

IZVJEŠTAJ O RADU
INSTITUTA ZA FIZIKU SVEUČILIŠTA U ZAGREBU

ZAGREB
1.I - 31.XII 1970.

S A D R Ź A J

	Strana
I U V O D	1
II ORGANI UPRAVLJANJA I IZVRŠNI ORGANI INSTITUTA	3
Radna zajednica	3
Upravni odbor	3
Naučno vijeće	5
III IZVJEŠTAJ ORGANIZACIONIH JEDINICA	6
ODJEL FIZIKE METALA I	6
Pregled istraživačkog programa	7
Rezultati istraživačkog rada	7
Popis radova	11
ODJEL FIZIKE METALA II	13
Pregled istraživačkog programa	13
Rezultati istraživačkog rada	14
Zaključak	21
Popis radova	22
ODJEL OPTIČKIH SVOJSTAVA KRISTALA	24
Pregled istraživačkog programa	24
Rezultati istraživačkog rada	25
Zaključak	28
Popis radova	28
ODJEL FIZIKE IONIZIRANIH PLINOVA	30
Pregled istraživačkog programa	30
Rezultati istraživačkog rada	32
Popis radova	37
ODJEL FIZIKE POLUVODIČA	39
Pregled istraživačkog programa	39
Rezultati istraživačkog rada	40
Popis radova	49
ODJEL PRIMIJENJENE FIZIKE POLUVODIČA	51
Pregled istraživačkog programa	51
Rezultati istraživačkog rada	52
TAJNIŠTVO	66

I. U V O D

Ako se osvrnemo na proteklu 1970. godinu vidjeti ćemo da je ona bila za Institut vrlo plodna, ali i vrlo teška. Plodna zato jer je tokom prošle godine Institut nastavio i dalje proširio svoju znanstvenu aktivnost. Teška zato jer je protekla u znaku velikih promjena u strukturi finansiranja znanstvenog rada kod nas, a također i velikih promjena u društveno ekonomskim faktorima u našoj zemlji. I jedan i drugi faktor dati će svoj pečat razvoju Instituta u neposrednoj budućnosti.

Naš Institut je po svim usvojenim kriterijima mlada ustanova. Ne radi se ovdje samo o tome da se nalazimo u novoj zgradi već također da smo kadrovski vrlo mladi. Mladi kadar ima i u znanosti sve prednosti i nedostatke mladosti uopće. U prvom slučaju dinamičnost u drugom neiskusnost i nepostojanost. Na onima koji rukovode znanstvenom politikom leži dakle odgovornost da do maksimuma omoguće ispoljavanje onih dobrih strana i da izbjegnu greške inherentne u lošima. Mislim da možemo biti zadovoljni dosadašnjim rezultatima. To međutim ne znači da se ne moramo kritički osvrnuti na ono što smo napravili i vidjeti kako i gdje možemo poboljšati naš znanstveni rad.

Kao što i samo ime naše ustanove implicira, mi se bavimo znanstvenim istraživanjima u području fizike. Naš rad treba dakle da doprinese znanju fizike. Ovu jednostavnu postavku ne smijemo nikada gubiti iz vida te uvijek naše rezultate mjeriti prema tom idealnom cilju. Jasno je naravno da je svaki rezultat dobiven u laboratoriju u principu koristan, no ovaj kriterij nije jedini koji mora da nas vodi, jer svaki rezultat mjerenja odgovara nekom naporu pa obzirom na ograničenost kadrovskih i materijalnih sredstava trebamo se opredijeliti za one projekte koji su znanstveno relevantni.

Iako se rezultati naučnog rada ne mjere samo po kvaliteti i broju znanstvenih publikacija ipak je to dominantan kriterij po kome javnost, posebno znanstvena javnost, prosuđuju uspjeh projekata. Posebno u slučaju kad se radi o fizici, onda će i znanstvena javnost prosuđivati naš uspjeh po publikacijama koje se pojavljuju u časopisima za fiziku. U ovom smislu dakle trebamo usmjeriti naše napore.

S ovim kriterijima u vidu, možemo sa zadovoljstvom konstatirati da smo u protekloj godini publicirali ili predali u štampu 23 rada. U istom periodu učestvovali smo sa 13 referata na Internacionalnoj konferenciji u Brelima i sa 7 referata na Kongresu matematičara i fizičara u Ohridu. Osim toga održano je 10 referata na ostalim kongresima i skupovima. U samom Institutu održali smo veliki broj kolokvija i predavanja i napisano je nekoliko internih publikacija. Napisana su također 4 magistarska rada. Sve ovo pokazuje da smo jedna dinamična i napredna institucija.

Internacionalna konferencija koju smo organizirali u Brelima bila je vrlo uspješna. Osim što smo se afirmirali pred internacionalnim forumom brojnim i kvalitetnim referatima također smo stvorili znanstvene veze s nizom ljudi i laboratorija.

No sav ovaj rad na znanstvenom polju nebi bio moguć da nismo imali malobrojnu ali zato tim više vrijednu ekipu administrativnih sila i ostalog pomoćnog osoblja. Njihov efikasni rad predstavlja onu bitnu kariku u lancu naše podjele rada i mogu sa zadovoljstvom konstatirati da je to vrlo jaka karika.

Na kraju morali bismo nešto reći o budućnosti. Iako mnogi detalji ostaju još nepoznati vjerujem da će se financiranje znanstvenog rada nastaviti i povećati. No i kriteriji vrednovanja znanstvenog rada biti će sve stroži, jer je to trend u cijelom svijetu pa i kod nas. No zbog momentalnih finansijskih okolnosti u kojima se nalazimo od nas će se očekivati da radimo bolje i da se u isto vrijeme strpimo i odričemo. To nije lako, ali to je jedini put.

II. ORGAN UPRAVLJANJA I IZVRŠNI ORGANI INSTITUTA

Organ upravljanja u Institutu je Radna zajednica, a izvršni organi su: Upravni odbor, Naučno vijeće i direktor.

RADNA ZAJEDNICA

Predsjednik Radne zajednice:

Dr VLADIS VUJNOVIĆ, naučni suradnik u Odjelu fizike ioniziranih plinova i pročelnik Odjela fizike ioniziranih plinova.

Imenovani članovi Radne zajednice:

Dr GAJO ALAGA, redovni profesor Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu - predstavnik Sveučilišta u Zagrebu.

Dr KSENOFONT ILAKOVAC, izvanredni profesor Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu - predstavnik Sveučilišta u Zagrebu.

UPRAVNI ODBOR

Sastav Upravnog odbora do 8.II 1970.

Predsjednik Upravnog odbora:

BENDEKOVIĆ ZDRAVKO, dipl.ing.elektroteh. - viši stručni suradnik - pročelnik Odjela primijenjene fizike poluvodiča.

Članovi Upravnog odbora:

1. BRANKO HACEK, šef radionice
2. MARIJA KRALJ, samostalni referent u računovodstvu
3. Dr KATARINA KRANJC, viši naučni suradnik u Odjelu fizike metala I
4. Dr MLADEN PAIĆ, naučni savjetnik - direktor i pročelnik Odjela optička svojstva kristala
5. KREŠIMIR ŠAUB, dipl.ing.fizike, asistent postdiplomand u Odjelu teorijske fizike

Zamjenici članova Upravnog odbora:

1. Dr ZVONIMIR OGORELEC, naučni suradnik, pročelnik Odjela fizike poluvodiča
2. ANTON TONEJC, magistar fizike - asistent u Odjelu fizike metala I

Sastav Upravnog odbora od 9.II 1970.Predsjednik Upravnog odbora

BRANIMIR SAFTIĆ, dipl.ing.fizike - viši stručni suradnik u Odjelu primijenjene fizike poluvodiča

Članovi Upravnog odbora:

1. KREŠIMIR ACINGER, magistar fizike - stručni suradnik u Odjelu fizike ioniziranih plinova
 2. EMIL BABIĆ, dipl.ing.fizike - asistent postdiplomand u Odjelu fizike metala II
 3. Dr ANTUN BONEFAČIĆ, viši naučni suradnik - pročelnik Odjela fizike metala I
 4. ANKICA KIRIN, magister fizike, asistent u Odjelu fizike metala I
 5. Dr MLADEN PAIĆ, naučni savjetnik - pročelnik Odjela optička svojstva kristala i direktor d do 30.VI 1970.
- Dr BORAN LEONTIĆ, naučni savjetnik - pročelnik Odjela fizike metala II i direktor od 1.VII 1970.

Zamjenici članova Upravnog odbora:

1. Dr BORAN LEONTIĆ, naučni savjetnik - pročelnik Odjela fizike metala II - do 30.VI 1970.
2. RUDOLF ROČAK, magister fizike, asistent u Odjelu fizike poluvodiča

NAUČNO VIJEĆE INSTITUTA

Članovi naučnog vijeća:

1. ZDRAVKO BENDEKOVIĆ, dipl.ing.elektrotehn. - viši stručni suradnik i pročelnik Odjela primijenjene fizike poluvodiča.
2. DR ANTUN BONEFAČIĆ, viši naučni suradnik i pročelnik Odjela fizike metala I.
3. Dr BORAN LEONTIĆ, naučni savjetnik, pročelnik Odjela fizike metala II i direktor Instituta od 1.VII 1970.
4. Dr ZVONIMIR OGORELEC, naučni suradnik i pročelnik Odjela fizike poluvodiča.
5. Dr MLADEN PAIĆ, naučni savjetnik, pročelnik Odjela optička svojstva kristala i direktor Instituta do 30.VI 1970
6. Dr VLADIS VUJNOVIĆ, naučni suradnik i pročelnik Odjela fizike ioniziranih plinova.

