INSTYTUT TECHNOLOGII MATERIAŁÓW ELEKTRONICZNYCH

MATERIAŁY ELEKTRONICZNE ELECTRONIC MATERIALS

KWARTALNIK

T. 41 - 2013 nr 4

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 - KRASKA mgr Krystyna SOSNOWSKA

Skład 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

tel.	(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		

PL ISSN 0209 - 0058

Kwartalnik notowany na liście czasopism naukowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego (3 pkt. - wg komunikatu MNiSW z 17 grudnia 2013 r.) *Wersja papierowa jest wersją pierwotną. Na okładce:* Al₂O₂ - grafen z płatkami grafenowymi

SPIS TREŚCI

MECHANIKA KRUCHEGO PĘKANIA CERAMIKI KORUNDOWEJ WZMOCNIONEJ PŁATKAMI GRAFENOWYMI	
Marek Boniecki, Zdzisław Librant, Anna Wajler, Helena Węglarz, Władysław Wesołowski, Rafał Koziński, Krzysztof Librant, Anna Piątkowska, Magdalena Romaniec	3
WZROST MONOKRYSZTAŁÓW MOLIBDENIANU WAPNIA DOMIESZKOWANYCH JONAMI ZIEM RZADKICH (CaMoO ₄ : RE) DO BADAŃ W ZAKRESIE IMMOBILIZACJI ODPADÓW RADIOAKTYWNYCH Marek Świrkowicz, Włodzimierz Szyrski, Jarosław Kisielewski, Krzysztof Wieteska, Wojciech Wierzchowski,	[
Agnieszka Malinowska, Edyta Wierzbicka, Agata Karaś, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner	10
WYSOKOREZYSTYWNE WZORCE DO POMIARU PROFILU REZYSTYWNOŚCI KRZEMOWYCH WARSTW EPITAKSJALNYCH METODĄ OPORNOŚCI ROZPŁYWU W STYKU PUNKTOWYM	•
Andrzej Brzozowski, Jerzy Sarnecki, Dariusz Lipiński, Halina Wodzińska	20
WYKORZYSTANIE ZJAWISKA POWIERZCHNIOWEJ FALI AKUSTYCZNEJ W APLIKACJACH SYSTEMÓW MIKROPRZEPŁYWOWYCH – PRZEGLĄD ROZWIĄZAŃ	
Andrzej Nowek	27
OPTYCZNE WŁASNOŚCI NANOKOMPOZYTÓW OTRZYMYWANYCH METODĄ MIKROWYCIAGANIA NA BAZIE SZKŁA NBP I DOMIESZKOWANYCH NANOCZĄSTKAMI Ag I JONAMI Er ³⁺	
Barbara Surma, Marcin Gajc, Dorota Anna Pawlak	34
PATENT: Method of electrochemical-mechanical polishing of silicon carbide wafers	50
nakład 200 egz.	

Mechanika kruchego pękania ceramiki korundowej wzmocnionej płatkami grafenowymi

Marek Boniecki, Zdzisław Librant, Anna Wajler, Helena Węglarz, Władysław Wesołowski, Rafał Koziński, Krzysztof Librant, Anna Piątkowska, Magdalena Romaniec

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

Streszczenie: W pracy przedstawiono rezultaty badań nad wytworzeniem kompozytów ceramiki korundowo - grafenowej. Do otrzymania próbek użyto submikronowy proszek Al₂O₃ o czystości 99,99 % firmy Taimei oraz tlenek grafenu otrzymany w Zakładzie Technologii Chemicznych ITME. Kompozyty wykonano na bazie wodnej mieszaniny obu składników stosując metodę granulacji kriogenicznej. Wykonano kompozyty o zawartości ok.: 0,02, 0,05 i 0,29 % objętości grafenu. Spektroskopia Ramana potwierdziła obecność grafenu w otrzymanych kompozytach. W pracy przeprowadzono badania wpływu udziału grafenu na mikrostrukturę oraz właściwości mechaniczne wytworzonych kompozytów. Stwierdzono, że w funkcji zawartości grafenu zwiększa się porowatość otrzymanych próbek oraz jednocześnie zmniejsza się wielkość ziaren korundowych. Powoduje to zmniejszanie się twardości Vickersa i modułu Younga. Wytrzymałość na zginanie osiąga maksimum równe 295 ± 32 MPa dla zawartości grafenu 0,02 % objętości, a następnie maleje dla większych zawartości grafenu do wartości ~ 230 MPa odpowiadającej ceramice korundowej. Odporność na pękanie mierzona metodą zginania trójpunktowego belek z karbem wynosi około 3,9 MPam^{1/2}. Zdjęcia przełamów oraz pęknięć wokół odcisków Vickersa pokazują obecność most-ków grafenowych na granicach ziaren co może powodować obserwowany wzrost wytrzymałości kompozytu w porównaniu z czystą ceramiką korundową.

Slowa kluczowe: grafen, Al,O,, kompozyt korundowo-grafenowy, granulacja, właściwości mechaniczne

Fracture mechanics of graphene flake-reinforced alumina ceramics

Abstract: The aim of this study was the preparation of alumina-graphene composites using commercial submicron Al_2O_3 powder (by Taimei, with a purity of 99.99 %) and graphene oxide fabricated at the Department of Chemical Technology of ITME. In order to obtain a uniform powder mixture containing graphene vol % of 0.02, 0.05 and 0.29 the aqueous suspensions were produced by freeze granulation. Raman spectroscopy confirmed the presence of graphene in the resultant composites. The influence of the graphene content on the microstructure and mechanical properties of the composites was analyzed. It was found that the porosity level increases and the grain size of the composites decreases when the graphene content rises. As a result, both Vickers hardness and Young's modulus are decreased. Bending strength reaches its maximum level of 295 ± 32 MPa for the graphene content of 0.02 vol % and next decreases to about 230 MPa, which corresponds to the value obtained for pure alumina. Fracture toughness measured using a three point bending test for notched beams is around 3.9 MPam^{1/2}. SEM pictures of the broken samples and Vickers cracks indicate the presence of graphene bridges at grain boundaries, which is likely to increase the strength of the composite when compared with that of pure corundum ceramics.

Key words: graphene, Al₂O₂, alumina-graphene composite, granulation, mechanical properties

1. Wstęp

Ceramiki są cenionym materiałem konstrukcyjnym ze względu na swoją dużą odporność na działanie różnych czynników korozyjnych czy ścieralność. W wielu ich zastosowaniach ważne jest również to, że są one zwykle dobrymi izolatorami elektrycznymi i cieplnymi. Ograniczeniem w szerokim ich zastosowaniu jest przede wszystkim kruchość, czyli stosunkowo niewielka w porównaniu np. z metalami odporność na pękanie, a czasami również zbyt mała wytrzymałość. W celu wykorzystania właściwości materiałów ceramicznych, kruchość ich starano się ograniczać poprzez t.zw. dyspersyjne umacnianie materiału drogą wprowadzania domieszek o większej niż faza podstawowa plastyczności, lub też blokujących rozwój katastrofalnych pęknięć i połączony z tym wzrost energii pękania. Przykładem tego jest dodawanie do proszków ceramicznych takich jak Al₂O₂ czy Si₂N₄ stabilizowanego

3 % mol. Y₂O₃ ZrO₂ [1], włókien np. SiC [2] lub nanorurek weglowych [3]. Pojawienie się w ostatniej dekadzie grafenu, a także płatków grafenowych o niezwykłych właściwościach m.in. mechanicznych pozwoliło na ich zastosowanie do umacniania ceramiki korundowej [4 - 5]. W pracy [4] uzyskano wzmocnienie odporności na pękanie kompozytu Al₂O₃/0,8 % objętości grafenu, o ~ 40 % w porównaniu z czystą ceramiką korundową; z kolei w pracy [5] dla kompozytu Al₂O₂/0,38 % objętości grafenu to wzmocnienie odporności na pękanie wynosiło ~ 27 %, a wzrost wytrzymałości na zginanie ~ 31 %. Wzmocnienie to było spowodowane przez ulokowane pomiędzy ziarnami Al₂O₂ płatki grafenowe, które odchylały, rozgałęziały propagujace sie pekniecie, lub tworzyły mostki sczepiajace powstałe płaszczyzny pęknięcia. Zwraca uwagę fakt, że już stosunkowo niewielkie dodatki grafenu (poniżej 1 % objętości) powodowały znaczne wzmocnienie kompozytów. Spiekanie kompozytów w [4 - 5] odbywało się

w próżni metoda SPS (Spark Plasma Sintering). Metoda ta charakteryzuje sie bardzo szybkim nagrzewaniem i chłodzeniem (100 °C/min) i krótkim czasem przetrzymywania (~ 5 min) w najwyższej temperaturze (1350 °C w [4] oraz 1500 - 1550 °C [5]), któremu towarzyszy przykładanie jednoosiowego ciśnienia oraz impulsowego pradu stałego. W rezultacie cały proces trwał ~ 30 min. Tak krótki czas spiekania zmniejszał prawdopodobieństwo rozrostu ziaren oraz uszkodzeń we wprowadzanych do kompozytów płatkach grafenowych. Niestety, mimo tych zalet, metoda SPS pozostaje na razie metoda laboratoryjna, ponieważ wielkości wytwarzanych próbek pozostają na poziomie kilkunastu cm3, a zwiększenie skali wymaga znacznych nakładów, nie do zaakceptowania w chwili obecnej. Celem niniejszej pracy było uzyskanie ceramiki korundowej umocnionej grafenem płatkowym (wytwarzanym w ITME), w tradycyjnym, ale zmodyfikowanym procesie wytwarzania ceramiki, dającym szansę na potencjalną zmianę skali wytwarzanych produktów. W związku z tym, w celu uzyskania jednorodnej mieszaniny w zawiesinie wodnej nanometrycznego tlenku glinu i grafenu użyto tlenku grafenu, który następnie był redukowany do grafenu w procesie spiekania w piecu próżniowym. Nastepnie, w celu otrzymania nadającego się do prasowania granulatu proszków nanometrycznych zastosowano granulację kriogeniczną (freeze granulation). Metoda ta, dzięki gwałtownemu zamrażaniu rozpylonych kropli zawiesiny wodnej tlenku glinu z tlenkiem grafenu w ciekłym azocie, pozwalała na zachowanie bardzo jednorodnego rozmieszania obu faz. Woda zawarta w mieszaninie ulegała następnie sublimacji podczas procesu liofilizacji. Na otrzymanych po spiekaniu i obróbce próbkach badano właściwości mechaniczne kompozytów w funkcji zawartości grafenu. Na wypolerowanych i wytrawionych termicznie powierzchniach określono mikrostrukturę materiałów; zbadano także charakter przełomów próbek po przeprowadzonych testach na odporność na pękanie za pomocą elektronowego mikroskopu skaningowego.

2. Część eksperymentalna

2.1. Przygotowanie próbek

Do wytworzenia kompozytów korundowo - grafenowych użyto proszku tlenku glinu o symbolu TM-DAR firmy Taimei (Japonia) o czystości 99,99 % i wielkości ziarna 140 nm oraz tlenku grafenu (GO) w zawiesinie wodnej o symbolu BRAVO 1, otrzymanego w Zakładzie Technologii Chemicznych ITME. GO otrzymano zmodyfikowaną metodą Hummersa (Marcano) [6] i oczyszczono sedymentacyjnie poprzez dializę. Tlenowe grupy funkcjonalne związane z powierzchnią i obrzeżem to odpowiednio grupy hydroksylowe i epoksydowe oraz karboksylowe. Wielkość płatków (po sonikacji) oceniono na podstawie obrazu mikroskopowego SEM i wynosi ona

 $0.1 - 0.5 \mu m$. Udział GO w zawiesinie wynosił 8.7 mg/ml. Obydwa składniki mieszano w wodzie w młynku planetarnym firmy Fritsch z szybkością obrotową 350 rpm przez 15 min stosując kulki z ZrO, o średnicy 2 mm. Przygotowano mieszaniny o zawartości GO 0,02, 0,05 i 0,29 % objętości, a także czysty Al₂O₃ jako materiał odniesienia. Jak wspomniano wyżej ze względu na znaczne różnice w gęstości pomiędzy Al₂O₃ a GO (odpowiednio 3,98 i 2,1 g/cm³ [4]) istniało ryzyko rozseparowania się obu faz podczas tradycyjnego suszenia mokrej masy. W związku z tym zastosowano metode granulacji kriogenicznej, w której zawiesina wodna obu faz była atomizowana i gwałtownie zamrażana w ciekłym azocie. W kolejnym etapie, zamrożone krople zawiesiny poddano liofilizacji, co prowadziło do uzyskania nieaglomerowanej, jednorodnej mieszaniny Al₂O₂ - GO. W podobny sposób otrzymano również granulat czystego Al₂O₂.

Z otrzymanego granulatu kompozytu i czystego Al₂O₃ prasowano jednoosiowo płytki pod ciśnieniem 10 MPa, które następnie dogęszczano izostatycznie pod ciśnieniem 120 MPa. Następnie płytki spiekano w piecu próżniowym w temperaturze 1700 °C przez 1 godzinę oraz cięto i szlifowano na belki o wymiarach 25 × 4 × 30 mm i 1 × 4 × 50 mm. Dodatkowo spiekano czystą ceramikę Al₂O₃ w temperaturze 1450 °C. Powierzchnie belek o wymiarach 4 × 30 mm polerowano. Część próbek (przeznaczonych na pomiary K_{lc}) nacinano za pomocą piły tarczowej o szerokości 0,2 mm na głębokość 0,9 mm, a następnie na głębokość 1,1 mm tarczą o szerokości 0,025 mm.

2.2. Badania właściwości mechanicznych

Przeprowadzono następujące badania właściwości mechanicznych kompozytów:

- modułu Younga *E* metodą zginania trójpunktowego belek o wymiarach $1 \times 4 \times 50$ mm przy odległości podpór *L* = 40 mm poprzez rejestrację wielkości ugięcia próbki *y* (za pomocą czujnika indukcyjnego umieszczonego w strzałce ugięcia belki) w funkcji przyłożonego obciążenia *P*. Obciążenie przykładano ze stałą prędkością 0,5 mm/min do $P_k < P_c$ (gdzie P_c – obciążenie niszczące). Test przeprowadzono na 5 próbkach. *E* liczono ze wzoru (1) z [7]:

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

gdzie: *b* - szerokość próbki = 4 mm, *w* - grubość próbki = 1 mm, $C = \Delta y / \Delta P$ (stosunek przyrostu ugięcia do przyrostu obciążenia), stała Poissona *v* = 0,23 [8],

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

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

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

- wytrzymałość na zginanie czteropunktowe σ_c . Pomiary wytrzymałości σ_c prowadzono na próbkach o wymiarach 2,5 × 4 × 30 mm w układzie zginania czteropunktowego przy odległości podpór dolnych L =20 mm, górnych naciskających l = 10 mm i szybkości przesuwu głowicy 1 mm/min [9]. Wytrzymałość obliczano ze wzoru (3):

$$\sigma_{\rm c} = \frac{1.5P_{\rm c}(L-l)}{bw^2},\tag{3}$$

gdzie: P_c – obciążenie niszczące, b = 4 mm, w = 2,5 mm.

Pomiary odporności na pękanie K_{lc} wykonano w układzie zginania trójpunktowego przy odległości podpór L = 20 mm na belkach z naciętymi karbami. Próbki obciążano z szybkością 1 mm/min [9] a K_{lc} liczono ze wzoru (4):

$$K_{\rm lc} = Y \frac{1.5P_{\rm c}L}{bw^2} c_{\rm k}^{0.5} , \qquad (4)$$

gdzie: Y – stała geometryczna obliczana wg [7], b = 2,5 mm, w = 4 mm.

 $K_{\rm lc}$ wyliczano też na podstawie pomiaru długości pęknięć biegnących z naroży odcisku Vickersa ze wzoru (5) z [10]:

$$K_{\rm lc} = 0.016 \ (E/H)^{0.5} \ (P/c^{1.5}) \ ,$$
 (5)

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

Badania wytrzymałości, odporności na pękanie oraz modułu Younga prowadzono za pomocą maszyny wytrzymałościowej Zwick 1446, a badania twardości za pomocą twardościomierza Zwick 3202.

2.3. Badania mikroskopowe mikrostruktury materiału oraz przełamów

Mikrostrukturę próbek analizowano na wypolerowanych i wytrawionych powierzchniach próbek. Próbki trawiono w próżni w temperaturze 1450 °C przez 1 h. Zdjęcia mikrostruktur oraz przełamów belek z karbem po badaniu $K_{\rm lc}$ (obszar w pobliżu czoła nacięcia) wykonano na elektronowym mikroskopie skaningowym AURIGA CrossBeam Workstation (Carl Zeiss).

Wielkości ziaren szacowano za pomocą programu do analizy obrazu firmy Clemex Techn. Inc.

3. Wyniki badań i ich dyskusja

Wykorzystanie niezwykłych właściwości mechanicznych grafenu (w tym grafenu płatkowego) w kompozytach z matrycą ceramiczną, napotyka na trzy poważne problemy. Pierwszy, to jakość płatków (wielkość powierzchni i grubość czyli ilość warstw w pakiecie), drugi to równomierne rozproszenie płatków (G albo GO) w osnowie, a trzeci to zachowanie struktury grafenowej po specyficznej obróbce cieplnej jaką jest spiekanie w warunkach wysokiej próżni. W przeprowadzonych badaniach prawdopodobnie ostatni problem był i jest w dalszym ciągu kluczem do sukcesu, którego osiągnięcie nie jest łatwe, bowiem w ostatnim etapie wytwarzania kompozytu zderzają się dwa konkurujące procesy. Konkurujące, ponieważ w warunkach szybko rosnącej temperatury, proces redukcji funkcjonalnych grup tlenowych na powierzchni tlenku grafenu i ewakuacja produktów gazowych musi zdążyć przed przyspieszającymi procesami dyfuzyjnymi właściwymi dla procesu spiekania, które moga zamknać pory międzyziarnowe i uwięzić w nich produkty redukcji. Prawdopodobnie temu efektowi można przypisać obserwowaną w wytworzonym kompozycie mikroporowatość pogarszającą parametry wytrzymałościowe kompozytu. Jednakże niezależnie od efektów mikrostrukturalnych, proces redukcji tlenku grafenu do grafenu zachodzi w całej

Zawartość grafenu % obj.	Wielkość ziaren D (μm)	Gęstość względna (%)	$K_{\rm Ic} z (4)$ (MPam ^{1/2})	$K_{\rm Ic} z (5)$ (MPam ^{1/2})	(MPa)	E (GPa)	H (GPa)
0	6,6 ± 4,0	99,5	3,80 ± 0,06	3,18 ± 0,29	157,3 ± 23,7	364 ± 3	15,7 ± 0,8
0	$2,7 \pm 1,0$	100	4,34 ± 0,18	$2,90 \pm 0,23$	230,0 ± 13,9	369 ± 19	$18,3 \pm 0,7$
0,02	5,8 ± 2,6	99,5	$3,71 \pm 0,14$	3,28 ± 0,36	$295,3 \pm 32,3$	364 ± 4	$17,5 \pm 0,5$
0,05	3,0 ± 1,6	99,2	$3,92 \pm 0,25$	3,06 ± 0,45	$211,2 \pm 8,0$	345 ± 17	$16,9 \pm 1,6$
0,29	1,7 ± 0,9	96,7	$3,78 \pm 0,09$	3,34 ± 0,29	226,4 ± 30,0	332 ± 4	$15,5 \pm 1,6$

Gęstość względną liczono w stosunku do gęstości teoretycznej dla Al_2O_3 równej 3,98 g/cm³. Ceramikę Al_2O_3 o wielkości ziaren 2,7 µm spiekano w temperaturze 1450 °C, a pozostałe ceramiki w temperaturze 1700 °C.

Tab. 1. Wyniki badań właściwości mechanicznych kompozytów Al₂O₃ - grafen.

Tab. 1. Measurement results of the mechanical properties of Al₂O₃ - graphene composites.



Rys. 1. Widmo Ramana dla kompozytu Al_2O_3 – grafen płatkowy, o zawartości wagowej 0,29 % objętości grafenu z powierzchni próbki. Szerokość widmowa modu 2D oraz jego symetryczny kształt wskazują na obecność kilku warstw grafenowych w płatkach. Stosunek natężeń modów D/G wskazuje na polikrystaliczny charakter warstwy grafenowej o wielkości obszarów monokrystaliczny nych ~ 30 nm.

Fig. 1. Raman spectra of Al_2O_3 – graphene platelets with the graphene content of 0.29 vol % from the sample surface. The spectral width of 2D mode and its symmetrical shape indicate the presence of several layers of graphene within the platelets. The intensity ratio of the D/G modes shows the polycrystalline nature of the graphene layers having the monocrystalline areas of approximately 30 nm.

objętości próbki kompozytowej (Rys. 1). Widmo ramanowskie wykonane na przełomie próbki nie różni się istotnie od wykonanego na jej powierzchni.

W Tab. 1 przedstawiono wyniki badań właściwości mechanicznych kompozytów. Obserwowane zmniejszenie się wielkości ziaren w funkcji zawartości grafenu jest wynikiem obecności obcej fazy nie reagującej chemicznie z osnową kompozytu. Płytka grafenowa jest barierą dla dyfuzji atomów osnowy i dlatego ziarna sąsiadujące z płytką grafenową nie mogą rosnąć tak szybko jak ziarna, które mają takich samych sąsiadów ze wszystkich stron. Efekt ten przesuwa maksimum rozkładu wielkości ziaren w stronę mniejszych wartości.

Zależności *E*, *H*, σ_c i K_{Ic} od zawartości objętościowej grafenu przedstawiono graficznie na Rys. 2 - 3.

W funkcji zawartości grafenu moduł Younga i twardość zmniejszają się (Rys. 2) co jest spowodowane zwiększającą się porowatością kompozytu Al₂O₂ - grafen w funkcji zawartości grafenu (Tab. 1). Wytrzymałość na zginanie osiąga maksimum dla zawartości grafenu ~ 0.02 % objętości (wzrost o ~ 28 % w stosunku do czystego korundu o wielkości ziarna 2,7 µm) (Rys. 3), a następnie obniża się dla większych zawartości grafenu. W przypadku odporności na pękanie praktycznie nie zależy ono od zawartości grafenu (Rys. 3). W Tab. 1 i na Rys. 3 widoczne jest, że ceramika korundowa z ziarnem $D = 6.6 \,\mu\text{m}$ (spiekana w 1700 °C) ma znacznie mniejszą wytrzymałość od ceramiki z ziarnem $D = 2,7 \,\mu\text{m}$ (spiekanej w 1450 °C). Zdjęcia mikrostruktury ceramiki korundowej z ziarnem $D = 6.6 \,\mu\text{m}$ (Rys. 4) pokazuja istnienie widocznych spękań na powierzchni próbek poddawanych rozciąganiu w teście



Rys. 2. Moduł Younga *E* oraz twardość Vickersa *H* kompozytów Al_2O_3 - grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu (E_0 i H_0 oznaczają wartości dla ceramiki korundowej o wielkości ziarna $D = 2,7 \ \mu$ m). Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości.

Fig. 2. Young's modulus *E* and Vickers hardness *H* of Al_2O_3 - graphene composites as a function of the volume content of graphene (E_0 and H_0 denote the values for alumina ceramics having grain size $D = 2.7 \mu m$). Standard deviation for the quantities measured is shown in diagram.

na zginanie. Nie zaobserwowano ich na powierzchniach innych próbek, zarówno z ceramiki korundowej z $D = 2,7 \ \mu$ m, jak i kompozytów Al₂O₃ – grafen. Przy zbliżonych wartościach K_{lc} oznacza to, że jeśli wielkości wad c występujących w ceramice o $D = 6,6 \ \mu$ m są większe niż dla pozostałych, to wtedy wytrzymałość σ_c tej ceramiki musi być mniejsza zgodnie z zależnością mechaniki kruchego pękania, że $\sigma_c = K_{lc}/(Yc^{1/2})$ (gdzie Y oznacza stałą geometryczną).



Rys. 3. Wytrzymałość na zginanie $\sigma_{\rm c}$ oraz odporność na pękanie $K_{\rm lc}$ (z zależności (4)) kompozytów Al₂O₃ - grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu ($\sigma_{\rm c0}$ i $K_{\rm lc0}$ oznaczają wartości dla ceramiki korundowej o wielkości ziarna $D = 2,7 \,\mu$ m). Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości. **Fig. 3.** Bending strength $\sigma_{\rm c}$ and fracture toughness $K_{\rm lc}$ (based on relationship (4)) of Al₂O₃ graphene composites as a function of the volume content of graphene ($\sigma_{\rm c0}$ and $K_{\rm lc0}$ denote the values for alumina ceramics having grain size $D = 2.7 \,\mu$ m). Standard deviation for the quantities measured is shown in diagram.



Rys. 4. Mikrostruktura ceramiki Al_2O_3 spiekanej w 1700 °C o średniej wielkości ziarna równej $6,6 \pm 4,0 \mu m$. Po prawej stronie zdjęcia widoczna jest wada (spękanie).

Fig. 4. Microstructure of Al_2O_3 with the average grain size of $6.6 \pm 4.0 \,\mu\text{m}$ sintered at 1700 °C. There is a flaw (crack) on the right side of the photo.

Zależności badanych wielkości fizycznych od zawartości grafenu zaobserwowane w [4 - 5] (Rys. 5 - 6) są zbliżone do wyników własnych. Tak więc twardość i moduł Younga spadają w funkcji zawartości grafenu, z kolei wytrzymałość na zginanie, jak również odporność na pękanie (inaczej niż w tej pracy) mają maksima przy określonej zawartości grafenu (dla 0,8 % objętości [4] – umocnienie $K_{\rm lc} \sim 40$ % w porównaniu do ceramiki korundowej i dla 0,38 % objętości [5] – umocnienie $K_{\rm lc}$ o ~ 27 % oraz wzmocnienie $\sigma_{\rm c}$ o ~ 31 %).

Podstawowa różnica pomiędzy cytowanymi danymi literaturowymi a danymi własnymi polega na tym, że w [4 - 5] dodawano znacznie więcej grafenu do kompozytu



Rys. 5. Moduł Younga *E* oraz twardość Vickersa *H* kompozytów Al_2O_3 - grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu na podstawie [4 - 5]. *E* mierzono w [4] metodą rezonansową. *H* wyznaczono stosując wgłębnik Vickersa dla obciążenia *P* = 9,8 N w [4] i 19,6 N w [5]. Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości.

Fig. 5. Young's modulus *E* and Vickers hardness *H* of Al_2O_3 graphene composites as a function of the volume content of graphene based on [4 - 5]. *E* was determined in [4] by the resonance method. *H* was measured using the standard Vickers indentation method at a load of 9.8 N in [4] and 19.6 N in [5]. Standard deviation for the quantities measured is shown in diagram.



Rys. 6. Wytrzymałość na zginanie σ_c oraz odporność na pękanie K_{lc} kompozytów Al₂O₃ - grafen w funkcji zawartości objętościowej grafenu na podstawie [4 - 5]. σ_c mierzono w [5] metodą zginania trójpunktowego. K_{lc} wyznaczono w teście zginania trójpunktowego próbek z karbem typu chevron w [4] i V w [5]. Na wykresie zaznaczono odchylenia standardowe mierzonych wielkości.

Fig. 6. Bending strength σ_c and fracture toughness K_{lc} of Al₂O₃ graphene composites as a function of the volume content of graphene based on [4 - 5]. σ_c was measured in [5] by the three point bending method. K_{lc} was determined by the three point bending test using chevron-notch bars in [4] and V - notch bars in [5]. Standard deviation for the quantities measured is shown in diagram.

niż w tej pracy (do 5 % objętości [4]) podczas gdy tutaj maksymalna zawartość grafenu nie przekraczała 0,3 % objętości. Jak wspomniano wcześniej wyższe dodatki grafenu powodowały, że otrzymywano próbki z dużą ilością spękań.

Zdjęcia przełamów (Rys. 7) pokazują mieszany charakter pęknięć, tzn. po granicach ziaren i poprzez ziarna,



Rys. 7. Przykładowe mikrofotografie SEM przełamów próbek kompozytów Al_2O_3 - grafen z płatkami grafenowymi umiejscowionymi na granicach ziaren Al_2O_3 i w punktach potrójnych: zawartość grafenu (a) 0,29 % objętości (b) 0,05 % objętości. **Fig. 7.** Examples of SEM images of the fracture surfaces of Al_2O_3 - graphene samples with graphene flakes located at grain boundaries and at triple points: graphene content of (a) 0.29 vol % and (b) 0.05 vol %.



