INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

MATERIAŁY ELEKTRONICZNE ELECTRONIC MATERIALS

KWARTALNIK

T. 44 - 2016 nr 1

Wydanie publikacji dofinansowane jest przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

WARSZAWA ITME 2016

KOLEGIUM REDAKCYJNE

Redaktor Naczelny: dr inż. Ireneusz MARCINIAK

Redaktorzy tematyczni: Z-ca Red. Naczelnego dr hab. inż. Katarzyna PIETRZAK, prof. ITME

prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI, prof. ITME dr hab. Dorota PAWLAK, prof. ITME dr inż. Włodzimierz STRUPIŃSKI prof. dr hab. inż. Andrzej TUROS

Rada programowa:

prof. dr hab. Jacek BARANOWSKI prof. dr hab. inż. Zbigniew BIELECKI prof. dr hab. Marek GODLEWSKI prof. dr hab. Maria KAMIŃSKA dr hab. inż. Jarosław MIZERA, prof. PW prof. dr hab. inż. Antoni ROGALSKI

Sekretarz redakcji: mgr Anna WAGA

Redaktorzy językowi: mgr Maria SIWIK - GRUŻEWSKA mgr Krystyna SOSNOWSKA

SPIS TREŚCI - CONTENTS

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) 834 90 03 oraz (22) 639 58 05 **sekretarz redakcji:** (22) 639 55 29

PL ISSN 0209 - 0058 Kwartalnik notowany na liście czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego 7 pkt. - wg komunikatu MNiSW.

Opublikowane artykuly są indeksowane w bazach danych: BazTech, CAS - Chemical Abstracts oraz Index Copernicus

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

Wersja papierowa jest wersją pierwotną. Kwartalnik publikowany jest w otwartym dostępie. Nakład: 200 egz.

Na okładce: Cząstki chromu na powierzchni węglika krzemu (SiC) otrzymanego metodą PVD. Autor zdjęcia: mgr Magdalena Romaniec Projekt: "Korelacja pomiędzy morfologią warstwy przejsciowej a transportem ciepla w kompozytach Cu-SiC, w zależności od formy stosowanego materiału wzmocnienia", OPUS, finansowany przez Narodowe Centrum Nauki.

Koordynator projektu: dr hab. Katarzyna Pietrzak, prof ITME

Surface acoustic wave low insertion loss delay line for applications in sensors	W. Soluch	4
Linia opóźniająca z akustyczną falą powierzchniową o małej tłumienności wtrącenia do zastosowań w czujnikach		
Influence of carbon and oxygen on properties of Cu-C-O composites	C. Strąk, W. Olesińska, R. Siedlec	7
Wpływ grafenu i tlenu na właściwości kompozytów miedź- -tlen-węgiel		
Kompozyt Al ₂ O ₃ - ZrO ₂ wzmocniony płatkami grafenowymi	M. Boniecki, P. Gołębiewski,	20
Al_2O_3 - ZrO_2 composite reinforced with graphene platelets	W. Wesołowski, M. Woluntarski, R. Zybała, K. Kaszyca, A. Piątkowska, M. Romaniec, P. Ciepielewski, K. Krzyżak	

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w ocenie międzynarodowej

STRESZCZENIA ARTYKUŁÓW ME 44 - 1 - 2016

Linia opóźniająca z akustyczną falą powierzchniową o malej tłumienności wtrącenia do zastosowań w czujnikach *ME 44, 1, 2016, s. 4*

Wykazano, że mała tłumienność wtrącenia linii opóźniającej z akustyczną falą powierzchniową (AFP) jest możliwa do uzyskania, gdy występuje silny sygnał trzeciego echa (STE). Jako przykład, opracowana została linia opóźniająca na podłożu YZ LiNbO₃. W przetwornikach międzypalczastych i w ekranie zastosowano podwójne elektrody. Na częstotliwości 62 MHz uzyskano tłumienność wtrącenia około 8 dB. Mała tłumienność wtrącenia i wąskie pasmo czynią tę linię atrakcyjną do zastosowań w czujnikach fizycznych i gazowych.

Wpływ grafenu i tlenu na właściwości kompozytów miedź-tlen-węgiel *ME 44, 1, 2016, s. 7*

Kompozyty objętościowe wykonano stosując proszki miedzi, tlenku miedzi oraz handlowego grafenu i zredukowanego termicznie tlenku grafenu, na których osadzano tlenek miedzi metodą strącania z kąpieli elektrochemicznej. Proszki grafenu poddano obróbce termicznej w atmosferze beztlenowej, a następnie spieczono z nich kształtki stosując technikę SPS (*Spark Plasma Sintering*). Uzyskane kompozyty spajano z ceramiką korundową za pomocą lutów srebrowych (Ag-Sn). Przed procesem spajania kompozyty poddano procesowi galwanizacji miedzią. Zbadano mikrostrukturę, właściwości fizyczne i cieplne samego kompozytu oraz mikrostrukturę i wytrzymałość uzyskanych złączy. Na podstawie przeprowadzonych badań określono wpływ węgla i tlenu na zmiany współczynnika rozszerzalności cieplnej kompozytów Cu-C-O.

Kompozyt Al₂O₃-ZrO₂ wzmocniony płatkami grafenowymi *ME 44, 1, 2016, s. 20*

W pracy zbadano wpływ płatków grafenowych na właściwości mechaniczne kompozytu o zawartości wagowej 20% Al₂O₃ - 80% ZrO₂ (stab. 3% mol. Y₂O₃). Do otrzymania próbek użyto handlowy proszek ceramiczny firmy Tosoh, tlenek grafenu (GO) otrzymany w ITME oraz grafen firmy SkySpring Nanomaterials Inc. (GN). Kompozyty otrzymano na bazie wodnych (GO) i alkoholowych (GN) mieszanin obu składników, które po wysuszeniu spiekano w piecu Astro pod jednoosiowym ciśnieniem i metodą SPS. Wy-konano kompozyty o zawartości wagowej: 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1 i 3% GO oraz 0,1% GN. Spektroskopia Ramana wykazała obecność grafenu. Stwierdzono, że w funkcji zawartości 0,0; 0,0; 0,1% GO i GN, wytrzymałość maleje, moduł Younga oraz twardość Vickersa utrzymują się stałe do zawartości 0,5% GO, a następnie maleją.

THE ARTICLES ABSTRACTS ME 44 - 1 - 2016

Surface acoustic wave low insertion loss delay line for applications in sensors

ME 44, 1, 2016, p. 4

It was shown that low insertion loss of a surface acoustic wave (SAW) delay line could be achieved when strong triple transit signals (TTS) are present. As an example, low insertion loss delay line on YZ LiNbO₃, was developed. Double electrodes were used in interdigital transducers (IDTs) and in a screen. At a frequency of 62 MHz, insertion loss of about 8 dB, was obtained. Low insertion loss and narrow bandwidth make this SAW delay line attractive for applications in physical and gas sensors.

Influence of carbon and oxygen on properties of Cu-C-O composites *ME 44, 1, 2016, p. 7*

The basis od this project was to produce volumetric composites using copper, copper oxide as well as commercial graphene powders and thermally reduced graphene oxide, on which copper oxide (CuO) was deposited by electrochemical bath. The graphene powders were annealed in an oxygen-free atmosphere and underwent Spark Plasma Sintering. The outcome composites were first copper-plated and then using silver solders (AG-Sn) welded to corundum ceramics. We examined the microstructure, physical and thermal properties of the composite itself and also the microstructure and flexural strength of the obtained joints. These studies helped us indicate the effect of carbon and oxygen on the changes of the thermal expansion coefficient in Cu-C-O composites.

Al_2O_3 -ZrO₂ composite reinforced with graphene platelets

ME 44, 1, 2016, p. 20

This research addresses the effect of graphene flakes on the mechanical properties of the composite containing 20 wt. % Al₂O₂ and 80 wt. % ZrO₂ (stab. 3 mol. % Y₂O₂). The samples were made from a commercial ceramic powder produced by Tosoh, graphene oxide (GO) from ITME and graphene purchased from Skyspring Nanomaterials Inc. (GN). The obtained composites based on an aqueous (GO) and alcohol (GN) mixtures of both components were first dried and then sintered under an uniaxial pressure in an Astro furnace and in a SPS machine. The composites weight content equaled to: 0; 0.1; 0.2; 0.5; 1 and 3% of GO and 0.1% GN. Raman spectroscopy revealed the presence of graphene. It was found that as a function of the GO and GN content, the fracture toughness has a maximum for 0.1% GO and GN, the strength decreases, the Young's modulus and Vickers hardness remain constant up to 0.5% GO, and then decrease.

Surface acoustic wave low insertion loss delay line for applications in sensors

Waldemar Soluch Institute of Electronic Materials Technology 133 Wólczynska Str., 01-919 Warsaw, Poland e-mail: waldemar.soluch@itme.edu.pl

Abstract: It was shown that low insertion loss of a surface acoustic wave (SAW) delay line could be achieved when strong triple transit signals (TTS) are present. As an example, low insertion loss delay line on YZ LiNbO₃, was developed. Double electrodes were used in interdigital transducers (IDTs) and in a screen. At a frequency of 62 MHz, insertion loss of about 8 dB, was obtained. Low insertion loss and narrow bandwidth make this SAW delay line attractive for applications in physical and gas sensors.

Key words: delay line, insertion loss, LiNbO₂, surface acoustic wave (SAW)

Linia opóźniająca z akustyczną falą powierzchniową o małej tłumienności wtrącenia do zastosowań w czujnikach

Streszczenie: Wykazano, że mała tłumienność wtrącenia linii opóźniającej z akustyczną falą powierzchniową (AFP) jest możliwa do uzyskania, gdy występuje silny sygnał trzeciego echa (STE). Jako przykład, opracowana została linia opóźniająca na podłożu YZ LiNbO₃. W przetwornikach międzypalczastych i w ekranie zastosowano podwójne elektrody. Na częstotliwości 62 MHz uzyskano tłumienność wtrącenia około 8 dB. Mała tłumienność wtrącenia i wąskie pasmo czynią tę linię atrakcyjną do zastosowań w czujnikach fizycznych i gazowych.

Slowa kluczowe: linia opóźniająca, tłumienność wtrącenia, LiNbO₃, akustyczna fala powierzchniowa (AFP)

1. Introduction

Minimum insertion loss of a typical SAW delay line should be about 15 dB [1]. This condition is a result of a requirement that distortions of the amplitude response caused by the triple transit signals (TTS) should be sufficiently small. Therefore, in the case of high electromechanical coupling substrates, it is necessary to use a special structure of the interdigital transducers (IDTs) to satisfy the above condition and to obtain sufficiently narrow bandwidth for operation in an oscillator circuit. The purpose of this paper is to present calculated and measured results of a low insertion loss delay line with simple double electrode IDTs on the YZ LiNbO₃ substrate.

2. Transfer function of the delay line

The investigated delay line (Fig. 1) consists of two identical double electrode IDTs and a screen (Fig. 1). It is assumed that widths of electrodes and gaps are equal. Here p, W, l, d and L are the period of electrodes, aperture, length of IDT, length of screen and inductance, respectively. Transfer function T_{12} of a symmetrical delay line can be written as [2]:

$$T_{12} = \frac{tS_{13}^2}{1 - t^2 S_{11}^2},\tag{1}$$

$$t = T_i \exp\left(-j\omega \left(l+d\right)/\nu\right). \tag{2}$$



Fig. 1. Structure of SAW delay line. **Rys. 1.** Struktura linii opóźniającej z AFP.

Here S_{11} and S_{13} are the scattering matrix coefficients of the IDT, T_i is the loss coefficient, ω is the angular frequency and ν is the SAW velocity. S_{11} is the SAW reflection coefficient at the acoustic port, whereas S_{13} is the transfer coefficient between the acoustic and electrical ports of the IDT. These coefficients can be determined from the following expressions [3]:

$$S_{11} = \frac{G_t}{D},\tag{3}$$

$$S_{13} = -j \, \frac{\sqrt{2G_l G_t}}{D}, \tag{4}$$

$$D = G_{l} + G_{t} + j(B_{l} + B_{t} + \omega C_{0}).$$
(5)

Here G_{l} , G_{t} and B_{l} , B_{t} are the real and imaginary parts of the load and IDT admittances, respectively, and C_{0} is the static capacitance of the IDT [1, 4].

$$G_t = G_0 N_g^2 (\sin X / X)^2,$$

(6)

$$B_t = G_0 N_g^2 \left[\sin \left(2X \right) - 2X \right] / (2X^2), \tag{7}$$

$$G_0 = 2.443 f_0 W \left(\varepsilon_0 + \varepsilon_p\right) K^2, \tag{8}$$

$$C_0 = W\left(\varepsilon_0 + \varepsilon_p\right) / \sqrt{2},\tag{9}$$

$$X = \pi N_g \left(f - f_0 \right) / 2f_0 \tag{10}$$

$$\beta = \omega / v, \tag{11}$$

where N_g is the number of gaps with non-zero overlap in the IDT; l, d, and W are shown in Fig. 1, f_0 is the center frequency, ε_0 is the dielectric constant of the vacuum, ε_p is the effective dielectric constant of the piezoelectric substrate, K^2 is the square of the electromechanical coupling coefficient, ω is the angular frequency and v is the SAW velocity in the area of periodical electrodes.