III. IZVJEŠTAJ ORGANIZACIONIH JEDINICA

ODJEL FIZIKE METALA I

Pročelnik odjela:

ANTUN BONEFAČIĆ, doktor fiz.nauka, izv.profesor PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - viši naučni
suradnik

Naučni suradnici:

KATARINA KRANJC, doktor fiz.nauka, izv.profesor PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - viši naučni
suradnik,

ANKICA KIRIN, magister fiz.nauka, asistent Medicinskog
fakulteta Sveučilišta u Zagrebu -
asistent,

DRAGAN KUNSTELJ, magister fiz.nauka, asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - asistent,

ANTON TONEJC, magister fiz.nauka, asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - asistent,

ALBERT PRODAN, magister fiz.nauka - asistent
(napustio Institut 30.X 1970.)

MIRKO STUBIČAR, magister fiz.nauka, asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - asistent,

DUBRAVKA ROČAK, dipl.ing.fizike, asistent Medicinskog
fakulteta Sveučilišta u Zagrebu, asist.,

DAVOR DUŽEVIĆ, magister fiz.nauka - asistent volonter

Tehnički suradnici:

VILIM LEPČIN, viši tehničar

1. Pregled istraživačkog programa

Aktivnost odjela tokom 1970. predstavlja nastavak aktivnosti predašnjih godina. Ta se aktivnost može svrstati u dvije grupe istraživanja. Prva, istraživanje teksture žica rafiniranog i tehničkog aluminijskog i ispitivanje orijentacije monokristala dobivenih od tih žica. Druga, ispitivanje strukturnih i mehaničkih svojstava metastabilnih slitina dobivenih kaljenjem iz tekućeg stanja. Rezultati tih istraživanja u 1970.god. prikazani su u dvije postdiplomske radnje, 4 štampana rada i 2 rada primljena za štampu. Na "International Conference on Metastable Metallic Alloys", Brela 1970, članovi odjela fizike metala I sudjelovali su s 8 referata.

2. Rezultati istraživačkog rada

2.1. Ispitivanje tekstura žica aluminijskog i slitina s aluminijskom bazom (A. Bonefačić, D. Kunstelj, M. Stubičar i A. Tonejc)

Rezultati istraživanja pokazali su da su kod komercijalnog aluminijskog (99,5% aluminijskog) i slitina Al-1,9at% Cu i Al-1,9at% Ag stabilne obje komponente $\langle 111 \rangle$ i $\langle 001 \rangle$ teksture. Relativne količine pojedine komponente teksture ovise o čistoći aluminijskog, načinu deformacije, temperaturi ekstruzije, nagibu matrice kroz koju se ekstruzija vrši, te vrsti, količini i habitusu precipitata u slitinama. $\langle 111 \rangle$ komponenta nije stabilna u rafiniranom aluminijskom (99,997%) i prelazi rekristalizacijom tokom ekstruzije u $\langle 001 \rangle$ smjer. Pri određenim uvjetima dobivene su relativno velike količine komponente $\langle 001 \rangle$ koja nije rezultat rekristalizacije, već je pripisana mehanizmu deformacije. Time je pobijena pretpostavka drugih autora da $\langle 001 \rangle$ tekstura predstavlja ostatak teksture početnog uzorka.

Dokazano je da precipitati Al_2Cu faze jako utječu na teksturu te slitine, te upravo oni izazivaju znatan porast $\langle 001 \rangle$ komponente pri dozrijevanju slitine.

2.2. Dobivanje i ispitivanje monokristala aluminijske i monokristala slitine aluminij-bakar (M.Stubičar, D.Kunstelj i A.Bonefačić)

Metodom istezanja-žarenja dobiveni su monokristali aluminijske i monokristali slitine aluminij-bakar. Proučavan je utjecaj početne teksture na dobivanje monokristala, te izmjerena orijentacije preko 200 monokristala. Utvrđeno je da se u procesu napuštanja, prije nego što se primijeni kritično naprezanje, tekstura $\langle 111 \rangle$ transformira u $\langle 001 \rangle$ teksturu, pa zbog toga nema bitne razlike u orijentaciji monokristala dobivenih iz žica različitih tekstura.

Proučavajući utjecaj čistoće na orijentaciju monokristala aluminijske, eksperimentalno je utvrđeno da je orijentacija ovisna o količini primjesa. To se objašnjava time što su pri rastu kristala aluminijske komercijalne čistoće anihilacije dislokacija i koalescencija zrna sprječene atomima nečistoće. Kod uzoraka aluminijske velike čistoće pretpostavlja se mogućnost rasta zrna koalescencijom, čime se objašnjava grupiranje monokristala u smjeru bliskom $\langle 001 \rangle$.

Anizotropija mehaničkih svojstava, utvrđena mjerenjima istezanja i mikrotvrdoće dobivenih monokristala, podudara se s rezultatima ranije objavljenim u literaturi.

2.3. Ispitivanje svojstava metastabilnih slitina dobivenih kaljenjem iz tekućeg stanja

2.3.1. Istraživanje topivosti prijelaznih metala u aluminiju (A.Tonejo, D.Kunstelj, A.Kirin, D.Ročak, A.Bonefačić)

U odjelu je ostvaren uređaj za ultrabrzo kaljenje na principu klipova, modificirajući poznate modele. Tim ure-

đajem mogu se postići brzine hlađenja od nekoliko milijuna stupnjeva u sekundi. Kao program istraživanja izabrane su slitine aluminijske s prijelaznim metalima, koji su praktički netopivi u aluminiju pod normalnim okolnostima. Dosad je uspjelo ostvariti čvrste otopine aluminijske s željezom, nikljom, volframom, titanom i kositrom. Topivost željeza u aluminiju povećana je oko 55 puta, volframa oko 6 puta, dok je topivost niklja u aluminiju povećana preko 300 puta.

Tako dobivenim čvrstim otopinama aluminijske s velikim koncentracijama prijelaznih metala otvorilo se novo polje ispitivanja čvrstih otopina aluminijske na kojem se ranije nije radilo zbog jednostavnog razloga što takve čvrste otopine nisu ni postojale.

Strukturalna svojstva čvrstih otopina aluminijske direktno nakon kaljenja kao i kinetika raspada nakon termičke obrade ispitivane su rendgenskom difrakcijom, elektronskom mikroskopijom i ispitivanjem mehaničkih svojstava. Tako je komplementarnim istraživanjem otkriveno da čvrste otopine Al-Fe prelaze u ravnotežnu Al_3Fe fazu uvijek preko metastabilne Al_6Fe faze, dok se kod čvrstih otopina Al-Ni pojavljuje nova metastabilna intermetalna faza koja je dosad bila nepoznata.

Mjerenja mikrotvrdoće na slitinama Al-Ni su pokazala da čvrsta otopina Al-Fe nije izuzetak po velikoj tvrdoći, kao što neki autori tvrde, nego da takva svojstva pokazuje i slitina Al-Ni.

U procesu precipitacije Al-Sn čvrste otopine, dobivene kaljenjem iz tekućeg stanja, zapažene su anomalije u promjeni parametra rešetke, koje su pripisane vakancijama.

Naparivanjem na podlogu hladenu tekućim dušikom, dobiven je tanki film Al-Sn čvrste otopine koji je sadržavao veću koncentraciju kositra od one dobivene kaljenjem iz tekućeg stanja (5,1 t% Sn). U procesu napuštanja zapažen je anomalni rast zrna na amorfnoj SiO podlozi. Ta su zrna specijalno orijentirana s obzirom na podlogu, kao što je

to slučaj i s β -Sn precipitatima.

2.3.2. Istraživanje procesa dozrijevanja u ultrabrzo kaljenim Al-Ag slitinama (K.Kranjc, M.Stubičar)

Cilj ovog istraživanja jeste da se nađu razlike u evoluciji slitina kaljenih iz čvrstog i iz tekućeg stanja, koje zacijelo ovise o zakaljenim defektima. Istraživana je mikrotvrdoća, te veličina i rast zrna tokom izohronog napuštanja do 250°C. Rast zrna istraživan je centralnim raspršenjem rendgenskih zraka u Kiessigovoj i Kratkyevoj komori. Ustanovljeno je da se rast G.P. zona odvija sporije na ultrabrzo kaljenim uzorcima u odnosu na rast zrna u klasično kaljenim uzorcima. Nije utvrđena nikakva korelacija između debljine uzoraka, koja se mijenjala od 5 do 90 μm i tipa krivulja mikrotvrdoće.

