej.Malag@itme.edu.pl

Abstract: Selected ways of improving an emitted beam quality of high-power laser diodes (LDs) are proposed in both vertical and horizontal directions. Appropriate heterostructure design leads to a vertical beam divergence reduction to 12° (FWHM) while simultaneously maintaining a high power conversion efficiency of LDs. In turn, the spatial stabilization of an optical field distribution in the junction plane results in horizontal beam profile stabilization as a function of the device drive current. This spatial stabilization (with preferred high-order lateral modes) is forced by ion-implanted lateral periodicity built into the wide-stripe waveguide of a LD.

Key words: laser diode, laser beam, heterostructure, directional characteristics of emission

Kierunki poprawy jakości wiązki promieniowania szerokopaskowych diod laserowych dużej mocy

Streszczenie: Przedstawione zostały wybrane przykłady poprawy jakości wiązki promieniowania diod laserowych (DL) dużej mocy w płaszczyźnie prostopadłej do złącza (pionowej) i w płaszczyźnie złącza (poziomej). Odpowiedni projekt heterostruktury umożliwi ograniczenie rozbieżności wiązki w płaszczyźnie pionowej do 12° przy utrzymaniu wysokiej sprawności energetycznej DL. Z kolei stabilizacja pola optycznego w płaszczyźnie złącza wymuszona przez strukturę periodyczną wbudowaną w szerokopaskowy światłowód heterostruktury laserowej prowadzi do stabilizacji profilu wiązki w płaszczyźnie poziomej w funkcji poziomu wystawiania przyrządu. Ta struktura periodyczna (preferująca wysokie mody boczne) jest formowana techniką implantacji jonów.

Słowa kluczowe: dioda laserowa, wiązka laserowa, heterostruktura, charakterystyki kierunkowe emisji

1. Introduction

Laser diodes (LDs) are one of the key elements in optoelectronics, widely used in the pumping systems of solid state and fiber lasers and also directly in material processing, free space communication, metrology [1 - 5] etc. This is due to their high electrical-to-optical power conversion efficiency and possibility of choosing spectral characteristics for the intended application. However, direct applications in more demanding optical systems such as engraving, printing, etc. are limited. In wide-stripe waveguide constructions, typical for high-power laser diodes, a multimode and multi-filamentary optical field distribution in a cavity is unstable in time and as a function of the drive current, thus making the precise and stable focusing of a highly divergent optical beam impossible [6]. In the case of wide-stripe LDs design the features determining the beam quality in the junction ('horizontal') plane and in the direction perpendicular to the junction ('vertical') can be distinguished and considered separately. The gain-guiding in the junction plane and the index-guiding in the vertical direction are typical solutions [7 - 9]. This leads to beam astigmatism [10]. Besides this 'intrinsic' consequence, the beam properties in either direction can be influenced by the individual constituents of

the device design. In Section 2, the laser heterostructure design aimed at the vertical beam divergence reduction is presented, whereas in Section 3 the way of stabilizing the emitted beam profile in the horizontal plane is proposed by introducing a lateral gain periodicity into the active stripe by ion implantation.

2. Design in the direction perpendicular to the junction plane

The optical field distribution and the resultant directional characteristics of the emitted beam are determined by the heterostructure waveguide profile. If properly designed, the waveguide is strong enough to stabilize only the fundamental transverse mode. Therefore, the details of the heterostructure design remain subject to optimization.

Maximizing an attainable optical power (which is the main design objective in high-power LDs) by enlarging the guided mode size results in the reduction of the vertical beam divergence. This is beneficial for effectiveness and simplification of the necessary focusing optics. The mode size or (equivalently) the effective heterostructure waveguide thickness $d_{eff} = d/\Gamma$, where d is the quantum

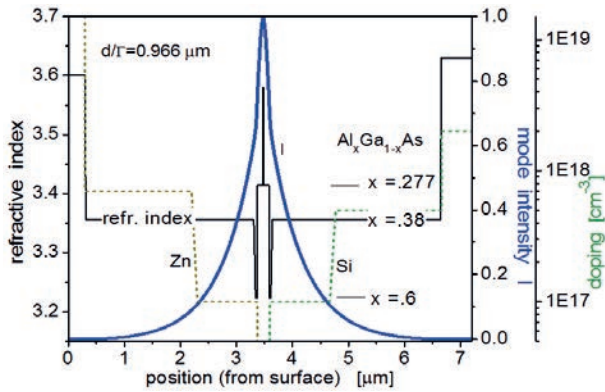


Fig. 1. Symmetric heterostructure (refractive index, doping and optical field profiles) designed for the 885 nm range.

Rys. 1. Heterostruktura symetryczna (profil współczynnika załamania, domieszkowania i pola optycznego) zaprojektowana na pasmo 885 nm.

well (QW) thickness and Γ is the QW confinement factor. However the relation between d_{eff} and the beam divergence is not straightforward and depends on the heterostructure waveguide design details. It has been proven that in the case of waveguides with similar values of d_{eff} decisive for the beam divergence is the optical field profile. Wide evanescent tails penetrating deeply into cladding layers are more crucial for the beam divergence reduction than the mode full width at half maximum (FWHM) [11]. This is illustrated in Fig. 1, showing the refractive index profile and the optical field distribution for the laser double-barrier separated-confinement heterostructure (DBSCH) [12] designed for the 885 nm wavelength range. The wide optical field distribution controlled by thin low-index antiguiding layers inserted between the waveguide and cladding layers results in the record-low vertical beam divergence (VBD) of 12° (FWHM) at $d_{eff} = 0.97 \mu\text{m}$. This is shown in Fig. 2a for CW operation. The LD drive current range measured here is limited by the wear of the filters of the CCD camera used for the far-field recording. The far-field data was corrected with the aid of software for the non-spherical surface of the CCD sensor. The P-I-V characteristics of this LD are shown in Fig. 2b. The threshold current density (J_{th}), slope efficiency (S) and power-conversion-efficiency (PCE) are 220 Acm^{-2} , 1.1 W/A and 0.55 , respectively. The maximum emitted power is 13 W for this slightly compressively strained InGaAs QW LD of the cavity length $L = 3 \text{ mm}$ and the stripewidth $W = 0.18 \text{ mm}$.

Such a widening of the vertical field distribution demands thick cladding layers, which in the symmetric heterostructure means increasing the distance of the QW from the surface (and a heatsink), leading to increased thermal and electrical resistances. The asymmetric heterostructure design is proposed as a solution to this problem [13 - 17]. The structure (the refractive index and optical field profiles) designed for the 810 nm range is shown in Fig. 3. The aim is to shift the optical field distribution towards the n-side, where free-carrier loss

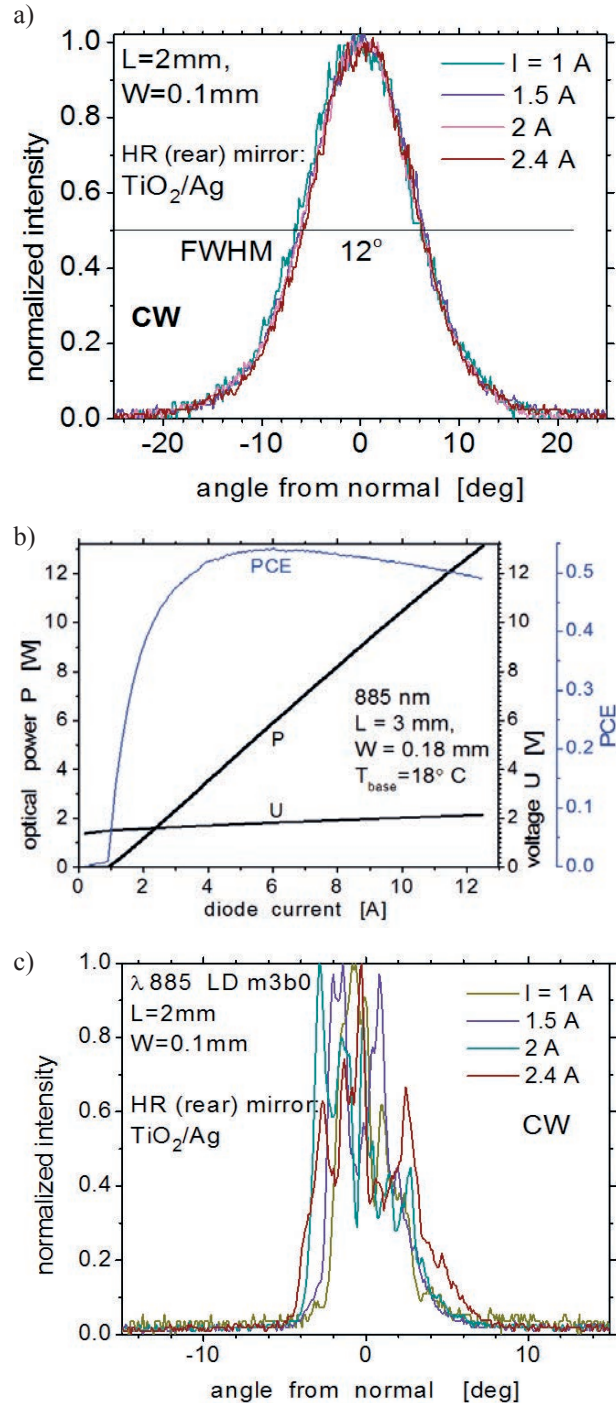


Fig. 2. Operational CW characteristics of a 'symmetric' LD for the 885 nm range: a) vertical far-field (FF) characteristics as a function of the DC drive current; b) P-I-V/PCE CW characteristics; c) horizontal FF characteristics.

Rys. 2. Charakterystyki użytkowe w pracy ciągłej (CW) 'symetrycznej' DL na pasmo 885 nm: a) charakterystyki kierunkowe (FF) w płaszczyźnie pionowej w funkcji poziomu wysterowania, b) charakterystyki CW P-I-V/PCE, c) charakterystyki FF w płaszczyźnie poziomej.

is distinctly lower than at the p-side (at the same carrier concentration). Additionally, the n-cladding impurity concentration can be lowered thanks to higher carrier mobility. Due to the simultaneous optical field compression at the

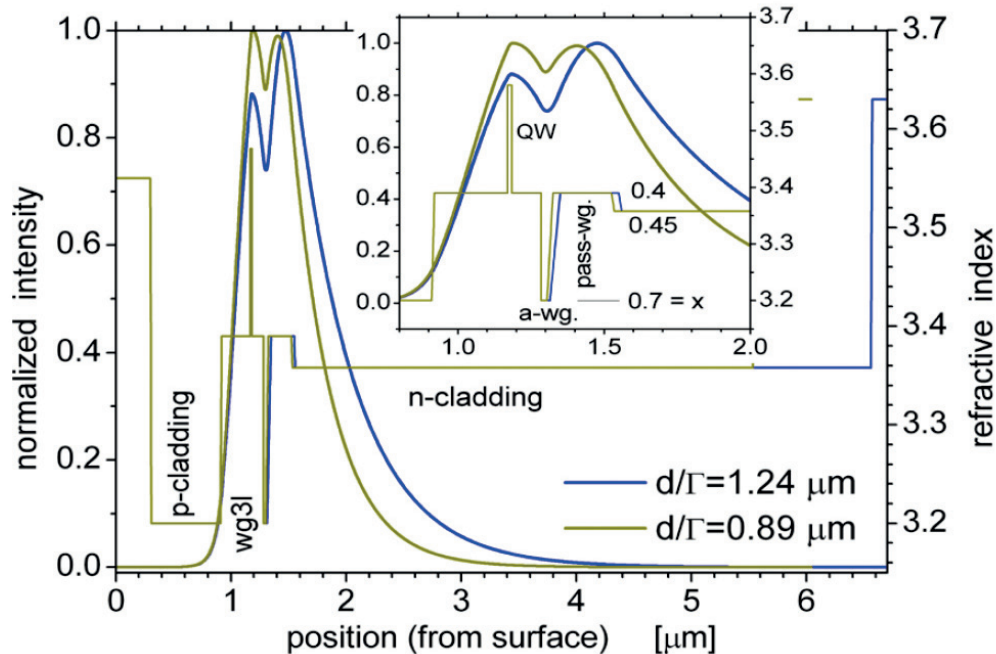


Fig. 3. Asymmetric heterostructure (refractive index profile and optical field distribution) designed for the 808 nm range. The inset shows details (e.g. Al-content in layers) in the vicinity of the active region.

Rys. 3. Heterostruktura asymetryczna (profil współczynnika załamania i rozkład pola optycznego) zaprojektowana na zakres 808 nm. Wstawka pokazuje szczegóły (np. zawartość Al w warstwach) w pobliżu obszaru aktywnego.

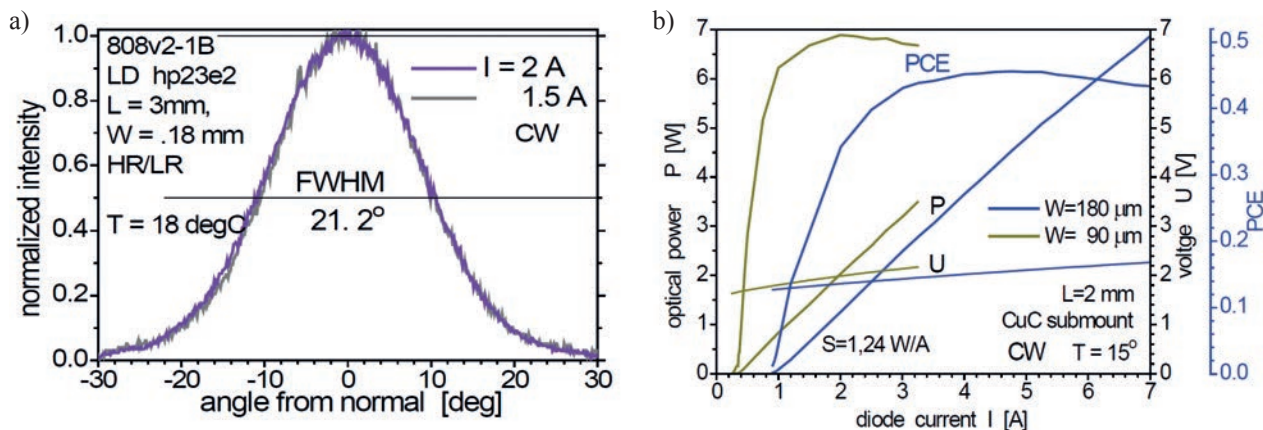


Fig. 4. Operational characteristics of 'asymmetric' LDs for the 808 nm range: a) vertical far-field (FF) characteristics as a function of the DC drive current; b) P-I-V CW and PCE characteristics of LDs with $W = 90$ and $180 \mu\text{m}$.

Rys. 4. Charakterystyki użytkowe 'asymetrycznej' DL na pasmo 808 nm: a) charakterystyka FF CW w płaszczyźnie pionowej w funkcji prądu wysterowania; b) charakterystyki P-I-V i PCE CW diod z paskiem $W = 90$ i $180 \mu\text{m}$.

p-side, a considerable p-cladding layer thinning (down to $0.6 \mu\text{m}$ in current devices) is possible and reduction of both resistances is expected. The thin, low-index barrier layer between the active and passive waveguides (a-wg in the inset in Fig. 3) has a great influence on the field distribution, allowing a wide degree of freedom in the design of the emission characteristics of LDs. It is expected that shifting the maximum of the field distribution to the passive waveguide can be another way to increase the level of catastrophic optical damage.

The Gaussian-like directional characteristics measured for a LD made from the asymmetric tensile-strained GaAsP/AlGaAs/GaAs heterostructure of $d_{eff} = 0.97 \mu\text{m}$ is

seen in Fig. 4a. The mentioned compression of the optical field at the p-side causes the VBD increase up to 21.2° (FWHM). The P-I-V CW characteristics are shown in Fig. 4b with $J_{th} = 250 \text{ Acm}^{-2}$ and $S = 1.24 \text{ W/A}$ for $L = 2 \text{ mm}$, $W = 0.18 \text{ mm}$. Further VBD reduction is possible by a d_{eff} increase. The asymmetry and thinning of the p-cladding results in the reduced temperature increase in the active region. This was proved by the comparative measurements of the time-resolved spectral characteristics of 'symmetric' and 'asymmetric' LDs [13]. In Fig. 5 the spectral shift is compared for the above 'symmetric' 885 nm LDs and 'asymmetric' 808 nm ones. A less marked long-wavelength-shift during the first microsecond after the

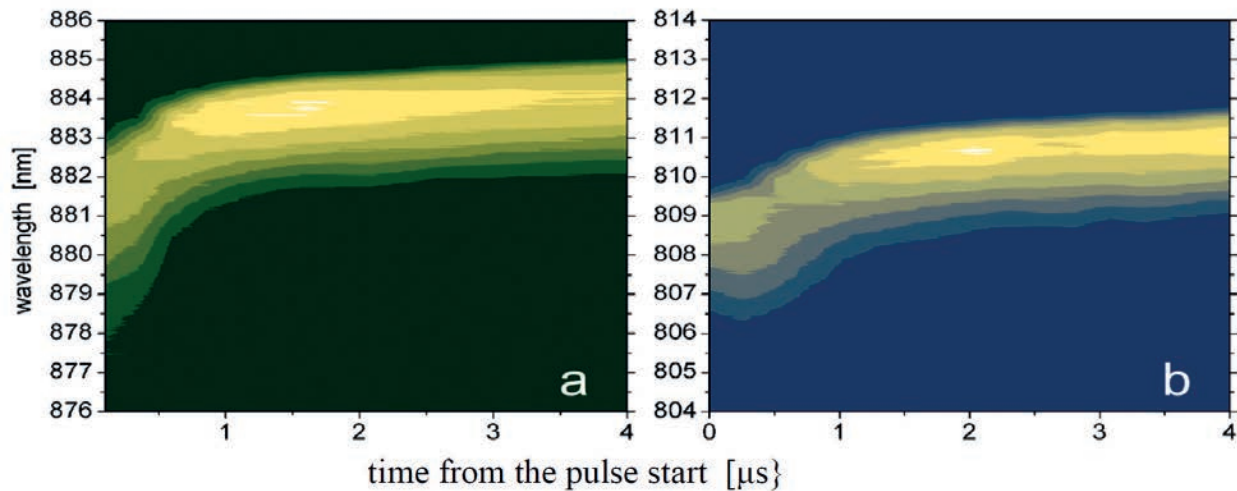


Fig. 5. Transient-spectral characteristics of a 'symmetric' LD emitting at 885 nm (a), and an 'asymmetric' LD emitting at 808 nm (b). Cavity length $L = 2$ mm, stripe width $W = 0.1$ mm, current pulses are 3.5 A / 10 μ s / 100 Hz for both devices.

Rys. 5. Czasowo-rozdzielcze charakterystyki spektralne 'symetrycznej' DL emitującej na długości fal 885 nm (a) i 'asymetrycznej' DL emitującej na fali 808 nm (b). Długość rezonatora $L = 2$ mm, szerokość paska $W = 0,1$ mm, zasilanie obu diod impulsami prądowymi $3,5$ A / 10 μ s / 100 Hz.

pulse starts in the asymmetric LD spectrum indicates that the reduced temperature is increased in the area nearest the active region (QW), which is attributed to the thin-p-cladding-layer.

The heterostructure design still leaves a wide margin for 'vertical' optimization, while the horizontal directional characteristics of emission remain out of control, as seen in Fig. 2c. Improvements in this plane can be introduced during the wafer processing.

3. Improvements in the horizontal (junction) plane

The filamentation process originating from the micro-nonuniformities of the wide LD's active region is a result of several nonlinear interacting effects, such as gain saturation, thermal index guiding and free-carrier index antiguiding. In the continuous above-threshold LD operation (CW) the thermal index guiding and gain saturation mechanisms affect the wide-stripe lateral mode distributions and dominate the filamentation process, leading to a difficult to control and to some degree chaotic evolution of the far-field distribution of the emitted beam when increasing the drive current.