Velocity *v* can be determined from the expression [1]:

$$v = v_f / [1 + 0.85 (v_f - v_m) / v_m], \qquad (12)$$

where v_f and v_m are the SAW velocities for free and metalized surface, respectively.

Expression (1) can be written in the form:

$$T_{12} = |T_{12}| \exp(j\Phi), \tag{13}$$

where $|T_{12}|$ is the ratio of amplitudes and Φ is the phase angle.

Insertion loss IL is defined as:

$$IL = -20 \log |T_{12}|. \tag{14}$$

3. Calculation and measurement results

The following SAW data were used for the calculations [5]: $v_f \cong 3494 \text{ m/s}, v_m \cong 3415 \text{ m/s}$ and $K^2 \cong 4.5\%$. It was found that $v \cong 3427 \text{ m/s}$.

After preliminary calculations ($T_i = 1$), the following data were chosen for the delay line (Fig. 1): SAW wavelength $\lambda = 55.2 \,\mu$ m, period of electrodes $p = 13.8 \,\mu$ m, aperture $W=1.5 \,\mu$ m, number of the screen electrodes $N_s=100$ and number of the IDT electrodes $N_T = 302$. It was found that to eliminate an asymmetry of the amplitude response, the static capacitance of the IDT should be compensated by using a parallel inductor coil of about 100 nH. Aluminum layer of about 0.25 μ m thick was used for fabrication of the delay line electrodes.

The measured and calculated amplitude responses of the delay line, without inductors, are shown in Fig. 2.

Network Analyzer type 8753ET (Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA), was used for the measurements. The calculated response was obtained for the above SAW parameters of YZ LiNbO₃ and for the loss coefficient



Fig. 2. Measured (1) and calculated (2) transfer functions of the delay line without inductors.

Rys. 2. Zmierzona (1) i obliczona (2) funkcja transmisji linii opóźniającej bez cewek.



Fig. 3. Measured (1) and calculated (2) transfer functions with inductors.

Rys. 3. Zmierzona (1) i obliczona (2) funkcja transmisji linii opóźniającej z cewkami.

 $T_i = 0.926$, determined by matching the measured and calculated insertion loss at the center frequency (Marker 1). Strong oscillations, caused by the SAW reflections from the IDTs, are seen inside the pass band of the delay line. The asymmetry of the transfer function is caused by the static capacitance and is removed when 100 nH inductors are connected in parallel to the IDTs (Fig. 3). Differences between the measured and calculated amplitude responses without inductors (Fig. 2) are caused by such second order effects as ohmic losses and inductances of bonding wires used in the mounted device. These effects are especially important in the low loss delay lines because of high conductivity of the IDTs. However, because the main two peaks (markers 1 and 3) have opposite phases, this delay line can be used in an oscillator circuit without the inductors.

Difference of about 2.5 dB exists between the measured (1) and calculated (2) insertion loss with inductors (Fig. 3). This difference is probably caused by some additional second order effects introduced by the inductors. Nevertheless, an experimental insertion loss of about 8 dB was obtained.

4. Conclusions

SAW low insertion loss delay line on YZ LiNbO₃ was designed, fabricated and measured. It was shown that for high electromechanical coupling substrates and for sufficiently large number of the IDTs electrodes, strong resonances exist and low insertion loss of the delay line is possible. For low piezoelectric coupling substrates, additional LC circuit components should be used for matching the low conductance of the IDT to the high conductance of the load. Low insertion loss and narrow bandwidth make this SAW delay line attractive for applications in physical and gas sensors.

Acknowledgement

The author would like to thank Marianna Baranowska for drawings in this paper.

References

- [1] Soluch W.: Design of SAW delay lines for sensors, Sensors and Actuators A, 1998, 67, , 60 - 64
- [2] Soluch W.: Scattering analysis of SAW asymmetrical resonators and delay lines, *Electronics Letters*, 2015, 51, 21, 1623 - 1624
- [3] Rosenberg R. L., Coldren L. A.: Scattering analysis and design of SAW resonator filters, *IEEE Trans. on Sonics and. Ultrasonics*, 1979, 26, 205 - 225
- [4] Engan H.: Surface acoustic wave multielectrode transducers, *IEEE Trans. on Sonics and. Ultrasonics*, 1975, SU - 22, 395 - 401
- [5] Hartmann C. S., Jen S., Domalewski M. A., Andle J. C., Improved accuracy for determining SAW transducer capacitance and K2, *Proc. IEEE Ultrason. Symposium*, 1987, 161 - 167

Influence of carbon and oxygen on properties of Cu-C-O composites

Cezary Strąk, Wiesława Olesińska, Robert Siedlec

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

Abstract: The basis of this project was to produce volumetric composites using copper, copper oxide as well as commercial graphene powders and thermally reduced graphene oxide, on which copper oxide (CuO) was deposited by electrochemical bath. The graphene powders were annealed in an oxygen-free atmosphere and underwent Spark Plasma Sintering. The outcome composites were first copper-plated and then using silver solders (AG-Sn) welded to corundum ceramics. We examined the microstructure, physical and thermal properties of the composite itself and also the microstructure and flexural strength of the obtained joints. These studies helped us indicate the effect of carbon and oxygen on the changes of the thermal expansion coefficient in Cu-C-O composites.

Key words: thermal expansion coefficient, bonding, composite, carbon, oxygen, SPS

Wpływ grafenu i tlenu na właściwości kompozytów miedź-tlen-węgiel

Streszczenie: Kompozyty objętościowe wykonano stosując proszki miedzi, tlenku miedzi oraz handlowego grafenu i zredukowanego termicznie tlenku grafenu, na których osadzano tlenek miedzi metodą strącania z kąpieli elektrochemicznej. Proszki grafenu poddano obróbce termicznej w atmosferze beztlenowej, a następnie spieczono z nich kształtki stosując technikę SPS (*Spark Plasma Sintering*). Uzyskane kompozyty spajano z ceramiką korundową za pomocą lutów srebrowych (Ag-Sn). Przed procesem spajania kompozyty poddano procesowi galwanizacji miedzią. Zbadano mikrostrukturę, właściwości fizyczne i cieplne samego kompozytu oraz mikrostrukturę i wytrzymałość uzyskanych złączy. Na podstawie przeprowadzonych badań określono wpływ węgla i tlenu na zmiany współczynnika rozszerzalności cieplnej kompozytów Cu-C-O.

Słowa kluczowe: współczynnik rozszerzalności cieplnej, spajanie, kompozyt, węgiel, tlen, SPS

1. Introduction

For many years, there has been a growing interest in composite materials a they show properties, often superior to those of conventional materials and open up a whole range of possibilities to choose from such as the type of constituent phases, their form, quantity, distribution, probable orientations as well as their production method. Based on a dependence referred to as the rule of mixtures, the properties and amount of the reinforcing phase exert influence, among others, on density, thermal expansion and the coefficient of elasticity. A precondition for producing composites with optimal properties is to obtain an excellent matrix-reinforcing phase adhesion. This in turn inextricably requires satisfactory wettability of the surface of fibres (particles) and a lack of bubbles and voids, the conditions crucially depending on the production method of a composite. In addition, the characteristics of composites are to a high extent conditioned by both inter-particle spacing and inter-fiber distance. Changing these distances is likely to result in the presence of high local stress and zones of compressive stress. The reinforcement-matrix interface is probably the most crucial characteristic of composites. It has a direct effect on the quality of the reinforcement-matrix in particular coupling, vibration damping, the cracking mechanism of a composite as a whole and the inter-crystalline cracking of the matrix itself. The chemical and phase composition of the outcome

coupling between components is of a great importance to mechanical properties and corrosion resistance contributing to the premature destruction of the material [1 - 2].

The development of a joining technology for graphene-reinforced composites and classical materials will broaden the range of their application. These joints should show a very high thermal conductivity and a relatively low thermal expansion coefficient. There is a demand for materials dissipating heat from electronic systems in an efficient manner, especially those which are high-power and do not generate their thermal residual stresses. Only composite materials can meet such requirements and scientific studies point out two composites, Cu-C and Cu-Cu₂O [2 - 3].

Thermal expansion is one of the basic physical properties of solids and gases, considerable practical, both positive and negative significance. This property entails increasing the volume of the solid body with temperature, while maintaining constant pressure. One of the consequences of different atomic bond energies in solids is their dissimilar susceptibility to size changes induced by temperature fluctuations. From a practical viewpoint, the quantitative description of the change of the dimensions of the solid is more important than the qualitative description. Linear and volumetric thermal expansion coefficients are used for this purpose. The former applies only to solids since the length parameter can be assigned only to them, whereas the latter characterizes the behaviour of all bodies undergoing temperature-based size changes, irrespective of their physical state. Each of the thermal expansion coefficients provides information about how particular materials react to the same temperature change. It has to be remembered that the temperature change can result in a material shrinkage, which most often takes place during the cooling stage.ge. Therefore, the direction of the temperature change in a material determines the type of the changes of size. As a result, the thermal expansion coefficient can have either positive or negative values, depending on the said temperature change direction. For scientific exactitude, it has to be added that due to the measurement hysteresis the coefficient values obtained at the same temperature when heated and cooled are not identical.

The development of a new, copper-based joints which in industrial practice allows for copper direct bonding, is an ecological and energy saving technology which by using a Cu-Cu₂O eutectic mixture enables obtaining vacuum tight joints [4 - 7].

Previous research shows that addition of carbon helps maintain high thermal conductivity. With copper-carbon composite it must be remembered that the thermal expansion coefficient is a function of temperature. It also seems that equally good parameters can be obtained for the copper-copper oxide composite. Modification of copper by using its oxides gives a homogeneous material with properties different from these of pure copper. Combining high thermal conductivity with the regulated expansion coefficient will lead to the production of a unique material which could be used in heat sinks in electronics.

All composite-related technologies pose significant problems with appropriate wettability between the matrix and reinforcement phases and on the boundary between the bonded elements. In the case of the study presented in this paper, a major hindrance appears to be the non-wettability of carbon by liquid metals. In general, wetting phenomena play a detrimental role in all manufacturing processes of composites involving the presence of the liquid phase (of the matrix) [8 - 10].

Composites having a graphene reinforcement belong to a group of materials with a unique microstructure and excellent electrical, thermal and mechanical properties. The exceptional characteristics of graphene and fairly easy process of production of both polymer- and ceramics-based composites, facilitated their application in transparent conductors [11 - 12]. Despite all well-known technologies and a great variety of carbon-copper composites (with carbon fibres or graphite), the copper-graphene composites are still rather modestly described in the literature. The production of these composites is not without a great number of problems wchich apart from the already-mentioned non-wettability, result from the shape of graphene and its flake-based structure. The well-developed structure and a lack of continuity do not guarantee sukcess of graphene and the reinforcement material blending when solid phase components are mixed together [13].

The purpose of this research was to develop a production method of a Cu-C-O composite with the expansion coefficient lower than that for copper, while preserving high thermal conductivity, which could be used in elements dissipating heat from copper-ceramics systems, including dissipating heat generated during the operation of a laser. The use of carbon nanoparticles (graphite, dispersed graphene) and copper oxides (Cu₂O; CuO) gives a homogeneous material exhibiting anisotropic properties, suitable for combining it with materials of low linear expansion coefficient (corundum ceramic materials, nitrides or carbides). The thermal expansion coefficient values for these materials are as follows: $Cu - around 18 \times 10^{-6} K^{-1}$, Cu₂O - 4.3 \times 10⁻⁶ K⁻¹, CuO - 9.3 \times 10⁻⁶ K⁻¹ and C - 6.5×10^{-6} K⁻¹. Our comparative study (examinations) of the properties of two chemically different types of composites, i.e. Cu-C and Cu-Cu,O, was carried out together with weldability tests with corundum ceramics, which is an essential prerequisite for their application in heat-dissipating systems [14 - 15].