2.4. Istraživanje na čistom aluminiju kaljenom iz tekućeg stanja (A.Kirin, D.Kunstelj, A.Prodan, A.Bonefačić)

Ranija istraživanja su pokazala da se i čisti metali, kaljeni iz tekućeg stanja razlikuju od odgovarajućih neza- kaljenih metala i to po veličini zrna, koncentraciji defekata, parametru rešetke itd. Linije rendgenograma čistog aluminija su proširene i to tim više, čim je brzina kaljenja veća, tj. čim su uzorci tanji. U toku su paralelna rendgenografska i elektronsko-mikroskopska istraživanja uzroka širenja. Elektronski mikroskop pokazuje prisutnost distorzije zrna i veliku koncentraciju dislokacija. Difraktometrijska istraživanja, koja su u toku, imaju za cilj da se razdvajanjem distorzionog i disperzionog proširenja linije odredi utjecaj distorzije rešetke, odnosno veličine kristalita na širenje linija difrakcije.

Radi istraživanja defekata u metalima, konstruirana je posebna komora za mjerenje apsolutnog intenziteta jako slabog raspršenja rendgenskih zraka izazvanog tačkastim defektima, odnosno njihovim nakupinama. Tom je komorom mjereno raspršenje za koje se pretpostavlja da je izazvano vakancijama u ultrabrzo kaljenom čistom aluminiju. Ustanovljeno je da se u procesu napuštanja uzoraka vakancije iznad ravnotežne koncentracije za danu temperaturu, najprije skupljaju u nakupine, a zatim isčezavaju.

3. Popis radova

3.1. Publicirani radovi

1. M.Stubičar, D.Kunstelj and A.Bonefačić, The Orientation of Aluminium Single Crystals obtained by the Strain-Anneal Method, J.Inst.Metals(1970)98,64
2. D.Kunstelj and A.Bonefačić, Decomposition of a Supersaturated Al-Rich Al-Fe Solid Solution During Annealing, Metallography (1970)3,79
3. A.Tonejc and A.Bonefačić, Volume Lattice Distortions for Binary Alloys of Aluminium With Transition Metals Mn, Fe, Co and Ni, Fizika (1970)2,81
4. A.Kirin and A.Bonefačić, Supersaturation in Rapidly Quenched Al-Rich Al-Sn Alloys, Scripta Met.(1970)4,525

3.2. Radovi primljeni za štampu

1. A.Tonejc, D.Ročak, A.Bonefačić, Mechanical and Structural Properties of Al-Ni Alloys Rapidly Quenched from the Melt, Acta Met.
2. A.Tonejc, X-Ray Study of the Decomposition of Metastable Al-Rich Al-Fe Solid Solutions, Metallurgical Transactions

3.3. Radovi iznijeti na konferencijama

1. A.Tonejc, D.Ročak and A.Bonefačić, X-Ray and Microhardness Investigation of Rapidly Quenched Al-Rich Al-Ni Alloys, Fizika, Vol.2, Suppl.2, 1970.
2. A.Kirin and A.Bonefačić, Decomposition Study of Al-Sn Solid Solutions Obtained by Rapid Quenching from the Melt, Fizika, Vol.2, Suppl.2 (1970)
3. D.Kunstelj and A.Bonefačić, Study of Al-Rich Al-Sn Alloys Rapidly Quenched from the Vapour Phase, Fizika, Vol.2, Suppl.2 (1970)
4. A.Tonejc and A.Bonefačić, X-ray Study of Al-Rich Al-Fe Alloys Quenched from the Melt, Fizika, Vol.2, Suppl.2 (1970)
5. D.Ročak, A.Bonefačić and M.Paić, Microhardness of Rapidly Quenched Aluminium and Al-1.4 wt.% Fe Alloys Fizika, Vol.2, Suppl.2 (1970)
6. A.Prodan and A.Bonefačić, X-Ray Study of Defects in Rapidly Quenched Aluminium, Fizika, Vol.2, Suppl.2 (1970)
7. K.Kranjc and M.Stubičar, Microhardness and Small-Angle X-ray Scattering Study of Liquid Quenched Al-Ag Alloys, Fizika, Vol.2, Suppl.2 (1970)
8. A.Tonejc and A.Bonefačić, X-Ray and Metallographic Study of Rapidly Quenched Ag-Pb Alloys, Fizika, Vol.2, Suppl.2 (1970).

ODJEL FIZIKE METALA II

Pročelnik odjela:

BORAN LEONTIĆ, doktor fiz.nauka, izv.profesor PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - naučni savjetnik
i direktor Instituta od 1.VII 1970.

Naučni suradnici:

RUDOLF KRSNIK, magistar fiz.nauka, asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - asistent,
EMIL BABIĆ, dipl.ing.fizike - asistent
DANIJEL ĐUREK, dipl.ing.fizike - asistent postdiplom.
IGOR ZORIĆ, dipl.ing.fizike - asistent postdipl.
ZLATKO VUČIĆ, dipl.ing.fizike - asistent postdipl.
SREBRENKA MARČIĆ, apsolvant fizike - volonter
MIROSLAV OČKO, apsolvant fizike - volonter
EGVIN GIRT, dipl.ing.fizike - asistent volonter

Tehnički suradnici:

VLADO MALNAR, samostalni tehničar do 31.VIII 1970.
MILAN SERTIĆ, samostalni tehničar od 1.XI 1970.

1. Pregled istraživačkog programa

Bitna problematika ovog odjela je proučavanje električnih
i magnetskih svojstava metala i njihovih legura.

U okviru ovog šireg istraživačkog programa rad odjela
je u protekloj godini bio koncentriran na više uži
područja:

- a) Rezistometrijska analiza faznih prelaza metastabilnih legura aluminija s prelaznim metalima;
- b) Uspoređivanje električnih svojstava legura aluminija i prelaznih metala s postojećim teoretskim modelima;
- c) Ispitivanje supervodljivih svojstava legura aluminija s prelaznim metalima;
- d) Ispitivanje supervodljivih svojstava sistema metal-vodik;
- e) Rezistometrijska analiza faznog prelaza u metastabilnom sistemu aluminij-kositar dobivenom kalenjem iz plinovite faze;
- f) Proučavanje električnih svojstava ternarnih sistema torij-prelazni metal-germanij. Ovaj rad odvijao se u suradnji s jednom grupom istraživača u Institutu "Ruđer Bošković";
- g) Daljnje razvijanje tehnike ultrabrzog kalenja pomoću rotirajućih površina;
- h) Razvijanje tehnike niskih temperatura, posebno konstrukcija He_3 -kriostata;
- i) Razvijanje ostalih tehnika u vezi s radom na niskim temperaturama posebno u vezi s mjerenjem specifične topline malih uzoraka.

2. Rezultati istraživačkog rada

Topivost prelaznih metala u aluminiju vrlo je mala u čvrstom stanju. Ova je topivost u tekućem stanju sistema znatno veća. Brzim hlađenjem iz tekućeg stanja moguće je dobiti prave otopine prelaznih metala u aluminiju u čvrstom stanju. No ovakove legure su "metastabilne" tj. s vremenom i uz pomoć termalnih vibracija kristalne rešetke izdvaja se

otopljeni metal iz sistema i tvori posebnu fazu. Da bi se dobile pomenute metastabilne legure potrebno je hladiti metal vrlo brzo tj. oko milion stupanja na minutu. Ovo se postiže tehnikom ultrabrzog kaljenja. Nova tehnika ultrabrzog kaljenja koju je grupa uvela tokom 1969. godine omogućila nam je da proizvedemo uzorke metastabilnih legura aluminija i prelaznih metala. Specifično, završena su i analizirana resistometrijska mjerenja na sistemu aluminij željezo. Rezultati dobiveni na osnovu električnih mjerenja slažu se s rezultatima analize ovih faznih prelaza dobivenih metodom rendgenskih mjerenja. Svi ovi rezultati pokazuju da se ovaj metastabilni sistem raspada zagrijavanjem do temperature od oko 350°C na dvije faze. Prvobitno otopljeno željezo izdvaja se iz aluminija u obliku faze Al_6Fe . Resistometrijska mjerenja omogućila su mjerenje aktivacionih energija za ovaj fazni prelaz i sveukupni rezultati su publicirani¹⁾. Ovaj rad sada se nastavlja na drugim metastabilnim sistemima aluminij-prelazni metali.

Početak godine također su završena mjerenja rezidualnih otpora metastabilnih legura aluminija i željeza. Ova mjerenja započeta u 1969. imala su za cilj da provjere da li se atomi željeza u sistemu aluminij-željezo ponašaju kao da su u "pravoj otopini" tj. da li su jednoliko raspodijeljeni u matrici aluminija. Metode proučavanja s X-zrakama pokazivale su da je moguće dobiti uzorke ultrabrzo kaljene legure aluminija s nekoliko postotaka željeza. Električnim mjerenjima, međutim moguće je provjeriti da li postoje odstupanja od ponašanja "prave otopine". Teorijski Friedel-Anderson-ov model predviđa linearnu ovisnost rezidualnog otpora legure o koncentraciji ako se radi o "pravoj otopini".

Naša mjerenja pokazuju da ova linearnost uistinu postoji ne samo do nešto ispod 1% željeza. Iznad ove koncentracije željeza u aluminiju pojavljuje se odstupanje od Friedel-Andersonovog modela što znači da se željezo ne ponaša u

metalnu kao da je u "pravoj otopini" već postoji, izgleda, tendencija grupiranja atoma željeza. Mjerenja temperature supervodljivih prelaza pokazuju također odstupanja od idealnog modela "prave otopine". Ova mjerenja izvedena su u suradnji s laboratorijem prof. Boata na Univerzitetu u Genovi (Italija). Proučavanje čitavog problema nastavlja se i biti će prošireno tokom 1971. na ostale sisteme aluminij-prelazni metali.