Two widely investigated ways to prevent these effects are either to force and stabilize operation at the fundamental lateral mode of the wide stripe, or to replace the wide stripe with a set of stripes narrow enough to maintain only their fundamental lateral modes. In the former way, several solutions were proposed, including flared-waveguide LDs [18], spatial filtering [19 - 20] and the lateral thermal lensing reduction by the 'pedestal' LD mounting [21]. All of them are still under investigation, showing practical results

and interesting prospects. In the latter case, positioning the stripes close enough to enable their lateral optical coupling converts this set into the phase-locked-array (PLA) with their specific directional characteristics of emission [22 - 24]. They are stable but consist of a few distinct, narrow (diffraction limited) beams and it is practically impossible to optimize the design so as to achieve the central beam ('in phase' supermode) containing a vast majority of the emitted power. PLAs are technologically difficult and in general have a low efficiency due to the loss of guided supermodes in the regions between the stripes.

The solution presented here is technologically similar to the gain-guided PLA. A multistripe structure with lateral periodicity (containing $N = 15 - 20$ longitudinal stripes over the wide stripe of width W) is defined by H^+ or He^+ ion implantation through a multistripe mask made from Au or photoresist, respectively. The implanted (insulating) stripe regions force a lateral periodicity of both the current flow through the active region and the gain. This is sketched in Fig. 6, whereas Fig. 7 presents exemplary fragments of two chemically delineated laterally periodic structures (LPS) built into a GaAsP/AlGaAs heterostructure, with the implantation depth, stripe widths (d), implanted spacings (s) and period $A = d + s$ visible.

Unlike in PLA, in the LPS design some reduced current flow through the active area beneath implanted regions is assumed. Therefore, due to moderate gain modulation, the gain guiding effect is relatively weak, while the index guiding is very weak (practically absent). As a result, LPS can be considered as a wide-stripe waveguide with A -periodicity enhancing the lateral mode of the order $(N-1)$ (when the mode numeration starts from 0).

Modelling of LPS-LDs has been developed to understand the relations between the modal gains of successive modes, ranging from the fundamental one ($n = 0$) to those

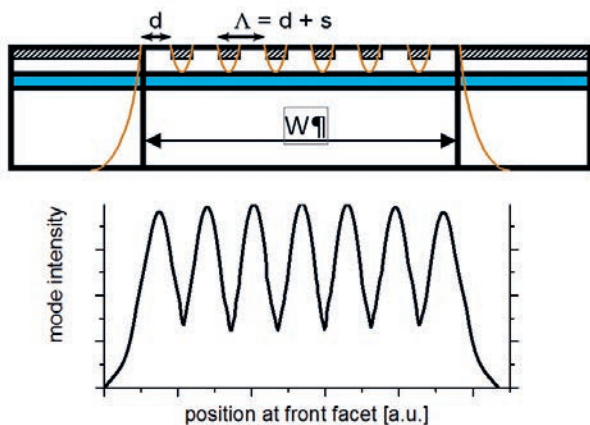


Fig. 6. Schematic view of a LD's front facet with a built-in LPS. The implanted regions are cross-hatched; the high-gain stripes of width d and the period Λ are indicated by arrows. The blue color indicates the waveguide layer containing QW. Yellow lines show current spreading. Assumed lateral optical intensity distribution is shown in the lower graph.

Rys. 6. Schematyczny rysunek przedniego lustra DL z wbudowaną lateralną strukturą periodyczną (LPS). Obszary implantowane są zakreskowane, paski o wysokim wzmocnieniu o szerokości d oraz okres struktury Λ są wskazane strzałkami. Kolory niebieski i żółty wskazują odpowiednio warstwę falowodową zawierającą QW oraz rozptyw prądu. Orientacyjny lateralny rozkład pola optycznego jest pokazany na niższym rysunku.

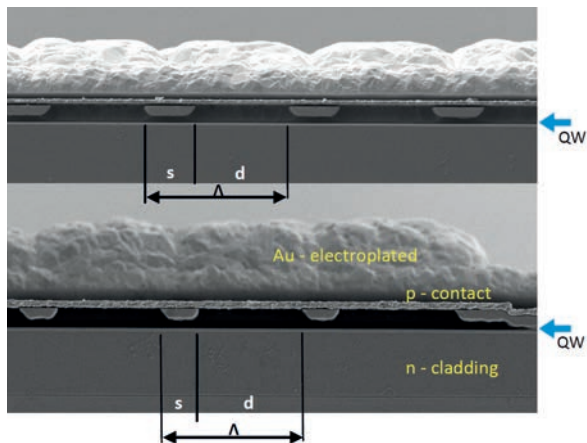


Fig. 7. SEM photographs of a fragment of chemically delineated mirror facets of two LPSs of different d/s ratios and constant Λ built into the GaAsP / AlGaAs laser heterostructure by He^+ implantation. For both structures $N = 15$ and $\Lambda = 13 \mu\text{m}$, for the upper LPS $s = 3.4 \mu\text{m}$ and $s = 4.7 \mu\text{m}$ for the lower one. Position of the QW is indicated by blue arrows. Etching the low mesa (its edge is seen at the right side of the lower picture) allows a deeper implant penetration and limiting a current spreading outside the wide stripe.

Rys. 7. Fotografie SEM fragmentów luster laserowych z ujawnionymi chemicznie LPS wbudowanymi przez implantację He^+ w dwie heterostruktury GaAsP / AlGaAs o różnych stosunkach d/s i stałej wartości $\Lambda = 13 \mu\text{m}$. Dla obu struktur $N = 15$, dla górnej LPS $s = 3,4 \mu\text{m}$ oraz $s = 4,7 \mu\text{m}$ dla dolnej LPS. Położenie QW jest wskazane przez niebieską strzałkę. Wytrawienie niskiej mesy (której brzeg jest widoczny po prawej stronie fotogramu) umożliwia głębszą implantację i ograniczenie rozptywu prądu poza szeroki pasek.

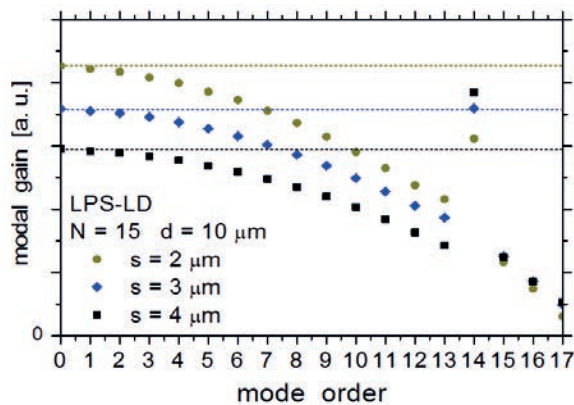


Fig. 8. The modal gain for three LPS-LD versions with different widths of the implanted stripes (s).

Rys. 8. Wzmocnienie modowe dla trzech wersji LPS-DL z różnymi szerokościami pasków implantowanych (s).

of n above N . A constant gain over the stripe regions and a gradual gain decrease in implanted regions has been assumed [25]. No strict gain saturation above the threshold is assumed in the wide-stripe LDs. In Fig. 8 exemplary results of the modal gain simulations are shown for three LPS-LD versions of various implanted spacings s with constant $d = 10 \mu\text{m}$ and $N = 15$.

The modal gain depends on the overlap of the optical field and the electronic gain distributions. As Λ and $W = \sim N\Lambda$ are variable in these calculations, the gain ratios of the lowest order ($n = 0, 1, 2, \dots$) modes and the enhanced ('resonant' - of the best overlap) $n = N - 1 = 14$ mode, rather than calculated absolute gain values, are important. It is seen that for $s = 3 \mu\text{m}$ the gains of the lowest order and the resonant modes are similar. Therefore, an approximately simultaneous excitation of these groups of modes above the threshold is expected. In turn, for wider implanted stripes ($s = 4 \mu\text{m}$) the resonant mode excitation at the threshold is preferred. Of course, for another set of parameters used for simulation analogous results can be different, and it is difficult to strictly connect this simple model with detailed parameters of practical LPS, but generally, the predicted relations can be experimentally observed. An example is shown in Fig. 9, presenting for two short-pulse-operated LPS-LDs the far-field (FF) and near-field (NF) characteristics in the left and right columns, respectively. In the NF characteristics of the LD shown in the upper row of Fig. 9a the depth of the Λ -periodic-modulation is moderate at a low drive current ($I = 2 \text{ A}$). This can be associated with the case of $s = 3 \mu\text{m}$ in Fig. 8: the gains for the lowest order and resonant ($n = 14$) modes are the highest but comparable, therefore slightly above the threshold the Λ -modulation is not very deep in the NF pattern. In the FF pattern at $I = 2 \text{ A}$ there are two dominant side-maxima characteristic for the resonant mode, while an optical power in the central part (along the optical axis of the device) comes from the lowest order modes. As the drive current increases, other low-order modes of lower gains come to operation, which is seen as a relative shallowing of the Λ -modulation in

the NF and ‘filling’ the central part of the FF distribution.

The LPS-LD represented by the lower couple of characteristics (Fig. 9b) seems to be closer to the case of $s = 4 \mu\text{m}$ in Fig. 8. Here the resonant mode is of the highest gain. As a result, the A -modulation of the NF distribution at $I = 2 \text{ A}$ is deeper than in the former device and maintains a relatively high depth over the measured current range up to 7 A . In the FF this is reflected as the domination of the narrow maxima of the resonant 14-th mode at $\pm \sim 3^\circ$ over the whole current range, with a relatively weak contribution from the lowest-order modes. The overall beam stabilization is better in this case. It must be noted, however, that a similar effect, originating from a decreasing current flow below the implanted stripes can be obtained e.g. by a deeper implantation. Generally, the FF stability is far better in LPS-LDs than in conventional wide-stripe devices.

Beam stabilization under CW operation is even more difficult due to the earlier mentioned competitive mecha-

nisms of thermal index guiding and gain saturation with their lateral instabilities. It has been observed that the NF distributions that are stable as a function of a drive current in a pulsed regime become unstable under CW operation. Nonetheless, clear improvement in the CW beam stability has been recorded, which is illustrated in Fig. 10, comparing two exemplary drive-current-dependent FF characteristics of LPS-LDs (Fig. 10a, b) with the characteristics of two conventional wide-stripe LDs (Fig. 10c, d). Better stability of LPS-LDs is seen in terms of the beam divergence and profile (even if asymmetric).

The measured P-I-V characteristics of LPS and conventional LDs are similar, with $I_{th} = 1.2 - 1.3 \text{ A}$ ($200 - 220 \text{ Acm}^{-2}$) and a slope efficiency $S = 0.95 - 1 \text{ W/A}$ for asymmetric heterostructures similar to those shown above.

Further improvements are expected by A decreasing (restricting the movement of filaments) and optimizing the ion implantation parameters.

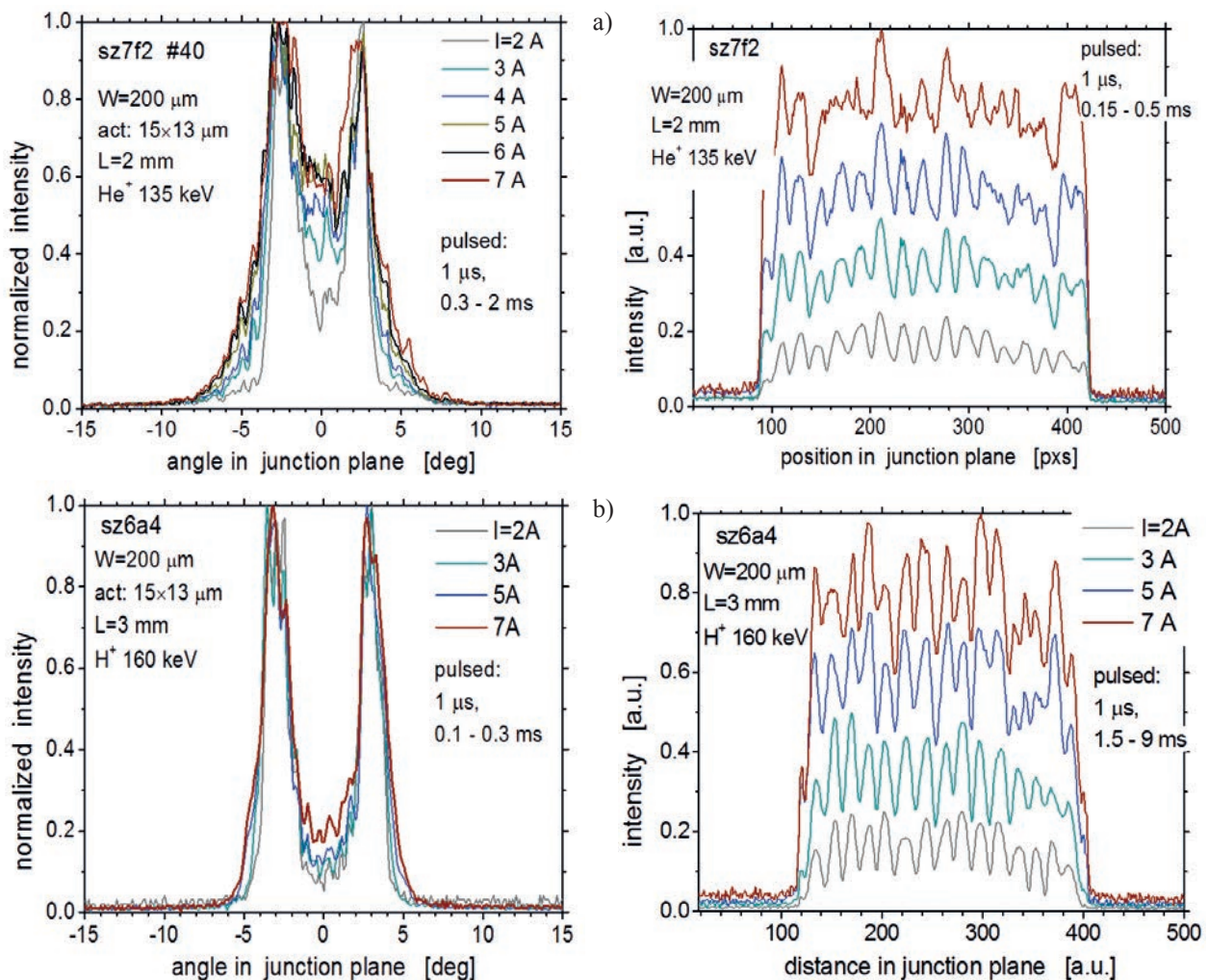


Fig. 9. Pulsed far-field normalized (left) and near-field (right) characteristics of two LPS-LDs. Vertical scales of near-field patterns are adopted to improve visibility.

Rys. 9. Impulsowe charakterystyki promieniowania w strefie bliskiej i dalekiej dla dwóch LPS-DL. Skale pionowe są dobrane dla poprawy widoczności.

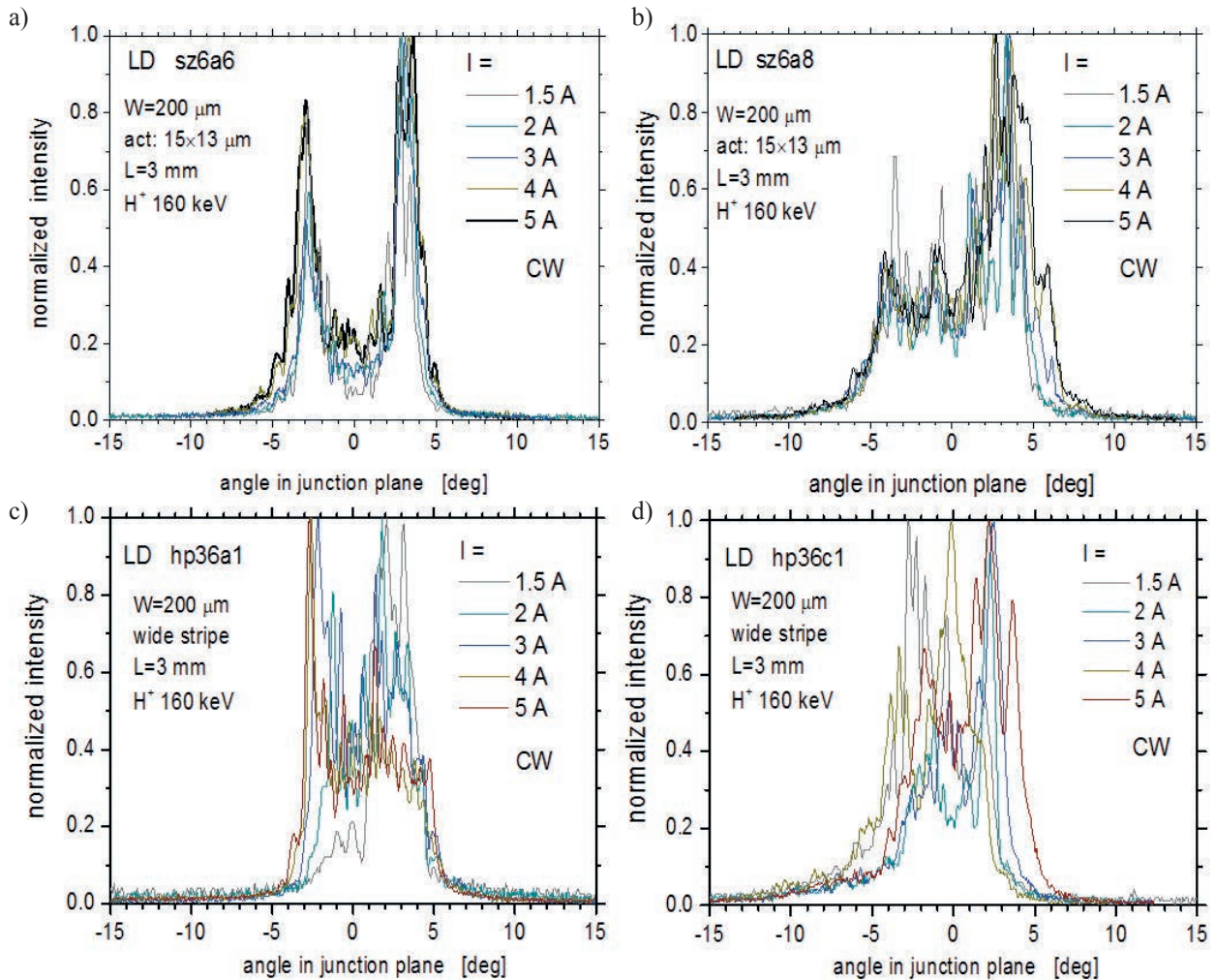


Fig. 10. Exemplary FF CW characteristics of two LPS-LDs (a, b) and two conventional wide-stripe LDs (c, d).

Rys. 10. Przykładowe charakterystyki FF CW dwóch LPS-DL (a, b) i dwóch szerokopaskowych DL (c, d).

4. Conclusion

An improvement of the emitted beam quality in wide-stripe high-power LDs has been proposed. In the vertical direction the properly designed heterostructure (with balanced guiding and antiguiding mechanisms) allows a significant reduction of the beam divergence (here down to 12° (FWHM)) without sacrificing the power conversion efficiency of the device. In the junction plane, the lateral periodicity introduced into a wide-stripe waveguide region by ion implantation restricts the filamentation effect and stabilizes the optical field distribution. As a result, the lateral profile of the emitted beam is stabilized, with a preference for high-order modes, leading to a ‘rabbit ear’ shape. Such a beam profile can be useful for some applications because of its sharper edges compared to those of the lowest-order Gaussian ones. Further beam concentration can be reached by combining two constituent narrow beams using diffraction optics.

Acknowledgments

This work was supported in parts by the research funds of the Institute of Electronic Materials Technology and by the Polish National Centre of Science under grant UMO-2011/01/B/ST7/03333.

