INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

MATERIAŁY ELEKTRONICZNE ELECTRONIC MATERIALS

KWARTALNIK

T. 41 - 2013 nr 2

Wydanie publikacji dofinansowane jest przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

WARSZAWA ITME 2013

KOLEGIUM REDAKCYJNE:

Redaktor Naczelny: prof. dr hab. inż. Andrzej JELEŃSKI

Redaktorzy Tematyczni:

prof. dr hab. inż. Zdzisław JANKIEWICZ dr hab. inż. Paweł KAMIŃSKI dr Zdzisław LIBRANT dr Zygmunt ŁUCZYŃSKI prof. dr hab. inż. Tadeusz ŁUKASIEWICZ prof. dr hab. inż. Wiesław MARCINIAK prof. dr hab. Anna PAJĄCZKOWSKA prof. dr hab. inż. Władysław K. WŁOSIŃSKI

> Sekretarz Redakcji: mgr Anna WAGA

Redaktorzy Językowi: mgr Anna KOSZEŁOWICZ

mgr Krystyna SOSNOWSKA

Sklad Komputerowy: mgr Szymon PLASOTA

Adres Redakcji: INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, e-mail: ointe@itme.edu.pl; http://www.itme.edu.pl

(22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454	 redaktor naczelny
(22) 835 30 41 w. 426	- z-ca redaktora naczelnego
(22) 835 30 41 w. 129	- sekretarz redakcji
	(22) 835 44 16 lub 835 30 41 w. 454 (22) 835 30 41 w. 426 (22) 835 30 41 w. 129

PL ISSN 0209 - 0058

Kwartalnik notowany na liście czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (4 pkt.) Wersja papierowa jest wersją pierwotną.

Na okładce: Grafit ekspandowany w piecu mikrofalowym.

SPIS TREŚCI

WYZNACZENIE WYBRANYCH PARAMETRÓW PIEZOELEKTRYCZNYCH KRYSZTAŁU SrLaGa ₃ O ₇ Jolanta Sadura, Ernest Brzozowski, Krzysztof Wieteska, Wojciech Wierzchowski	3
ZŁĄCZA ELEKTRYCZNE W MODUŁACH TERMOELEKTRYCZNYCH Rafał Zybała, Katarzyna Pietrzak	9
MONOKRYSZTAŁY SI GaAs O ORIENTACJI [310] JAKO MATERIAŁ NA PODŁOŻA DO OSADZANIA WARSTW EPITAKSJALNYCH Andrzej Hruban, Wacław Orłowski, Stanisława Strzelecka, Mirosław Piersa, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner,	10
Aleksandra Mirowska, Anna Kojek	. 18
COMPARISON OF CVD GRAPHENE GROWN ON COPPER FOIL AND PVD COPPER Iwona Pasternak, Kacper Grodecki, Anna Piątkowska, Tymoteusz Ciuk, Piotr Caban, Włodzimierz Strupiński	. 26
BIULETYN POLSKIEGO TOWARZYSTWA WZROSTU KRYSZTAŁÓW 2013 r	. 34
STRESZCZENIA WYBRANYCH ARTYKUŁÓW PRACOWNIKÓW ITME	36

nakład 200 egz.

Wyznaczenie wybranych parametrów piezoelektrycznych kryształu SrLaGa₃O₇

Jolanta Sadura¹, Ernest Brzozowski¹, Krzysztof Wieteska², Wojciech Wierzchowski¹

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;

e-mail: jolanta.sadura@itme.edu.pl

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

Streszczenie: W pracy wyznaczono parametry piezoelektryczne monokryształu SrLaGa₃O₇ (SLGO) otrzymanego w ITME metodą Czochralskiego, należącego podobnie jak BaLaGa₃O₇ (BLGO) do grupy związków chemicznych opisanych ogólnym wzorem ABC₃O₇ (gdzie A = Ca, Sr, Ba; B = La, Gd; C = Ga, Al). Pomiary i obliczenia przeprowadzono dla różnych orientacji kryształu, lepsze właściwości piezoelektryczne (najwyższy współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K²) wykazały płytki o orientacji 45°XZ oraz ZX40°. Przeprowadzone badania termiczne potwierdziły możliwość wykorzystania tego piezoelektryka jako podłoża podzespołu wysokotemperaturowego. Zastosowana metoda badawczo – pomiarowa pozwala na szybkie szacowanie parametrów kryształu, jak również jego przydatności jako materiału piezoelektrycznego do zastosowań w podzespołach z AFP.

Słowa kluczowe: kryształ SrLaGa₃O₇, akustyczna fala powierzchniowa (SAW)

Determination of selected parameters in SrLaGa₃O₇ crystal

Abstract: This paper presents the piezoelectric properties of the SrLaGa₃O₇ (SLGO) crystal grown at ITME using the conventional RF-heating Czochralski method. SLGO, just like BaLaGa₃O₇ (BLGO), belongs to the group of compounds described by the general formula ABC₃O₇ (where A = Ca, Sr, Ba; B = La, Gd; C = Ga, Al). Measurements and calculation of SAW parameters were made for different crystal plane orientations. Better piezoelectric parameters were found in 45°XZ and ZX40° orientations of SLGO. The thermal study confirmed the possibility of using this crystal as a high-temperature component base. The applied research and measurement method allows a quick estimation of the parameters of the crystal, as well as evaluation of its usefulness as a piezoelectric material for application in SAW components.

Key words: the SrLaGa₃O₇ crystal, surface acoustic wave (SAW)

1. Wprowadzenie

Piezoelektryki to materiały powszechnie stosowane w technice sensorowej (jako czujniki chemiczne, temperaturowe). Obecny postęp technologiczny stawia przed nimi wyższe wymagania. By elementy te mogły być wykorzystane w monitorowaniu silników lotniczych, turbin czy silników rakietowych muszą być stabilne temperaturowo w szerokim zakresie temperatur pracy tych urządzeń.

Poszukiwane są nowe piezoelektryki do pracy w podzespołach wysokotemperaturowych, gdyż najbardziej popularne takie jak: kwarc (SiO₂), czy niobian litu (LiNbO₃), nie spełniają stawianych przed nimi wymagań, nie mogą być używane powyżej temperatury 600°C jako materiały piezoelektryczne (LiNbO₃ w górnej granicy temperatury pracy charakteryzuje się wzrastającą przewodnością elektryczną, zaś SiO₂ jest niestabilny krystalograficznie).

Monokryształ SrLaGa₃O₇ (SLGO) prezentowany w tej pracy, otrzymany w ITME metodą Czochralskiego należy, podobnie jak BaLaGa₃O₇ (BLGO) do grupy związków chemicznych opisanych ogólnym wzorem ABC₃O₇ (gdzie A = Ca, Sr, Ba; B = La, Gd; C = Ga, Al). Wykazuje on właściwości piezoelektryczne, zatem można w nim wzbudzić akustyczne fale powierzchniowe (AFP) typu Rayleigha [1]. Dla oceny przydatności kryształu SLGO w wysokotemperaturowych podzespołach piezoelektrycznych przeprowadzono badania jego właściwości termicznych wykorzystując do tego analizator termiczny łączący pomiary kalorymetryczne z termograwimetrią TG - DSC. Na Rys. 1 przedstawiono krzywą nagrzewania TG - DSC próbki SLGO w zakresie temperatur od 0 do 1200 °C. W obszarze tym stwierdzono brak przemian z wydzieleniem ciepła.

Kryształ SLGO zachowuje dobrą stabilność temperaturową (Rys. 1) w szerokim zakresie, nawet do 1600 °C.



Rys. 1. Krzywe termiczne TG - DSC próbki SLGO. **Fig. 1.** High temperature TG - DSC results for SLGO

2. Badanie doskonałości strukturalnej monokryształów SLGO

Sieci przestrzenne kryształów SLGO i BLGO należą do układu tetragonalnego - grupa punktowa $\overline{42}$ m [2]. Budowa i właściwości związków ABC₃O₇ zostały stosunkowo dobrze poznane i opisane. Strukturę krystaliczną widzianą w kierunku (010) przedstawia Rys. 2. Budowa kryształu ma charakter warstwowy. Warstwy tworzone są w płaszczyźnie *ab* przez połączone wierzchołkami czworościany GaO₄. Kationy Sr²⁺ i La³⁺ rozmieszczone są w sposób statystyczny pomiędzy warstwami GaO₄ w pozycjach sieciowych o symetrii C_s [3].

Przebadano 4 jednostronnie polerowane płytki monokrystaliczne SrLaGa₃O₇ pod kątem doskonałości strukturalnej:

SLGO1, SLGO2 orientacja <001>, oraz SLGO3, SLGO4 orientacja <100>

Do charakteryzacji defektów wzrostowych skorzystano z rentgenowskiej metody topograficznej. Promieniowanie rentgenowskie w warunkach dyfrakcji charakteryzuje się bardzo dużą czułością na zmianę nachylenia odbijających płaszczyzn sieciowych względem kierunku promieni padających i zmianę odległości międzypłaszczyznowych. W ten sposób ujawnia się deformację sieci towarzyszącą defektom. Wstępne badanie doskonałości strukturalnej monokryształów wykonano za pomocą rentgenowskiej odbiciowej topografii dyfrakcyjnej, przy użyciu promieniowania synchrotronowego w wiązce białej. Badania przeprowadzono dla powierzchni polerowanej. Topogramy wykonano na stacji F1 synchrotronu DORIS w HASY-LAB w Hamburgu.

Wybrane topogramy rentgenowskie fragmentów płytek (w każdym przypadku był to środek płytki) są przedstawione na Rys. 3 - 5.

Analiza obrazów wykazała dużą jednorodność kryształów, nie zaobserwowano w nich żadnych śladów struktury



Rys. 2. a) Komórka elementarna kryształu SrLaGa₃O₇, b) struktura SLGO widziana w kierunku (010) [3]. **Fig. 2.** a) Elementary cell of SLGO, b) SLGO structure in the (010) direction [3].



Rys. 3. Synchrotronowy topogram odbiciowy w wiązce białej fragmentu próbki SLGO1 o orientacji <001>. Po lewej stronie przedstawiona jest relacja między ułożeniem próbki a rzutem kierunku padania wiązki promieni X.

Fig. 3. White beam synchrotron radiation topography of the <001>-oriented SLGO1 sample. On the left, the relation between the sample orientation and the direction of the X ray beam.



Rys. 4. Synchrotronowy topogram odbiciowy w wiązce białej fragmentu próbki SLGO2 o orientacji <001>. Po lewej stronie przedstawiona jest relacja między ułożeniem próbki a rzutem kierunku padania wiązki promieni X.

Fig. 4. White beam synchrotron radiation topography of the <001>-oriented SLGO2 sample. On the left, the relation between the sample orientation and the direction of the X ray beam.



Rys. 5. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki SLGO3 o orientacji <100>. Po lewej stronie przedstawiona jest relacja między ułożeniem próbki a rzutem kierunku padania wiązki promieni X. **Fig. 5.** White beam synchrotron radiation topography of the <100>-oriented SLGO3 sample. On the left, the relation between

Fig. 5. White beam synchrotron radiation topography of the <100>-oriented SLGO3 sample. On the left, the relation between the sample orientation and the direction of the X ray beam.

mozaikowej i granic ziaren, a także wyraźnych kontrastów dyfrakcyjnych odpowiadających prążkom segregacyjnym. Zaobserwowano liczne kontrasty (przykłady zostały zaznaczone na rysunkach jako A) pochodzące od rys powstałych najprawdopodobniej podczas mechanicznej obróbki płytek. Pozostałe kontrasty dyfrakcyjne przejawiające się znaczną niejednorodnością obrazu (przykłady zaznaczone jako B) mogą być związane z takimi defektami jak dyslokacje lub wytrącenia, jednak nie można wykluczyć, że ich źródłem są uszkodzenia powierzchni. Przeprowadzone badania topograficzne wykazały, że posiadane przez nas płytki mogły być wykorzystane do wyznaczania parametrów materiałowych.

3. Wybór orientacji krystalograficznych badanych próbek SLGO

Dla wyodrębnienia przeznaczonych do badań optymalnych orientacji próbek wykorzystano przynależność kryształu SLGO do tej samej rodziny co BLGO. Znając stałe materiałowe BLGO [4] obliczono czułość prędkości na zmianę stałych $\partial V/\partial c_{ij}$ (Rys. 6b), współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K^2 (Rys. 6c), oraz kąt upływu mocy Rys. 6d zakładając, że dla kryształu SLGO parametry te będą zbliżone. Na podstawie tych wyników (Rys. 6a - d), wybrano najkorzystniejsze orientacje SLGO - jako piezoelektryka, dla których parametry: $\partial V/\partial c_{ij}$ oraz K^2 miały maksymalną wartość przy niskim, bliskim zeru kącie przepływu mocy. Wykonano pomiary AFP i wyznaczono prędkości, współczynniki sprzężenia elektromechanicznego i współczynniki temperaturowe dla wyselekcjonowanych orientacji.





Rys. 6. Parametry AFP dla BLGO cięcia Z: a) prędkość; b) czułość $\partial V/\partial c_{ij}$; c) współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K^2 ; d) kąt przepływu mocy (Poyntinga).

Fig. 6. The SAW parameters of BLGO Z-cut: a) velocity; b) sensitivity $\partial V/\partial c_{ij}$; c) coefficient of electromechanical coupling K^2 ; d) power flow angle (Poyntings).

4. Obliczenia i pomiary

W badaniach wykorzystano linię opóźniającą z podwójnymi elektrodami zaprojektowaną w ITME w latach ubiegłych, dla częstotliwości ~ 83 MHz (Rys. 7).



Rys. 7. Konstrukcja linii opóźniającej wykorzystanej do pomiarów.

Fig. 7. Construction of the delay line used for measurements.

Grubość warstwy Al = $0,1 \mu m$.

Względna przenikalność elektryczna podłoża ε_r konieczna w symulacjach charakterystyki amplitudowej linii, została wyznaczona na podstawie pomiarów i obliczeń pojemności przetworników tworzących linie opóźniające [5].

Pomiar pojemności przetwornika C_{01} linii dla określonych orientacji wykonano dla wcześniej wybranej częstotliwości f = 10 MHz (Rys. 8), różnej od częstotliwości wzbudzania się fal powierzchniowych AFP i objętościowych AFO.



Rys. 8. Widmo amplitudowo - częstotliwościowe dla linii na 45°XZ SLGO.

Fig. 8. The amplitude - frequency spectra of the delay line on 45°XZ SLGO.

Dla wyznaczenia ε_r korzystano z zależności (1), uwzględniającej pojemność przetwornika oraz dane konstrukcyjne linii:

$$\varepsilon_r = \frac{C_{01}}{0,707WN_1\varepsilon_0} - 1,$$
 (1)

gdzie:

 N_1 - liczba zachodzeń elektrod;

W - apertura.

Parametry AFP w temperaturze pokojowej zostały wyznaczone z dopasowania obliczonych i zmierzonych charakterystyk amplitudowo - częstotliwościowych linii opóźniających.



4.1. Pomiar charakterystyk amplitudowo - częstotliwościowych dla linii na SLGO cięcia Z i X

Rys. 9. Zmierzona charakterystyka amplitudowo - częstotliwościowa dla linii na SLGO orientacji 45°XZ.

Fig. 9. Measured amplitude - frequency characteristics of the delay line on 45°XZ SLGO.



Rys. 10. Zmierzone charakterystyki amplitudowo - częstotliwościowe dla linii opóźniającej na SLGO cięcia Z.

Fig. 10. Measured amplitude - frequency characteristics of the delay line on Z cut SLGO.

		ZX10°	ZX20°	ZX40°	
TW	[dB]	- 36,222	- 27,937	- 22,482	
f_0	[MHz]	82,81	83,15	83,93	

Tab. 1. Zestawienie częstotliwości środkowej oraz tłumienności wtrącenia dla linii opóźniającej na SLGO cięcia Z.

 Tab. 1. Center frequencies and insertion losses for the delay line on SLGO Z-cut.

Charakterystyki amplitudowo - częstotliwościowe linii na SLGO dla różnych orientacji (Rys. 9 - 10).

4.2. Obliczenia $v_{t'}$, $v_{t'}$, v_{m} , ε , K^2



Rys. 11. Przykładowa zmierzona i obliczona charakterystyka amplitudowo - częstotliwościowa dla linii na SLGO cięcia 45°XZ. **Fig. 11.** Exemplary measured and calculated amplitude - frequency characteristics of the delay line on 45°XZ SLGO.

Na podstawie zmierzonej charakterystyki amplitudowo – częstotliwościowej linii opóźniającej oraz obliczonej względnej przenikalności elektrycznej podłoża ε_r obliczono charakterystykę amplitudowo - częstotliwościową TW = $f(v_p, K^2)$. Ostatecznie v_f i K^2 wyznaczono z porównania charakterystyk zmierzonej i obliczonej linii opóźniającej (Rys. 11), korzystając z kryterium sumy kwadratów różnic:

$$SQTW = \sum_{n=1}^{21} (TW - TW_{wej})^2.$$
 (2)

Temperaturowy współczynnik częstotliwości (TWCz) został wyznaczony z pomiarów zmian częstotliwości w funkcji temperatury w pomiarze bezpośrednim w zakresie od 20 do 80 °C.

 ε_{e} parametry K^2 TWCz v_{c} m/s % _ ppm/°C orientacje 45°XZ 2662 ± 1 0.29 ± 0.05 9.7 - 33 ZX10° 2651 ± 1 0.04 ± 0.05 10.8 - 34 ZX20° 2660 ± 1 0.11 ± 0.05 10.8 - 36 ZX40° 2688 ± 1 $0,21 \pm 0,05$ 11,1 - 36

4.3. Wyznaczone parametry kryształu SrLaGa₃O₇

Tab.	2.	Wyniki	pomiarów	v kryszt	ału SLGO	wykonane	w ITME.
Tab.	2.	Results	of SLGO	crystal	measurem	ents made	at ITME.

parametry	v _f	<i>v</i> _f [6]	Błąd $\Delta v_{\rm f}/v_{\rm f}$ [6]	
orientacje	m/s	m/s	%	
45XZ	2662 ± 1	2627	1,31	
ZX10	2651 ± 1	2623	1,05	
ZX20	2660 ± 1	2644	0,6	
ZX40	2688 ± 1	2683	0,18	

Tab. 3. Wyniki obliczeń v_r kryształu SLGO przy wykorzystaniu stałych materiałowych zamieszczonych w [6] oraz porównanie obliczeń z pomiarami wykonanymi w ITME.