Rys. 8. Pęknięcie od odcisku Vickersa w próbce Al_2O_3 - grafen o zawartości 0,29 % obj. grafenu. Pośrodku zdjęcia widać mostek utworzony przez płatek grafenowy spinający powierzchnie pęknięcia.

Fig. 8. Vickers indentation crack for the Al_2O_3 - graphene sample with the graphene content of 0.29 vol %. There is a graphene bridge spanning the crack surfaces in the middle of the photo.

a także lokowanie się płatków grafenu na granicach ziarnowych i w punktach potrójnych. Płatki grafenu mogą pełnić rolę mostków spinających powierzchnie powstałego pęknięcia i przeciwstawiające się jego rozszerzaniu (Rys. 8) co powoduje wzrost wytrzymałości i odporności na pękanie. Mamy więc tutaj do czynienia z dwoma zachodzącymi jednocześnie zjawiskami. Z jednej strony dodawanie grafenu powoduje polepszenie się właściwości mechanicznych badanego kompozytu (wzrost wytrzymałości i odporności na pękanie) w wyniku pojawienia się ww. mostków, a z drugiej strony obserwujemy ze wzrostem zawartości fazy grafenowej stopniową degradację tych właściwości z powodu wzrastającej porowatości kompozytu. W związku z tym na Rys. 3 i 6 występują maksima funkcji σ_c oraz K_{t_c} od zawartości grafenu.

4. Wnioski końcowe

W pracy przedstawiono rezultaty badań nad wytworzeniem kompozytów ceramika korundowa-grafen. Kompozyty wykonano na bazie wodnej mieszaniny proszków Al_2O_3 oraz tlenku grafenu stosując metodę granulacji kriogenicznej. Uzyskane kompozyty charakteryzowały się wysoką jednorodnością, co potwierdza zasadność zastosowania tej metody w preparatyce. Pomiary przeprowadzone metodą spektroskopii Ramana potwierdziły, że w trakcie spiekania w próżni, tlenek grafenu przechodzi w grafen.

Badania wpływu udziału grafenu na mikrostrukturę wytworzonych kompozytów wykazały, że w funkcji jego zawartości zwiększa się porowatość otrzymanych próbek oraz jednocześnie zmniejsza się wielkość ziaren kompozytu. Obserwacje SEM przełamów próbek wykazały obecność płatków grafenowych na granicach ziaren Al₂O₃ oraz w punktach potrójnych. Z kolei na zdjęciach pęknięć Vickersa widoczne jest, że płatki grafenowe mogą pełnić role mostków spinajacych powstajace powierzchnie peknięcia. Mostki te powodują wzmocnienie wytrzymałości kompozytu w porównaniu z czystą ceramiką korundową, ale jednocześnie wzrastająca w funkcji zawartości grafenu porowatość pogarsza parametry mechaniczne materiału. W wyniku tego obserwuje się maksima wytrzymałości oraz odporności na pękanie dla określonych stosunkowo niewielkich zawartości grafenu w kompozycie, a z kolei wartości twardości i modułu Younga zmniejszają się w funkcji zawartości grafenu. W niniejszej pracy stwierdzono, że wzmocnienie kompozytu można osiągnąć dla znacząco mniejszych zawartości grafenu tj. ~ 0.02 % obj. od tego co jest prezentowane w najnowszej literaturze światowej [4 - 5], w której zawartości są na poziomie 0,4 - 0,8 % objętości. Przewiduje się, że następny etap badań będzie poświęcony zbadaniu wielkości umocnienia ceramiki od wielkości płatków GO i G, a także zmniejszeniu ilości fazy gazowej w procesie spiekania drogą częściowej

redukcji płatków GO przed dodaniem ich do zawiesiny z nanoproszkiem tlenku glinu. Uzyskane wyniki mają charakter rozpoznawczy i wyznaczają działania, które należy podjąć w celu zmniejszenia porowatości osnowy (ceramiki korundowej), aby jednoznacznie wykazać wpływ obecności płatków grafenowych na poprawę właściwości mechanicznych kompozytu.

Podziękowania

Artykuł powstał w wyniku realizacji tematu statutowego ITME kierowanego przez prof. Zdzisława Libranta w 2013 r.

Autorzy artykułu serdecznie dziękują p. dr. Pawłowi Ciepielewskiemu z ITME za wyznaczenie widma ramanowskiego badanych kompozytów i przygotowanie rysunku do publikacji.

Literatura

- Tang D. X., Lim H. B., Lee K. J., Lee C. H., Cho W. S: Evaluation of mechanical reliability of zirconiatoughened alumina composites for dental implants, *Ceram. Int.*, 2012, 38, 3, 2429 - 2436
- [2] Ostertag C. P: Influence of fiber and grain bridging on crack profiles in SiC fiber-reinforced alumina-matrix composites, *Mater. Sci. Eng. A*, 1999, 260, 1 - 2, 124 - 131

- [3] Bocanegra Bernal M. H., Echeberria J., Ollo J., Garcia - Reyes A., Dominguez - Rios C., Reyes -Rojas A., Aguilar - Elguezabal A.: A comparison of the effects of multi-wall and single-wall carbon nanotube additions on the properties of zirconia toughened alumina composites, *Carbon*, 2011, 49, 5, 1599 - 1607
- [4] Porwal H., Tatarko P., Grasso S., Khalia J., Dlouhy I., Reece M. J.: Graphene reinforced alumina nanocomposites, *Carbon*, 2013, 64, 359 - 369
- [5] Liu J., Yan H., Jiang K.: Mechanical properties of graphene platelet-reinforced alumina ceramic composites, *Ceram. Int.*, 2013, 39, 6215-6221
- [6] Hummers W. S., Offeman R. E.: Preparation of graphitic oxide, J. Am. Chem. Soc., 1958, 80, 6, 1339
- [7] Fett T., Munz D.: Subcritical crack growth of macrocracks in alumina with R-curve behavior, J. Am. Ceram. Soc., 1992, 75, 4, 958 - 963
- [8] Munro R. G.: Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina, J. Am. Ceram. Soc., 1997, 80, 8, 1919 - 1928
- Boniecki M., Karczmarz M.: Właściwości mechaniczne przeświecalnego spinelu MgAl₂O₄, *Materiały Elektroniczne*, 2012, 40, 4, 3 - 9
- [10] Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R., Marshall D. B.: A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I. Direct crack measurements, J. Am. Ceram. Soc., 1981, 64, 9, 533 - 538

Wzrost monokryształów molibdenianu wapnia domieszkowanych jonami ziem rzadkich (CaMoO₄: RE) do badań w zakresie immobilizacji odpadów radioaktywnych

Marek Świrkowicz¹, Włodzimierz Szyrski¹, Jarosław Kisielewski¹, Krzysztof Wieteska², Wojciech Wierzchowski¹, Agnieszka Malinowska¹, Edyta Wierzbicka¹, Agata Karaś¹, Elżbieta Jurkiewicz-Wegner¹

> ¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: marek.swirkowicz@itme.edu.pl

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

Streszczenie: Stosując metodę Czochralskiego oraz układ cieplny z tyglem platynowym o średnicy 55 mm i wysokości 55 mm oraz biernym dogrzewaczem platynowym uzyskano monokryształy CaMoO₄ niedomieszkowane i domieszkowane europem, neodymem oraz jednocześnie europem i neodymem o średnicy do 25 mm i długości do 90 mm. Szybkość wzrostu zawarta była w zakresie 1,5 - 3,0 mm/h, a szybkość obrotowa 10 - 15 obr./min. Pierwsze procesy wzrostu przeprowadzono stosując niezorientowane zarodki z CaWO₄ (National Institute of Standards and Technology, USA). W oparciu o otrzymane monokryształy przygotowano zarodki o orientacji [001]. Przeprowadzono badania dyfrakcyjne rentgenowskie, synchrotronowe topograficzne, właściwości optycznych i składu chemicznego. Określono współczynniki segregacji europu i neodymu ($k_{Eu} \approx 0,40$, $k_{Nd} \approx 0,28$). Stwierdzono, że w przypadku współdomieszkowania rośnie współczynnik segregacji neodymu a maleje europu ($k_{Eu} \approx 0,30$ i $k_{Nd} \approx 0,32$). Transmisja optyczna monokryształy z europem wykazują silną absorpcję w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni.

Słowa kluczowe: metoda Czochralskiego, molibdeniany, materiały scyntylacyjne, immobilizacja odpadów radioaktywnych, ziemie rzadkie, ICP-OES, topografia synchrotronowa

Single crystal growth of calcium molybdate doped with rare earth ions (CaMoO₄: RE) for investigation of nuclear waste immobilisation

Abstract: Single crystals of CaMoO₄ either undoped or doped with europium, neodymium and europium and at the same time with neodymium with a diameter of 25 mm and a length of up to 90 mm, were obtained using the Czochralski method and a thermal system with a platinum crucible 55 mm in diameter and 55 mm in height and a passive platinum afterheater. The growth rate was in the 1.5 - 3.0 mm/h range and the rotation rate varied between 10 and 15 r./min. At the beginning, the growth processes were carried out applying un-oriented CaWO₄ seeds (from the National Institute of Standards and Technology, USA). Based on the resultant single crystals, [001] - oriented seeds were prepared. X-ray powder diffraction patterns, synchrotron topography, optical transmission and chemical compositions were measured. Segregation coefficients of europium and neodymium were determined to be $k_{Eu} \approx 0.40$ and $k_{Nd} \approx 0.28$ respectively. In the case of co-doping, the segregation coefficient of neodymium increases and that of europium decreases ($k_{Eu} \approx 0.30$ and $k_{Nd} \approx 0.32$). The optical transmission of single crystals strongly depends on the dopant. Sharp and narrow absorption bands are observed for neodymium, whereas single crystals with europium exhibit a strong absorption in the visible and near-infrared regions.

Key words: Czochralski method, molybdates, scintillator materials, immobilisation of nuclear waste, rare earths, ICP-OES, synchrotron topography

1. Wprowadzenie

Molibdenian wapnia (CaMoO₄) odpowiednik minerału powelit (*powellite*) jest materiałem występującym w standardowej matrycy służącej do immobilizacji odpadów radioaktywnych w Europie jakim jest szkło R7T7 [1 - 2]. Stwierdzono, że w szkle R7T7 występują wydzielenia molibdenianu, charakteryzujące się wysoką zawartością atomów izotopów radioaktywnych. Spowodowało to zainteresowanie tym materiałem, szczególnie pod względem badania jego odporności na defektowanie radiacyjne i reakcję na promieniowanie jonizujące. CaMoO₄ jest bardzo ciekawym materiałem z wielu względów. Po pierwsze, jak wiele tlenków zawierających dwie podsieci kationowe, charakteryzuje się znaczną odpornością na defektowanie i umożliwia wbudowanie w strukturę krystaliczną dodatkowych atomów, w tym izotopów radioaktywnych. Spełnia więc podstawowe wymogi nakładane na pierwszą barierę immobilizacji odpadów. Po drugie charakteryzuje się silną luminescencją, co umożliwia wykorzystanie emitowanego światła do badań struktury defektowej. Po trzecie możliwe jest uzyskanie dużych monokryształów CaMoO₄ co pozwala na wykonanie ilościowych pomiarów stopnia zdefektowania i skorelowania uzyskanych wyników z pomiarami luminescencyjnymi.

Badania CaMoO₄ mają duże znaczenie dla opracowania materiałów służących do immobilizacji odpadów radioaktywnych, a także nad opracowaniem procedur nadzoru nad składowiskami. Kierunek ten stał się ostatnio istotnym tematem badawczym rozwijanym w kraju ze względu na decyzje rządowe o budowie elektrowni jądrowych. Biorąc pod uwagę silną luminescencję molibdenianu możliwe jest też wykorzystanie takich kryształów jako detektorów scyntylacyjnych [1 - 5].

Minerał powelit został po raz pierwszy opisany w 1891 r. Pochodził on z kopalni w stanie Idaho (USA) i został nazwany na cześć amerykańskiego geologa (John Wesley Powell). Powelit jest jednym z głównych minerałów, z których pozyskuje się molibden (zawartość Mo ~ 45 %). Oprócz niego występują jeszcze - molibdenit MoS_{2} (zawartość Mo ~ 60 %) oraz wulfemit PbMoO₄ (zawartość Mo ~ 25 %). Prace nad wzrostem monokryształów molibdenianu i wolframianu wapnia rozpoczęły się na poczatku lat 60-tych poprzedniego wieku (XX) w zwiazku z pracami nad maserami i laserami krystalicznymi. W tej dziedzinie przodowała firma Bell Telephone Lab. [6 - 9]. W kolejnych dziesięcioleciach pojawiało się bardzo mało prac dotyczących tych materiałów. Znaczny wzrost zainteresowania molibdenianami i wolframianami metali ziem alkalicznych nastąpił dopiero w ostatnich kilkunastu latach, gdy okazało się, że związki te mogą znaleźć zastosowanie w technice jądrowej przy immobilizacji odpadów promieniotwórczych. Główną rolę mogą tu odegrać szkła lub ceramika, natomiast badania procesów zachodzących w tych związkach najlepiej jest prowadzić na monokryształach. Do wzrostu monokryształów stosuje się metodę Czochralskiego [4 - 5], pozwalającą na uzyskanie dużych monokryształów dobrej jakości ale także metodę mikro-wyciągania, gdy potrzebne są jedynie małe włókna [10]. Stosowano również inne metody lecz na znacznie mniejszą skalę [11]. Ostatnio, niedomieszkowany molibdenian wapnia jest także intensywnie badany jako potencjalny materiał na detektory rozpadu 2β [12 - 13].

Molibdenian wapnia ma strukturę tetragonalną należącą do grupy przestrzennej I 4₁/a. Stałe sieci komórki elementarnej wynoszą odpowiednio: a = b = 5,226 Å, c = 11,439 Å (baza FindIt - ICSD).

2. Eksperyment

Zadaniem pracy było określenie warunków wzrostu metodą Czochralskiego niedomieszkowanych i domieszkowanych jonami ziem rzadkich monokryształów CaMoO₄. Temperatura topnienia tego związku wynosi ~ 1445 °C (ACerS-NIST "Phase Equilibria Diagrams") dlatego możliwe jest zastosowanie tygla platynowego oraz dogrzewacza platynowego i prowadzenie procesów w powietrzu, co zapobiega tworzeniu się w monokryształach defektów tlenowych.

Jako odczynniki wyjściowe stosowano: węglan wapnia $(CaCO_3)$ o czystości 99,99 %, tlenek molibdenu (MoO_3) , tlenek europu (Eu_2O_3) oraz tlenek neodymu, wszystkie o czystości 99,995 %. Węglan wapnia oraz tlenek molib-



20 40mm

Rys. 1. Termiczny układ wzrostu monokryształów CaMoO₄. **Fig. 1.** Thermal system for growth of CaMoO₄ single crystals.

denu zostały zakupione w firmie Auer - Remy (Niemcy), natomiast tlenki europu i neodymu pochodziły z chińskiej firmy Metall Rare Earth Limited. Mieszaninę wyjściową przygotowano z węglanu wapnia oraz tlenku molibdenu z nadmiarem 1 % at. molibdenu aby uwzględnić parowanie MOO_3 z roztopu [4]. Syntezę w fazie stałej przeprowadzano w piecu oporowym Nabertherm w temperaturze 1050 °C z czasem przetrzymania w temperaturze maksymalnej 15 h. W wyniku takiego procesu uzyskiwano całkowite rozłożenie się węglanu, co było każdorazowo sprawdzane.

Procesy wzrostu monokryształów przeprowadzono stosując urządzenie OXYPULLER 05 - 03 produkcji francuskiej firmy CYBERSTAR (Grenoble), z generatorem indukcyjnym niskiej częstotliwości typu TIG30, firmy Hüttinger. Urządzenie wyposażone jest w program zapewniający automatyczny wzrost monokryształów od momentu dotknięcia zarodka do cieczy aż do wystudzenia układu. Automatyczna regulacja średnicy monokryształów wykorzystuje układ wagowy z wagą elektroniczną firmy Sartorius, ważącą rosnący monokryształ. Podstawę termicznego układu wzrostu stanowiły: tygiel platynowy, wykonany z platyny o czystości 3 N, o średnicy wewnętrznej 55 mm, wysokości 55 mm i grubości ścianek 2 mm oraz bierny dogrzewacz platynowy w postaci przeciętego cylindra o średnicy 60 mm, wysokości 70 mm i grubości ścianki 1 mm. Dogrzewacz umieszczony był na pierścieniu z ceramiki alundowej znajdującym się na ceramice otaczającej tygiel. Schemat całego układu termicznego wzrostu przedstawia Rys. 1.



Rys. 2. Niedomieszkowane monokryształy $CaMoO_4$. **Fig. 2.** $CaMoO_4$ undoped single crystals.

W pierwszych procesach wzrostu stosowano zarodki krystalizacji o przypadkowej orientacji wycięte z monokryształu wolframianu wapnia (CaWO₄), otrzymanego z National Institute of Standards and Technology, USA. Wolframian wapnia jest monokryształem izomorficznym z CaMoO₄. Po uzyskaniu pierwszych monokryształów CaMoO₄ przygotowano zarodki z tego materiału o orientacji [001] oraz [100].

Procedura wzrostu monokryształów była następująca. Po stopieniu materiału wsadowego dotykano zarodkiem do cieczy i ustalano początkowy poziom mocy. W pierwszym etapie przedłużano zarodek, a następnie właczano układ automatycznej regulacji średnicy działający zgodnie z zaprojektowanym programem. Stosowano szybkości wzrostu od 1,5 do 3,0 mm/h oraz szybkości obrotowe 10 - 15 obr./min. Nie zmieniano szybkości wzrostu podczas procesów wzrostu. W przypadku monokryształów niedomieszkowanych była to szybkość 3 mm/h; w przypadku domieszkowania europem i neodymem zmniejszano szybkość do 1,5 mm/h, gdyż przy większych szybkościach pojawiały się defekty makroskopowe. Wzrost odbywał się w atmosferze powietrza z dodatkowym przepływem tlenu 3 - 5 ml/min. Po procesie wzrostu temperaturę obniżano z szybkością ~ 50 K/h aż do temperatury pokojowej.

Otrzymano monokryształy o średnicy do 25 mm i długości do 90 mm bez widocznych defektów makroskopowych. Rys. 2 przedstawia otrzymane monokryształy niedomieszkowane. Wyraźnie widoczne są długie stożki, które tworzą się podczas odrywania monokryształów od cieczy.

Aby monokryształy CaMoO₄ mogły być stosowane do badań związanych z immobilizacją odpadów radioaktywnych konieczne jest wprowadzenie do ich sieci krystalograficznej pierwiastków ziem rzadkich, gdyż właśnie w odpadach radioaktywnych w obszarach wydzieleń



Rys. 3. Monokryształy CaMoO₄: u góry domieszkowany 0,5 % at Eu; u dołu 0,5 % at. Nd.

Fig. 3. Single crystals of CaMoO₄: at the top, doped with 0.5 at. % Eu; at the bottom, doped with 0.5 at. % Nd.



Rys. 4. Monokryształy CaMoO₄: 0,5 % at. Nd, 0,5 % at. Eu., (u dołu o orientacji [001], u góry o orientacji [100]).

Fig. 4. CaMoO₄ single crystals doped with 0.5 at. % Nd and 0.5 at. % Eu (at the bottom of the [001] orientation, at the top of the [100] orientation).

powelitu znajdują się znaczne ilości tych pierwiastków, będących wynikiem rozpadów promieniotwórczych. Do tego celu wybrano europ i neodym. Pierwiastki ziem rzadkich podstawiono za wapń co wynika z podobieństwa promieni jonowych [14]. Domieszkowanie prowadzono według następującej ogólnej formuły, w której kompensację ładunku przeprowadza się poprzez odpowiednie zmniejszenie zawartości jonu dwuwartościowego:

$$Ca_{[1-3(x+y)/2]}Eu_{x}Nd_{y}Mo_{1,01}O_{4}.$$
 (1)

Monokryształy domieszkowano niezależnie europem i neodymem oraz jednocześnie europem i neodymem. Koncentracja domieszek we wsadach wyjściowych wynosiła od 0,5 do 2 % at. Ilość molibdenu była zwiększona aby uwzględnić jego parowanie z roztopu podczas wzrostu.

Większość monokryształów była wyciągana w kierunku [001], pewna ilość w kierunku [100]. Rys. 3 - 6 przedstawiają zdjęcia kilku z uzyskanych monokryształów.



Rys. 5. Monokryształy $CaMoO_4$: u góry domieszkowany 1% at. Nd; u dołu 2 % at. Nd.

Fig. 5. Single crystals of CaMoO₄ doped with neodymium: at the top 1 at. %; at the bottom 2 at. %.



Rys. 6. Monokryształy $CaMoO_4$: u góry domieszkowany 1 % at. Eu; u dołu 2 % at. Eu.

Fig. 6. Single crystals of $CaMoO_4$ doped with europium: at the top 1 at. %; at the bottom 2 at. %.

Stosując opisaną wyżej procedurę można uzyskać regularne monokryształy bez defektów makroskopowych ale jedynie wtedy, gdy zawartość europu nie przekracza 1 % at. we wsadzie. Przy większej zawartości tego jonu w stopie, w wyniku odrzucania domieszki na froncie



Rys. 7. Transmisja CaMoO₄ w zakresie 250 - 3250 nm. **Fig. 7.** Optical transmission of CaMoO₄ in the 250 - 3250 nm region.

krystalizacji, jej koncentracja w krysztale rośnie i zaczyna się wzrost śrubowy, świadczący o trudności z odprowadzeniem ciepła krystalizacji z obszaru wzrostu.

Za pomocą badań chemicznych (metoda ICP-OES) określono rzeczywiste zawartości domieszek w monokryształach. Na podstawie tych danych oszacowano współczynniki segregacji europu i neodymu:

- współczynnik segregacji Eu w CaMoO₄ $k \approx 0,40$,
- współczynnik segregacji Nd w CaMoO₄ $k \approx 0.28$,

- przy współdomieszkowaniu współczynnik segregacji europu maleje ($k \approx 0,30$) natomiast neodymu nieznacznie rośnie (k = 0,32).

Badania zawartości domieszek przeprowadzono jedynie dla monokryształów wyciąganych w kierunku krystalograficznym [001].

Rzeczywiste zawartości domieszek w monokryształach są zatem następujące (Tab. 1):

Zawartość domieszki we wsadzie	Zawartość domieszki w monokrysztale
0,5 % at. Eu	0,2 % at. Eu
0,5 % at. Nd	0,14 % at. Nd
1 % at. Eu	0,4 % at. Eu
2 % at. Eu	0,8 % at. Eu
1 % at. Nd	0,28 % at. Nd
2 % at. Nd	0,56 % at. Nd
2 % at. Nd, 1 % at. Eu	0,64 % at. Nd, 0,3 % at. Eu
1 % at. Nd, 2 % at. Eu	0,32 % at. Nd, 0,6 % at. Eu
2 % at. Nd, 2 % at. Eu	0,64 % at. Nd, 0,6 % at. Eu

Tab. 1. Zawartości domieszek w monokryształach. **Tab. 1.** The real dopant content in the single crystals.

Transmisję optyczną próbek $CaMoO_4$ niedomieszkowanych i domieszkowanych europem i neodymem wyznaczono za pomocą spektrofotometru UV-VIS-NIR typu CARRY 500 firmy VARIAN. Rys. 7 przedstawia sumaryczny wykres transmisji w funkcji długości fali dla próbek $CaMoO_4$ niedomieszkowanych i domieszkowanych europem i neodymem.

Na podstawie otrzymanych wyników można stwierdzić, że monokryształy wykazują dużą jednorodność, a pomimo nie najlepszego przygotowania powierzchni transmisja optyczna ma wysoką wartość. W przypadku monokryształów niedomieszkowanych występuje bardzo ostra krawędź absorpcji, a następnie szybki wzrost transmisji do wartości maksymalnej. Monokryształy domieszkowane neodymem wykazują wyraźne i ostre pasma absorpcji z krawędzią absorpcji tylko nieznacznie przesunięta w stronę większych długości fal w stosunku do monokryształów niedomieszkowanych. Monokryształy domieszkowane europem lub równocześnie europem i neodymem wykazują znaczną absorpcję w zakresie widzialnym oraz bliskiej podczerwieni z wyraźnym przesunięciem krawędzi absorpcji w stronę większych długości fali.

W przypadku monokryształów niedomieszkowanych, dla których występuje wyraźna krawędź absorpcji ($\lambda = 0.33 \ \mu m$), można oszacować szerokość przerwy wzbronionej CaMoO₄: $E_g = 3.65 \text{ eV}$.

Badania topograficzne zostały wykonane na stacjach F1 i E2 w HASYLAB w Hamburgu. Badaniom poddano próbki o orientacji <001> (Camo1 i Camo2) oraz o orientacji, w której oś "z" była odchylona o 27° od normalnej do powierzchni próbki (Camo3 i Camo4). Te drugie próbki zostały wycięte z monokryształu, którego wzrost odbywał się w znacznym odchyleniu od osi "z". Określenie doskonałości strukturalnej monokryształów przeprowadzono następującymi metodami:

 metodą projekcyjnej i przekrojowej dyfrakcyjnej topografii odbiciowej przy użyciu wiązki białej promieniowania synchrotronowego;

 metodą przekrojowej dyfrakcyjnej topografii transmisyjnej przy użyciu wiązki białej promieniowania synchrotronowego;

• metodą dyfrakcyjnej wielokrystalicznej topografii odbiciowej (w wiązce monochromatycznej promieniowania synchrotronowego).

Szczegóły zastosowanych metod synchrotronowych zostały opisane w pracy W. Wierzchowskiego i wsp. [15]. Otrzymane topogramy wraz z opisami są przedstawione na Rys. 8 - 15.

Topogramy ujawniają stosunkowo dobrą jakość krystalograficzną kryształu. Nie zaobserwowano kontrastów dyfrakcyjnych pochodzących od pasm segregacyjnych, co wskazuje na jednorodność chemiczną materiału (Rys. 8 - 15).

Otrzymane obrazy ujawniają dość dużą gęstość kontrastów w formie "przecinków", fragmentów linii lub kropek (Rys. 8 - 9, 12 -14), które mogą być związane z wyjściami dyslokacji na powierzchnię próbki lub skupiskami kilku dyslokacji. Związek tych kontrastów z dyslokacjami potwierdzają transmisyjne topogramy przekrojowe (wykonane przy użyciu wąskiej szczeliny o wysokości 5 µm i szerokości 7 mm) (Rys. 11, 15). Zaobserwowano dyslokacje tworzące lokalne granice ziaren.

Granice ziaren tworzą biały lub czarny kontrast w zależności od wzajemnej dezorientacji sąsiednich ziaren (Rys. 8 - 15). Kontrasty te powstają w wyniku nakładania się lub rozsunięcia obrazów poszczególnych ziaren (różne bloki uginają promieniowanie w nieco innych kierunkach - "wybierają" z wiązki białej promieniowanie o różnej długości fali tak, by były spełnione dla nich warunki dyfrakcji - co prowadzi do wzajemnego przemieszczania się obrazów zdezorientowanych bloków). Z przemieszczenia obrazów można oszacować dezorientację, która w tym przypadku jest rzędu pojedynczych minut kątowych.

Deformację sieci krystalicznej związaną ze strukturą blokową i dyslokacjami ujawniają odbiciowe (Rys. 8b, 8c, 9b, 12b, 14b) i transmisyjne (Rys. 11, 15) topogramy przekrojowe.

Obrazy wykonane metodą topografii odbiciowej w wiązce monochromatycznej (bardziej czułej na lokalną dezorientację sieci krystalicznej) dały możliwość ujawnienia pojedynczych ziaren, jak również wygięcia płaszczyzn sieciowych (Rys. 10).

Ujawniona struktura blokowa może być spowodowana pękaniem materiału podczas procesu chłodzenia. Pękanie to związane jest z występowaniem pewnego rodzaju naprężeń termicznych.