References

- [1] Krupke W. F.: Advanced diode-pumped solid state lasers (DPSSLs): near-term trends and future prospects", *Proceedings of SPIE, High-Power Laser Ablation II*, 1999, 3885, 21 - 32
- [2] Creeden D., Johnson B. R., Setzler S. D., Chicklis E. P.: Resonantly pumped Tm-doped fiber laser with $> 90\%$ slope efficiency, *Optics Letters*, 2014, 39, 3, 470 - 473
- [3] Fritsche H., Ferrario F., Koch R., Kruschke B., Pahl U., Pflueger S., Grohe A., Gries W., Eibl F., Kohl S.,

- Dobler M.: Direct diode lasers and their advantages for materials processing and other applications", *Proceedings of SPIE, Laser Joining II*, 2015, 9356, 93560I-1-93560I-6
- [4] Najda S. P., Perlin P., Suski T., Marona L., Boćkowski M., Leszczyński M., Wiśniewski P., Czernecki R., Kucharski R., Targowski G., Watson S., Kelly A. E., Watson M. A., Blanchard P., White H.: AlGaInN laser diode technology for free-space telecom applications, *Proceedings of SPIE, Laser Transmitters*, 2015, 9354, 93540Q-1-93540Q-11
- [5] Kozłowska A., Kujawińska M., Gorecki C.: Grating interferometry with a semiconductor light source, *Applied Optics*, 1997, 36, 31, 8116 - 8120
- [6] Lang R. J., Mehuys D., Hardy A., Dzurko K. M., Welch D. F.: Spatial evolution of filaments in broad area diode laser amplifiers, *Applied Physics Letters*, 1993, 62, 11, 1209 - 1211
- [7] Szymański M., Kubica J. M., Szczepański P.: Theoretical analysis of lateral modes in broad-area semiconductor lasers with profiled reflectivity output facets, *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 2001, 37, 3, 430 - 438
- [8] Diehl R. (e.d.): High-power diode lasers: fundamentals, technology, applications, Springer, Berlin, 2000
- [9] Suhara T.: Semiconductor laser fundamentals, Marcel Dekker Inc., New York, 2004
- [10] Nitta K., Itaya K., Ishikawa M., Watanabe Y., Hatakoshi G., Uematsu Y.: Astigmatism in ridge-stripe InGaAlP laser diodes, *Japanese Journal of Applied Physics*, 1989, 28, 11, L2089-L2091
- [11] Małag A.: Beam divergence and COD issues in double barrier separate confinement heterostructure laser diodes, *Bulletin of the Polish Academy of Sciences, Technical Sciences*, 2005, 53, 2, 167 - 173
- [12] Małag A., Jasik A., Teodorczyk M., Jagoda A., Kozłowska A.: High-power low vertical beam divergence 800-nm-band double-barrier-SCH GaAsP-(AlGa)As laser diodes, *IEEE Photon. Technol. Lett.*, 2006, 18, 1582 - 1584
- [13] Małag A., Dąbrowska E., Teodorczyk M., Sobczak G., Kozłowska A., Kalbarczyk J.: Asymmetric heterostructure with reduced distance from active region to heatsink for 810-nm range high-power laser diodes, *IEEE J. Quant. Electron.*, 2012, 48, 4, 465 - 471
- [14] Ryvkin B., Avrutin E.: Narrow asymmetric waveguide semiconductor lasers for improved temperature wave-length stability, *JAP*, 2009, 105, 103107-1 -103107-4.
- [15] Buda M., Hay J., Tan H. H., Wong-Leung J., Jagadish C.: Low Loss, Thin p-clad 980-nm InGaAs semiconductor laser diodes with an asymmetric structure design, *IEEE J. Quant. Electron.*, 2003, 39, 5, 625 - 633
- [16] Levy M., Karni Y., Rapaport N., Don Y., Berk Y., Yanson D., Cohen S., Oppenheim J.: Development of asymmetric epitaxial structures for 65% efficiency laser diodes in the 9xx nm range, *Proc. SPIE*, 2010, 7583, 75830J-1 - 75830J-8
- [17] Hasler K. H., Wenzel H., Crump P., Knigge S., Maasdorf A., Platz R., Staske R., Erbert G.: Comparative theoretical and experimental studies of two designs of high-power diode lasers, *Semicond. Sci. Technol.* 2014, 29, 045010-1 - 045010-6
- [18] Borruel L., Sujecki S., Rodriguez D., Wykes J., Krakowski M., Moreno P., Sewell P., Benson T. M., Larkins E. C., Esquivias I.: Beam filamentation and maximum optical power in high brightness tapered lasers, *Proc. SPIE*, 2003, 4986, 423 - 431
- [19] Leidner J. P., Marciante J. R.: Beam quality improvement in broad-area semiconductor lasers via evanescent spatial filtering, *IEEE J. Quant. Electron.*, 2012, 48, 10, 1269 - 1274
- [20] An H., Xiong Y., Jiang C-L., Schmidt B., Treusch G., Methods for slow axis quality improvement of high power broad area diode lasers, *Proc. SPIE*, 2014, 8965, 89650U-1 - 89650U-8
- [21] Sun W., Pathak R., Campbell G., Eppich H., Jacob J. H., Chin A., Fryer J.: Higher brightness laser diodes with smaller slow axis divergence, *Proc. SPIE*, 2013, 8605, 86050D-1 - 86050D-9
- [22] Marshall W. and Katz J.: Direct analysis of gain-guided phase-locked semiconductor laser arrays, *IEEE J. Quantum Electron.*, 1986, 22, 6, 827 - 832
- [23] Chaly V. P., Karpov S. Y., Ter-Martirosyan A. L., Titov D. V., Guo W. Z.: Mechanisms of optical confinement in phase-locked laser arrays, *Semicond. Sci. Technol.*, 1996, 11, 372 - 379
- [24] Sobczak G., Małag A.: Optimization of phase-locked arrays geometry for high-brightness laser systems, *Optoelectron-Rev.*, 2012, 20, 2, 134 - 137
- [25] Sobczak G., Dąbrowska E., Teodorczyk M., Krzyżak K., Kalbarczyk J., Małag A.: Improvement to the lateral mode stability in high-power laser diodes by multistriple-gain distribution, *IEEE J. Quant. Electron.*, 2014, 50, 11, 890 - 897

Właściwości mechaniczne ceramiki Y_2O_3 wzmocnionej płatkami grafenowymi

Marek Boniecki¹, Zdzisław Librant¹, Władysław Wesolowski¹, Przemysław Gołębiewski¹, Rafał Zybala¹, Kamil Kaszyca¹, Rafał Koziński¹, Krzysztof Librant¹, Anna Piątkowska¹, Magdalena Romaniec¹, Paweł Ciepielewski¹, Konrad Krzyżak¹, Łukasz Kurpaska²

¹Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa
e-mail: Marek.Boniecki@itme.edu.pl

²Narodowe Centrum Badań Jądrowych,
ul. A. Sołtana 7, 05-400 Otwock - Świerk

Streszczenie: W pracy badano wpływ płatków grafenowych na właściwości mechaniczne kompozytu Y_2O_3 – grafen w funkcji sposobu przygotowania zawiesin tlenku grafenu GO oraz jego zawartości w kompozycie. Do otrzymania próbek użyto handlowy nanometryczny proszek Y_2O_3 o czystości 99,99% i GO otrzymany w ITME. Kompozyty otrzymano na bazie wodnej mieszaniny obu składników, którą spiekano po wysuszeniu w piecu Astro pod jednoosiowym ciśnieniem i metodą SPS. Wykonano kompozyty o zawartości wagowej GO 1 i 3%. Spektroskopia Ramana potwierdziła obecność zredukowanego tlenku grafenu w otrzymanych kompozytach. Poza pojedynczymi przypadkami sposób przygotowania zawiesin GO nie miał wpływu na wartości mierzonych właściwości mechanicznych. Stwierdzono, że w funkcji zawartości GO dla próbek spiekanych w piecu Astro twardość oraz moduł Younga nieznacznie maleją, wytrzymałość na zginanie rośnie maksymalnie o ok. 30% dla 3% GO. Odporność na pękanie mierzona na belkach z karbem nieznacznie maleje w funkcji zawartości GO, ale za to rośnie odporność na pękanie mierzona metodą Vickersa (o ok. 50%). Odporność na pękanie próbek spiekanych metodą SPS rośnie maksymalnie ok. 80% (dla obu metod pomiaru). Zaobserwowany na zdjęciach pęknięć Vickersa mechanizm wzmacniania przez płatki GO, polegał na skręcaniu płaszczyzny pęknięcia i blokowaniu jego propagacji.

Słowa kluczowe: ceramika Y_2O_3 , grafen płatkowy, odporność na pękanie, wytrzymałość na zginanie

Mechanical properties of graphene flake-reinforced Y_2O_3 ceramics

Abstract: The influence of graphene flakes on the mechanical properties of Y_2O_3 – graphene composite as a function of the preparation method of the suspensions of graphene oxide GO and its content was studied. To obtain samples, a commercial nano-sized Y_2O_3 powder with a purity of 99.99% and GO fabricated at ITME were used. The composites were based on an aqueous mixture of both components. They were sintered after drying under uniaxial pressure in an Astro furnace and an SPS machine. The GO weight content in the case of these composites was 1 and 3%. Raman spectroscopy confirmed the presence of reduced graphene oxide in the resultant composites. Besides isolated cases, the preparation of the GO suspensions did not affect the measured mechanical properties. It was found that for the samples sintered in the Astro furnace both hardness and Young's modulus as function of the GO content were slightly reduced, whereas the bending strength increased to approx. 30% for 3% GO. In addition, the fracture toughness measured at the notched beams decreased slightly as a function of the GO content but grew (about 50%) for the fracture toughness measured by the Vickers method. The fracture toughness of the samples sintered in the SPS machine increased up to about 80% for both measurement methods. The mechanism of reinforcing the material with graphene flakes observed in the pictures of the Vickers cracks was based on crack deflection and crack blocking.

Key words: Y_2O_3 ceramics, graphene flakes, toughness, bending strength

1. Wstęp

Ceramika Y_2O_3 znajduje wiele zastosowań jako materiał konstrukcyjny odporny na działanie wysokich temperatur i agresywnych chemicznie substancji. Używana jest więc do produkcji tygli do ciekłych metali [1] czy narzędzi skrawających [2]. Ze względu na to, że kryształy Y_2O_3 mają regularną strukturę, można z nich uzyskać przezroczyste ceramiki i zastosować je np. do budowy lasera [3]. Poznanie właściwości mechanicznych tej ceramiki w temperaturach: pokojowej i podwyższonej jest niezbędne po to, aby w sposób odpowiedzialny móc ją stosować. W tym celu podjęto badania właściwości mecha-

nicznych ceramiki Y_2O_3 w ramach projektu badawczego realizowanego w ITME [4]. Część wyników badań zostało zaprezentowanych na trzech konferencjach międzynarodowych i jednej krajowej [5 - 8]. Ceramika Y_2O_3 ma nieco gorsze właściwości mechaniczne niż np. popularna ceramika konstrukcyjna Al_2O_3 . Przykładowo wg [5] wytrzymałość na zginanie czteropunktowe $\sigma_c = 118 \pm 11$ MPa dla Y_2O_3 o wielkości ziarna pomiędzy 2 - 9 μm , z kolei dla Al_2O_3 o wielkości ziarna $2,7 \pm 1,0$ μm wg [9] $\sigma_c = 230 \pm 14$ MPa. Odpowiednio odporność na pękanie $K_{Ic} = 1,8$ oraz $4,3 \pm 0,2$ MPa $m^{1/2}$. W celu zwiększenia odporności na pękanie ceramiki wprowadza się do niej domieszki o większej plastyczności lub też takie, które blokują rozwój pęknięć prowadzących do zniszczenia ma-

teriału [9]. Ostatnio pojawienie się płatków grafenowych o niezwykłych właściwościach mechanicznych pozwoliło na ich zastosowanie do umacniania ceramiki Al_2O_3 [9 - 13]. Dodanie ok. 0,02 % obj. grafenu zwiększyło σ_c ceramiki korundowej o ok. 28% w [9], a z kolei dodanie 0,1% wagowo grafenu w [10] zwiększyło σ_c ceramiki korundowej o ok. 30%, a dodanie 0,2% wagowo grafenu spowodowało wzrost K_{Ic} o ok. 43,5%. Te spektakularne wzrosty wytrzymałości i odporności na pękanie osiągnięto przy stosunkowo niewielkich dodatkach grafenu (poniżej 1% objętościowo lub wagowo). Mechanizm wzmocnienia polegał na tym, że płatki grafenowe pełniły rolę mostków spinających powstające powierzchnie pęknięcia.

Celem niniejszej pracy było wzmocnienie odporności na pękanie oraz wytrzymałości ceramiki Y_2O_3 przez wprowadzenie do niej płatków grafenowych.

2. Część eksperymentalna

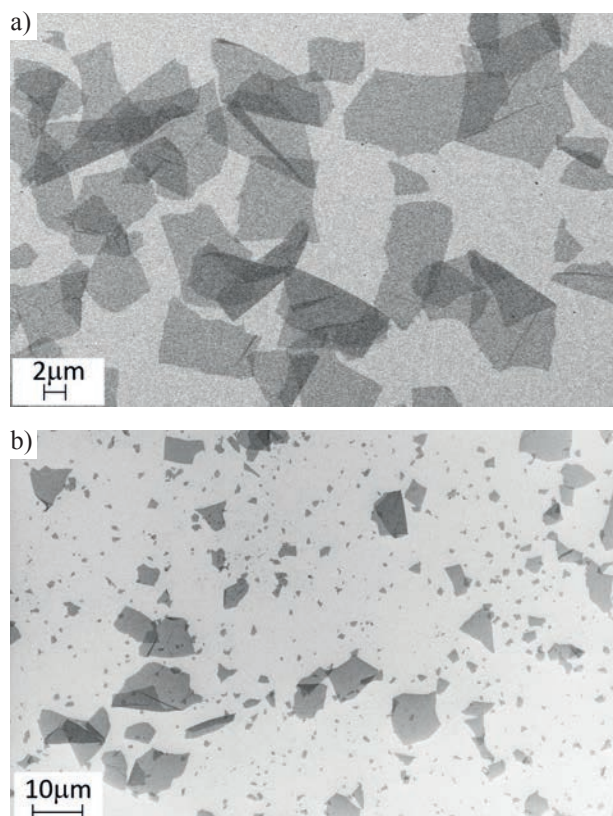
2.1. Przygotowanie próbek

W celu otrzymania kompozytów ceramiczno – grafenowych przygotowano mieszaniny z proszku Y_2O_3 o czystości 99,99% i o wielkości ziaren 20 - 40 nm dostarczonego przez firmę Nanostructured & Amorphous Materials Inc. oraz tlenku grafenu (GO) o nazwie ECHO3B dostarczonej przez Zakład Technologii Chemicznych (Z-8) ITME. GO otrzymano zmodyfikowaną metodą Hummersona [9]. Pod względem budowy molekularnej GO przypomina plaster miodu z dodatkowymi grupami zawierającymi tlen. Ze względu na wysokie powinowactwo do cząstek wody przez te grupy, tlenek grafenu jest hydrofiliczny i można go rozpuścić w wodzie. Rozpuszczalność w wodzie ułatwia nanoszenie cienkich warstw substancji na wszelkie powierzchnie. GO był w formie zawiesiny wodnej o stężeniu 3,9 g/l. Zawiesina GO została przygotowana w czterech wersjach:

- oznaczona jako ECHO3B (Rys. 1a),
- poddana działaniu ultradźwięków, oznaczona jako CERY0 (Rys.1b),
- poddana działaniu ultradźwięków z dodatkiem surfaktantu Dabco oznaczona jako CERY1,
- poddana działaniu ultradźwięków z dodatkiem surfaktantu Pluronic, oznaczona jako CERY2.

Urządzenie zwane sonikatorem użyte do przygotowania ww. trzech wersji GO było wyposażone w sondę ultradźwiękową o średnicy 13 mm. Zastosowano moc ok. 200 W. Proces trwał 15 min. i polegał na okresowym działaniu sondy (1 s pracy i 1 s przerwy). Wytypowane surfaktanty nie powodowały koagulacji GO oraz rozkładały się w podwyższonej temperaturze z wydzielaniem jedynie produktów lotnych.

Mieszanie proszku Y_2O_3 z GO prowadzono w młynku planetarnym Fritsch przez 15 min, przy prędkości



Rys. 1. Zdjęcia płatków GO (a) przed i (b) po obróbce ultradźwiękowej. Obróbka ultradźwiękowa powodowała powstanie większej frakcji płatków o niewielkich rozmiarach (ok. 1 μ m).

Fig. 1. GO flakes before (a) and after (b) sonication. Sonication resulted in the formation of a larger fraction of the small-sized flakes (approx. 1 μ m).

obrotowej na poziomie 250 rpm. Stosowano pojemnik wykonany ze stabilizowanego 3% mol Y_2O_3 , ZrO_2 oraz kulki o średnicy 5 mm z tego samego materiału. Przygotowano mieszaniny o zawartości wagowej GO: 1 i 3%. W przypadku mniejszych niż 1% zawartości GO nie wykrywano obecności grafenu w materiale po spiekaniu. Próbkę spiekano w postaci krążków pod ciśnieniem jednoosiowym 30 MPa w piecu HP typu Astro (firmy Thermal Technology z USA) w przepływie argonu, w temperaturze 1400°C z jednogodzinnym przetrzymaniem oraz w urządzeniu SPS (skonstruowanym w Zakładzie Kompozytów Ceramiczno-Metalowych i Złączy ITME) w temperaturze 1200°C pod ciśnieniem jednoosiowym 60 MPa przez 30 min w próżni 10 - 5 mbar. Uzyskane próbki miały wymiary: średnica 27 mm, grubość ok. 4 mm i gęstość ok. 99% gęstości teoretycznej w przypadku spiekania w piecu Astro oraz odpowiednio: średnica 25 mm, a grubość ok. 2 mm i gęstość ok 97% w przypadku spiekania w urządzeniu SPS. Próbkę z czystego Y_2O_3 spiekane w SPS miały gęstość na poziomie 99% gęstości teoretycznej. Kształtki kompozytów cięto następnie na belki o wymiarach ok. 0,95 x 1,9 x 12 mm do badań wytrzymałości na zginanie trójpunktowe σ_c i odporności na pękanie K_{Ic} oraz belki o wymiarach 0,95 x 4 x 23 mm

do badań modułu Younga E , twardości H i K_{lc} z pomiarów długości pęknięć wychodzących z naroży odcisku (przy czym długość pęknięcia mierzy się od środka odcisku). Próbkę przeznaczoną na badania K_{lc} (metodą zginania trójpunktowego) nacinano za pomocą piły tarczowej o szerokości 0,2 mm na głębokość 0,8 mm, a następnie na głębokość 1 mm tarczą o szerokości 0,025 mm.

2.2. Badania właściwości mechanicznych

Przeprowadzono następujące badania właściwości mechanicznych kompozytów:

- modułu Younga E metodą zginania trójpunktowego belek o wymiarach $0,95 \times 4 \times 23$ mm przy odległości podpór $L = 20$ mm poprzez rejestrację wielkości ugięcia próbki y (za pomocą czujnika indukcyjnego umieszczonego w strzałce ugięcia belki) w funkcji przyłożonego obciążenia P . Obciążenie przykładano ze stałą prędkością 0,5 mm/min do $P_k < P_c$ (gdzie P_c – obciążenie niszczące). Test przeprowadzono na 5 próbkach. E liczono ze wzoru (1) z [14]:

$$E = \frac{L^2}{bw^2C} \left[\frac{L}{4w} + \frac{(1 + \nu)w}{2L} \right], \quad (1)$$

gdzie: b szerokość próbki = 4 mm, w grubość próbki = 0,95 mm, $C = \Delta y / \Delta P$ (stosunek przyrostu ugięcia do przyrostu obciążenia), stała Poissona $\nu = 0,3$ [8],

- twardość H za pomocą twardościomierza z wgłębnikiem Vickersa na wypolerowanych powierzchniach próbek. Wykonano po 5 odcisków przy obciążeniu $P = 29,4$ N. Wartości H liczono ze wzoru (2):

$$H = 1,8544P/(2a)^2, \quad (2)$$

gdzie: a oznacza połowę długości przekątnej odcisku Vickersa, a P obciążenie.

Twardość oraz moduł Younga badano również za pomocą nanotwardościomierza przy obciążeniu 10 mN. Zastosowano wgłębnik Berkovicha. Średnią i odchylenie standardowe liczono z co najmniej 7 pomiarów.