Tab. 3. Calculation results of v_f in the SLGO crystal using material constants from [6] and their comparison with measurements made at ITME.

5. Podsumowanie

Analiza wyznaczonych danych materiałowych dla przebadanych cięć kryształu SrLaGa $_{3}O_{7}$ wskazuje, że lepsze właściwości piezoelektryczne (najwyższy współczynnik sprzężenia elektromechanicznego K^{2} od 0,21 do 0,29%) posiadają płytki o orientacji 45°XZ oraz ZX40°.

Wartości K^2 dla cięć 45°XZ oraz ZX40° są porównywalne do współczynnika sprzężenia elektromechanicznego kwarcu ST, który jest powszechnie stosowanym materiałem w piezoelektronice. Liniowa zależność częstotliwości od temperatury potwierdza możliwość zastosowania struktur przetwornikowych na SLGO w czujnikach temperaturowych. Na podstawie porównania prędkości przy powierzchni swobodnej obliczonej przy wykorzystaniu stałych materiałowych [7] z pomiarami wykonanymi w ITME stwierdzono, iż zastosowana metoda badawczo – pomiarowa jest dobra do szybkiego szacowania parametrów danego kryształu jak również jego przydatności jako materiału piezoelektrycznego do zastosowań w podzespołach z AFP.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować za pomoc wprzeprowadzonej analizie strukturalnej SLGO pani Agnieszce Malinowskiej, oraz pani Mariannie Baranowskiej za przygotowanie struktur i prace technologiczne.

Literatura

- [1] Koerber G.: Uncoupled piezoelectric surface-wave modes, *Transactions on Sonics and Ultrasonics*, 1971, 2, 73 - 78
- [2] Pracka I. et. al.: The Czochralski growth of SrLaGa₃O₇ single crystals and their optical and lasing properties, *Materials Science* and Engineering B, 1994, 26, 201 - 206
- [3] Kaczkan M. PW: Warunki wzbudzania promieniowania krótkofalowego w laserowych kryształach SrLaGa₃O₇ i SrLaGaO₄ aktywowanych jonami holmu, 2004
- [4] Soluch W., Księżopolski R., Piekarczyk W., Berkowski M., Goodberlet M. A., Vetelino J. F.: Preliminary results of measurement of the BaLaGa₃0₇, Piezoelectric Crystal, IEEE Ultrasonics Symposium, 1984, 517 - 522
- [5] Soluch W.: Design of SAW delay lines for sensors, *Sensors and Actuators A*, 1998, 67, 60 - 64
- [6] Yuanyuan Zhang, Xin Yin, Haohai Yu, Hengjiang Cong, Huaijin Zhang, Jiyang Wang, Boughton R. I.: Growth and piezoelectric properties of melilite ABC₃O₇ crystals, *Cryst. Growth Des.*, 2012, 12, 622 - 628

Złącza elektryczne w modułach termoelektrycznych

Rafał Zybała, Katarzyna Pietrzak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: zybala.rafal@gmail.com

Streszczenie: W artykule podjęto próbę przybliżenia zagadnień dotyczących złącz kontaktowych pomiędzy półprzewodnikowymi materiałami termoelektrycznymi, a elektrodami metalicznymi. Materiały termoelektryczne można wykorzystać do konstrukcji modułów termoelektrycznych, które z kolei zastosowane w generatorach termoelektrycznych TEG mogą przetwarzać energię cieplną bezpośrednio na energię elektryczną. Sprawność urządzeń wykorzystujących zjawiska termoelektryczne zależy zasadniczo od fizykochemicznych właściwości materiałów termoelektrycznych. Jednak jak wynika z prowadzonych od wielu lat badań, niewiele mniej istotny wpływ na sprawność modułów ma jakość wykonanych złącz elektrycznych. W trakcie projektowania urządzeń bazujących na materiałach termoelektrycznych, ważne jest także zwrócenie uwagi na dobór odpowiednich barier ochronnych hamujących procesy dyfuzji na granicy złącz oraz metod badawczych, w celu określenia jakości złącz metal/półprzewodnik. Poszczególne części artykułu przedstawiają opisy kryterium oceny jakości, metod wytwarzania oraz ochrony złącz. Osobna część artykułu w całości dotyczy zjawisk zachodzących na granicy złącz pracujących w wysokich temperaturach oraz ich rozwiązań opracowywanych w różnych ośrodkach badawczych. W artykule poza przybliżeniem zagadnień dotyczących zasad działania oraz idei konstrukcji modułu termoelektrycznego, zwrócono także uwagę na takie kluczowe aspekty, które związane są bezpośrednio z łączeniem, charakteryzacją, oraz ochroną materiałów termoelektrycznych.

Słowa kluczowe: materiał termoelektryczny, moduł termoelektryczny, złącze elektryczne, lutowanie, zgrzewanie oporowe, bariery dyfuzyjne

Electrical junctions in thermoelectric modules

Abstract: This paper attempts to give an overview of junctions between thermoelectric semiconductor materials and metal electrodes. Thermoelectric materials TM can be used for the construction of thermoelectric modules, which are in turn applied in thermoelectric generators TEG for conversion of thermal energy directly into electric energy. The efficiency of devices based on thermoelectric effects depends essentially on the physicochemical properties of thermoelectric materials. After many years of research, it can be concluded that the impact of the quality of electrical junctions on the efficiency of modules is only slightly less profound. For devices based on thermoelectric materials, it is also important to pay attention to the choice of both appropriate protective barriers inhibiting diffusion processes on the junction border and test methods in order to enable the determination of the quality of the metal/TM junctions. Different parts of the paper are devoted to the assessment criteria of the quality of the junctions as well as their manufacture and protection. A separate part of the article is focused on phenomena taking place at the junctions working at high temperatures and solutions to relevant problems proposed by different research centers. Apart from providing a description of the principles of operation of the thermoelectric modules and the idea behind their design, the paper draws attention to such key aspects as the connection and characterization process as well as the protection of thermoelectric materials against degradation.

Key words: thermoelectric material, thermoelectric module, junction, soldering, electric resistance welding, diffusion barrier

1. Wstęp

Dokonując analizy rynku energetycznego na świecie, można zauważyć, że zapotrzebowanie na energię wciąż wzrasta. Biorąc pod uwagę ogromne zużycie energii, już dziś należy pamiętać, że większa część produkowanej energii jest tracona, głównie w postaci rozpraszanego w atmosferze ciepła [1]. Odzyskanie przynajmniej części ciepła odpadowego poprzez przekształcenie go np. w użyteczną energię elektryczną byłoby niezwykle korzystne dla społeczeństwa. Jedną z możliwości zagospodarowania niewykorzystanej energii cieplnej (np. powstającej podczas procesów technologicznych) jest jej zamiana na energię elektryczną przy wykorzystaniu modułów termoelektrycznych. Schemat ideowy budowy standardowego modułu termoelektrycznego przeznaczonego do generowania energii elektrycznej przedstawiono na Rys. 1. Moduł zbudowany jest z dwóch półprzewodnikowych elementów typu p i n połączonych szeregowo za pomocą metalicznych elektrod. Cały szereg połączonych elementów zamknięty jest pomiędzy ceramicznymi płytkami stanowiącymi izolację elektryczną oraz podstawy konstrukcyjne (Rys. 1) [2].

Moduły termoelektryczne znajdują zastosowane w generatorach termoelektrycznych TEG. Działanie generatorów termoelektrycznych polega na odebraniu energii cieplnej ze źródła poprzez odpowiednio skonstruowany wymiennik i przeprowadzeniu strumienia ciepła przez strukturę elementów półprzewodnikowych, które zamieniają część energii cieplnej bezpośrednio na energię elektryczną. Generatory termoelektryczne wykazują się wieloma pożądanymi z punktu widzenia współczesnych technologii cechami: małą wagą, prostotą konstrukcji, cichą pracą, wyjątkową trwałością i niezawodnością, a także stosunkowo niskimi kosztami wytwarzania. Tego



Rys. 1. Przykładowy schemat budowy jednosegmentowego modułu termoelektrycznego (na podstawie [2]).

Fig. 1. Exemplary schematic diagram of a single segment thermoelectric module (based on [2]).

typu urządzenia stosowane są dziś do zasilania np. sond kosmicznych, stacji meteorologicznych czy też w specjalistycznym sprzęcie wojskowym [3].

Istnieją jednak pewne ograniczenia związane z możliwością powszechnego zastosowania generatorów termoelektrycznych. Stosowane obecnie materiały służące do komercyjnego wytwarzania modułów termoelektrycznych oparte są na domieszkowanym tellurku bizmutu (Bi_2Te_3) oraz tellurku antymonu (Sb_2Te_3) i pozwalają na uzyskanie niewielkiej sprawność rzędu 4 %, głównie z powodu ograniczeń związanych z niskimi temperaturami trwałości tych materiałów (do 200 °C) [4 - 5]. Podniesienie sprawności generatorów TEG jest jednak możliwe dzięki zastosowaniu nowych rozwiązań konstrukcyjnych (np. modułów dwusegmentowych) przy jednoczesnym użyciu materiałów termoelektrycznych o wyższym zakresie temperatur pracy.

Na sprawność urządzeń termoelektrycznych zasadniczo wpływają dwa czynniki: właściwości elektryczne i cieplne materiałów (które wyrażane są zwykle poprzez współczynnik efektywności termoelektrycznej *ZT*) oraz cykl Carnota. Według Joffego [6 - 7] maksymalna sprawność generatora termoelektrycznego opisywana jest wzorem (1):

$$\eta_{\max} = \eta_c \frac{\sqrt{ZT+1} - 1}{\sqrt{ZT+1} + \frac{T_h}{T}} , \qquad (1)$$

gdzie: T – temperatura; T_h – temperatura gorącej strony modułu; T_c – temperatura zimnej strony modułu; $\eta_c = \Delta T/T_h$ to sprawność wynikająca z cyklu Carnota. Sprawność mak-



Rys. 2. Podstawowy schemat segmentowego elementu termoelektrycznego.

Fig. 2. Basic scheme of a segmented thermoelectric unicouple.

symalna η_{max} wyznaczana jest dla różnicy temperatur ΔT (gdzie $\Delta T = T_h - T_c$), optymalnego natężenia prądu w obwodzie I_{opt} oraz zadanych parametrów geometrycznych.

Współczynnik efektywności termoelektrycznej ZT uwzględniający parametry takie jak: α – współczynnik Seebecka, λ – przewodnictwo cieplne oraz σ – przewodnictwo elektryczne materiałów termoelektrycznych, opisywany jest zależnością:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \,. \tag{2}$$

Ponieważ powyższe parametry materiałowe zależą od temperatury to także współczynnik efektywności termoelektrycznej jest funkcją temperatury. Materiały termoelektryczne charakteryzują się różnymi zakresami temperatur, przy których *ZT* przyjmuje wystarczająco wysokie, z punktu widzenia aplikacyjnego, wartości.

Na Rys. 2 przedstawiono schemat przykładowego pojedynczego segmentowego elementu termoelektrycznego. W porównaniu do modułu jednosegmentowego (Rys. 1), moduł dwusegmentowy składa się z dwóch materiałów termoelektrycznych o jednym typie przewodnictwa (Rys. 2) umieszczonych pomiędzy złączami elektrycznymi oraz płytkami ceramicznymi. Zarówno na granicy złącza materiał termoelektryczny – elektroda wysokotemperaturowa, jak i na granicy złącza obu materiałów termoelektrycznych powinny być zastosowane bariery dyfuzyjne chroniące materiały termoelektryczne przed degradacją spowodowaną heterodyfuzją atomów składników występujących po obu stronach złącza.

Prezentowany artykuł ma na celu przybliżenie charakterystyk, technik otrzymywania oraz roli złącz pomiędzy elektrodami metalicznymi a materiałami termoelektrycznymi w opracowywanych modułach termoelektrycznych.

2. Kryteria oceny jakości złącz

Aby uzyskać wysoką sprawność konwersji energii oprócz wysokiego współczynnika *ZT* materiałów termoelektrycznych, każdy z wymienionych poniżej podpunktów musi zostać spełniony w celu efektywnej i długotrwałej pracy modułu termoelektrycznego. W konstrukcji modułu termoelektrycznego niezwykle ważne jest, aby wykonane połączenia charakteryzowały się:

- niską rezystancją elektryczną (opór elektryczny każdego ze złącz powoduje wydzielenie się ciepła Joule'a i tym samym straty sprawności);
- niską rezystancją cieplną (opór cieplny stawiany przez złącza także obniża sprawność konwersji energii, ponieważ im większy opór cieplny tym niższa wartość ΔT);
- wysoką stabilnością termodynamiczną w całym zakresie temperatur pracy (dyfuzja wzajemna składników w złączu może prowadzić do degradacji materiałów termoelektrycznych).



Rys. 3. Sprawności w funkcji obciążenia prądu elektrycznego dla próbki uni12 [8]. Linia ciągła – dane pomiarowe, linia prze-rywana – wyniki obliczeń teoretycznych.

Fig. 3. Efficiency as a function of electric current load for sample uni12 [8]. Solid line - measured data, dashed line - the results of theoretical calculations.

 odpowiednio dobrymi właściwościami mechanicznymi (podczas pracy w module powstają naprężenia termiczne i mechaniczne).

Z ostatniego z wymienionych warunków wynika, że materiały kontaktowe powinny między innymi posiadać współczynniki rozszerzalności cieplnej zbliżone do współczynników rozszerzalności łączonych materiałów termoelektrycznych. Ponieważ prace związane z modułami bazującymi na tellurku bizmutu są prowadzone już od kilkudziesięciu lat, zarówno techniki łączenia jak i ochrony tych materiałów są dobrze opracowane i opisane w literaturze [5 - 7].

Z poważnym problemem badacze spotkali się chcąc podwyższyć temperaturę gorącej strony modułu T_{μ} . W swojej pracy El-Genk i Saber [8] skonstruowali segmentowy moduł termoelektryczny z zakresem temperatury pracy pomiędzy $T_{h} = 700$ °C a $T_{c} = 27$ °C. Jednak pomimo zastosowania materiałów o wysokim ZT, sprawność modułu wyniosła zaledwie ~ 5,5% dla próbki uni12 (Rys. 3). Niska wartość sprawności spowodowana jest w tym przypadku wysoką całkowitą rezystancją właściwą wykonanych złącz $\rho_{tot} = 690 \ \mu\Omega \text{cm}^2$. Autorzy przeprowadzili teoretyczne obliczenia sprawności dla kolejnych niższych wartości rezystancji całkowitej złącz (Rys. 3). Wyznaczyli też, że maksymalna sprawność modułu segmentowego mogła by osiągnąć wartość $\eta_{max} = 11,8\%$ (wartość ta jest ponad dwukrotnie większa od zmierzonej sprawności) przy założeniu, że całkowita rezystancja właściwa złącz ρ_{tot} ma wartość 50 $\mu\Omega$ cm² (a nie jak wynika z pomiarów 690 μΩcm²).

W raporcie zaprezentowanym przez Schocka *et al.* [9] rezystancja otrzymanego przez niego złącza pomiędzy materiałami termoelektrycznymi wynosi $\rho_z \approx 170 \ \mu\Omega \text{cm}^2$ (Rys. 4). Autorzy tej pracy sugerują, że wysoka rezystancja



Rys. 4. Zależność rezystancji od odległości dla nogi typu p (próbka MSU53)[9]. **Fig. 4.** Electrical resistance along the p-type unicouple (sample MSU53) [9].

wynika ze stosunkowo dużej grubości otrzymanego złącza (0,8 mm stanowi ~ 9% całej długości nogi termoelektrycznej), ale jej redukcja może skutecznie obniżyć tę wartość.

Badania zaprezentowane przez Genka i Sabera [8] oraz Schocka *et al.* [9] wskazują jasno, że rezystancja złącz stanowi parametr wpływający w istotnym stopniu na sprawność modułów termoelektrycznych. Wraz ze wzrostem rezystancji złącz następuje obniżenie sprawności. Dlatego ważną rolę w technologii przygotowania modułów termoelektrycznych stanowią dobrze wykonane złącza o niskiej rezystancji.

3. Złącza omowe

Jeżeli złącze metalu z półprzewodnikiem (złącze m - s) nie wykazuje własności prostujących, czyli nie posiada warstwy zaporowej, nazywane jest złączem omowym. Złącza omowe charakteryzują się tym, że nie

zakłócają w jakikolwiek znaczący sposób koncentracji nośników na granicy kontaktu. W praktyce otrzymanie złącza omowego jest bardzo trudne i wymaga zastosowania specjalnych technik łączenia materiałów. Jedynie w przypadku przewodników silnie domieszkowanych (jak np. materiały termoelektryczne) możliwe jest otrzymanie złącz omowych [10].

Właściwości złącza m - s zależą od różnicy pracy wyjścia elektronów oraz stanów powierzchniowych półprzewodnika. Jeżeli złącze m - s wykazuje liniową charakterystykę prądowo – napięciową mamy wtedy do czynienia z kontaktem omowym. Jednak złącza metal - półprzewodnik mogą także posiadać niesymetryczną, nieliniową charakterystykę prądowo – napięciową, wtedy mamy do czynienia z diodą Schotky'ego [10].

Teoretyczna zależność natężenia prądu od napięcia, dla złącza o charakterze omowym, ma charakter liniowy. Oznacza to, że badane złącza (metal - półprzewodnik) spełniają prawo Ohma w całym zakresie prądowym.