Paralelno s opisanim pokusima izvršeno je ispitivanje supervodljivih svojstava sistema aluminija s malim (1.0 at%) dodatkom bakra. Ovaj sistem je naročito zgodan iz više razloga. Bakar u ovoj koncentraciji ulazi u pravu otopinu s aluminijem. Konvencionalno pripremljena legura ovog sastava ima električna svojstva koja sve do kritične temperature ($T_0 \approx 1.1$ K) slijede Mathiessenovo pravilo. Ako se ova legura podvrgne ultrabrzom kaljenju dobivaju se uzorci koji se sastoje od vrlo malih kristalita. Mi smo ispitivali ovakav sistem na supervodljivost držeći pri tome na umu teoretski model Paskina koji je poslužio za objašnjavanje visoke kritične temperature koju su Hirsh, a kasnije Strongin i ostali, postigli s filmovima naparenih na hladnu podlogu. Ovdje se naime radi o pretpostavci da postoje u fononskom spektru navedenog materijala površinske vibracije ("surface modes"). No u masivnom materijalu nije postignuto do tada povećanje T_0 osim ako se termičkom ili drugom obradom postigla promjena faze. Mi smo međutim u ultrabrzo kaljenim uzorcima uspjeli postići drastično povećanje T_0 (čak do blizu 3 K) a da pri tome materijal nije izmijenio fazu. Ovo je prvi put da je to postignuto u masivnom materijalu. Ovaj bi uspjeh mogao da ima važne tehnološke implikacije. Nije naime, isključeno da se fononski spektar supervodiča druge vrste može također drastično modificirati time što se na pomenuti način modificira kristaliničnost sistema. Mi namjeravamo nastaviti s proučavanjem sistema aluminij-bakar

i ispitivati detaljnije mehanizam formacije pomenute modifikirane strukture.

Ispitivanja na sistemu metal-vodik pokrenuta su s namjerom da se razjasni uloga vodika u metalu obzirom na utjecaj koji ovaj može da ima na gustoću elektronskih stanja i na fononski spektar cijelog sistema. Krajem 1968. objavljen je rad Ashcrofta u kojem je autor pokazao da je hipotetični metalni vodik vjerojatno supervodič s visokom kritičnom temperaturom. Mi smo ispočetka bili potaknuti na ovaj rad baš ovim teoretskim modelom Ashcrofta. Tokom rada postalo je međutim jasno da se vodik u velikoj koncentraciji neće u metalu ponašati kao "metal" već će formirati neku novu fazu uglavnom metalnog hidrida. U malim koncentracijama međutim, vodik ulazi u metal u obliku protona i općenito predaje elektron vodljivoj vrpci. Provođenjem detaljnijeg teoretskog računa može se pokazati da se očekuje uistinu povećanje T_c u sistemu kao što je tantal-vodik. Ovo je uistinu i pokusom potvrđeno. Mi smo mjerili T_c na nekoliko uzoraka tantala koji su sadržavali različite (uglavnom niske) koncentracije vodika. Iako se radi o vrlo delikatnoj eksperimentalnoj tehnici, rezultati su vrlo ohrabrujući i ovaj rad se nastavlja. U suradnji s jednim članom Odjela fizike metala I (D.Kunstelj) i sa studentom M.Miljakom vršena su naparivanja faznih prelaza filmova legure aluminijska i kositna. Filmovi su napareni u visokom volumenu s vrućeg filameta počevši od izvorne legure čiji je sastav takav da se dobiju filmovi s određenim postotkom kositna. Filmovi su napareni na metalni substrat hlađen tekućim dušikom pa ovakovo naparivanje predstavlja "kaljenje iz plinovite faze". Na taj način dobiveni su filmovi legure aluminijska i kositna koji su potpuno jednofazni tj. kositar se nalazi u pravoj otopini. Iako je kositar uglavnom netopiv u aluminiju pod normalnim okolno-

stima ovakovi filmovi su dobiveni s koncentracijama kositra do 5at% a ni ovo ne predstavlja granicu topivosti. Dekompozicija ovih legura u sastavne komponente proučavana je električnom (rezistometrijskom) metodom i kvalitativno elektronskom mikroskopijom. Rezistometrijskom analizom postignuta su mjerenja aktivacione energije za pomenuti fazni prelaz.

Tokom cijele godine grupa je surađivala s odjelom za čvrsto stanje u Institutu "Ruđer Bošković" (Ban, Omejec) na proučavanju ternarnih stehiometrijskih intermetalika. Ovi materijali (sintetizirani po prvi put u pomenutom odjelu) sastoje se od sistema torij-prelazni metal-germanij. Uzorci se pripremaju tehnikom sinteriranja i vrlo su tvrdi. Mi smo do sada razvijali tehniku električnih mjerenja na ovim uzorcima i razvili metodu mjerenja otpora kompenzacionom metodom. Izmjerena je ovisnost otpora niza uzoraka u ovisnosti o temperaturi za temperaturni interval od 4.2 K do 350 K. Sada se radi na tome da se ovaj temperaturni interval produži do 600 K. Mjerenjem otpora pokušavamo ustanoviti da li u pomenutom temperaturnom intervalu dolazi do termodinamičkih tranzicija u materijalu. Dosađajna mjerenja pokazuju da je karakter ovih materijala metalan tj. otpor pada s temperaturom. Međutim oblik krivulje otpora kao funkcije temperature ovisi o karakteru interacije elektrona u materijalu, pa će detaljnija analiza ovih krivulja, nadamo se, dovesti do nekih kvalitativnih, a možda i kvantitativnih zaključaka o ovom procesu. Rad se nastavlja na pripremi kriostata za magnetska mjerenja gdje ćemo mjeriti susceptibilnost svih uzoraka na raznim temperaturama. Planiramo također mjerenja Hall efekta a možda i specifične topline istih uzoraka.

Paralelno s radom na problemima fizike grupa je bila aktivna na nizu problema u vezi s eksperimentalnim tehnikama.

U prvom redu, nastavljen je rad na tehnici ultrabrzog kalenja. Metoda dobivanja velikih uzoraka pomoću kalenja između valjaka koji rotiraju velikom brzinom (a koju je grupa prva upotrebila u 1969. godini) razvijana je i dotjerivana. Uveden je novi sistem injektiranja tekućeg metala među valjke. Ovaj novi način injektiranja zasniva se na tome da se rastaljen metal akcelerira u cijevi od glinice pomoću "vala šoka" koji se postiže probijanjem dijafragme od aluminijske folije. Plemeniti plin (obično helij) uvodi se u specijalnu komoru koja je odvojena dijafragmom od peći u kojoj se tali legura. Na određenom tlaku ova dijafragma puca i plin pod visokim tlakom potjera rastaljeni metal iz peći u akceleratorsku cijev. U cijevi se metal ubrzava dok na izlasku ne postigne sinhronu brzinu s valjcima koji se rotiraju. Uzorci izlaze iz uređaja u obliku listića koji su 20 do 40 milimetara dugi 2 do 4 milimetara široki i 5 do 15 mikrona debeli. Ovi odmah padaju u dewar napunjen tekućim dušikom tako da se na ovaj način mogu dobiti i očuvati vrlo nestabilni uzorci.

Usprkos velikom naporu da se postigne kontrola nad svim parametrima kod ultrabrzog kalenja ovom metodom, ovo nije još postignuto uglavnom zbog velikih poteškoća u tehnologiji. Zbog toga, sada radimo na jednom novom uređaju koji će se zasnivati na istom principu, ali koji će se međutim razlikovati od starog u nizu važnih tehničkih detalja. Površine za kalenje će biti izrađene od materijala visoke termičke vodljivosti. Prsteni koji će biti izrađeni od ovakovog materijala biti će odvojeni od centralnog dijela valjaka slojem silikonskog elastomera. Ovaj način montaže površina za kaljenje omogućiti će njihovo bolje prijanjanje uz manju vibraciju.

Veliki dio godine bio je također proveden u gradnji He_3 kriostata. Ovaj kriostat, kad bude u pogonu proizvesti će temperaturu od nekoliko desetinskih stupnja Kelvina.

Kriostat je konstruiran u Institutu uz pomoć dvojice tehničara koji rade u Institutu "Ruđer Bošković" a pod rukovodstvom i nadzorom jednog člana grupe (D. Đurek). Kriostat je sada spreman za probu s He_4 a tokom 1971. biti će montiran za rad s He_3 . Potrebna količina He_3 još nije isporučena iz SAD. Kriostat će biti upotrebljen za sva električna mjerenja na niskim temperaturama. Tako npr. namjeravamo mjeriti vrijednosti T_0 kao funkciju koncentracije prelaznih metala u aluminiju i iz toga zaključiti kakova je repartocija atoma prelaznog metala u matrici aluminijske. Također se nadamo da ćemo moći upotrijebiti ovaj kriostat i za mjerenje specifične topline, a u daljnjoj perspektivi postoji mogućnost modifikacije istoga i za magnetska mjerenja.