- wytrzymałość na zginanie trójpunktowe σ_c . Pomiar wytrzymałości σ_c prowadzono na belkach o wymiarach $0,95 \times 1,9 \times 12$ mm przy odległości podpór dolnych $L = 8$ mm i szybkości przesuwu głowicy 1 mm/min. Wytrzymałość obliczano ze wzoru (3):

$$\sigma_c = \frac{1,5 P_c L}{bw^2}, \quad (3)$$

gdzie: P_c – obciążenie niszczące, $b = 0,95$ mm, $w = 1,9$ mm.

Pomiary odporności na pękanie K_{lc} wykonano w układzie zginania trójpunktowego przy odległości podpór $L = 8$ mm na belkach z naciętymi krawędziami. Próbkę obciążano z szybkością 1 mm/min, a K_{lc} liczono ze wzoru (4):

$$K_{lc} = Y \frac{1,5 P_c L}{bw^2} c_k^{0,5}, \quad (4)$$

gdzie: Y – stała geometryczna obliczana wg [14], $b = 0,95$ mm, $w = 1,9$ mm, a $c_k = 1$ mm.

Średnia i odchylenie standardowe dla wytrzymałości i odporności na pękanie liczone było dla 5 pomiarów.

K_{lc} wyliczano też na podstawie pomiaru długości pęknięć biegnących z naroży odcisku Vickersa ze wzoru (5) z [15]:

$$K_{lc} = 0,016(E/H)^{0,5}(P/c^{1,5}), \quad (5)$$

gdzie P oznacza obciążenie wgłębnika, a c długość pęknięć wychodzących z naroży odcisku, pozostałe oznaczenia zdefiniowano wcześniej.

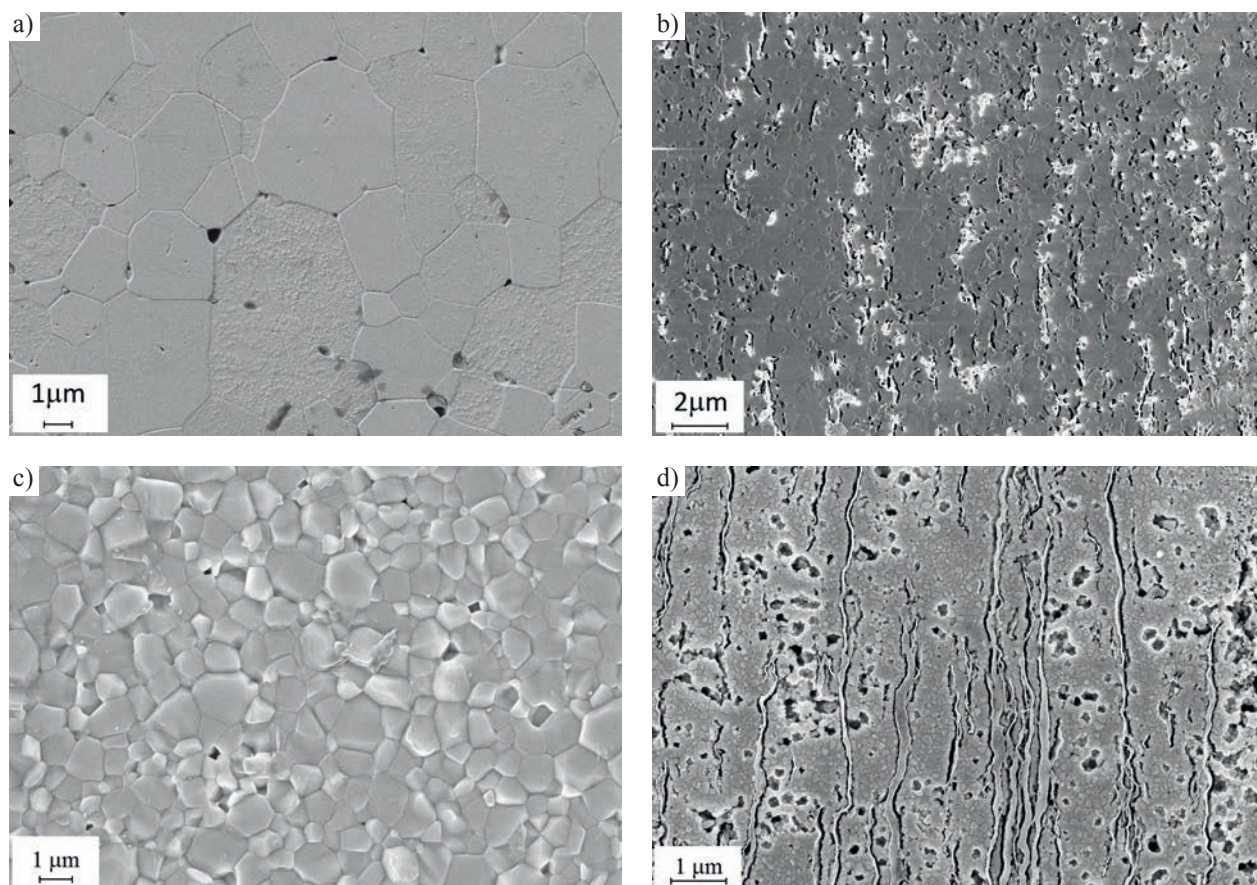
Badania wytrzymałości, odporności na pękanie oraz modułu Younga prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1446 w temperaturze pokojowej, a badania twardości za pomocą twardościomierza Zwick 3202 oraz nanotwardościomierza NanoTest Vantage firmy Micro Materials znajdującego się w Narodowym Centrum Badań Jądrowych w Świerku.

2.3. Badania mikroskopowe mikrostruktury materiału oraz przelamów

Mikrostrukturę próbek analizowano na wypolerowanych i wytrawionych powierzchniach próbek. Próbkę trawiono we wrzącym roztworze wodnym kwasu solnego przez ok. 10 s. Zdjęcia mikrostruktur oraz przelamów belek z karbem po badaniu K_{lc} (obszar poblizu czoła nacięcia) wykonano za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego AURIGA CrossBeam Workstation (Carl Zeiss). Wielkości ziaren szacowano metodą średnic Fereta za pomocą programu do analizy obrazu firmy Clemex Techn. Inc. Wyniki prezentowano w postaci średniej i odchylenia standardowego przy założeniu, że wielkości ziaren podlegają rozkładowi normalnemu.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Jak wspomniano wyżej otrzymane próbki miały gęstości na poziomie 99% (Astro) i 97% (SPS) gęstości teoretycznej wynoszącej odpowiednio dla Y_2O_3 , $Y_2O_3 + 1\% GO$ i $Y_2O_3 + 3\% GO$ - 5,03, 5,0 i 4,94 g/cm³. Widma ramanowskie zmierzone na powierzchniach próbek wykazywały przebieg charakterystyczny dla zredukowanego GO analogiczny do tego co obserwowano w [9]. Wielkości ziaren Y_2O_3 zmniejszają się w funkcji dodatku GO i wynoszą dla tworzyw spiekanych w Astro odpowiednio dla Y_2O_3 , $Y_2O_3 + 1\% GO$ i $Y_2O_3 + 3\% GO$: 11 ± 7 , 5 ± 2 i $0,3 \pm 0,1$ μm . Z kolei dla tworzywa spiekane w SPS odpowiednio dla Y_2O_3 , $Y_2O_3 + 1\% GO$ i $Y_2O_3 + 3\% GO$ wielkości ziaren wynoszą: $0,6 \pm 0,4$ oraz $0,1 \pm 0,03$ μm (dla obydwu zawartości GO). Jest to spowodowane tym,



Rys. 2. Mikrostruktura ceramiki spiekanej w piecu Astro (a) Y_2O_3 (b) $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) oraz w urządzeniu SPS (c) Y_2O_3 (d) $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0).

Fig. 2. The microstructure of ceramics sintered in the Astro furnace (a) Y_2O_3 (b) $3\% Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) and in the SPS unit (c) Y_2O_3 (d) $3\% Y_2O_3 + GO$ (CERY0).

że płatek grafenowy jest barierą dla dyfuzji atomów osnowy i dlatego ziarna sąsiadujące z takim płatkim nie mogą rosnąć tak szybko jak ziarna, które mają sąsiadów ze wszystkich stron co przesuną maksimum rozkładu wielkości ziaren w stronę mniejszych wartości [9]. Mikrostruktury wybranych próbek pokazano na Rys. 2. Jak widać na Rys. 2 b i d płatki grafenowe wprowadzone do matrycy ceramicznej lokują się na granicach międzyziarnowych w określonym kierunku, jak się okazuje, prostopadłym do kierunku prasowania podczas spiekania (zarówno w piecu Astro jak i urządzeniu SPS).

3.1. Wyniki badań próbek spiekanych w Astro

Wartości E , H , σ_c i K_{Ic} dla czystej ceramiki Y_2O_3 oraz $Y_2O_3 + 1$ i $3\% GO$ przedstawiono na Rys. 3 - 4.

Nie jest widoczne, aby dodatek GO w sposób istotny wpływał na zmniejszenie się wartości twardości. H ma mniejsze wartości dla pomiarów twardościomierzem przy sile nacisku $P = 29,4$ N niż dla pomiarów wykonanych na nanotwardościomierzu przy sile nacisku $P = 10$ mN, a porównywalne z tym co otrzymano w [8] ($7,5 \pm 0,2$ GPa) dla czystej ceramiki Y_2O_3 z ziarnem o średnicy ok. 6 μm . Zmniejszenie się zmierzonej twardości H w funkcji zastosowanej siły nacisku P zaobserwowano już wcześniej

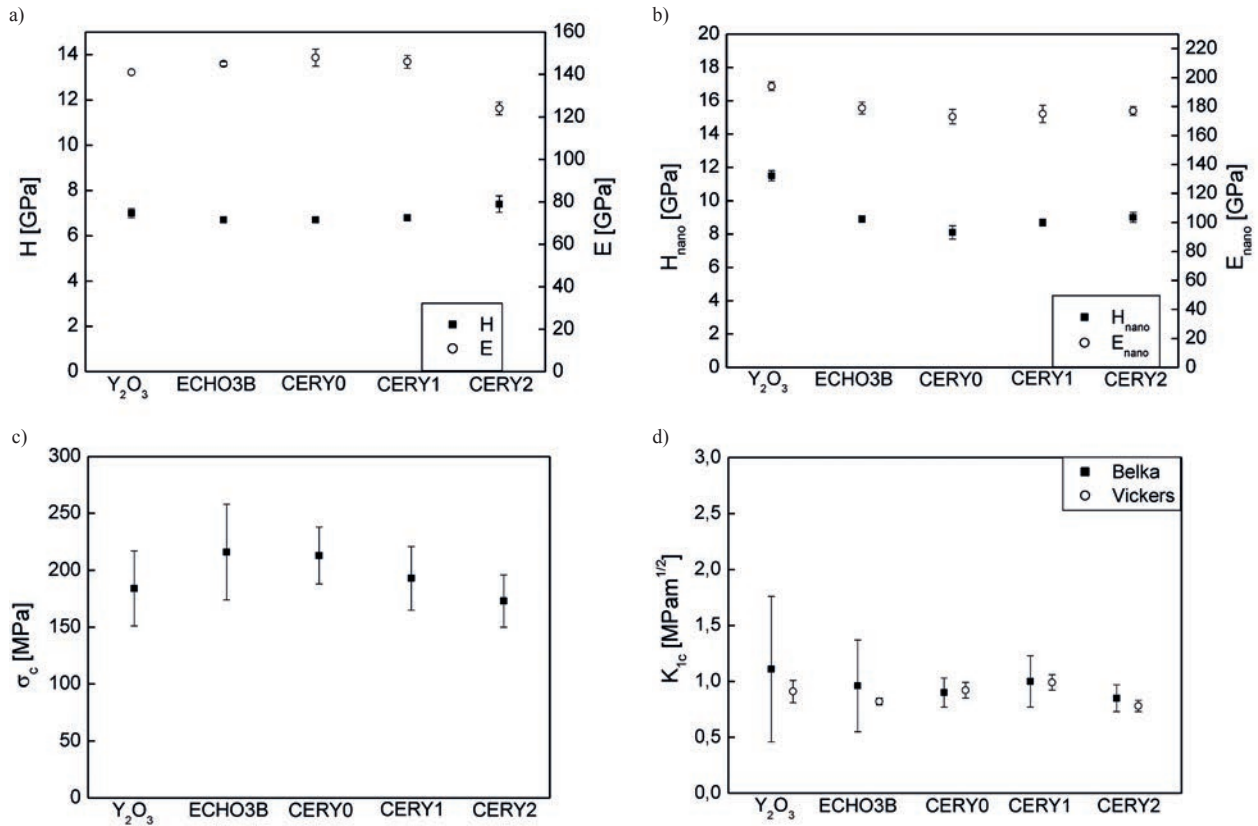
[16 - 17]. Efekt ten można opisać zależnością Meyera (6) z [16 - 17]:

$$P = A(2a)^n, \quad (6)$$

gdzie: A – stała, n – wskaźnik Meyera, $2a$ – przekątna odcisku.

Po podstawieniu (6) do (2) otrzymujemy, że $H \sim P^{(n-2)/n}$. Dla $n < 2$ występuje efekt zmniejszania się wartości H w funkcji P . Wg [16 - 17] dla materiałów ceramicznych n jest zwykle mniejsze od 2. Wartość modułu Younga E dla pomiarów na nanotwardościomierzu jest zbliżona do wyników pokazanych w pracy [18] dla czystego Y_2O_3 (pomiar metodą ściskania). Z kolei wyniki E otrzymane metodą zginania są niewiele mniejsze od uzyskanych tą samą metodą w pracy [8] (158 ± 8 GPa) dla czystego Y_2O_3 . W funkcji zawartości GO E nieznacznie się obniża.

Wytrzymałość σ_c jest wyraźnie większa dla próbek z dodatkiem GO w porównaniu z czystym Y_2O_3 (poza kompozytem CERY2 σ_c jest podobne dla 1% i 3% GO). Z kolei odporność na pękanie K_{Ic} mierzona na belce z karbem jest z reguły mniejsza dla próbek kompozytowych w porównaniu z matrycą w temperaturze pokojowej. W przypadku pomiarów metodą Vickersa dla jednego



Rys. 3. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu $Y_2O_3 + 1\% GO$ spiekane w piecu Astro. (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona węgelnikiem Vickersa przy $P = 29,4 N$, (b) E i H zmierzone za pomocą nanotwardościomierza węgelnikiem Berkovicha przy $P = 10 mN$, (c) wytrzymałość na zginanie σ_c , (d) odporność na pękanie K_{1c} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4 N$ (liczona ze wzoru (5)).

Fig. 3. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the $Y_2O_3 + 1\% GO$ composite sintered in the Astro furnace. (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4 N$, (b) E and H measured with a microhardness tester using the Berkovich indenter at $P = 10 mN$, (c) bending strength σ_c , (d) fracture toughness K_{1c} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4 N$ (calculated from the formula (5)).

kompozytu (3% GO CERY0) otrzymano wzmocnienie o ok. 30%. W wyniku dodania GO wielkość ziaren matrycy zmniejsza się. Ponieważ wytrzymałość materiału zależy od wielkości ziarna (zależność Halla-Petcha (7) [6]) to dla mniejszych ziaren matrycy w kompozycie $Y_2O_3 - GO$ powinna być zgodnie z (7) większa niż dla czystej matrycy.

$$\sigma_c = \sigma_0 + k/d^{1/2}, \quad (7)$$

gdzie: σ_0 i k - parametry zależności Halla-Petcha, a d - średnia wielkość ziaren.

Drugim czynnikiem zwiększającym wytrzymałość materiału oraz jego odporność na pękanie powinien być dodatek grafenu. Na Rys. 5 pokazano przełamy dla matrycy i kompozytu z 3% GO.

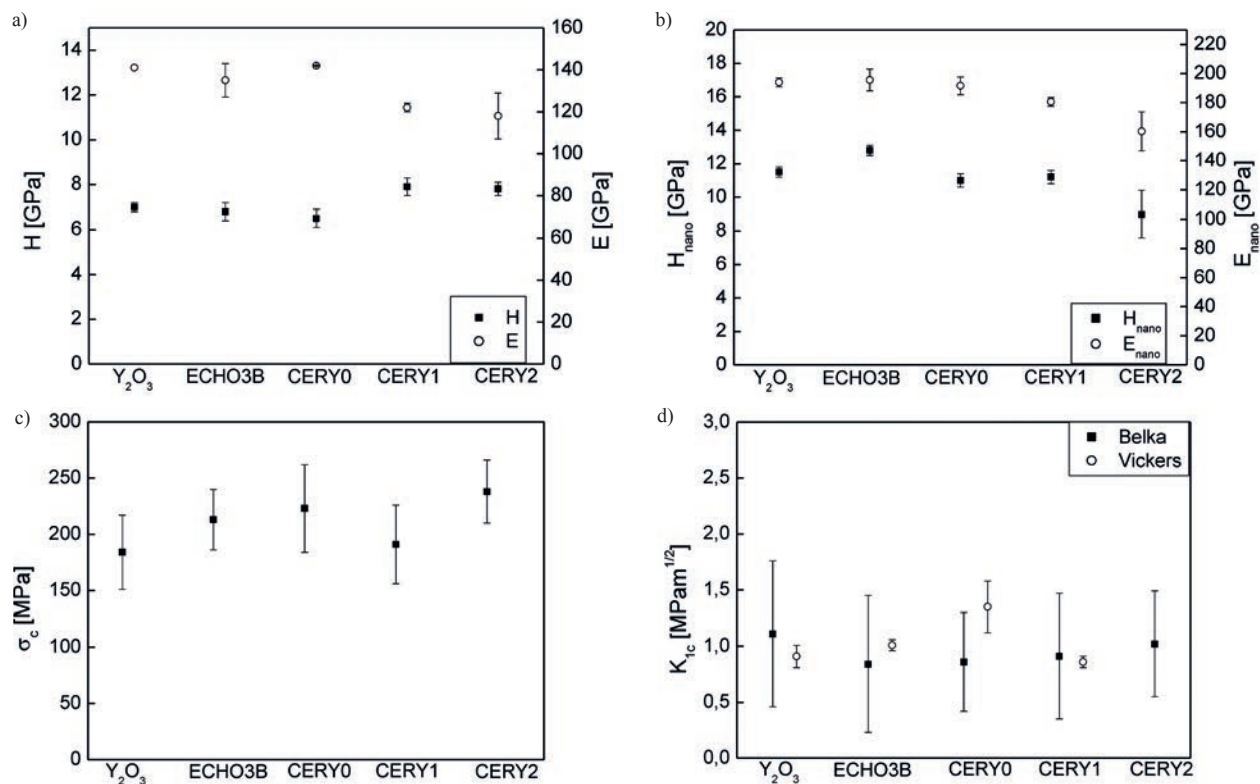
Zdjęcia przełamów kompozytu potwierdzają obserwacje z Rys. 2, że płatki grafenowe wprowadzone do matrycy ceramicznej lokują się na granicach międzyziarnowych w określonym kierunku, jak się okazuje, prostopadłym do kierunku prasowania w piecu Astro podczas spiekania. Obciążenie jest przykładane prostopadłe do kierunku ułożenia płatków grafenowych w materiale co powinno

sprzyjać wzmocnieniu wytrzymałości próbek. Sposób w jaki działają płatki grafenowe przeciwstawiając się propagacji pęknięć został pokazany na Rys. 6 dla pęknięcia od odcisku Vickersa.

Można więc dostrzec analogię z kompozytem warstwowym, w którym propagujące pęknięcie jest odchylane i zatrzymywane na granicy warstwy słabej i mocnej mechanicznie [19].