Kontakty omowe charakteryzowane są zwykle przez wartości rezystancji właściwej złącza ρ_z (gdzie jednostkę stanowi Ω cm², co wynika ze wzoru 3). Dla pola przekroju *S* i oporu elektrycznego złącza R_z , rezystancję właściwą złącza wyznacza się z zależności:

$$\rho_{\tau} = R_{\tau} \cdot S. \tag{3}$$

W praktyce jednym ze sposobów uzyskania złączą omowego jest silne domieszkowanie półprzewodnika przy powierzchni oraz naparowanie i wtopienie cienkiej warstwy metalu, np. aluminium. Działanie takie ma na celu uzyskanie bardzo dużej szybkości rekombinacji nośników mniejszościowych i wyeliminowanie bariery dla nośników większościowych. Zastosowanie takiego rozwiązania pozwala również na wyeliminowanie wpływu stanów powierzchniowych (ich całkowite zapełnienie lub uwolnienie) [10]. Poszczególne schematy energetycznych modeli pasmowych (Rys. 5) ilustrują powstawanie kontaktu omowego aluminium z krzemem typu p (Rys. 5a) i typu n (Rys. 5b, c).

W literaturze najwięcej prac poświęconych otrzymywaniu kontaktów omowych dotyczy układów scalonych oraz warstw metalicznych bądź półprzewodnikowych (np. Al, Ti, W, Mo, Si, TiN, SiO₂, GaAs) na różnych podłożach [10 - 13]. Jednak bez względu na rodzaj połączeń stosowanych w elektronice wszędzie można spodziewać się podobnych problemów. Najczęstszymi przyczynami trudności przy wytwarzaniu złącz omowych są defekty na styku materiałów. Dla przykładu mogą być to uszkodzenia mechaniczne (np. mikropęknięcia), zanieczysz-



Rys. 5. Energetyczne modele pasmowe, ilustrujące powstawanie kontaktu omowego aluminium z krzemem typu p i typu n [10]; a) kontakt aluminium z krzemem typu p, b) kontakt aluminium z krzemem typu n, gdy Al wykazuje mniejszą rozpuszczalność niż domieszka donorowa, c) kontakt aluminium z krzemem typu n, gdy Al wykazuje większą rozpuszczalność niż domieszka donorowa.

Fig. 5. Energy band models, illustrating the formation of an aluminum to *p*-type and *n*-type silicon ohmic contact [10], a) aluminum-*p*-type silicon contact, b) aluminium-*n*-type silicon contact, when Al has lower solubility than the donor dopant, c) aluminium-*n*-type silicon contact, when aluminum has higher solubility than the donor dopant.

czenia tlenkowe łączonych powierzchni oraz mikropory spowodowane błędami w technologii [10 - 13]. Pomiar rezystancji złącz wykonywany jest najczęściej przy użyciu metody czterosondowej [14 - 15].

4. Bariery dyfuzyjne

Barierę dyfuzyjną stanowi zwykle cienka warstwa z materiału, który zapobiega niekorzystnemu oddziaływaniu chemicznemu (dyfuzji reakcyjnej) dwóch różnych materiałów. Dyfuzja zachodzi wtedy, gdy występuje różnica potencjałów chemicznych. Procesy dyfuzyjne zachodzą zarówno w stanie ciekłym, gazowym jak i stałym. Zasadniczo procesy dyfuzyjne są podstawą zachodzenia reakcji chemicznych jednak w przypadku złącz zastosowanie bariery dyfuzyjnej ma zapobiec degradacji łączonych materiałów na skutek dyfuzji. Barierę dyfuzyjną stanowi zwykle cienka warstwa (najczęściej metaliczna) o grubości od kilku - do kilkunastu mikrometrów. Dla przykładu He et all. [16] zastosował warstwe niklu jako barierę dyfuzyjną chroniącą podłoże krzemowe przed szkodliwym wpływem stopu Sn-37Pb (Rys. 6). Tego typu bariery sa wykorzystywane w wielu zastosowaniach komercyjnych, szczególnie w mikroelektronice [17]. Dla większości par łączonych materiałów konieczne jest opracowanie specyficznej bariery. Ponieważ wraz z ciągłym rozwojem przemysłu elektronicznego takich par nowych materiałów wciaż przybywa, dlatego nieustannie trwają prace badawcze w tej dziedzinie [18].

W swojej pracy Nicolet [19] szczegółowo opisuje mechanizmy oddziaływania materiałów na granicy połączenia z udziałem bariery dyfuzyjnej. Sugeruje on także, że bariery dyfuzji można podzielić ogólnie na trzy rodzaje: bariery ofiarne (*sacrificial barrier*), które reagują częściowo z łączonymi materiałami podczas wygrzewania, bariery wypełniające (*stuffed barrier*), które mają skutecznie spowolnić procesy dyfuzji, oraz trzeci typ - amorficzne bariery dyfuzyjne, które mają całkowicie zablokować proces dyfuzji.

Dobra bariera dyfuzyjna powinna posiadać tak dobrane właściwości fizyczne i chemiczne, aby jak najlepiej przylegała do chronionej powierzchni. Równocześnie powinna być stabilna termodynamicznie, zarówno w kontakcie z podłożem, jak i z lutowiem. W przypadku reakcji



Rys. 6. Przykład bariery dyfuzyjnej z Ni na podłożu Si [16]. **Fig. 6.** An exemplary Ni diffusion barrier on Si [16].

materiału chronionego z pierwiastkami znajdującymi się w jego otoczeniu może dojść do negatywnych zmian we właściwościach zabezpieczanego materiału.

Do wytworzenia barier dyfuzyjnych stosuje się różne materiały [20 - 21]. Najczęściej są to zwykłe metale takie jak np.: glin, chrom, nikiel, wolfram, molibden bądź tytan. Jako bariery często stosuje się także stopy metali lub związki, jak np.: azotek tytanu, azotek glinu, węglik tytanu, azotki wanadu, krzemki miedzi bądź krzemki tytanu.

Reasumując przedstawione powyżej aspekty - dobra bariera dyfuzyjna, w odniesieniu do złącz metal-termoelektryk, powinna:

- wykazywać stabilność termodynamiczną (chemiczną) w stosunku do łączonych materiałów;
- charakteryzować się jak najlepszą adhezją do łączonych materiałów;
- posiadać możliwie niską rezystancję elektryczną;
- wykazywać niską oporność cieplną;
- charakteryzować się równomierną grubością i jednolitą strukturą;
- być odporną na naprężenia mechaniczne;
- być odporną na naprężenia termiczne.

Trudno znaleźć materiał, który spełniałby jednocześnie wszystkie wymienione warunki. Dlatego najczęściej wybiera się rozwiązania kompromisowe. Aby właściwie dobrać barierę dyfuzyjną należy zwrócić uwagę na reaktywność materiału bariery z otaczającymi materiałami chronionymi, wybrać korzystny proces technologiczny, dobrać odpowiednią grubość oraz zadbać o dobrą adhezję bariery do podłoża.

5. Złącza wysokotemperaturowe półprzewodnik/elektroda

W przypadku wytwarzania złącz pomiędzy niskotemperaturowymi materiałami Bi₂Te₃ oraz Sb₂Te₃, a metalicznymi elektrodami (najczęściej Cu), znane są zarówno sprawdzone techniki łączenia, jak i sposoby ochrony materiałów termoelektrycznych. Jednak jak zaznacza Lin et all. [22] wciąż trwają prace nad poprawą jakości tego typu złącz (np. przez wyeliminowanie stopów ołowiowych), jak i nad zastosowaniem nowych barier dyfuzyjnych (np. z niklu chemicznego, a nie elektrolitycznego). W przeciwieństwie do niskotemperaturowych modułów termoelektrycznych opartych na tellurku bizmutu $(T_h \leq 250$ °C), w modułach wysokotemperaturowych $(T_h \geq 400$ °C) największy problem stanowią złącza: materiał termoelektryczny/elektroda metaliczna wysokotemperaturowa.

Przykładowe grupy materiałów, które mogą znaleźć zastosowanie w wysokotemperaturowych modułach termoelektrycznych to: krzemki (np. Mg₂Si), skuterudyty (np. CoSb₃), tellurki ołowiu bądź antymonu (np. PbTe)



Rys. 7. Złącze CoSb₃/Ti/Mo–Cu [30]; a) bezpośrednio po wytworzeniu techniką SPS, b) po 20 dniach wygrzewania w temperaturze T = 550 °C. Na rysunku b) widoczny obszar przereagowania CoSb₃, z barierą dyfuzyjną z Ti. **Fig. 7.** CoSb₃/Ti/Mo-Cu junction [30] a) directly after its manufacture by the SPS technique, b) after 20 days of annealing at temperature T = 550 °C. Figure b) shows the reacting area of CoSb, with the Ti diffusion barrier.

oraz materiały z grupy TAGS (*tellurium-antimony-germanium-silver*). W prezentowanym artykule szczegółowo opisane zostały zagadnienia i problemy z jakimi spotykają się autorzy prac dotyczących złącza materiał termoelektryczny/elektroda metaliczna, gdzie za reprezentatywną grupę materiałów wybrano skutterudyt CoSb₃.

Jako jedni z pierwszych, wytworzeniem oraz charakterystyką złącz elektrycznych pomiędzy materiałami z grupy skutterudytów a elektrodą metaliczną zajęli się badacze Caillat et all. z Jet Propulsion Laboratory w USA (JPL). W swoich początkowych pracach Caillat et all. [23 - 25] zaproponowali wysokotemperaturowe połączenie CoSb, z elektrodą niobową przy użyciu lutowia o składzie Cu₂₈Ag₇₇. Pomimo bardzo niskiej rezystancji wykonanego połączenia ($\rho_{z} = 20 \ \mu\Omega \text{cm}^{2}$), późniejsze badania udowodniły, że takie złącze nie jest trwałe w czasie testów eksploatacyjnych. W kolejnej pracy Caillat et all. [26] wykonali wysokotemperaturowe bezpośrednie połączenie CoSb₃ z elektrodą tytanową uzyskane metodą prasowania na gorąco. Połączenie to wykazywało jeszcze niższą rezystancję właściwą ($\rho_{z} = 5 \,\mu\Omega \text{cm}^{2}$) jednak jak wskazują inne badania i to złącze okazało się nietrwałe. Podczas badań nad trwałością modułów termoelektrycznych wykonanych na bazie skutterudytów Saber et all. [27] wykorzystali miedź na elektrody zarówno nisko- jak i wysokotemperaturowe. Należy zauważyć, że na początku testów element wykonany z CoSb, nie był trwale połączony z Cu, lecz tylko mechanicznie dociśnięty. Dopiero po 96 godzinach testów rezystancja właściwa złącza ustabilizowała się na stałym poziomie (np. $\rho_{z} \approx 93 \ \mu\Omega \text{cm}^{2}$ dla złącza wysokotemperaturowego Cu/CoSb₂ typu p w próbce MAY-04). W trakcie badań autorzy zaobserwowali duże zmiany rezystancji elektrody miedzianej, a także rozległy obszar produktów reakcji pomiędzy Cu a CoSb₂. Wariant złącz z użyciem skutterudytów zaproponowany przez Fleuriala et all. [28] opierał się na elektrodach z Ti i Pd. Jednak w trakcie eksperymentu opór modułu termoelektrycznego cały czas wzrastał, a autorzy wskazują, że przyczyną mogła być zachodząca reakcja chemiczna na granicy złącz

wysokotemperaturowych, bądź mikrospękania pojawiające się w wyniku złego dopasowania współczynnika rozszerzalności cieplnej łączonych materiałów.

W swoich pracach Fan et all. [29] przedstawiają złącze wysokotemperaturowe CoSb₂/Ti/Mo wykonane przy pomocy techniki SPS (spark plasma sintering). Jako barierę dyfuzyjną wykorzystali oni proszek tytanu wprasowany w blachę molibdenową. Jak zauważyli sami autorzy, na granicy CoSb₃/Ti pojawiają się związki międzymetaliczne (np. TiSb) świadczące o zachodzeniu reakcji materiału termoelektrycznego z bariera tytanowa. Na podstawie pomiarów stwierdzili także że współczynnik rozszerzalności cieplnej molibdenu ($\alpha'_{M_0} = 6,62 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) jest zbliżony do współczynnika rozszerzalność cieplnej trójantymonku kobaltu $\alpha'(CoSb_3 = 6,4.10^{-6} \text{ K}^{-1})$, co pozwala na wytworzenie trwałego połączenia CoSb₂/Ti/Mo. Jednak kolejne prace zespołu badaczy wykazują, że naprężenia termiczne powstające w wyniku rzeczywistego i znaczącego niedopasowania współczynników rozszerzalności cieplnej pomiędzy CoSb₃ a Mo mogą powodować pęknięcia w wytwarzanych złączach.

Podobne rozwiązanie zaprezentował w swoich pracach Zhao et all. [30 - 32]. Różnica we współczynnikach rozszerzalności cieplnej pomiędzy Mo i CoSb₃ została zniwelowana poprzez zastosowanie kompozytu Mo-Cu o współczynniku rozszerzalności dopasowanym do CoSb₃. Również w tych pracach metaliczna warstwa tytanu, sprasowana z proszku, stanowiła barierę dyfuzyjną (Rys. 7). Jak zaznaczają sami autorzy, używanie proszku tytanu do wytworzenia bariery jest skomplikowane, a grubość utworzonej warstwy metalicznej Ti jest trudna do kontrolowania w procesie spiekania metodą SPS [32].

W swojej pracy dotyczącej modułów termoelektrycznych opartych na materiałach z grupy skutterudytów, Guo *et al.*[33] do wytworzenia bariery dyfuzyjnej użyli stopu złożonego z żelaza, niklu i kobaltu. Te same pierwiastki wykorzystano do wytworzenia stopu przeznaczonego na elektrodę kontaktową. Wykonane złącza zostały poddane testom trwałości termicznej (wygrzewanie w próżni, T = 600 °C, t = 770 godz.). Na podstawie analizy mikrofotografii złącz (bez analizy składu chemicznego) oraz charakterystyki prądowo-napięciowej całego modułu po teście wygrzewania Guo stwierdził, że wykonane połączenie elektroda/element termoelektryczny posiada dobre właściwości elektryczne i jest trwałe termodynamiczne. Niestety, zaprezentowane w publikacji wyniki są wątpliwe i wskazują na zupełnie inny stan rzeczy. Powstała na granicy 100 µm warstwa reakcyjna świadczy o reakcji składników użytych skutterudytów z elektrodą. Aby realnie ocenić jakość wykonanych kontaktów niezbędna jest analiza właściwości chemicznych i elektrycznych wzdłuż złącza, która nie została zaprezentowana wśród wyników.

Wpływ rezystancji elektrycznej oraz cieplnej złącz na moc i sprawność urządzeń termoelektrycznych nie jest łatwy do oceny. W swoich pracach Gao i Rowe [34 - 35] prezentują opracowany model teoretyczny jednosegmentowego modułu termoelektrycznego, w którym wzięli pod uwagę także opór elektryczny i cieplny złącz. Autorzy wykazują jednoznaczną silną korelację pomiędzy jakością złącz a sprawnością modułów termoelektrycznych. Zarówno opór cieplny jak i opór elektryczny powodują straty przepływu odpowiednio strumienia ciepła jak i ładunku elektrycznego, mające istotny wpływ na obniżenie sprawności modułów.

Buist i Roman [36] opracowali bardzo ważną technikę charakterystyki rezystancji złącz oraz jednorodności rezystancji elektrycznej materiałów termoelektrycznych. Udoskonalona metoda charakterystyki rezystancji złącz oraz jednorodności rezystancji elektrycznej materiałów termoelektrycznych pozwala także na ocenę rozkładu współczynnika Seebecka. Rozwiązanie takie zaproponowano w pracach [15, 37].

Pomimo często podejmowanych prac w tej dziedzinie, jak dotąd nie opracowano wystarczająco trwałego złącza element CoSb₃/elektroda spełniającego wszystkie wymienione w powyższych rozdziałach warunki, co również stwierdzają w swoich pracach cytowani autorzy.

6. Metody wytwarzania złącz

Istnieje wiele technik łączenia metali i materiałów stosowanych w elektronice. Najpopularniejsze z nich to lutowanie, spawanie, zgrzewanie i klejenie. W literaturze przedmiotu opisane są także bardziej nietypowe techniki łączenia materiałów, jak: sprasowywanie, spiekanie, łączenie w wyniku tarcia (tzw. zgrzewanie tarciowe), zgrzewanie wybuchem oraz walcowanie na zimno bądź gorąco [38 - 39]. Analizując trendy dotyczące łączenia materiałów termoelektrycznych na szczególną uwagę zasługuję dwie techniki: zgrzewania oporowego oraz lutowania oporowego.W procesach zgrzewania do miejsca, w którym ma nastąpić połączenie, doprowadza się ciepło (np. wskutek przepływu prądu elektrycznego). W odróżnieniu od spawania materiał nie ulega w tym przypadku nadtopieniu, a jedynie osiąga stan plastyczny. W czasie podgrzewania łączone elementy dociska się do siebie, dzięki czemu pojawiają się odkształcenia plastyczne zapewniające trwałość połączenia.

Najczęstszą techniką stosowaną do trwałego łączenia elementów elektronicznych jest lutowanie, które wykonuje sie z pomoca spoiwa (lutowia). Zastosowane do łaczenia lutowie musi posiadać temperature topnienia niższa niż temperatura topnienia elementów przeznaczonych do połączenia. Proces lutowania należy prowadzić w taki sposób, aby temperatura procesu była wyższa od temperatury topnienia lutowia, ale nie tak wysoka jak temperatura topnienia łączonych elementów. Tym sposobem lutowie ulega stopieniu, a łączone elementy pozostają cały czas w stanie stałym i tylko ich powierzchnia reaguje z lutowiem. Podczas procesu ważne jest, aby zarazem lutowie jak i elementy łączone osiągnęły temperaturę lutowania (czyli wyższa od temperatury topnienia lutowia), w przeciwnym wypadku powstać mogą wadliwe złącza zwane zimnymi lutami (złącza o wysokiej rezystancji i niskiej wytrzymałości mechanicznej).