2. Starting materials

In order to produce volumetric composites, we used carbon in a form of thermally reduced graphene oxide (rGO) and commercially available graphene from an American company called Sky Spring Nanomaterials as well as Cu and Cu₂O powders from Aldrich Company. Copper oxide nanopowder was deposited onto graphene powders using the sol-gel method based on a liquid containing copper sulfate, sodium hydroxide, formaldehyde and potassium sodium tartrate. Next, the products were annealed at 600°C in a nitrogen atmosphere with oxygen content of around 1.5 ppm. This process transformed cupric oxide (CuO) into cuprous oxide (Cu₂O) without copper grains. The deposition process after the mixture of Cu₂O-15 wt. % rGO (or graphene from the USA) was obtained.

2.1. Thermally reduced graphene oxide (rGO)

The analysed material was developed in the Department of Chemical Technologies of ITME. A cluster of rGO flakes few micrometres in size, randomly arranged is presented in Fig. 1. The structure analysis of rGO was carried out using Carl Zeiss AURIGA CrossBeam scanning electron microscope. A side detector (SE) and an in-lens detector were employed to create SEM images, using detection of secondary ions at the accelerating voltage level of 0.46, 1; 5 and 20 kV.

The result of deposition of Cu on rGO flakes are shown in Fig. 2. Both, single grains and complex copper crystallites can be seen on the rGO flakes. The annealing process at 600°C caused a rounding of the Cu particles. After this process the change of material colour from black to brown was also observed with the naked eye.



Fig. 1. SEM image of thermally reduced graphene oxide. **Rys. 1.** Obraz SEM rGO.



Fig. 2. SEM images of rGO covered with copper oxide, after annealing at 600°C. **Rys. 2.** Obrazy SEM rGO pokrytego tlenkiem miedzi, wyżarzonego w temperaturze 600°C.



Fig. 3. SEM image of commercial graphene. **Rys. 3.** Obraz SEM handlowego grafenu.

2.2. Commercial graphene (USA)

The microstructure of the analysed material is shown in Fig. 3, whereas Fig. 4 presents the same material after deposition of copper oxide. As it can be seen in Fig. 1, the morphology of commercial graphene is significantly different from the morphology of rGO. It is impossible to see a flake-based structure but rather very fine grains and agglomerates of diverse shapes. The precipitated particles of copper oxide were unevenly distributed in the material, forming clusters different in shapes and dimensions. No flake structures, typical for ITME rGO powders, were found.



Fig. 4. SEM images of commercial graphene covered with copper oxide, after annealing at 600°C. **Rys. 4.** Obrazy SEM handlowego grafenu pokrytego tlenkiem miedzi, wyżarzonego w temperaturze 600°C.



Fig. 5. SEM images of: a) ductile copper and b) copper oxide (I) powders. **Rys. 5.** Obrazy SEM proszków: a) miedzi sferoidalnej, b) tlenku miedzi (I).

Similar to process for rGO ITME the reduction reaction and a change of colour of powder material from black to brown was observed after the annealing.

2.3. Copper and copper oxide

Another material investigated in this study was copper. We used ductile copper powder with the purity of 99% and the particle size in the range of $1 \div 40 \ \mu m$ (Fig. 5a) from Aldrich Corporation and polyhedral copper oxide made by Aldrich Corporation with purity of 97% and the particle size in the 0.5 ÷ 15 μm range (Fig. 5b).

3. Composites production

The production of composites was performed with the use of the above mentioned starting materials. Powder mixtures were sintered using a spark plasma sintering (SPS) system in the following conditions: the temperature of 950°C, pressure of 50 MPa, time of 15 min. Three types of composites were sintered in each instance with two different weight percentage compositions:

- 1. 80% Cu 20% (Cu₂O 15% rGO)
- and 85% Cu 15% (Cu₂O –15% rGO),
- 2. 80% Cu 20% (Cu₂O 15% graphene from the USA) and 85% Cu 15% (Cu₂O 15% graphene USA),
- 3. 80% Cu 20% Cu₂O and 85% Cu 15% Cu₂O.

The rGO-based composites are characterized by the occurrence of elongated graphene forms, quite evenly distributed in the copper matrix (Fig. 6 - 7). Such an oblong character of the graphene forms results from the flake structure of rGO, whereas the layered structure is connected with the pressing direction.

In the case of the composites containing USA graphene, both fine graphene inclusions and large agglomerates, unevenly distributed in the copper matrix, could be observed (Fig. 8 - 9). Neither elongated inclusions, nor layered structure appeared in these composites. In addition, the direction in which a sample was pressed remained unnoticed.

The composites with copper oxide, showed a homogeneous structure (Fig. 10 - 11), without any layers, irrespective of the number of the components in the mixture.



Fig. 6. SEM images of the 80% Cu - 20% (Cu₂O-15% rGO) composite. **Rys. 6.** Obrazy SEM kompozytu 80% Cu – 20% (Cu₂O-15% rGO).



Fig. 7. SEM images of the 85% Cu - 15% (Cu₂O - 15% rGO) composite. **Rys. 7.** Obrazy SEM kompozytu 85% Cu - 15% (Cu₂O - 15% rGO).



Fig. 8. SEM images of the 80% Cu – 20% (Cu₂O - 15% graphene from the USA) composite. **Rys. 8.** Obrazy SEM kompozytu 80% Cu – 20% (Cu₂O - 15% grafen USA).



Fig. 9. SEM images of the 85% Cu – 15% (Cu₂O – 15% graphene from the USA) composite. Rys. 9. Obrazy SEM kompozytu 85% Cu – 15% (Cu₂O – 15% grafen USA).



Fig. 10. SEM images of the 80% Cu - 20% Cu₂O composite. Rys. 10. Obrazy SEM kompozytu 80% Cu - 20% Cu₂O.



Fig. 11. SEM images of the 85% Cu – 15% Cu₂O composite. Rys. 11. Obrazy SEM kompozytu 85% Cu – 15% Cu₂O.

Darker copper oxide grains were evenly distributed in the copper matrix. In the case of all composites, pores were present in the structure.

4. Properties of composites

In the course of our research density was measured by a hydrostatic balance based on the Archimedes law. The measurements of hardness were performed by way of Vickers technique, with Struers Dura Scan 10 System and the load of 100 g. The highest hardness was noted for copper sintered following the SPS method.

The analysis of composites showed the highest hardness rate for sinters with an addition of copper oxide and the lowest values for sinters with graphene from the USA. A similar tendency is observed for the entire range of composites. Those containing components with 80 -20 weight ratio are harder than those obtained using the 85 - 15 weight ratio (Tab. 1).

Tab.	1.	Value of density and hardness of composites [g/cm ³].
Tab.	1.	Gęstość i twardość kompozytów [g/cm ³].

Thermal conductivity was measured by a pulsed laser method using the NETZSCH LFA 457 equipment. The value obtained for the composites is significantly lower than the theoretical conductivity of copper (400 W/mK) and lower than in the case of the copper sinter produced using the SPS technique (around 390 W/mK – see Tab. 2). This difference in the obtained values results from the occurence of porosity, which substantially lowers thermal conductivity. Gases present in pores are a direct consequence of co-precipitation of copper oxide on graphene powder. Despite the reduction of powder at 600°C in a nitrogen atmosphere (with oxygen content of around 1.5 ppm) and the sintering process in vacuum, a significant amount of oxygen can still be found in the material.

The thermal conductivity measurement results for particular composites show that the higher values are obtained in the case of composites with 15% of carbon dopant. This means that when the fraction of the reinforcing phase is increased, thermal conductivity gets lower. The highest

Material	Density [g/cm³]	Relative density [%]	Theoretical density [g/cm³]	Hardness [HV0.1]
80% Cu – 20% Cu ₂ O	7.91	94.5	8.37	78.8
85% Cu – 15% Cu ₂ O	8.07	94.7	8.52	67.7
80% Cu – 20% (Cu ₂ O - 15% rGO)	7.99	97.5	8.194	69.3
85% Cu – 15% (Cu ₂ O - 15% rGO)	8.17	97.4	8.386	64.1
80% Cu – 20% (Cu ₂ O - 15% graphene USA)	7.63	92.8	8.224	56.3
85% Cu – 15% (Cu ₂ O - 15% graphene USA)	7.79	92.6	8.408	55.6
Cu sintered using SPS	8.77	97.9	8.96	109

Tab. 2. Thermal conductivity of composites and σ deviation [W/mK].

Tab. 2. Przewodność cieplna kompozytów i odchylenie standardowe [W/mK].

	Thermal conductivity [W/mK]											
Temperature [°C]	5	50)	150)	200)	250)	300)
	wart.	σ	wart.	σ	wart.	σ	wart.	σ	wart.	σ	wart.	σ
80% Cu – 20% Cu ₂ O	198.4	11.7	193.6	1.1	188.2	1.8	184.7	3.6	182.6	1.2	177.7	2.1
85% Cu – 15% Cu ₂ O	257	4.4	250.6	1.2	247.2	0.9	245.5	1.9	240.1	0.7	238.2	2.3
80% Cu – 20% (Cu ₂ O – 15% rGO)	119.4	4.1	116.4	1.1	115.6	0.4	110.6	0.8	112.1	0.7	109.1	1.4
85% Cu – 15% (Cu ₂ O – 15% rGO)	156.7	4.6	163.8	1.9	161.8	0.5	159.3	1.8	157.6	2.9	156.1	2.1
80% Cu – 20% (Cu ₂ O – 15% g USA)	185	8.7	186.6	3.5	182.5	0.4	180.6	2.1	177.9	2.3	176	1.9
85% Cu – 15% (Cu ₂ O – 15% g USA)	234.6	6	230.5	1.6	230.7	1.3	228.3	2	226.9	1.3	222.4	6.4
Pure Cu sintered using SPS	390.4	21.0	383.4	6.3	380.0	2.1	375.2	2.1	371.7	1.8	366.8	1.5



Fig. 12. Relation between elongation and temperature: 1 - 80% Cu- 20% Cu₂O; 2 - 85% Cu- 15% Cu₂O; 3 - 80% Cu- 20% (Cu₂O- 15% rGO); 4 - 85% Cu- 15% (Cu₂O- 15% rGO); 5 - 80% Cu- 20% (Cu₂O- 15% graphene from the USA); 6 - 85% Cu- 15% (Cu₂O- 15% graphene from the USA); Cu- 15% (Cu- 15% graphene

Rys. 12. Wykres zależności wydłużenia od temperatury: 1 - 80 % Cu- 20% Cu₂O; 2 - 85% Cu- 15% Cu₂O; 3 - 80% Cu- 20% (Cu₂O- 15% rGO); 4 - 85% Cu- 15% (Cu₂O- 15% rGO; 5 - 80% Cu- 20% (Cu₂O- 15% grafen USA); 6 - 85% Cu- 15% (Cu₂O- 15% grafen USA); Cu spieczona techniką SPS.



Fig. 13. Relation between Alpha thermal expansion coefficient and temperature: 1 - 80% Cu - 20% Cu₂O; 2 - 85% Cu - 15% Cu₂O; 3 - 80% Cu - 20% (Cu₂O - 15% rGO); 4 - 85% Cu - 15% (Cu₂O - 15% rGO; 5 - 80% Cu - 20% (Cu₂O - 15% graphene from the USA); 6 - 85% Cu - 15% (Cu₂O - 15% graphene from the USA); Cu - 90% Cu - 15% (Cu₂O - 15% graphene from the USA); Cu - 90% Cu - 15% Cu - 15% Cu - 15% graphene from the USA); Cu - 90% Cu - 15% Cu - 1

Rys. 13. Wykres zależności współczynnika rozszerzalności cieplnej Alpha od temperatury: 1 - 80% Cu - 20% Cu₂O; 2 - 85% Cu - 15% Cu₂O; 3 - 80% Cu - 20% (Cu₂O - 15% rGO); 4 - 85% Cu - 15% (Cu₂O - 15% rGO; 5 - 80% Cu - 20% (Cu₂O - 15% grafen USA); 6 - 85% Cu - 15% (Cu₂O - 15% grafen USA); Cu spieczona techniką SPS.

thermal conductivity was reached for composites with both USA graphene and Cu₂O.

Thermal expansion coefficient was analysed at the same time with the help of a NETZSCH DIL 402C/4/G dilatometer. The results are collected in Fig. 12 - 13.

The investigated samples 1 and 2 show higher dilatation than the Cu sample which is confirmed by a rapid increase in length. The observed process starts at the temperature of around 300 - 400°C. This applies mainly to oxide-reinforced composites and is least visible in the case of graphene-reinforced composites. The smallest elongation, at the same time bearing the closest resemblance to copper, is observed for the composites reinforced with rGO. In the temperature range between the ambient temperature and 350°C there is a constant value of the thermal expansion coefficient and a steady growth of elongation in the case of all investigated samples. Starting from the temperature of approximately 400°C and up to around 500°C there is a sharp rise in the alpha coefficient and the elongation of the composites reinforced with Cu₂O.