Zaobserwowano obecność kontrastów pochodzących od rys (Rys. 8 - 10, 12 - 14) co wskazuje na pewne niedoskonałości zastosowanego procesu polerowania.





Fig. 8. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo1. Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph, b) superimposed projection and section topographs and c) section topograph.



Rys. 9. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki Camo2. Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm: a) topogram projekcyjny oraz b) nałożony topogram projekcyjny i topogram przekrojowy .

Fig. 9. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo2. Horizontal dimensions of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph and b) superimposed projection and section topographs.



Rys. 10. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce monochromatycznej fragmentów próbek Camo1 (a) i Camo2 (b). Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm.

Fig. 10. Synchrotron monochromatic beam back-reflection diffraction topographs of fragments of samples Camo1 (a) and Camo2 (b). Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width.



Transmisyjne synchrotronowe topogramy przekrojowe w wiązce białej



Fig. 11. Synchrotron white beam transmission diffraction topographs of fragments of samples Camo1 (a) and Camo2 (b). Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width.



Rys. 12. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki Camo3. Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm.: a) topogram projekcyjny oraz b) nałożony topogram projekcyjny i topogram przekrojowy.

Fig. 12. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo3. Horizontal dimensions of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph and b) superimposed projection and section topographs.



Rys. 13. Topogram odpowiadający fragmentowi próbki z Rys. 12, ale wykonany dla innego refleksu (odpowiada ugięciu na innej rodzinie płaszczyzn sieciowych); dużo lepiej (niż na Rys. 12) widoczna struktura blokowa w dolnej części zdjęcia. **Fig. 13.** Topograph of the same fragment of the sample Camo3 as in Fig. 12 but measured for a different reflection (corresponds to a different set of lattice planes); the block structure in the lower part of the photograph is much more visible than in Fig. 12.



Rys. 14. Synchrotronowe topogramy odbiciowe w wiązce białej fragmentu próbki Camo4. Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm: a) topogram projekcyjny oraz b) nałożony topogram projekcyjny i topogram przekrojowy.

Fig. 14. Synchrotron white beam back-reflection diffraction topographs of a fragment of the sample Camo4. Horizontal dimension of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width: a) projection topograph and b) superimposed projection and section topographs.



Transmisyjne synchrotronowe topogramy przekrojowe w wiązce białej

Rys. 15. Synchrotronowe topogramy transmisyjne w wiązce białej fragmentów próbek Camo3 (a) i Camo4 (b). Rozmiar każdego zdjęcia w poziomie odpowiada obszarowi próbki o szerokości 7 mm.

Fig. 15. Synchrotron white beam transmission diffraction topographs of fragments of samples Camo3 (a) and Camo4 (b). Horizontal dimensions of each photograph correspond to the region of the sample 7 mm in width.

3. Podsumowanie

Ustalono warunki wzrostu monokryształów CaMoO₄ niedomieszkowanych i domieszkowanych europem i neodymem. Otrzymano monokryształy o orientacji [001] i [100] o średnicy do 25 mm i długości do 90 mm.

Stwierdzono, że aby uzyskać bezbarwne monokryształy niedomieszkowane, bez ciemnych obszarów, konieczne jest nie tylko prowadzenie procesów w atmosferze powietrza ale dodatkowe wprowadzenie przepływu tlenu w ilości 3 - 5 ml/min.

Przeprowadzono badania transmisji optycznej i stwierdzono, że monokryształy niedomieszkowane i domieszkowane neodymem są przepuszczalne w zakresie od 330 do 3250 nm. W przypadku neodymu obserwuje się wyraźne i ostre pasma absorpcji z krawędzią absorpcji tylko nieznacznie przesuniętą w stosunku do monokryształów niedomieszkowanych. Monokryształy domieszkowane europem wykazują silną absorpcję w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, a krawędź absorpcji jest rozmyta. Natomiast transmisja tych monokryształów w zakresie podczerwieni jest tak samo wysoka jak w przypadku monokryształów niedomieszkowanych i domieszkowanych neodymem.

Monokryształy domieszkowane europem oraz europem i neodymem mają ciemne zabarwienie, gdyż pochłaniają promieniowanie widzialne, a nawet bliską podczerwień.

Monokryształy domieszkowane neodymem mają zabarwienie liliowe, związane z charakterystycznymi pasmami absorpcji.

Silna absorpcja monokryształów domieszkowanych europem, obserwowana w obszarze widzialnym i bliskiej

podczerwieni może być wynikiem oddziaływania luk kationowych z domieszką. Dalsze badania będą zmierzały do wyjaśnienia przyczyn tego efektu m.in. poprzez określenie wpływu kompensacji ładunku za pomocą sodu, charakteryzującego się promieniami jonowymi zbliżonymi do promieni jonowych wapnia [14].

Stosując opisaną wyżej procedurę można uzyskać regularne monokryształy bez defektów makroskopowych ale jedynie wtedy, gdy zawartość europu nie przekracza 1 % at. we wsadzie. Przy większej zawartości europu w stopie, w wyniku odrzucania domieszki na froncie krystalizacji podczas wzrostu, jego koncentracja w krysztale rośnie i zaczyna się wzrost śrubowy, świadczący o trudności z odprowadzeniem ciepła krystalizacji z obszaru wzrostu. Potwierdza to też obserwacja monokryształów niedomieszkowanych, które mają długie stożki wzrostu i nie ma problemów z uzyskaniem długich monokryształów.

Autorzy pragną podziękować Panu Prof. dr hab. inż. Jackowi Jagielskiemu za zachęcenie nas do prac nad wzrostem monokryształów $CaMoO_4$ domieszkowanych ziemiami rzadkimi. Panom T. Telakowi i D. Artelowi dziękujemy za pomoc w procesach wzrostu monokryształów.

Bibliografia

 Chouard N., Caurant D., Majérus O., Dussossoy J.-L., Ledieu A., Peuget S., Baddour-Hadjean R., Pereira-Ramos J.R.: Effect of neodymium oxide on the solubility of MoO₃ in an aluminoborosilicate glass, Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, 357, 2752 – 2762

- [2] Caurant D., Majerus O., Fadel E., Lenoir M., Gervais C., Pinet O.: Effect of molybdenum on the structure and on the crystallization of SiO₂–Na₂O–CaO–B₂O₃ Glasses, J. Am. Ceram. Soc. 2007, 90, 774 – 783
- [3] Dardenne K., Bosbach D., Denecke M. A., Brendebach B.: EXAFS investigation of the NaLn(MoO₄)₂ Ca₂(MoO₄)₂ solid solution series local structure. Speciation Techniques and Facilities for Radioactive Materials at Synchrotron Light Sources, Workshop Proceedings Karlsruhe, Germany, 18 20 September 2006, 193 202
- [4] Solskii I.: Growth and investigation on CMO single crystal. International Workshop on Double Beta Decay Searches, 15 - 17 October, 2009, Seoul National University, Seoul, Korea, presentation
- [5] Mikhailik V. B., Henry S., Kraus H., Solskii I.: Temperature dependence of CaMoO₄ scintillation properties. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 2007, 583, 350 – 355
- [6] Preziosi S., Soden R. R., Van Uitert L. G.: Large alkali metal and alkaline earth tungstate and molybdate crystals for resonance and emission studies, *J. Appl. Phys.*, 1962, 33, 1893
- [7] Van Uitert L. G., Swanekamp F. W., Preziosi S.: Single-crystal molybdates for resonance and emission studies, J. Appl. Phys. 1961, 32, 1176
- [8] Rubin J. J., Thomas R. A.: Preparation and fabrication of molybdate single crystals for optical maser studies,

Amer. Ceram. Soc. Bull., 1964, 43, 253

- [9] Johnson L. F., Boyd G. D., Nassau K., Soden R. R.: Continuous operation of a solid-state optical maser., *Physical Rev.*, 1962, 126, 1406
- [10] Parker H. S., Brower W. S.; Growth of calcium molybdate crystals by a temperature-gradient zone--melting technique. Crystal Growth, Proc. Inter. Conf. Boston, 1966, 489 - 491
- [11] Barbosa L. B., Reyes Ardila D., Cusatis C., Andreeta J. P.: Growth and characterization of crack-free scheelite calcium molybdate single crystal fiber, *J. Cryst. Growth*, 2002, 235, 327 - 332
- [12] Annenkov A. N., Buzanov O. A. et al.: Development of CaMoO₄ crystal scintillators for a double beta decay experiment with ¹⁰⁰Mo, *Nuclear Instruments* and Methods in Physics Research A, 2008, 584, 334 – 345
- [13] Lee S. J., Choi J. H., Danevich F.A. et al.: The development of a cryogenic detector with CaMoO₄ crystals for neutrinoless double beta decay search, *Astroparticle Physics*, 2011, 34, 732 – 737
- [14] Shannon R. D.: Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halide and chalcogenides, *Acta Cryst.*, 1976, A32, 751
- [15] Wierzchowski W, Wieteska K., Malinowska A., Wierzbicka E., Lefeld-Sosnowska M., Świrkowicz M., Łukasiewicz T., Pajączkowska A., Paulmann C.: Synchrotron diffraction topography in studying of the defect structure in crystals grown by the Czochralski method, *Acta Phys. Pol.*, 2013, 124, 350 - 359

Wysokorezystywne wzorce do pomiaru profilu rezystywności krzemowych warstw epitaksjalnych metodą oporności rozpływu w styku punktowym

Andrzej Brzozowski, Jerzy Sarnecki, Dariusz Lipiński, Halina Wodzińska

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

Streszczenie: Wykonano wzorce do kalibracji układu umożliwiającego wyznaczenie profilu rezystywności w krzemowych warstwach epitaksjalnych typu *n* i *p* o orientacji <111> i <100> z pomiarów rezystancji rozpływu styku punktowego (SR). Wykonane wzorce umożliwiają kalibrację systemu i zapewniają pomiar profilu rezystywności krzemowych warstw epitaksjalnych o rezystywności dochodzącej do 10 k Ω cm. Wdrożono procedury zawarte w instrukcjach ASTM dla przeprowadzenia pomiarów metodą sondy czteroostrzowej rezystywności monokrystalicznych płytek krzemowych przeznaczonych na wzorce do kalibracji systemu SR.

Słowa kluczowe: rezystywność, oporność rozpływu, krzem monokrystaliczny, warstwa epitaksjalna

High resistivity standards for measurement of resistivity profile in silicon epitaxial layers by spreading resistance method

Abstract: Si standards for the calibration of a spreading resistance probe for measuring the resistivity profiles of *n* and *p* type <111> and <100> oriented silicon epitaxial wafers have been performed. These standards allow both the calibration of the SR system and the measurement of resistivity distribution in silicon epitaxial layers having resistivity of up to 10 k Ω cm. Procedures for measuring the resistivity of silicon wafers used as standards for the SR systems calibration by the Four-Point Probe method have been implemented in accordance with the ASTM instruction.

Key words: resistivity, spreading resistance, monocrystalline silicon, epitaxial layer

1. Wprowadzenie

Jednym z podstawowych parametrów niezbędnych do oceny jakości płytek krzemowych z warstwą epitaksjalną jest rozkład rezystywności w głąb warstwy epitaksjalnej, czyli innymi słowy profil koncentracji nośników większościowych.

Pomiar charakterystyk C-V struktur epitaksjalnych z użyciem sondy rtęciowej (1 Hg) pozwala na stosunkowo szybkie wyznaczenie rezystywności warstwy, choć przeważnie nie dla całej grubości warstwy a jedynie w specyficznych przypadkach dla obszaru przejścia podłoże - warstwa. Metodą CV można wyznaczyć profil rezystywności wyłącznie w strukturach epitaksjalnych typu n/n^+ lub p/p^+ . W przypadku wysokiej rezystywności warstwy epitaksjalnej ($\rho > 500 \ \Omega cm$) i grubości kilkudziesięciu mikrometrów wartość rezystancji szeregowej struktury wynosi powyżej 1 kΩ, co powoduje, że wynik pomiarów jest niewiarygodny. Dla warstw epitaksjalnych o rezystywności poniżej 0,01 Ωcm nie można stosować metody CV z uwagi na niskie napięcie przebicia. Ponadto metoda CV z wykorzystaniem sondy rtęciowej jest nieprzydatna do wyznaczania profilu rezystywności dla warstw epitaksjalnych o przeciwnym typie przewodnictwa niż podłoże z uwagi na powstające na granicy podłoże - warstwa epitaksjalna złącze izolujace. Pomiar rezystywności warstwy, w przypadku takiej struktury jest możliwy metodą czteroostrzową, ale pod warunkiem znajomości położenia złącza izolującego.

Pomiar profilu rezystywności metodą "oporności rozpływu w styku punktowym" (*Spreading Resistance - SR*) na szlifach skośnych jest nie tylko metodą konkurencyjną do wymienionych metod, ale i nie mającą cechujących te metody ograniczeń. Metodą SR można mierzyć profile rezystywności od powierzchni warstwy bez względu na zbyt niską czy wysoką rezystywność warstwy epitaksjalnej.

Metoda SR jest również niezastąpiona przy pomiarach struktur wielowarstwowych, szczególnie struktur wysokorezystywnych i przy zmieniających się wewnątrz struktury typach przewodnictwa kolejnych warstw. Metodą tą można określić rezystywności poszczególnych warstw epitaksjalnych oraz ich grubości.

Pomiar metodą SR profilu rezystywności warstw epitaksjalnych czy też rezystywności monokryształów krzemu jest wiarygodny pod warunkiem posiadania odpowiednich wzorców w postaci płytek monokrystalicznych o znanej rezystywności, typie przewodnictwa *n* lub *p* oraz określonej orientacji (<111> lub <100>) [1 - 2]. System pomiarowy mierzy rezystancję rozpływu na nieznanym materiale krzemowym i z krzywej kalibracji wyznacza jego rezystywność. Pomiar profilu rezystywności w głąb warstw epitaksjalnych wykonuje się na szlifach skośnych.

Normy ASTM (American Society for Testing and Materials) F 525 [3] i F 672 [4] zalecają aby co najmniej dwa wzorce przypadały na każdą dekadę rezystywności w zakresie rezystywności od 0,0005 Ωcm do 200 Ωcm. W Zakładzie Epitaksji ITME wykonano w ciągu ostatnich kilkunastu lat wzorce o rezystywnościach > 2 kΩcm, tak aby rozszerzyć zakres pomiarowy głównie z myślą o wysokorezystywnych warstwach epitaksjalnych o grubości powyżej 100 µm wytwarzanych dla potrzeb programu RD 48 i RD 50 (*Radiation hard semiconductor devices for very high luminosity colliders*) realizowanego w CERN [5 - 8] jak i struktur v/n^+ z warstwami epitaksjalnymi o grubości > 120 µm dla wytwarzanych w ITE detektorów cząstek naładowanych [9 - 10].

2. Zasady wykonania wzorców SR

Do pomiarów rezystywności epitaksjalnych warstw Si metodą SR wykorzystuje się w Zakładzie Epitaksji ITME wzorce wykonane przez amerykańskie biuro standardów (*NBS Standard Reference Material*). Dla krzemu typu *n* o orientacji <111> i <100> rezystywność wzorców mieści się w przedziałe 0,001 – 200 Ω cm. Dla wzorców typu *p* o orientacji <111> przedział rezystywności jest nieco szerszy i mieści się od 0,0006 Ω cm do 210 Ω cm. Dla orientacji <100> rezystywności lokują się w zakresie od 0,0006 Ω cm do 77 Ω cm.

Ponieważ od kilkunastu lat wzorce krzemowe zarówno niskorezystywne jak i wysokorezystywne nie są dostępne na rynku, w Zakładzie Epitaksji ITME podjęto prace celem których było wykonanie wzorców w zakresie rezystywności od 200 Ω cm do 6000 Ω cm dla krzemu typu *n* i *p* o orientacji krystalograficznej <111> i <100>.

Normy ASTM F 525 i F 672 określają zarówno postać, jak i sposób wykonania wzorców krzemowych. Powinny to być jednorodne płytki monokrystaliczne o określonym typie przewodnictwa i orientacji krystalograficznej, których rezystywność mierzona jest metodą czteroostrzową zgodnie z normą ASTM F 84 [11]. Norma ta określa metodologię pomiarów parametrów elektrycznych i geometrycznych płytek krzemowych, z jakich wykonane zostaną wzorce oraz sposób opracowania dokumentacji pomiarowej. Płytka krzemowa służąca do wykonania wzorca powinna mieć dokładnie określoną grubość.

Do kalibracji systemu umożliwiającego pomiar profilu rezystywności w warstwach epitaksjalnych metodą "oporności rozpływu w styku punktowym" należy użyć monokrystaliczne płytki krzemowe o znanym typie przewodnictwa (*n* lub *p*), znanej orientacji (<111> lub <100>) i rezystywności wyznaczonej z wymaganą dokładnością.

Jak już wspomniano wyżej normy ASTM zalecają, by liczba krzemowych wzorców stosowanych do kalibracji miernika wynosiła co najmniej dwa wzorce na dekadę rezystywności.

Do pomiaru wartości rezystywności płytek krzemowych zgodnie z zaleceniami normy ASTM F84 wykorzystano sondę czteroostrzową, uwzględniając w ostatecznym wyniku poprawki geometryczne i temperaturowe. Próbki o określonej wartości rezystywności i wymiarach



Rys. 1. Metalowe podstawki pod płytki wzorcowe. **Fig. 1.** Metal holder for standard samples.

 $\sim 5 \ge 10 \text{ mm}$ wycięte z wzorcowych płytek krzemowych powinny być naklejone na metalowych podstawkach w kształcie krążków z jedną z płaszczyzn ściętą pod kątem $\sim 3^{\circ}$ (Rys. 1). Taka geometria podstawki umożliwia wykonanie na wzorcu krzemowym szlifu skośnego w procesie polerowania pastą diamentową i pozwala na wielokrotne odświeżanie powierzchni szlifu. Krążki można mocować do uchwytu polerki za pomocą której przeprowadza się polerowanie powierzchni szlifu przed koleją kalibracją systemu SR.

Do pomiaru metodą sondy 4 – ostrzowej podstawka z naklejoną płytką umieszczona jest na metalowym stoliku z warstwą miki izolującą elektrycznie, zamontowanym pod głowicą wyposażonym w termometr (ASTM F 84) (Rys. 5).

3. Wyznaczanie rezystywności monokrystalicznych płytek krzemowych metodą sondy czteroostrzowej

Pomiar rezystywności płytki krzemowej za pomocą sondy czteroostrzowej polega na opuszczeniu czterech igieł sondy ustawionych liniowo na powierzchnię płytki i przepuszczeniu prądu o określonym natężeniu przez płytkę między zewnętrznymi igłami, natomiast między wewnętrznymi igłami mierzony jest spadek napięcia.

Dla cienkich płytek, gdy w/S < 1 wartość rezystywności Ro wyznacza się ze wzoru:

$$Ro(T) = FV/I, \qquad (1)$$

gdzie:

$$F = F2wF(w/s)Fsp , \qquad (2)$$

oraz

V - zmierzona wartość napięcia między ostrzami sondy,

I - zadane natężenie pradu,

w - grubość płytki (w/S < 1),

S - średni rozstaw sond,

*F*2 - geometryczny współczynnik poprawkowy związany ze średnicą płytki,

F(w/s) - geometryczny współczynnik poprawkowy związany z grubością płytki,

Fsp - współczynnik poprawkowy związany z niejednakowym rozstawem sond w głowicy,

D - średnica płytki krzemowej.

Wyznaczone wartości rezystywności należy przeliczyć i przedstawić w odniesieniu do temperatury pokojowej 23 °C. Tak więc:

$$Ro(23) = Ro(T)F_{\rm T},\tag{3}$$

$$F_{\rm T} = 1 - C_{\rm T}(T - 23) , \qquad (4)$$

gdzie: $F_{\rm T}$ jest temperaturowym współczynnikiem poprawkowym, a $C_{\rm T}$ jest współczynnikiem temperaturowym oporu krzemu przedstawionym w Tabeli 5 zawartej w normie ASTM F 84.

Pomiary rezystancji płytek, które będą wzorcami przy kalibracji układu pomiarowego SR, wykonano co najmniej dziesięciokrotnie, dla dwóch kierunków przepływu prądu elektrycznego w płytce, dla której uprzednio zmierzono grubość. Z tego też miejsca wycięto fragment płytki naklejany na podstawkę (Rys 1).

3.1. Pomiar odległości igieł w sondzie pomiarowej i wyznaczenie wartości współczynnika poprawkowego *Fsp*

Pomiary rezystywności płytek wzorcowych przeprowadzono stosując japońską sondę czteroostrzową f-my Kokusaj Electric model VR 20. Wykorzystano tylko linię pomiaru napięcia przy ustalonej wartości natężenia prądu (V/I). W mierniku zainstalowana jest głowica czteroostrzowa angielskiej f-my Kulicke & Soffa. Igły wykonane są z węglika wolframu. Promień krzywizny ostrzy wynosi 40 µm, a obciążenie głowicy równe jest 200 g.

W celu oceny sondy i wyznaczenia współczynnika *Fsp*, zgodnie z zaleceniami normy ASTM F 84, wykonano dziesięć opuszczeń głowicy sondy na wypolerowaną płytkę arsenku indu. Materiał ten jest zdecydowanie bardziej miękki niż krzem, tak że igły pozostawiły na płytce wyraźne ślady ostrzy. Efektu takiego nie zaobserwowano dla płytki krzemowej mimo stosowania dużo większych obciążeń głowicy niż zalecane w praktyce pomiarowej. Zmierzono odległości środków igieł wzdłuż osi igieł (oś x) oraz średnie odchylenie igieł w kierunku prostopadłym do osi igieł (oś y) (Rys. 2).

Średnie odchylenie igieł w kierunku osi y wyniosło 0,017 mm, podczas gdy normy ASTM dopuszczają wartość



Rys. 2. Ustawienie igieł w sondzie pomiarowej. **Fig. 2.** Needle setup in a 4-point probe.

odchylenia do 0,150 mm. Średnia odległość igieł w głowicy sondy czteroostrzowej S = 1,0002 mm, czyli w porównaniu z wartością nominalną 1 mm różnica wynosi 0,02 %. Wynik ten świadczy dobrze o jakości głowicy i jest efektem konstrukcji głowicy, w której igły pomiarowe poruszają się w rubinowych tulejach, zapewniających nawet po długim okresie pomiarów bardzo dobrą powtarzalność odległości między miejscami kontaktu igieł z mierzonym materiałem. Ze wzoru:

$$Fsp = 1 + 1,082 [1 - (S2/s)],$$
 (5)

wyznaczono wartość współczynnika poprawkowego: *Fsp* = 0,9987.

3.2. Geometryczne współczynniki poprawkowe F(w/s) i F_2 oraz temperaturowy współczynnik poprawkowy C_T

W celu usprawnienia pomiarów rezystywności, przedstawione w normie ASTM F84 tabele z wartościami współczynników poprawkowych przybliżono wielomianami trzeciego lub czwartego stopnia, a w programie Excel opracowano algorytmy do szybkiego przeliczania wyników pomiarowych. Szablony do wydruków danych pomiarowych (dokumentację pomiarową) opracowano zgodnie z zaleceniami przedstawionymi w normie ASTM F84.

Geometryczny współczynnik poprawkowy związany z grubością płytki F(w/s) przybliżono funkcją, która jest wielomianem czwartego stopnia:

$$F(w/s) = A_0 + A_1(w/s) + A_2(w/s)^2 + A_3(w/s)^3 + A_4(w/s)^4,$$
(6)

gdzie: $A_0 = 1,0429286, A_1 = -0,36289322, A_2 = 1,0943182, A_3 = -1,3459596, A_4 = 0,49242424.$

Wynik tego przybliżenia przedstawiono na Rys. 3.



Rys. 3. Geometryczny współczynnik poprawkowy w funkcji *w/S.* **Fig. 3.** Thickness correction factor versus *w/S* ratio.

Współczynnik poprawkowy związany z średnicą płytki F_2 przybliżono wielomianem trzeciego stopnia:

$$F_2 = A_0 + A_1(w/s) + A_2(w/s)^2 + A_3(w/s)^3, \qquad (7)$$

gdzie: $A_0 = 4,531750$, $A_1 = 0,096280942$, $A_2 = -43,342810$, $A_3 = 62,948324$.

Porównanie stabelaryzowanych danych zawartych w normie ASTM F84 z przebiegiem krzywej aproksymującej przedstawia Rys. 4.



Rys. 4. Geometryczny współczynnik poprawkowy w funkcji S/D. **Fig. 4.** Correction factor F, versus S/D ratio.

Wartości współczynnika temperaturowego oporu krzemu $C_{\rm T}$ zestawione w tabeli 5 w normie ASTM F 84 nie można było przybliżyć jedną prostą funkcją. W tym przypadku do szybkiego wyliczenia poprawek w arkuszu Excela zastosowano funkcję wyszukiwania (WYSZUKAJ PIONOWO), która dla wstępnie wyznaczonej rezystywności płytki, wyszukuje z pierwszej kolumny tabeli wartość rezystywności i "zwraca" wartość drugiej lub trzeciej kolumny, a więc wartość $C_{\rm T}$ dla krzemu typu *n* lub *p*.

Tak opracowane arkusze kalkulacyjne (osobno dla krzemu typu n i p) umożliwiły z pomiarów U/I przy uwzględnieniu omówionych współczynników poprawkowych, szybkie i bezbłędne wyznaczenie rezystywności w temperaturze pokojowej (23 °C) płytek krzemowych użytych do wykonania wzorców.

4. Pomiar rezystywności monokrystalicznych wzorców krzemowych

Rezystywność płytek krzemowych zmierzono za pomocą sondy czteroostrzowej ze specjalnie do tego celu zainstalowanym i uziemionym metalowym stolikiem pokrytym miką z zamontowanym termometrem (Rys. 5).

Posiadany zestaw wzorców uzupełniony został o wzorce wykonane z krzemu monokrystalicznego: typu n i p o orientacji <111> oraz <100> i rezystywnościach od 200 Ω cm do 6000 Ω cm.

Przy takim doborze rezystywności nowe wzorce uzupełniają od strony wyższych rezystywności dotychczasowy zestaw wzorców (*NBS Standard Reference Material*), jakim dysponował Zakład Epitaksji ITME i umożliwiają pomiar profili rezystywności krzemowych warstw epitaksjalnych o wyższych rezystywnościach niż było to dotychczas możliwe.

Po około godzinnym okresie stabilizacji temperatury przeprowadzano pomiar spadku napięcia między wewnętrznymi igłami przepuszczając prąd o stałym natężeniu między zewnętrznymi igłami. Stosowano prad o najmniejszej możliwej wartości natężenia 0,1 mA. Pomiar przeprowadzano od strony matowej (szlifowanej) płytki. Taka powierzchnia zapewniała z igłami kontakt o mniejszej rezystancji umożliwiający otrzymanie zbliżonych wartości mierzonego napięcia przy zmianie kierunku przepływu prądu. Płytki mierzone były dziesięciokrotnie przy dwóch polaryzacjach igieł w miejscu, z którego następnie wycinano prostokąty o wymiarach ~ 5 x 10 mm. Za pomocą termometru zainstalowanego w mosiężnym stoliku określano temperaturę pomiaru (Rys. 5) zgodnie z wymaganiami normy ASTM. Rezystywności płytek na wzorce wyznaczono z wykorzystaniem możliwości obliczeniowych arkusza kalkulacyjnego Excel.



Rys. 5. Metalowy stolik z termometrem do pomiaru rezystywności monokrystalicznych płytek krzemowych.

Fig. 5. Metal table with a thermometer for measurement of the resistivity of silicon monocrystalline wafers.

Nr	Nazwa wzorca	Typ przewod.	Orientacja kryst.	Rezystywność	3 SD [%]
1 2	1N17	"N"	<111>	757,7	5,22
	1N18	"N"	<111>	3279	16,1
3	1N19 1P17	"N" "P"	<111> 111	6359 684,0	19,3 6,72
5	1P18	"P"	<111>	968,1	6,94
6	1P19	"P"	<111>	4517	5,70
7	0N17	"N"	<100>	542,0	17,9
8	0N18	"N"	<100>	1890	0,69
9	0N19	"N"	<100>	5896	5,39
10 11 12 13	0P17 0P18 0P19 0P20	"P" "P" "P" "P"	<100> <100> <100> <100> <100>	111,9 428,9 3413 6181	4,29 3,72 8,95 6,06

Tab. 1. Zestawienie wykonanych wzorców do kalibracji systemu mierzącego profile rezystywności metodą oporności rozpływu w styku punktowym.