Od ostalih aktivnosti grupe na razvijanju eksperimentalne tehnike može se spomenuti još i rad na uređaju za mikrozavarivanje. U ovu svrhu načinjen je praktični aparat uz pomoć M. Vukelića iz Odjela primijenjene fizike poluvodiča. U toku ove godine biti će konstruirana još dva takova uređaja.

Koncem godine počeo je preliminarni rad na konstrukciji supervodljivog solenoida od oko 40 KG. Ovaj solenoid će služiti za mjerenja magnetorezistencije i ostalih srodnih fenomena. U daljnjoj perspektivi mogao bi da posluži za dobivanje vrlo niskih temperatura pomoću adijabatske demagnetizacije. No to ovisi o tome kako će biti nizak nivo remanentne magnetizacije solenoida.

Koncem godine prišlo se modernizaciji nekih postojećih kriostata kao i konstrukciji novih montažnih rješenja. Ovo će nam omogućiti da s mnogo većom preciznošću mjerimo slabe signale. Naročita pažnja posvećena je električnim izvodima iz kriostata tako da očekujemo mnogo manje parazitne struje nego što je to do sada bio slučaj. Paralelno s ovim radom prići ćemo, ukoliko financijska situacija to dozvoli, radikalnom poboljšanju tehnike mjerenja slabih signala.

3. Zaključak

Naučni rezultati grupe u protekloj godini vrlo su zadovoljavajući. Otkriveni su po prvi put veliki pomaci u tranzicionoj temperaturi masivnog materijala, čija je struktura modificirana ultrabrzim kalenjem. Jedno od mogućih objašnjenja ovog efekta zasniva se na površinskim fononima u malim kristalitima.

Dobivene su vrijednosti aktivacionih energija sa dva fazna prelaza i to u sistemu aluminij željezo i aluminij kositar (u obliku filma).

Mjerenja rezidualnih otpora pokazala su da se otopina željeza u aluminiju ponaša prema Friedel-Andersonovom modelu samo do koncentracije od 0,7at%. Iznad ove koncentracije nastaje izgleda grupiranje željeznih atoma. Rezultati mjerenja T_0 kao funkcije koncentracije u istom sistemu također ukazuju na postojanje ovakovog grupiranja.

Sistem metal-vodik pokazao se zgodnim za proučavanje teoretskih modela kao što je Markowitz-Kadanoff i u grubljoj aproksimaciji nešto naivniji model Ashcrofta. Ovaj rad zahtijeva dobro razvijenu eksperimentalnu tehniku.

Paralelno s radom na programu grupe ostvarena je suradnja s jednom grupom na Institutu "Ruđer Bošković". Također je ostvarena suradnja s Laboratorijem za fiziku čvrstog stanja Univerziteta u Genovi gdje se jedan od nas (E. Babić) nalazi od kraja prošle godine.

Krajem ljeta održana je u Brelima Internacionalna konferencija o metastabilnim legurama gdje je prisustvovalo stotinjak stranih i domaćih gostiju. Grupa je sudjelovala na Konferenciji sa pet referata koji su se odnosili uglavnom na rezultate iznesene u ovom tekstu. Tom prilikom ostvareni su brojni naučni kontakti s više laboratorija.

4. Popis radova

4.1. Publicirani radovi

1. Babić E., Krsnik R., Leontić B., Tonejc A., Residual Resistivity Measurements on Supersaturated Metastable Alloys of Iron in Aluminium, Physics Letters 32A(1970)5
2. Babić E., Krsnik R., Leontić B., A Method of Electrical Measurements on Very Small Samples of Ultrarapidly Quenched Alloys for Temperature Interval from 1.5 to 700°K, Journal of Physics E,3(1970)664
3. Babić E., Krsnik R., Leontić B., Tonejc A., Resistometric Analysis of Formation of a New Phase in Supersaturated Solid Solution of Iron in Aluminium, Physics Status Solidi A,3(1970)
4. Babić E., Girt E., Krsnik R., Leontić B., Production of Large Samples of Ultrarapidly Quenched Alloys of Aluminium by Means of a Rotating Mill Device, Journal of Physics E, (1970)
5. Babić E., Krsnik R., Leontić B., Zorić I., Enhanced Superconductivity in Ultrarapidly Quenched Bile Aluminium-Copper Alloy, Physical Rev.1970

4.2. Radovi primljeni za štampu

1. Babić E., Krsnik R., Leontić B., Zorić I., Vacancy Induced Residual Resistivity in Ultra-Rapid Quenched Aluminium (Primljeno u Phys.Letters)
2. Babić E., Leontić B., Vukelić M., A Thyristor Device for Pulse Spot Welding of Thin Wives and Foils (primljeno u Journal of Physics E)

4.3. Radovi iznijeti na konferencijama

1. Babić E., Krsnik R., Leontić B., Zorić I., Enhancement of Superconductivity in Rapidly Quenched Samples of Aluminium Alloys, Inter.Conf. on Metastable Metallic Alloys, Brela, Sept.1970.
2. Babić E., Girt E., Krsnik R., Leontić B., Zorić I., Production of Large Rapidly Quenched Alloy Samples, Inter. Conf.on Metastable Metallic Alloys,Brela,Sept.1970.
3. Babić E., Krsnik R., Leontić B., Zorić I., Measurements of Residual Resistivity of Rapidly Quenched Samples of Al-Fe Alloy, Inter.Conf.on Metastable Metallic Alloys, Brela, Sept.1970.
4. Babić E., Krsnik R., Leontić B., Zorić I., A Study of Phase Transformations in Ultrarapidly Quenched Aluminium Alloys, Intern.Conf.on Metastable Metallic Alloys, Brela Sept.1970.
5. Babić E., Girt E., Krsnik R., Leontić B., Zorić I., Vacancy Resistivity Dependence on Lattice Parameter Change in Pure Rapidly Quenched Aluminium Samples, Inter.Conf.on Metastable Metallic Alloys, Brela, Sept.1970.

ODJEL OPTIČKA SVOJSTVA KRISTALA

Pročelnik odjela:

MLADEN PAIĆ, doktor fiz.nauka, red.profesor PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - naučni savjetnik
i direktor do 30.VI 1970.

Naučni suradnici:

VALERIJA PAIĆ, doktor medic.nauka, naučni suradnik
PMF-a Sveučilišta u Zagrebu - naučni
suradnik

STJEPAN LUGOMER, magister fizike - asistent

DAMIR SUBAŠIĆ, dipl.ing.fizike - asistent-postdipl.

KATARINA KRANJC, doktor fiz.nauka, izv.prof.PMF-a
Sveučilišta - viši naučni suradnik
(Odjel fizike metala I)

ZLATKO DESPOTOVIĆ, doktor kem.nauka, naučni suradnik
Instituta "R.Bošković"

Tehnički suradnici:

VILKO PETROVIĆ, viši tehničar

1. Pregled istraživačkog programa

Interes istraživača Odjela vezan je uz optička svojstva kadmijum sulfid-mangan sulfid čvrstih otopina u korelaciji sa kemijskim sastavom, veličinom zrna i veličinom kristalita sistema. U okviru tih istraživanja vršena su ova mjerenja:

- a) kemijska analiza
- b) termogravimetrijska analiza
- c) fotoluminiscencija
- d) difuzna refleksija
- e) termoluminiscencija

2. Rezultati istraživačkog rada

Istraživanje luminiscencije je interdisciplinarno područje triju velikih grana nauke: kemije, kristalografije i fizike. Naime, sisteme koje se istražuje treba pripremiti, upoznati im kemijski sastav i svojstva. Potrebno je, nadalje, poznavati im kristalnu strukturu, a kad se radi s prašcima, njihovom veličinom zrna i veličinu kristalita. Rendgensko-kristalografske metode jesu za razjašnjivanje biti pitanja neophodne. Emisija i refleksija svjetlosti uvjetovana je energetskom raspodjelom elektronske strukture, što je predmet istraživanja fizike.

Preparacija CdS-MnS sistema uslijedila je koprecipitacijom sulfida iz vodene otopine odgovarajućih sulfata. Analiza dobivenih sistema dala je potpuno neočekivane rezultate koji opovrgavaju radove prijašnjih autora. Umjesto predviđenog niza čvrstih otopina između kadmijum sulfida i mangan sulfida konstatirali smo postojanje gornje granice MnS u CdS koja, kod 20°C, iznosi najviše 0.1 mol% MnS. Iznad te vrijednosti, kad se koncentracija mangan sulfata u otopini poveća, dolazi do koprecipitacije zasićene čvrste otopine mangan sulfida u kadmijum sulfidu¹⁾.

Dobiveni sistemi, njih dvanaest, ispitivani su termogravimetrijski²⁾ iz dva razloga: da se ustanovi kod kojih temperatura se precipitacijski oslobađaju hlapivih sastojina (H₂O i S) i do kojih se temperatura mogu, u vakuumu, ti sistemi grijati a da ne dođe do znatne sublimacije kadmijum sulfida, prilikom termičke obrade, koja bi mogla dovesti do znatnih promjena u sastavu sistema. Oba ova cilja postignuta su termogravimetrijskim istraživanjima. Dobiven je, međutim, sasvim novi rezultat: sadržaj na vlazi i na suvišku sumpora izrazita je funkcija sadržaja na mangan-sulfidu preparata i ta funkcija prolazi kroz minimum, u kritičnom području precipitacije, u kojem dolazi do zasićenja na mangan sulfidu

u čvrstoj otopini. Širina minimuma iznosi samo 0,04 mol% MnS. Smatramo da u tom području specifična površina preparata slijedi promjene u sadržaju na vlazi i na suvišku sumpora, to jest da u kritičnom području specifična površina prolazi kroz minimum odnosno da veličina zrna i kristalita prolazi kroz maksimum.