The properties of composite mixtures containing Cu and Cu₂O and the same ones with an addition of the graphene from the USA are unstable and at 300 - 450 °C undergo transformations causing less abrupt size changes than in the case of the oxide composite. Further heating of all analysed composites at 500 - 800 °C causes a simi-

lar length increase and the expansion changes are in the $-0.02 - 0.05 \cdot 10^{-3}/K^{-1}$ range.

The expansion coefficient in the investigated temperature range for samples made of the same powders and sintered in identical conditions using the SPS method ranges between -0.02×10^{-3} and 0.2×10^{-3} K⁻¹. The most significant decrease in the coefficient value and the most repeatable changes are observed for the Cu–Cu₂O–C composites. Dilatometric modifications of the Cu–Cu₂O composites, most probably linked with the high amount of gases, can exert a destructive influence on the properties of the welded joints in the 350 – 450°C range. Much lower thermal expansion coefficient and lower length than in the case of copper can be observed for graohene-reinforced composites, sintered at temp. exceeding 500°C.

5. Joining of Cu–O–C composites

The objective of this study was to prepare joints so that their microstructure could be investigated by conducting analysis on their cross-sections. The joining process of the composites took place in a tunnel furnace in both neutral and reducing atmospheres. Composites were soldered to corundum ceramics at the temperature of 400°C in a nitrogen atmosphere using the S-Sn97Ag3 solder. Before the joining process, the produced composites were subjected to a galvanic deposition of a copper layer (according to Fig. 15 - 17 the thickness of this layer was 5 um) which activated and homogenized the surface of the composite to improve its wettability by the solder. Corundum ceramics, before the joining process underwent galvanic deposition of a nickel layer or corundum ceramics with a sintered layer of MoMn covered with Ni.

• Joint 1. The 80% $Cu - 20\% Cu_2O$ composite covered with a layer of copper – corundum ceramics covered with a layer of electrochemical nickel (Fig. 14).

Joint 2. The 85% Cu – 15% (Cu₂O – 15% rGO) composite covered with a layer of copper – corundum ceramics with a sintered layer of MoMn covered with Ni (Fig. 15).
Joint 3. The 85% Cu – 15% (Cu₂O – 15% graphene from the USA) composite covered with a layer of copper – corundum ceramics with a sintered metallic layer of MoMn covered with Ni (Fig. 16).



Fig. 14. Distribution map of chemical elements over the cross section of joint 1: a) SEM image, b) O, Al, Cu, Sn, Ni and Ag maps, c) O map, d) Cu, e) Ni, f) Ag, g) Sn.

Rys. 14. Mapy rozkładu pierwiastków na przekroju złącza 1: a) obraz SEM; b) mapa O, Al, Cu, Sn, Ni, Ag; c) mapa O; d) Cu; e) Ni; f) Ag, g) Sn.



Fig. 15. Distribution map of chemical elements over the cross section of joint 1: a) SEM image, b) C, O, Al, Cu, Sn, Ag, Ni, Mo and Mn maps, c) C map, d) O, e) Cu, f) Ag, g) Sn, h) Mo, i) Mn.

Rys. 15. Mapy rozkładu pierwiastków na przekroju złącza 1: a) obraz SEM; b) mapa C, O, Al, Cu, Sn, Ag, Ni, Mo, Mn; c) mapa C; d) O; e) Cu; f) Ag; g) Sn; h) Mo; i) Mn.



Fig. 16. Distribution maps of chemical elements over the cross section of joint 3: a) SEM image, b) C, O, Al, Cu, Sn, Ag, Mo, Mn and Ni maps, c) C map, d) O, e) Cu, f) Mo, g) Sn, h) Ag.

Rys. 16. Mapy rozkładu pierwiastków na przekroju złącza 3: a) obraz SEM; b) mapa C, O, Al, Cu, Sn, Ag, Mo, Mn, Ni; c) mapa C; d) O; e) Cu; f) Mo; g) Sn; h) Ag.

After the analysis of the particular joints (Fig. 14), we can notice very good wettability of the surface of the composite and ceramics with a layer of nickel. Copper is diffused from the composite to the layer of the solder and metalization layer as seen in Fig. 14 and metalization layer seen in Fig. 15 and 16. Insignificant porosity can be observed in the layer of the solder from the side of the composite (Fig. 14 and 15). This effect can be related to the excess of oxygen which escapes from the composite to the atmosphere through the layer of the solder, thereby oxidating silver. Silver oxide is not wetted by the solder components and the reduced crystallites surrounded by the remaining components are accumulated, forming agglomerates (Fig. 16b). At around 200°C silver oxide is dissociated, whereas the escaping oxygen reveals large pores in the layer on the border between the solder and the composite. Complex graphene-containing agglomerates migrate to the top layers of the joined materials. Pores can be noticed in the boundary layers (border between solder-composite and ceramic-solder), which proves the presence of a gaseous phase in a given composite (Fig. 15). Significantly fewer complex graphene forms are released to the surface in the case of joint 3 (Fig. 16).

SEM images performed on cross-section of the etchedjoints (see Fig. 17) present a transition zone between the solder and the composite, with graphene agglomerates suspended in copper. Nickel, which is a component of the layers deposited onto ceramics during the welding process, migrates into the solder and towards the surface of the composite. In addition, the migration of silver crystals present in the solder was observed. Silver and nickel migrate to the grain boundaries of copper which is present in the composite. On the other hand, copper, which is both the matrix of the composite and the layer deposited onto the composite, is diffused to the tin-silver solder and the layer of nickel covering corundum ceramics. The compound forms of graphene, copper and oxygen remain in the layer of the composite. Oxygen was also identified in



Fig. 17. Distribution maps of chemical elements over the 80% Cu – 20% (Cu₂O – 15% rGO) joint after etching in H_2O – HNO₃ solution in a ratio of 1:1, a) C, O, Al, Cu, Sn, Ag, Mo, Si and Ni maps, b) O map, c) Cu, d) Ag, e) Ni, f) Sn. **Rys. 17.** Mapa rozkładu pierwiastków w złączu 80% Cu – 20% (Cu₂O – 15% rGO) po trawieniu w roztworze H_2O – HNO₃ w stosunku 1:1, a) C, O, Al, Cu, Sn, Ag, Mo, Si i Ni, b) O, c) Cu, d) Ag, e) Ni, f) Sn.



Fig. 18. A diagram of joints used in bending tests. 1 - composite, 2 - solder, $3 - \text{Al}_2\text{O}_3$. **Rys. 18.** Schemat wykonania złączy na zginanie. 1 - kompozyt, 2 - lut, $3 - \text{Al}_2\text{O}_3$.

Nr		Flexural strength a	σ_c [MPa]
141	85 Cu – 15Cu ₂ O	85% Cu – 15% (Cu ₂ O - 15% rGO)	85% Cu – $15%$ (Cu ₂ O – $15%$ graphene USA)
Avg.	42.4	42.6	41.7
σ	2.6	2.4	4.2

Tab. 3. Flexural strength of joints: composite – corundum ceramics. **Tab. 3.** Wytrzymałość na zginanie złączy: kompozyt – ceramika korundowa.

the structure of all composites. Attention must be paid to slight porosity in the transition zone (Fig. 15 - 16), caused by the diffusion of gases from the composite.

The investigation of the flexural strength σ_c (threepoint bending) of composite-corundum ceramics joints (samples measuring 5 x 5 x 13 mm shown in Fig. 18) was carried out at a room temperature using a ZWICK 1446 testing machine equipped with a 1 kN head with the support spacing of 20 mm and the positioning speed of the head reaching 1.0 mm/min. Ceramic samples with the front part covered with Ni layers were applied during the welding process.

The mechanical flexural strength of joints is equal to strength R_m for the used SnAg3 solder (Tab. 3). The achieved values are repeatable, although a small deviation can be observed. One of the explanations of this fact can refer to a high quality of couplings and a low level of thermal stress in a joint. A continuous transition zone, consistent with the joined materials rich in metallic components of the solder and the composite is created in all joints. When bent, all the joints exhibited plastic deformation, without intense cracking. Fracture took place throught the layer of the solder.

6. Summary

This research project involves developing new Cu– Cu₂O, Cu–Cu₂O–rGO and Cu–Cu₂O–graphene USA composites. Cu–Cu₂O–graphene USA and Cu–Cu₂O–rGO composites are characterized by significantly lower linear thermal expansion than copper, and therefore can be used in a sintering process with corundum ceramics. At the temperature of $350 - 450^{\circ}$ C, the composites containing 15% and 20% of the Cu₂O reinforcement probably show a oxide phase change, which can hinder their further use. Below this temperature range, the expansion coefficients of both copper and the composite did not differ significantly, whereas the above 500° C values for the composite were several times lower than the expansion coefficient of copper.

The rGO reinforcement of the Cu–Cu₂O composite brings a variety of changes to the properties of the materials, which was particularly advantageous to the joining process. First of all, the thermal expansion coefficient, several times lower than the expansion coefficient of copper, is stable for the 20 – 900°C temperature range. Most probably, when the temperature rises rGO binds oxygen and limits phase changes in the composite. The composite with an addition of reduced graphene oxide lowers the hardness of copper, but does not minimize plastic deformation of the joints during the cooling process. The thermal conductivity of the composites remains lower than the thermal conductivity of copper sintered under the same conditions and shows a significant dependence on the type of the introduced graphene.

Acknowledgements

The research works were carried out within a framework of the research project entitled "Novel graphene-reinforced composites based on copper and silver for power and aviation industry" financed by NCBiR as part of the GRAF-TECH programme (grant number: GRAF-TECH/ NCBR/10/29/2013).

Literature

- Boczkowska A., Witemberg Perzyk D., Kapuściński J., Puciłkowski K., Wojciechowski S., Lindemann Z.: Kompozyty, Wyd. Politechnika Warszawska, Warszawa, 2003
- [2] Pietrzak K.: Formowanie się warstw pośrednich w kompozytach metalowo - ceramicznych i ich złączach, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 1998
- [3] Shao W. Z., Feng L. C., Zeng L., Xie N.: Thermal expansion behavior of Cu0/Cu₂O cermetes with different Cu structures, *Ceramics International*, 2009, 35, 2803 - 2807
- [4] Włosiński W., Olesińska W.: Spajanie kompozytów Cu-Cf z ceramiką korundową i stalą techniką CDB, Seminarium Kompozyty 1999: Teoria i Praktyka IV, Jaszowiec
- [5] Kaliński D., Olesińska W., Chmielewski M., Pietrzak K.: Opracowanie nowej technologii wytwarzania próżnioszczelnych elementów elektroizolacyjnych ceramika-metal, Sprawozdanie z grantu, 2011, Nr N N 508 391 335
- [6] Olesińska W., Kaliński D., Chmielewski M., Diduszko R., Włosiński W.: Influence of titanium on the

formation of a "barier" layer during joining on AIN ceramic with copper by the CDB technique., *J. Mater. Sci: Mater. Electron.*, 2006, 17, 781 - 788

- [7] Pietrzak K., Olesińska W., Kaliński D., Strojny-Nędza A.: The relationship between microstructure and mechanical properities of directly Bondem copper-alumina ceramics joint, *Bulletin of the Polish Academy* of Sciences, Technical Sciences, 2014, 62, 1, 23 - 32
- [8] Pietrzak K.: Nature and morphology of the interface layer in carbon fibre copper composites, The 4th European Conference and Advanced Materials and Processes, Padva/Venice, 1995, 463 - 467
- [9] Barlak M., Piekoszewski J., Stanisławski J., Borkowska K., Sartowska B., Werner Z., Miśkiewicz M., Jagielski J., Starosta W.: The effect of titanium ion implantation into carbon ceramic on its wettability by liquid copper, *Vacuum*, 2007, 81, 1271 - 1274
- [10] Barlak M., Piekoszewski J., Stanisławski J., Borkowska K., Sartowska B., Werner Z., Miśkiewicz M., Starosta W., Składnik - Sadowska E., Kolitsch A., Grötzschel R., Kierzek J.: Wettability improvement of carbon ceramic materials by mono and multi energy

plasma pulses, *Surface & Coatings Technology*, 2009, 203, 2536 - 2540

- [11] Goki Eda, Manish Chhowalla: Graphene-based Composite thin films for electronics, *Nono Letters*, 2009, 9, 2, 814 818
- [12] Stankovich S. et al.: Graphene based composite materials, *Nature Letters*, 2002, 442/20
- [13] Strąk C., Siedlec R.: Lutowanie kompozytów miedź
 grafen z ceramiką korundową za pomocą lutów aktywnych, *Materiały Elektroniczne*, 2014, 42, 4, 4 15
- [14] Feng L. C., Shao W. Z., Zhen L., Xie N., Microstructure and mechanical property of Cu₂O-Cu cemet prepared by in-situ reduction-hot pressing method, *Science Direct, Material Letters*, 2008, 62, 3121 -3123
- [15] Xian Luo, Yanqing Yang, Cuixia Liu, Ting Xu, Meini Yuan and Bin Huang, The thermal expansion behavior of unidirectional SiC fiber-reinforced Cu-matrix composites, *Scripta Materialia*, 2008, 58, 401 - 404