Proces lutowania można przyrównać do procesu spawania, jednak zasadnicza różnica polega na tym, że w przypadku spawania temperatura procesu jest na tyle wysoka, aby stopić zarówno materiał elektrody jak i brzegi elementów spawanych. W czasie lutowania powierzchnia łączonych metali nie zostaje stopiona, a wytworzone złącze powstaje na skutek występowania zjawiska adhezji i powierzchniowej dyfuzji. W wyniku zjawisku zwilżania powierzchni elementów łączonych lutowie wnika w szczelinę pomiędzy elementami lutowanymi oraz w mikropory materiałów łączonych.

W celu wytworzenia dobrego złącza potrzeba aby powstały metaliczne wiązania pomiędzy lutowanymi elementami a lutowiem. Żeby do tego doprowadzić, stopione lutowie musi zwilżyć powierzchnie elementów lutowanych. Dlatego też niezwykle ważnym etapem w prowadzonym procesie jest przygotowanie powierzchni lutowanych. Wymagane jest, aby powierzchnie były oczyszczone warstewki tlenków i wszelkich zabrudzeń oraz bardzo często aktywowane za pomocą topnika nakładanego razem z lutowiem, lub też zaraz przed nałożeniem lutowia.

W zależności od temperatury topnienia lutowi można podzielić procesy łączenia na:

- lutowanie miękkie (poniżej 450 °C, np. stopy na bazie cyny i ołowiu);
- lutowanie twarde (powyżej 450 °C, np. stopy na bazie srebra i miedzi);
- lutowanie wysokotemperaturowe (powyżej 900 °C, np. stopy na bazie miedzi i cynku).

Do standardowego lutowania ręcznego wystarczy lutownica lub palnik, ale zaawansowane i kontrolowane procesy lutowania przeprowadzane są raczej w specjalnych piecach z atmosferą ochronną, bądź próżnią.

Najczęściej stosowanymi w elektronice stopami

lutowniczymi sa stopy na bazie cyny i ołowiu. Od momentu wprowadzenia w Unii Europejskiej dyrektywy RoHS dotyczacej ograniczenia używania substancji niebezpiecznych w sprzęcie elektronicznym (w tym ołowiu w stopach lutowniczych), wymagane jest, aby w nowych rozwiazaniach technologicznych zastapić standardowe stopy lutownicze stopami bezołowiowymi. Zastosowanie technologii bezołowiowej skutkuje jednak często szeregiem problemów i stanowi nowe wyzwanie dla badaczy z dziedziny inżynierii materiałowej. Pod uwagę należy brać np. wieksze problemy ze zwilżaniem powierzchni ze wzgledu na duże napiecie powierzchniowe lutowi bezołowiowych (powstawać mogą tzw. kulki kapilarne), ale także możliwość pojawienia się tzw. wąsów cynowych (tin whiskers), które mogą powodować uszkodzenia łączonych materiałów.

Bardzo ważną rolę w procesie łączenia materiałów za pomocą stopów lutowniczych spełniają topniki, które zapewniają wymaganą zwilżalność lutowia i prawidłowość wykonania lutowanego połączenia. Pod wpływem kontaktu z powietrzem, większość metali i związków metali utlenia się, a szybkość utleniania wzrasta ze wzrostem temperatury. Występowanie tlenków na powierzchni łączonych materiałów negatywnie wpływa na końcowe parametry złącz, szczególnie w przypadku materiałów stosowanych w elektronice. Dlatego stosowanie topników ułatwia łączenie poprzez zabezpieczenie powierzchni łączonych elementów przed utlenianiem oraz redukcję tlenków występujących na powierzchni metali bądź ich związków.

7. Podsumowanie

Efektywność modułów termoelektrycznych zależy zasadniczo od właściwości termoelektrycznych materiałów funkcjonalnych, ale także od czynników konstrukcyjnych, do których należy zaliczyć przede wszystkim jakość kontaktów pomiędzy materiałami termoelektrycznymi a elektrodami. W odniesieniu do złącz wymagane jest aby materiały kontaktowe użyte do ich wytworzenia oraz bariery dyfuzyjne charakteryzowały się zarówno wysokim przewodnictwem elektrycznym, jak i cieplnym. Dodatkowym wymogiem stawianym materiałom kontaktowym jest zapewnienie dobrych właściwości mechanicznych złącz. Z tego powodu materiały kontaktowe powinny między innymi posiadać współczynniki rozszerzalności cieplnej zbliżone do współczynników rozszerzalności łączonych materiałów termoelektrycznych.

Mimo, iż wiele ośrodków badawczych skupia swoją uwagę na konstrukcji modułów termoelektrycznych pracujących w podwyższonych warunkach temperaturowych $(T_h > 400 \text{ °C})$ jedynym dotychczasowym odbiorcą tego produktu jest przemysł kosmiczny. Jednym z głównych czynników powodującym największe problemy z rozpowszechnianiem wysokowydajnych modułów termoelektrycznych jest problem trwałości i jakości stosowanych złącz. Dlatego temat łączenia materiałów termoelektrycznych oraz wykorzystania modułów TE w generatorach energii jest wciąż rozwijany, głównie z myślą o rynku energetyki odnawialnej (w szczególności dotyczącego przemysłu motoryzacyjnego) oraz w niekonwencjonalnych zastosowaniach (np. do zasilania sond kosmicznych czy sprzętu wojskowego).

Opis powyższych zagadnień stanowi wstęp do prac związanych z projektowaniem, konstrukcją, łączeniem oraz produkcją prototypowych wysokowydajnych modułów termoelektrycznych, planowanych do realizacji w ITME.

Literatura

- [1] Lawrence Livermore National Laboratory: *Annual Energy Review* 2013, DOE/EIA-0035(2013-05), U.S. Energy Information Administration's, 05.2013
- [2] Snyder G. J., Toberer E. S.: Complex thermoelectric materials, *Nature Mater.*, 2008, 7, 105 114
- [3] Rowe D. M.: Review thermoelectric waste heat recovery as a renewable energy source, *IJESP*, 1, 1, November 2006, 13 23
- [4] Rowe D.M.: Thermoelectrics handbook macro to Nano, CRC Taylor & Francis, 2005
- [5] Rowe D.M. : CRC handbook of thermoelectrics, CRC Press, Ch.37, 1995
- [6] Joffe A.F.: Termoelementy półprzewodnikowe, PWN, Warszawa, 1957
- [7] Joffe A.F.: Semiconductor thermoelements and thermoelectric cooling, infosearch, London, 1957
- [8] El-Genk M. S., Saber H. H.: High efficiency segmented thermoelectric unicouple for operation between 973 and 300 K, *Energ. Convers. Manage.*, 2003, 44, 1069 – 1088
- [9] Schock H., Case E., D'Angelo J., Hartsig A., Hogan T., Kanatzidis M., Novak J., Peng F., Ren F., Shih T., Sakamoto J., Sheridan T., Timm E.: Thermoelectric conversion of waste Heat to electricity in an IC engine powered vehicle, Diesel Engine -Efficiency and Emissions Research Conference, Session 6, 2007.
- [10] Marciniak W.: Przyrządy półprzewodnikowe i układy scalone, WNT Warszawa, 1987
- [11] Campbell D. R.: Semiconductor contact technology, in handbook of semiconductor interconnection technology, Schwartz G. C, Srikrishnan K.V., CRC Press, Taylor & Francis Group, 2006
- [12] Zeghbroeck B.: Principles of semiconductor devices, http://ece-www.colorado.edu/~bart/book/book/title. htm z dnia: 14.08.2013
- [13] Serheiev M., Fizyczne podstawy mikroelektroniki, Wykłady, 2010, http://sergeev.fiz.univ.szczecin.pl/Dydaktyka/Wyklady/FPM-2010/spis.html, z dnia 14.08.2013

- [14] Meier A. A. Levinzon D. I.: Application of the four-probe method for measuring the resistivity of nonuniform semiconductor materials, *Izmeritel'naya Tekhnika*, 5, 1965, 29 - 31
- [15] Zybała R., Mania R., Wojciechowski K.: Złącza CoSb₃/Cu z barierami dyfuzyjnymi otrzymanymi techniką rozpylania magnetronowego, *Materiały Ceramiczne*, 2010, 62, 1, 65 – 69
- [16] He M., Kumar A., Yeo P.T., Qi G.J., Chen Z.: Interfacial reaction between Sn-rich solders and Ni-based metallization, *Thin Solid Films*, 2004, 462 – 463, 387–394
- [17] Kohn A. and Eizenberg M.: Diffusion barriers for ultra-large-scale integrated copper metallization in: Advanced Nanoscale ULSI Interconnects: Fundamentals and Applications, edited by Shacham-Diamand Y., Springer Science+Business Media, LLC, 2009
- [18] Kim H. K., Lee C., Kim J., Ren F., Pearton S. J.: Graphene as a diffusion barrier for Al and Ni/Au contacts on silicon, *J. Vac. Sci. Technol.*, 2012, B 30, 1 - 4
- [19] Nicolet M. A.: Diffusion barriers in thin films, *Thin Solid Films*, 1978, 52, 415 443
- [20] Kattelus H.P., Nicolet M-A.: Diffusion barriers in semiconductor contact metallization, in diffusion phenomena in thin films and microelectronic materials, (Eds. D. Gupta, P. S. Ho), Noyes Publication, Park Ridge, New Jersey, 1988
- [21] Nicolet M A., Bartur M.: Diffusion barriers in layered contact structures, J. Vac. Sci. Technol., 1981, 19 (3), 786 - 793
- [22] Lin T.Y., Liao C.N., Wu A.T.: Evaluation of diffusion barrier between lead - free solder systems and thermoelectric materials, JEM 41, 1, 2012, 156 - 162
- [23] Caillat T., Borshchevsky A., Fleurial J. P.: Development of high efficiency thermoelectric generators using advanced materials. Proceedings of the 15th Symposium on Space Nuclear Power and propulsion, AIP proceedings 420, 1998, 1647-1651
- [24] Caillat T., Fleurial J P., Synder G., Zoltan A., Zoltan D., Borshchevsky A.: A new high efficiency segmented thermoelectric unicouple, 34th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, 1999, 2567 - 2571
- [25] Caillat T., Fleurial J. P., Snyder G. J., Zoltan A., Zoltan D., and Borshchevsky A.: Progress in the development of high efficiency segmented thermoelectric generators, Proceedings of the 16th Symposium on Space Nuclear Power and Propulsion, AIP Proceedings 458, 1999, 1403 - 1408
- [26] Caillat T., Borshchevsky A., Snyder J., Fleurial J. P.: Development of high efficiency segmented thermo-

electric unicouples, 20th International Conference on Thermoelectrics, 2001, 282 – 285

- [27] Saber H., El-Genk M., Caillat T.: Performance test results of a skutterudite - based unicouple with a metallic coating. AIP Conference Proceedings 2005, 746, 584 - 592
- [28] Fleurial J. P.; Johnson K.; Mondt J.; Sakamoto J.; Snyder J.; Chen-Kuo Huang; Blair R.;. Stapfer G.; Caillat T.; Frye P.; Determan W.; Heshmatpour B.; Brooks M.; Karen T., Development of Segmented. Thermoelectric Multicouple Converter Technology. Proc. IEEE Aerospace Conference, 2006, 1 - 10
- [29] Fan J.F., Chen L.D., Bai S.Q., Shi X.: Joining of Mo to CoSb₃ by spark plasma sintering by inserting a Ti interlayer, *Mater. Lett.* 58, 2004, 3876 - 3878
- [30] Zhao D., Geng H., Chen L.: Microstructure contact studies for skutterudite thermoelectric devices. Int. J. Appl. Ceram. Technol., 2011, 1 – 9
- [31] Zhao D.G., Li X.Y., Jiang W., Chen L.D.: High temperature reliability evaluation of CoSb₃/electrode thermoelectric joints, *Intermetallics*, 2009, 17, 136– 141
- [32] Zhao D.G., Li X.Y., Jiang W., Chen L.D.: Interfacial evolution behaviour and reliability evaluation of CoSb₃/Ti/Mo–Cu thermoelectric joints during accelerated thermal aging, *J. Alloy. Compd.*, 2009, 477, 425 – 431
- [33] Guo J. Q., Geng H. Y., Ochi T., Suzuki S., Kikuchi M., Yamaguchi Y., Ito, S.: Development of skutterudite thermoelectric materials and modules, JEM, 41, 6, 2012, 1036 - 1042
- [34] Gao M., Rowe D. M.: Improved model for calculating the coefficient of performance of a Peltier module, *Energ. Convers. Manage.*, 2000, 41, 163 – 168
- [35] Gao M., Rowe D. M.: Optimisation of thermoelectric module geometry for waste heat electric power generation, J. Power Sources, 1992, 38, 253 – 258
- [36] Buist R. J., Roman S. J.: Development of a burst voltage measurement system for high - resolution contact resistance tests of thermoelectric heterojunctions, Proceedings of the 18th International Conference on Thermoelectrics, 1999
- [37] Wojciechowski K., Zybala R., Mania R.: High temperature CoSb₃ - Cu junctions, *Microelectronics Reliability*, 2011, 51, 1198 – 1202
- [38] Schwartz M.: Innovations in materials manufacturing, fabrication, and environmental safety. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2011
- [39] Chiniewicz W.: Technologie łączenia materiałów – lutowanie. STAL Metale & Nowe Technologie wrzesień-październik 2009, 44

Monokryształy SI GaAs o orientacji [310] jako materiał na podłoża do osadzania warstw epitaksjalnych

Andrzej Hruban, Wacław Orłowski, Stanisława Strzelecka, Mirosław Piersa, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner, Aleksandra Mirowska, Anna Rojek

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych

ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: andrzej.hruban@itme.edu.pl

Streszczenie: Celem pracy było dowiedzenie warunków otrzymywania półizolacyjnych monokryształów arsenku galu (SI-GaAs) o orientacji [310] i średnicy 2" i 3". Synteza i monokrystalizacja przebiegała pod wysokim ciśnieniem metodą LEC (*Liquid Encapsulated Czochralski*). Dobrano warunki termiczne i technologiczne pozwalające otrzymywać monokryształy o średnicy 2" i 3" i ciężarze odpowiednio 2000 g i 3000 g. Monokryształy posiadały wysokie parametry elektryczne (ρ , μ) - typowe dla monokryształów półizolacyjnych o wysokim stopniu czystości. Gęstość dyslokacji kryształów [310] była o (0,5 - 1,5) rzędu niższa w porównaniu z kryształami o orientacji [100]. Warstwy epitaksjalne osadzone na podłożach o orientacji [310] wykazały lepszą morfologię powierzchni w porównaniu z osadzonymi na podłożu [100].

Slowa kluczowe: SI GaAs, arsenek galu, metoda Czochralskiego, LEC, orientacja

[310]-oriented SI GaAs single crystals as material for epitaxial substrates

Abstract: The subject matter of this research work included the synthesis and growth conditions of [310]-oriented SI GaAs (semi-insulating gallium arsenide) crystals 2" or 3" in diameter. High pressure processes were applied for the synthesis and growth of LEC crystals. Thermal conditions and process parameters were determined to obtain single crystals 2" and 3" in dia, 2000 g and 3000 g in weight, respectively. They had high electrical parameters (ρ , μ), characteristic of semi-insulating high purity GaAs. Dislocation density (EPD) of [310]-oriented crystals was (0.5 - 1.5) orders of magnitude lower than in the case of the [100]-orientation. Epitaxial layers grown on [310]-oriented substrates exhibited better surface morphology than those deposited on [100]-oriented substrates.

Key words: SI GaAs, gallium arsenide, Czochralski method, LEC, orientation

1. Wstęp

Standardowymi orientacjami płytek stosowanych na przyrządy optoelektroniczne i mikrofalowe są orientacje (100), (111) i (110). W ostatnich latach obserwuje się zainteresowanie monokryształami i płytkami SI GaAs o orientacjach takich jak (112), (311), (411), (310). Zastosowanie płytek o takich orientacjach związane jest z:

- stosowaną techniką epitaksji (MOCVD, MBE),
- poprawą jakości struktury warstw heteroepitaksjalnych,
- zwiększeniem wydajności struktur np. lasery,
- zwiększeniem czułości np. struktury detektorowe.

W wymienionych zastosowaniach bardzo istotnymi są zarówno gęstość dyslokacji, jak i morfologia powierzchni osadzanych warstw.

Dyslokacje wychodzące na powierzchnię płytki podłożowej (ujawniane np. przez trawienie) przechodzą do warstw epitaksjalnych osadzanych na takiej powierzchni. Degradują one własności przyrządów (lasery, detektory). Dlatego poszukuje się takich orientacji powierzchni płytek, przy których dyslokacje wychodzące posiadają możliwie najniższą gęstość. Jedną z niestandardowych orientacji jest orientacja (310). Obok spełnienia kryterium obniżonej gęstości dyslokacji wymaga się aby morfologia powierzchni warstwy wzrastającej na płytce posiadała jak najmniejszą falistość i mikrochropowatość.

Celem niniejszych badań było opracowanie warunków otrzymywania monokryształów SI GaAs o orientacji [310] i średnicy 2" i 3". Przeprowadzono badania porównawcze własności elektrycznych i strukturalnych monokryształów i płytek o tej orientacji z monokryształami o standardowej orientacji [100]. Porównano również morfologię powierzchni warstw epitaksjalnych GaAs/GaAs osadzonych na podłożach o orientacji (310) i (100).