Tab. 1. List of standards made for the calibration of the system for measuring the resistivity profile by the spreading resistance method.



Rys. 6. Pudełko ze wzorcami do kalibracji systemu pomiarowego metodą oporności rozpływu w styku punktowym.

Fig. 6. Box of standards used for the calibration of the system by the spreading resistance method.

Wyniki pomiaru rezystywności przedstawiono w Tab. 1. Zestaw wzorców wykonanych przez Amerykańskie Biuro Standardów (*NBS Standard Reference Material*) wraz z wzorcami wykonanymi w ITME przedstawiono na Rys. 6. Zdjęcie przedstawia komplet wzorców do pełnej kalibracji systemu dla krzemu typu *n* o orientacji <111>

5. Kalibracja systemu do pomiaru profili rezystywności warstw epitaksjalnych metodą oporności rozpływu w styku punktowym

Pomiar rezystywności metodą oporności rozpływu w styku punktowym sprowadza się w praktyce do pomiaru rezystancji kontaktu ostrze - półprzewodnik. Rezystywność próbki jest proporcjonalna do zmierzonej rezystancji, a współczynnikiem proporcjonalności jest wartość promienia efektywnego kontaktu.

Ze względu na to, że ostrze pomiarowe tworzy z powierzchnią półprzewodnika szereg mikrokontaktów, których część jest omowa, a część prostująca, a ich liczba i stosunek ilościowy zależy od nacisku sond, od stanu mierzonej powierzchni półprzewodnika i promienia ostrza, nie można dokładnie wyliczyć wartości efektywnego promienia kontaktu. Wyznacza się go doświadczalnie poprzez pomiar zależności rezystancji rozpływu od znanej rezystywności wzorcowych płytek krzemowych.

Kalibracja systemu przeprowadzana jest po ustaleniu parametrów warstw, które będą mierzone, a więc typu przewodnictwa i orientacji krystalograficznej.

Kalibracja jak i pomiar powinny przebiegać w tych samych warunkach tj. w tej samej temperaturze, oświetleniu i wilgotności. Wzorce, jak i próbki powinny mieć identycznie przygotowane powierzchnie. Przed pomiarem powierzchnie wzorców odświeża się przez zdjęcie cienkiej warstwy tlenku, który powstaje z biegiem czasu na powierzchni wzorców. System pomiarowy wymaga powtórnego kalibrowania przy każdym uszkodzeniu igieł. Długie pomiary wymagają kontroli kalibracji ze względu na deformację (uklepywanie) igieł i zmianę powierzchni kontaktu igła-półprzewodnik. Ze względu na wpływ orientacji i typu przewodnictwa na twardość krzemu, wymagana jest kalibracja dla obu typów przewodnictwa n i p oraz orientacji krystalograficznej <111> i <100>.

Zgodnie z normą ASTM F 525 krzywe kalibracyjne przybliża się dopasowanym do punktów doświadczalnych wielomianem lub linią łamaną, odcinkowo - prostą, łączącą najbliższe punkty doświadczalne.

Przykładowe krzywe kalibracyjne z uwzględnieniem wykonanych wysokorezystywnych wzorców przedstawiono na Rys. 7 - 8. W tym przypadku punkty doświadczalne przybliżono wielomianem trzeciego stopnia.



Rys. 7. Krzywe kalibracyjne dla dwóch typów przewodnictwa i orientacji. Pełny zakres kalibracji systemu SR.

Fig. 7. Calibration curves for *n* and *p* type silicon, with the <111> and <100> orientation. Full range of the SR systems calibration.



Rys. 8. Krzywe kalibracyjne dla dwóch typów przewodnictwa i orientacji. Wysokorezystywny zakres kalibracji systemu SR. **Fig. 8.** Calibration curves for *n* and *p* type silicon, with the <111> and <100> orientation. High-resistivity range of the SR systems calibration.

Na Rys. 8 naniesiono błędy pomiarowe rezystancji rozpływu i rezystywności wysokorezystywnych wzorców. Za wartość błędu przyjęto wartość maksymalnego potrójnego standardowego odchylenia pomiarów wartości rezystywności mierzonej za pomocą sondy czteroostrzowej, jak i oporności rozpływu w styku punktowym dla poszczególnych typów przewodnictwa, jak i orientacji krystalograficznej. Wielomian trzeciego stopnia najlepiej przybliżył punkty doświadczalne.

6. Pomiar profilu rezystywności w wysokorezystywnych, krzemowych warstwach epitaksjalnych

Na Rys. 9a - 9b przedstawiono wyniki pomiarów profili rezystywności wysokorezystywnych, krzemowych warstw epitaksjalnych.

Pomiary wykonano metodą oporności rozpływu w styku punktowym i metodą CV. Przeprowadzono je po kalibracji miernika SR z uwzględnieniem wykonanych wysokorezystywnych wzorców. Do pomiarów rozkładu rezystywności przygotowano krzemowe struktury epitaksjalne z warstwami o takiej grubości, jaka nie wiąże się z koniecznością korygowania zmierzonego profilu rezystywności. W takim przypadku poprawki wynikające z przyjętej metody korekcji są mniejsze niż błąd pomiaru metody SR. Metody korekcji i stosowane procedury korekcyjne przedstawiono np. w pracach [12 - 13].

Na Rys. 10 przedstawiono pomiary profili rezystywności w wysokorezystywnych strukturach wielowarstwowych. Dla warstwy zewnętrznej (warstwa 2) przedstawiono wyniki pomiarów rezystywności metodą czteroostrzową, metodą SR oraz wyznaczone z charakterystyki C-V dla struktury kontrolnej typu n/n^+ . Dla warstwy wewnętrz-



Rys. 9a - 9b. Profile rezystystywności krzemowych, wysokorezystywnych warstw epitaksjalnych mierzone metodą oporności rozpływu w styku punktowym i metodą CV.

Fig. 9a - 9b. Resistivity profiles of high-resistivity epitaxial layers measured by the SR and CV method.



Rys. 10. Porównanie wyników pomiarów rezystywności w krzemowej wysokorezystywnej strukturze epitaksjalnej typu $n/p/p^+$. **Fig. 10.** Comparison of resistivity results for a high-resistivity double-layer epitaxial structure.

nej (warstwa 1) przedstawiono wynik pomiaru profilu rezystywności wykonanego metodą oporności rozpływu w styku punktowym oraz pomiaru metodą CV po strawieniu warstwy zewnętrznej. Wartości rezystywności otrzymane w wyniku pomiarów wspomnianymi metodami wykazują zadawalającą zgodność, to znaczy mieszczą się w granicach błędu metody SR czyli \pm 15 %.

8. Podsumowanie

Wykonano wzorce do kalibracji systemu mierzącego metodą oporności w styku punktowym rezystywność krzemowych warstw epitaksjalnych typu *n* i *p* o orientacji <111> i <100>. Wykonane wzorce umożliwiają kalibrację systemu i zapewniają pomiary rozkładu rezystywności krzemowych warstw epitaksjalnych o rezystywności do 10 k Ω cm.

Dla przeprowadzenia pomiarów rezystywności metodą sondy czteroostrzowej monokrystalicznych płytek krzemowych przeznaczonych do wykonania wzorców dla kalibracji systemu SR wdrożono procedury zawarte w instrukcjach ASTM.

Bibliografia

- Mazur R. G., Dickey D. H.: Spreading resistance technique for resistivity measurements on silicon, J. *Electrochem. Soc.*, 1966, 113, 255 - 259
- [2] Morris B. L.: Some device applications of spre-

ading resistance measurements on epitaxial silicon, J. Electrochem. Soc., 1974, 121, 422 - 426

- [3] Standard Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafers Using s Spreading Resistance Probe, *Annual Book of ASTM Standards*, 1996, vol 10.05
- [4] Standard Test Method for Measuring Resistivity Profiles Perpendicular to the Surface of a Silicon Wafer Using a Spreading Resistance Probe, Annual Book of ASTM Standards, 1996, vol 10.05
- [5] Calvo D., De Remigis P., Osmic F., Riedler F., Stefanini G., Wheadon R.: Thinned epitaxial silicon hybrid pixel sensors for PANDA experiment, *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. A*, 2008, 594, 29 - 32
- [6] Kaska K., Moll M., Fahrer M., Study on 150 μm thick *n*and *p*- type epitaxial silicon sensors irradiated with 24 GeV/c protons and 1 MeV neutrons, *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. A*, 2010, 612, 482 - 487
- [7] Khomenkov V., Bisello D., Bruzzi M., Candelori A., Litovchenko A., Piemonte C., Rando R., Ravotti F., Zorzi N.: Irradiation effects on thin epitaxial silicon detectors, *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. A*, 2006, 568, 61 - 66
- [8] Lindström G., Fretwurst E., Hönniger F., Kramberger G., Möller-Ivens M., Pintilie I., Schramm A., Radiation tolerance of epitaxial silicon detectors at very large proton fluences, *Nucl. Inst. & Meth. in Phys. Res. A*, 2006, 556, 451 - 458
- [9] Węgrzecki M., Bar J., Budzyński T., Cież M., Grabiec P., Kozłowski R., Kulawik J., Panas A., Sarnecki J., Słysz W., Szmigiel D.. Węgrzecka I., Wielunski M., Witek K., Yakushev A., Zaborowski M.: Design and properties os silicon charged-particle detectors developed at the Institute of Electron Technology (ITE), *Proc. of SPIE*, vol. 8902 890212
- [10] Węgrzecka I., Panas A., Bar J., Budzyński T., Grabiec P., Kozłowski R., Sarnecki J., Słysz W., Szmigiel D.. Węgrzecki, M. Zaborowski M.: Technology of silicon charged-particle detectors developed at the Institute of Electron Technology (ITE), *Proc. of SPIE*, vol. 8902 890211
- [11] Standard Test Method for Measuring Resistivity of Silicon Wafere With an in-Line Four-Point Probe, *Annual Book of ASTM Standards*, 1996, vol. 10.05
- [12] Pułtorak J, Sikorski S., Piotrowski T.: Metodyka pomiaru rozkładu rezystywności krzemu poprzez pomiar rezystancji rozpływu. *Prace Instytutu Technologii Elektronowej CEMI*, 1990, 2, 1 - 11
- [13] Brzozowski A., Oczkiewicz B.: Korekcja profilu rezystywności przy wykorzystaniu metody rezystancji rozpływu, *Materiały Elektroniczne*, 1987, 2, 37 - 45

Wykorzystanie zjawiska powierzchniowej fali akustycznej w aplikacjach systemów mikroprzepływowych – przegląd rozwiązań

Andrzej Nowek

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

Streszczenie: W artykule dokonano przeglądu najbardziej interesujących rozwiązań z zakresu systemów mikroprzepływowych wykorzystujących zjawisko akustycznych fal powierzchniowych (AFP). Przemieszczanie obiektów o skali wielkości porównywalnej z rozmiarami komórek, oddzielenie ich z próbek o złożonym składzie oraz kontrola ich położenia w obszarze mikrosystemu są ważnym elementem metodyki badawczej w zakresie biomedycznych badań podstawowych. Jest to obecnie bardzo dynamicznie rozwijająca się dziedzina, która jest szczególnie cenna w aspekcie aplikacji w systemach Lab on Chip, gdzie możliwość nieinwazyjnego manipulowania obiektem badań jest szczególnie pożądana. Zastosowania, które są obecnie przedmiotem badań obejmują zagadnienia z zakresu segregowania cząstek z zawiesiny w cieczy, ich oddzielania oraz manipulowania pojedynczymi cząstkami w obszarze mikrokanału.

Slowa kluczowe: akustyczna fala powierzchniowa, przetwornik międzypalczasty, akustoforeza, mikroprzepływy, Lab on Chip

Applications of microfluidic system based on surface acoustic wave phenomenon – overeview

Abstract: In this paper the most interesting solutions in the field of microfluidic systems using surface acoustic waves (SAW) are reviewed. Moving objects, of a size scale comparable to the size of cells, their separation from the samples having a complex composition and control of their position in the area of a microchannel, constitute an important element of the methodology of biomedical basic research. Nowadays it has become a rapidly growing branch of science, which is particularly attractive in terms of its applicability to Lab on Chip systems, in the case of which the non-invasive manipulation of the studied object is a key issue. The applications that are currently examined include problems related to the separation of particles from a suspension in a liquid and the manipulation of individual particles in the area of a microchannel.

Key words: surface acoustic wave, interdigital transducer, acoustophoresis, micro flow, Lab on Chip

1. Wprowadzenie

Tematyka artykułu wiąże się z badaniami oraz aplikacjami układów i systemów mikroprzepływowych. Aplikacyjnie systemy mikroprzepływowe są najczęściej wykorzystywane w rozwiązaniach związanych z: przemieszczaniem cieczy, roztworów i zawiesin, syntezą chemiczną, separacją oraz agregacją cząstek w mikro-nanoskali. Są także szeroko wykorzystywane w analitycznych układach i przyrządach, których funkcja wiąże się z charakteryzacją – tkanek, mikroorganizmów, komórek oraz białek – w zakresie biomedycznych badań podstawowych.

Historycznie pierwszego przykładu unieruchomienia i przemieszczania w przestrzeni cząstek materiału o właściwościach dielektrycznych i rozmiarach pojedynczych mikrometrów dokonano w roku 1986 [1]. Od tego czasu za pomocą pęsety optycznej (*Optical Tweezers*) wykonywano wiele rodzajów badań mikro i nano obiektów: bakterii, komórek, DNA, wirusów, mikrocząstek materiałów metalicznych i dielektrycznych [2 - 4]. Pojawienie się technologii MEMS (*Micro Electro-Mechanical System*), a w szczególności systemów integrujących moduły, struktury czujnikowe, struktury aktuacyjne – związane z zagadnieniami przemieszczania cieczy w ramach mikrostruktury zintegrowanego układu, wykorzystujących techniki cienkowarstwowe oraz pozwalających na miniaturyzację systemów spowodowało w ostatnim czasie powstanie wielu alternatywnych technik [5 - 13].

Alternatywnym sposobem separowania i agregowania cząstek z zawiesin jest wykorzystywanie fal akustycznych objętościowych oraz powierzchniowych z zakresu 10 – 1000 MHz. Szczególnym aspektem akustycznej fali powierzchniowej (AFP) jest propagacja na obszarze powierzchni kontaktu ciecz - ciało stałe [15] wywołująca powstanie pola ciśnień [25 - 27] lub lokalnej różnicy ciśnienia, która powoduje przepływ cieczy w obszarze mikrokanału lub mikrosystemu oddziaływując również na obiekty w jej objętości [19]. Pole ciśnień pozwala na oddziaływanie na cząstki w zawiesinie w cieczy. Przedmiotem artykułu są zjawiska dotyczce AFP, a metoda dotycząca ich generacji wynika z zastosowania materiałów piezoelektrycznych i przetworników międzypalczastych [14].

Jednym z kierunków badań, które w ostatnich pięciu latach zyskały zainteresowanie wielu zespołów badawczych jest wykorzystanie w konstrukcji systemów mikroprzepływowych przetworników międzypalczastych. Przetworniki te mają obecnie bardzo wiele zastosowań, a dzięki ich przydatności w przemyśle telekomunikacyjnym od połowy lat sześćdziesiątych były przedmiotem wyczerpujących opracowań naukowych, wyniki których



Rys. 1. Konstrukcja międzypalczastego przetwornika [14] oraz kierunek propagującej AFP [15].

Fig. 1. Schematic design of the interdigital transducer [14] and direction of the propagating SAW[15].

są z powodzeniem wykorzystywane do budowy urządzeń o bardzo interesujących właściwościach. Jednym z najbardziej atrakcyjnych aspektów używania przetwornika międzypalczastego w układach mikroprzepływowych do przemieszczania manipulowania płynem lub zawiesiną jest ich wysoka sprawność. Wynika to z koncentracji energii w obszarze kontaktu powierzchni przetwornika z cieczą. Obszar oddziaływania akustycznej fali powierzchniowej (AFP) jest ograniczony do wielkości porównywalnej z długością fali [15]. Pozwala to na przeprowadzanie wszystkich niezbędnych operacji mikroprzepływowych na obszarze zminiaturyzowanego mikrosystemu, który ponadto może być sterowany za pomoca niewielkiego przenośnego układu sterującego [16]. Dzięki aplikacjom wykorzystującym AFP możliwe jest projektowanie i wytwarzanie mikrosystemów Lab on Chip, które będą mogły być nazwane w pełni zminiaturyzowanymi i nie będą wymagały dodatkowej zewnętrznej infrastruktury jak np. pompy czy generatory sterujące, w innych przypadkach niezbędnej do zrealizowania ich funkcji utylitarnej.

Korzystnym czynnikiem dzięki któremu wykorzystanie przetworników międzypalczastych jest bardzo atrakcyjne w aplikacjach mikroprzepływowych jest prosta konstrukcja samego przetwornika (Rys. 1). Wytworzenie mikrosystemu wymaga użycia klasycznych metod litograficznych stosowanych technologii mikroelektroniki. Metody wytwarzania materiałów piezoelektrycznych w formie cienkich warstw (1 - 4 µm) wykorzystywanych w konstrukcji mikrosystemów pozwalają na wytwarzanie atrakcyjnych komercyjnie produktów finalnych.

2. Transport płynów w mikrokanale

Podstawową funkcją realizowaną przez układy mikroprzepływowe jest kontrolowany przepływ cieczy przez system. W przypadku systemów mikroprzepływowych wykorzystujących przetworniki międzypalczaste, możliwe jest zintegrowanie z systemem elementów, które pozwalają na wymuszanie przepływu w mikrokanale. Urządzenia takie można podzielić na: otwarte – takie w których mikrokanał w trakcie przepływu pozostaje otwarty po stronie napływu oraz wypływu cieczy, oraz



Rys. 2. Schemat transportu cieczy przez otwarty z obu stron mikrokanał wykonany z PDMS.

Fig. 2. Transport of liquid in the both side open microchannel fabricated using PDMS.

zamknięte, w których ciecz przepływa w obrębie odizolowanego obiegu struktury mikrosystemu. W przypadku układów zamkniętych w trakcie realizowania funkcji przepływu nie występuje kontakt ciecz – gaz – ciało stałe, natomiast ma to miejsce w układzie otwartym.

Cecchini i współautorzy jako pierwsi opublikowali [17 - 18] przykład przetwornika międzypalczastego na którego powierzchni umieszczono mikrokanał z polidimetylosiloksanu (PDMS). Kanał zorientowano tak, że jego oś symetrii jest równoległa do kierunku propagacji fali (Rys. 2). Transport cieczy w mikrokanale jest rezultatem lokalnej atomizacji menisku. Tak wytworzone krople są osadzane przed meniskiem powodując jego powolne przemieszczanie w kierunku propagacji fali akustycznej.





Fig. 3. Microchannel cut directly in the layer of a piezoelectric material (LiNbO₃) [19].

Podobne rozwiązanie zaproponowano wykonując mikrokanał bezpośrednio w warstwie materiału piezoelektrycznego (Rys. 3)[19].

Ciekawym mechanizmem opisanym w wyniku przeprowadzonych badań jest zmiana charakteru przepływu w mikrokanale (Rys. 4). Częstotliwość generowanej fali akustycznej we wszystkich przedstawionych na obrazach (Rys. 4) przypadkach, była stała i wynosiła 20 MHz. Wyznaczona wartość długości fali dźwiękowej w wodzie $\lambda_{\rm f}$ dla temperatury pokojowej w opisanym przypadku wyniosła $\lambda_{\rm f} \approx 73$ µm [19]. Autorzy określili, że w przypadku kiedy szerokości kanału *W* spełnia warunek $W > \lambda_{\rm c} \approx 73$ µm



Rys. 4. Zmiana charakteru przepływu w funkcji szerokości kanału *W*. Jednorodny przepływ (a) [19] zmienił się w oscylująco-wirowy wtedy kiedy $W > \lambda_f \approx 73 \ \mu\text{m}$ obrazy (b) - (d) [19]. **Fig. 4.** Change of flows character as a function of the channels width *W*. Homogeneous flow (a) [19] has changed into oscillating- vortex flow when $W > \lambda_f \approx 73 \ \mu\text{m}$; pictures (b) - (d) [19].

charakter przepływu zmienia się z jednorodnego w oscylująco-wirowy. Przepływ turbulentny w obszarze kanału może być wykorzystany do mieszania roztworów składowych w obrębie kanału przy jednoczesnym wymuszeniu przepływu, a wyboru sposobu działania systemu można dokonać na etapie projektowania.



Rys. 5. Generowana w systemie powierzchniowa fala akustyczna prowadzi do wytworzenia parabolicznego profilu (A) prędkości przepływu [21] płynu w układzie. Widok zintegrowanego mikrosystemu (B) [21].

Fig. 5. Surface acoustic wave generated in the system leads to the formation of a parabolic profile (A) of the flow rate of the liquid [21]. View of an integrated microsystem (B) [21].

Przykładem mikrosystemu w którym przepływ cieczy jest możliwy w obrębie odizolowanego obiegu jest aplikacja zaproponowana przez Fillafera i współautorów (Rys. 5) [21]. W odróżnieniu od powyżej prezentowanych rozwiązań nie występują w tym przypadku problemy związane z ustaleniem stałej prędkości przepływu wynikające z niestabilności linii kontaktu cieczy podlegającej atomizacji po stronie napływu, histerezy zwilżania lub zanieczyszczeń powierzchni. Rozwiązanie to zostało z powodzeniem wykorzystane w badaniach biomedycznych [22 - 23] dotyczących oddziaływania między komórkami [22], czy też komórkami oraz cząstkami [21]. W systemach tego typu możliwe jest odtworzenie warunków w jakich przebiegają oddziaływania np. w rzeczywistych naczyniach krwionośnych. W tradycyjnych systemach zastosowanie np. pomp strzykawkowych powodowało występowanie czasowego ograniczenia przebiegu eksperymentu związanego ze skończoną objętością cieczy w pompie. W przypadku przedstawionych mikrosystemów cyrkulacja cieczy



Rys. 6. Schemat konstrukcji systemu mikrokanałów tworzących siatkę 5 x 5. W układzie wykorzystano cztery przetworniki międzypalczaste [24].

Fig. 6. Design of a 5×5 square microchannel grid. The system uses four interdigital transducers [24].

może być wymuszana w ramach czasowych, zgodnie z wymogami eksperymentu, a obserwacji są poddawane te same obiekty badań np. komórki, które znajdowały się w systemie od początku przebiegu eksperymentu.

Kolejnym wariantem konstrukcji z odizolowanym obiegiem cieczy jest system wykorzystujący cztery przetworniki (Rys. 6). System ten [24] pozwala na ukierunkowany przepływ płynów w kontrolowany sposób przez siatkę pięciu przecinających się mikrokanałów. Autorzy przedstawili możliwości układu kierując przepływem z rezerwuaru do zdefiniowanego miejsca przeznaczenia oraz rozdzielając strugę w trakcie jej przepływu [24].

3. Sortowanie i manipulowanie cząstkami

Drugą grupę przyrządów stanowią systemy przepływowe przeznaczone do manipulowania położeniem czastek w mikrokanale. Jak do tej pory opublikowano przykłady wykorzystania tego typu systemów do przemieszczania i sortowania mikrocząstek o właściwościach dielektrycznych, komórek [25 - 27] oraz fragmentów tkanek czy też mikroorganizmów jednokomórkowych [32]. Rys. 7 przedstawia zasadę działania urządzeń w których wytwarzana jest stojąca fala akustyczna. Mikrokanał wykonany jest z polidimetylosiloksanu (PDMS) na powierzchni materiału piezoektryka. W zależności od konstrukcji możliwe jest umieszczanie pary przetworników naprzeciw siebie (Rys. 7A) lub zorientowanych pod kątem 90° (Rys. 7B) [26]. Następnie do tak wykonanego mikrosystemu poprzez wymuszenie przepływu różnicą ciśnień doprowadza się zawiesinę cząstek. Po ustabilizowaniu przepływu do obydwu przetworników dołączany jest sygnał sterujący, którego częstotliwość zmienia się w zakresie częstotliwości radiowych RF.

W ten sposób generowane są dwie fale akustyczne, które propagują w zależności od zorientowania przetworników przeciw sobie (Rys. 7A) lub pod kątem prostym (Rys. 7B). Interferencja AFP powoduje powstanie stojącej



Rys. 7 Schemat sposobu uporządkowania cząstek w układach wykorzystujących stojącą falę akustyczną.(A) wzór powstały w przypadku kiedy dwa przetworniki są zorientowane naprzeciw siebie [26].(B) Wzór powstający kiedy dwa przetworniki są zorientowane względem siebie pod kątem prostym [26].

Fig. 7. Diagram of the arrangement of particles in systems using a standing acoustic wave. (A) The pattern developed when two interdigital transducers are oriented opposite each other [26]. (B) The pattern formed when two transducers are oriented perpendicular to each other [26].

akustycznej fali powierzchniowej. W płynie znajdujacym sie w mikrokanale prowadzi to do powstania rozmieszczonych periodycznie w obszarze mikrokanału [25 - 27] obszarów niskiego (węzeł ciśnienia) i wysokiego ciśnienia (anty węzeł ciśnienia) cieczy. Stojąca akustyczna fala powierzchniowa przechodzac do płynu powoduje powstanie postaci fali podłużnej tzw. fali wyciekajacej wywołującej różnice ciśnień w objętości cieczy w kanale [28 - 30]. Różnice ciśnień oddziaływują na cząstki w płynie i powoduja ich przemieszczanie w kierunkach "węzłów ciśnienia" lub "anty wezłów ciśnienia". Możliwe jest w ten sposób agregowanie czastek w pożadanym obszarze mikrokanału. Przykładem praktycznego wykorzystania powyżej opisanej techniki jest aplikacja do segregowania cząstek przedstawiona na Rys. 8 [27]. Mieszanina dwu różnych cząstek jest doprowadzana do systemu kanałem środkowym i centrowana z boków przez dwie szybsze strugi płynu - buforu.

Cząstki w mieszaninie w obszarze oddziaływania fali powierzchniowej odmiennie reagują na siłę oddziaływania akustycznego, której wielkość zależy od rozmiaru cząstek. Powoduje to ich oddzielenie i skierowanie do różnych mikrokanałów odpływowych.

Alternatywny sposób separowania cząstek został zaproponowany przez X. Ding i współautorów [31]. Także w tym przypadku wykorzystywana jest stojąca powierzchniowa fal akustyczna, z tym że w przypadku omawianej aplikacji zastosowany został szerokopasmowy przetwornik międzypalczasty, który pozwala zmieniać częstotliwość fali w zakresie od ~ 9,5 MHz do ~ 14,5 MHz. Zmieniając częstotliwość możliwe jest "przesuwanie" obszarów w których występują "węzły ciśnienia". Zmiana



Rys. 8. (A) Schemat ilustrujący mechanizm separacji [27] wykorzystujący stojącą akustyczną falę powierzchniową. (B) Przekrój ogniskowanej hydrodynamicznie strugi. (C) Przekrój obszaru separowania. Węzły ciśnienia znajdują się na granicy ścian mikrokanału – gdzie przyciągane są cząstki.

Fig. 8. (A) Diagram illustrating the separation mechanism [27] using standing surface acoustic waves. (B) The cross-section of the hydrodynamically focused stream consisting of particles. (C) Cross-section of the area of separation. Pressure nodes are located on the border of microchannel walls where the particles are attracted.



Rys. 9. Mechanizm działania pęsety akustycznej [32]. Sygnał sterujący o częstotliwości f_1 Wytwarza w szerokopasmowych przetwornikach miedzy palczastych stojącą falę akustyczną. Zmiana częstotliwości sygnałów sterujących na f_2 powoduje zmianę położeń "węzłów ciśnień" wewnątrz mikrokanału co powoduje wytworzenie wektora siły, który oddziałuje na cząstkę i powoduje jej przemieszczanie [32] o odległość Δx do miejsca położenia "węzła ciśnienia".