Istraživanje difrakcije X-zraka pod malim kutem i mjerenja širine Debye-Scherrer linija tih sistema dala su daljnje interesantne podatke o njihovoj specifičnoj površini, veličini zrna i kristalita.

Difrakcija X-zraka pod malim kutem dala je veličinu zrna i specifičnu površinu sistema kao i približan oblik³⁾. Ova mjerenja su pokazala izraziti minimum specifične površine u kritičnoj zoni precipitacije. Veličina kristalita, dobivena iz širine Debye-Scherrer linije, mnogo je manja od veličine zrna, no i ona prolazi kroz maksimum u kritičnoj zoni precipitacije. Kristaliti su tako maleni da se sistemi mogu smatrati gotovo amorfni. Kombinacijom rezultata ovih istraživanja moglo se zaključiti da je oblik zrna približno kuglast i pojedino zrno sadrži mnogo više kristalita u sistemima s manje mangan sulfida od kritične količine (0,1 mol%) negoli u sistemima s više mangan sulfida. Sistemi se sastoje od kubične β faze s primjesama heksagonalne α faze kadmijum sulfida.

Ovi rezultati, već sami po sebi interesantni, naročito su važni za naša istraživanja jer omogućuju ispitivanje utjecaja veličine zrna, odnosno veličine kristalita, uz fotoluminiscentno svojstvo tih sistema, uz veoma malu promjenu kemijskog sastava.

Amorfni, ili gotovo amorfni sistemi daju pet do šest redova veličine slabiju fotoluminiscenciju od konvencionalnih luminescentnih tvari. S tog razloga bilo je potrebno razraditi tehniku mjerenja ekstremno slabih fotoluminiscentnih efekata. Kad je to postignuto, mjerena je fotoluminiscencija

(uzbuda Hg linijom od 365nm) sistema kako su dobiveni precipitacijom i sušenjem iznad silicagela kod 20°C. Konstatirani su veoma slabi, luminiscentni prijelazi. Razrada dobivenih rezultata je u toku.

Termogravimetrijska mjerenja pokazala su da se grijanjem preparata na 400°C, kroz dovoljno dugo vrijeme oni oslobađaju vlage i suviška sumpora da je sublimacija CdS zanemariva kod 500°C. Budući da je poznato da se fotoluminiscentna svojstva pojačavaju grijanjem preparata na visoke temperature, odlučili smo da termički obradimo naše preparate i da im ispitujemo razvoj luminiscencije. U tu svrhu preparati su grijani 2 sata na 400°C u vakuumu. Zatim su preneseni u ampule od kvarca, zrak je isisan difuzionom vakuumskom pumpom i ampule su zatunjene. U tim ampulama uzorci su izotermno grijani kod 500°C i, u funkciji vremena grijanja, ispitivana im je fotoluminiscencija. Prethodni pregled rezultata pokazuje pojačanje fotoluminiscencije i njezino posebno vladanje kad su uzorci dobiveni u kritičnoj zoni precipitacije. Veoma mnogobrojni dobiveni rezultati još nisu definitivno obrađeni.

Paralelno s proučavanjem fotoluminiscencije, rađeni su spektri difuzne refleksije svih preparata prije termičke obrade i termički obrađenih. Iz spektara difuzne refleksije može se Kubelka-Munk teorijom prijeći na spektre apsorpcije i pomoću njih naći širinu zabranjene zone sistema. Mnogobrojna mjerenja ove vrste još nisu definitivno obrađena.

Termoluminiscenciju CdS-MnS sistema počelo se po prvi puta istraživati u našem Odjelu. Sagrađen je uređaj koji se sastoji od kriostata s tekućim dušikom, peći s regulatorom za linearno podizanje temperature, fotomultiplikatora i faznog pojačala za pojačavanje veoma slabih signala. Prva mjerenja⁴⁾ pokazala su da je termoluminiscencija uzoraka bez termičke obrade veoma slaba, a često je ni nema. Smatrali smo da treba

još usavršiti kriostat i pojačavanje signala, prije nego li se o tome može donijeti definitivni sud. U planu je izučavanje termoluminiscencije naših sistema izotermno grijanih na 500°C. Rezultati fotoluminiscencije, termoluminiscencije i refleksije će se na taj način dopunjavati.

3. Zaključak

Preparacija CdS-MnS sistema precipitacijom pokazala je da postoji kritična zona precipitacije u kojoj sistemi prolaze kroz izraziti minimum u specifičnoj površini i izraziti maksimum u veličini zrna i kristalita. Ovaj rezultat je potpuno neočekivan i, vjerojatno, može biti od velikog interesa za fiziko-kemičare koji se bave pitanjima precipitacije i koprecipitacije iz vodenih otopina. Za nas je taj rezultat od velikog interesa jer nam daje niz preparata s različitom veličinom zrna, odnosno veličinom kristalita a s veoma malim fluktuacijama u sadržaju na mangan sulfidu. Na taj način omogućeno nam je da proučavamo optička svojstva tih sistema u korelaciji navedenim parametrima. Time, nadamo se, moći ćemo bitno pridonijeti boljem poznavanju fenomena fotoluminiscencije i termoluminiscencije općenito a naših sistema napose. Luminiscencija, iako ima znatnu primjenu, još uvijek krije dosta nepoznatog: dobivanje luminiscentnih tvari dobrim dijelom je još empirijsko.

4. Popis radova

4.1. Radovi primljeni za štampu

1. M.Paić: CdS-MnS systems obtained by coprecipitation from corresponding sulphates by ammonium sulphide (u štampi)
2. M.Paić and Z.Despotović, Thermogravimetric Analysis of Cadmium Sulphide-Manganese Sulphide Systems Obtained by Coprecipitation (u štampi)

4.2. Radovi iznijeti na konferencijama

1. K.Kranjo and M.Paić, Small-Angle X-Ray Scattering Study of CdS-MnS Systems Obtained by Precipitation. (Second Inter.Conf. on Small-Angle X-Ray Scattering, Aug.1970, Graz)

4.3. Magistarski radovi

1. S.Lugomer, Termoluminiscencija miješanih kristala CdS-MnS. Magistarski rad, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb, 1970.

ODJEL FIZIKE IONIZIRANIH PLINOVA

Pročelnik odjela:

VLADIS VUJNOVIĆ, doktor fiz.nauka - naučni suradnik

Naučni suradnici:DRAGUTIN MILER, doktor fiz.nauka, asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - viši asistent

KREŠIMIR ACINGER, magister fiz.nauka - stručni suradnik

ANDELKA TONEJC, magister fiz.nauka - asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - asistent

GORAN PICHLER, magister fiz.nauka - asistent

Tehnički suradnici:

IVICA BOROŠAK, tehničar

1. Pregled istraživačkog programa

Problematika rada obuhvaća ispitivanje nisko temperaturne plazme, ispitivanje atomskih procesa u toj plazmi i mjerenja svojstava atoma. Kada se kaže "nisko temperaturna plazma" misli se na ionizirani plin koji se dobiva putem klasičnih izboja - električnim lukom ili iskrom, a temperature se kreću do nekoliko desetaka hiljada stupnjeva. Iako nazvana "nisko-temperaturnom" plazmom, do nedavna su tako visoke temperature vladale samo na prirodnim objektima kao što su zvijezde. Zato se katkad ovo područje istraživanja naziva i "laboratorijskom astrofizikom".

Pod visokotemperaturnom ili termonuklearnom plazmom podrazumijeva se gotovo posve ionizirana sredina formirana električnim i magnetskim poljima (tehnika produkcije ne seže unazad dalje od dva decenija) sa svrhom da se postignu takve temperature i takve koncentracije nabijenih čestica koje će dovesti na kontrolirani način do nuklearne reakcije

fuzije. Na nekontrolirani način fuzija se proizvodi u termonuklearnoj (vodikovojoj) bombi. Kontrolirana fuzija predstavljala bi snažan, efektivan i jeftin izvor energije, pa visokorazvijene tehničke sredine ulažu mnoge napore i golema financijska sredstva da bi se izradio komercijalni termonuklearni reaktor. Do sada su postignute temperature od stotinu milijuna stupnjeva u trajanju od nekoliko tisućih dijelova sekunde, ali cilj još nije postignut i optimizam je u znatnoj oseci, praćen oštrim rezanjem budžeta. U svijetu je razvoj posebno izgrađenih vladinih istraživačkih institucija usporen i potražen je odušak u razvoju fundamentalnih istraživanja što prijanja uz visokoškolske znanstvene ustanove.

Ispitivanje električnih izboja vodi upoznavanju atomskih procesa, a to su procesi izmjene energije koji se predočuju kao električne, svjetlosne, toplotne i kemijske pojave. Atomska fizika koja proučava svojstva individualnih atoma i atoma u statističkom mnoštvu, suštinski je vezana za plinovito stanje materije jer su u tom stanju svojstva samih atoma najočitija.