2. Część doświadczalna

Monokryształy SI GaAs o orientacji [310] i średnicy 2" i 3" zostały wytworzone techniką LEC (*Liquid Encapsulated Czochralski*) w urządzeniu Czochralskiego Galaxy Mark IV wyposażonym w komorę ciśnieniową umożliwiającą procesy krystalizacji pod ciśnieniem do 100 atm. Syntezę GaAs prowadzono metodą "*in situ*", tzn. bezpośredniego stapiania składników pod osłoną warstwy hermetyzującej B₂O₃ pod ciśnieniem Ar [1 - 2]. Zarodzie o orientacji [310] wycinano z kryształów SI GaAs o orientacji [100]. W wyniku przeprowadzonych badań opracowano warunki termiczne i technologiczne umożliwiające powtarzalne otrzymywanie monokryształów o średnicy 2" i 3". Na Rys. 1 przedstawiony jest widok kryształu o długości ~ 12 cm.

Badaniom podlegały monokryształy o średnicy Φ 2" i 3" po etapie standardowej obróbki termicznej, której celem była poprawa parametrów elektrycznych i ujednorodnienie własności w objętości kryształu [1 - 3]. Parametry elektryczne (ρ , μ , n) określano z pomiarów przewodnictwa i efektu Halla w temperaturze 300K [3].

Miernikiem jakości strukturalnej kryształów SI GaAs jest gęstość dyslokacji. Międzynarodowe normy ASTM i DIN podają metodykę ujawniania i obliczania gęstości dyslokacji w monokryształach i płytkach Ga As o orientacji [111] i [100] [4 - 5]. Brak jest takich procedur dla innych orientacji, w tym także dla [310], stąd koniecznym było sprawdzenie i wybór odczynników ujawniających dyslokacje na płaszczyznach (310) oraz opracowanie metodyki ich obliczania.

W celu ujawnienia dyslokacji na płytkach o orientacji (310) przeprowadzono próby wykorzystując różne mieszanki chemiczne stosowane do ujawniania dyslokacji na niskowskaźnikowych płaszczyznach krystalograficznych (szczególnie zalecanych w normach ASTM i DIN dla płaszczyzn (100) i (111) [4 - 5]). Stosowanie procedur ujawniania dyslokacji na płaszczyznach (111) (trawienie w mieszance 1 cz. $H_2O + 5$ cz. $H_2SO_4 + 1$ cz. H_2O_2) nie dało pozytywnego wyniku. Nie uzyskano figur trawienia, które odpowiadałyby dyslokacjom. Uzyskano tylko obustronne polerowanie powierzchni płytek (310). Podobny efekt obserwowano po trawieniu w roztworze 2% Br w metanolu. Obydwie mieszanki umożliwiają usunięcie warstwy uszkodzonej, a równocześnie ujawnienie dyslokacyjnych jamek trawienia na płaszczyznach (111)AIII tj. (111)Ga. Dla płytek o orientacji (310) były one mieszankami polerującymi. Wykonano również próby trawienia tzw. odczynnikiem AB [6] służącym do ujawnienia dyslokacji na niskowskaźnikowych płaszczyznach różnych związków



Rys. 2. Makroskopowy obraz struktury dyslokacyjnej monokryształu SI GaAs o średnicy 2" i orientacji [310]; jasne pola – obszary o wyższej gęstości dyslokacji.

Fig. 2. Macroscopic dislocation structure of a [310]-oriented SI GaAs crystal 2" in dia: a) macroscopic structure; bright fields – areas with higher dislocation density.

A^{III}B^V. Zgodnie z możliwościami tego odczynnika uzyskiwano obrazy nieregularnych wzniesień o różnej długości. Obrazy te ujawniają ogólny rozkład dyslokacji, ale w formie nie nadającej się do oceny ich gęstości.

Najlepsze wyniki (jamki trawienia o prawidłowym kształcie) uzyskano stosując procedury do ujawniania dyslokacji na płaszczyznach (100) wg normy ASTM dla tej orientacji [3] tzn. trawienie w roztopionym KOH. Pewnym uzasadnieniem tych wyników może być analiza kątów między rozważanymi płaszczyznami krystalograficznymi; kąt między płaszczyzną (310) a (111) wynosi 43°05', a między płaszczyzną (310) a (100) wynosi tylko 18°26'.

Po zastosowaniu procedury trawienia w stopionym KOH uzyskuje się zdeformowane jamki trawienia z ostrzejszym obrazem jednego z wierzchołków powstającym w wyniku anizotropii trawienia różnych płaszczyzn {111} w zwiazkach A^{III}B^V.

Obraz makroskopowy rozkładu gęstości dyslokacji dla



Rys. 1. Widok kryształu SI GaAs o średnicy ~ 3" i orientacji [310]. **Fig. 1.** Image of a [310]-oriented SI GaAs crystal 3" in dia.



Rys. 3. Rozkład gęstości dyslokacji w krysztale o średnicy 3" na płaszczyźnie (310) wzdłuż kierunków [310] i [313]. **Fig. 3.** EPD distribution in a 3" crystal on the (310) surface in the [310] and [313] directions.

monokryształu o orientacji [310] pokazuje Rys. 2. Widać na nim charakterystyczną linię symetrii, która jest kierunkiem [310]. Bardziej równomierny rozkład dyslokacji obserwuje się w kierunku [313] odchylonym od kierunku [310] o $\sim 45^{\circ}$.

Przykładowy rozkład gęstości dyslokacji na tych kierunkach w krysztale o średnicy 3" przedstawia Rys. 3.

2. Omówienie wyników badań

W Tabelach 1 - 2 przedstawiono wyniki badań parametrów elektrycznych i strukturalnych otrzymanych monokryształów SI GaAs [310].

Monokryształy o średnicy 2" i 3" były otrzymywane z materiałów wsadowych (As i Ga) o czystości 7N. Przy odpowiedniej procedurze technologicznej umożliwiło to uzyskanie bardzo dobrych parametrów elektrycznych, rezystywność $\rho = (2,5 \times 10^7 - 2,3 \times 10^8) \Omega$ cm, ruchliwość μ w zakresie (5000 – 6575) cm²/Vs. Gęstość dyslokacji

była na poziomie EPD = $1,4 \times 10^3 - 3,1 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$.

Własności elektryczne tych monokryształów są podobne jak monokryształów SI GaAs o orientacji [100]. Jest to oczywiste, ponieważ orientacja krystalograficzna nie powinna mieć wpływu na parametry elektryczne, o których decydują poziom czystości i mechanizmy kompensacji w krysztale. Obserwuje się znaczne różnice w poziomie gęstości dyslokacji w monokryształach o orientacji [310] i [100]. Gęstość dyslokacji ujawnionych na płytkach z monokryształów o orientacji [310] jest od kilku do kilkunastu razy niższa w porównaniu z poziomem dyslokacji w monokryształach o orientacji [100]. Porównanie parametrów monokryształów o orientacji [310] i [100] przedstawione jest w Tab. 3, gdzie podane są typowe przedziały wartości parametrów.

Dla wyjaśnienia różnic w gęstości dyslokacji w kryształach [310] i [100] przeprowadzono badania struktury dyslokacyjnej na płytkach o orientacji (310) i (100). W tym celu z monokryształu o orientacji [310] wycięto płytkę o orientacji (100). Na płytce o orientacji (310)

Lp	Nr kryształu	Pł.	Rezystywność [Wcm]	Ruchliwość [cm²/Vs]	Koncentracja [cm ⁻³]	EPD [cm ⁻²]
1	2242	Ι	7,7 x 10 ⁷	5200	1,6 x 10 ⁷	5,1 x 10 ³
1.	2343	II	2,5 x 10 ⁷	5650	4,6 x 10 ⁷	1,3 x 10 ⁴
2	2 2244	Ι	1,9 x 10 ⁸	5210	6,2 x 10 ⁶	2,3 x 10 ⁴
2. 2344	II	9,7 x 10 ⁷	5370	1,2 x 10 ⁷	3,3 x 10 ⁴	
2	3. 2345	Ι	7,0 x 10 ⁷	6550	1,4 x 10 ⁷	2,0 x 10 ⁴
5.		II	7,9 x 10 ⁷	6310	1,2 x 10 ⁷	2,7 x 10 ⁴
	4 2247	Ι	5,7 x 10 ⁷	6060	1,8 x 10 ⁷	8,1 x 10 ³
4. 2347	II	8,7 x 10 ⁷	5850	1,2 x 10 ⁷	6,2 x 10 ³	
5 2249	Ι	1,1 x 10 ⁸	5700	1,0 x 10 ⁷	1,6 x 10 ³	
3.	5. 2348	II	8,8 x 10 ⁷	5920	1,2 x 10 ⁷	1,6 x 10 ³

Tab. 1. Parametry elektryczne i strukturalne monokryształów SI GaAs o orientacji [310] i średnicy 2".

Tab. 1. Electrical and structural parameters of [310]-oriented SI GaAs crystals 2" in dia.

gęstość dyslokacji była na poziomie 3 x 10^4 cm⁻². Na odsłoniętej powierzchni płytki o orientacji (100) gęstość dyslokacji wynosiła 2,3 x 10^5 cm⁻². Obraz struktury dyslokacyjnej (kształtu jamek trawienia) na płytce o orientacji (310) z tego kryształu przedstawiony jest na Rys. 4. Obraz dyslokacji na płaszczyźnie (100) odsłoniętej z kryształu o orientacji [310] przedstawia Rys. 5.

Przeprowadzony eksperyment wskazuje, że przy orientacji kryształu [310] tylko pewna część dyslokacji wychodzi na jego powierzchnię (310). Ma to istotne znaczenie, dając możliwość wzrostu warstw epitaksjalnych o niskiej gęstości dyslokacji. Porównanie kształtu jamek trawienia na płytkach o orientacji (100), (110) i (310) wskazuje na zmianę ich kształtu w zależności od orientacji. Wydłużają się one na skutek różnej szybkości trawienia płaszczyzn (111). Na Rys. 6 przedstawiono obraz struktury dyslokacyjnej na płytce wyciętej z kryształu o orientacji (110). Przy tej orientacji wydłużenie jamek trawienia jest mniejsze w porównaniu do orientacji (310). Najbardziej wydłużone są jamki dyslokacyjne na płytkach o orientacji (310) (Rys. 4).

Lp	Nr kryształu	Pł	Rezystywność [Wcm]	Ruchliwość [cm²/Vs]	Koncentracja [cm ⁻³]	EPD [cm ⁻²]
1	2207	Ι	2,3 x 10 ⁸	5000	5 x 10 ⁶	3,1 x 10 ⁴
1.	2307	II	1,0 x 10 ⁸	5750	1,0 x 10 ⁷	1,6 x 10 ⁴
2. 2308	Ι	8,7 x 10 ⁷	5300	1,3 x 10 ⁷	1,4 x 10 ³	
	II	7,3 x 10 ⁷	6575	3,8 x 10 ⁷	2,5 x 10 ³	
2	2226	Ι	5,4 x 10 ⁷	5580	2,0 x 10 ⁷	1,2 x 10 ⁴
3.	2330	II	5,8 x 10 ⁷	5570	1,9 x 10 ⁷	7,3 x 10 ³
4 22.40	2240	Ι	1,6 x 10 ⁸	5730	6,9 x 10 ⁶	1,5 x 10 ⁴
4.	2349	II	1,3 x 10 ⁸	5970	8,5 x 10 ⁶	1,3 x 10 ⁴

Tab. 2. Parametry elektryczne i strukturalne monokryształów SI GaAs o orientacji [310] i średnicy 3".

Tab. 2. Electrical and structural parameters of [310]-oriented SI GaAs single crystals 3" in dia.

Średnica 2"	Średnica 3"
orientacja [310]	<u>orientacja [310]</u>
rezystywność $(1-20) \ge 10^7 \Omega$ cm	rezystywność $(1-20) \ge 10^7 \Omega cm$
ruchliwość (5000 – 6500) cm ^{2/} Vs	ruchliwość (5000 – 6500) cm ^{2/} Vs
EPD: $(1,6 \times 10^3 - 3,3 \times 10^4) \text{ cm}^{-2}$	EPD: $(1,4 \times 10^3 - 3,1 \times 10^4) \text{ cm}^{-2}$
orientacja [100]	<u>orientacja [100]</u>
rezystywność $(1 - 20) \ge 10^7 \Omega$ cm	rezystywność $(1-20) \ge 10^7 \Omega cm$
ruchliwość (5000 – 6500) cm ^{2/} Vs	ruchliwość (5000 – 6500) cm ² /Vs
EPD: $(5 - 10) \ge 10^4 \text{ cm}^{-2}$	EPD: $\sim 2 \ge 10^5 \text{ cm}^{-2}$

Tab. 3. Porównanie parametrów monokryształów SI GaAs o orientacji [310] i [100].

Tab. 3. Comparison of parameters of [310]- and [100]-oriented SI GaAs single crystals.



Rys. 4. Struktura dyslokacyjna monokryształu SI GaAs o średnicy 3" i orientacji [310]; powiększenie 200x(a) i 500x(b). **Fig. 4.** Dislocation structure of a [310]-oriented SI GaAs single crystal 3"in dia; enlargement 200x(a) and 500x(b).



Rys. 5. Struktura dyslokacyjna na płaszczyźnie (100) odsłoniętej z kryształu o orientacji [310]; powiększenie 200x(a) i 500x(b). **Fig. 5.** Dislocation structure on the uncovered (100) surface on a [310]-oriented crystal; 200x(a) and 500x(b) enlargement.



Rys. 6. Struktura dyslokacyjna monokryształów SI GaAs o orientacji (110); powiększenie 200x(a) i 500x(b). **Fig. 6.** Dislocation structure of (110)-oriented SI GaAs wafers; 200x(a) and 500x(b) enlargement.

3. Badania aplikacyjne - osadzanie warstw epitaksjalnych

Celem badania było porównanie struktury powierzchni warstw epitaksjalnych GaAs osadzanych na płytkach podłożowych SI GaAs o orientacji (100) i (310). Warstwy osadzano metodą MOCVD, w jednym procesie epitaksji na ułożonych obok siebie płytkach GaAs o orientacji (100) i (310). Parametry procesu były standardowe takie jakie stosuje się dla wzrostu warstw GaAs na podłożach (100). Badania gładkości (profilu) tych powierzchni przeprowadzono na precyzyjnym profilometrze optycznym Contour GTK-1.

Obserwacja wizualna powierzchni warstw epitaksjalnych wykazywała, że na obydwu podłożach uzyskano powierzchnię lustrzaną. Na ogólnym obrazie powierzchni z profilometru optycznego warstwy osadzonej na podłożu o orientacji (100) obserwuje się strukturę falistą (Rys. 7) z falami ułożonymi równolegle.

Pomiary profilu powierzchni tych warstw Rys. (8 - 9) wykazują mikrochropowatość 2 - 5 nm i falistość max. 12 nm.

Obraz ogólny powierzchni warstwy osadzonej na podłożu o orientacji (310) przedstawia Rys. 10.

W porównaniu do warstwy osadzonej na podłożu o orientacji (100) jest to powierzchnia gładka bez wi-

docznej struktury falistej. Pomiary przeprowadzone na profilometrze wykazały mikrochropowatość na poziomie 0,7 - 2 nm i falistość ~ 3 nm (Rys. 11 - 12).

Powyższe obserwacje wskazują, że powierzchnia warstwy epitaksjalnej osadzonej na podłożu (310) charakteryzuje się mniejszą chropowatością i falistością w porównaniu z warstwą osadzoną na podłożu (100) pomimo, że warunki wzrostu epitaksjalnego były optymalne dla tej drugiej orientacji.



Rys. 7. Obraz powierzchni z profilometru optycznego Contour GTK-1 warstwy epitaksjalnej GaAs osadzonej na podłożu SI GaAs o orientacji (100).

Fig. 7. GaAs epitaxial layer deposited on a (100)-oriented SI GaAs substrate. View from the Contour GTK-1 optical profilometer.



Rys. 8. Profil powierzchni warstwy osadzonej na podłożu o orientacji (100); powierzchnia pomiaru 233 μ m x 175 μ m; chropowatość w kierunku x = 5 nm, w kierunku y = 1 nm; falistość ~ 12 nm. Linie pomiaru zaznaczone na rysunku. **Fig. 8.** Profile of the surface of an epitaxial layer on a (100)-oriented substrate; measurement area 233 μ m x 175 μ m; roughness in the x direction x = 5 nm, in the y direction y = 1 nm; warp ~ 12 nm.



Rys. 9. Profil powierzchni warstwy osadzonej na podłożu o orientacji (100) – pomiar na płytce z Rys. 7 wykonany w kierunku prostopadłym w stosunku do przedstawionego na Rys. 8; chropowatość w kierunku x = 3 nm, w kierunku y = 2 nm; falistość ~ 8 nm. Linie pomiaru zaznaczone na rysunku.

Fig. 9. Profile of the surface of an epitaxial layer on a (100)-oriented substrate – measurement on the wafer from Fig. 7 in the direction perpendicular to the one presented in Fig. 8; roughness in the x direction x = 3 nm, in the y direction y = 2 nm; warp ~ 8 nm.



Rys. 10. Obraz powierzchni z profilometru optycznego Contour GTK-1 warstwy epitaksjalnej GaAs osadzonej na podłożu SI GaAs o orientacji (310).

Fig. 10. Surface of a GaAs epitaxial layer deposited on a (310) SI GaAs substrate. View from the Contour GTK-1 optical profilometer.



Rys. 11. Profil powierzchni warstwy osadzonej na podłożu o orientacji (310); powierzchnia pomiaru 233 μ m x 175 μ m; chropowatość w kierunku x = 2 nm, w kierunku y < 1 nm; falistość ~ 3 nm. Linie pomiaru zaznaczone na rysunku. **Fig. 11.** Profile of the surface of an epitaxial layer grown on a (310)-oriented substrate; measurement area 233 μ m x 175 μ m; ro-ughness in the x direction x = 2 nm, in the y direction y < 1 nm; warp ~ 3 nm.