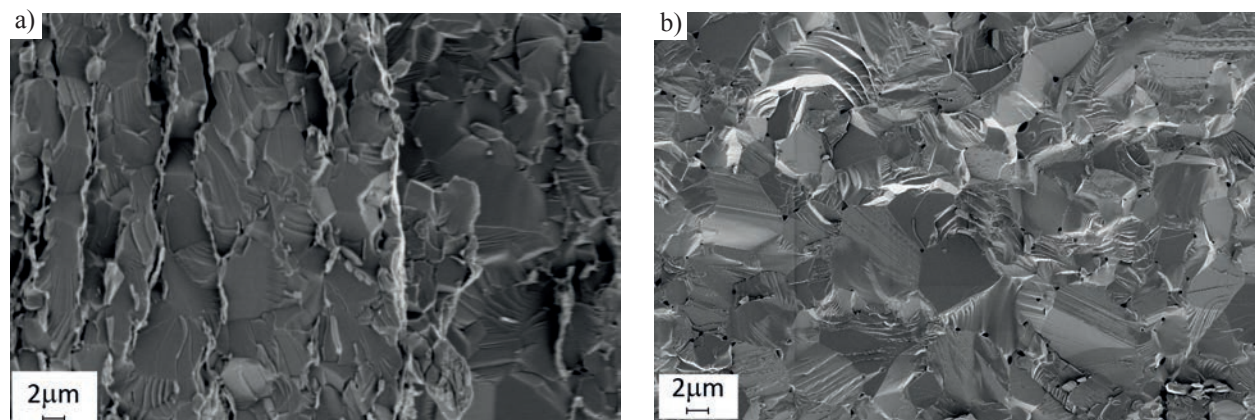
Pęknięcia Vickersa biegnące równoległe do płatków są nieco dłuższe od biegnących prostopadłe do nich. K_{1c} liczone dla tych pierwszych dla kompozytu z Rys. 6b wynosi $1,11 MPam^{1/2}$, a dla prostopadłych do płatków - $1,45 \pm 0,19 MPam^{1/2}$. Wartość K_{1c} zaznaczona na Rys. 4d dla kompozytu CERY0 ($1,35 \pm 0,23 MPam^{1/2}$) wyliczona jest dla uśrednionych długości pęknięć c (mierzonych w obu kierunkach).

Obróbka ultradźwiękowa tlenku grafenu spowodowała zmniejszenie się rozmiarów płatków (Rys. 1), a z kolei dodatek surfaktantu miał sprzyjać bardziej równomiernemu rozprowadzeniu GO w mieszaninie co w rezultacie powinno polepszyć właściwości mechaniczne spieczonego kompozytu. Jednak jak wskazują na to wyniki zamieszczone na Rys. 3 - 4 to ani sonikacja ani dodatki



Rys. 4. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu Y_2O_3 + 3% GO spiekane w piecu Astro. (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona wglębnikiem Vickersa przy $P = 29,4$ N, (b) E i H zmierzone za pomocą nanotwardościomierza wglębnikiem Berkovicha przy $P = 10$ mN, (c) wytrzymałość na zginanie σ_c , (d) odporność na pękanie K_{1c} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4$ N (liczona ze wzoru (5)).

Fig. 4. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the Y_2O_3 + 1% GO composite sintered in the Astro furnace. (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4$ N, (b) E and H measured by a microhardness tester using the Berkovich indenter at $P = 10$ mN, (c) bending strength σ_c (d) fracture toughness K_{1c} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4$ N (calculated from the formula (5)).



Rys. 5. Przelamy próbek: (a) Y_2O_3 , (b) Y_2O_3 + 3% GO (CERY0) (spiekane w piecu Astro). Pęknięcia biegną poprzez ziarna.

Fig. 5. Micrographs of fracture surfaces: (a) Y_2O_3 , (b) Y_2O_3 + 3% GO (CERY0) (sintered in the Astro furnace). Crack propagation is transgranular.

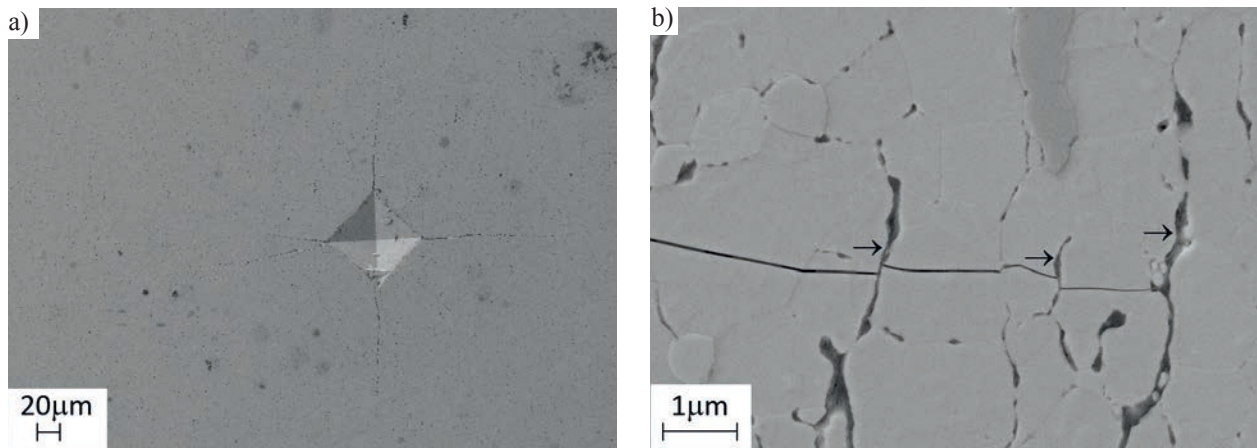
nie spowodowały wzrostu wartości badanych parametrów mechanicznych. Wyjątkiem są tu wyniki K_{1c} dla pomiarów metodą Vickersa dla 3% dodatku GO typu CERY0 gdzie nastąpił wzrost o ok. 50%.

3.2. Wyniki badań próbek spiekanych w urządzeniu SPS

Wartości E , H , σ_c i K_{1c} dla czystej ceramiki Y_2O_3 oraz

Y_2O_3 + 1 i 3% GO przedstawiono na Rys. 7 - 8.

Z Rys. 7a i 8a wynika, że dodatek GO nieznacznie zmniejsza twardość oraz poza przypadkiem kompozytu CERY0 również moduł Younga dla tworzyw spiekanych w urządzeniu SPS. Wytrzymałość σ_c wzrasta o blisko 60% dla kompozytu o 1% zawartości GO (oznaczonego jako CERY2), ale spada dla 3% do poziomu czystego



Rys. 6. Pęknięcia od odcisku Vickersa w próbce: (a) $Y_2O_3 + 1\%$ GO (CERY0) i (b) $Y_2O_3 + 3\%$ GO (CERY0). Pęknięcie przemieszczające się prostopadle do grafenowych płatków jest przez nie skręcane i blokowane (miejsca te pokazują strzałki).

Fig. 6. Crack system developed for the Vickers indenter in the sample: (a) $Y_2O_3 + 1\%$ GO (CERY0) and (b) $Y_2O_3 + 3\%$ GO (CERY0). Cracks moving perpendicular to the graphene flakes are twisting and being blocked (these places are indicated by arrows).

Y_2O_3 . Wyniki te jednak budzą pewne wątpliwości i będą dyskutowane w dalszej części artykułu. Odporność na pękanie K_{Ic} mierzona na belce z karbem oraz metodą Vickersa wzrasta w funkcji zawartości GO do ok. 80% odpowiednio dla tworzywa CERY0 i CERY2. Podobnie jak w przypadku próbek spiekanych w Astro i tutaj występuje zjawisko anizotropii związanej z układaniem się płatków grafenowych w tworzywie prostopadle do kierunku obciążenia przykładanego w trakcie spiekania (Rys. 2d i 9).

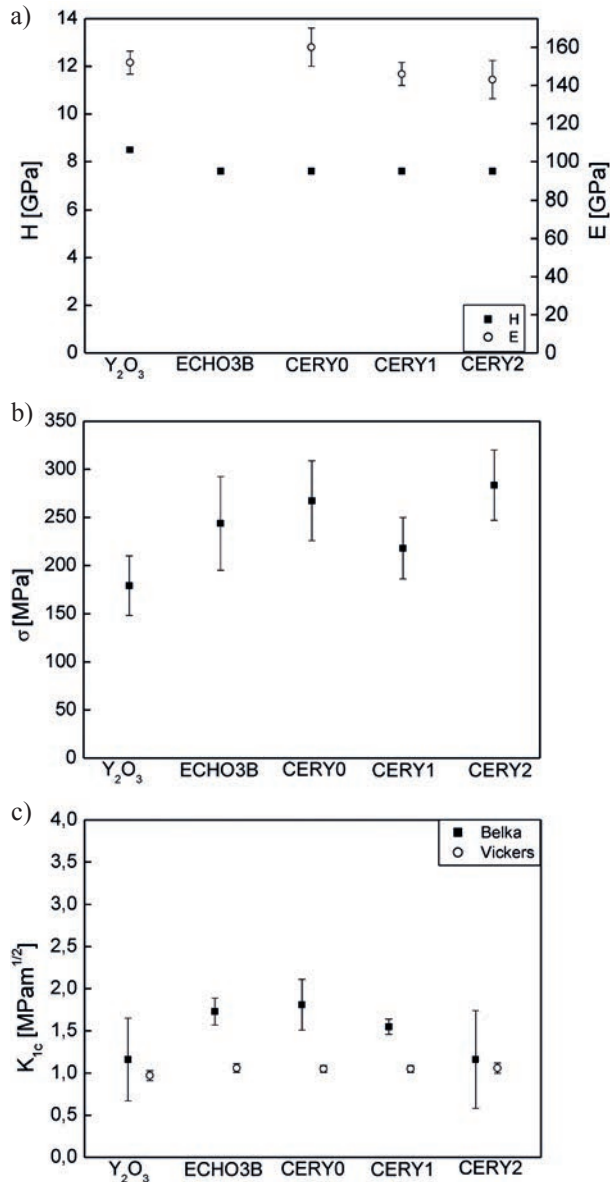
Na Rys. 10 pokazano pęknięcie Vickersa przemieszczające się prostopadle do płatków grafenowych (odchylane przez nie). K_{Ic} liczone dla dłuższych pęknięć równoległych do płatków wynosi $1,04 \pm 0,11 \text{ MPam}^{1/2}$, a dla krótszych prostopadłych - $1,61 \pm 0,16 \text{ MPam}^{1/2}$. Wartość średnia K_{Ic} dla rozważanego na Rys. 10 kompozytu CERY1 o zawartości 3% GO wynosi $1,25 \pm 0,15 \text{ MPam}^{1/2}$.

Analizując wpływ sposobu przygotowania zawiesiny GO do kompozytu można stwierdzić, że największe wartości odporności na pękanie oraz wytrzymałości na zginanie otrzymano dla CERY0 i CERY2 (odpowiednio 3% i 1% GO).

Porównanie wyników otrzymanych dla próbek spiekanych w piecu Astro oraz w urządzeniu SPS pokazuje, że największą wytrzymałość na zginanie miały próbki spiekane w SPS ($\sigma_c = 284 \pm 37 \text{ MPa}$) dla 1% zawartości GO (wersja CERY2) co w porównaniu próbkami Y_2O_3 ($\sigma_c = 179 \pm 31 \text{ MPa}$) dało wzmocnienie ok. 60%. W przypadku próbek z Astro to wzmocnienie wytrzymałości wynosiło ok. 30%, przy czym tę największą wytrzymałość ($\sigma_c = 238 \pm 73 \text{ MPa}$) otrzymano dla 3% zawartości GO (również wersja CERY2), a próbki Y_2O_3 miały $\sigma_c = 184 \pm 33 \text{ MPa}$. Z kolei w przypadku odporności na pękanie największą wartość otrzymano dla próbek spiekanych w SPS ($K_{Ic} = 2,07 \pm 0,24 \text{ MPam}^{1/2}$) dla 3% GO (wersja CERY0) co w porównaniu z próbkami Y_2O_3 ($K_{Ic} = 1,16 \pm 0,49 \text{ MPam}^{1/2}$) dało wzmocnienie ok. 80% (porównujemy tu wyniki otrzymane na belkach karbem). Zbliżone rezultaty otrzymano

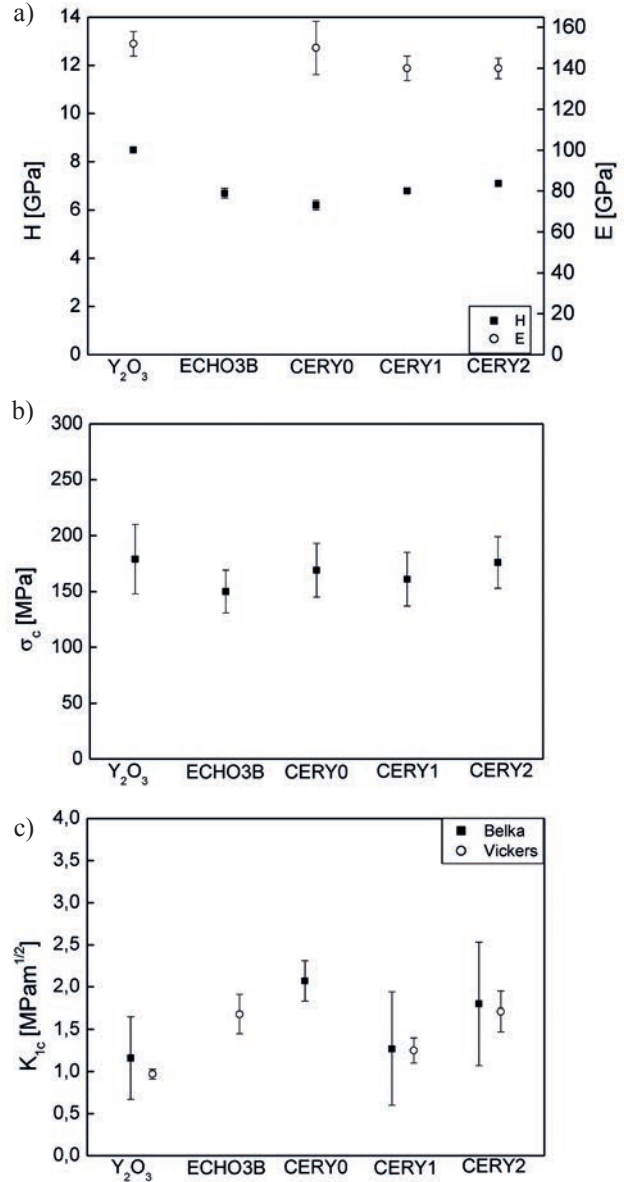
dla pomiarów K_{Ic} otrzymanych metodą Vickersa tylko dla wersji GO CERY2. W przypadku próbek spiekanych w Astro K_{Ic} mierzone na belkach z karbem nie zwiększało się w funkcji zawartości GO. Z kolei K_{Ic} mierzone metodą Vickersa zwiększyło się o ok. 50%, ale tylko dla 3% dodatku GO w wersji CERY0.

Próbki z czystego Y_2O_3 spieczone w piecu Astro i urządzeniu SPS miały niemal identyczne wartości wytrzymałości oraz odporności na pękanie pomimo, że różniły się wielkościami ziaren ($11 \pm 7 \mu\text{m}$ dla Astro i $0,6 \pm 0,4 \mu\text{m}$ dla SPS) przy tej samej gęstości względnej (ok. 99% gęstości teoretycznej). W pracy [6] dla ceramiki Y_2O_3 o wielkości ziaren $6 \pm 3 \mu\text{m}$ $\sigma_c = 184 \pm 20 \text{ MPa}$, a więc tyle samo co ceramiki czyste badane w niniejszej pracy (Rys. 3 - 4, 7 - 8). W pracy [6] badano również ceramiki o wielkościach ziaren 18 ± 10 i $44 \pm 19 \mu\text{m}$ i stwierdzono, że wytrzymałości materiałów spadają w funkcji wielkości ziaren zgodnie z zależnością Halla-Petcha (7). Tutaj takiej zależności nie obserwuje się. Wysłunięto przypuszczenie, że inne czynniki jak np. stan powierzchni próbek (rozkład wad na tych powierzchniach) poddanych naprężeniu rozciągającemu w trakcie testu zginania odgrywa zasadniczą rolę. Powierzchnie próbek po Astro powstały w wyniku cięcia piłą, zaś powierzchnie próbek spiekanych w SPS były szlifowane z wyjątkiem próbek o zawartości 1% GO. W celu sprawdzenia jaki wpływ ma rodzaj powierzchni próbki rozciąganej przy zginaniu wykonano serie pomiarów wytrzymałości na próbkach z Y_2O_3 spiekanej w piecu Astro ustawiając je tak aby rozciągana była powierzchnia szlifowana. Otrzymano $\sigma_c = 137 \pm 15 \text{ MPa}$. A więc otrzymana wartość była o ok. 34% mniejsza od tej otrzymanej dla powierzchni po cięciu ($184 \pm 33 \text{ MPa}$). Ponieważ autorzy nie dysponowali próbkami SPS z powierzchnią po cięciu przyjęli założenie, że podobne proporcje wytrzymałości dla powierzchni po cięciu i szlifowaniu występują w przypadku tych próbek. Oszacowana w ten sposób prawdopodobna wytrzymałość dla ceramiki



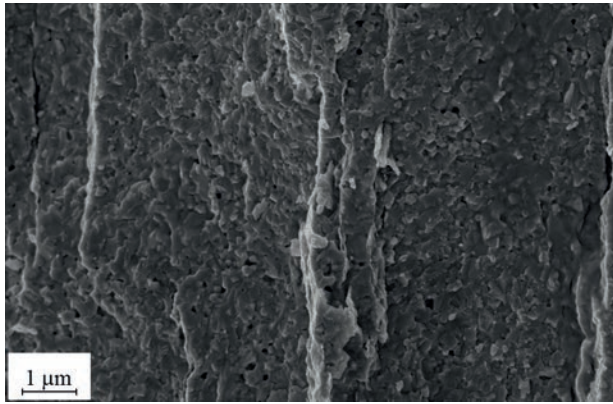
Rys. 7. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu $Y_2O_3 + 1\%$ GO spiekane w urządzeniu SPS: (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona węgelnikiem Vickersa przy $P = 29,4$ N, (b) wytrzymałość na zginanie σ_c , (c) odporność na pęknięcie K_{IC} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4$ N (liczona ze wzoru (5)).
Fig. 7. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the $Y_2O_3 + 1\%$ GO composite sintered in the Astro furnace: (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4$ N, (b) bending strength σ_c , (c) fracture toughness K_{IC} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4$ N (calculated from the formula (5)).

Y_2O_3 spiekanej w SPS wynosiłaby ok. 240 MPa. Jeśli przyjąć parametry równania Halla-Petcha (7) z [6] to wyliczona stąd wytrzymałość dla ceramiki o wielkości ziarna $0,6 \mu m$ wynosiłaby ok. 270 MPa. Te wyliczone wartości wytrzymałości na zginanie dla ceramiki Y_2O_3 są zbliżone z wynikami otrzymanymi



Rys. 8. Wpływ sposobu przygotowania zawiesin GO na właściwości mechaniczne kompozytu $Y_2O_3 + 3\%$ GO spiekane w urządzeniu SPS: (a) moduł Younga E wyznaczony metodą zginania i twardość H wyznaczona węgelnikiem Vickersa przy $P = 29,4$ N, (b) wytrzymałość na zginanie σ_c , (c) odporność na pęknięcie K_{IC} zmierzona metodą zginania belki (liczona ze wzoru (4)) oraz metodą Vickersa dla $P = 29,4$ N (liczona ze wzoru (5)).
Fig. 8. The influence of the preparation of the GO suspension on the mechanical properties of the $Y_2O_3 + 3\%$ GO composite sintered in the Astro furnace: (a) Young's modulus E determined by bending and hardness H determined by the Vickers indenter at $P = 29.4$ N, (b) bending strength σ_c , (c) fracture toughness K_{IC} measured by bending the beam (calculated from the formula (4)) and by the Vickers method at $P = 29.4$ N (calculated from the formula (5)).

w [20] dla tej ceramiki o wielkości ziaren $0,7 \mu m$ gdzie $\sigma_c = 221 \pm 36$ MPa. W [20] w teście na zginanie trójpunktowe badano próbki o przekroju 4×4 mm przy rozstępie podpór 19 mm, w związku z czym otrzymane wyniki mogą być nieco mniejsze od otrzymanych w tej pracy ze względu na większą objętość zginanego materiału niż u nas co



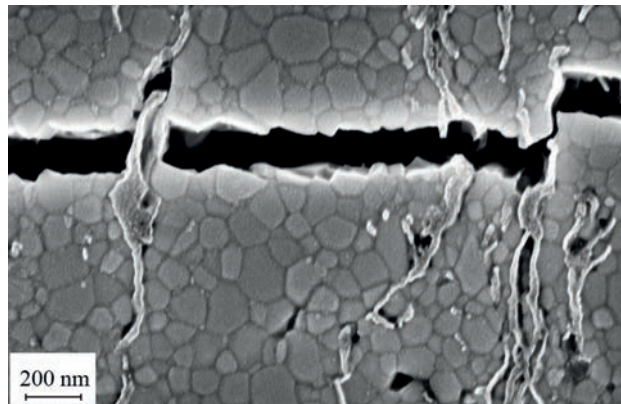
Rys. 9. Przelam próbki $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) (spiekana w urządzeniu SPS). Pęknięcie biegnie poprzez ziarna.