Osnovna proučavanja ioniziranih plinova usmjeruju se ovisno o tehničkoj bazi, razvijenosti pojedinih disciplina u naučnom centru i, prema tome, ovisno o stavu znanstvenog kadra, na određenu metodiku. Metodika primjenjivana u Odjelu fizike ioniziranih plinova jeste u osnovi spektroskopska. Atomska svojstva izučavaju se u ioniziranom plinu spektroskopski, te se pomoću poznatih atomskih svojstava uočuje i definira stanje ioniziranog plina. U užem smislu, vrše se ispitivanja mehanizama koji u ioniziranom plinu dovode do opaženog spektra. U 1970. godini aktivnost se koncentrirala na analizu termičkog stanja u slobodno gorućem luku među bakrenim elektrodama, i na ispitivanje zračenja argona u stabiliziranom luku. Osim eksperimentalnih, nastojanja se vrše u razradi teoretskih pristupa atomske spektroskopije.

Odjel surađuje s Institutom za fiziku Univerziteta u Beogradu, s Laboratorijem za atomsku i molekularnu fiziku IRB Zagreb, s Institutom za elektronsku fiziku Kraljevskog tehnološkog instituta iz Stockholma (u daljem tekstu: KTH), te sa Institutom za ekstraterestričku fiziku Max-Planck-instituta za fiziku i astrofiziku u Münchenu (u daljem tekstu: MPI).

2. Rezultati istraživačkog rada

2.1. Ispitivanje uvjeta ekscitacije u slobodno gorućem luku među bakrenim elektrodama

Ispitivanja su vršena s namjerom da se ustanovi termičko stanje plina i da se dobiju novi podaci o atomskim parametrima koji određuju intenzitet i profil spektralnih linija. Provedeno je i računanje atomskih parametara u vodikovoj aproksimaciji.

U 1970. godini dovršeno je mjerenje intenziteta spektralnih linija bakra, snimanih fotografskim spektrografom (metrom). Opažano je zračenje para bakra koje ispunjuju prostor među elektrodama postavljenim u zraku vertikalno. Svojstvo je električnog luka da struja, izvršivši proboj između vodiča kroz zrak koji služi kao izolator, jako zagrijava atmosferu, toplina atmosfere prenosi se na elektrode, one se tale i isparavaju pa se u međuelektrodnom području javlja znatna količina elektrodnih para. Fizička svojstva tih para ispitivana su u intervalu struja od 1 do 14 ampera. Pri određivanju termičkog stanja plina prvi put su neposredno, mjerenjem profila spektralnih linija i usporedbom tzv. autoionizacijskih linija, dobivene koncentracije elektrona koje znatno nadmašuju vrijednosti procijenjene drugim autorima.

Ustanovljeno je, da se osobito kod manjih struja - plinu ne može pripisati jedinstvena temperatura. Postoje dva niza temperatura koje se s porastom struje kreću od 3000 do 5500 K. Razlog opaženog vladanja potražen je u otklonu od stanja lokalne termičke ravnoteže i u veoma raslojenom prostornom sastavu plina. Ono što se ustvari mjeri jesu usrednjena a ne lokalna svojstva. Zato su ispitivanja završena s konkretnom izvedbom luka koji je veoma nestabilan, ne mogu mu se odrediti trenutni položaj i struktura. Ovisnost usrednjenih parametara o lokalnim od neobične je važnosti za niz električnih izvora svjetlosti pa će se teoretski razmatrati i dalje.

S izvorom svjetlosti kakav je otvoreni električni luk moguće je ispitivati trošenje metalnih kontakata koji su rasprostranjeni u mnogim uređajima, te određivati faktor iskorišćenja električne energije i njenog prijenosa u svjetlosnu i toplinsku.

Jedan suradnik Odjela obrađivao je mjerenja izvršena u KTH, na jakostrujnom luku za varenje. Pomoću spektrometra za vremensko razlučivanje izmjeren je spektar u trenutku kada se kapljice rastopljenog metala ne nalaze u vidnom polju. Za struje od 200 do 300 ampera nađeno je vladanje temperature od osi luka prema rubu. Maksimalna temperatura iznosi 8000-10000 K i ne nalazi se sasvim u osi, jer se luk ovdje hladi kapljicama rastopljenog metala koje se jednim prisilnim hidrodinamskim tokom ubrzavaju od žice-anode prema ploči za varenje - katodi. Analiza daje procentni sastav para po elementima koji se nalaze u žici za varenje (osnova je željezo) i u okolnoj atmosferi. O energetske bilanci luka za varenje, važnoj za primjenu luka u praksi, izrađen je rad zajedno s dva suradnika KTH.

2.2. Ispitivanje zračenja argona u luku stabiliziranom zidom

Izvori pogodni za ispitivanje atomskih svojstava i procesa jesu lukovi stabilizirani prolaskom kroz kanal (zidom stabilizirani) ili hidrodinamski (vrtlogom) stabilizirani. Posebno luk stabiliziran zidom zrači trajno i veoma stabilno, te podnosi veoma velike snage. Mi smo ispitivali luk koji prolazi kroz kanal izgrađen od metalnih međusobno izoliranih segmenata (Maeckerov luk). Kanal je imao promjer od 3 mm a jakost struje se kretala od 5 do 25 ampera. Kod malog dijametra i velike dužine luka (oko 10 cm) postavljaju se posebno teški zahtjevi na tehničku izvedbu i optičkom alinjanu.

Ovdje je korišćeno iskustvo koje je jedan suradnik odjela stekao u MPI. Promatranje je vršeno kroz probušene elektrode, aksijalno, i mjereno je spektar luka samo u osi.

Dijagnostika jeste korišćenje različitih metoda za dobivanje osnovnih podataka o sredstvu koje se ispituje; u fizici ioniziranih plinova dijagnostičara se termodinamičko stanje i najbitniji su podaci temperatura i koncentracija elektrona. Tlak je bio jednak atmosferskom. Koncentracija elektrona izmjerena je pomoću širine vodikove spektralne linije H-beta (vodik je dodavan u plazmu luka u maloj količini) na osnovu teoretskih nazora o mehanizmu širenja spektralnih linija. Prilikom dijagnostike, pojedine su metode uspoređene jedna s drugom i nađeno je da se temperatura najtočnije mjeri apsolutnim intenzitetom spektralnih linija argona koje se javljaju u modrom dijelu spektra, dok je apsolutni intenzitet kontinuuma nepouzdan. Metoda relativnih intenziteta spektralnih linija nije moguća u izvornoj formi, jer spektralne linije koje se moraju opažati, ne formiraju se u optički tankom sloju, apsorbirane su.

Pitanje apsorpcije je pitanje koje zadire u osnove formiranja spektra. Apsorpcija može kod normalnog tlaka

biti znatna, posebno za intenzivne spektralne linije. Zbog toga takve linije su bile slabo istraživane, nisu mjerene njihove konstante i njihov intenzitet nije korišćen pri dijagnostici ioniziranog plina. Mi smo započeli kontrolom i ispitivanjem apsorpcije s više tehnika:

- (i) mjerenje ukupnog intenziteta linije s dvostrukim prolazom kroz luk (metoda pomoćnog zrcala),
- (ii) mjerenje ukupnog intenziteta linija s promjenjivom dužinom zračećeg sloja,
- (iii) mjerenje profila linije s dvostrukim prolazom kroz luk,
- (iv) mjerenje profila linije s promjenljivom dužinom zračećeg sloja.

Prvim postupkom nađeno je da su crvene spektralne linije argona koje nastaju u prijelazu $4p-4s$, apsorbirane i do 70%; metodom pomoćnog zrcala jednostavno se kontrolira postojanje apsorpcije. Metoda je razrađena kao jedna od primjena krivulje rasta u emisionoj spektralnoj analizi: pokazali smo da se krivulja rasta koja određuje vladanje tzv. ekvivalentne širine (apsorpcione) spektralne linije može iskoristiti za određivanje parametra koji opisuje profil spektralne linije, mada se ustvari mjeri ukupni intenzitet spektralne linije.

Četvrti postupak s interferometrijskim mjerenjem profila spektralnih linija, trebao bi da odgovori na pitanje da li se, uračunavajući apsorpciju, mogu s dovoljnom tačnošću mjeriti konstante širenja, a zatim u kakvom su skladu mjerene konstante s teoretskim shemama. Najveći problemi koji iskrsavaju pri mjerenju uzrokovani su nehomogenostima u rubnim područjima promatrane plazme.

2.3. Razvoj eksperimentalnih uređaja

Oprema Odjela omogućuje spektroradiometrijska mjerenja u širokom intervalu valnih dužina. Od posebne je važnosti vakuum-ultraljubičasto područje spektra jer je ono najmanje istraženo.

U njemu se nalaze spektralne linije koje općenito najviše doprinose energetsom budžetu izboja i spektralne linije koje predstavljaju kušnju bitnih teoretskih pretpostavaka. Izvršeno je opremanje monokromatora za vakuumultraljubičasto (100 do 200 nm), iskušan je uređaj za evakuiranje i detekciju zračenja, a sada ga se oprema izmjenljivim rešetkama. U radu s ovom tehnikom i u ovom nadasve zanimljivom području spektroskopskih istraživanja, koriste se iskustva potekla iz suradnje s MPI.