Kompozyt Al₂O₃-ZrO₂ wzmocniony płatkami grafenowymi

Marek Boniecki, Przemysław Gołębiewski, Władysław Wesołowski, Michał Woluntarski, Rafał Zybała, Kamil Kaszyca, Anna Piątkowska, Magdalena Romaniec, Paweł Ciepielewski, Konrad Krzyżak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa

e-mail: marek.boniecki@itme.edu.pl

Streszczenie: W pracy zbadano wpływ płatków grafenowych na właściwości mechaniczne kompozytu o zawartości wagowej 20% $Al_2O_3 - 80\%$ ZrO₂ (stab. 3% mol. Y₂O₃). Do otrzymania próbek użyto handlowy proszek ceramiczny firmy Tosoh, tlenek grafenu (GO) otrzymany w ITME oraz grafen firmy SkySpring Nanomaterials Inc. (GN). Kompozyty otrzymano na bazie wodnych (GO) i alkoholowych (GN) mieszanin obu składników, które po wysuszeniu spiekano w piecu Astro pod jednoosiowym ciśnieniem i metodą SPS. Wykonano kompozyty o zawartości wagowej: 0; 0,1; 0,2; 0,5; 1 i 3% GO oraz 0,1% GN. Spektroskopia Ramana wykazała obecność grafenu. Stwierdzono, że w funkcji zawartości GO oraz GN: odporność na pękanie ma maksimum dla zawartości 0,1% GO i GN, wytrzymałość maleje, moduł Younga oraz twardość Vickersa utrzymują się stałe do zawartości 0,5% GO, a następnie maleją.

Slowa kluczowe: ceramika Al,O, - ZrO,, grafen płatkowy, odporność na pękanie, wytrzymałość na zginanie

Al₂O₃-ZrO₂ composite reinforced with graphene platelets

Abstract: This research addresses the effect of graphene flakes on the mechanical properties of the composite containing 20 wt. % Al₂O₃ and 80 wt. % ZrO₂ (stab. 3 mol. % Y₂O₃). The samples were made from a commercial ceramic powder produced by Tosoh, graphene oxide (GO) from ITME and graphene purchased from Skyspring Nanomaterials Inc. (GN). The obtained composites based on an aqueous (GO) and alcohol (GN) mixtures of both components were first dried and then sintered under an uniaxial pressure in an Astro furnace and in a SPS machine. The composites weight content equaled to: 0; 0.1; 0.2; 0.5; 1 and 3% of GO and 0.1% GN. Raman spectroscopy revealed the presence of graphene. It was found that as a function of the GO and GN content, the fracture toughness has a maximum for 0.1% GO and GN, the strength decreases, the Young's modulus and Vickers hardness remain constant up to 0.5% GO, and then decrease.

Key words: Al₂O₃ - ZrO₂ ceramics, graphene flakes, toughness, bending strength

1. Wstęp

Ceramika ZrO₂ oraz jej kompozyty są, z uwagi na swoją odporność na korozję oraz właściwości mechaniczne, atrakcyjnymi materiałami konstrukcyjnymi i funkcjonalnymi o dużym znaczeniu w technice. Wykonuje się z nich elementy konstrukcyjne odporne na ścieranie, elementy pieców i silników, ostrza narzędzi skrawających czy też oczka do ciągarek drutu.

Ceramika korundowa Al₂O₃ jest obecnie najbardziej znanym i najczęściej używanym ceramicznym materiałem konstrukcyjnym ze względu na łatwą dostępność i niską cenę surowca, od dawna opanowaną technologię wytwarzania oraz swoje właściwości mechaniczne i cieplne [1]. Najbardziej trwałą i najczęściej występującą odmianą polimorficzną tego materiału jest tzw. α -Al₂O₃ (heksagonalna sieć krystaliczna). Wg [1] dla średniej wielkości ziaren ceramiki ok. 5 µm wytrzymałość na zginanie $\sigma_c = 380 \pm 50$ MPa, a z kolei odporność na pękanie $K_{lc} = 3,5 \pm 0,5$ MPam^{1/2}. Na bazie ceramiki korundowej lub z jej udziałem wytwarza się wiele kompozytów, między innymi z ZrO₂.

ZrO₂ występuje w trzech odmianach polimorficznych [2]. Odmiana trwała w zakresie niskich temperatur ma strukturę jednoskośną. W pośrednim zakresie temperatur występuje odmiana o symetrii tetragonalnej. W zakresie

najwyższych temperatur, aż do temperatury topnienia (2988 K), trwała jest odmiana o regularnej strukturze fluorytu. Przemiana fazy tetragonalnej w jednoskośną może prowadzić do powstania pęknięć na skutek generujących się naprężeń związanych ze wzrostem objętości o 3 - 5%. Stwierdzono, że wygrzewanie w wysokiej temperaturze (1273 - 1773 K) w obecności niektórych tlenków stabilizuje tetragonalną i regularną odmianę ZrO₂. Tymi tlenkami stabilizującymi są np.: CaO, MgO, CeO, czy Y₂O₃ (ten ostatni tlenek jest najczęściej stosowany). Tlenki te tworzą z ZrO, roztwory stałe, w których w miejsce jonów cyrkonu wbudowane są kationy metalu pochodzące od tlenku rozpuszczonego w ZrO₂. Dodatek tlenków do ZrO, powoduje obniżenie temperatur przemian polimorficznych, ogranicza zmiany objętości oraz blokuje proces zachodzenia transformacji. W rezultacie otrzymuje się metastabilne fazy: regularną lub tetragonalną. Ta ostatnia wykazuje się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi tzn. wysoka wytrzymałościa na zginanie σ_c oraz odpornością na pękanie K_{lc} [3 - 4]. Dla przykładu wg [3] dla ZrO₂ stabilizowanego 3% mol. Y₂O₃ (ok. 100% fazy tetragonalnej) zwanego dalej 3Y-TZP $\sigma_c = 1457 \pm$ 134 MPa, a z kolei dla ZrO, stabilizowanego 12% mol. CeO_2 [5] K_{lc} wynosi ok. 10 MPam^{1/2}. Jak widać ceramika ZrO, ma znacznie większą wytrzymałość oraz odporność na pękanie od ceramiki korundowej. Jeszcze większą wytrzymałością ($\sigma_c = 1764 \pm 204$ MPa) charakteryzował

Tab. 1. Wzrost odporności na pękanie ΔK_{tc} i wytrzymałości na zginanie $\Delta \sigma_c$ różnych ceramik w wyniku wprowadzenia płatków grafenowych do matrycy (na podstawie danych literaturowych).

Tab. 1. The increase of fracture toughness ΔK_{lc} and flexural strength $\Delta \sigma_c$ for various ceramics after graphene flakes were added into the matrix (literature data).

Material	Zawartość grafenu (%)	Wielkość ziaren matrycy (µm)	Gęstość względna (%)	ΔK _{Ic} (%)	$\Delta \sigma_c$ (%)	Odnośnik literaturowy
Al ₂ O ₃	0,02 obj.	5,8 ± 2,6	99,5	0	28	[10]
Al_2O_3	0,8 obj.	ok. 0,5	99,9	40,0	b.d	[11]
Al ₂ O ₃	0,38 obj.	b.d.	99,6	27,2	30,8	[12]
Al ₂ O ₃	0,1 wag.	$2,0 \pm 0,3$	99,2	37,0	30,0	[13]
Al ₂ O ₃	0,2 wag.	$1,9 \pm 0,2$	99	43,5	15,0	[13]
3Y-TZP	4,1 obj.	ok. 0,3	98	34	b.d.	[14]
Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ *	0,81 obj.	b.d.	98,1	40	b.d.	[15]
Si ₃ N ₄	1 wag.	b.d.	b.d.	44	b.d	[16]
Y ₂ O ₃	3 wag.	$0,1 \pm 0,03$	97	80	28	[17]

* kompozyt Al_2O_3 - ZrO_2 w [15] otrzymano w wyniku mielenia przez 6 h proszku korundowego w młynku planetarnym w pojemniku oraz z kulkami wykonanymi z 3Y-TZP; skład chemiczny kompozytu ustalony po mieleniu: kompozyt czysty - 13,31 ZrO_2 , 0,79% obj. Y_2O_3 reszta Al_2O_3 , a z grafenem odpowiednio 12,87 ZrO_2 , 0,72 Y_2O_3 , 0,81 % obj. grafen i reszta Al_2O_3 .

- b.d. - brak danych.

- W pracach [11 - 12] oraz [14 - 15, 17] próbki spiekano w próżni metodą SPS (*Spark Plasma Sintering*). Metoda ta charakteryzuje się bardzo szybkim nagrzewaniem i chłodzeniem (ok. 100°C/min), krótkim czasem przetrzymywania (rzędu kilku, kilkudziesięciu min), któremu towarzyszy przykładanie jednoosiowego ciśnienia. Krótki czas spiekania zmniejsza prawdopodobieństwo rozrostu ziaren oraz uszkodzeń we wprowadzanych do materiału płatkach grafenowych. W [10] próbki spiekano w próżni, w [13, 17] pod ciśnieniem w argonie (*hot pressing* - HP), a w [16] prasowano izostatycznie na gorąco pod ciśnieniem 20 MPa (HIP).

się kompozyt $Al_2O_3 - ZrO_2$ otrzymany w [6] metodą izostatycznego prasowania na gorąco (HIP - *hot isostatic pressing*) o zawartości 20% wag. Al_2O_3 i 80% wag. ZrO_2 stabilizowanego 2,4% mol. Y₂O₃.

Głównym ograniczeniem w szerokim zastosowaniu ceramiki jako materiału konstrukcyjnego jest jej kruchość czyli niewielka np. w porównaniu z metalami odporność na pękanie. Wzrost tej odporności na pękanie można uzyskać wieloma metodami np. przez wprowadzanie do materiału domieszek o większej niż faza podstawowa plastyczności lub też blokujacych rozwój katastrofalnych pęknięć i uzyskać w związku z tym wzrost energii pękania. Przykładem tego jest wprowadzanie cząstek metalu do ceramicznej osnowy np. Mo [7], włókien np. SiC [8] lub nanorurek weglowych [9]. Pojawienie się w ciągu ostatnich kilku lat grafenu, a także płatków grafenowych o niezwykłych właściwościach, między innymi mechanicznych pozwoliło na zastosowanie ich do umacniania ceramiki [10 - 17]. W Tab. 1 zebrano dane literaturowe dotyczące wzmocnienia ceramiki Al₂O₂, Al₂O₂-ZrO₂, ZrO₂, Si₂N₄ oraz Y₂O₂ przez wprowadzenie do matrycy płatków grafenowych.

Jak widać w Tab. 1 istotne wzrosty wytrzymałości i odporności na pękanie osiągnięto w większości przypadków przy stosunkowo niewielkich dodatkach grafenu (poniżej 1% objętościowo lub wagowo). Mechanizm wzmacniania polegał na tym, że płatki grafenowe pełniły rolę mostków spinających powstające powierzchnie pęknięcia i powodowały odchylanie się pęknięcia lub jego rozgałęzianie. Motywacją do podjęcia tego tematu są rezultaty badań własnych uzyskane w ramach realizacji tematów statutowych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w latach 2013 i 2015, w wyniku czego powstały publikacje [10, 17] dotyczące wzmacniania ceramiki korundowej i Y₂O₃ płatkami grafenowymi.

Tworzywem o wyjątkowo wysokiej wytrzymałości na zginanie (ok. 1,9 GPa) jest na podstawie katalogu firmy Tosoh, kompozyt 20% wag. $Al_2O_3 - 80\%$ wag. ZrO_2 (stab. 3% mol. Y_2O_3). Odporność na pękanie K_{I_c} dla tego tworzywa wynosi 5 MPam^{1/2} (wg Tosoh). Spodziewano się, że dodanie do tego kompozytu płatków grafenowych mogłoby, zgodnie z wynikami przedstawionymi w Tab. 1, spowodować przede wszystkim poprawę K_{I_c} oraz ewentualnie σ_c .