Fig. 9. Micrographs of fracture surfaces $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY0) (sintered in the SPS unit). Crack propagation is transgranular.

zwiększa prawdopodobieństwo występowania większych wad. Dla przypomnienia nasze próbki posiadały przekrój $0,95 \times 1,9$ mm, a rozstaw podpór wynosił 8 mm. A więc przy założeniu, że wytrzymałość matrycy Y_2O_3 spiekanej w SPS mieści się w granicach 240 – 270 MPa trudno mówić o wzmocnieniu materiału kompozytowego (dla 1% GO σ_c mieści się w granicach 218 – 284 MPa) tak jak to jest pokazane na Rys. 7b. Z kolei jednak wyniki wytrzymałości dla 3% GO (Rys. 8b) wydają się zaniżone, należało by oczekiwać, że powinny być one zbliżone do tych dla 1% GO tak jak jest to w przypadku próbek spiekanych w Astro (Rys. 3c i 4c). Dyskutowane wątpliwości dotyczące jakości wyników wytrzymałości nie odnoszą się do wyników odporności na pękanie. W tym wypadku karby na belkach i powierzchnie do badań wgłębniakiem Vickersa we wszystkich przypadkach są przygotowane w ten sam sposób, a uzyskane wyniki wskazują na znaczące wzmocnienie K_{Ic} ceramiki Y_2O_3 płatkami grafenowymi. Nie jest jasne dlaczego dodatek GO w przypadku próbek spiekanych w piecu Astro nie powodował poza jednym przypadkiem wzrostu odporności na pękanie w przeciwieństwie do przypadku próbek spiekanych w urządzeniu SPS. W metodzie SPS temperatura spiekania jest niższa o $200^\circ C$ niż w Astro, krótszy jest też czas spiekania. W związku z tym być może destrukcja płatków grafenowych podczas spiekania w urządzeniu SPS jest mniejsza niż podczas spiekania w piecu Astro co powoduje wzrost odporności na pękanie kompozytów.

4. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono rezultaty badań właściwości kompozytów Y_2O_3 - grafen. Kompozyty otrzymano poprzez zmieszanie w wodzie proszku Y_2O_3 oraz tlenku grafenu (GO) w postaci zawiesin wodnych przygotowanych w różny sposób, a następnie spiekaniu ich w piecu Astro i metodą SPS. Poza przypadkiem K_{Ic} dla kompozytu 3%



Rys. 10. Pęknięcia od odcisku Vickersa w próbce $Y_2O_3 + 3\% GO$ (CERY1) (spiekana w urządzeniu SPS).

Fig. 10. Crack propagation from Vickers indentation in the $Y_2O_3 + 3\% GO$ sample (CERY1) (sintered in the SPS unit).

GO (wersja CERY0) sposób przygotowania zawiesiny GO nie miał znaczenia dla wartości mierzonych parametrów mechanicznych. Okazało się, że w funkcji zawartości GO dla próbek spiekanych w piecu Astro:

- twardość Vickersa nie zmienia się,
- moduł Younga zmniejsza się nieznacznie,
- wytrzymałość na zginanie zwiększa się do ok. 30% (dla 3% GO),
- odporność na pękanie mierzona metodą belki z karbem spada, ale wzrasta dla metody Vickersa np. dla dodatku 3% GO (wersja CERY0) o ok. 50%.

Dla próbek spiekanych w urządzeniu SPS z zastosowanych zawiesin GO najlepsze wyniki wytrzymałości i odporności na pękanie otrzymano dla wersji CERY0 i CERY2. W funkcji zawartości GO:

- twardość i moduł Younga zmniejszają się nieznacznie,
- odporność na pękanie mierzona zarówno metodą belki z karbem jak i wgłębniakiem Vickersa wzrasta maksymalnie do ok. 80% dla 3%GO.

Nie określono jednoznacznie wpływu zawartości GO na wytrzymałość próbek.

Badania mikrostruktury i przelamów próbek pokazały, że w wyniku zastosowanej technologii spiekania pod ciśnieniem jednoosiowym wprowadzone płatki GO układały się w kierunku prostopadłym do kierunku prasowania. Może prowadzić to do anizotropii właściwości mechanicznych otrzymanego kompozytu; pęknięcie propagujące się prostopadle do płatków GO jest przez nie skręcane i blokowane. W przeciwieństwie do innych cytowanych w literaturze ceramik w przypadku Y_2O_3 trzeba zastosować stosunkowo duże (nie mniej niż 1% wagowo) dodatki GO aby wywołać efekt wzmocnienia. W dostępnej literaturze nie znaleziono artykułów dotyczących kompozytów ceramiki Y_2O_3 z grafenem, a więc należy uznać zaprezentowane wyniki za pionierskie i kontynuować badania nad modyfikowanymi kompozytami tego rodzaju.

Podziękowania

Artykuł powstał w wyniku realizacji w ITME w 2015 r. tematu statutowego kierowanego przez dr. Marka Bonieckiego. Autorzy serdecznie dziękują p. mgr. Andrzejowi Gładkiemu za wykonanie obliczeń rozkładów wielkości ziaren w badanych kompozytach.

Literatura

- [1] Micheli A. L., Dungan D. F., Mantese J. V.: High-density yttria for practical ceramic applications, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 709 - 711
- [2] Kumar A. S., Durai A. R., Sornakumar T.: Yttria ceramics: cutting tool application, *Mater. Lett.*, 2004, 58, 1808 - 1810
- [3] Kong J., Takaichi J. L. K., Uematsu T., Ueda K., Tang D. Y., Shen D. Y., Yagi H., Yanagitani T., Kaminskii A. A.: Diode-pumped Yb: Y_2O_3 ceramic laser, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, 82, 2556 - 2558
- [4] Boniecki M.: Projekt badawczy NCN (Opus1) nr 2011/01/B/ST8/02635 pt.: Właściwości mechaniczne i odporność na szoki termiczne przezroczystej ceramiki Y_2O_3 w funkcji mikrostruktury i temperatury realizowany od 13.12.2011 do 12.06.2015 r.
- [5] Boniecki M., Librant Z. i inni: Fracture mechanics of Y_2O_3 ceramics at high temperatures, CIMTEC 2014 13th International Ceramics Congress, June 8-13/2014 Montecatini Terme, Italy (artykuł opublikowano na stronie www.scientific.net, *Advances in Science and Technology*, 2014, 89, 88 - 93).
- [6] Boniecki M., Jach K., Librant Z. i inni: Mechanika kruchego pęknięcia ceramiki Y_2O_3 , VIII Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna, Polska Ceramika 2014, AGH, Kraków, 7 - 10.09.2014 (artykuł opublikowano w *Materiałach Ceramicznych*, 2015, 67, 1, 43 - 47)
- [7] Boniecki M., Librant Z., i inni: The thermal shock resistance of Y_2O_3 , 14th International Conference European Ceramic Society, 21 - 25 June 2015, Toledo, Spain, artykuł opublikowano w *Ceramics International*, 2016, 42, 10215 - 10219
- [8] Boniecki M., Librant Z., i inni: Odporność na pęknięcie ceramiki Y_2O_3 , X Konferencja Polskiego Towarzystwa Ceramicznego, Zakopane, 17 - 20 września 2015 r., artykuł opublikowano w *Materiałach Ceramicznych*, 2015, 67, 4, 378 - 382
- [9] Boniecki M., Librant Z. i inni: Mechanika kruchego pęknięcia ceramiki korundowej wzmocnionej płatkami grafenowymi, *Materiały Elektroniczne* 2013, 41, 4, 3 - 9
- [10] Ya-Fei Chen, Jian-Qiang Bi, Chong-Long Yin, Guang-Lei You: Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites, *Ceramics International*, 2014, 40, 13883 - 13889
- [11] Bin Lee, MinYoung Koo, Sun Hwan Jin, Kyung Tae Kim, Soon H. Hong: Simultaneous strengthening and toughening of reduced graphene oxide/alumina composites fabricated by molecular-level mixing process, *Carbon*, 2014, 78, 212 - 219
- [12] Porwal H., Tatarko P., Grasso S., Khalia J., Dlouhy I., Reece M.J.: Graphene reinforced alumina nanocomposites, *Carbon*, 2013, 64, 359 - 369
- [13] Liu J., Yan H., Jiang K.: Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceram. Int.*, 2013, 39, 6215 - 6221
- [14] Fett T., Munz D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-curve behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 75, 4, 958 - 963
- [15] Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I. Direct crack measurements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1981, 64, 9, 533 - 538
- [16] Csehova E., Andrejovska J., Limpichaipant A., Dusza J., Todd R.: Indentation load-size effect in Al_2O_3 - SiC nanocomposites, *J. Electrical Engineering*, 2010, 61, 5, 305 - 307
- [17] Andrejovska J., Dusza J.: Hardness and indentation load/size effect in silicon based materials. NANOCON 2009, Conference Proceedings, 20 - 22.10.2009 Roznov pod Radhostem, Czech Republic
- [18] Palko J. W., Kriven W. M., Sinogeikin S. V., Bass J. D., Sayir A.: Elastic constants of yttria (Y_2O_3) monocrystals to high temperatures, *J. Appl. Phys.*, 2001, 89, 7791 - 7796
- [19] Tomaszewski H., Węglarz H., Wajler A., Boniecki M., Kaliński D.: Multilayer ceramic composites with high failure resistance, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2007, 27, 1373 - 1377
- [20] Desmaison-Brut M., Montintin J., Valin F., Boncoeur M.: Influence of processing conditions on the microstructure and mechanical properties of sintered yttrium oxides, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1995, 78, 4, 716 - 722

Hydrofobowe powrocyia organiczne na gładkich podłożach i na podłożach z rozwiniętą powierzchnią

Beata Stańczyk, Lech Dobrzański, Krzysztof Góra, Katarzyna Jach, Andrzej Jagoda

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych
ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa
e-mail: Beata.Stanczyk@itme.edu.pl

Streszczenie: W artykule scharakteryzowano własności hydrofobowe warstw organicznych uzyskanych na powierzchniach gładkich i z celowo rozwiniętą powierzchnią, której geometria była przedmiotem badań. Przebadano własności żywic takich jak: polifluorowinylyden, polimetakrylan metylu, octatrichlorosilan. Przedstawiono cechy tych materiałów w zależności od rodzaju nośnika, sposobu przygotowania roztworu roboczego oraz metody osadzania na różnych powierzchniach. Własności hydrofobowe otrzymanych warstw weryfikowano za pomocą pomiarów kąta zwilżania (CA) statycznej kropli wody i metodą dynamiczną. Uzyskano wartości CA na poziomie od ok. 135° do 180°.

Słowa kluczowe: powierzchnia hydrofobowa, kąt zwilżania, PMMA, PVDF, OTS

Hydrophobic organic layers on smooth and 3-dimensional developed surfaces

Abstract: In this paper we present the hydrophobic properties of organic layers obtained on both smooth and 3D surfaces. the geometry of which has been the research topic. We have investigated polymers such us: polyvinylidene fluoride, poly (methyl methacrylate), octatrichlorosilane. The properties of these layers depending on their preparation and deposition method have been determined. We have verified the wetting contact angle by performing static and dynamic measurements. The obtained values of the wetting contact angle have been in the 135° - 180° range.

Key words: hydrophobic surface, wetting, contact angle, PMMA, PVDF, OTS

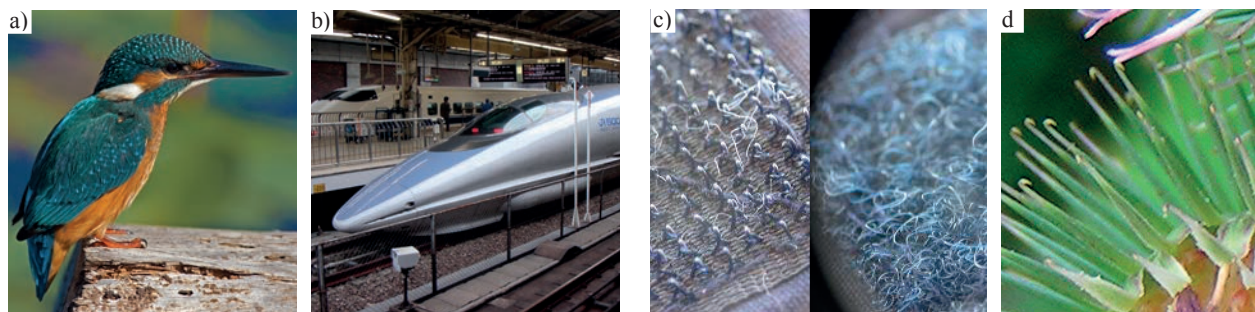
1. Wstęp

Słowo bionika lub inaczej biomimetyka pochodzi z języka greckiego: „bios - życie, mimesis – naśladować”. Jest to nauka zajmująca się obserwacją genialnych rozwiązań natury, naśladownictwem i adaptacją zjawisk dla potrzeb techniki. Projekty samolotów i okrętów Leonarda da Vinci (1452 – 1519 r.) można uznać za pierwsze przykłady odwzorowywania natury. Dzisiaj nikt nie zastanawia się skąd pochodzi zapięcie typu rzep, czy aerodynamiczny kształt superszybkiego pociągu Shinkansen (Rys. 1). Szwajcarski inżynier George de Mestral zirytowany czyszczeniem skóry psa po każdym spacerze zaczął się zastanawiać jaki jest mechanizm silnego wiązania nasion rzepienia pospolitego. Dziesięć lat później opatentował zapięcie VELCRO – zwane pospolicie rzepem.

Natomiast pierwowzorem kształtu pociągu Shinkansen był dziób zimorodka. Informacje o upierzeniu sowy wykorzystano by zredukować poziom wytwarzanego w czasie jazdy hałasu [1].

Kolejnym wzorem do naśladowania, inspiracją do rozwoju nauki o funkcjonalizacji powierzchni, nadaniu jej odpowiednich właściwości np. hydrofobowych lub samoczyszczących jest liść lotosu [2 - 3].

Liść lotosu swoje superhydrofobowe właściwości zawdzięcza chropowatości powierzchni oraz pokryciu wzgórków kryształkami wosku o średnicy 1 nm (Rys. 2.) [1]. Chropowatość powierzchni została oceniona za pomocą pomiarów mikroskopem elektronowym. Oszacowane wymiary struktur powierzchni są następujące: wzgórki o średnicy 10 μm i wysokości 10 μm z przerwą 20 μm. Hydrofobowy efekt liścia lotosu został zaobserwowany piętnaście lat temu przez Wilhelma Barthlotta i Christopha



Rys. 1. Przykłady zastosowania bioniki w życiu codziennym: a, b) zimorodek - pociąg Shinkansen, c, d) zapięcie VELCRO - ha-czyki na owocostanie łopianu.

Fig. 1. Application of bionics in everyday live: a, b) Shinkansen train – kingfisher, c, d) velcro - hooks burdock.



Rys. 2. Liść lotosu i struktura jego powierzchni.
Fig. 2. A lotus leaf and its surface structure.

Neinhuisa. Od tego czasu tematyka związana z rozwojem hydrofobowości jest wciąż rozwijana.

Prowadzone są badania w wielu kierunkach np.:

- uzyskania nowych materiałów hydrofobowych,
- oceny wpływu profilu powierzchni hydrofobowej,
- badanie statyczne i dynamiczne oddziaływań cieczy z powierzchnią,
- badania cieczy przechłodzonej w kontakcie z powierzchnią.

Autorzy artykułu *Design of Ice-free Nanostructured Surfaces Based on Repulsion of Impacting Water Droplets* sugerują [4], że nanoszenie materiałów na powierzchnie ustrukturyzowane minimalizuje zjawisko zarodkowania lodu lub powoduje całkowite wycofanie się kropelek wody. W *Advanced Materials* w 2010 r. ukazała się publikacja Javad Rafiee, Mohammed A. Rafiee, Zhong-Zhen Yu, i Nikhil Koratkar [5] mówiąca o zmianie właściwości materiału kompozytowego zależnie od rodzaju nośnika użytego przy jego nakładaniu. Przedstawiony został przykład warstwy otrzymanej z roztworu płatków grafenu w wodzie i w acetonie oraz wyniki pomiarów kąta zwilżania na różnych podłożach. Uzyskane warstwy grafenu wykazują właściwości odpowiednio: superhydrofilowe i superhydrofobowe. Wpływ na właściwości uzyskiwanych powierzchni ma także sposób nakładania odpowiednich polimerów. Problem ten poruszony jest w *Central European Journal of Physics* w artykule pt. *Hydrophobization of epoxy nanocomposite surface with 1H, 1H, 2H, 2H - perfluorooctyltrichlorosilane for superhydrophobic properties* [6].

W celu nadania powierzchniom pożądaných właściwości prowadzi się różnego rodzaju funkcjonalizacje. Polegające na działaniu czynników fizycznych i chemicznych, które modyfikują topografię, zmieniają polarność, energię powierzchniową (i tym samym zmieniają właściwości hydrofobowe czy hydrofilowe). W procesach funkcjonalizacji korzystne jest zjawisko pojawienia się odpowiednich grup funkcyjnych np. grup -OH. Taki proces funkcjonalizacji określany hydroksylacją umożliwia kowalencyjne związanie żywicy z materiałem podłoża.

W artykule przedstawione zostały wyniki badań do-

tyczących uzyskania powierzchni hydrofobowych. Do funkcjonalizacji podłoży wykorzystano takie żywice polimerowe jak: polifluoro winyliden, polimetakrylan metylu, octadecyloamina, octatrchlorosilan. Analizowano wpływ rozwinięcia powierzchni na właściwości hydrofobowe otrzymywanych warstw wykonując badania porównawcze na gładkich płytkach krzemowych i z założoną geometrią wzoru. Określano również cechy materiałów w zależności od rodzaju nośnika, sposobu przygotowania oraz metody osadzania na różnych powierzchniach. Właściwości hydrofobowe oceniano metodą statyczną i dynamiczną za pomocą pomiarów kąta zwilżania.

2. Opis eksperymentu

2.1. Ukształtowanie powierzchni

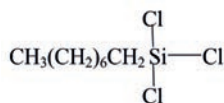
W prowadzonych eksperymentach, ze względu na ich łatwą dostępność i opracowane metody obróbki wykorzystywano czterocalowe płytki Si (ITME) o orientacji (100). Żądaną geometrię powierzchni uzyskiwano za pomocą technik fotolitograficznych i procesów kriogenicznego trawienia w urządzeniu typu Alcatel ICP 601E. Proces trawienia kriogenicznego krzemu na głębokość ok. 10 μm , prowadzono w atmosferze mieszaniny gazów SF_6 i O_2 , z szybkością trawienia ok. 1 $\mu\text{m}/\text{min}$. Maskę stanowiło SiO_2 o grubości ok. 400 nm. Tlenek krzemu otrzymano w wyniku termicznego utleniania podłoży krzemowych w piecu typu PEO 603. Założoną geometrię maski uzyskano za pomocą fotolitografii i trawienia mokrego. Zastosowano maskę fotolitograficzną ze strukturami o wymiarach 20/10 (m/d - gdzie m oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a d średnicę tego otworu); 10/20 (w/p - gdzie w to bok kwadratu wzgórek, a p przerwa - odległość między wzgórkami); 15/5 (w/p - wzgórek/ przerwa); 10/10 μm (w/p - wzgórek/przerwa) (Rys. 3). Roztworem trawiącym była mieszanka buforowa o składzie $\text{NH}_4\text{:HF:H}_2\text{O}$. Na Rys. 3 zostały przedstawione struktury otrzymane w efekcie trawienia kriogenicznego.