Rys. 9. Working mechanism of acoustic tweezers [32]. The control signal with frequency f_1 produces the standing acoustic wave between two broadband Interdigital Transducers. Change of the frequency of the control signals into f_2 alters the positions of the "pressure nodes" inside the microchannel, resulting in the generation of a vector of force which acts on the particle, thus causing its to movement [32], at a distance Δx to the new location of the "pressure node".

częstotliwości powoduje przemieszczenie cząstek przepływających przez mikrokanał w obszarze oddziaływania stojącej powierzchniowej fali akustycznej i skierowanie cząstek do jednego z pięciu mikrokanałów odpływowych.

Wykorzystanie szerokopasmowych przetworników międzypalczastych w aplikacjach mikroprzepływowych pozwoliło na budowę mikrosystemów pozwalających na swobodną manipulację pojedynczymi cząstkami na płaszczyźnie [32]. Możliwe jest zarówno przemieszczenie cząstki w obszarze mikrokanału jak również transport cząstki do miejsca przeznaczenia po uprzednio zaprogramowanej trajektorii. Sposób ten jest nieniszczący dla obiektu badań i nie powoduje żadnych fizycznych zmian, jak może mieć to miejsce w przypadku konkurencyjnych metod [2 - 4]. Jest to szczególnie ważne w przypadku badań podstawowych materiału biologicznego gdzie przeżywalność komórek po charakteryzacji może znacznie ułatwić badania.

Sposób działania systemu mikroprzepływowego polega na wytworzeniu dwóch stojących powierzchniowych fal akustycznych, które interferując pod kątem prostym wytwarzają na obszarze mikrokanału – w płynie - pole ciśnień, w którym formują się "węzły ciśnienia" i "anty węzły ciśnienia". Podobnie jak w poprzednio opisywanych aplikacjach, w układzie pęsety akustycznej stosowane są szerokopasmowe przetworniki międzypalczaste. Pozwala to sterować zmianami częstotliwości par przeciwległych przetworników w zakresie fal RF wytwarzając na obszarze mikrokanału pole ciśnień, którego konfiguracja zmienia się w zależności od generowanej stojącej powierzchniowej fali akustycznej (Rys. 9) której periodyczność zależy od częstotliwości. Stojące pole ciśnień wewnątrz mikrokanału oddziaływuje na cząstkę w danym położeniu równowagi. Cząstka ta podlega pozycjonowaniu na płaszczyźnie i zostaje uwięziona w jednym z "węzłów ciśnienia". Aby przemieścić cząstkę

konieczna jest zmiana częstotliwości sygnału sterującego (Rys. 9). Zmiana częstotliwości sygnałów sterujących na f_2 powoduje zmianę położeń "węzłów ciśnień" wewnątrz mikrokanału co powoduje wytworzenie wektora siły, który oddziaływuje na cząstkę i powoduje jej przemieszczanie [32] o odległość Δx do miejsca położenia "węzła ciśnienia" – w nowym położeniu równowagi.

Pęseta akustyczna pozwala arbitralnie operować na płaszczyźnie komórkami fragmentami tkanek, czy też organizmami jednokomórkowymi [32], co w połączeniu z przeźroczystymi materiałami, z których może być zbudowany mikrosystem stanowi ważny i korzystny czynnik ją charakteryzujący. Nieinwazyjność oraz prostota budowy i sterowania stanowią atuty tej metody. Niekorzystnymi jej aspektami jest przede wszystkim duża trudność jaką obecnie sprawia oddzielenie pojedynczych komórek z grupy oraz możliwość manipulowania jedynie relatywnie dużymi obiektami. Ponadto pęseta akustyczna na obecnym etapie rozwoju konstrukcji nie pozwala w sposób kontrolowany obracać obiektów podlegających manipulacji.

4. Podsumowanie

Zastosowania przetworników z powierzchniową falą akustyczną w systemach mikroprzepływowych obejmują wiele zastosowań w tym obszarze i stanowią konkurencyjne rozwiązania względem istniejących aplikacji. Znaczna grupa rozwiązań w zakresie sortowania i transportu cząstek w aplikacjach mikroprzepływowych po zakończeniu etapu rozwoju konstrukcji z powodzeniem zastąpi istniejące rozwiązania i produkty komercyjne. Wiele z rozwiązań uwzględniających użycie powierzchniowych fal akustycznych w zakresie systemów Lab on Chip będzie sukcesywnie pojawiać się w przyszłości. Szerokie możliwości aplikacyjne, miniaturyzacja, nieniszczący charakter oddziaływań oraz niska cena wyprodukowania systemów będą więc stałą przyczyną podejmowania badań w tej dziedzinie.

Badania nano-przepływów i operowania submikronowymi cząstkami są głównym wyzwaniem [31 - 32] pozostającym do rozwiązania. Charakter przepływów w nanoskali różni się znacznie od obserwowanych w makroskali mechanizmów co zostało ewidentnie udowodnione [33]. Przykładem prac, które wskazują możliwości i sugerują potencjalne pole nowych badań w zakresie akustyki w nanoprzepływach jest publikacja [34], w której opisano koncepcję wykorzystania AFP do transportu gazu w nanorurkach węglowych. Perystaltyczny ruch uzyskany w ten sposób powoduje transport gazu przez rurkę z prędkością 30 km/s. Zakres częstotliwości fali mieści się w obszarze THz dla rurki o długości 100 nm.

Jednym z mankamentów, które wpływają na sposób działania systemów wykorzystujących powierzchniowe fale akustyczne, szczególnie przeznaczonych do operowania małymi czastkami jest kontrola propagacji fali akustycznej przy akustoforezie. Ze względu na np. defekty powierzchniowe może dochodzić do interferencji fal i powstawania fal akustycznych wewnątrz materiału. W przypadku kiedy materiał o właściwościach piezoelektrycznych jest osadzony w postaci cienkiej warstwy na podłożu krystalicznym fale takie mogą swobodnie propagować w dowolnych kierunkach skutecznie zakłócając pracę systemu. Rozwiązaniem tego problemu może być stosowanie podłoży elastycznych – polimerowych – na których osadzane będą cienkie warstwy piezoelektryka. Przykładem rozwiązania wykorzystującego elastyczne podłoża jest praca H. Jin oraz współautorów [35] prezentująca parametry techniczne przetworników powierzchniowej fali akustycznej wykonanych na cztero mikrometrowej warstwie tlenku cynku (ZnO) - przeźroczystego materiału półprzewodnikowego o właściwościach piezoelektrycznych. Jako materiał podłożowy wykorzystano folię poliamidową Kapton® 100 H. Na powierzchni piezoelektryka wytworzono przetworniki międzypalczaste. Uzyskano częstotliwość rezonansowa dla fal Rayleighta $f_0 = 198,1$ MHz, prędkość rozchodzenia fali - 1981 m/s, współczynnik sprzężenia elektromechanicznego - $K_2 = 1,05$ % a dla fal Lamba - $f_0 = 447$ MHz, prędkość rozchodzenia fali 4470 m/s, współczynnik sprzężenia elektromechanicznego $K_2 = 0.8$ %. Jednocześnie temperaturowe współczynniki częstotliwości (TWCz) dla obu rodzajów fal zdefiniowane jako $\Delta f / \Delta T f_0$ były dużo wyższe niż te, które uzyskuje się wykorzystując podłoża nieelastyczne [35]. Ważnym czynnikiem jest także niewielka zmiana TWCz dla różnych częstotliwości rezonansowych.

Innym sposobem na kontrolę AFP w systemie mikroprzepływowym w zakresie szerszym niż obecnie, może być stosowanie w konstrukcji systemu kryształów fononicznych [36 - 37]. Powyższy artykuł powstał w ramach prac badawczych związanych z realizacją projektu: "Mikro i nanostruktury z materiałów półprzewodnikowych z szeroką przerwą elektronową w aplikacjach mikroprzepływowych" finansowanego w ramach programu LIDER przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju.

Bibliografia

- Ashkin A., Dziedzic J., Bjorkholm J., Chu S.: Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles, *Opt. Lett.*, 1986, 11, 288 – 290
- [2] Zhang X., Halvorsen K., Zhang C., Wong W., Springer T., Mechanoenzymatic leavage of the ultralarge vascular protein von Willebrand factor, *Science*, 2009, 324, 1330 – 1334
- [3] Yang A., Moore S., Schmidt B., Klug M., Lipson M., Erickson D.: Optical manipulation of nanoparticles and biomolecules in sub-wavelength slot waveguides, *Nature*, 2009, 457, 71 – 75
- [4] Grier D.: A revolution in optical manipulation, *Nature*, 2003, 424, 810 – 816
- [5] Salieb-Beugelaar G., Simone G., Arora A., Philippi A., Manz A.: Latest developments in microfluidic cell biology and analysis systems, *Anal. Chem.*, 2010, 82, 4848 – 4864
- [6] Chen C. H., Cho S. H., Chiang H.-I., Tsai F., Zhang K., Lo Y.: Specific sorting of single bacterial cells with microfabricated fluorescence-activated cell sorting and tyramide signal amplification fluorescence in situ hybridization, *Anal. Chem.*, 2011, 83, 7269 – 7275
- [7] Plouffe B. D., Mahalanabis M., Lewis L. H., Klapperich C. M., Murthy S. K.: Clinically relevant microfluidic magnetophoretic isolation of rare-cell populations for diagnostic and therapeutic monitoring applications, *Anal. Chem.*, 2012, 84, 1336 – 1344
- [8] Shen F., Hwang H., Hahn Y. K. and Park J.-K.: Label--Free cell separation using a tunable magnetophoretic repulsion force, *Anal. Chem.*, 2012, 84, 3075 – 3081
- [9] Wang X., S. Chen, Kong M., Wang Z., Costa K., Li R., Sun D., Enhanced cell sorting and manipulation with combined optical tweezer and microfluidic chip technologies, *Lab Chip*, 2011, 11, 3656 – 3662
- [10] Beech J. P., Holm S., Adolfsson K., Tegenfeldt J., Sorting cells by size, shape and deformability, *Lab Chip*, 2012, 12, 1048 – 1051
- [11] Wu T., Chen Y., Park S.-Y., Hong J., Teslaa T., Zhong J., Carlo D., Teitell M., Chiou P.: Pulsed laser triggered high speed microfluidic fluorescence activated cell sorter, *Lab Chip*, 2012, 12, 1378 – 1383
- [12] Forbes T. P., Forry S.: Microfluidic magnetophoretic

separations of immunomagnetically labeled rare mammalian cells, *Lab Chip*, 2012, 12, 1471 – 1479

- [13] Ding X., Shi J., Lin S. C. S., Yazdi S., Kiraly B., Huang T.: On-chip manipulation of single microparticles, cells, and organisms using surface acoustic waves, *Lab Chip*, 2012, 12, 2491 – 2497
- [14] Campbell C.: Surface acoustic wave devices and their signal processing applications, Academic Press, Inc, 1998
- [15] Lord Rayleigh: On waves propagating along the plane surface of elastic solid, *Proc. Ondon Math. Soc.*, 1885, 7, 4 - 11
- [16] Yeo L., Friend J.: Ultrafast microfluidics using surface acoustic waves, *Biomicrofluidics*, 2009, 3, 012002
- [17] Girardo S., Cecchini M., Beltram F., Cingolani R., Pisignano D.: Polydimethylsiloxane-LiNbO₃ surface acoustic wave micropump devices for fluid control into microchannels, *Lab Chip*, 2008, 8, 1557 - 1563
- [18] Cecchini M., Girardo S., Pisignano D., Cingolani R., Beltram F.: Acoustic-counterflow microfluidics by surface acoustic waves, *Appl.Phys. Lett.*, 2008, 92, 104103
- [19] Tan M., Yeo L., Friend J.: Inducing rapid fluid flows in microchannels with surface acoustic waves, *Proc IEEE Int Ultrasonics Symp, Rome, Italy*, 2009, 609–612
- [20] Masini L., Cecchini M., Girardo S., Cingolani R., Pisignano D., Beltram F.: Surface-acoustic-wave counterflow micropumps for on-chip liquid motion control in two-dimensional microchannel arrays, *Lab Chip*, 2010, 10, 1997 – 2000
- [21] Fillafer C., Ratzinger G., Neumann J., Guttenberg Z., Dissauer S., Lichtscheidl I., Wirth M., Gabor F., Schneider M. F.: An acoustically-driven biochip: impact of flow on the cell association of targeted drug carriers, *Lab Chip*, 2009, 9, 2782 – 2788
- [22] Fallah M., Myles V.,Krüger T., Sritharan K., Wixforth A., Varnik F., Schneider S., Schneider M.: Acoustic driven flow and lattice Boltzmann simulations to study cell adhesion in biofunctionalized _-fluidic channels with complex geometry, *BIOMICROFLU-IDICS*, 2010, 4, 024106,
- [23] Schmid L., Wixforth A., Weitz D., Franke T.: Novel surface acoustic wave (SAW) driven closed PDMS flow chamber, *Microfluid. Nanofluid.*, 2012, 12, 229 – 235
- [24] Masini L., Cecchini M., Girardo S., Cingolani R., Pisignano D., Beltram F.: Surface-acoustic-wave counterflow micropumps for on-chip liquidmotion control in two-dimensionalmicrochannel arrays, *Lab*

Chip, 2010, 10, 1997 - 2000

- [25] Shi J., Ahmed D., Mao X., Lin S., Lawit A., Huang T., Acoustic tweezers: patterning cells and microparticles using standing surface acoustic waves (SSAW), *Lab Chip*, 2009, 9, 2890 – 2895
- [26] Shi J., Huang H., Stratton Z., Huangb Y., Huang T.: Continuous particle separation in a microfluidic channel via standing surface acoustic waves (SSAW), *Lab Chip*, 2009, 9, 3354 – 3359
- [27] Ai Y., Sanders C., Marrone B.: Separation of escherichia coli bacteria from peripheral blood mononuclear cells using standing surface acoustic waves, *Anal. Chem.*, 2013, 85, 9126 – 9134
- [28] Tan M., Friend J., Yeo L.: Microparticle collection and concentration via a miniature surface acoustic wave device, *Lab Chip*, 2007, 7, 618 - 625
- [29] Frommelt T., Kostur M., Wenzel-Schäfer M., Talkner P., Hänggi P. and Wixforth A.: Microfluidic mixing via acoustically driven chaotic advection, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, 100, 034502
- [30] Wu J.: Acoustical tweezers, J. Acoust. Soc. Am., 1991, 89, 2140 - 2143
- [31] Ding X., Lin S., Lapsley M., Li S., Guo X., Chan C., Chiang I., Wang L., Philip J., Huang T.: Standing surface acoustic wave (SSAW) based multichannel cell storting, *Lab Chip*, 2012, 12, 4228 – 4231
- [32] Ding X., Lin S., Kiraly B., Yue H., Li S., Chiang I., Shi J., Benkovic S., Huang T.: On-chip manipulation of single microparticles, cells,and organisms using surface acoustic waves, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2012, DOI: 10.1073/pnas.1209288109
- [33] Edel J., de Mello A.: Nanofluidics: nanoscience and nanotechnology, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, 2009
- [34] Insepov Z., Wolf D., Hassanein A.: Nanopumping using carbon nanotubes, *Nano Lett.*, 2006, 6, 1893
- [35] Jin H., Zhou J., He X., Wang W., Guo H., Dong S., Wang D. ,Xu Y., Geng J., Luo J., Milne W.: Flexible surface acoustic wave resonators built on disposable plastic film for electronics and lab-on-a-chip applications, *Nature: Scientific Reports*, 2013, 3, 2140, DOI: 10.1038/srep02140
- [36] III Olsson R., El-Kady I.:Microfabricated phononic crystal devices and applications, *Meas. Sci. Technol.*, 2009, 20, 012002
- [37] Wu T., Hsu Z., Huang Z.: Band gaps and the electromechanical coupling coefficient of a surface acoustic wave in a two-dimensional piezoelectric phononic crystal, *Phys. Rev. B*, 2005, 71,064303

Optyczne własności nanokompozytów otrzymywanych metodą mikrowyciagania na bazie szkła NBP i domieszkowanych nanocząstkami Ag i jonami Er³⁺

Barbara Surma, Marcin Gajc, Dorota Anna Pawlak Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa; e-mail: barbara.surma@itme.edu.pl

Streszczenie: Opracowano technologię otrzymywania włókien szklanych z Na₃B₂P₃O₁₃ (NBP) oraz włókien NBP domieszkowanych nanocząstkami srebra i jonami Er³⁺ (NBP_Er3_nAg) przy użyciu metody mikrowyciągania. Metoda ta jest interesująca ze względu na możliwość uzyskania trwałych nanokompozytowych struktur 3D. Zbadano własności optyczne otrzymanych struktur. W czystym NBP obserwowano przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku długofalowym (do ~ 250 nm), który wiązany jest ze wzrostem zasadowości optycznej szkła wskutek zmiany wzajemnego stosunku niezmostkowanych do zmostkowanych jonów tlenu. W strukturach NBP_Er3_nAg wzbudzanych linią 325 nm lasera He-Cd obserwowano transfer energii z widma emisyjnego szkła NBP do jonów Er³⁺ i nanocząstek srebra. Stwierdzono około dwukrotny wzrost emisji dla przejść ⁴ $I_{13/2}$ - $^{4}I_{15/2}$ w obecności nanocząstek Ag w wyniku transferu energii z nAg do jonów Er³⁺. Po raz pierwszy zaobserwowano również w 300K emisję przy 615 nm pochodzącą od przejść ⁴ $G_{11/2}$ - $^{4}I_{11/2}$. Ponad pięciokrotne wzmocnienie występuje w obecności silnego piku związanego z LSPR wskutek transferu energii z nanocząstek nAg na poziom $^{4}G_{11/2}$ jonu erbu. Przy wzbudzaniu rezonansowym dla przejść $^{4}I_{15/2}$ - $^{4}F_{7/2}$ linią 488 nm emisja przy 1532 nm pochodzi głównie od wzbudzenia poziomu $^{4}I_{13/2}$ w wyniku relaksacji wielofononowej z poziomu $^{4}F_{7/2}$, a obserwowane gaszenie emisji przy 1532 nm wynika z transferu energii z jonów Er³⁺ do grupy hydroksylowej OH, transferu pomiędzy jonami erbu oraz transferu do nanocząstek srebra.

Słowa kluczowe: nanokompozyty, plazmonika, emisja, absorpcja

Optical features of nanocomposites obtained by micro-pulling method based on NBP glass containing Er³⁺ and silver nanoparticles

Abstract: A new technology of the manufacturing of Na₅B₂P₃O₁₃ (NBP) glass fibers doped with erbium ions and silver nanoparticles (nAg) was elaborated by using micro-pulling method (μ - PD). The method is interesting as it allows to obtain the solid and stable 3D nanocomposite structures. The optical features of these structures were studied. A "red shiff" of the absorption band gap observed for pure NBP fibers was related to the change in the optical basicity of the glass due to the change in the relation between bridging and non-bridging oxygen. In the plasmonic composite doped with nAg and Er³⁺ (NBP:Er3:nAg) excited with 325 nm line of He-Cd laser a radiative energy transfer was observed from matrix emission to Er³⁺ and nAg. Twofold increase of the emission for ⁴*I*₁₃₂-⁴*I*₁₅₂ transition was stated in presence of nAg. For the first time the emission at 615 nm for ⁴*G*₁₁₂-⁴*I*₁₁₂ transitions was observed and more than fivefold increase in the intensity of this line occurred in the presence of the strong local surface plasmon resonance (LSPR) due to energy transfer from nAg. During excitation with 488 nm line the intensity of the emission at 1536 nm (⁴*I*₁₃₂-⁴*I*₁₅₂ transitions) was mainly controlled by the energy transport from Er³⁺ ions to hydrocarboxyl group OH as well as energy migration between erbium ions.

Key words: nanocomposites, plasmonic, emission, absorption

1. Wstęp

Od czasu, gdy po raz pierwszy Malta i inni, [1] stwierdził, że wzmocnienie emisji jonów Eu³⁺ w szkle w obecności nanocząstek Ag jest wynikiem skwantowanego przestrzennie rezonansu plazmowego zwanego lokalnym plazmonowym rezonansem powierzchniowym (LSPR) prowadzone są intensywne badania nad wyjaśnieniem zarówno samego zjawiska, jak i jego zoptymalizowania ze względu na potencjalne możliwości zastosowania tych materiałów w rozwoju przyrządów optoelektronicznych. LSPR jest kolektywnym drganiem elektronów przewodnictwa, które indukuje wysokie pole elektromagnetyczne w nanocząstkach (NP) metalu szlachetnego i otaczającym je dielektryku. Pole to jest źródłem wzmocnienia wielu procesów optycznych. Jednak pomimo opublikowania wielu prac badawczych, wyjaśnienie mechanizmów tego procesu wzbudza jeszcze ciągle wiele kontrowersji. Wzmocnienie emisji przypisywane oddziaływaniu długozasięgowego pola elektromagnetycznego sugerowane było w pracach [1 - 6], natomiast w pracy [7] wzmocnienie przypisywano transferowi energii z dimerów do jonów Er³⁺. Obserwowany był również efekt gaszenia emisji w obecności zwiększonej koncentracji nanocząstek wskutek transferu energii z jonów ziem rzadkich (RE) do nanocząstek w przypadku pokrywania się energii rezonansu plazmowego i energii poziomów jonów wzbudzanych [8] oraz w przypadku wzrostu koncentracji jonów wskutek transferu energii pomiędzy jonami [9]. W tym aspekcie istotnym problemem staje się zoptymalizowanie dystansu zarówno pomiędzy jonami RE jak i pomiędzy nanocząstkami i jonami RE [10].

Celem tej pracy było zbadanie właściwości optycznych oraz prześledzenie procesów emisyjnych zachodzących we włóknach szklanych $Na_5B_2P_3O_{13}$ (NBP) domieszkowanych sferycznymi nanocząstkami srebra i jonami Er^{3+} i otrzymywanych metodą mikrowyciągania.

2. Opis eksperymentu

2.1. Otrzymywanie włókien szklanych

Zaproponowana metoda opiera się na mechanizmie kierunkowego zestalania stopionego materiału dielektrycznego (osnowy) z zanurzonymi w nim nanocząstkami plazmonicznymi (mającymi temperaturę topnienia znacznie wyższa od temperatury topnienia osnowy). Wyróżnia sie kilka rodzajów metod umożliwiających proces kierunkowego zestalania, sa to m.in. metoda Bridgmana, metoda topienia strefowego (floating zone method). Jednak do wykonania eksperymentów z nanocząstkami plazmonicznymi została wybrana metoda mikrowyciagania (micro-pulling down method' - µ-PD). Technika ta polega na kierunkowym wyciąganiu stopionego materiału wsadowego znajdującego się w tyglu poprzez kapilarę ulokowaną w specjalnej kształtce, którą zakończone jest dno tygla. Dzieki kapilarze możliwy jest przepływ laminarny, co pozwala na ograniczenie zjawisk konwekcyjnych mających miejsce np. w metodzie Czochralskiego. Gdy stopiony materiał wypłynie przez kapilarę utrzymuje się on przy dnie tygla dzięki siłom napięcia powierzchniowego i lepkości. Proces wyciągania następuje po zestaleniu materiału na zarodku, który dotyka do dna tygla. Schemat metody µ-PD z indukcyjnym systemem grzewczym został przedstawiony na Rys. 2.1.1a. Na Rys. 2.1.1b przedstawione jest zdjęcie tygla platynowego używanego w wyżej opisanej metodzie.

Podczas przesuwania zarodka w dół materiał jest wyciągany z tygla, a następnie stopniowo zastyga w wyniku odprowadzania ciepła poprzez zarodek tworząc zestalony pręt (Rys. 2.1.2).

Dużym problemem, z którym trzeba się zmierzyć stosując metodę µ-PD do otrzymywania kompozytów z nanocząstkami jest samoczynna aglomeracja nanocząstek. Nanocząstki ze względu na duży stosunek



Rys. 2.1.1. a) Schemat metody μ -PD z indukcyjnym systemem grzewczym; b) Zdjęcie tygla platynowego wykorzystywanego w metodzie mikrowyciągania.

Fig. 2.1.1. a) Schematic presentation of the μ - PD method and the inductive heating system; b) Picture showing the platinum crucible used in the μ - PD method.



Rys. 2.1.2. Schemat prawdopodobnego procesu rozbijania aglomeratów nanocząstek w procesie μ -PD. **Fig. 2.1.2.** Diagram of the probable de-agglomeration process of silver nanoparticles in the μ - PD process.

powierzchni do objętości mają ogromne predyspozycje do tworzenia (złączania się ze sobą) aglomeratów z powodu sił van der Waalsa oraz sił adhezyjnych pomiędzy nimi. Aglomeraty nanocząstek plazmonicznych, w których nanocząstki są w bezpośrednim kontakcie ze sobą w odróżnieniu od skupisk izolowanych (nie będących w kontakcie) nanocząstek w materiale dielektrycznym, nie wykazują wcale lub wykazują słabe zjawiska rezonansowe, co sprawia, że są nieprzydatne w plazmonice. Istnieją metody rozdzielania nanocząstek (zapewnienia ich trwałej izolacji) poprzez zastosowanie płuczek ultradźwiękowych oraz pokrywania ich powierzchni związkami chemicznymi uniemożliwiającymi ich aglomerację. Niestety techniki te mają zastosowanie głównie w przypadku nanocząstek w zawiesinach koloidalnych.

W przypadku cząstek wykorzystywanych w metodzie bezpośredniego domieszkowania powinny znajdować się one w postaci suchego nanoproszku. W literaturze znane są przypadki rozdzielania aglomeratów nanocząstek znajdujących się w cieczach przy użyciu procesów kawitacyjnych. Geometria użytych tygli w metodzie µ-PD pozwalała przypuszczać, że podobne procesy mogą również pojawić się podczas procesu kierunkowego zestalania. Obecność kapilary prawdopodobnie doprowadza do inicjowania procesów kawitacyjnych powodujących rozbijanie sklejonych w postaci aglomeratów nanoczastek Ag (Rys. 2.1.2). Kawitacja jest to proces gwałtownej przemiany fazy ciekłej w fazę gazową na skutek zmian ciśnienia. Prawdopodobieństwo kawitacji może być przybliżone za pomocą tzw. liczby kawitacyjnej (*Cavitation Number* -



Rys 2.1.3 a). Zdjęcie kompozytu szklanego NBP otrzymanego z roztopu zawierającego 0,2 % wag. nanocząstek srebra po zastosowaniu młynka planetarnego; b) Zdjęcie kompozytu szklanego NBP otrzymanego z roztopu zawierającego 0,2 % wag. nanocząstek srebra bez zastosowaniu młynka planetarnego. **Fig. 2.1.3** a) Image of the NBP nano-composite obtained from the melt containing 0.2 % wt of nAg after using a planar mill; b) Image of the NBP nano-composite obtained from the melt containing 0.2 % wt of nAg without using a planar mill.



Rys. 2.1.4. Zdjęcie kompozytu szklanego NBP otrzymanego z roztopu zawierającego 0,2 % wag. nanocząstek srebra i 3 % wag Er_2O_3 po zastosowaniu młynka planetarnego.

Fig. 2.1.4. Image of the NBP glass composite obtained from the melt containing 0.2 %wt of nAg and 3 % wt of Er_2O_3 using the μ - PD method and a planar mill.

CN). Duża liczba kawitacyjna oznacza niskie prawdopodobieństwo procesu kawitacji. Zmiana ciśnienia może nastąpić w kapilarze (Rys. 2.1.2), gdzie przepływ cieczy zgodnie z prawem zachowania masy jest największy, co jest jednoznaczne ze zmniejszeniem ciśnienia. Utworzone w wyniku kawitacji mikropęcherze wypływając poza obszar kapilary implodują w wyniku wzrostu ciśnienia, co może prowadzić do mechanicznego rozbijania aglomeratów nanocząstek w wyniku utworzonych silnych fal uderzeniowych.

Wykonane zostały pręty szklane Na₅B₂P₃O₁₃ (NBP) domieszkowane nanocząstkami srebra i jonami Er³⁺. W przeprowadzonych eksperymentach mielony materiał o zadanej ilości nanocząstek srebra (0,2 % wag. Ag) mieszany był z proszkiem szklanym. Następnie tak przygotowany zmielony materiał mieszany był z czystym proszkiem szklanym. Włókno plazmoniczne NBP przedstawione na Rys. 2.1.3b jest jednym z pierwszych jakie zostało otrzymane metodą mikrowyciągania. Znaczna poprawa w profilu włókna plazmonicznego pokazanego na Rys. 2.1.3a w stosunku do włókna na Rys. 2.1.3b jest wynikiem uzyskania znaczącej poprawy w dopracowaniu samego procesu technologicznego otrzymywania włókien metodą mikrowyciągania.