Rys. 12. Profil innego obszaru powierzchni warstwy osadzonej na podłożu o orientacji (310); powierzchnia pomiaru 62 μ m x 47 μ m; chropowatość w kierunku x = 1,256 nm, w kierunku y = 0,708 nm. Linie pomiaru zaznaczone na rysunku. **Fig. 12.** Profile of different area of the epitaxial layer grown on a (310)-oriented substrate; measurement area 62 μ m x 47 μ m; roughness in the x direction x = 1,256 nm, in the y direction y = 0.708 nm.

4. Podsumowanie

Poszukiwania optymalnych podłoży z SI GaAs dla wzrostu warstw homo- i heteroepitaksjalnych idą w kierunku uzyskania materiału o możliwie niskiej gęstości dyslokacji oraz zapewniających dużą gładkość powierzchni rosnących warstw. Spełnienie tych warunków jest trudne do osiągnięcia, nawet przy zachowaniu dobrych parametrów elektrycznych i niskiej gęstości defektów punktowych. Stąd próby zastosowania podłoży o orientacji krystalograficznej różnej od standardowej [111] i [100].

W otrzymanych przez nas kryształach SI GaAs

o orientacji [310] obserwuje się niską gęstość dyslokacji (kilka do kilkunastu razy niższą w stosunku do kryształów o orientacji [100]), przy wysokiej rezystywności $\rho > 10^7 \Omega cm$ i ruchliwości nośników $\mu = 5000 - 6500 cm^2/Vs$. Interesujący jest stosunkowo mały wpływ średnicy kryształów na wzrost gęstości dyslokacji.

Porównania wskazują na większą gładkość powierzchni warstw GaAs osadzanych na podłożu o orientacji (310) w stosunku do warstwy osadzanej w tym samym procesie na podłożu o orientacji (100). Wynika stąd, że podłoża o orientacji (310) dają szansę uzyskiwania struktur epitaksjalnych o wyższej jakości.

Literatura

- Obróbka termiczna monokryształów SI-GaAs o niskiej koncentracji płytkich domieszek resztkowych, Sprawozdanie ITME z pracy statutowej
- [2] Hruban A., Orłowski W., Mirowska A., Strzelecka S., Piersa M., Jurkiewicz - Wegner E., Materna A., Dalecki W.: Zintegrowany proces otrzymywania monokryształów SI GaAs metodą Czochralskiego z hermetyzacją cieczową, *Materiały Elektroniczne*, 2012, 40, nr 3, 38 - 46
- [3] Monokryształy SI GaAs o wysokiej ruchliwości

nośników prądu, Sprawozdanie ITME z pracy statutowej

- [4] ASTM F 1404 92 Test method for crystallographic perfection of gallium arsenide by molten potassium hydroxide (KOH) Etch Technique; 1992
- [5] DIN 50454, Part 1, Testing materials for semiconductor technology: determination of dislocation etch pit density in materials of III-V compounds semiconductors; gallium arsenide
- [6] Abrahams M. S., Buichi C. J.: Etching of dislocations on the low-index faces of GaAs, J. Appl. Phys., 1965, 36, 2855

Comparison of CVD graphene grown on copper foil and PVD copper

Iwona Pasternak¹, Kacper Grodecki^{1,2}, Anna Piątkowska¹, Tymoteusz Ciuk^{1,3},

Piotr Caban¹, Włodzimierz Strupiński¹ ¹ Institute of Electronic Materials Technology,

Wolczynska 133, 01-919 Warsaw, Poland e-mail: iwona.pasternak@itme.edu.pl

² Faculty of Physics, University of Warsaw, Hoza 69, 00-681 Warsaw, Poland

³ Institute of Microelectronics and Optoelectronics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland

Abstract: Graphene synthesis by the CVD method performed on the surface of copper is one of the most promising techniques for producing graphene for low cost and large scale applications. Currently, the most commonly used Cu substrate for graphene growth is foil, however, there is still a need to find new substrates and improve the quality of graphene layers. Sputtered Cu films on insulating substrates are considered as an alternative. Here we show the properties of graphene grown by the CVD method on thin copper foil and PVD copper films on Si/SiO₂ substrates. We compare data on the properties of graphene films transferred from different copper substrates onto SiO₂/Si substrates. We note that graphene grown on sputtered Cu films creates a multilayer form on the boundaries which can be identified on micro-Raman maps and in SEM images.

Key words: graphene on copper foils, PVD copper films, grain boundaries, Raman spectroscopy

Porównanie własności grafenu otrzymanego metodą CVD na folii miedzianej oraz warstwie PVD miedzi

Streszczenie: Wytwarzanie grafenu metodą CVD na podłożach miedzianych jest jedną z najbardziej perspektywicznych metod otrzymywania grafenu ze względu na niski koszt podłoża oraz szerokie możliwości zastosowania w przemyśle. Obecnie najczęściej stosowanym do wzrostu grafenu podłożem miedzianym jest folia, jednakże ciągle istnieje potrzeba znalezienia nowego podłoża tak by poprawić jakość warstw grafenu. Jako alternatywę rozważa się cienkie warstwy miedzi wytwarzane metodami PVD osadzane na nieprzewodzącym podłożu. W niniejszym artykule przedstawiamy własności grafenu wytwa-rzanego metodą CVD na cienkiej folii miedzianej oraz na warstwach miedzi osadzonych na Si/SiO₂. Porównujemy także wyniki otrzymane dla przeniesionych warstw grafenu z obu rodzajów próbek.

Slowa kluczowe: grafen na folii miedzianej, warstwy PVD miedzi, granice ziaren, spektroskopia ramanowska

1. Introduction

Graphene on a copper substrate has attracted great attention of researchers and industrialists all over the world, mostly due to its high quality and the possibility of achieving a monolayer graphene film which can be efficiently transferred and easily implemented in mass production [1 - 2]. The most popular approach to the fabrication of graphene on copper substrates is epitaxial growth on foils [3], single crystals [4] and on deposited thin films on dielectric surfaces using carbon precursors [5 - 6]. All these methodologies have their advantages. High purity copper foil used as a substrate is available in different thicknesses and sizes, from one square centimeter pieces to one square meter sheets. On the other hand, Cu deposited on SiO₂ is more controllable in the crystallographic context and cost-effective due to the fact that usually its thickness ranges between 200 and 500 nm.

In this work we compare the properties of graphene grown by the CVD method on different substrates, namely

thin copper foil and sputter-deposited copper on a Si/SiO_2 substrate. We collate data on the properties of graphene films transferred from different copper substrates onto dielectric ones. We show that the grain size in the case of sputtered Cu films is much smaller than for Cu foil and we present its influence on the quality of the transferred graphene films.

2. Experimental

The graphene films were synthesized by chemical vapor deposition on the surface of 12 μ m thick copper foils. To obtain graphene of top quality we use the Aixtron VP508 horizontal CVD hot wall reactor (formerly known as the Epigress system). This device ensures perfect temperature distribution without the thermal gradient effect, laminar gas flow, pyrometrically-controlled temperature, ultra high purity of applied hydrogen, argon and propane as well as precise control of the pressure, partial pressure and gas flows.

At first, the samples were pretreated at 1000 °C under an Ar gas flow and then H_2 gas flow at the pressure of 100 mbar. The purpose of this step was to improve the quality and enlarge the grain size of Cu foil. Afterwards, both C_3H_8 and H_2 gas were introduced into the reactor for 2 minutes. Finally, the copper substrates covering the graphene films were cooled down to room temperature in an Ar atmosphere. Samples of graphene on the PVD copper substrate were prepared outside our laboratory.

To transfer graphene onto the SiO₂ substrate, graphene on Cu foil was covered with a thin layer of poly (methyl methacrylate) (PMMA) by a spin-coating method. The PMMA layer served as a support preventing the graphene film from collapsing during copper etching. Then we removed graphene from the backside of copper foil to avoid impurities between the top and lateral graphene films formed during copper etching. Next, the PMMA/ graphene stack was immersed in an aqueous solution of ammonium persulfate. In the case of graphene on PVD Cu/SiO₂/Si, the whole structure was put in the solution of ammonium persulfate after covering graphene with PMMA. When Cu was completely etched, the PMMA/ graphene stack was floating on the surface of the solution. To clean the PMMA/graphene stack, we used the modified RCA cleaning method [7]. Next, the PMMA/graphene stack was fished by the SiO₂ substrate and they were all gradually heated at above 150 °C in an air atmosphere to make full contact. At the end, the PMMA layer was carefully removed by acetone.

The characterization of graphene on copper includes Raman spectroscopy, confirming the formation of graphitic structures, as well as SEM and AFM imaging, showing the morphology of the graphene/Cu interaction. Further assessment of the properties of transferred graphene is performed with Hall measurements in the van der Pauw configuration and a novel contactless microwave technique that utilizes a single post dielectric resonator operating at 13.1 GHz [8 - 9].

3. Results and discussion

As regards the characterization of the obtained graphene films, in the first step we aimed at confirming their quality by performing Raman spectroscopy measurements. The Micro-Raman experiments were done in back-scattering geometry, using a Renishaw in via Raman Microscope, with a x100 objective and a 532 nm Nd:YAG laser as an excitation source.

In Fig. 1a Raman spectra for graphene on both copper substrates with a background characteristic of copper are shown. For these spectra, the G (1590 cm⁻¹) and 2D (2690 cm⁻¹) bands are clearly visible, which confirms the presence of a graphene structure in both measured samples [10]. A typical position of the 2D band for graphene grown on copper foil is higher than for the PVD copper film, which suggests higher strain for graphene grown on copper



Fig. 1. Raman spectra for (a) graphene grown on copper foil (black) and the PVD copper film (red) and (b) graphene transferred to SiO_2 from copper foil (black) and the PVD copper film (red).

Rys. 1. Widma ramanowskie (a) grafenu na foli miedzianej (czarna linia) i warstwy PVD miedzi (czerwona linia) oraz (b) grafenu przeniesionego na $SiO_2 z$ folii miedzianej (czarna linia) i z warstwy PVD miedzi.

foil. Moreover, we investigated the transferred graphene films obtained on both kinds of copper substrates. Figure 1 b presents Raman spectra confirming the presence of a transferred graphene monolayer on SiO_2 . Low Full Width at Half Maximum (FWHM about 30 cm⁻¹) of the 2D band for both graphene layers presented in Fig. 1b as well as much higher intensity of the 2D band by comparison with the intensity of the G band are characteristic of a single layer of graphene. Very low D bands on both spectra are typical of high quality graphene structures.

Next, we investigated the Raman spectroscopy results in more detail and performed a structural analysis of the graphene layers. Spatial Raman mapping was carried out on two different scales, namely on a macro-scale (a few mm²) to show the average graphene parameters and on a micro-scale (a few μ m²) to analyze the homogeneity and continuity of the graphene structure. The laser spot diameter on the sample surface was approximately 0.3 μ m.





Fig. 2. Raman maps of (a) 2D band position, (b) FWHM of the 2Dband, (c) histogram of the 2D band position for graphene on Cu foil.

Rys. 2. Mapa ramanowska (a) pozycji pasma 2D, (b) FWHM pasma 2D, (c) histogram pozycji pasma 2D dla grafenu na folii Cu.

The Raman spectra and histograms for graphene on Cu foil and the PVD Cu samples are shown in Fig. 2a, b, c and 3a, b, c, respectively. Fig. 2a and b present the maps of the 2D band position and FWHM of the 2D band. There are no visible regularities when changing the positions of both the 2D band and FWHM, which suggests there being no pattern of changes in the graphene structure in the sample. In Fig. 3a and 3b, for PVD Cu samples, the regions with higher 2D band energy (Fig. 3a)

Fig. 3. Raman maps of (a) 2D band position, (b) FWHM of the 2D band position, (c) histogram of the 2D band position for graphene on the PVD Cu film.

Rys. 3. Mapa ramanowska (a) pozycji pasma 2D, (b) FWHM pasma 2D, (c) histogram pozycji pasma 2D dla grafenu na warstwie PVD miedzi.

are in the same position in which the FWHM of the 2D band (Fig. 3b) is lower. Moreover, two different types of areas are prominent on these maps. One of them is characterized by high 2D band energy and low FWHM of the 2D band, whereas the other has inverse regularities. This indicates the presence of two different types of graphene regions in this sample.

For graphene on Cu-foil, the changes in the 2D band position are less significant, (Fig. 2c) i.e. between 2680



Fig. 4. Raman maps and histograms of the 2D band position for graphene transferred from (a), (c) Cu foil (6x6 mm) (b), (d) PVD Cu (1 x 2 mm).

Rys. 4. Mapy ramanowskie oraz histogramy pozycji pasma 2D dla grafenu przeniesionego z (a), (c) folii miedzianej (6 x 6 mm) (b), (d) warstwy PVD miedzi (1 x 2 mm).

and 2720 cm⁻¹, with a maximum difference of 40 cm⁻¹. For graphene on the PVD Cu film sample, the difference is 60cm⁻¹ and varies between 2640 and 2700 cm⁻¹. In consequence, it can be stated that the homogeneity of graphene on Cu - foil is higher than in the case of graphene on the PVD Cu film. This takes place mainly because of the fact that both PVD copper grains and their boundaries exert a strong influence on the morphology of the surface on which graphene is synthesized, which is revealed by the 2D band position and maps of the FWHM of the 2D band.

The Raman maps of the 2D band position of graphene transferred from Cu foil are presented in Fig. 4a and c. The average 2D band position is 2680 cm⁻¹, which is the value for freestanding graphene. It suggests that the graphene layer transferred from Cu foil is averagely relaxed. On the basis of the map shown in Fig. 4b and presenting the 2D band position for graphene transferred from PVD Cu, it can be stated that slightly compressive strains are observed [11]. It is also well seen that graphene transferred from Cu foil covers the entire substrate, whereas for graphene transferred from PVD Cu there are places without graphene (black areas).

Comparison of the maps done for graphene grown on Cu and graphene transferred onto SiO_2 mainly suggest relaxation of stress in graphene structures. Homogeneity of graphene grown on Cu foil is preserved for graphene transferred on SiO₂. Differences in the graphene structure

grown on the PVD film may stem from not fully covering the graphene structure after its transfer onto the SiO_2 substrate.

To explain the noticeable differences between the behavior of graphene on Cu foil and the PVD Cu film, both grown and transferred, we used complementary topographic characterization methods, namely AFM and SEM. We checked the influence of substrate morphology and the graphene-Cu interaction by analyzing the surfaces of graphene/copper foil and graphene/PVD copper films.

In Fig. 5 (a and b) one can find AFM images taken over an area of 5 x 5 μ m² which present the morphology of the graphene/Cu surface. The roughness of graphene on Cu foils is $R_q = 7.43$ nm, which is higher than the roughness of the graphene/PVD Cu interface, the value of which is $R_a = 4.05$ nm.

To demonstrate the topography of our samples, SEM imaging is applied. At first, we investigate the surface of graphene covering Cu foils (Fig. 6a) and PVD Cu films (Fig. 6b). Thanks to the ESB (Energy Selective Backscattered) detector and ultra-low energy of an electron beam, the value of which is 0.5 kV, it is possible to perform imaging, revealing the atomic number contrast of the surface of the sample. One can notice that copper grains are significantly larger on copper foil than on PVD copper. The size of the copper grains on the Cu film ranges between dozens and hundreds of micrometers, while on PVD Cu it is just over a dozen of micrometers.



Fig. 5. AFM images of the surfaces of (a) graphene/Cu foil, (b) graphene/PVD Cu film. **Rys. 5.** Obrazy AFM powierzchni (a) grafen/folia miedziana, (b) grafen/warstwa PVD miedzi.



Fig. 6. SEM image of graphene grown on (a) Cu foil and (b) PVD Cu film and graphene transferred to silicon dioxide samples from (c) copper foil and (d) PVD copper.

Rys. 6. Obrazy SEM grafenu syntetyzowanego na (a) foli miedzianej oraz (b) warstwy PVD miedzi a także grafenu przeniesionego na dwutlenek krzemu z (c) folii miedzianej oraz (d) warstwy PVD miedzi.

Moreover, in the case of Cu foil, both on it and on its boundaries there are just a few spots where we can observe additional graphene layers – the dark dots in the images. In the case of graphene grown on PVD copper we observe an extensive number of multilayer graphene formations around the grains, which evidently corresponds with the already shown Raman maps. The previously observed region with higher 2D band energy and lower FWHM 2D energy is related with the additional layers of carbon films, whereas lower 2D band energy and higher FWHM of the 2D energy with the monolayer of graphene.

The SEM image of the morphology of the transferred graphene films indicates that when graphene is transferred from Cu foil, its surface is flat and continuous (Fig. 6c). Moreover, we cannot observe distinct grain boundaries in the case of this film. When it comes to graphene peeled



Fig. 7. EBSD maps of Cu grains distribution of a) PVD Cu film and d) Cu foil. Inverse pole figure EBSD maps of b) PVD Cu film and e) Cu foil. Stereographic projection for c) PVD Cu film and f) Cu foil.

Rys. 7. Mapy EBSD rozkładu ziaren miedzi (a) warstwy PVD miedzi oraz (d) foli miedzianej. Graficzne przedstawienie orientacji ziaren (b) warstwy PVD miedzi oraz (e) foli miedzianej. Rzut stereograficzny (c) warstwy PVD miedzi oraz (f) folii miedzianej.



Fig. 8. Raman maps of (a) 2D band position, (c) FWHM of the 2D band for graphene transferred from Cu foil and (b) 2D band position, (d) FWHM of the 2D band for graphene transferred from the PVD Cu film.

Rys. 8. Mapy ramanowskie (a) pozycji pasma 2D, (c) FWHM pasma 2D grafenu przeniesionego z folii miedzianej oraz (b) pozycji pasma 2D, (d) FWHM pasma 2D grafenu przeniesionego z warstwy PVD miedzi.

off the PVD copper substrate, we noticed that the surface of graphene has a complex topography, with tangible grain boundaries and wide cracks, which is shown in Fig. 6d. Both the cracking on the boundaries as well as mechanical damage during the whole experiment account for discontinuities in the graphene layers. These results confirm

the features mentioned when commenting on the Raman maps, where there were a lot of places without graphene layers (black areas) on the map of the 2D band position.