2. Część eksperymentalna

2.1. Przygotowanie próbek

Przygotowano mieszaniny proszku Al_2O_3 -Zr O_2 o zawartości 20% wagowo Al_2O_3 i 80% Zr O_2 stabilizowanego 3% mol. Y_2O_3 o czystości 99,9% i o wielkości krystalitów 29 nm i granul 60 µm dostarczonego przez firmę Tosoh oraz tlenku grafenu (GO) dostarczonego przez Zakład Technologii Chemicznych (Z-8) ITME i grafenu oznaczonego jako Graphene NanoPowder (GN) typ 0540DX firmy SkySpring Nanomaterials Inc. USA, grubość płatków – 1 – 5 nm, wielkość < 2 μ m. GO był w formie zawiesiny wodnej o stężeniu 3,9 g/l. Zawiesina GO była sonikowana. Zdjęcia płatków GO przed i po sonikacji pokazano w [17].

Mieszanie prowadzono w młynku planetarnym Fritsch przez 15 min przy prędkości obrotowej na poziomie 250 rpm. Zastosowano pojemnik wykonany ze stabilizowanego 3% mol Y₂O₂ ZrO₂ oraz kulki o średnicy 5 mm z tego samego materiału. Wytworzoną masę suszono w temperaturze 60°C przez 12 h. Przygotowano mieszaniny o zawartości wagowej GO: 0,1; 0,2; 0,5; 1 i 3%, a także czyste Al₂O₂-ZrO₂. Mieszanina proszku ceramicznego z dodatkiem 0,1% wag. GN przygotowywana była w nieco inny sposób. Odmierzona wielkość nanoproszku grafenowego była rozprowadzona w alkoholu izopropylowym. Następnie otrzymana zawiesina poddawana była działaniu ultradźwięków (czas 1 h, impuls 1 s, przerwa 1 s, moc sondy 100 W), a potem zmieszana w opisanym powyżej młynku z proszkiem Al₂O₂-ZrO₂ (15 min/250 rpm). Aby zapobiec rozwarstwieniu się zawiesiny podczas suszenia wytworzoną masę lejną suszono w zlewce na mieszadle magnetycznym zaopatrzonym w płytę grzewczą. Gdy uzyskana masa była odpowiednio lepka umieszczano ją w suszarce laboratoryjnej i suszono przez 12 h w temperaturze 60°C.

Próbki spiekano w piecu Astro pod ciśnieniem jednoosiowym 30 MPa w przepływie argonu, w temperaturze 1400°C przez 1 h (metoda HP) w postaci krążków o średnicach ok. 33 mm i grubości ok. 4 mm oraz w urządzeniu SPS pod ciśnieniem 30 MPa w próżni 10 - 5 mbar w temperaturze 1350°C przez 30 min (krążki o średnicy ok. 25 mm i grubości ok. 4 mm) przy szybkości narastania temperatury 100°C/min (przed spiekaniem w SPS przygotowane masy były dodatkowe suszone w suszarce próżniowej przez 12 h przy ciśnieniu ok. 1 mbar w temperaturze 60°C). Wykonano również próby spiekania w piecu próżniowym Balzers w temperaturze 1450°C przez 1 h, ale otrzymana próbka z matrycy Al₂O₂-ZrO₂ miała gęstość ok 86% gęstości teoretycznej (wynoszącej 5,5 g/cm³) W zwiazku z tym zaniechano prób stosowania tej metody do spiekania próbek z grafenem. Z kolei próbka z matrycy spiekana w powietrzu w temperaturze 1500°C przez 1 h miała gęstość ok. 99% teoretycznej. Obie ww. próby wykonano po uprzednim zaformowaniu kształtek metodą prasowania jednoosiowego (pod ciśnieniem 30 MPa) i dogęszczaniu izostatycznym (pod ciśnieniem 120 MPa).

Pomiary gęstości wykazały, że metodą HP oraz SPS otrzymano próbki o gęstościach ok. 99% teoretycznej z wyjątkiem próbki o zawartości 3% wagowo GO o gęstości 89% teoretycznej. Do obliczania gęstości teoretycznej kompozytów z GO i GN wzięto wartość gęstości d = 5,5; 1,0 i 2,1 g/cm³ odpowiednio dla: matrycy, GO wg [14] i GN wg [15].

Kształtki kompozytów cięto następnie na belki o wymiarach ok. 0,95 x 1 x 12 mm do badań wytrzymałości na zginanie trójpunktowe σ_c i o wymiarach 0,95 x 2 x 12 mm do badań odporności na pękanie K_{lc} oraz belki o wymiarach 0,95 x 2 x 23 mm do badań modułu Younga E, twardości H i K_{lc} z pomiarów długości pęknięć wychodzących z naroży odcisku Vickersa. Próbki przeznaczone do badań 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:

- moduł Younga *E* metodą zginania trójpunktowego belek o wymiarach 0,95 × 2 × 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* obliczano na podstawie wzoru (1):

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

gdzie: *b* - szerokość próbki = 2 mm, *w* - grubość próbki = 0,95 mm, C = dy/dP (stosunek przyrostu ugięcia do przyrostu obciążenia), stała Poissona v = 0,3;

- twardość *H* za pomocą twardościomierza z wgłębnikiem Vickersa na wypolerowanych powierzchniach próbek. Wykonano po 5 odcisków przy obciążeniu P = 98,1 N. Wartości *H* obliczano na podstawie wzoru (2):

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

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

- wytrzymałość na zginanie trójpunktowe σ_c . Pomiary wytrzymałości σ_c prowadzono na próbkach o wymiarach 0,95 × 1,0 × 12 mm przy odległości podpór dolnych L = 8 mm i szybkości przesuwu głowicy 1 mm/min. Wytrzymałość obliczano na podstawie wzoru (3):

$$\sigma_c = \frac{1.5 P_c L}{bw^2},\tag{3}$$

gdzie: P_c - obciążenie niszczące, b = 0.95 mm, w = 1 mm.

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

$$K_{Ic} = Y \frac{1.5 P_c L}{bw^2} c_k^{0.5} , \qquad (4)$$

gdzie: Y – stała geometryczna [18], b = 0.95 mm, w = 2 mm, a $c_k = 1$ mm.

Średnia i odchylenie standardowe dla wytrzymałości i odporności na pękanie obliczane były dla 5 pomiarów.

 K_{lc} wyliczano też na podstawie pomiaru długości pęknięć biegnących z naroży odcisku Vickersa ze wzoru (5) z [19]:

$$K_{lc} = 0,016 \ (E/H)^{0.5} (P/c^{1.5}),$$
 (5)

gdzie P = 98,1 N oznacza obciążenie wgłębnika, a *c* długość pęknięć wychodzących z naroży odcisku, pozostałe oznaczenia zdefiniowano wcześniej. Wynik uśredniano dla 5 odcisków.

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.

2.3. Badania mikroskopowe mikrostruktury materiału oraz przełamów

Mikrostrukturę próbek analizowano na wypolerowanych i wytrawionych powierzchniach próbek. Próbki matrycy trawiono termicznie w 1300°C w powietrzu przez 1 h, a kompozyty z grafenem w próżni w 1250°C przez 30 min. Zdjęcia mikrostruktur oraz przełamów belek z karbem po badaniu K_{lc} (obszar w pobliżu 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

Zdjęcia mikrostruktur wybranych próbek pokazano na Rys. 1. Widma ramanowskie zarejestrowane na powierzchni próbek wykazywały przebieg charakterystyczny dla zredukowanego GO [10]. W Tab. 2 przedstawiono średnie wielkości ziaren badanych tworzyw.

Najbardziej prawdopodobną przyczyną obserwowanego w Tab. 2 zmniejszenia się rozmiaru ziaren w funkcji zawartości GO jest tzw. *pinning effect* polegający na kotwiczeniu granic ziarnowych na cząstkach najdrobniejszej frakcji GO (tej poniżej 1 µm) na wczesnych etapach zagęszczania i związane z tym opóźnienie rozrostu ziaren, nawet jeśli te najmniejsze cząstki grafenowe ulegają w dalszych etapach zanikowi wskutek utleniania. Można to uzasadnić tym, że dyfuzja odpowiedzialna za rozrost ziaren zachodzi w obszarze kontaktów międzyziarnowych,



0% GO



0,2% GO



0,5% GO



1% GO

Rys. 1. Mikrostruktura wybranych próbek kompozytów Al_2O_3 -ZrO₂-grafen na przykładzie tworzywa spiekanego w urządzeniu SPS dla zawartości GO od 0 do 1% wagowego. Jasne ziarna oznaczają fazę ZrO₂, a ciemne Al_2O_3 .

Fig. 1. Microstructure of selected Al_2O_3 - ZrO_2 - graphene composites samples sintered in a SPS machine with GO content from 0 to 1wt %. Bright grains mean ZrO_2 , but dark ones Al_2O_3 phases.

Tab. 2. Wielkości ziaren D w µm w kompozytach Al_2O_3 -Zr O_2 -grafen w zależności od sposobu spiekania próbek i zawartości GO. **Tab. 2.** Grain size D in µm in the composites Al_2O_3 -Zr O_2 -graphene as a function of sintering method and GO content.

Zawartość GO (%wag.)→					
Spiekanie	0	0,1	0,2	0,5	1
\downarrow					
Astro	$0,63 \pm 0,46$	$0,51 \pm 0,17$	$0,50 \pm 0,16$	$0,37 \pm 0,13$	$0,19 \pm 0,07$
SPS	$0,30 \pm 0,20$	$0,25 \pm 0,12$	$0,25 \pm 0,13$	$0,13 \pm 0,02$	0,10 ± 0,01
Swobodnie w powietrzu	$0,44 \pm 0,26$				

Wielkość ziaren odnosi się do fazy ZrO_2 . Dla 0,1% GN spiekanego w Astro $D = 0,36 \pm 0,17$ µm. Ze względu na jakość zdjęć nie udało się określić wielkości ziaren dla 3% GO.

Tab. 3. Dane dla matrycy spiekanej w powietrzu oraz kompozytu z GN spiekanego w Astro (HP) i w SPS (niezamieszczone na Rys. 2. - 3.)

Tab. 3. Data for the matrix sintered in the air and the composite with GN sintered in Astro (HP) and in SPS (not presented in Fig. 2 - 3.)

% GN	K_{lc} (MPam ^{1/2})		σ_{c} (MPa)	E (GPa)	H (GPa)
	belka	Vickers			
0 powietrze	5,46 ± 0,27	3,71 ± 0,18	1467 ± 262	235 ± 12	15,0
0,1 Astro	7,94 ± 1,11	$3,58 \pm 0,05$	1180 ± 113	236 ± 5	15,0







Rys. 2. Właściwości mechaniczne kompozytów Al₂O₃-ZrO₂-grafen w funkcji wagowej zawartości GO dla próbek spiekanych metodą HP: (a) odporność na pękanie K_{lc} zmierzona metodą trójpunktowego zginania belki z karbem oraz za pomocą wgłębnika Vickersa dla P = 98,1 N, (b) wytrzymałość na zginanie trójpunktowe $\sigma_{c,3}$ (c) moduł Younga *E* oraz twardość Vickersa *H*.

Fig. 2. Mechanical properties of Al_2O_3 -ZrO₂-graphene composites as a function of GO weight content for samples sintered using HP method: (a) fracture toughness K_{lc} measured in three-point bending test of notched beam and by indentation technique (Vickers) for P = 98,1 N, (b) bending strength σ_c , (c) Young's modulus *E* and Vickers hardness *H*.



dlatego obecność dużych płatków grafenowych nie może mieć wpływu na ten proces. Z kolei mniejszy rozrost ziaren w SPS niż w HP jest skutkiem niższej temperatury i krótszego czasu spiekania w tym urządzeniu w porównaniu z HP.

Wartości K_{lc} , σ_c , E i H w funkcji zawartości wagowej GO w kompozycie Al₂O₃-ZrO₂-grafen przedstawiono na Rys. 2 - 3 oraz w Tab. 3.

Wartości K_{lc} prezentowane na Rys. 2 - 3 oraz w Tab. 3 mierzone metodą belki z karbem i Vickersa różnią się od siebie znacznie. K_{lc} w metodzie Vickersa można obliczać na podstawie wielu wzorów dostępnych w literaturze. Niektóre z nich dają wartości zbliżone do tych uzyskanych na belkach z karbem (co sprawdzono, ale nie zostało to pokazane w niniejszej pracy). Autorzy zdecydowali się używać do obliczeń K_{lc} wzoru (5) z [19] ze względu na jego popularność w literaturze światowej.