Aby poprawić jednorodność rozkładu nanocząstek w włóknie szklanym zmielony szklany proszek wraz z nanoczastkami był dodatkowo mieszany w młynku planetarnym z kulkami z węglika wolframu. Operacja ta przyniosła znaczną poprawę rozkładu nanocząstek srebra co widać porównując rozkład kolorystyczny włókien przedstawionych na Rys. 2.1.3a i 2.1.3b. Niestety nie udało się do końca wyeliminować całkowicie niejednorodności wynikających ze skomplikowanego procesu deaglomeracji sklejonych nanocząstek, który zachodzi podczas procesu mikrowyciągania co potwierdza obserwowana wzdłuż długości zmiana kolorystyki. Obecnie trwają próby polepszenia tego stanu przy użyciu specjalnie skonstruowanego pieca z obracającym się zarodkiem. Dodatkowym problemem technologicznym jest ubywająca ilość cząstek w roztopie w czasie procesu wytwarzania kompozytów, co sprawia, że ilość nanocząstek Ag zatopionych w kompozycie ulega zmianie w trakcie procesu wyciągania. Problem ten może być wyeliminowany poprzez np. zastosowanie ciągłego domieszkowania cząstkami podczas procesu mikrowyciągania, jednak na dzień dzisiejszy nie ma możliwości zastosowania tego procesu w posiadanym urządzeniu µ-PD. Innym sposobem może być zastosowanie dodatkowego mieszania materiału w tyglu w trakcie trwania procesu. Obecnie trwają przygotowania do przeprowadzenia tego typu procesów.

Udało się jednak uzyskać nanokompozyt o własnościach plazmonicznych czyli o izolowanym rozkładzie nAg w matrycy szklanej, w którym obserwuje się LSPR. Obserwowane zmiany kształtu i położenia maksimum piku absorpcyjnego dla LSPR (Rys. 4.1.1), zależne od wymiaru nanocząstki (akapit 3.3) postulują, że w procesie technologicznym w wysokiej temperaturze na skutek sklejania się nanocząstek powstają nanocząstki o zwiększonych wymiarach. Bez powodzenia zakończyły się próby obserwacji rozkładu nanocząstek Ag w matrycy NBP przy użyciu scaningowego mikroskopu elektronowego (SEM), ze względu na proces podtapiania powierzchni szkła wiązką elektronową.

2.2. Pomiary absorbancji i emisji

Pomiary absorbancji wykonano przy pomocy próżniowego spektrofotometru Fouriera firmy Vertex 80 oraz przy użyciu spektrofotometru Carry 500. Pomiary absorbancji wykonano w temperaturze 300 K w zakresie spektralnym 200 – 5000 nm. Prezentowane widma absorbancji to $A = \log(I_o/I)$ gdzie I_o to intensywność promieniowania padającego na próbkę, a *I* to intensywność światła przechodzącego przez próbkę. W przypadku pominięcia wielokrotnych odbić, $A = K e^{\gamma d}$, gdzie *d* oznacza grubość próbki, a γ jest współczynnikiem ekstynkcji będącego sumą współczynnika absorpcji i współczynnika rozpraszania światła.

Do pomiarów emisji zastosowano konfigurację pomiarową określaną jako back - scattering. Emisję wzbudzano przy użyciu linii 325 nm lasera He-Cd o mocy 45 mW oraz linii 488 nm 160 mW lasera Ar⁺. Wiązka laserowa została zogniskowana do plamki o średnicy $\sim 0.3 - 0.4$ mm. Sygnał luminescencyjny analizowany był przy pomocy monochromatora f-my Jobin Ivon HR460, techniki lock-in przy użyciu nanowoltomierza f-my EG&G typ 5301, fotopowielacza 9658BM firmy EMI w zakresie 350 - 600 nm oraz fotopowielacza 5509 - 72 firmy Hamamatsu w zakresie 650 - 1700 nm. Pomiary fotoluminescencji wykonano w zakresie 350 - 1700 nm stosując trzy siatki dyfrakcyjne o ilości linii: 2400 l/mm (350 - 650 nm), 1200 l/mm (500 - 1200 nm) i 900 l/m ze zdolnością rozdzielczą 2 meV przy 400 nm (szczelina 0,5 mm). Badano próbki pochodzące z czystych włókien NBP, włókien NBP domieszkowanych bądź jonami Er3+, bądź nanocząstkami srebra oraz nanokompozytów zawierających jednocześnie nanocząstki sferyczne Ag oraz jony erbu. Opis badanych próbek przedstawiony jest w Tab. 1.

Prezentowane w pracy pomiary wykonane zostały na próbkach pochodzących z tego samego włókna. Próbki wycinane były prostopadle do kierunku wzrostu włókna z różnych miejsc wzdłuż długości włókna z uwzględnieniem zmian kolorystycznych włókna świadczących o zmiennym, zarówno pod względem wielkości jak i koncentracji, rozkładzie nanocząstek srebra.

Mnożniki umieszczone na skali widm emisyjnych wskazują ile razy rzeczywiste widmo było intensywniejsze/słabsze od przedstawionego na wykresie (np. x 2 - widmo powiększone dwukrotnie, x 0,1- widmo pomniejszone 10 razy).

Przejścia absorpcyjne dla jonów Er^{3+} z poziomu podstawowego ${}^{4}I_{_{15/2}}$ na poziomy wzbudzone oznaczone są według powszechnie stosowanej nomenklatury zgodnie z pracą [11].

Włókno	Oznaczenie próbki	Nanocząstki sferyczne Ag $\phi = 20 \text{ nm}$	Er ₃ O ₂
NBP	NBP**	brak	brak
NBP:Er3	Er3	brak	3% wag
NBP:nAg	nAg	2%wag	brak
NBP:Er3:nAg	Er3nAg**	2%wag	3% wag

** - każda próbka dodatkowo oznakowana jest numerem identyfikującym próbkę np. Er3nAg1.

Tab. 1. Opis badanych próbek otrzymanych na bazie szkła. **Tab. 1.** Labeling of the samples based on NBP glass.

3. Aktualny stan wiedzy

3. 1 Struktura dwuskładnikowego szkła ultrafosforanowego

W prowadzonych badaniach matryce szklana stanowiło szkło boranowo-fosforanowe z dodatkiem sodu (1-x)NaPO₂ - xB₂O₂ (NBP) dla x = 30 %. Należy ono do tzw. szkieł ultrafosforanowych (UP). Podstawowymi jednostkami strukturalnymi czystych amorficznych szkieł fosforanowych są tetragonalne molekuły PO, powstałe w wyniku hybrydyzacji sp3 orbitali elektronów walencyjnych fosforu (3s²p³). Piąty elektron przeniesiony jest do orbitalu 3d gdzie tworzy silne wiązanie molekularne typu π z elektronami atomów tlenu z powłoki 2p. Tetraedry fosforanowe łączą się poprzez kowalencyjne mostkowe wiązania jonów tlenu P-O-P (bridging oxygen) [12 - 13]. W zależności od ilości zmostkowanych jonów tlenu i w tetraedrze sklasyfikowane zostały one wg terminologii Q^{i} , w których fosforanowe aniony mają różną walencyjność. Sieć szkieł fosforanowych klasyfikowana jest więc poprzez ilość połączeń P-O-P danego tetraedru z sąsiednimi tetraedrami. Jony tlenu, które nie tworzą wiązania z sąsiednimi tetraedrami fosforanowymi są to tzw. niezmostkowane jony tlenu, O2-, NBO, (non-bridging oxygen). Ich obecność decyduje o strukturze sieci szkła jak i o jego własnościach optycznych (krawędź absorpcji) [13 - 14].

Gdy do szkła fosforanowego doda się dodatkowe kationy modyfikujące sieć (w naszym przypadku kationy boru wprowadzone w postaci B_2O_3) grupa fosforanowa P = O nie ulega zmianie, natomiast wzrasta liczba zerwanych połączeń P-O-P, a tworzone są wiązania B-O-P, które łączą łańcuchy fosforanowe co prowadzi do depolimeryzacji sieci.

Chociaż podstawową jednostką amorficznego szkła boranowego jest trygonalna molekuła BO₃ to w szkłach boranowo-fosforanowych z nadmiarem fosforu (w naszym przypadku zawartość B₂O₃ wynosiła 30 wag.%) atomy boru wbudowują się głównie w strukturę tetraedryczną B(4) [15]. W rezultacie tworzą się poliedry, w skład których wchodzą atomy *B* i atomy *P*. W takiej sieci strukturalna jednostka jaką jest tetraedr fosforanowy będzie charakteryzowana poprzez ilość połączeń z tetraedrami boranowymi i odwrotnie jednostka strukturalna oparta na tertraedrze boranowym będzie charakteryzowana poprzez ilość połączeń z tetraedrami fosforanowymi. Powszechnie używana terminologia Q^i została zastąpiona poprzez terminologię P_n^i lub B_n^i gdzie *i* określa ilość zmostkowaanych jonów tlenu, a *n* odpowiednio ilość atomów *B* lub *P* znajdujących się w najbliższym sąsiedztwie. Względny stosunek jednostek strukturalnych P_n^i i B_n^i , jak i ich rozkład w matrycy szklanej zależy oczywiście od składu szkła.

Dodanie kationu do szkła fosforanowego, który jest modyfikatorem sieci (w naszym przypadku Na⁺) powoduje depolimeryzację szkła. Jon modyfikatora nie zmienia struktury tetraedrycznej, a jedynie prowadzi do zerwania wiązań P-O-P i wzrostu niezmostkowanych wiązań jonów tlenu, które tworzą połączenia z jonami modyfikatora. Ujemny ładunek anionów tlenu kompensowany jest przez dodatni ładunek kationu modyfikatora. W przypadku domieszkowania szkła jonami erbu tworzy on wbudowane w sieć szkła sodowo-boranowo-fosforanowego poliedry, w których otoczony jest sześcioma niezmostkowanymi jonami tlenu.

3.2. Procesy emisyjne w matrycy szklanej z udziałem jonów Er³⁺

Przejścia elektronowe pomiędzy stanami powłoki 4f w izolowanym jonie erbu są wzbronione. Wpływ niecentrosymetrycznego pola krystalograficznego ligandów wokół jonu Er³⁺ może częściowo znosić tę regułę wskutek czego elektronowe przejścia dipolowe pomiędzy poziomami powłoki 4f stają się dozwolone. Siła pola krystalicznego wokół jonu Er³⁺, zależna od wzajemnej odległości pomiędzy kationem i anionem, decyduje o wielkości rozszczepienia poziomów energetycznych jonu erbu i prawdopodobieństwie przejść w obrębie powłoki 4f. Amplituda przejść dipolowych w obrębie powłoki 4f jest czuła na zmiany polaryzowalności ligandów i redukcji lokalnej symetrii wokół jonu Er³⁺. Na Rys. 3.2.1 przedstawione są przejścia absorpcyjne w obrębie powłoki 4f w badanym zakresie spektralnym.

Wzbudzony jon Er^{3+} w ciele stałym może tracić energię na drodze spontanicznej emisji w przejściach promienistych z udziałem fononu, lub w przejściach niepromienistych [16]. Zgodnie z teorią Judd-Ofelt'a, [11] mierzona siła oscylatora dla przejść emisyjnych o charakterze indukowanego dipola elektrycznego jest proporcjonalna do $(n^2 + 2)^2/2$ (gdzie – *n* jest współczynnikiem załamania) oraz do współczynnika absorpcji $\kappa(\lambda)$ dla poszczególnych przejść. Emisji promienistej z udziałem fononu towarzyszy emisja fotonu oraz wygenerowanie lub anihilacja jednego lub więcej fono-



Rys. 3.2.1. Przejścia absorpcyjne ze stanu podstawowego ${}^{4}I_{15/2}$ do stanów wzbudzonych jonu Er^{3+} w badanym zakresie spektralnym.

Fig. 3.2.1. Absorption transitions from the ground state ${}^{4}I_{15/2}$ to the excited states of Er³⁺ ions for the studied spectral range.

nów w wyniku oddziaływania fononów z elektronami z powłoki 4f (oddziaływania wibracyjno - elektronowe), które w szkłach są uwarunkowane lokalnym polem wokół wzbudzonego jonu. Konkurencyjnymi procesami dla przejść promienistych (z emisją fotonu) są niepromieniste przejścia wielofononowe, oraz transfer energii pomiędzy jonami. Całkowita szybkość transferu energii K_t z poziomu wzbudzonego jonu Er^{3+} jest sumą wszystkich procesów i wyraża się wzorem (1):

$$K_{t} = 1/\tau_{0} + K_{r} + K_{mfnr} + K_{te} , \qquad (1)$$

gdzie:

 τ_0 – promienisty czas życia określony procesem emisji spontanicznej, wyliczony w oparciu o teorię Judd-Ofelt'a, K_r , K_{mfnr} , K_{te} – są odpowiednio szybkością relaksacji dla przejść promienistych z udziałem fononu, dla przejść wielofononowych i transferu energii pomiędzy jonami.

Szybkość relaksacji wielofononowej [17] niezależnie od matrycy określona jest wzorem (2):

$$K_{mnfr} = K_0 \exp(-\alpha \Delta E/\hbar\omega), \qquad (2)$$

gdzie:

 ΔE – odstęp energetyczny pomiędzy stanem wzbudzonym i najbliższym niżej położonym poziomem do którego zachodzi relaksacja,

 $\hbar\omega$ – częstość najwyżej energetycznego fononu sieci,

 α – funkcja sprzężenia elektron - fonon,

 K_{o} – szybkość zaniku fluorescencji dla $\Delta E = 0$ i T = 0 i jest ona tym szybsza im ΔE jest mniejsze, a $\hbar \omega$ większe.

Depopulacja stanu wzbudzonego jonu w procesie transferu energii zależna jest natomiast od koncentracji jonów i od koncentracji akceptorów spełniających rolę centrów gaszących emisję. Gdy koncentracja jonów przekracza koncentrację gaszącą lub/i obecne są centra gaszące emisję (np. grupa OH⁻ [18 - 20] lub Fe²⁺ [19]) ma miejsce transfer energii pomiędzy jonami. Transfer energii z jonu wzbudzonego (donor) do jonu w stanie podstawowym (akceptor) może być całkowity i wówczas mówimy o migracji energii, lub częściowy i wówczas mówimy o procesie relaksacji krzyżowej. Proces migracji energii pomiędzy aktywnym wzbudzonym jonem, Er^{3+*} (donorem), a jonem stanowiącym zanieczyszczenie (akceptorem) jest procesem niepromienistym oraz gaszącym emisję jonu aktywnego. Model zaproponowany przez Forster'a i Dexter'a [21,18] opisujący transfer energii pomiędzy jonami w oparciu o rezonansowe oddziaływanie dipolowe, który uwzględnia przekrywanie się funkcji emisji donora f_D z funkcją absorpcji akceptora f_A , opisuje zależność (3):

$$K_{DA} = \frac{G}{R_{DA}^{6}} \int \frac{f_{D}(v)f_{A}(v)}{v^{4}} dv , \qquad (3)$$

gdzie:

G – stała zależna od składu matrycy,

 R_{DA}^{6} – odległość pomiędzy donorem i akceptorem, v – częstość fali.

Szybkość transferu pomiedzy donorem i akceptorem jest wiec funkcja ich wzajemnej odległości, stad oczywisty wzrost roli tego procesu ze wzrostem koncentracji jonów biorących w nim udział. Zależność ta obowiązuje również w przypadku gdy donorem i akceptorem są jony Er³⁺, czyli wysoka koncentracja jonów Er³⁺ powoduje tzw. proces samogaszenia luminescencji. Jeśli migracja energii zachodzi pomiędzy jonami tego samego typu (np. Er^{3+*} - Er³⁺ czyli transfer ze wzbudzonego jonu erbu do jonu erbu w stanie podstawowym) to z punktu widzenia istoty samego zjawiska nie jest procesem gaszącym. Jednakże w procesie samego przesyłu energii możliwe jest, że zostanie ona przeniesiona do miejsca gdzie gaszenie jest silniejsze (możliwość dalszego transferu do akceptora będącego centrum gaszącym) co sumarycznie daje efekt gaszenia emisji. Przypadek ten w przypadku jonów erbu został potwierdzony eksperymentalnie [9].

3.3. Rezonans plazmonów powierzchniowych w nanocząstkach srebra

W przypadku gdy droga swobodna elektronów w metalu, która dla srebra wynosi 51 nm, jest znacznie większa niż wymiar nanocząstki oddziaływanie światła z chmurą elektronów ujmuje opis kwantowo-wymiarowy [23 - 25], w którym zakłada się w nanocząstce quasi-stacjonarny rozkład pola elektromagnetycznego fali świetlnej. Wzbudzanie chmury elektronowej światłem o częstości charakterystycznej dla danego metalu generuje kolektywne oscylacje chmury elektronowej względem relatywnie nieruchomych jonów sieci. Oscylacje te zwane są zlokalizowanym rezonansem plazmonów powierzchniowych - LSPR. W efekcie wokół nanocząstki metalicznej umieszczonej w dielektryku indukowane jest silne pole elektromagnetyczne o częstości drgań równej częstości drgań dipola elektrycznego w nanocząstce. W ten sposób energia padającego światła zostaje zmagazynowana w postaci drgającego dipola. Amplituda indukowanego pola w pobliżu nanocząstki może być ~ 10 razy większa niż amplituda pola fali wzbudzającej wskutek znacznego zagęszczenia w metalu dla częstości rezonansowej linii wektora Poyntinga [22]. Obecność LSPR manifestuje się pojawieniem się w widmie ekstynkcji piku z maksimum odpowiadającym częstości rezonansowej LSPR. LSPR jest zarówno funkcją wymiaru i kształtu nanocząstki jak i stałej dielektrycznej ośrodka, w którym się znajduje [23] i szacunkowo dla cząstek sferycznych określona jest wzorem(4):

$$\omega_{LSPR} = \frac{\omega_p}{\sqrt{1+2\varepsilon_D}},\tag{4}$$

gdzie:

 ω_p – częstość rezonansowa w metalu,

 $\varepsilon_{\rm D}$ – przenikalność dielektryczna matrycy.

W przypadku obecności nanocząstek o wymiarach porównywalnych lub większych niż droga swobodna elektronów w metalu (w przypadku Ag jest to ~ 20 nm dla zakresu widzialnego) [23] rozkład pola wzbudzającego w nanocząstce nie może być już aproksymowany przybliżeniem quasi-stacjonarnym i mamy do czynienia z tłumieniem rezonansu plazmowego wywołanego takimi procesami jak reemisja (rozpraszanie), generacja par elektron-dziura, rozpraszanie wskutek zderzeń elektronelektron, elektron-fonon lub rozpraszanie na powierzchni nanocząstki. W takim przypadku strata promieniowania w próbce, ΔI , określana mianem ekstynkcji jest sumą zaabsorbowanego i rozproszonego przez nanocząstkę promieniowania [24 - 25] i wyraża się wzorem (5):

$$\Delta I = I_0 e^{-\gamma d},\tag{5}$$

gdzie:

 I_o – intensywność padającego promieniowania, γ – współczynnik ekstynkcji $\gamma = N(\sigma_{abs} + \sigma_{rozpr}),$

N – gęstość nanocząstek w jednostce objętości,

 $\sigma_{\rm abs}/\sigma_{\rm rozpr}$ – przekrój czynny na absorpcję/rozproszenie.

Z kolei σ_{abs} i σ_{rozpr} są funkcją polaryzowalności nanocząstki α poprzez zależności:

$$\sigma_{abs} = k Im(\alpha); \quad \sigma_{rozpr} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha|^2.$$
 (6)

Ponieważ polaryzowalność jest proporcjonalna do objętości próbki z wzorów na przekrój czynny [26] wynika, że rozpraszanie rośnie z kwadratem objętości nanocząstki, podczas gdy absorpcja zmienia się liniowo z objętością próbki. Ekstynkcja dla małych cząstek jest więc zdominowana poprzez proces absorpcji, a dla cząstek większych poprzez proces rozpraszania. W tym drugim przypadku wraz ze wzrostem wymiarów nanocząstek obserwujemy asymetryczne poszerzenie piku związanego z LSPR, przesunięcie jego maksimum w kierunku niższych energii oraz, przy założeniu tej samej koncentracji nanocząstek spadek intensywności piku. Szczegółowa analiza tego problemu przedstawiona jest w pracy [27 - 28].

Jeśli dodatkowo w polu wytworzonym przez LSPR znajdzie się molekuła, dla której energia przejścia ze stanu podstawowego do stanu wzbudzonego pokrywa się z energia dipola metalicznej nanoczastki to energia dipola może zostać dodatkowo zaabsorbowana przez molekułę. Proces ten może zajść badź bezpośrednio przez transfer energii pomiędzy nanocząstką i molekuła, badź poprzez przekazanie molekule energii pola elektromagnetycznego wytworzonego wokół dipola. Rozróżnienie, który z tych procesów jest odpowiedzialny za transfer energii do molekuły jest często trudne do określenia. Wzrost absorpcji w molekule zwiększa ilość procesów rekombinacji ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego co w przypadku przejść promienistych skutkuje wzrostem emisji. Niestety możliwy jest również proces odwrotny. W obecności metalicznej nanocząstki relaksacja ze stanu wzbudzonego do stanu podstawowego molekuły może również zachodzić poprzez niepromienisty kanał transferu energii do plazmonu co skutkuje gaszeniem emisji z molekuły. Który z tych procesów wzmocnienia emisji czy jej gaszenia będzie dominującym zależy między innymi od takich czynników jak przekrój czynny molekuły na absorpcje, wielkość nanocząstki oraz ich wzajemna odległość. Szczegółowo transfer energii pomiędzy molekułą i metaliczną nanosferą został przeanalizowany w pracy G. Sun i J.B. Khurgin [29].

4. Wyniki eksperymentalne

4.1 Pomiary absorpcji czystych włókien szklanych

Na Rys. 4.1.1 przedstawione jest widmo absorpcji dla próbek czystego NBP otrzymanych metodą μ-PD pochodzących z różnych włókien (próbki NBP875 i NBP86). Dla porównania pokazana jest również krawędź absorpcji dla próbki Er3 oraz nAg oraz dla szkła NBP otrzymanego metodą bezpośredniego stopienia w tyglu (NBP325).

Jak widać krawędź absorpcji dla czystych włókien NBP otrzymywanych metodą mikrowyciągania przesunięta jest w kierunku długofalowym w stosunku do włókna otrzymanego metodą bezpośredniego stapiania w tyglu (próbka NBP325). W szkłach fosforanowych krawędź absorpcji jest wynikiem przejścia elektronów pomiędzy niezwiązanymi orbitalami 2p tlenu i nieobsadzonymi orbitalami 3d fosforu. Z danych literaturowych wiadomo, że czyste szkła fosforanowe wykazują transmisję do 185 nm [29], a krawędź absorpcji dla szklistego P_2O_5 leży przy ~ 145 nm [32]. Znany jest również fakt przesunięcia krawędzi absorpcji w szkłach fosforanowych w kierunku dłuższych fal wraz ze wzrostem koncentracji jonów Ag w wyniku wzrostu siły wiązania Ag-O i zmniejszeniem się odstępu energetycznego pomiędzy zhybrydyzowanymi orbitalami tworzącymi wiązania w sieci [30 - 31]. Aby uniknąć ewentualnego niekontrolowanego zanieczyszczenia matrycy jonami srebra, które mogłyby być przyczyną obserwowanego przesunięcia krawędzi absorpcji w włóknach otrzymywanych metodą mikrowyciągania, włókna NBP były wyciągane z czystych tygli, które nie były używane do procesów domieszkowania srebrem. Kontrola zawartości srebra w niedomieszkowanym NBP metodą *Inductive-Coupled - Plasma Atomic Emission Spectroscopy* (ICP-AES) potwierdziły również brak srebra w niedomieszkowanych szkłach NBP. Wykonanie włókien NBP z komponentów o czystości 99,9999 % również nie wpłynęło na przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku krótkofalowym (Rys. 4.1.1 próbka NBP86).



Rys. 4.1.1 Widmo absorpcji w obszarze przerwy energetycznej dla próbek czystego NBP pochodzących z różnych włókien. Dla porównania przedstawione jest również widmo absorpcji dla próbek Er3 oraz nAg.

NBP875 - metoda μ - PD, czystość komponentów 99,9 %, NBP86 - metoda μ - PD, czystość komponentów 99,999 %, NBP325 - NBP uzyskane po stopieniu komponentów w tyglu

czystość komponentów 99,999 %, Er3 - NBP:Er³⁺, metoda μ - PD, czystość komponentów 99,9 %,

nAg - NBP:nAg, metoda μ - PD czystość komponentów 99,9 %. **Fig. 4.1.1** Absorption spectra at the band gap of different pure NBP fibers. The absorption spectra of NBP : Er and NBP : nAg are also presented for comparison,

NBP875 (μ -PD method, component purity 99.9%), NBP86 (μ -PD method, component purity 99.999%), NBP325 (melt in a crucible method, component purity 99.999%), Er3 (NBP : Er³⁺, μ -PD method, component purity 99.9%), nAg (NBP : Er³⁺, μ -PD method, component purity 99.9%).

Krawędź absorpcji dla próbki NBP325, otrzymanej metoda bezpośredniego stapiania w tyglu, wynosi ~ 185 nm, co jest zgodne z danymi literaturowymi dla szkieł ultrafosforanowych [29]. Wyraźne przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku krótkofalowym obserwuje się również w NBP domieszkowanym jonami erbu (próbka Er3). Poniżej krawędzi absorpcji widoczna jest jednak dodatkowa absorpcja w zakresie 250 nm - 300 nm. Położenie spektralne i jej kształt jest bardzo podobny do absorpcji przypisywanej obecności jonów Fe³⁺ [35 - 37]. Jak wiadomo żelazo jest jednym z głównych zanieczyszczeń w szkłach, a jego źródłem są komponenty stosowane do ich wytwarzania. Próbka ta pochodziła z włókna otrzymanego z komponentów o czystości 99,9 %. Zaskakującym wynikiem jest natomiast przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal czyli tzw. *red-shift* w przypadku próbek NBP875 i NBP86 pochodzących z czystych włókien NBP otrzymywanych metodą mikrowyciągania. Kształt krawędzi absorpcji nie wykazuje dodatkowej absorpcji związanej z obecnością atomów stanowiących zanieczyszczenia metaliczne. W szkłach fosforanowych przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku długofalowym obserwowane było w zależności od składu szkła, stopnia zdefektowania [33], a także obecności grupy hydroksykowej [34].

Zmniejszanie się przerwy energetycznej wiązano również z obecnością fosforu o obniżonej walencyjności (P^{3+}, P^0) [35]. Wytworzenie jonów fosforu o tak niskiej walencyjności wymaga jednak prowadzenia procesu otrzymywania szkła w temperaturze >1050 °C [35], co nie jest spełnione w naszym przypadku.

Przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku dłuższych fal interpretowane było również wynikiem zwiększonej zasadowości optycznej szkła. Koncepcja zasadowości optycznej została zdefiniowana przez Duffygo [38] i związana jest ze zdolnością oddania ładunku ujemnego. Zdolność ta zależna jest od charakteru wiązań jaki tworzy jon O2- z jonami fosforu. W przypadku wiązania kowalencyjnego czyli wiązania jonów tlenu w jednostce strukturalnej tworzącej sieć zdolność ta maleje. Czyli im większa kowalencyjność wiązań w szkle tym zasadowość optyczna mniejsza i krawędź absorpcji przesuwa się w kierunku wyższych energii. Wzrost jonowości (polaryzowalności) wiązań jonów tlenu skutkuje przesunięciem w kierunku dłuższych fal. Zgodnie z pracą [39] wzrost polaryzowalności jonów tlenu jest również bezpośrednim wskaźnikiem koncentracji NBO, które są donorami elektronów. Całkowita zasadowość optyczna szkła zależy więc od wzajemnej proporcji pomiędzy jonami BO i NBO. Zależność ta wskazywałaby, że za tzw. red shift krawędzi absorpcji w próbkach NBP875 i NBP86 w porównaniu z próbkami NBP325 i NBP772 może być odpowiedzialny wzrost koncentracji NBO w wyniku zmian strukturalnych jakie mogą zachodzić w szkle w procesie wypływu roztopu z kapilary. Brak efektu red shift obserwowany w próbce domieszkowanej jonami erbu może wynikać z faktu, że część NBO tworząc oktaedryczną strukturę wokół jonów Er³⁺ zmniejsza tzw. "zasadowość optyczna" szkła. Brak długofalowego przesunięcia krawędzi absorpcji w próbce NBP325 otrzymanej metodą bezpośredniego stapiania i otrzymanej z tych samych komponentów co próbka NBP86 wyraźnie sugeruje, że za red shift krawedzi absorpcji w szkłach NBP otrzymywanych metodą mikrowyciągania odpowiedzialne są zmiany w strukturze szkła powstałe w procesie mikrowyciągania.