In addition, we performed EBSD (Electron Backscatter Diffraction) maps presenting the Cu grain distribution of sputtered Cu films and Cu foil, which demonstrate differences in the crystallographic orientation of the copper grains on both copper substrates (Fig. 7). We note that the PVD Cu film is highly textured and the preferred orientation of copper grains is (111). It is also showed that high quality graphene can be successfully obtained using Cu (111) films and that the Cu (111) crystallographic orientation is the most suitable surface for graphene synthesis [12 - 13].

The AFM and EBSD results, revealing lower roughness for graphene on PVD Cu films and the desired crystallographic orientation for PVD Cu surface, suggest that graphene fabricated on this kind of substrates should have enhanced properties when compared with graphene on copper foils. Therefore, we checked how graphene behaves inside the copper grains. The micro-Raman maps were taken over $3 \times 3 \mu m^2$ areas on graphene films transferred from Cu foil and the PVD Cu film (Fig. 8).

The comparison of Fig. 8a and fig. 8c shows that the strain level is similar in the case of graphene on both Cu foil and PVD Cu film. However, the dispersion of the 2D band position is lower for graphene on the PVD Cu film. Changes of the 2D band position are 6 cm⁻¹ and 10 cm⁻¹ for graphene on the PVD Cu film and Cu foil respectively. For FWHM of the 2D band the changes are 5 cm⁻¹ for the PVD Cu film and 19 cm⁻¹ for Cu foil. Lower FWHM of the 2D band for PVD Cu foil suggests a better homogeneity of thickness in comparison with the results obtained for the second sample. In both instances the average thickness is comparable, with the average FWHM of the 2D band of about 32 cm⁻¹. In conclusion, micro-Raman maps prove that in a micro-scale the quality of graphene on the PVD Cu film is slightly higher than on Cu foil.

The equivalence of sheet resistance assessed with the microwave dielectric resonator measured on 1 cm² samples was 1164 Ω/\Box and 9006 Ω/\Box for copper foil and PVD copper respectively. In the case of graphene transferred from PVD copper, there is a direct link between high sheet resistance and the interrupted graphene films. Van der Pauw Hall measurements in 300 K showed the following results: $\mu = 644 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, $\rho = 1600 \Omega/\Box$ and p - type concentration of 6E12 cm⁻² for graphene transferred from Cu foil and non-measurable in the case of graphene transferred from PVD Cu. The dielectric resonator method allows the assessment of the equivalence of the sheet resistance of single layer graphene even if it is discontinuous. At this point standard DC conductivity measurement methods, e. g. Hall method, may fail, which was observed for a discontinued graphene layer transferred from PVD Cu. Instead, we assessed its sheet resistance with the microwave method.

4. Conclusions

We investigated graphene grown on two kinds of copper substrates and we showed that graphene achieved according to the mentioned methods is a monolayer carbon film with a proven quality. Additionally, we found that much smaller grains, and hence more invasive boundaries, are obtained on PVD Cu films, compared to those on Cu foils. On a macro-scale this affects the transferred graphene films. On the other hand, we revealed that inside the grains the quality of graphene on PVD Cu is slightly better than in the case of Cu foil, which encourages us to further develop the synthesis of graphene on PVD Cu.

Acknowledgements

The graphene on the PDV Cu film samples were delivered and measured by courtesy of Aixtron. This work was partially supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education by projects POIG.01.01.02-00-015/09-00, and by the National Centre for Research and Development from project no GRAF-TECH/NCBR/01/32/2012. We acknowledge support by the EC under the Graphene Flagship (contract no. CNECT-ICT-604391).

References

- Sukang Bae, Hyeongkeun Kim, Youngbin Lee, Xiangfan Xu, Jae-Sung Park, Yi Zheng, Jayakumar Balakrishnan, Tian Lei, Hye Ri Kim, Young Il Song, Young-Jin Kim, Kwang S. Kim, Barbaros Ozyilmaz, Jong-Hyun Ahn, Byung Hee Hong, Sumio Iijima: Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, *Nature Nanotechnology*, 2010 5, 574 – 578
- [2] Alfonso Reina, Hyungbin Son, Liying Jiao, Ben Fan, Mildred S. Dresselhaus, ZhongFan Liu, Jing Kong: Transferring and Identification of Single - and Few--Layer Graphene on Arbitrary Substrates, J. Phys. Chem. C, 2008, 112, 46,17741 - 17744
- [3] Li X., Cai W., An J., Kim S., Nah J., Yang D., Piner R., Velamakanni A., Jung I., Tutuc E., Banerjee S. K., Colombo L., Ruoff R. S.: Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils, *Science*, 2009, 324, 1312 – 1314
- [4] Gao L., Guest J. R., Guisinger N. P.: Epitaxial Graphene on Cu(111), Nano Lett. 2010, 10, 3512 – 3516
- [5] Druzgalski I. C., Penwell S., Schwartzberg A., Zheng M., Javey A., Bokor J., Zhang Y.: Direct Chemical Vapor Deposition of Graphene on Dielectric Surfaces, *Nano Lett.*, 2010, 10, 1542 – 1548
- [6] Levendorf M. P., Ruiz-Vargas C. S., Garg S., Park J., Transfer-Free Batch Fabrication of Single Layer Graphene Transistors, *Nano Lett.*, 2009, 9, 12, 4479 - 4483
- [7] Liang X., Sperling B. A., Calizo I., Cheng G., Hacker Ch. A., Zhang Q., Obeng Y., Yan K., Peng H., Li Q.,

Zhu X., Yuan H., Hight Walker A. R., Liu Z., Peng L., Richter C. A.: Toward Clean and Crackless Transfer of Graphene, *ACS Nano*, 2011, 5, 9144 – 9153

- [8] Krupka J., Strupinski W.: Measurements of the sheet resistance and conductivity of thin epitaxial graphene and SiC films, *Appl. Phys. Letters*, 2010, 96, 082101
- [9] Krupka J., Strupinski W., Kwietniewski N., Microwave Conductivity of Very Thin Graphene and Metal Films, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2011, 11, 3358 - 3362
- [10] Ferrari, A. C., Meyer, J. C., Scardaci, V., Casiraghi, C., Lazzeri, M., Mauri, F., Piscanec, S., Jiang, D., Novoselov, K. S., Roth, S., Geim, A. K.: Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, 97, 187401
- [11] Mohiuddin T. M. G., Lombardo A., Nair R. R.,

Bonetti A., Savini G., Jalil R., Bonini N., Basko D. M., Galiotis C., Marzari N., Novoselov K. S., Geim A. K., Ferrari A. C.: Uniaxial strain in graphene by Raman spectroscopy: G peak splitting, Grüneisen parameters, and sample orientation, *Phys. Rev. B*, 2009, 79, 205433

- [12] Tao L., Lee J., Chou H., Holt M., Ruoff R. S., Akinwande D.: Synthesis of High Quality Monolayer Graphene at Reduced Temperature on Hydrogen Enriched Evaporated Copper (111) Films, ACS Nano, 2012, 6, 2319 – 2325
- [13] Zhao L., Rim K. T., Zhou H., He R., Heinz T. F., Pinczuk A., Flynn G. W., Pasupathy A. N.: Influence of Copper Crystal Surface on the CVD Growth of Large Area Monolayer Graphene, Solid State Commun., 2011, 151, 509 – 513



BIULETYN POLSKIEGO TOWARZYSTWA WZROSTU KRYSZTAŁÓW (PTWK) POLISH SOCIETY FOR CRYSTAL GROWTH 2013

Zarząd Główny PTWK Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa Tel: +48 22 8349949; Fax: +48 22 8645496 NIP: 1181485963 REGON: 350023547 Internet: www.ptwk.org.pl

Konto PTWK: Bank Millennium S.A. 23 11602202 0000 0000 1235 1497

Prezes: prof. dr hab. Ewa Talik Uniwersytet Śląski e-mail: Ewa.Talik@us.edu.pl

Sekretarz: dr Katarzyna Racka Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych e-mail: Katarzyna.Racka@itme.edu.pl

Uroczystości w 60. rocznicę śmierci prof. Jana Czochralskiego w Kcyni

W dniu 22 kwietnia 2013 r., w rodzimym mieście prof. Jana Czochralskiego – Kcyni, odbyły się uroczystości upamiętniające osobę profesora oraz 60. rocznicę jego śmierci które wpisują się w kalendarz obchodów Roku Jana Czochralskiego. Wśród gości przybyłych na uroczystości była także delegacja z Warszawy, której uczestnicy reprezentowali: Politechnikę Warszawską (PW), Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów (PTWK) oraz Instytut

Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME). W składzie delegacji z PW byli: obecny Rektor PW – prof. dr hab. inż. Jan Szmidt, były Rektor PW – prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kurnik, oraz prof. Jacek Przygodzki. W kcyńskich uroczystościach wzięli także udział dr Katarzyna Racka reprezentująca PTWK (Sekretarz Naukowy) i ITME, oraz dr Emil Tymicki reprezentujący ITME. Uroczystości poświęcone prof. Czochralskiemu rozpoczęła o godz. 10:30 msza święta w kościele pw. Wniebowzięcia Najświętszej Maryi Panny. Mszy przewodził Jego Ekscelencja Biskup ks. Jan Tyrawa. Po mszy świętej, z inicjatywy Zarządu Sekcji Historii Farmacji Polskiego Towarzystwa Farmaceutycznego, pod przewodnictwem dr n. farm. Jana Majewskiego nastąpiło odsłonięcie i poświęcenie tablicy pamiątkowej na budynku apteki

> "Pod Orłem". Wykonawcą tablicy jest prof. Józef Petruk, a jej fundatorami są: Marszałek Województwa Kujawsko - Pomorskiego, Starosta Nakielski, Burmistrz Kcyni, Rada Miejska w Kcyni, Polskie Towarzystwo Farmaceutyczne, Naczelna Izba Aptekarska w Warszawie, Okręgowa Izba Aptekarska w Bydgoszczy, Szkoła Podstawowa im. Jana Czochralskiego w Kcyni oraz Apteka "Pod Orłem"





BIULETYN PTWK



w Kcyni. Następnie, zebrani udali się na cmentarz, gdzie na grobie rodzinnym prof. Czochralskiego dokonano uroczystego odsłonięcia i poświęcenia tablicy ufundowanej przez Politechnikę Warszawską. Tablicę odsłonili: Rektorzy PW – prof. dr hab. inż. Jan Szmidt i prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kurnik oraz prof. Jacek Przygodzki (na górnym zdjęciu, po prawej stronie, stoją kolejno od prawej). Na grobie Profesora złożono także kwiaty i zapalono znicze.

Dalsze uroczystości odbyły się w Szkole Podstawowej im. Jana Czochralskiego. Ich gospodarzami byli: Przewodnicząca Rady Miejskiej – Gabriela Repczyńska, Burmistrz Kcyni – Piotr Hemmerling oraz Dyrektor Szkoły Podstawowej im. Jana Czochralskiego – Michał



się do tego, że dziś możemy czcić imię Profesora, m.in.: posłankom – Iwonie Śledzińskiej-Katarasińskiej i Annie Bańkowskiej, Krajowemu Koordynatorowi Obchodów Roku Czochralskiego – prof. Mirosławowi Naderowi, autorowi biografii prof. Czochralskiego – dr. Pawłowi Tomaszewskiemu oraz nauczycielowi z Kcyni – mgr. Janowi Kurantowi.

Z przykrością należy stwierdzić, że 20-letnia działalność PTWK w sprawie rehabilitacji prof. Czochralskiego nie została zauważona przez organizatorów.

W trakcie uroczystości wręczono także nagrody dwóm uczennicom, laureatkom Regionalnego Konkursu Wiedzy o Samorządzie Terytorialnym, oraz ich opiekunom.

W dalszej części spotkania miały miejsce przemowy gości. Jako pierwszy głos zabrał J. M. Rektor Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy – prof. dr hab. Janusz Ostoja-Zagórski, który na koniec swego wystąpienia wręczył wnuczce prof. Czochralskiego – Annie Zielińskiej, medal okolicznościowy, przyznany przez Uniwersytet. Następnie, Anna Zielińska podziękowała naukowcom PW i wszystkim, którzy przyczynili się do rozsławienia prof. Czochralskiego. Przemawiał także J. M. Rektor PW – prof. dr hab. inż. Jan Szmidt, który powiedział m.in. o tablicy pamiątkowej upamiętniającej Profesora, wbudo-



Poczobutt. Po wprowadzeniu sztandaru Szkoły, Gabriela Repczyńska powitała gości. Wśród przybyłych, oprócz wymienionych wcześniej uczestników delegacji z Warszawy, obecni byli m.in.: poseł Anna Bańkowska, Wiceprezes Polskiej Akademii Nauk – prof. Marek Chmielewski, Rektor Uniwersytetu Kazimierza Wielkiego w Bydgoszczy – prof. dr hab. Janusz Ostoja - Zagórski, członek korespondent PAN – prof. dr hab. Józef Szudy, wiceprezes Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Mechaników Polskich – Ryszard Wycichowski, radni Rady Miejskiej w Kcyni, przedstawiciele Sejmiku Województwa Kujawsko-Pomorskiego, Rady Powiatu Nakielskiego oraz członkowie rodziny prof. Czochralskiego, w tym wnuczki – Anna Zielińska i Ewa Falender.

Przewodnicząca Rady Miejskiej – Gabriela Repczyńska odczytała dwa listy, od Marszałek Sejmu RP – Ewy Kopacz oraz Minister Nauki i Szkolnictwa Wyższego – prof. dr hab. Barbary Kudryckiej z podziękowaniami za przywrócenie prof. Czochralskiemu dobrego imienia. Następnie głos zabrał Burmistrz – Piotr Hemmerling, który przedstawił krótką historię działań mających na celu popularyzację osoby i osiągnięć prof. Czochralskiego. Burmistrz podziękował wszystkim tym, którzy przyczynili



wanej przy ul. Nabielaka w Warszawie oraz o planowanym uroczystym odsłonięciu popiersia prof. Czochralskiego w Gmachu Głównym Politechniki podczas obchodów święta Politechniki w listopadzie br. W dalszej kolejności głos zabrał były Rektor PW – prof. dr hab. inż. Włodzimierz Kurnik, który opowiedział o procesie rehabilitacji prof. Czochralskiego, dokonanym przez PW oraz podziękował wszystkim ludziom dobrej woli, którzy przyczynili się do tego, by pamięć o Profesorze nie poszła w zapomnienie. Jako ostatni głos zabrał prof. Jacek Przygodzki z PW, który przybliżył postać i życiorys prof. Czochralskiego. W programie uroczystości kcyńskich, poświęconych pamięci prof. Czochralskiego był także okolicznościowy referat dr Pawła Tomaszewskiego. Jednakże, z powodu absencji prelegenta, w efekcie jego problemów zdrowotnych, wykład nie odbył się. Uroczystości zakończył pokaz filmu pt.: "Wielki powrót" w reżyserii Dariusza Grzeszczyka (produkcji Infinity Dreams).

> Katarzyna Racka Sekretarz Naukowy PTWK

STRESZCZENIA WYBRANYCH ARTYKUŁÓW PRACOWNIKÓW ITME

Ion implanted inconel alloy – SIMS and GDMS depth profile analysis

P. Konarski¹, K. Kaczorek¹, D. Kaliński², M. Chmielewski², K. Pietrzak² and M. Barlak³.

¹ Tele and Radio Research Institute, Ratuszowa 11, 03-450 Warszawa, Poland

² Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

³ National Centre for Nuclear Research, 05-400 Otwock Świerk, Poland

Surf. Interface Anal., 2013, 45, 494 - 49

Two analytical techniques - secondary ion mass spectrometry (SIMS) and glow discharge mass spectrometry (GDMS) - were applied for depth profile analysis of ion--implanted nickel alloy inconel 600. Ion implantation with nitrogen, titanium, chromium and yttrium was performed in order to modify surface, mechanical and chemical properties. Implantation parameters were as follows: acceleration voltage 65 kV, ion fluence 1-2 mA/cm². Series of ion implanted foils were then depth profiled using the two techniques applying ion sputtering. SIMS analysis was performed using 16 mm rods QMA-410 Balzers quadrupole mass spectrometer and Physical Electronics ion gun (3 keV Ar⁺ ion beam directed at 45 deg to the surface). GDMS analysis was done with 6 mm rods SRS-300 quadrupole spectrometer. Ion sputtering was performed due to glow discharge in ~0.1 Torr Ar with 1.5 kV DC voltage supplied to cathode (analysed sample). SIMS and GDMS data are quantified using internal standard method (main component elements) as well as ion implantation parameters. The two methods show similar distributions of ion-implanted species: N, Ti and Y. Also the depletion--enrichment of alloy components like Cr, Mn, Fe and Ni is observed in the 0 - 300 nm sputtering range using both methods. Nickel depletions, as well as chromium and manganese enrichments, are registered by both GDMS and

SIMS. However, quantitation of these effects is difficult due to the strong mass interference of the polyatomic ions. Copyright © 2012 John Wiley & Sons, Ltd.

Properties of acoustic plate modes in YZ LiNbO₂

W. Soluch¹, M. Lysakowska¹

¹ Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, 2013, 60, 1, 204-207

Properties of acoustic plate modes (APMs) in YZ LiNbO, were calculated and measured. It was found that these modes have a dominant longitudinal component of mechanical motion concentrated near both surfaces of a plate. A delay line with double-electrode interdigital transducers (IDTs) was used for the measurements. Because of good matching to the load, strong triple-transit signals (TTS) were generated and insertion loss of about 7 dB was achieved at a frequency of about 131.4 MHz. Using water and glycerin solutions, insertion loss changes against viscosity were measured for this mode. In a viscosity range from about 1 mPa·s to 1000 mPa·s, an insertion loss change of about 16 dB was obtained. High sensitivity of viscosity measurement over a wide range makes the APMs in YZ LiNbO, attractive for application in viscosity sensors.