2.2. Nakładanie polimerów

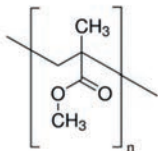
Polimery były nakładane na gładkie powierzchnie krzemu i powierzchnie ze strukturami metodą sedimentacji i wirowania. Modyfikowano szybkości wirowania od 400 do 3000 obrotów i czas od 20 do 80 sekund. Przygotowano próbki z polifluoro winylidenu – PVDF ($(-\text{CH}_2\text{CF}_2-)_n$, $M_w = 534$, Sigma Aldrich), polimetakrylanu metylu – PMMA (H 5%), octatrchlorosilanu – OTS ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{SiCl}_3$; 97%; Sigma Aldrich) w różnych nośnikach. Zastosowano, w różnych kompozycjach rozpuszczalniki takie jak: N metylopyrolidon – NMP, aceton, toluen, N, N-dimetyloformamid – DMF, alkohol etylowy – EtOH. Jakość uzyskiwanych próbek była weryfikowana za pomocą statycznych i dynamicznych pomiarów kąta zwilżania.

2.2.2. OTS i PMMA

Do oceny stopnia zwilżania powierzchni gładkiej i rozwinętej wykorzystano również nierozcieńczane roztwory octatrchlorosilanu (OTS) – (Roztwór 6) i polimetakrylanu metylu (PMMA).



OTS



PMMA

3. Omówienie wyników

Wykonano szereg prób nakładania polimerów na gładkie podłoża krzemowe i podłoża ze strukturami oraz wykonano serię pomiarów kąta zwilżania. Modyfikowano sposób nakładania oraz szybkość wirowania i oceniano jakość uzyskiwanych warstw. Zmieniano stężenia badanych roztworów polimerów i określano ich wpływ na stan podłoża. Obserwowano również wpływ ośrodka w jakim rozprowadzany jest polimer na stopień zwilżania powierzchni.

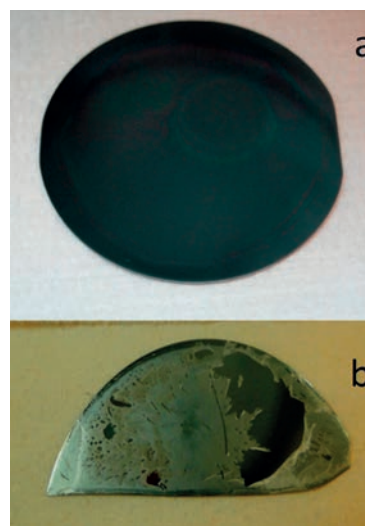
3.1. Wirowanie i sedimentacja

Skuteczność metody wirowania oraz wpływ szybkości obrotów stolika na jakość uzyskiwanych warstw określany był na przykładzie roztworów PVDF/DMF osadzanych na gładkich powierzchniach krzemu. Zmieniano szybkości wirowania od 400 do 3000 obrotów/minutę. Rys. 4 przedstawia zdjęcia warstw polimeru uzyskanego metodą wirowania przy niskich (a i c) i wysokich obrotach (b i d) z roztworów o stężeniach: 0,1 g/ml (1) i 0,05 g/ml (1A). Roztwory te nie dają jednorodnych warstw przy szybkości 2000 obrotów na minutę. Przy wysokich obrotach pojawia się na tyle duża siła odśrodkowa, że powoduje osłabienie oddziaływań międzycząsteczkowych. Pojawiają się obszary o większym zagęszczeniu, pęknięcia, nie pokryta jest cała powierzchnia. Niższe obroty gwarantują dobre rozłożenie. Powierzchnia jest ciągła i jednorodna. W wyniku tych eksperymentów za metodę osadzania przyjęto wirowanie przy niskich obrotach.

Rys. 5 przedstawia przykładowe zdjęcia powierzchni uzyskanych z roztworów o stężeniach: 0,1 - 1, 0,05 - 1 A; 0,03 - 1 B; 0,025 g/ml - 1C. Analiza próbek wskazuje, że podczas rozwirowywania polimeru przy niskich obrotach stężenie nie jest czynnikiem znaczącym. Wszystkie powierzchnie uzyskane z roztworów o różnej koncentracji są ciągłe, dobrze rozłożone (Rys. 5a, c). Podjęto również próbę nakładania tych samych żywic wykorzystując inną metodę - sedimentację. W tym przypadku zaobserwowano wyraźny wpływ stężenia roztworu na jakość otrzymywanych warstw (Rys. 5b,d). Dobre warstwy obserwuje się tylko dla roztworów bardziej stężonych 0,1 - 1, 0,05 g/ml - 1A, które też dają warstwy grube. Cieńsze filmy polimerów, które

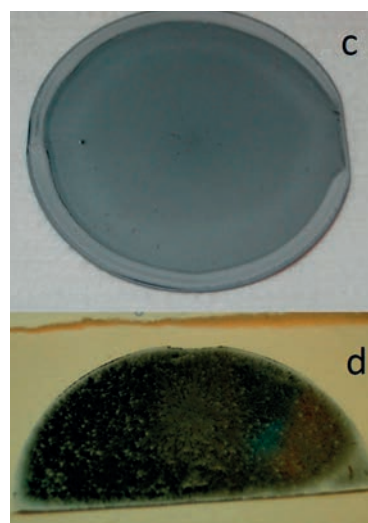
powstają z roztworów o mniejszej koncentracji są niejednorodne, cząsteczki kumulują się tworząc liczne aglomeraty. PVDF/DMF charakteryzują się lepkością 0,8 cP.

Inne relacje pojawiają się przy stosowaniu roztworów o niższej lepkości np. w roztworze PVDF w mieszaninie acetonu i toluenu (lepkość 0,4 cP). Metoda wirowania dla takich materiałów nie daje gwarancji utrzymania dobrej jakości warstwy. Pozwalając na sedimentację tych cząstek nie zrywa się wiązań międzycząsteczkowych, które w tego typu roztworach są słabe i uzyskuje się powierzchnie spełniające nasze wymagania.



PVDF (1) stężony

- a) wirowanie przy niskich obrotach (32 w)
b) wirowanie przy wysokich obrotach (10w)

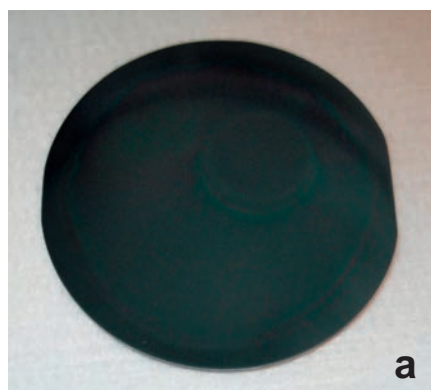


PVDF (1A)

- c) wirowanie przy niskich obrotach (30w)
d) wirowanie przy wysokich obrotach (12w)

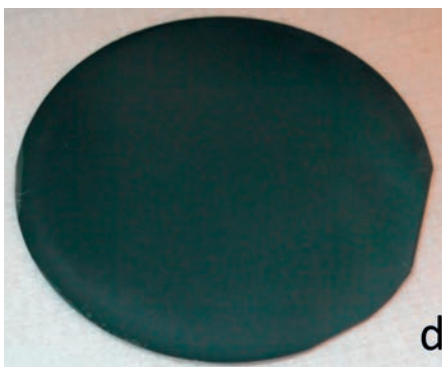
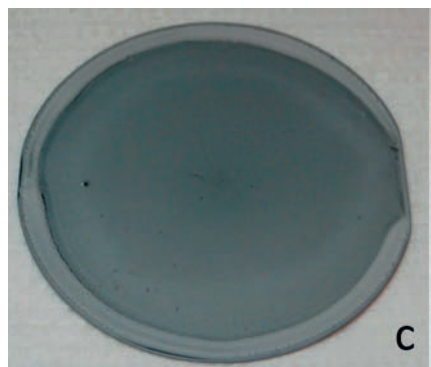
Rys. 4. Wpływ szybkości wirowania na jakość uzyskiwanych warstw PVDF. a, c) wirowanie przy niskich obrotach; b, d) wirowanie przy wysokich obrotach

Fig. 4. The influence of the spinning speed on the quality of the PVDF layers. a, c) spin coating at a low speed; b, d) spin coating at a high speed.



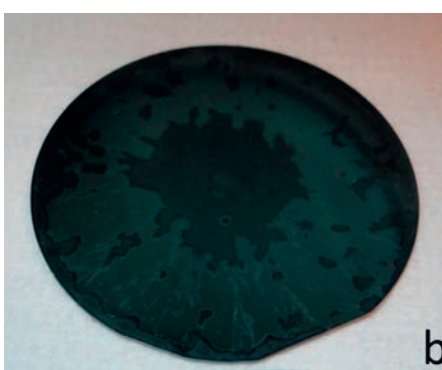
PVDF (I)

- a) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (32w),
- b) osadzenie poprzez sedimentację (13s),



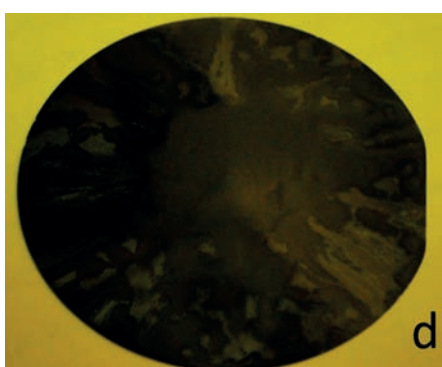
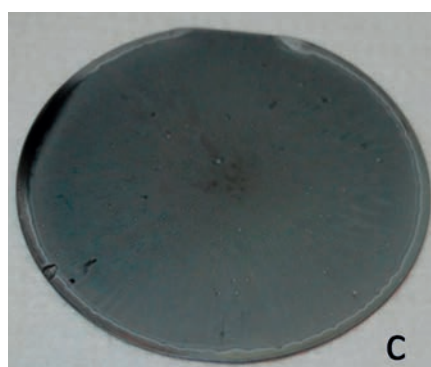
PVDF (1A)

- c) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (30w),
- d) osadzenie poprzez sedimentację (31s),



PVDF (1B)

- a) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (28w),
- b) osadzenie poprzez sedimentację (29s),



PVDF (1C)

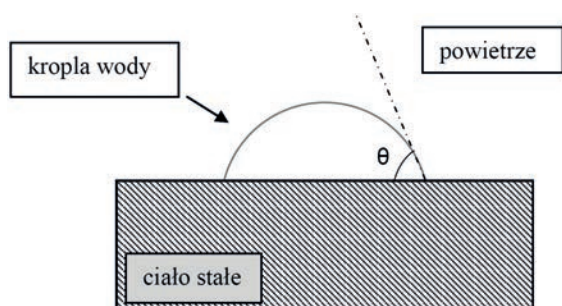
- c) osadzenie poprzez rozwirowanie przy niskich obrotach (26w),
- d) osadzenie poprzez sedimentację (17s).

Rys. 5. Metoda nakładania poprzez rozwirowanie (a, c) i sedimentację (b, d), a jakość uzyskiwanych warstw PVDF.
Fig. 5. The quality of the PVDF layers obtained by spin coating (a, c) and sedimentation (b, d).

3.2. Wyniki pomiarów stopnia zwilżalności powierzchni wyznaczone metodą statyczną

Stopień zwilżalności powierzchni wyznaczany był metodą statyczną siedzącej kropli na podstawie analizy kształtu kropli (o objętości rzędu ok. 5 μ l).

Kąt zwilżania ($\theta = CA$ (contact angle)) jest to kąt jaki tworzy styczna do powierzchni kropli osadzonej na ciele stałym w punkcie styku trzech faz: stałej, ciekłej i gazowej. Zasada pomiaru kąta zwilżania metodą statyczną przedstawiona jest na Rys. 6.



Rys. 6. Zasada pomiaru kąta zwilżania $\theta = CA$ metodą statyczną.
Fig. 6. The principles of the contact angle $\theta = CA$ measurement by the static method.

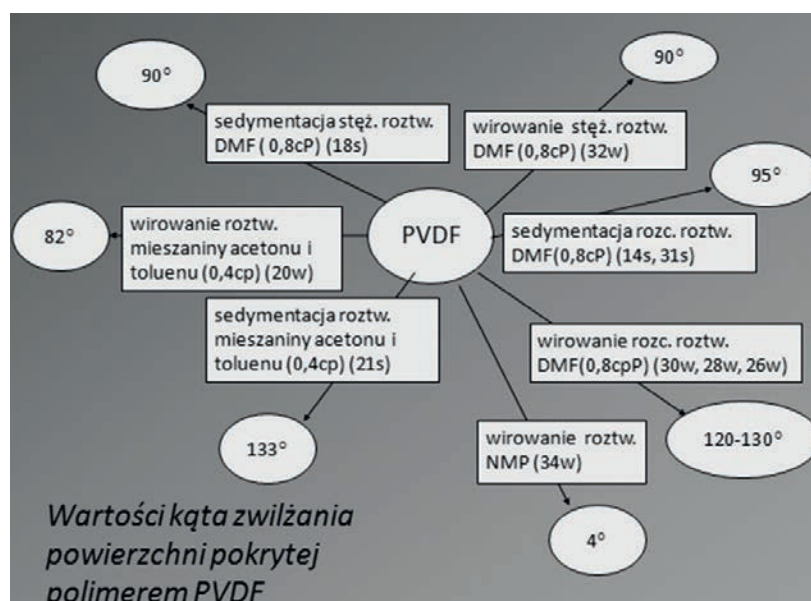
Rys. 7 obrazuje wartości kąta zwilżania polimeru w zależności od różnych czynników.

Stężony roztwór PVDF DMF ($c = 0,1$ g/ml, roztwór 1, Rys. 7) charakteryzuje się kątem zwilżania ok. 90° . Wartość ta nie zależy od metody nakładania i nie zmienia wartości po dwugodzinnym wygrzaniu (Rys. 7 13s; 32w). Natomiast warstwy uzyskane z roztworów rozcieńczonych metodą wirowania, (Rys. 7 30w; 28w; 26w) mają charakter wyraźnie hydrofobowy z kątem od 120° do 130° , która to wartość nie ulega zmianie po obróbce termicznej, ale

znacząco zależy od sposobu nakładania (Rys. 7 14s; 31s) i tym samym jakości warstwy. Ten sam roztwór sedymentowany na płytce daje CA ok 95° . Warstwy polimerowe otrzymane z roztworów o dwukrotnie niższej lepkości np. w roztworze PVDF w mieszaninie acetonu i toluenu techniką wirowania posiadają właściwości hydrofilowe o czym świadczą niskie wartości CA na poziomie 82° (Rys. 7 20w). Przy zastosowaniu metody sedymentacji uzyskujemy kąty zwilżania 133° (Rys. 7 21s).

Wyżej przedstawione wyniki pokazują, że wartość kąta zwilżania CA jest mocno skorelowana z jednorodnością i ciągłością uzyskiwanej warstwy.

Kolejnym czynnikiem mającym wpływ na stopień zwilżalności podłoża jest rodzaj ośrodka, w którym dyspergowany jest polimer (Rys.7). Wartości CA dla PVDF zmieniają się od 133° (21s) dla nośnika aceton - toluen do poniżej 4° dla ośrodka NMP (34w). Właściwości PVDF - niepolarność i hydrofobowość wynikają z braku różnicy elektroujemności między atomami węgla w alifatycznym łańcuchu głównym oraz ze znoszenia się bardzo silnego efektu dipolowego będącego skutkiem polaryzacji wiązania węgiel - fluor i bardzo małego momentu dipolowego między węglem i wodorem. Efekt znoszenia się wiązań dipolowych związany jest z symetrycznością przestrzenną tych wiązań. Tak diametralnie różne wartości CA wynikają więc z właściwości nośników, których nie można do końca usunąć np. za pomocą obróbki termicznej. Wartości momentów dipolowych tłumaczą w znacznym stopniu to zjawisko. N - metylopyrrolidon ma $\mu = 4,1D$ [8], i jest dwupolarnym rozpuszczalnikiem aprotycznym. Dzięki swojej budowie w czasie rozpuszczania solwatuje on cząsteczki niepolarne, a równocześnie jego ładunek elektryczny zebrany na N i O umożliwia oddziaływanie z polarnymi cząsteczkami wody, nadając tym samym właściwości



Rys. 7. Wartość kąta zwilżania powierzchni pokrytej polimerem PVDF metodami sedymentacji i wirowania oraz zdyspergowanego w różnych ośrodkach.

Fig 7. The values of CA of the PVDF surface obtained by different methods in various solvents.

hydrofilowe. Natomiast mieszanina toluenu i acetonu to składniki gwarantujące własności hydrofobowe. Toluen charakteryzuje się bardzo małym momentem dipolowym $\mu = 0,3D$ [8] a aceton, który ma $\mu = 2,7D$ [8] i mógłby obniżyć poziom hydrofobowości, jest bardzo łatwym do usunięcia rozpuszczalnikiem.

3.3. Wpływ rozwinięcia powierzchni na wartość kąta zwilżania

O tym jak wpływa rozwinięcie powierzchni na zdolność zwilżania podłoża mówi teoria Wenzel'a oraz Cassie'go [9]. Teoria Wenzel'a opisuje powierzchnię ze strukturami, która jest jednorodnie zwilżona, a ciecz wypełnia rowki ustrukturyzowanego podłoża. Model Wenzel'a opisuje równanie:

$$\cos\theta^* = r\cos\theta,$$

gdzie: θ - kąt zwilżania na powierzchni gładkiej, θ^* - kąt zwilżania na powierzchni ustrukturyzowanej (zwany dalej CA - *contact angle*), r - współczynnik chropowatości, stosunek powierzchni rzeczywistej (chropowatej) do powierzchni gładkiej, Cassie natomiast w swoim modelu przewiduje, że kropla cieczy zamyka pęcherzyki powietrza w rowkach struktur. Kąt zwilżania przedstawia więc za pomocą równania [7].

$$\cos\theta^* = f_1\cos\theta - f_2,$$

$$f_1 + f_2 = 1,$$

gdzie: f_1 - stosunek powierzchni interfejsu ciało stałe - ciecz do całkowitej powierzchni, f_2 - stosunek powierzchni interfejsu ciało stałe - gaz do całkowitej powierzchni

Stosunek powierzchni rozwiniętej do gładkiej jest większy od 1. Ze wzorów tych wynika, że dla $\theta < 90^\circ$ kąt zwilżania θ^* zmniejsza się w stosunku do mierzono na gładkiej powierzchni. Dla $\theta > 90^\circ$ wartość CA na powierzchni rozwiniętej rośnie. Kąt zwilżania rośnie również, gdy powierzchnia zamkniętego gazu w rowkach jest duża. Efekt rozwinięcia powierzchni polega na wzmocnieniu właściwości danego materiału.

Przeprowadzone pomiary potwierdzają powyższe teorie. Obserwuje się zmianę CA od 62° dla wyjściowej płytki krzemowej gładkiej, poprzez 70° dla wymiarów struktur $15/50 \mu\text{m}$ do 102° dla mniejszych - $15/5 \mu\text{m}$.

Wpływ rozwinięcia powierzchni badano za pomocą roztworów: PVDF/DMF- 1B, PVDF/aceton/toluen - 4, PVDF/NMP - 2, PMMA, OTS - 6.