4.2. Pomiary absorpcji grupy hydroksylowej

Pomiary absorpcyjne wykonane w zakresie do 2000 cm⁻¹ wykazały we wszystkich badanych włóknach otrzymanych metodą mikrowyciągania, obecność absorpcji w zakresie 3700 - 2400 cm⁻¹ związanej z zawartością grupy hydroksylowej OH⁻ (Rys. 4.2.1).

Grupa OH- jest główna domieszka wprowadzana niecelowo w szkłach fosforanowych [19, 52 - 54]. Wynika to z higroskopowych właściwości anionów fosforanowych. Absorpcja związana z drganiami grupy OH⁻ ma charakter szerokich pasm absorpcyjnych, które w rze-czywistości składaja się z wielu linii ze względu na różne położenie jonów OH- w sieci [50]. Wcześniejsze badania szkieł fosforanowych [56, 34] i boranowo-fosforanowych [33, 56] pokazały, że pasma absorpcji grup OH- w szkłach tlenkowych można podzielić na trzy grupy: a) pasmo absorpcyjne przy 3700 - 3000 cm⁻¹ związane z obecnością swobodnej grupy OH-, b) pasmo absorpcyjne 2900 -2700 cm⁻¹ związane z grupą OH⁻ z silnym wiązaniem wodorowym, c) pasmo absorpcyjne 2200 - 2300 cm⁻¹ związane z grupą OH- z bardzo silnym wiązaniem wodorowym. Zgodnie z danymi literaturowymi w szkłach fosforanowych otrzymywanych w powietrzu współczynnik absorpcji jonów OH- dla pasma 3600 - 3000 cm-1 wynosi ~ 3 - 6 cm⁻¹ [68]. Otrzymywanie szkieł fosforanowych prowadzone przy zastosowaniu pewnych zabiegów technologicznych [57, 20, 58 - 59] pozwalało na obniżenie koncentracji jonów OH- i uzyskanie szkła fosforanowego o współczynniku absorpcji 1,5 cm⁻¹ [20]. W badanych nanokompozytach otrzymywanych metodą mikrowyciągania wartość współczynnika absorpcji dla pasma 3000 - 3500 nm ulegała zmianie w zależności od składu nanokompozytu (Rys. 4.2.1). W niedomieszkowanym NBP oraz NBP zawierającym nAg wartość współczynnika absorpcji dla pasma 3600 - 3000 cm⁻¹ zawierała się w granicach 2 - 4 cm⁻¹. Zdecydowany wzrost koncentracji



Rys. 4.2.1. Widmo absorpcyjne związane z obecnością grupy hydroksylowej OH[°]. Oznaczenia próbek pokazane są na rysunku. **Fig. 4.2.1.** Absorption spectra linked with the presence of the hydrocarboxyl group OH composed of the samples from the NBP : Er3 : nAg plasmonic nanocompsite at 300 K. The labels of the samples are shown in the picture.

swobodnej grupy OH⁻ obserwuje się po wprowadzeniu jonów erbu. Współczynnik absorpcji dla pasma 3600 -3000 cm⁻¹ wzrasta do wartości 5 - 8 cm⁻¹. Wynika to najprawdopodobniej z faktu, że erb wprowadzany jest w postaci Er_2O_3 co zwiększa ilość jonów tlenu w strukturze nanokompozytu. Jak pokazano w akapicie 4.3 obecność jonów OH⁻ w badanych nanokompozytach stanowi jeden z głównych czynników gaszących emisję z jonów Er^{3+} przy 1532 nm wskutek transferu ze stanu wzbudzonego ⁴ $I_{13/2}$ jonu Er^{3+} do grupy OH⁻ [60].

4.3 Pomiary ekstynkcji nanokompozytów NBP:Er3:nAg

Pomiary ekstynkcji w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni wykorzystane zostały do kontroli obecności jonów Er^{3+} oraz kontroli obecności LSPR w nanocząstkach srebra, (nAg). Na Rys. 4.3.1 przedstawiono widmo ekstynkcji dla wybranych próbek z włókien plazmonicznych NBP otrzymanych metodą mikrowyciągania i zawierających jony Er^{3+} oraz sferyczne nanocząstki srebra.

Oznaczenia linii absorpcyjnych dla przejść z poziomu podstawowego ${}^{4}I_{15/2}$ do poziomów wzbudzonych w powłoce 4f jonów Er³⁺ są zgodne z ogólnie przyjętymi oznaczeniami [12]. Szerokie pasmo z maksimum ~ 410 nm pochodzi od rezonansu LSPR w nanocząstkach Ag.

Na Rys. 4.3.2 przedstawiony jest wykres współczynnika absorpcji dla włókna NBP domieszkowanego jonami Er³⁺ oraz dla włókna NBP domieszkowanego jonami Er³⁺ i dodatkowo domieszkowanego nanocząstkami srebra.

Jak widać współczynniki absorpcji dla przejść z poziomu podstawowego ${}^{4}I_{15/2}$ do stanów wzbudzonych jonów Er3+ w obu próbkach pokrywają się co wskazuje, że koncentracje jonów erbu w obu włóknach są takie same. Widoczne niewielkie różnice, dla niektórych przejść moga wynikać ze zmian parametrów Judd-Ofelt'a spowodowanych obecnością nanocząstek srebra. W przeciwieństwie do równomiernego rozkładu jonów erbu wzdłuż włókna obserwowane są duże zmiany zarówno w intensywności, położeniu oraz kształcie piku związanego z LSPR. Świadczy to zarówno o nierównomiernym rozmieszczeniu nanocząstek srebra, jak i o dywersyfikacji ich rozmiarów geometrycznych. Zgodnie z przedstawionym wcześniej opisem procesu technologicznego otrzymywania włókien szklanych metodą µ-PD kluczowym zjawiskiem rozbijającym aglomeraty nanocząstek srebra i pozwalającym na sukcesywne domieszkowanie nimi rosnącego włókna jest proces kawitacji. Niestety na obecnym etapie prac technologicznych nie jest możliwa pełna kontrola tego procesu w taki sposób aby wprowadzanie nanocząstek do kapilary odbywało się w sposób kontrolowany czyli zapewniający w miarę równomierny rozkład nanocząstek w ciekłej matrycy jak również zabezpieczający przed ich ewentualnym sklejaniem się. Stąd obserwowane są zmiany w kształcie, położeniu i intensywności piku pochodzącego od LSPR. I tak np. w próbkach Er3nAg4, Er3nAg32,



Rys. 4.3.1. Widmo ekstynkcji dla próbek z włókien plazmonicznych NBP zawierających jony Er^{3+} oraz sferyczne nanocząstki srebra.

Fig. 4.3.1. Extinction spectra of the samples from the NBP : Er3 : nAg plasmonic nanocomposite at 300 K. The labels of the samples are shown in the picture.



Rys. 4.3.2. Współczynnik absorpcji w T = 300 K dla próbki Er3 i próbki Er3nAg5.

Fig. 4.3.2. Absorption coefficient of the Er3 and Er3nAg5 sample at 300 K.

Er3nAg5 i Er3nAg7 maksimum piku pochodzącego od LSPR jest takie same i wynosi 410 nm. Zmienia się natomiast jego intensywność, jak i jego szerokość połówkowa. Najbardziej intensywny pik LSPR z równocześnie najmniejszą szerokością połówkową występuje w próbce Er3nAg5. Świadczy to o tym, że występuje tu relatywnie duża gęstość wymiarowo jednorodnych nanoczastek srebra z równoczesnym w miarę jednorodnym rozkładem ich wymiarów (średnicy). Podobna intensywność piku LSPR występuje w próbce Er3nAg4. Obserwuje się jednak wzrost szerokości połówkowej tego piku, jak również asymetryczne jego poszerzenie od strony długofalowej. Symetryczny wzrost szerokości połówkowej piku wynika z gaussowskiego rozkładu czynników wpływających na położenie piku rezonansowego w tym np. odstępstw od kształtu sferycznego nanocząstki lub niewielkich zmian w średnicy nanocząstki. Pojawienie się natomiast ogona od strony długofalowej sugerowałoby pojawienie się nanocząstek o większych wymiarach. W przypadku próbek Er3nAg2 i Er3nAg6 pik LSPR



Rys, 4.3.3. a) Widmo ekstynkcji w zakresie UV-VIS dla próbek Er3nAg z brakiem lub słabym pikiem rezonansu plazmowego. Wstawka przedstawia widmo różnicowe tych próbek po odjęciu widma absorpcji dla próbki NBP875; b) Widmo ekstynkcji w zakresie UV-VIS dla Er3nAg charakteryzujących się silnym rezonansem plazmowym. Wstawka przedstawia widmo różnicowe tych próbek po odjęciu widma absorpcji dla próbki NBP875.

Fig. 4.3.3. a) Absorption spectra for the Er3nAg samples with a relatively weak LSPR absorption. Differential absorption shown in the inset was obtained after subtracting the absorption of the NBP875 sample. The labels of the samples are shown in the picture; b) Absorption spectra of the Er3nAg samples with a strong LSPR absorption. Differential absorption shown in the inset was obtained after subtracting the absorption of the NBP875 sample. The labels of the samples are shown in the inset was obtained after subtracting the absorption of the NBP875 sample. The labels of the samples are shown in the picture; b) after subtracting the absorption of the NBP875 sample. The labels of the samples are shown in the picture.

przesunięty jest w kierunku długofalowym z maksimum przy 437 nm, w sposób istotny spadła jego intensywność oraz wzrosła szerokość połówkowa. Zgodnie z tym co zostało omówione w akapicie 3.3 ten obraz piku świadczy o znacznym udziale procesu rozpraszania w mierzonym widmie ekstynkcji, a co za tym idzie o większych wymiarach nanocząstek. W przypadku próbki Er3nAg1 (Rys. 4.3.1) nie obserwuje się piku związanego z LSPR. Możliwe, że koncentracja nAg jest w tym przypadku tak mała, że nie jesteśmy w stanie go zaobserwować, albo brak jest nanocząstek nAg. Równocześnie obserwuje się przesunięcie krawędzi absorpcji w kierunku krótkofalowym, podobnie jak w przypadku próbki Er3.

W nanokompozytach NBP domieszkowanych jonami erbu i nanocząstkami srebra w obszarze krawędzi absorpcji widoczny jest dodatkowy szeroki garb (Rys. 4.3.3a - b).

Absorpcja w tym zakresie spektralnym obserwowana była w wielu pracach poświęconych badaniu wpływu jonów srebra na właściwości optyczne kryształów tlenkowych [40], szkieł [41 - 43] oraz na transfer energii z nanocząstek Ag do jonów Er³⁺ [44 - 45]. Wstawki na Rys. 4.3.3 przedstawiają widmo różnicowe powstałe w wyniku odjęcia widma czystego NBP875. Można w nim wyróżnić dwa dodatkowe pasma z maksimum przy ~ 240 nm i ~ 300 nm. Zgodnie z danymi literaturowymi [46 - 47] pasmo absorpcyjne z maksimum przy 245 - 270 nm przypisywane jest przejściom $4d^{10} - 4d^95s^1$ w jonie Ag⁺. Natomiast absorpcja w rejonie 325 nm związana jest z obecnością dimerów $Ag_2^{2+}(Ag^+ - Ag^+)$ [7,19], $Ag_2^{+}(Ag^+ - g^+)$ Ag⁰) [31, 48 - 49] oraz trimerów Ag₃⁺ i Ag₃²⁺ [48,50]. Sugerowałoby to, że w badanych włóknach oprócz wprowadzonych celowo nanocząstek mogą się również znajdować jony oraz małe agregaty jonów srebra. Z doniesień literaturowych [51] wiadomo, że małe agregaty (dimery) jonów srebra działają jak donory w procesie transferu energii do

akceptorów, jakimi są jony Er³⁺. Prawdopodobieństwo tego procesu wzrasta wraz ze zmniejszaniem się odległości donor-akceptor. Proces ten jest w szkłach fosforanowych silniejszy w porównaniu ze szkłami krzemionkowymi ze względu na mniejszą odległość donora i akceptora [19] wynikającą ze struktury tych szkieł.

4.4 Badania emisji promieniowania

4.4.1 Wzbudzanie laserem He-Cd

Na Rys 4.4.1 przedstawione jest widmo emisyjne dla próbek Er3nAg w zakresie 350 - 1700 nm w temperaturze 300 K.



Rys. 4.4.1. Widmo emisji w T = 300 K w zakresie 350 nm -1700 nm dla próbek Er3nAg wzbudzane linią 325 nm. Oznaczenia próbek pokazane są na rysunku.

Fig. 4.4.1. Emission spectra of the Er3nAg samples excited with a 325 nm He-Cd laser at 300 K in the spectral range 350 - 1700 nm. The labels of the samples are shown in the picture.



Rys. 4.4.2. Znormalizowane widmo emisji dla próbek NBP875, Er3nAg33 i Er3nAg34 wzbudzane linią 325 nm lasera He-Cd. Linie ciągłe - znormalizowane widmo emisji.

Linia przerywana – widmo ekstynkcji dla próbek Er3nAg33 i Er3nAg34.

Linia kropkowana - widmo różnicowe emisji dla próbek Er-3nAg33 i Er3nAg34 powstałe w wyniku odjęcia emisji dla próbki NBP875.

Fig 4.4.2. Emission spectra of the NBP875, Er3nAg33 and Er-3nAg34 samples excited with a 325 nm He-Cd laser at 300 K. Solid lines – emission spectra.

Dashed lines – absorption spectra of theEr3nAg33 and Er3nAg34 samples.

Doted lines – differential emission of the Er3nAg33 and Er3nAg34 samples after subtracting the emission of the NBP875 sample.

W zakresie widzialnym obserwuje się szerokie pasmo emisyjne z maksimum pomiędzy 450 i 500 nm, w którym widoczna jest ujemna emisja dla energii odpowiadającej przejściom z poziomu podstawowego ⁴ $I_{15/2}$ do poziomów wzbudzonych ⁴ $F_{7/2}$ (488 nm) i ² $H_{11/2}$ (522 nm), jonu Er³⁺.

Na Rys 4.4.2 przedstawione jest znormalizowane do wartości maksimum widmo emisyjne w zakresie widzialnym dla próbek NBP875, Er3 oraz Er3nAg33 i Er3nAg34 wzbudzanych laserem He-Cd. Liniami przerywanymi przedstawione jest widmo ekstynkcji dla próbek Er3nAg33 i Er3nAg34. Przedstawione jest również widmo emisyjne obserwowane dla czystego NBP. Linia kropkowana prezentuje widmo różnicowe emisji danej próbki po odjęciu emisji dla próbki NBP875.

Obecność emisji w czystym NBP jest wynikiem zaskakującym. Jak wiadomo niedomieszkowane szkła fosforanowe nie wykazują emisji w zakresie widzialnym, a obserwowane emisje związane są jedynie z zanieczyszczeniami, które równocześnie determinują kolor szkła. W badanych bezbarwnych próbkach niedomieszkowanego NBP otrzymanego metodą mikrowyciągania przy wzbudzaniu laserem He-Cd, pomimo dokładnego wycięcia w wiązce wzbudzającej tła pochodzącego od lasera, a następnie na szczelinie wejściowej monochromatora wycięcia przy pomocy filtru NOTCH wzbudzającej linii 325 nm, rejestrujemy widmo emisyjne w niedomieszkowanym NBP. Obserwowane przesunięcie krawędzi absorpcji do 250 nm z ogonem rozciągającym się do ~ 370 nm (Rys. 4.1.1) może sugerować, że linia 325 nm wzbudza centra defektowe odpowiedzialne za ogon w widmie absorpcyjnym, które w wyniku relaksacji ze stanu wzbudzonego przechodzą w stan podstawowy z jednoczesną emisją fotonu w wyniku czego obserwuje się szerokie słabe pasmo emisyjne z maksimum w zakresie 450 - 500 nm. Ze względu na kontrowersyjny charakter pochodzenia emisji w czystym szkle NBP otrzymywanym metodą mikrowyciągania zaproponowane wyjaśnienie niewątpliwie wymaga dalszych badań pozwalających na bardziej szczegółową analizę tego problemu.

W próbce zawierającej jony Er^{3+} oraz nanocząstki Ag obserwuje się ujemną emisję w widmie (Rys. 4.4.2 - linia ciągła) w obszarze odpowiadającym przejściom absorpcyjnym z poziomu podstawowego ${}^{4}I_{15/2}$ na poziomy ${}^{4}F_{7/2}$ (488 nm) i ${}^{2}H_{11/2}$ (522 nm). W różnicowym widmie (Rys. 4.4.2 - linia kropkowana) widoczne jest również szerokie pasmo ujemnej emisji, którego kształt jest odbiciem widma absorpcji związanej z LSPR (Rys. 4.4.2 - linia przerywana). Wynik ten pokazuje, że mamy do czynienia z promienistym transferem energii z widma emisyjnego NBP, zarówno do nanocząstek nAg jak i do jonów Er^{3+} . Podobny proces obserwowany był w pracy [61] dla jonów Eu^{3+} .

Poprzez promienisty transfer energii do jonów Er^{3+} zostają one wzbudzone na poziom ${}^{4}F_{7/2}$ (488 nm) i ${}^{2}H_{11/2}$ (522 nm) (Rys. 3.2.1) skąd wskutek relaksacji wielofononowej obsadzone zostają niższe poziomy, w tym poziom ${}^{4}I_{13/2}$, który charakteryzuje się wysokim prawdopodobieństwem emisji spontanicznej z maksimum przy 1532 nm



Rys 4.4.3. Schemat przejść pomiędzy poziomami w jonie erbu. Linie czerwone - przejścia absorpcyjne dla wzbudzających linii 325 nm i 488 nm.

Linie zielone - ewentualne przejścia odpowiedzialne za obserwowaną emisję przy 615 nm.

Linia niebieska - przejście związane z emisją przy 1532 nm.

Fig. 4.4.3. Energy level diagram of the transitions within the 4f shell of Er^{3+} ions.

Green lines – probable transitions related to the observed emission at 615 nm.

Red lines - transitions related to the absorption of Er^{3+} ions when excited with 325 nm and 488 nm lines.

Blue line - transition related to the emission at 1532 nm.

i w widmie luminescencji obserwujemy emisję dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ (Rys. 4.3.1). Mnożnik 0,1 dla emisji przy 1532 nm wskazuje, że intensywność tego piku jest 10 razy silniejsza niż intensywność emisji w obszarze widzialnym.

Na Rys. 4.4.3 przedstawiono schemat poziomów jonu Er³⁺ w skali proporcjonalnej do energii poszczególnych poziomów. Linie czerwone odpowiadają odległości energetycznej dla linii 325 nm lasera He-Cd i linii 488 nm lasera argonowego użytych do wzbudzania emisji w badanych kompozytach.

Jak widać energia wzbudzania linią 325 nm jest zbliżona do energii poziomu wzbudzonego 2P3/2. Zgodnie z teorią Judd-Ofelt'a teoretyczna wartość siły dipola dla przejść absorpcyjnych ${}^{4}I_{15/2} - {}^{2}P_{3/2}$ (317 nm) jest jednak relatywnie mała co potwierdza brak piku absorpcyjnego przy 317 nm w badanych próbkach (Rys. 4.3.1). Należy więc wnioskować, że przy wzbudzaniu laserem He-Cd nie następuje bezpośrednie wzbudzenie jonów Er³⁺ lub jest ono bardzo słabe, a pojawienie się emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2}$ - ${}^{4}I_{15/2}$ jest wynikiem obsadzenia poziomu ${}^{4}I_{13/2}$ wskutek depopulacji poziomów ${}^{4}F_{7/2}$ (488 nm) i ${}^{2}H_{11/2}^{10/2}$ (522 nm), która ma miejsce w wyniku niepromienistej relaksacji wielofononowej. Dla próbek Er3nAg2, Er-3nAg7 i Er3nAg32, które wykazywały absorpcję związaną z obecnością LSPR (Rys. 4.3.1) uzyskano prawie dwukrotne wzmocnienie fluorescencji przy 1532 nm. Wynik ten sugeruje, że emisja przy 1532 nm w tych próbkach pochodzi nie tylko od wzbudzenia samych jonów erbu, ale wzmocniona jest obecnością nanocząstek srebra bądź wskutek bezpośredniego transferu energii z nAg, bądź wskutek wzmocnienia pola wokół jonu erbu, co skutkuje zwiększeniem przekroju czynnego na absorpcję. Nie obserwowano wzmocnienia emisji przy 1532 nm dla



Rys. 4.4.4. Widmo emisji w 300 K w zakresie widzialnym dla próbek NBP875, Er3, nAg i Er3nAg1B wzbudzane linią 325 nm lasera He-Cd.

Linie ciągłe - widmo emisji.

Linia przerywana – widmo ekstynkcji dla próbki Er3nAg1B i próbki Er3.

Fig. 4.4.4. Emission spectra in the visible spectral range of the NBP875, Er3 and Er3nAg1B samples excited with a 325 nm He-Cd laser.

Solid lines - emission spectra.

Dashed lines - absorption spectra for Er3 and Er3nAg1B samples.

próbki Er3nAg1 (ze względu na przejrzystość wykresu wynik dla tej próbki nie jest pokazany na rysunku, gdyż pokrywa się on z widmem dla próbki Er3) co koreluje z faktem braku w widmie absorpcyjnym piku związanego z obecnością LSPR. W przypadku próbek wykazujących bardzo silny pik związany z LSPR (próbka Er3nAg5 Rys. 4.3.1) obserwuje się bądź brak wzmocnienia (próbka Er3nAg5), bądź jego spadek dla emisji przy 1532 nm. Wynik taki sugeruje, że przy zwiększonej koncentracji nanocząstek srebra odległość pomiędzy nAg i jonami erbu maleje i w konsekwencji może zachodzić transfer energii z Er3+ do nAg. W widmie różnicowym emisji dla próbek Er3nAg32 (Rys. 4.4.2) widoczny jest niewielki wzrost emisji w obszarze powyżej 550 nm. Emisja w zakresie 320 - 600 nm zwiazana z obecnościa jonów lub nanocząstek Ag w szkłach obserwowana była w szeregu prac [30, 47, 46, 62 - 64]. Szerokie pasmo emisyjne było superpozycją przejść pochodzących od izolowanego jonu Ag+ (330 nm), dimerów Ag⁺ - Ag⁺ (520 nm) Ag⁺ - Ag⁰ (450 nm) oraz większych nanocząstek typu Agm^{m+} (600 nm). W świetle tego obserwowany przez nas wzrost emisji w zakresie powyżej 550 nm (Rys. 4.4.1) wiążemy z reemisją ze wzbudzonych plazmonów w nAg.

Na Rys. 4.4.4 przedstawione jest znormalizowane widmo emisji w zakresie widzialnym dla próbki NBP875, Er3, oraz próbki Er3nAgB1 charakteryzującej się silnym pikiem związanym z obecnością LSPR. Krzywe przerywane przedstawiają widmo ekstynkcji dla próbki Er3nAg1B i Er3.

W próbkach domieszkowanych jonami erbu w zakresie widzialnym widoczny jest dodatkowy pik przy 615 nm. Brak tego piku w próbce nAg oraz w NBP875 (Rys. 4.4.4) świadczy o tym, że związany jest on z przejściami w powłoce 4f jonów Er3. Emisja taka odpowiadałaby przejściom ${}^{4}G_{11/2} - {}^{4}I_{11/2}$ (Rys. 4.4.3) [11]. W próbce Er3 emisja przy 615 nm widoczna jest w stopniu śladowym. Ponad pięciokrotne wzmocnienie (5.5 razy) występuje jednak w próbce Er3nAg1B, w której w widmie absorpcji widoczny jest silny pik związany z rezonansem plazmowym. Szerokie widmo rezonansu plazmowego pokrywa się z energią poziomu ${}^{4}G_{11/2}$ (377 nm). Możliwy jest więc transfer energii z plazmonów w nAg do jonów Er3+ i wzbudzenie jonów erbu na poziom ${}^{4}G_{11/2}$. W literaturze [11] istnieje pojedyńcza wzmianka o emisji związanej z przejściem ${}^{4}G_{11/2}$ - ${}^{4}I_{11/2}$ z maksimum przy 615 nm i to jedynie w niskiej temperaturze. Siła oscylatora dla przejść z poziomu podstawowego ${}^{4}I_{15/2}$ na poziom ${}^{4}G_{11/2}$ jest bardzo duża. Określona w pracy [65] w oparciu o teorię Judd-Ofelt'a [11] dla jonów Er³⁺ w LaF₂ wynosi 198 x 10⁻⁶, a w fluoro-telurowym szkle 23,8 x 10⁻⁶ [66]. W badanych próbkach Er3 absorpcja związana z przejściem ${}^{4}I_{15/2}$ - ${}^{4}G_{11/2}$ (377 nm) jest również najsilniejsza (Rys. 4.4.3). Istnieje więc duże prawdopodobieństwo transferu energii z plazmonu na poziom ${}^{4}G_{11/2}$ jonu Er³⁺. Natomiast zgodnie z teorią Judd-Ofelt'a prawdodobieństwo emisji spontanicznej dla przejść dipolowych ${}^{4}G_{11/2}$ - ${}^{4}I_{11/2}$ jest bardzo małe. Wyliczone dla jonów Er³⁺

w LaF₂ wynosi jedynie 24 s⁻¹. Słaba emisja z poziomu ${}^{4}G_{11/2}$ wynika z faktu, że w niewielkiej odległości od niego położone są niżej-energetyczne poziomy (Rys. 4.4.3), co oznacza, że depopulacja poziomu zachodzi głównie w procesie relaksacji wielofononowej zgodnie z ze wzorem (2) wskutek relatywnie wysokiej energii fononów matrycy fosforanowej (1100 cm⁻¹) i boranowej (1350 cm⁻¹) [67]. Obserwowana przez nas emisja dla przejść ${}^{4}G_{11/2}$ - ⁴I_{11/2} sugerowałaby zmniejszenie promienistego czasu życia dla poziomu 4G111/2 i wzrost prawdopodobieństwa rekombinacji promienistej dla przejść ${}^{4}G_{11/2}$ - ${}^{4}I_{11/2}$ Oznaczałoby to zwiększenie asymetrii pola ligandów w otoczeniu jonu Er3+ gdyż od niego zależna jest amplituda przejść promienistych w powłoce 4f jonu erbu. Fakt ten wymaga dalszego przeanalizowania zmian parametrów Judd'y-Ofelt'a dla jonów Er³⁺ w obecności nanoczastek srebra.

4.4.2 Wzbudzanie linią 488 lasera argonowego

W przeciwieństwie do wzbudzenia emisji linią 325 nm wzbudzanie linią 488 nm jest wzbudzaniem rezonansowym dla przejść ${}^{4}I_{15/2} - {}^{4}F_{7/2}$ (Rys. 4.4.3) w obrębie powłoki 4f jonu erbu. Energia światła wzbudzającego nie jest idealnie dopasowana do energii odpowiadającej maksimum linii rezonansowej plazmonu, nie mniej jednak leży w obrębie piku LSPR. Jest to przypadek gdy zachodzi silne bezpośrednie wzbudzanie jonów Er³⁺ oraz słabe wzbudzenie plazmonów w nanoczastkach srebra. Istotą tego badania było sprawdzenie, czy przy tego typu wzbudzeniu obecność nAg wzmocni emisję dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ z maksimum przy 1532 nm. Na Rys. 4.4.5b stosunek scałkowanej emisji Er3nAg/Er3 dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$.