Dane przedstawione na Rys. 2 - 3 jak i w Tab. 3 pokazują, że poza przypadkiem K_{lc} dla próbek spiekanych metodą HP, gdzie maksimum jest dla 0,1% wag. zawartości GO i GN (dla GO uzyskano wzrost o 27% stosując metodę pomiaru belki z karbem i 11% stosując metodę pomiaru Vickersa, dla GN wzrost o 13% stosując metodę pomiaru belki z karbem) następuje spadek bądź utrzymywanie na zbliżonej wartości dyskutowanych parametrów w funkcji zawartości grafenu. W pracy [6], w której badano kompozyt Al₂O₃-ZrO₂ o prawie identycznym składzie jak matryca w niniejszej pracy stwierdzono,



Rys. 3. Właściwości mechaniczne kompozytów Al₂O₃-ZrO₂-grafen w funkcji wagowej zawartości GO dla próbek spiekanych w urządzeniu SPS, (a) odporność na pękanie K_{lc} zmierzona metodą trójpunktowego zginania belki z karbem oraz za pomocą wgłębnika Vickersa dla P = 98,1 N; (b) wytrzymałość na zginanie trójpunktowe σ_{c} , (c) moduł Younga E oraz twardość Vickersa H.

Fig. 3. Mechanical properties of Al₂O₃-ZrO₂-graphene composites as a function of GO weight content for samples sintered in a SPS machine: (a) fracture toughness K_{Ic} measured in three-point bending test of notched beam and using indentation technique (Vickers) for P = 98,1 N, (b) bending strength σ_{c} , (c) Young's modulus *E* and Vickers hardness *H*.

że pękanie próbek w 70% przypadków rozpoczyna się w obszarze występowania porów. Jak stwierdzono wcześniej gęstość otrzymanych próbek wynosiła ok. 99% gęstości teoretycznej (w skrócie g.t.) (z wyjątkiem próbek o zawartości 3% GO dla których wynosiła 89% g.t.). Dla tych ostatnich wytrzymałość spadła drastycznie do ok. 5% wytrzymałości matrycy, a inne parametry również się znacznie zmniejszyły (Rys. 2), czyli podstawowy wpływ na własności mechaniczne tworzywa ma porowatość. Wniosek ten potwierdzaja dodatkowo wyniki badań [6] gdzie spieczone wcześniej bez ciśnienia próbki z kompozytu poddano spiekaniu izostatycznemu (pod ciśnieniem 172 MPa w temp. 1500°C przez 0,5 h, HIP) uzyskując wzrost wytrzymałości od 965 \pm 92 MPa przed HIP do 1764 ± 204 MPa po HIP. Towarzyszył temu wzrost gęstości od 5,47 do 5,51 g/cm3. W procesie dogęszczania likwidowana była tzw. porowatość zamknięta.

Dokładniejsza analiza otrzymanych wartości gęstości wykazuje, że np. dla próbki matrycy spiekanej metodą HP gęstość wynosiła 99,5% g.t. (co odpowiada wartości gęstości d = 5,47 g/cm³), a dla próbki 1% wag. GO 98,7% g.t. (co odpowiada d = 5,39 g/cm³). Następuje spadek wytrzymałości od 1612 ± 50 MPa (matryca) do 968 ± 49 MPa (1% GO). Wielkości parametrów *E* i *H* pozostają na podobnym poziomie do 0,5% GO i zmniejszają się dla wyższych zawartości. Podobnie się dzieje dla próbek spiekanych w SPS. Wynika z tego, że nieznaczny nawet wzrost porowatości powoduje istotną



Rys. 4. Porównanie wartości: a) odporności na pękanie K_{lc} oraz b) wytrzymałości dla zginanie σ_c dla próbek spiekanych metodą HP i w SPS.

Fig. 4. The comparison of: a) fracture toughness and b) bending strength values for samples sintered applying HP method and in SPS.



0.1% GO

0,1% GN

Rys. 5. Przełamy próbek Al₂O₃-ZrO₂-GO (GN) spiekanych metodą HP. **Fig. 5.** Micrograph of fracture surfaces of Al₂O₃-ZrO₂-GO (GN) composites sintered using HP method.

degradację parametrów mechanicznych, a w szczególności wytrzymałości badanego tworzywa. Dodawanie grafenu do tej ceramiki powoduje wzrost porowatości co jak widać ma znacznie większy wpływ na właściwości mechaniczne badanych kompozytów niż sama obecność płatków grafenowych, które w założeniu miały wzmacniać ten materiał. W funkcji zawartości GO malała średnia wielkość ziarna ceramiki (Tab. 2) co zgodnie z zależnością Halla-Petcha [17] powinno zwiększać wytrzymałość materiału, a co nie miało miejsca z powodu wzrastającej porowatości.

Metody spiekania (HP lub SPS) nie miały większego wpływu na wyniki pomiarów z wyjątkiem próbek





1% GO





Rys. 6. Pęknięcia od odcisku Vickersa w próbkach Al₂O₃-ZrO₂-GO spiekanych metodą HP. **Fig. 6.** Vickers indentation cracks for Al₂O₂-ZrO₂-GO samples sintered using HP method.

o zawartości 0 i 0,1% GO (Rys. 4). W przypadku metody HP największa wartość K_{lc} była dla 0,1% GO (zarówno dla belki z karbem jak i metody Vickersa), a σ_c dla 0% GO. Z kolei w metodzie SPS największa wartość K_{lc} była dla 0% GO (tylko dla belki z karbem), a σ_c dla 0% GO (podobnie jak w przypadku HP).

Analizowano również przełamy (Rys. 5) oraz pęknięcia wychodzące z naroży odcisków Vickersa (Rys. 6) pod katem wpływu płatków grafenowych na przebieg pęknięcia, a także jaki jest charakter pękania (poprzez ziarna czy po granicach ziaren). Na Rys. 5 pokazano przełam dla kompozytu z 3% zawartością GO gdzie widać płatki grafenu (dla przełamów próbek z niższa zawartościa GO płatki grafenowe są niewidoczne; podobna sytuacja jest również w przypadku zgładów pokazanych na Rys. 1). Porównano także przełamy dla matrycy oraz z dodatkiem 0,1% wag. GO i GN w związku z obserwowanym wzmocnieniem K_{L} . Przełam próbki matrycy jest wyraźny poprzez ziarna podczas gdy przynajmniej dla 0,1% GO jest mieszany tzn. częściowo po granicach ziaren co może tłumaczyć wyższe K_{lc} dla tego kompozytu w porównaniu z matrycą.

Na Rys. 6 dla 1% GO widać jak pęknięcie skręca po napotkaniu płatka grafenowego. Z kolei zdjęcie dla 3% GO pokazuje płatki grafenu wewnątrz szczeliny pęknięcia.

4. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono wyniki badań odporności na pękanie, wytrzymałości na zginanie modułu Younga i twardości kompozytów 20% wag. Al₂O₂ - 80% wag. ZrO₂ - grafen w funkcji zawartości wagowej GO. Próbki otrzymywano metodą HP i SPS. Próbki spiekane metodą HP wykazywały wzrost odporności na pękanie o ok. 27% dla dodatku 0,1% GO i 13% dla dodatku 0,1% GN. Pozostałe parametry zmniejszały się jak wytrzymałość na zginanie bądź pozostawały stałe do zawartości 0,5% GO jak twardość i moduł Younga, a następnie spadały dla zawartości GO większych. Zachowanie takie należy tłumaczyć znacznym wpływem porowatości na właściwości mechaniczne kompozytów. Niewielki wzrost porowatości (nieprzekraczający 1% obj.) skutecznie niweczy wzmacniający wpływ obecności grafenowych płatków w matrycy na właściwości mechaniczne tworzywa. Prawdopodobnie dodatkowe wygrzewanie próbek w wysokotemperaturowej prasie izostatycznej (HIP) mogłoby usunąć porowatość i poprawić ich właściwości mechaniczne.

Podziękowanie

Artykuł powstał w wyniku realizacji w ITME w 2016 r. tematu statutowego kierowanego przez dr. Marka Bonieckiego. Autorzy pracy serdecznie dziękują mgr. inż. Rafałowi Kozińskiemu za przygotowanie części materiału (tlenku grafenu) niezbędnego do wykonania próbek oraz mgr. Andrzejowi Gładkiemu za przeprowadzenie obliczeń rozkładów wielkości ziaren w badanych kompozytach.

Literatura

- Munro R. G.: Evaluated material properties for a sintered α-alumina, J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80, 8, 1919 - 1928
- [2] Stevens R.: Zirconia and zirconia ceramics. Introduction to zirconia. *Magnesium Electron Publication*. 1986, 113, 56
- [3] Cutler R. A., Reynolds J. R., Jones A.: Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal and cubic zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1992, 73[8], 2173 - 2183
- [4] Govila R. K.: Strength characterization of yttriapartially stabilized zirconia. J. Mater. Sci., 1995, 30, 2656 - 2667
- [5] Burelli M., Maschio S., Lucchini E.: Strength and toughness of alumina-zirconia ceramics under biaxial stress, J. Mater. Sci. Lett., 1997, 16, 661 - 662
- [6] Govila R. K.: Strength characterization of yttria-partially stabilized zirconia/alumina composite, *J. Mater. Sci.*, 1993, 28, 700 - 718
- [7] Konopka K., Maj M., Kurzydłowski J. K.: Studies of the effect of metal particles on the fracture toughness of ceramic matrix composites, *Materials Characterization*, 2003, 51, 5, 335 - 340
- [8] Ostertag C. P.: Influence of fiber and grain bridging on crack profiles in SiC fiber-reinforced alumina-matrix composites, *Mater: Sci. Eng.*, 1999, A 260 1 - 2, 124 -131
- [9] Bocanegra-Bernal M. H., Echeberia J., Ollo J., Garia Reyes A., Dominguez-Rios C., Reyes-Rojas A., Aguilar-Elzguezabal A.: A comparison of the effects of

multi-wall and sigle-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites, *Carbon*, 2011, 49, 5, 1599 - 1607

- [10] Boniecki M., Librant Z. Wajler A., Węglarz H., Wesołowski W., Koziński R., Librant K., Piątkowska A., Romaniec M.: Mechanika kruchego pękania ceramiki korundowej wzmocnionej płatkami grafenowymi, *Materiały Elektroniczne (Electronic Materials*), 2013, 41, 4, 3 - 9
- [11] Porwal H., Tatarko P., Grasso S., Khaliq J., Dlouhy I., Reece M. J.: Graphene reinforced alumina nano--composites, *Carbon*, 2013, 64 359 - 369
- [12] Liu J., Yan H., Jiang K.: Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites. *Ceram. Int.*, 2013, 39, 6215 - 6221
- [13] Chen Y. F., Bi J. Q., Yin Ch. L, You G. L.: Microstructure and fracture toughness of graphene nanosheets/alumina composites, *Ceram. Int.*, 2014, 40, 13883 - 13889
- [14] Shin J H., Hong S. H.: Fabrication and properties of reduced graphene oxide reinforced yttria-stabilized zirconia composite ceramics, J. *Eur. Ceram. Soc.*, 2014, 34, 1297 - 1302
- [15] Liu J., Yan H., Reece M. J., Jiang K.: Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2012, 32, 4185 - 4193
- [16] Kvetkova L., Duszova A., Hvizdos P., Dusza J., Kun P., Balazsi C.: Fracture toughness and toughening mechanisms in graphene platelet reinforced Si₃N₄ composites, *Scripta Materialia*, 2012, 66, 793 - 796
- [17] Boniecki M., Librant Z., Wesołowski W. i inni: Właściwości mechaniczne ceramiki Y₂O₃ wzmocnionej płatkami grafenowymi, *Materiały Elektroniczne* (*Electronic Materials*) 2015, 43, 3, 15 24
- [18] Fett T., Munz D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-curve behaviour, J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75, 4, 958 - 963
- [19] 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

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w ocenie międzynarodowej

Andrzej Jeleński, Szymon Plasota Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01 - 919 Warszawa e-mail: andrzej.jelenski@itme.edu.pl

Oceną poziomu naukowego, innowacyjności i konkurencyjności państw, przedsiębiorstw i instytucji naukowych zajmuje się wiele organizacji. Do najbardziej znanych rankingów przedstawiajacych ocene innowacyjności poszczególnych państw należy Global Innovation Index [1]. a oceny konkurencyjności państw, których jednym z elementów jest innowacyjność podaje Global Competitiveness Report [2], przedstawiany corocznie na Światowym Forum Ekonomicznym. Rankingi instytucji naukowych na świecie Global SCImago Institutions Rankings [3] publikowane są corocznie przez SCImago Lab [4] w oparciu o bazę publikacji SCOPUS, mającej zasięg podobny do bazy ISI Web of Science, prowadzonej przez Instytut Filadelfijski. Rankingi SCImago obejmuja przeszło 5000 instytucji naukowych na świecie, które wydały więcej niż 100 publikacji naukowych w roku poprzedzającym ocenę. W 2013 r. ranking objął 74 instytucje naukowe w Polsce, w tym 54 uczelnie, PAN i 14 jego instytutów oraz 5 instytutów badawczych. W 2016 r. ranking obejmował już 86 polskich instytucji naukowych, w tym wciąż tylko

5 instytutów badawczych. Ranking ten stosując inne kryteria odbiega znacząco od rankingów Komisji Ewaluacji Jednostek Naukowych.