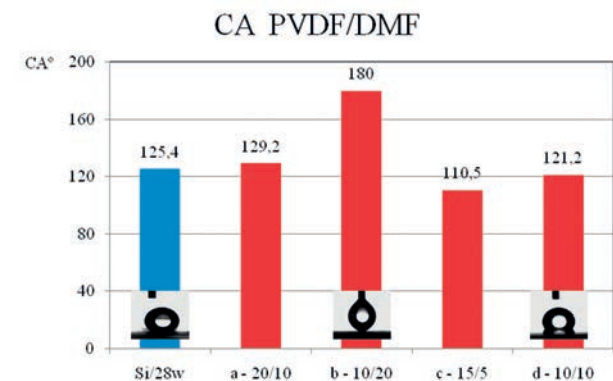
Rys. 8 przedstawia wyniki pomiarów kąta zwilżania polimeru PVDF dyspergowanego w DMF na gładkich podłożach krzemowych i z rozwiniętą powierzchnią. Polimer PVDF/DMF wykazuje właściwości hydrofobowe z kątem zwilżania od $110,5^\circ$ do $125,4^\circ$. Struktury a - $20/10(m/d)$, c - $15/5(w/p)$, d - $10/10 \mu\text{m}(w/p)$ nie gwarantują powierzchni superhydrofobowych. Jedynie geometria b - $10/20 \mu\text{m}(w/p)$ dla której $CA = 180^\circ$ (Rys. 8)

jest skuteczną metodą służącą do zmniejszenia stopnia zwilżalności.

Ze wstępnie przebadanych próbek najlepszymi parametrami charakteryzował się polimer PVDF w ośrodku aceton/toluen (roztwór 4). Oceniano go pod względem jakości rozłożenia, wartości kąta zwilżania. Roztwór 4 nakładany metodą sedimentacji, na gładkiej powierzchni krzemu posiadał stopień zwilżalności na poziomie 133° (21s). Zgodnie z teorią Wenzel'a oraz Cassie'go spodziewano się wzmocnienia efektu hydrofobowości. Założenia potwierdziły wyniki badań zestawione na Rys. 9. Wartość $CA = 180^\circ$ oznacza, że kropla nie osiada na powierzchni, lecz jest przez nią odpychana. Oceniając wpływ rodzaju rozwinięcia powierzchni - geometrii struktur okazuje się, że kropla wody jest odpychana przez film z roztworu 4 (PVDF/aceton/toluen) na strukturze b - $10/20 \mu\text{m}$ (Rys. 9.). Negatyw tej geometrii a - $20/10 \mu\text{m}$ nie daje tak spektakularnych wyników (Rys. 9.). Tak rozwinięta powierzchnia, dla tego roztworu nie poprawia w stosunku do gładkiego krzemu wartości CA . Na pozostałych strukturach c - $15/5(w/p)$; d - $10/10(w/p)$ wartość CA rośnie odpowiednio tylko o ok 5 i 8%, dając jednak kąty, które charakteryzują powłoki superhydrofobowe (Rys. 9).

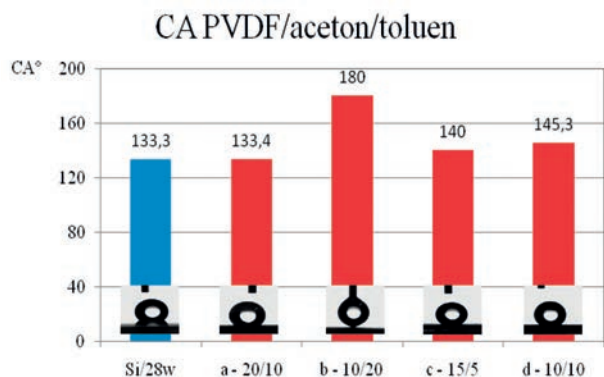
Na przykładzie polimeru PVDF/NMP (roztwór 2) obserwowano jak duże zmiany może wprowadzić rozwinięcie powierzchni. Polimer PVDF w ośrodku NMP wykazywał silne właściwości hydrofilowe na gładkim krzemie, przeniesiony na ustrukturyzowaną powierzchnię charakteryzował się wartościami CA $122,7^\circ$, 180° , 125° i 180° (odpowiednio dla struktur a, b, c, d).

Kolejnym badanym roztworem był rezyst PMMA. PMMA na gładkim podłożu krzemowym ma kąt zwilżania



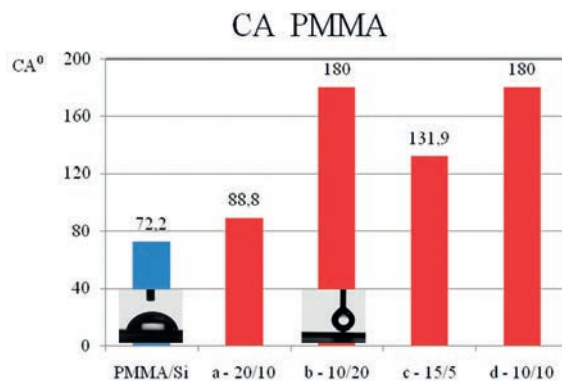
Rys. 8. Wartość kąta zwilżania CA dla PVDF/DMF (roztwór 1B) osadzanych metodą wirowania na podłożach krzemowych gładkich (kolor niebieski) i ze strukturami (kolor czerwony): a - $20/10(m/d)$; b - $10/20(w/p)$; c - $15/5(w/p)$; d - $10/10 \mu\text{m}(w/p)$, gdzie: m/d - m oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a d średnica tego otworu; w/p - w to bok kwadratu wzgórek, a p przerwa - odległość między wzgórkami.

Fig. 8. The values of CA of PVDF/DMF obtained on smooth substrates (blue colour) and developed surfaces (red colour). The size of structures a - $20/10(m/d)$; b - $10/20(w/p)$; c - $15/5(w/p)$; d - $10/10 \mu\text{m}(w/p)$, where m/d - m distance between etched holes, d - diameter of these holes; w/p - w diameter of a hillock, p - distance between hillocks.



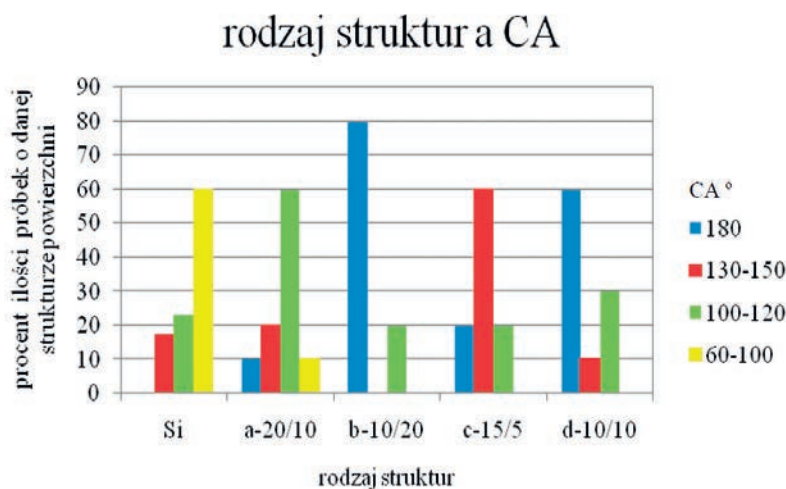
Rys. 9. Wartość kąta zwilżania CA dla PVDF/acetone/toluene (roztwór 4) osadzanych metodą sedymentacji na krzemowych podłożach gładkich (kolor niebieski) i ze strukturami (kolor czerwony): a - 20/10 (m/d); b - 10/20 (w/p); c - 15/5 (w/p); d - 10/10 μm (w/p), gdzie: m/d - m oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a d - średnica tego otworu; w/p - w to bok kwadratu wzgórkka, a p przerwa - odległość między wzgórkami.

Fig. 9. The values of CA of PVDF/acetone/toluene obtained on smooth substrates (blue colour) and developed surfaces (red colour). The size of structures a - 20/10 (m/d); b - 10/20 (w/p); c - 15/5 (w/p); d - 10/10 μm (w/p), where m/d - m distance between etched holes, d - diameter of these holes; w/p - w diameter of a hillock, p distance between hillocks.



Rys. 10. Wartość kąta zwilżania CA dla PMMA osadzanych na krzemowych podłożach gładkich (kolor niebieski) i ze strukturami (kolor czerwony): a - 20/10 (m/d); b - 10/20 (w/p); c - 15/5 (w/p); d - 10/10 μm (w/p), gdzie: m/d - m oznacza odległość między otworami wytrawionymi w głąb powierzchni, a d - średnica tego otworu; w/p - w to bok kwadratu wzgórkka, a p przerwa - odległość między wzgórkami.

Fig. 10. The values of CA of PMMA obtained on smooth substrates (blue colour) and developed surfaces (red colour). The size of structures a - 20/10 (m/d); b - 10/20 (w/p); c - 15/5 (w/p); d - 10/10 μm (w/p), where m/d - m distance between etched holes, d - diameter of these holes; w/p - w diameter of a hillock, p distance between hillocks.



Rys. 11. Histogram kąta zwilżania dla próbek o geometrii: a - 20/10 (m/d); b - 10/20 (w/p); c - 15/5 (w/p); d - 10/10 μm (w/p).

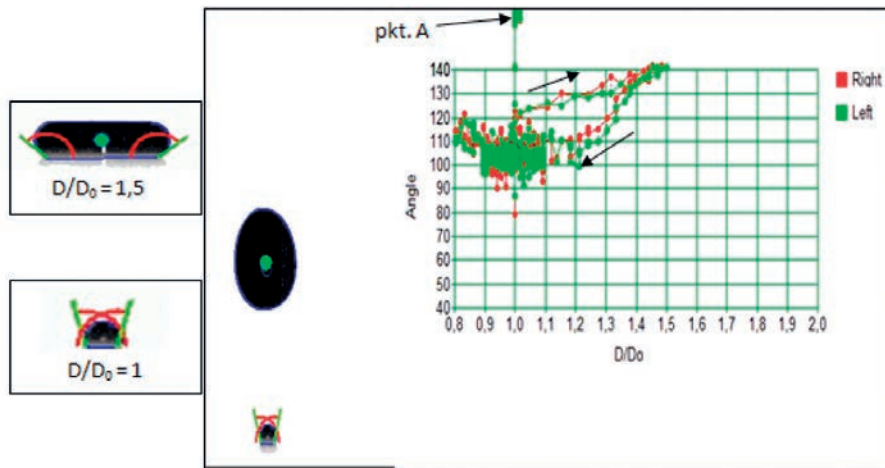
Fig. 11. A histogram of the wetting angles of samples with the following surface geometry: a - 20/10 (m/d); b - 10/20 (w/p); c - 15/5 (w/p); d - 10/10 μm (w/p).

72° (niebieski kolor Rys. 10). Kładąc warstwę rezystu na podłożu ze strukturami uzyskuje się poprawę o 15° dla geometrii "a", prawie dwukrotną dla "c" i osiągamy poziom CA = 180° dla struktur "b" i "d" (kolor czerwony Rys. 10).

Octatrichlorosilan OTS (roztwór 6) nakładany na gładkie podłoża krzemowe nie charakteryzował się niczym szczególnym. Jego stopień zwilżalności kształtował się na poziomie odpowiednio ok. 110° CA. Silan rozwirowywany na płytkach z żądaną geometrią osiągnął kąt zwilżania 120°. Wytypowane struktury poprawiają nieznacznie para-

metry warstwy, ale żadna z nich nie gwarantuje uzyskania powierzchni superhydrofobowych.

Z przeprowadzonych badań nasuwa się wniosek zgodny z teorią Wenzel'a, Cassie'go, że strukturyzacja powierzchni wzmacnia efekt hydrofobowy. Rys. 11 przedstawia analizę ilościową rodzaju geometrii w różnych zakresach CA. Wynika z niego, że kąt zwilżania CA = 180°, dla którego kropla wody nie adsorbuje się na powierzchni najczęściej pojawia się na strukturze b - 10/20 μm (Rys. 3 - b) (w 80% płytek z taką strukturą powierzchni). Warto tutaj zwrócić uwagę, że właśnie ta struktura najbardziej swoją



Rys. 12. Zależność kąta zwilżania od stosunku D/D_0 , otrzymana w wyniku pomiarów dynamicznych warstwy PVDF/acetone/toluen osadzonej na rozwiniętej powierzchni $c - 15/5 \mu\text{m}$ (w/p), mierzone z lewej (left) i prawej (right) strony kropli, gdzie D jest średnicą zdeformowanej kropli, a D_0 średnicą kropli przed uderzeniem w powierzchnię.

Fig. 12. The dependence of the wetting angle on the D/D_0 ratio obtained in a dynamic mode test of the PVDF/acetone/toluene layer deposited on the developed surface $c - 15/5 \mu\text{m}$ (w/p), measured from the left and right side of a drop, where D is a diameter of a deformed drop whose diameter before collision was D_0 .

geometrią przypomina budowę liści lotosu. Również zadawające wyniki daje struktura $d - 10/10 \mu\text{m}$. Struktura $a - 20/10 \mu\text{m}$ (Rys. 3 - a) nie gwarantuje poprawy własności hydrofobowych. Struktura $c - 15/5 \mu\text{m}$ spełnia również kryteria powierzchni hydrofobowych ponieważ próbki uzyskane na niej cechowały kąty z zakresu $130^\circ - 150^\circ$. Gładkie powierzchnie krzemowe w 60% próbek posiadały CA z przedziału $60^\circ - 100^\circ$, czyli miały charakter hydrofilowy lub lekko hydrofobowy.

3.4. Pomiar dynamiczny kąta zwilżania

Pomiary dynamiczne kąta zwilżania przeprowadzono na próbkach z roztworu 4 - PVDF/acetone /toluen na czterech różnych geometriach struktur. Rys. 12 przedstawia zależność kąta zwilżania od stosunku D/D_0 , gdzie D jest średnicą zdeformowanej kropli na płytce, a D_0 średnicą kropli przed uderzeniem w powierzchnię. Kropla o objętości $5 \mu\text{l}$ spadała z wysokości ok 3 cm. Kropla przed zderzeniem (pkt A, Rys. 12) ma parametry $D/D_0 = 1$, po zderzeniu z powierzchnią i maksymalnej deformacji $D/D_0 = 1,5$ przy zachowaniu dobrej zwilżalności $CA = 140^\circ$. Po oderwaniu się części kropli (*jetting*) pozostałość na powierzchni charakteryzuje się $D/D_0=1$ i kątem zwilżania $CA = 100^\circ$, natomiast kropla odrzucona nie jest zwiarytowana na Rys. 12.

Na filmie, zaobserwowano zjawisko odrzutu - *jettingu* (Rys. 12). Kropla uderzając w podłoże, rozpląszcza się, rozrywa się i jej część lub całość cofa się do góry. W przypadku warstw hydrofobowych jest to bardzo pożądane zjawisko. Dla tego rodzaju pomiarów istotnym parametrem oprócz kąta jest efekt powracania kropli do swego pierwotnego kulistego kształtu - D/D_0 . Przedstawione wyniki dla próbki ze strukturą $c - 15/5 \mu\text{m}$ mają postać zbliżoną do histerezy, ponieważ dla tej próbki CA dla kropli rozszerzającej się jest większe niż dla kropli malejącej.

Wyniki pomiarów dynamicznych kąta nieco odbiegają od wartości wyznaczonych z metody "siedzącej" kropli. Testowe próbki nie potwierdzają np., że struktura $b - 10/20 \mu\text{m}$ gwarantuje pojawienie się warstw superhydrofobowych.

Najbardziej bliska ideału w kontekście pomiarów dynamicznych jest próbka ze strukturą $c - 15/5 \mu\text{m}$ i $d - 10/10 \mu\text{m}$. Kąt CA jest na poziomie $130^\circ - 140^\circ$.

4. Wnioski.

Przedmiotem badań było przygotowanie i ocena własności powierzchni hydrofobowych pokrytych polimerami organicznymi. W ramach realizacji tematu poddane zostały weryfikacji polimery: PVDF, OTS, PMMA rozpuszczone w różnych nośnikach, na gładkich podłożach krzemowych oraz z rozwiniętą powierzchnią. Oceniano również wpływ metody nakładania i stężenia roztworów na jakość warstw i stopień zwilżania powierzchni. Najlepszymi parametrami charakteryzował się polimer PVDF w osrodku acetone/toluen (roztwór 4). Oceniano go pod względem możliwości uzyskania jednorodnego roztworu polimeru, jakości rozłożenia na płytce oraz wartości kąta zwilżania. CA uzyskane na gładkim podłożu wynosiło 133° . Na podłożu z rozwiniętą powierzchnią kropla wody ($5 \mu\text{l}$) była odpychana przez warstwę (180°). Oddziaływania międzyfazowe są w tym przypadku dużo słabsze niż siły kohezji. Przeanalizowano również w sposób ilościowy zależność wartości kąta zwilżania od geometrii powierzchni. $CA = 180^\circ$, dla którego kropla wody nie adsorbuje się na powierzchni najczęściej pojawia się na strukturze typu $b - 10/20 \mu\text{m}$ (80% płytek z taką strukturą powierzchni).

Struktura ta jest najbardziej zbliżona do budowy liścia lotosu. Przeprowadzono testowe próby pomiarów dynamicznego kąta zwilżania polimeru PVDF/aceton/toluen, w których obserwuję się pożądane zjawisko powrotu kropli do kształtu kulistego oraz odrzutu - *jettingu*. Jest to szczególnie wyraźne na strukturach typu c – 15/5 i d - 10/10 μ m, dla których maksymalny kąt CA jest na poziomie 130° - 140°. Podobne wartości kąta zwilżania uzyskuje się w pomiarach statycznych.

Powierzchnie hydrofobowe mają bardzo szerokie zastosowanie, począwszy od przemysłu tekstylnego poprzez wykorzystanie w życiu codziennym (powierzchnie anty-adhezyjne, samoczyszczące) oraz do przemysłu lotniczego. Celowo sfunkcjonalizowane powierzchnie mogą być stosowane np. w aeronautyce. Zastosowanie materiałów o hydrofobowym charakterze to sposób na przeciwdziałanie oblodzeniu i tym samym zwiększenie bezpieczeństwa lotu.

Podziękowanie

Testowe próby pomiarów dynamicznego kąta zwilżania polimeru PVDF/aceton/toluen prowadzone były przy współpracy z grupą prof. J. Rokickiego z MEiL Politechniki Warszawskiej.

Bibliografia

- [1] *Rozwiązania techniczne naśladowujące naturę*, Wykład Politechnika Wrocławska
- [2] Feng L., Li S. H., et al.: Super-hydrophobic surfaces: from natural to artificial, *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1857 – 60
- [3] Yong J., Yang Q., Chen F., et al.: A bioinspired planar superhydrophobic microboat, *J. Micromech. Microeng.*, 2014, 24, 035006
- [4] Mishchenko L., Hatton B., Bahadur V., et al.: Design

of ice-free nanostructured surfaces Based on repulsion of impacting water droplets, *ACS Nano*, 2010, 4, 12, 7699 – 7707

- [5] Rafiee J., Rafiee M. A., Yu Z. Z., Koratka N.: Superhydrophobic to superhydrophilic wetting control in graphene films, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 19, 2151 – 2154
- [6] Pisarski M., Marczak J., Celichowski G., Sobieraj G.: Hydrophobization of epoxy nanocomposite surface with 1H, 1H, 2H, 2H-perfluorooctyltrichlorosilane for superhydrophobic properties, *Central European Journal of Physics*, 2012, 10, 5, 1197 – 1201
- [7] Dong J., Yao Z., Yang T., Jiang L., Shen C., Control of superhydrophilic and superhydrophobic graphene interface”, *Scientific Reports*, 2013, 3 : 1733, 1 – 6
- [8] http://www.polimery.umcs.lublin.pl/HTML/pom/solv_prop.pdf
- [9] Marmur A.: Wetting of hydrophobic rough surfaces: to be heterogeneous or not to be, *Langmuir*, 2003, 19, 20, 8343 – 8348

Zdjęcia zaczerpnięte ze stron wikipedii.

- pociąg Shinkansen - Artemy Voikhansky - praca własna (Rys.1.)
- zimorodek , CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=370468> (Rys.1.)
- haczyki na owocostanie łopianu: original file: user:Pethan; this version: User:Jahoe. - Praca własna; based on file:Arctium lappa01.jpg., CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=1100905>. (Rys.1.)
- velcro CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=637797> (Rys.1.)
- struktura liścia lotosu: William Thielicke website: “More pictures and bionics”. (Rys.2.)
- kwiat lotosu: By PalmBeaches974 - Own work, CC BY-SA 3.0, <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=22960351> (Rys.2.)