Jak widać w badanych próbkach obserwuje się głównie gaszenie emisji dla piku 1532 nm w obecności nAg. Pomimo zaobserwowanego niewielkiego wzrostu emisji dla niektórych próbek nie stwierdzono żadnej zależności pomiędzy emisją przy 1532 nm, a intensywnością, kształtem oraz położeniem piku absorpcyjnego związanego z LSPR w nanocząstkach srebra (Rys. 4.3.1). Analizując opisane wcześniej procesy jakie mogą zachodzić w tego typu strukturach plazmonicznych za brak wzrostu emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ mogą być odpowiedzialne dwa procesy: transfer energii pomiędzy jonami Er³⁺ oraz transfer energii z jonu erbu do grupy hydroksylowej OH-. Oba z tych procesów były obserwowane w szkłach fosforanowych domieszkowanych jonami erbu [43, 60]. Wysoka szybkość transferu energii z poziomu ${}^{4}I_{120}$ do akceptorów OH- wynika z faktu, że pierwszy nadton drgań swobodnej grupy OH- pokrywa się energetycznie z energią wzbudzonego poziomu ⁴I_{13/2} [69]. Szybkość transferu energii do jonów OH⁻ z jonu Er³⁺, K_{OH} wyraża zależność (7) określona w pracy [18].

$$K_{OH} = k_{\rm OH-Er} N_{\rm Er} \alpha_{\rm OH} \,, \tag{7}$$

gdzie:

 $k_{\text{OH-Er}}$ – stała N_{Er} – koncentracja jonów Er³⁺,

 α_{OH}^{Er} – zmierzona zawartość jonów OH⁻.

Wyliczone w pracy [57] współczynniki k_{OH-Ln} dla Nd³⁺, Yb³⁺ i Er³⁺ dla szkła tetrafosforanowego wynosiły odpowiednio; $k_{OH-Nd} = 6,2 \times 10^{-19} \text{ cm}^4\text{s}^{-1}$; $k_{OH-Yb} = 9,1 \times 10^{-19} \text{ cm}^4\text{s}^{-1}$; $k_{OH-Fr} = 15 \times 10^{-19} \text{ cm}^4\text{s}^{-1}$. Jak widać transfer energii do jonów OH⁻ z jonów Er³⁺ jest najszybszy. W badanych próbkach udało się zaobserwować pewną zależność pomiędzy intensywnością emisji przy 1532 nm, a intensywnością piku absorpcyjnego związanego ze swobodną grupą hydroksylową i leżącego



Rys. 4.4.5. a) Emisja w 300 K dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg (symbole próbek na rysunku) wzbudzana linią 488 nm; b) Stosunek scałkowanej intensywności emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejść ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ w próbkach Er3nAg względem intensywności tej emisji dla przejści d

Fig. 4.4.5. a) Emission spectra for ${}^{4}I_{13/2} - {}^{4}I_{15/2}$ transitions of the Er3nAg samples (the labels of the samples are shown in the picture) exited with a 488 nm argon laser; b) The ratio of the integrated emission of the Er3nAg samples (the labels of the samples are shown in the picture) to the emission of the Er3 sample at 1532 nm.

przy 3340 cm⁻¹. Jak widać wyraźny spadek emisji przy 1532 nm (próbka Er3nAg42 Rys. 4.4.5a) występuje dla próbki, w której intensywność piku grupy OH⁻ jest największa (Rys. 4.2.1). W próbce Er3nAg5 pomimo, że intensywność piku przy 3340 cm⁻¹ jest niska i dużo niższa niż dla próbki Er3 obserwujemy gaszenie emisji przy 1532 nm. Fakt ten sugerowałby, że występuje również trzeci proces, tzn. transfer energii z jonów Er³⁺ do nanocząstek srebra. Jak wynika z rozważań teoretycznych [29] to, który z tych procesów jest procesem dominującym zależy między innymi od wzajemnej odległości nanocząstki i jonu RE. Gdy odległość ta jest bardzo mała dominującym staje się proces transferu z jonu do nanocząstki.

Podsumowując, szybkość zaniku emisji K_t przy 1532 nm w badanych próbkach przy wzbudzaniu laserem argonowym wyraża się wzorem (8):

$$K_t = 1/\tau_0 + K_r + K_{OH} + K_{tAg} + K_{tEr-Er},$$
 (8)

gdzie:

 τ_0 – promienisty czas życia określony procesem emisji spontanicznej wyliczony w oparciu o teorię Judd-Ofelt'a. K_{r_r} -jest szybkością relaksacji dla przejść promienistych z udziałem fononu,

 $K_{\rm OH}$, $K_{\rm tAg}$, $K_{\rm tEr-Er}$ – są szybkością relaksacji związanej z transferem energii odpowiednio: do grupy OH⁻, nanoczastek Ag oraz pomiędzy jonami erbu.

Jak wykazano w punkcie 4.3 rozkład jonów w matrycy szklanej jest równomierny, czyli transfer pomiędzy jonami Er^{3+} można uznać we wszystkich próbkach za parametr stały. Obserwowane w badanych próbkach zmiany intensywności emisji przy 1532 nm będące wynikiem zmian szybkości relaksacji z poziomu wzbudzonego ${}^{4}I_{15/2}$ zależą więc głównie od lokalnej koncentracji jonów OH⁻ i rozkładu nanocząstek w matrycy szklanej.

5. Podsumowanie

Opracowano technologię otrzymywania włókien szklanych z $Na_5B_2P_3O_{13}$ (NBP) oraz włókien NBP domieszkowanych nanocząstkami srebra i jonami Er^{3+} przy użyciu metody mikrowyciągania. Zastosowana dodatkowo metoda mieszania proszku szklanego wraz z nanocząstkami przy użyciu młynka planetarnego z kulkami z węglika wolframu pozwoliła na poprawę jednorodności rozkładu nanocząstek wzdłuż włókna.

Wskutek braku dodatkowej absorpcji pochodzącej od zanieczyszczeń metalicznych obserwowane przesunięcie krawędzi absorpcji w czystych włóknach NBP wiązane jest z obecnością defektów generowanych w procesie wyciągania. Relaksacja ze stanu wzbudzonego tych centrów w procesie wzbudzania linią 325 nm lasera He-Cd, częściowo zachodząca w procesie relaksacji promienistej, jest prawdopodobnie odpowiedzialna za obserwowaną słabą emisję w zakresie powyżej 400 nm. W nanokompozytach domieszkowanych nanocząstkami srebra oprócz piku absorpcyjnego pochodzącego od LSPR stwierdzono obecność dodatkowej absorpcji w pobliżu krawędzi absorpcji, która może być związana również z obecnością jonów Ag⁺, jak również małych aglomeratów Ag₂⁺ lub Ag⁰.

Pomiary absorpcyjne w podczerwieni wykazały w większości badanych próbek obecność absorpcji związanej z grupą hydroksylową OH⁻. Koncentracja jonów OH⁻ zasadniczo wzrastała w próbkach domieszkowanych jonami Er³⁺. Jest to prawdopodobnie wynik wprowadzenia zwiększonej ilości jonów tlenu ze względu na domieszkowanie jonami Er³⁺ w postaci Er₂O₃. Natomiast obecność nanocząstek srebra wpływała na obniżenie koncentracji swobodnej grupy hydroksylowej.

Przeprowadzone badania wykazały, że przy silnym wzbudzaniu jonów erbu linią rezonansową 488 nm dla przejść ${}^{4}I_{15/2} - {}^{4}F_{7/2}$ emisja przy 1532 nm pochodzi głównie od wzbudzenia poziomu ${}^{4}I_{13/2}$ w wyniku wielofononowych niepromienistych przejść z poziomu ${}^{4}F_{7/2}$, a obserwowane gaszenie emisji przy 1532 nm wynika z transferu energii z jonów Er^{3+} do grupy hydroksylowej OH-, transferu pomiędzy jonami erbu oraz transferu do nanocząstek srebra.

W kompozytach plazmonicznych NBP domieszkowanych jonami erbu i nanocząstkami srebra wzbudzanych linia 325 nm zaobserwowano w zakresie widzialnym promienisty transfer energii z widma emisyjnego NBP do nanocząstek srebra oraz jonów Er3+. Dla próbek, które wykazywały absorpcję związaną z obecnością LSPR uzyskano prawie dwukrotne wzmocnienie emisji przy 1532 nm co sugeruje obecność transferu energii z nAg do jonów Er3+. Z przeprowadzonych badań wynika, że zaobserwowanie wzmocnienia emisji spowodowanej transferem energii z nanocząstek srebra do jonów erbu jest możliwe wówczas gdy nanoczastki wzbudzane sa energia, dla której prawdopodobieństwo absorpcji promieniowania przez jony Er3+ jest bardzo małe, natomiast spektrum energetyczne wzbudzonych plazmonów pokrywa zakres energii, w którym istnieje silne prawdopodobieństwo absorpcji w jonach erbu.

Podziękowania

Prace prowadzono w ramach projektu MAESTRO (2011/02/A/ST5/00471) finansowanego przez Narodowe Centrum Nauki, projektu TEAM finansowanego przez Fundację na Rzecz Nauki Polskiej z funduszy europejskich w ramach Działania 1.2 "Wzmocnienie potencjału kadrowego nauki" Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka oraz badań statutowych.

Bibliografia

- Malta O. L. et al.: Fluorescence enhancement induced by the presence of small silver particles in Eu³⁺ doped materials, *Lumin J.*, 1985, 33, 261
- [2] Hayakawa T., Selvan S. T., Nogami M.: Enhanced fluorescence from Eu³⁺ owing to surface plasma oscillation of silver particles in glass, *J. Non Cryst. Solids*, 1999, 259, 16
- [3] Hayakawa T., Furuhashi T., Nogami M.: Enhancement of ⁵D₀-⁷F_J Emissions of Eu³⁺ Ions in the Vicinity of Polymer-Protected Au Nanoparticles in Sol–Gel-Derived B₂O₃-SiO₂ Glass, J. Phys. Chem. B, 2004,108, 11301
- [4] Naranjo L. P et. al.: Enhancement of Pr³⁺ luminescence in PbO–GeO₂ glasses containing silver nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 87, 241914
- [5] Fukushima M. et al.: Enhancement of 1.54-µm emission from Er-doped sol-gel SiO₂ films by Au nanoparticles doping, J. Appl. Phys., 2005, 98, 24316
- [6] Kassab L. P. et al.: Energy transfer and frequency upconversion in Yb³⁺-Er³⁺-doped PbO-GeO₂ glass containing silver nanoparticles, *Appl. Phys. B*, 2009, 94, 239
- [7] Ströhhofer C., Polman A.: Silver as a sensitizer for erbium, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, 81, 1414
- [8] Jimenez J. A., Lysenko S., Liu H.: Optical properties of aluminophosphate glasses containing silver, tin, and dysprosium, J. Mater. Sci., 2010, 45, 2983
- [9] Kalkman J., Kuipers L., Polman A., Coupling of Er ions to surface plasmons on Ag, *Appl. Phys. Lett.*, 2005, 86, 041113
- [10] Luciana R. P. et al.: Influence of metallic nanoparticles on electric-dipole and magnetic-dipole transitions of Eu3+ doped germanate glasses, *J. Appl. Phys.*, 2010, 107, 113506
- [11] Kaminskii A. A.: Laser crystals their physics and properties, second ed., Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1990
- [12] Brow R. K.: Review: the structure of simple phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2000, 263 - 264, 1
- [13] Brow R. K., Tallant D. R.: Structural design of sealing glasses, J. Non-Cryst. Solids, 1997, 222, 396
- [14] Carta D. et al.: The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses, J. Non--Cryst. Solids, 2008, 354, 3671
- [15] Lee E. T. Y., Taylor E. R. M.: Compositional effects on the optical and thermal properties of sodium borophosphate glasses, *J. Phys. Chem. Solids*, 2005, 66, 47
- [16] Di Bartolo B.: Optical interaction in solids 2 ed., World Scientific Publishing Co, Pte. LTd, 2009
- [17] Miyakawa T. Dexter D. L: Phonon sidebands, multi-

phonon relaxation of excited states, and phonon-assisted energy transfer between ions in solids, *Phys. Rev B*, 1970, 1, 2961

- [18] Dexter D. L.: A theory of sensitized luminescence in solids, J. Chem. Phys., 1953, 21, 836
- [19] Ebendorff-Heidepriem H., Seeber W., Ehrt D.: Spectroscopic properties of Nd³⁺ ions in phoshate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 1995, 183, 191
- [20] T. Yu. Ivanova et al.: Er³⁺ to glass matrix energy transfer in Ga–Ge–S:Er³⁺ system, J. Non-Cryst. Solids, 2002, 298, 7
- [21] Forstrer L., ,Ann. Phys., 1948, 2, 55
- [22] Craig F. Bohren: How can a particle absorb more than the light incident on it?, *Am. J. Phys.*, 1983, 51, 323
- [23] Brongersma M. L., Kik P. G., Surface plasmon nano photonics, Springer 2007.
- [24] Boohren C. F., Huffman D.: Absorption and scattering of light by small particles, 2004, WILEY-VCH Verlag Gmbh & Co.
- [25] Kreiberg U., Vollmer M., Optical properties of metal clasters, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1995
- [26] Brongersmaand M. L., Kik P. G., "Surface plasmon nanophotonics, Springer, 2007
- [27] Martin-Moreno L., Garcia-Vidal F. J., Opt. Express, 2004, 12, 3619
- [28] Evanoff D. D., Jr., Chumanov G.: Size-Controlled Synthesis of Nanoparticles. 2. Measurement of Extinction, Scattering, and Absorption Cross Sections, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 13957
- [29] Sun G. and Khurgin J. B.: Plasmonic enhancement of optical properties by isolated and coupled metal nanoparticles, w Plasmonics and Plasmonic Metamaterials: Analysis and Applications. Ed. by Tsukerman Igor et al. Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2012, 1 - 44, ISBN #9789814355285,
- [30] Hong H. Y. B., Kafalas J. A., Goodenough J. B.: Crystal chemistry in the system MSbO₃, *J. Solid State Chem.*, 1974, 9, 345
- [31] Belharouak I., et al.: Silver aggregates in photoluminescent phosphate glasses of the `Ag₂O–ZnO–P₂O₅' system, J. Non-Cryst. Solids, 1999, 244, 238
- [32] Kordes E., Nieder, Glastechn. Ber., 1959, 32, 267
- [33] Abdelghany A. M. et al.: Optical and infrared absorption spectra of 3d transition metal ions-doped sodium borophosphate glasses and effect of gamma irradiation, *Spectrochim. Acta Part A*, 2012, 98, 148
- [34] Arriagada J. C., Buckhard W., Feltz A., J. Non Cryst. Solids, 1987, 91, 375
- [35] Ehrt D., Ebeling P., Natura U.: UV Transmission and radiation-induced defects in phosphate and fluoride– phosphate glasses, *J. Non-Cryst. Solids*, 2000, 263 & 264, 240
- [36] Ehrt D., Seeber W.: Glass for high performance optics

and laser technology, J. Non-Cryst. Solids, 1991, 129, 19

- [37] Duffy J. D., Phys. Chem. Glasses, 1997, 38, 289
- [38] Duffy J. A., Ingram M. D.: An interpretation of glass chemistry in terms of the optical basicity concept, J. Non-Cryst. Solids 1976, 21, 373
- [39] Duffy J. A., Phys. Chem. Glasses, 1989, 30, 1
- [40] Boutinaud P., Bill H., J. Phys. Chem. Solids., 1996, 51, 55
- [41] Paje S. E. et al.: Photoluminescence of a silver-doped glass, Appl. Phys. A, 1996, 63, 431
- [42] Arnold G. W., Broders J. A.: Aggregation and migration of ion-implanted silver in lithia-alumina-silica glass, J. App. Phys., 1977, 48, 1488
- [43] Dai S. et al.: Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb³⁺:phosphate glasses, *J. Lumin.*, 2003, 104, 55
- [44] Mattarelli M. et al.: Silver to erbium energy transfer in phosphate glasses, J. Non-Cryst. Solids, 2007, 353, 498
- [45] Portales H., et al.: Investigation of the role of silver on spectroscopic features of Er³⁺ - activated Ag--exchanged silicate and phosphate glasses, *J. Non-*-*Cryst Solids*, 2005, 351, 1738
- [46] Jimenez J. A. et al.: Photoluminescence via plasmon resonance energy transfer in silver nanocomposite glasses, J. Appl. Phys., 2008, 104, 054313
- [47] Borsella E. et al.: Structural incorporation of silver in soda-lime glass by the ion-exchange process: a photoluminescence spectroscopy study, *Appl. Phys. A*, 2000, 71, 125
- [48] Maurel C. et al.: Luminescence properties of silver zinc phosphate glasses following different irradiations, J. Lumin. 2009, 129, 1514
- [49] Mesnaoui M. et al., Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1992, 29, 1001
- [50] Villegas M. A. et al., Phys. Chem. Glassess, 1996, 37, 248
- [51] Paje S. E. et al.: Photoluminescence of a silver-doped glass, Appl. Phys. A, 1996, 63, 431
- [52] Speghini A., Francini R., Martinese A., Bettinelli M.: Spectroscopic properties of Er³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺/ Yb³⁺ doped metaphosphate glasses, *Spectrochim. Acta Part*, 2001, A 57, 2001
- [53] Obaton A. F., al., J. Appl. Phys., 1998, 4, 315

- [54] Ebendorff-Heidepriem H., Seeber W., Ehrt D., 1993, 163, 74
- [55] Day D. E., J. Amer. Ceram. Soc., 1974, 57, 165
- [56] Carta D., et al.: The effect of composition on the structure of sodium borophosphate glasses, J. Non-Cryst Solids, 2008, 354, 3671
- [57] Zhang L., Hu H., J. Phys. Chem. Solids. 2002, 63, 575
- [58] Yang Z., Jiang Z.: Thermal stability and spectroscopic properties of Er³⁺-doped lead fluorogermanate glasses, *J. Lumin.* 2006, 121, 149
- [59] Dai S. et al.: Effect of radiative trapping on measurement of the spectroscopic properties of Yb³⁺:phosphate glasses, *J. Lumin.*, 2003, 104, 55
- [60] Polman A.: Erbium implanted thin film photonic materials, J. Appl. Phys., 1997, 82, 1
- [61] Jiménez J. A. et al.: Investigation of the influence of silver and tin on the luminescence of trivalent europium ions in glass, *Journal of Luminescence*, 2010, 130, 163 – 167A
- [62] Jiménez J. A., Lysenko S., Zhang Ć G.: Optical properties of silver-doped aluminophosphate glasses, J. *Mater. Sci.*, 2007, 42, 1856
- [63] El Malsoumi M. et al.: Structure and luminescence properties of silver-doped NaY(PO₃)₄ crystal, J. Solid State Chem. 2008, 181, 3078
- [64] Podlipensky A. V.: Ionization and photomodification of Ag nanoparticles in soda-lime glass by 150 fs laser irradiation: a luminescence study, *J. Lumin.* 2004, 109, 135
- [65] Weber M. J., Phys. Rev. 1967, 157, 262
- [66] Ghosh A., Debnath R.: Judd–Ofelt analysis of Er⁺³ activated lead free fluoro–tellurite glass, *Opt. Mat.*, 2009, 31, 604
- [67] Pan Z. et al.: Infrared to visible upconversion in Er³⁺-doped-lead-germanate glass: Effects of Er³⁺ ion concentration, *J. App. Phys.*, 1995, 77, 4688
- [68] Speghini A. et al.: Spectroscopic properties of Er³⁺, Yb³⁺ and Er³⁺/Yb³⁺ doped metaphosphate glasses, *Spectrochim. Acta Part A*, 2001, 57, 2001
- [69] Feng X., Tanabe S., Handa T.: Hydroxyl groups in erbium-doped germanotellurite glasses, J. Non Cryst. Solids, 2001, 281, 48



UNIA EUROPEJSKA EUROPEJSKI FUNDUSZ ROZWOJU REGIONALNEGO



<u>UDZIELENIE PATENTU</u>

Program Operacyjny Innowacyjna Gospodarka

Poddziałania 1.3.2.

DOTACJA NA INNOWACJE

W wyniku realizacji projektu:

Wsparcie ochrony praw własności przemysłowej dla wynalazku w zakresie elektrochemiczno-mechanicznego polerowania płytek węglika krzemu (SiC)

Autorzy: mgr Halina Sakowska, mgr inż. Maciej Gała, mgr Władysław Hofman

e-mail: Halina.Sakowska@itme.edu.pl

Europejskie Biuro Patentowe (EPO) udzieliło na rzecz ITME patentu

Nr EP 2 383 773 B1 :

Method of electrochemical-mechanical polishing of silicon carbide wafers

Wynalazek dotyczy przygotowania powierzchni płytek podłożowych z węglika krzemu (SiC) w taki sposób, aby możliwe było wykonanie dobrej jakości warstw homo- lub heteroepitaksjalnych. Nowością w opracowanej metodzie jest sposób mocowania płytek poddawanych procesowi elektrochemiczno-mechanicznego polerowania. Zaproponowane mocowanie gwarantuje lepszy (bardziej równomierny) przepływ prądu elektrycznego przez polerowane płytki, w porównaniu z metodami stosowanymi dotychczas. Ponadto jest to sposób szybszego i bardziej czystego montażu/demontażu polerowanych płytek.

Patent został walidowany w Niemczech, Francji, Wielkiej Brytanii, Holandii i Polsce.

Uzyskane patenty zapewniają prawa do wyłącznego korzystania z wynalazku na terenie RP i wybranych krajów Unii Europejskiej.



Nazwa beneficjenta: Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych Wartość projektu: 184 368,54 zł Udział Unii Europejskiej: 156 713,25 zł Okres realizacji: 01.01.2010 - 31.12.2014

PROJEKT WSPÓŁFINANSOWANY PRZEZ UNIĘ EUROPEJSKĄ Z EUROPEJSKIEGO FUNDUSZU ROZWOJU REGIONALNEGO

LISTA RECENZENTÓW 2013 r.

Prof. dr hab. inż. Krzysztof Abramski Prof. dr hab. inż. Maria Dąbrowska-Szata Prof. dr hab. inż. Krzysztof Haberko Prof. dr hab. inż. Andrzej Milewski Prof. dr hab. inż. Mikołaj Szafran Prof. dr hab. inż. Marek Tłaczała Prof. dr hab. Marek Berkowski Prof. dr hab. Maria Kamińska Prof. dr hab. Zbigniew Klusek Prof. dr hab. Bogdan Wendler Prof. dr hab. Tadeusz Wosiński Dr hab. inż. Tadeusz Piotrowski Dr hab. inż. Krzysztof Ziewiec Dr hab. Piotr Garstecki Dr hab. Sebastian Maćkowski Dr hab. Maria Połomska Dr inż. Bartłomiej Jankiewicz Dr inż. Andrzej Majchrowski Dr inż. Antoni Siennicki Dr inż. Jarosław Sotor Dr inż. Jacek Wójcik Dr Marcin Kończykowski Dr Jurij Tasinkiewicz

Informacja dla autorów i czytelników "Materiałów Elektronicznych"

Zasady przyjmowania prac

1. Przyjmowane są wyłącznie prace wcześniej niepublikowane. Wymagana jest deklaracja autora, lub w przypadku pracy zbiorowej osoby zgłaszającej manuskrypt, która reprezentuje wszystkich autorów, że praca nie została uprzednio opublikowana. Jeżeli wyniki badań przedstawiane w manuskrypcie prezentowane były wcześniej na konferencji naukowej lub sympozjum, informacja o tym fakcie zawierająca nazwę, miejsce i dni konferencji powinna być podana na końcu artykułu. Na końcu artykułu autorzy powinni podać również informację o źródłach finansowania pracy, wkładzie instytucji naukowo-badawczych, stowarzyszeń i innych podmiotów.

2. Przyjmowane są prace zarówno w języku polskim, jak i w języku angielskim.

3. W związku z rozpowszechnianiem w Internecie wszystkich artykułów drukowanych w "Materiałach Elektronicznych", autor powinien złożyć oświadczenie o przekazaniu autorskich praw majątkowych do publikacji na rzecz Wydawcy.

4. W trosce o rzetelność w pracy naukowej oraz kształtowanie etycznej postawy pracownika naukowego wdrożona została procedura przeciwdziałania przypadkom przejawu nierzetelności naukowej i nieetycznej postawy określonym jako "ghostwriting" i "guest authorship" ("honorary authorship"):

 - "ghostwriting" występuje wówczas, gdy ktoś wniósł istotny wkład w powstanie publikacji, bez ujawnienia swojego udziału jako jednego z autorów lub bez wymienienia jego roli w podziękowaniach zamieszczonych w publikacji; - "guest authorship" występuje wówczas, gdy udział autora jest znikomy lub w ogóle nie miał miejsca, a pomimo to jest autorem/współautorem publikacji.

5. Redakcja wymaga od autorów publikacji zbiorowych ujawnienia wkładu poszczególnych autorów w powstanie publikacji z podaniem ich afiliacji oraz udziału w procesie powstawania artykułu t.j. informacji kto jest autorem koncepcji, założeń, metod itp. wykorzystywanych przy przygotowaniu artykułu. Główną odpowiedzialność za te informacje ponosi autor zgłaszający manuskrypt.

6. Redakcja jest zobowiązana do dokumentowania wszelkich przejawów nierzetelności naukowej, zwłaszcza łamania i naruszania zasad etyki obowiązujących w nauce. Wszelkie wykryte przypadki "ghostwriting" i "guest authorship" będą przez Redakcję demaskowane, włącznie z powiadomieniem odpowiednich podmiotów, takich jak instytucje zatrudniające autorów, towarzystwa naukowe, stowarzyszenia edytorów naukowych itp.

Procedura recenzowania i dopuszczania artykułów do druku

1. Materiały autorskie kierowane do druku w "Materiałach Elektronicznych" podlegają ocenie merytorycznej przez niezależnych recenzentów i członków Kolegium Redakcyjnego.

2. Recenzentów proponują odpowiedzialni za dany dział redaktorzy tematyczni wchodzący w skład Kolegium Redakcyjnego.

3. Do oceny każdej publikacji powołuje się, co najmniej dwóch niezależnych recenzentów spoza jednostki naukowej afiliowanej przez autora publikacji. 4. W przypadku publikacji w języku obcym, powołuje się co najmniej jednego z recenzentów afiliowanego w instytucji zagranicznej mającej siedzibę w innym państwie niż państwo pochodzenia autora publikacji.

5. Autor lub autorzy publikacji i recenzenci nie znają swoich tożsamości (tzw. "double-blind review proces").

6. Recenzja ma formę pisemną i zawiera jednoznaczny wniosek recenzenta dotyczący dopuszczenia artykułu do publikacji (bez zmian lub wprowadzeniu zmian przez autora) lub jego odrzucenia.

7. Kryteria kwalifikowania lub odrzucenia publikacji i ewentualny formularz recenzji są podane do publicznej wiadomości na stronie internetowej "Materiałów Elektronicznych".

8. Nazwiska recenzentów poszczególnych publikacji lub numerów wydań nie są ujawniane. Raz w roku w ostatnim numerze "Materiałów Elektronicznych" będzie podawana do publicznej wiadomości lista współpracujących recenzentów.

9. Redakcja "Materiałów Elektronicznych" może otrzymany materiał przeredagować, skrócić lub uzupełnić

(po uzgodnieniu z autorem) lub nie zakwalifikować go do publikacji.

10. Redaktor naczelny odmawia opublikowania materiałów autorskich w następujących przypadkach:

 treści zawarte w manuskrypcie są niezgodne z obowiązującym prawem,

 zostaną ujawnione jakiekolwiek przejawy nierzetelności naukowej, a zwłaszczaprzypadki "ghostwriting" i "guest authorship",

- praca nie uzyskała pozytywnej oceny końcowej recenzentów i redaktora tematycznego.

11. Redaktor naczelny może odmówić opublikowania artykułu jeśli:

 tematyka pracy nie jest zgodna z zakresem tematycznym "Materiałów Elektronicznych",

- artykuł przekracza dopuszczalną objętość, zaś autor nie zgadza się na wprowadzenie skrótów w treści artykułu,
- autor odmawia dokonania wszystkich koniecznych poprawek zaproponowanych przez recenzenta i Redakcję,
- tekst lub materiał ilustracyjny dostarczony przez autora nie spełnia wymagań technicznych.