Spectral Switching Control of Ultrafast Pulses in Dual Core Photonic Crystal Fibre

M. Koys¹, I. Bugar^{1, 2}, I. Hrebikova^{2, 3}, V. Mesaros², R. Buczynski⁴, F. Uherek¹

¹ International Laser Centre, Ilkovicova 3, 841 04 Bratislava, Slovakia

² Faculty of Mathematics, Physics and Informatics, Comenius University, Mlynska Dolina, 842 48, Bratislava, Slovakia

³ Faculty of Electrical Engineering, Czech Technical University in Prague, Technicka 2, 166 27 Prague, Czech Republic

⁴ Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

Journal of the European Optical Society-Rapid Publications, 8, 13041-1-10

The work presented in this paper is a study of an all-optical narrow-band switch in extended spectral area by dual core photonic crystal fibre expressing nonlinear coupler performance. The investigation is focused on the nonlinear propagation of femtosecond pulses in the near infrared spectral region at up to 50 kW peak power which induces spectral broadening through almost two octaves. The mutual effect of nonlinear spectral transformation and field redistribution between the two fibre cores is analyzed by both theoretical and experimental approaches. The simulation of the nonlinear propagation is based on coupled generalized nonlinear Schrödinger equations. A modified numerical model utilizing split-step Fourier method was adapted for dual core fibres. The complex experimental study was accomplished for various input settings such as polarization, intensity and selective coupling into each core and the selective detection of spectra from each core. The presented work encompasses promising results obtained regarding a spectral intensity switch between the two output channels by input intensity or polarization change in the S-band of optical communication systems.

Assessment of electromechanical properties of screen printed polymer nanopastes

K. Janeczek¹, G. Kozioł¹, M. Jakubowska^{2,3}, A. Araźna¹, A. Młożniak², K. Futera¹

¹ Tele & Radio Research Institute, 11 Ratuszowa Street, 03-450 Warsaw, Poland

² Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wolczynska Street, 01-919 Warsaw, Poland

³ Warsaw University of Technology, Institute of Metrology and Biomedical Engineering, 8 Sankt Andrzej Bobola Street, 02-525 Warsaw, Poland

Materials Science and Engineering: B, 2013, 178, 8, 511-519

Printed electronics has provided different printing techniques as environmentally friendly and cost-effective manufacturing methods of electronic components. The printed items can be produced on low cost, different types of flexible substrates, even when their surface is corrugated. This opens a new application range of printed electronics and makes them competitive with traditionally manufactured electronics. However, it is necessary to investigate new materials to continue the rapid progress in printed electronics. In our study, the electromechanical properties of polymer nanopastes consisted of carbon nanotubes and graphite platelet nanofibers mixed with a conductive polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) were investigated. Their microstructure and the layer morphology were observed using a scanning electron microscope and an optical microscope. The thickness and average roughness of the layers printed on the foil and paper were determined with a contact profilometer. The mechanical durability of the screen printed layers was verified in a cyclic bending test. The highest mechanical durability was exhibited by the polymer pastes containing carbon nanotubes.

Nonparaxial anamorphic diffractive lenses

A Sobczyk¹, Z Jaroszewicz^{2,3}, A Kolodziejczyk¹, A Kowalik⁴, Cz Prokopowicz¹, M Sypek¹

¹ Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, 00-662 Warsaw, Poland

² Institute of Applied Optics, Kamionkowska 18, 03-805 Warsaw, Poland

³ National Institute of Telecommunications, Szachowa 1, 04-894 Warsaw, Poland

⁴Institute of Electronics Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland

Journal of Optics, 2013, 15, 2, 025702-1-5

Applications of anamorphic diffractive lenses, or in other words elliptical zone plates, are growing in number and diversity. Following this progress, the manufacturing methods of anamorphic diffractive lenses are also a subject of continuous improvement. On the other hand, their design is still based mainly on the paraxial approximation. In the present paper nonparaxial elliptical zone plates are presented and their difference from the paraxial version, termed as the elliptical aberration is shown. A comparison of their focusing quality was performed based on results of numerical modelling as well as experiments.

Leakage current in 808 nm laser diodes analyzed using high hydrostatic pressure and temperature

Artem Bercha¹, Yurii Ivonyak¹, Mariusz Klimczak¹, Filip Dybala¹, Bernard Piechal¹, Witold A. Trzeciakowski¹, Elzbieta Dabrowska², Marian Teodorczyk², Andrzej Malag²

¹ Institute of High Pressure Physics, Polish Academy of Sciences "UNIPRESS", Sokołowska 29/37, 01-142 Warsaw, Poland

² Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland Physica Status Solidi B, 2013, 4, 169 - 772

Threshold current in 808 nm GaAsP/AlGaAs laser diode has been measured as a function of pressure (up to 1.8 GPa) and temperature (from 80 to 300 K). The results have been analyzed in order to separate leakage current from radiative current and to determine the effective barrier for leakage and its pressure dependence. Our data indicates that both X and L minima in the barriers and in the claddings contribute to leakage.

Effect of niobium valence on the mechanochemical activation of niobium oxides – hematite magnetic ceramic nanoparticles

A. Grabias^{1,2}, T. Xu^{1,3}, M. Sorescu¹

¹ Duquesne University, Department of Physics, 600 Forbes Avenue, 309 B Fisher Hall, Pittsburgh, PA 15282, USA

² Institute of Electronic Materials Technology, Wólczynska 133, 01-919 Warsaw, Poland

³ FlexEl, LLC, 387 Technology Drive, College Park, MD 20742, USA

Ceramics International, 2013, 39, 5343 - 5357

Three types of nanostructured systems: xNbO(1-x) α -Fe₂O₂, xNbO₂·(1-x) α -Fe₂O₂, and xNb₂O₅·(1-x) α -Fe₂O₂ were synthesized by ball milling at different molar concentrations (x = 0.1, 0.3, 0.5, and 0.7). The effect of Nb valence and milling time on mechanochemical activation of these systems were studied by X-ray diffraction and the Mössbauer spectroscopy measurements. In general, Nb-substituted hematite was obtained at lower molar concentrations for all Nb oxides. For the NbO-Fe₂O₂ system the favorable substitution of Fe²⁺ for Nb²⁺ in the octahedral sites in the NbO lattice was observed after 12 h milling for x = 0.7. In the case of the NbO₂-Fe₂O₂ and Nb₂O₅-Fe₂O₂ systems a formation of orthorhombic FeNbO, compound was observed, in which Fe³⁺ cations were detected. For the highest concentration of NbO, (x = 0.7) iron was completely incorporated into the FeNbO₄ phase after 12 h milling. The molar concentrations of x = 0.3 and 0.5 were the most favorable for the formation of ternary FeNbO₄ compound in the Nb₂O₅-Fe₂O₂ system. Influence of ball milling on thermal behavior of the powders was investigated by simultaneous DSC - TG measurements up to 800 °C.

Ellipsometric study of near band gap optical properties of Sr_xBa_{1,x}Nb₂O₆ crystals

K. Dorywalski¹, B. Andriyevsky¹, C. Cobet⁴, M. Piasecki², I. V. Kityk³, N. Esser⁴, T. Łukasiewicz⁵, A. Patryn¹ ¹ Faculty of Electronics and Computer Sciences, Koszalin University of Technology, Śniadeckich Str. 2, PL-75-453 Koszalin, Poland

² J. Długosz University, Al. Armii Krajowej 13/15, PL-42-200 Czestochowa, Poland

³ Electrical Engineering Department, Technological University of Czestochowa, Al. Armii Krajowej 17/19, PL-42-200 Czestochowa, Poland

⁴ Leibniz-Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS – e.V., Albert-Einstein-Str. 9, D-12489 Berlin, Germany

⁵ Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, PL-01-919 Warsaw, Poland

Optical Materials, 2013, 35, 5, 887-892

Complex refractive indices N = n + ik for a-cut Sr₂Ba₁Nb₂O₆ single crystals with four nominal values of composition x = 0.40; 0.50; 0.61; 0.75 were studied by spectroscopic ellipsometry in the photon energy range 2-5 eV of crystal transparency and fundamental electronic absorption. The ellipsometric data were evaluated taking into account an uniaxial anisotropy and an unintentional surface roughness. We use a global composition dependent Sellmeier fit as a reference for monitoring the crystals composition. The optical model yields indirect and direct optical band gap energies Eg in the spectral range 3.77-4.03 eV and 4.28-4.55 eV, respectively, depending on the Sr/(Ba + Sr) content ratio x and light polarization. The congruently melting composition Sr_{0.61}Ba_{0.39}Nb₂O₆ shows distinct dispersion features in the imaginary part of the UV complex refractive index with respect to other compositions.

Nanoparticle Direct Doping: Novel Method for Manufacturing Three-Dimensional Bulk Plasmonic Nanocomposites

M. Gajc¹, H. B. Surma¹, A. Klos¹, K. Sadecka¹, K. Orlinski¹, A. E. Nikolaenko², K. Zdunek³, D. A. Pawlak¹

¹ Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

² Optoelectronics Research Centre and Centre for Photonic Metamaterials University of Southampton Highfield, Southampton, SO17 1BJ, UK

³ Faculty of Materials Science and Engineering Warsaw University of Technology ul. Woloska 141, 02-507 Warsaw, Poland

Advanced Functional Materials, 2013, 23, 27, 3443 - 3451

Metallodielectric materials with plasmonic resonances at optical and infrared wavelengths are attracting increasing interest, due to their potential novel applications in the fields of photonics, plasmonics and photovoltaics.

However, simple and fast fabrication methods for threedimensional bulk plasmonic nanocomposites that offer control over the size, shape and chemical composition of the plasmonic elements have been missing. Here, such a manufacturing method and examples of experimental realizations of volumetric isotropic nanocomposites doped with plasmonic nanoparticles that exhibit resonances at visible and infrared wavelengths are presented. This method is based on doping a low-melting dielectric material with plasmonic nanoparticles, using a directional glass-solidification process. Transmission-spectroscopy experiments confirm a homogenous distribution of the nanoparticles, isotropy of the material and resonant behavior. The phenomenon of localized surface plasmon resonance is also observed visually. This approach may enable rapid and cost-efficient manufacturing of bulk nanoplasmonic composites with single or multiple resonances at various wavelength ranges. These composites could be isotropic or anisotropic, and potentially co-doped with other chemical agents, in order to enhance different optical processes.

Viscoelastic discrete element model of powder sintering

S. Nosewicza¹, J. Rojeka¹, K. Pietrzaka^{1,2}, M. Chmielewski²

¹ Institute of Fundamental Technological Research, Polish Academy of Sciences, Pawińskiego 5B, 02-106 Warsaw, Poland

² Institute of Electronic Materials Technology, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warsaw, Poland

Powder Technology, 2013, 246, 157 - 168

This paper presents an original viscoelastic model of powder sintering developed within the discrete element framework. The viscous model used by other authors has been enriched by adding a spring connected in series to the viscous rheological element. In this way elastic and viscous effects in the particle interaction during sintering are treated using the Maxwell viscoelasticity. The new numerical model has been verified through simulation of simple problems of free sintering and sintering under pressure. Sintering processes have been treated as isothermic. In order to accelerate the analysis an algorithmic mass scaling has been used allowing to use larger time steps in the explicit time integration scheme. The results obtained using the new model are consistent with the standard viscous model. At the same time, a much better efficiency of the new model in comparison to the standard viscous one has been found because the critical time steps required by the viscoelastic model are much larger than those required by the viscous model. The new model has been applied to the simulation of real process of sintering of NiAl powder. The kinetics of sintering indicated by the evolution of density has been studied. The comparison

of numerical and experimental results has shown a good performance of the developed numerical model.

Contrast in transmission X-ray diffraction topographs of growth defects in the core of SrLaGaO₄ single crystals

A. Malinowska^{1, 2}, M. Lefeld-Sosnowska³, J. Härtwig⁴

¹ Institute of Electronic Materials Technology, Wólczynska 133, Warsaw, 01-919, Poland

² Faculty of Physics, Warsaw University of Technology, Koszykowa 75, Warsaw, 00-662, Poland

³ Institute of Experimental Physics, University of Warsaw, Hoza 69, Warsaw, 00-681, Poland,

⁴ European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), BP220, Grenoble, 38043, France

Journal of Applied Crystallography, 2013, 46, 48 - 54

Defects in the core of SrLaGaO₄ single crystals, grown by the Czochralski method using a [001]-oriented seed, were studied by transmission X-ray diffraction projection topography. Topographs were taken with radiation from a laboratory source and with high-energy radiation available at the ESRF beamline ID19 in Grenoble. The contrast of the investigated defect images was analysed for various diffraction vectors g and for various values of the product $\mu_0 t$ (μ_0 is the linear absorption coefficient and t the crystal thickness). This allowed the contrast formation to be studied as a function of absorption. The results of the analysis confirm the model of crystal lattice deformation around rod-like volume defects in SrLaGaO₄ crystals.

The role of band structure in electron transfer kinetics in low-dimensional carbon

P. Szroeder¹ A. Górska¹, N. Tsierkezos², U. Ritter², W. Strupiński³

¹ Institute of Physics, Nicolaus Copernicus University, Toruń, Poland

² Institute of Chemistry and Biotechnology, Ilmenau University of Technology, Ilmenau, Germany

³ Institute of Electronic Materials Technology, Warszawa, Poland

Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, 2013, 44, 226 - 230

The role of band structure in heterogeneous electron transfer kinetics at graphene and carbon nanotube electrodes is discussed within Gerischer-Marcus model. Raman spectroscopy was used to estimate the averaged density of defects in anodized epitaxial graphene, singlewalled carbon nanotube mats, and multi-walled carbon nanotube carpets. Comparison of the density of defects with cyclic voltammetry data reveals correlation between the defect induced electronic states near the Fermi level and electrochemical efficiency. Electron transfer at low dimensional carbon electrodes is additionally enhanced by layer curvature and doping. Results show that defect induced states are responsible for large dispersion of heterogeneous electron transfer rate constant at different graphitic nanocarbon electrodes.

Nanocrystalline Fe-Zr-Si(Cu) boron-free alloys

M. Kopcewicz¹, A. Grabias¹, J. Latuch²

¹ Institute of Electronic Materials Technology, Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa, Poland

² Faculty of Materials Science and Engineering, Warsaw University of Technology, Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

Intermetallics, 2013, 33, 92 - 98

Amorphous precursors $Fe_{s0}Zr_xSi_{20-x-y}Cu_y$ (x = 7, 10 and y = 0, 1), in which boron was completely replaced by silicon as a glass forming element, have been obtained by melt quenching. Nanocrystalline alloys have been prepared by annealing the amorphous precursors at temperatures ranging from the crystallization onset temperature (530 °C) to the second crystallization step (above 700 °C), which were determined by the differential scanning calorimetry. The crystalline phases formed were identified by the X-ray diffraction (XRD) and Mössbauer spectroscopy measurements. Their transformation versus annealing temperature was followed. Both the XRD and Mössbauer measurements have shown the primary nanocrystallization product to be the bcc-Fe(SiZr) solid solution, which transformed to the bcc-Fe(Si) phase upon rising the annealing temperature. The average grain size of the nanocrystalline phase was estimated from the XRD patterns by the Williamson-Hall method. The grain size increased from below 20 nm to about 80 nm for x = 7alloys as the annealing temperature rises from 530 °C to 750 °C. The XRD and Mössbauer study was supplemented by conventional measurements of hysteresis loops. The coercivity was found to increase strongly with increasing annealing temperature.

Comparison of experimental and modelling results of thermal properties in Cu-AlN composite materials

M. Chmielewski¹, W. Weglewski²

¹ Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wolczynska St., 01-919 Warsaw, Poland

² Institute of Fundamental Technological Research, 5B Pawińskiego St., 02-106 Warsaw, Poland *Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences*, 2013, 61, 2, 507 - 514

Copper-based composites could be widely used in automotive, electronic or electrical industry due to their very promising thermal properties. In the present paper, Cu-AlN metal matrix composites with ceramic volume fractions between 0.1 and 0.4 were fabricated by hot pressing method in vacu um. Dependence of the coefficient of thermal expansion (CTE) and the thermal conductivity (TC) on the chemical composition of composites has been investigated. The measured values of the thermal expansion coefficient have been compared with the analytical models' predictions. A numerical model based on FEAP 7.5 in 3D space has been used to evaluate the influence of the porosity on the thermal properties (thermal conductivity) of the composite. A fairly good correlation between the FEM results and the experimental measurements has been obtained.

The sensibility of resistance sensor structures with graphene to the action of selected gaseous media

T. Pustelny¹, M. Setkiewicz¹, S. Drewniak¹, E. Maciak¹, A. Stolarczyk², M. Urbańczyk¹, M. Procek¹, K. Gut¹, Z. Opilski¹, I. Pasternak³, W. Strupinski³

¹ Department of Optoelectronics, Silesian University of Technology, 2 Akademicka St., 44-100 Gliwice, Poland

² Department of Physical Chemistry and Technology of Polymers, Silesian University of Technology, 9 Strzody St., 44-100 Gliwice, Poland

³ Institute of Electronic Materials Technology, 133 Wólczynska St., 01-919 Warsaw, Poland

Bulletin of the Polish Academy of Sciences Technical Sciences, 2013, 61, 2, 293 – 300

The paper presents resistance sensor structures with a graphene sensing layer. The structures were tested concerning their sensitivity to the affects of hydrogen, nitrogen dioxide and steam in an atmosphere of a synthetic air. Investigations have proved that resistance structures with a graphene layer are sensitive to the presence of the tested gases. The resistance of the structures amounted to about 10, whereas changes in the resistances affected by the external gaseous medium were contained within the range of a several m. The investigations confirmed that the resistance structures with graphene exposed to the affect of hydrogen in atmosphere of synthetic air change their resistances practically at once (within the order of only a few seconds). This indicates that such structures might be practically applied in sensors of hydrogen ensuring a short time of response.