Ocena ogólna i rankingi jednostek naukowych SCImago oparte są o ocenę trzech czynników: badań (*Research Factor*), innowacyjności (*Innovation Factor*) i społecznego (*Societal Factor*) [5]. Każdy z tych czynników obliczany jest na podstawie szeregu wskaźników, dla których do 2014 r. SCImago prowadziło również osobne rankingi. Waga ich przy obliczaniu rankingów przedstawiona jest na Rys. 1.

W Tab. 1 przedstawiono i opisano listę wskaźników oraz notowania ITME w rankingu polskich instytucji naukowych (uczelni, instytutów badawczych i instytutów Polskiej Akademii Nauk) w 2014 r.

Wskaźniki te, z wyjątkiem dwóch (*Normalized Impact* i *Technological Impact*) zależą od wielkości instytucji. ITME jest stosunkowo małym instytutem w porównaniu do uczelni i niektórych instytutów, stąd wynikają jego niższe pozycje w rankingach opartych o te wskaźniki.



Rys. 1. Czynniki oraz wskaźniki rankingów i ich waga stosowane przez SCImago dla oceny jednostek naukowych [5].

Czynnik	Nazwa wskaźnika*	Pozycja ITME	Znaczenie wskaźnika
	Output	68	Wskaźnik określa liczbę publikacji z danej instytucji w światowych czasopi- smach naukowych objętych bazą Scopus w danym roku.
	Scientific Talent Pool	71	Wskaźnik podający liczbę autorów z danej instytucji w stosunku do liczby jej publikacji w danym okresie.
	Excellence Rate	22	Wskaźnik pokazujący % publikacji z danej instytucji, który znalazł się w 10% najbardziej cytowanych publikacji z odpowiedniej dziedziny naukowej.
ŊAŃ	Scientific Leadership	73	Wskaźnik określający procentowy udział publikacji, w których jest ona głównym udziałowcem (<i>main contributor</i>) do całkowitej liczby publikacji danej instytucji, mierzony jako udział procentowy publikacji, w których autorem korespondującym jest jej pracownik.
	Excellence with Leadership	60	Wskaźnik oznaczający procent publikacji z grupy <i>Excellent</i> w których dana instytucja jest głównym udziałowcem.
BA	International Collaboration	12	Wskaźnik określa udział publikacji, w których co najmniej jeden współautor ma adres w innym kraju.
	Normalized impact	6	Wskaźnik liczony według metodologii z <i>Karolinska Institutet</i> ze Szwecji na podstawie poszczególnych artykułów wskazuje na ile liczba cytowań pu- blikacji danej instytucji przewyższa, lub jest niższa, od średniej światowej liczby cytowań przyjętej jako 1. (Np. 5 oznacza, że instytucja jest cytowana 5 razy więcej niż średnia światowa, a 0.8 oznacza, że jest cytowana o 20% mniej. Wskaźnik jest niezależny od wielkości jednostek.
	Specialization	7	Wskaźnik określa koncentrację tematyki w danej instytucji.
	High Quality Publications	29	Wskaźnik określający stosunek liczby publikacji w czasopismach zaliczo- nych do 25% najlepszych czasopism na świecie w rankingu <i>SCImago Jour-</i> <i>nal Rank</i> (SJRII).
VJNOŚCI	Innovative Knowledge	27	Wskaźnik określający publikacje danej instytucji cytowanych w bazie pa- tentów PATSTAT.
INNOWAC	Technological Impact	3	Wskaźnik określa % publikacji danej instytucji cytowany w patentach z bazy PATSTAT. Wskaźnik jest niezależny od wielkości jednostek.

fab. 1. Lista wskaźników SCImago oraz	notowania ITME w rankingu	polskich instytuc	i naukow	ych w 2014 r
---------------------------------------	---------------------------	-------------------	----------	--------------

* - nazwa wskaźników według nazw w bazie Scopus.



Rys. 2. Punkty uzyskane przez polskie instytuty badawcze w rankingu wszystkich instytucji naukowych na świecie. Mniejsza liczba punktów oznacza wyższą pozycję w rankingu SCImago.

Rys. 2 przedstawia zmianę punktacji polskich instytutów badawczych, które mieściły się w rankingu SCImago w latach 2009 - 2016 wśród wszystkich instytucji naukowych na świecie. Widać, że w tym okresie wszystkie instytuty poprawiły swoje notowania punktowe, a najbardziej ITME, który awansował o przeszło 230 miejsc.

Miejsca polskich instytutów badawczych w rankingu ok. 5100 instytucji naukowych mieszczących się



Rys. 3. Polskie instytuty badawcze w rankingu wszystkich jednostek naukowych na świecie wg SCImago Institutions Rankings [3].



Rys. 4. Pozycja polskich instytutów badawczych wśród wszystkich instytutów państwowych na świecie wg *SCImago Institutions Rankings* [3].

w bazie SCImago przedstawione są na Rys. 3. Pokazuje on, że polskie instytuty badawcze nie należą niestety do czołówki i jedynie ITME, w ostatnich latach, poprawiał swoją pozycję. Kolejny wykres (Rys. 4) przedstawia pozycje polskich instytutów badawczych wśród instytutów państwowych na świecie [3].

Z powyższych rankingów widać, że ITME, jako jedyny z polskich instytutów w latach 2009 - 2016 awansował o 1484 miejsca w rankingu wszystkich instytucji naukowych na świecie (uczelnie, instytuty państwowe i prywatne), a w rankingu instytutów państwowych (instytuty badawcze, Akademii Nauk, CNRS itp.) o 381 miejsc. Wprawdzie są to ciągle miejsca dość dalekie (1850 na 5180 i 385 na 1203) w 2016 r., jednak jest to jedyny polski instytut badawczy, któremu to się udało. Inne w tym okresie nie poprawiły swoich pozycji.

Na Rys. 5 przedstawiono miejsca 5 instytutów badawczych w rankingu 86 polskich jednostek naukowych (uczelnie, instytuty PAN i badawcze), które znalazły się w rankingu SCImago do 2016 r. [3].



Rys. 5. Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu 86 polskich jednostek naukowych, które znalazły się w rankingu SCImago [3].





Rys. 6. Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu 20 polskich państwowych instytutów naukowych, które znalazły się w rankingu SCImago według wskaźnika *Normalized Impact* [6].

Z wykresów tych wynika, że mimo bardzo trudnych dla instytutów badawczych warunków funkcjonowania, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych potrafił znacząco poprawić swoją pozycję naukową. W 2016 r. zdecydowanie wyprzedził szereg znanych i znacznie większych instytutów i uczelni, takich jak NCBJ, ITE, Instytuty Biologii Doświadczalnej im. M. Nenckiego PAN i Instytut Wysokich Ciśnień PAN, oraz szereg uniwersytetów, w tym tak znanych jak Uniwersytet Wrocławski czy Poznański.

Więcej szczegółów można zobaczyć porównując dla tych instytutów badawczych wartości poszczególnych wskaźników, które składają się na oceny globalne przed**Rys. 7.** Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu 20 polskich państwowych instytutów naukowych, które znalazły się w rankingu SCImago według wskaźnika *Technological Impact* [6].

stawione wyżej. Niestety wyniki tych szczegółowych ocen dostępne były tylko do roku 2014. W 2016 r. SCImago podało jedynie oceny globalne i pozycje jednostek wg czynników (*Factors*). Jak wcześniej wspomniano, tylko dwa ze wszystkich wskaźników nie zależą od wielkości jednostki. Są to *Normalized Impact* wpływający na ocenę poziomu badań i *Technological Impact* wpływający na ocenę innowacyjności. Jak widać z wykresów (Rys. 6 - 7) w obu przypadkach ITME zajął w 2014 r. bardzo wysokie pozycje (3-cią i czwartą) [6].

Pozostałe wskaźniki zależą od wielkości instytucji i przewagę tu mają duże jednostki jak Polska Akademia Nauk, NCBJ, czy uniwersytety. Mimo to w wielu z tych



Rys. 8. Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu SCImago 20 polskich państwowych instytutów naukowych, które znalazły się w rankingu według wskaźnika *Innovative Knowledge* [6].



Rys. 10. Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu SCImago 20 polskich państwowych instytutów naukowych, które znalazły się w rankingu według wskaźnika *Excellence* [6].



Rys. 12. Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu 20 polskich państwowych instytutów naukowych, które znalazły się w rankingu SCImago według wskaźnika *International Collaboration* [6].

rankingów ITME zajmuje również bardzo dobre pozycje. W rankingu wg wskaźnika *Innovative Knowledge* (Rys. 8), który wraz z *Technological Impact* decyduje o ocenie innowacyjności, ITME zajmuje pierwsze miejsce wśród polskich instytutów badawczych, a piąte wśród

High Quality Publications 2009 2010 2011 2012 2013 2014 6 11 14 16 TE 18 20 21 ITE TME NCBJ Państwowy Instytut Weterynaryjny Państwowy Instytut Geologiczny

Rys. 9. Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu SCImago 20 polskich państwowych instytutów naukowych, które znalazły się w rankingu według wskaźnika *High Quality Publications* [6].



Rys. 11. Miejsca 5 instytutów badawczych, w rankingu SCImago 20 polskich państwowych instytutów naukowych, które znalazły się w rankingu według wskaźnika *Excellence with Leadership* [6].

wszystkich polskich instytutów, co powoduje, iż według czynnika innowacyjności (*Innovation Factor*) w 2014 r. zajmował niewątpliwie pierwsze miejsce wśród polskich instytutów badawczych, które zakwalifikowały się do rankingu SCImago.

W rankingach według innych podanych wskaźników (Rys. 9 - 12) decydujących o pozycji w rankingu według czynnika badań (*Research Factor*) ITME, wśród instytutów badawczych, awansowało do 2014 r. na drugą pozycję.

W 2016 roku SCImago podało tylko rankingi według trzech czynników, na które składają się, w proporcjach pokazanych na Rys. 1 omawiane wyżej wskaźniki, podane na Rys. 13. Rysunek ten pokazuje, że pierwsze miejsce w rankingu globalnym, wśród polskich instytutów badawczych i wysoką pozycję wśród wszystkich polskich instytucji naukowych, ITME zawdzięcza swojej wysokiej pozycji w rankingach wszystkich trzech czynników - pierwszemu miejscu w rankingach "innowacyjności" i "społecznym" oraz drugiemu miejscu w rankingu "badań".

Wzmocnienie pozycji ITME w rankingu innowacyjności można porównać z dynamiką wzrostu pozycji całego kraju przedstawioną na Rys. 14 [1].



Rys. 13. Punkty 5 polskich instytutów badawczych wśród wszystkich 86 polskich instytucji naukowych mieszczących się w rankingu SCImago z 2016 r. według poszczególnych czynników.



Rys. 14. Miejsce Polski w rankingu Innowacyjności wśród 128 państw na świecie według Global Innovation Index 2016 [1].

W rankingu tym filary wejściowe określają warunki stworzone dla rozwoju innowacyjności przez system prawny, szkolnictwo i gospodarkę, a filary wyjściowe - rezultaty czyli samą innowacyjność, pokazując iż począwszy od 2012 r. pozycja Polski nie poprawiła się w stupniu znaczącym. Efektywność mówi o stosunku rezultatów do możliwości. Wskaźnik ten niestety bardzo powoli pnie się do góry, a bardzo niskie miejsce rankingowe wskazuje, że nawet istniejące w kraju możliwości nie są w pełni wykorzystywane.

Powyższa analiza pokazuje, że prowadzona dotychczas polityka naukowa ITME polegająca na prowadzeniu zaawansowanych badań we współpracy międzynarodowej, przy ich jednoczesnym ukierunkowaniu na tworzenie nowych innowacyjnych produktów, przynosi dobre rezultaty. Jeżeli warunki zewnętrzne pozwolą na kontynuację tej polityki, to ITME dalej będzie się przyczyniać do zwiększenia innowacyjności polskiej gospodarki.

Literatura

- [1] https://www.globalinnovationindex.org/
- [2] http://reports.weforum.org/global-competitiveness--index/
- [3] http://www.scimagoir.com/rankings.php
- [4] http://www.scimagolab.com/
- [5] http://www.scimagoir.com/methodology.php
- [6] Notowania Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w międzynarodowej naukowej bazie danych Scopus, ITME, Warszawa, 2014