Za ispitivanje i registriranje veoma uskih profila spektralnih linija prilagođen je interferometar Fabry-Perot. Postavljen je u komoru u kojoj se mijenja tlak čime se mijenja indeks loma omogućujući automatski zapis profila spektralnih linija. Interferometar je testiran i justiran pomoću plinskog lasera. U jednom području spektra nađena je finesa jednaka 50 i instrumentalni je profil mnogo uži od profila spektralnih linija. Nadalje, za opažanje spektralnih linija u infracrvenom području spektra (700 - 900 nm), provedeno je hlađenje fotomultiplikatora suhim ledom, čime je tamna struja i granica detekcije snižena za 1000 puta.

Kao izvori svjetlosti opremljene su tri segmentne komore (promjer kanala 3, 5 i 7 nm). Paljenje luka koji inače gori kod normalnog tlaka, izvedeno je pražnjenjem jednog visokonaponskog kondenzatora kroz komoru koja se prethodno evakuira. Metoda je pouzdanija od one koja koristi sondu za davanje kontakta, jer ne unosi nečistoće i produžuje život luku.

Kao izvor struje dovršen je punovalni ispravljač za 50 A, 520 V, te je u opremanju punovalni ispravljač 200 A, 520 V. Načinjeni su specijalni 100 kW predotpori za reguliranje struje, dok je izrada prigušnice u toku.

3. Popis radova

3.1. Publicirani radovi

1. V.Vujnović, Tungsten emissive properties, J.Opt.Soc.Am. 60(1970)177-179
2. A.Tonejo-Mejaški and V.Vujnović, An interferometric analysis of the profiles of spectral lines emitted by a low temperature arc, Fizika 2(1970)73-80
3. V.Vujnović, The statistical recombination continuum and its relation to the lowering of ionization energy, J.Q.S.R.T. 10(1970)929-938
4. K.Acinger, D.Miler, G.Pichler, A.M.Tonejo and V.Vujnović, Measurements on a wall-stabilized argon arc, Fizika 2, Suppl.1(1970)85-90
5. K.Acinger, Measurement of temperature and metal vapour density in a welding arc, Fizika 2, Suppl.1(1970)102-106

3.2. Radovi iznijeti na Konferencijama

1. G.Pichler, A comparison of calculated and observed transition probabilities of Cu and Ag, Proc.Vth Symp.on the Physics of Ionized Gases, Herceg-Novı (1970)97-98
2. K.Acinger, G.Pichler, A.M.Tonejo and V.Vujnović: A study of excitation in a free burning arc from 1 to 14 A, ibid p.99-100
3. K.Acinger, G.Pichler, A.M.Tonejo and V.Vujnović, Measurements on a wall stabilized argon arc, ibid p.101-102
4. K.Acinger, Measurement of temperature and metal vapour density in a welding arc, ibid, p.127-128
5. V.Vujnović, A.M.Tonejo and K.Acinger, An application of the curve of growth in emission line technique, 2nd Conf. on Atomic, spectroscopy, Hannover(1970)75

6. K.Acinger, E.Smars and L.Šipek, Temperature, metal vapour density and energy balance in an argon shielded welding arc with iron electrodes, Int.Conf.on Gas Discharges, London (1970)519-524
7. G.Pichler, Izračunavanje Stark-konstanti visoko pobuđenih nivoa atoma bakra i srebra, V Kongres mat.fiz.astr.Jug. Ohrid (1970)
8. A.M.Tonejc, Analiza instrumentalnih karakteristika Fabry-Perot interferometra, ibid.
9. V.Vujnović, Emisiona svojstva površine volframa, ibid.

3.3. Magistarski radovi

1. G.Pichler, Studija bakrenog luka, Sveučilište u Zagrebu 1970.

3.4. Predavanja

1. D.Miler, Vacuum UV emission of high density plasma, generated in wall stabilized arc, Proceedings of the International Summer School on the Physics of Ionized Gases, Hercegnovi, Yugoslavia, July 6-16, 1970, pp.694-705
2. V.Vujnović, Spektroskopija ioniziranih plinova, V Kongres mat.fiz.astr.Jug., Ohrid (1970)

3.5. Kolokviji

1. V.Vujnović, Poopćeno Planokovo zračenje usijane površine volframa, 18.11.1970.

ODJEL FIZIKE POLUVODIČA

Pročelnik odjela:

ZVONIMIR OGORELEC, doktor fiz.nauka, docent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - naučni
suradnik

Naučni suradnici:

MILENA VARIČAK, doktor fiz.nauka, izv.prof.PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - viši naučni
suradnik do 31.VIII 1970.

BRIGITA MESTNIK, magister fiz.nauka, asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - asistent

RUDOLF ROČAK, magister fiz.nauka - asistent

VLATKO ČERIĆ, dipl.ing.fiz., -asistent-postdiplomand

OLGA VERNIĆ, dipl.ing.fiz., asistent-postdiplomand
do 31.I 1970.

Tehnički suradnici:

JOSIP DUMBOVIĆ, viši tehničar (s Instituta "Ruđer
Bošković")

1. Pregled istraživačkog programa

Istraživački rad Odjela za fiziku poluvodiča obuhvaća općenito dobivanje binarnih poluvodičkih i polumetalnih spojeva, te ispitivanje njihovih električnih, optičkih, termoelektričnih i mehaničkih svojstava.

2. Rezultati istraživačkog rada

2.1. Dobivanje i istraživanje monokristala CdS

Ova djelatnost uvedena je u plan rada odjela već ranijih godina s ciljem da se usvoje osnovne metode preparacije i ispitivanja poluvodičkih spojeva. Postepenim napretkom rada problem se je na kraju sveo na iznalaženje ovisnosti između uvjeta dobivanja monokristala CdS i njihovih električnih i optičkih svojstava. Konkretno: istraživala se je ovisnost električne vodljivosti i intenziteta fotoluminiscencije o temperaturi sublimacije CdS i temperaturi ambijenta gdje rastu monokristali.

Monokristali su dobiveni iz plinovite faze u kvarcnoj cijevi, smještenoj u peć podijeljenu na dvije temperaturne zone. U zoni više temperature (1050 - 1200°C) nalazi se prašak čistoće 99,999% koji sublimira. Nastale pare prenose se pomoću struje vrućeg, vrlo čistog dušika u zonu niže temperature (900 - 1130°C), gdje se zbiva povratna sublimacija i gdje na stjenici kvarcne cijevi rastu monokristali.

Budući da se dio kvarcne cijevi u kojem rastu kristali ne nalazi na istoj temperaturi, već se na dužini od oko 30m temperatura promijeni približno linearno za oko 120°C, dobiveni kristali mogu se klasificirati prema temperaturi podloge na kojoj su rasli. Ta temperatura predstavljala je u eksperimentu bitnu veličinu jer su se upravo s njenom nejednolikošću nastojale povezati nejednolikosti u svojstvima dobivenih monokristala.

Najprije su izvršena mjerenja električne vodljivosti monokristala CdS izraslih na podlogama raznih temperatura. Vodljivost je mjerena na sobnoj temperaturi i u potpunoj tami.

Rezultati mjerenja su pokazali da kristali izrasli na višoj temperaturi imaju manju električnu vodljivost. U intervalu od 120°C vodljivost se mijenjala unutar jednog reda veličine. Temperatura na kojoj je sublimirao prašak CdS imala je također velik utjecaj na vodljivost izraslih kristala. Kad je prašak sublimirao na 1200°C , red veličine električne vodljivosti bio je $10^{-5}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, a pri temperaturi sublimacije od 1080°C on je porastao na $10^{-3}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

U svrhu daljnje karakterizacije dobivenih monokristala CdS, ispitana je i fotoluminiscencija uzoraka. Uzorci su eksitirani ultravioletnom svjetlošću, a promatrana je i mjerena luminiscentna emisija na sobnoj temperaturi. Dobiveni spektri pokazuju dvije zone emisije u vidljivom dijelu spektra. Prva zona nalazi se u zelenom dijelu i poznata je pod nazivom zelena rubna emisija. Druga zona emisije obuhvaća dio spektra u crvenom području.

Zelena zona emisije ima dva izrazita maksimuma. Jedan od njih (515 nm) nastaje zbog rekombinacije slobodnih elektrona iz vodljive zone sa slobodnim šupljinama u valentnoj zoni a emitirana energija odgovara širini zabranjene zone. Drugi maksimum ukazuje na postojanje plitkog nivoa koji se nalazi na 0,02 eV ispod vodljive zone, a odgovarajuća emisija (528 nm) nastaje zbog rekombinacije elektrona uhvaćenih na tom nivou sa šupljinama u valentnoj zoni. Emisija u crvenom području spektra ima također dva maksimuma koji pokazuju da postoje još dva nivoa i to na 0,75 i 0,80 eV ispod vodljive zone. Prvi od njih javlja se na 760 nm, a drugi na 790 nm. Sistematska mjerenja intenziteta svih ovih maksimuma na kristalima CdS izraslim na raznim temperaturama, pokazala su da maksimumi na 528, 760 i 790 nm imaju to manji intenzitet što je kristal izrasao na višoj temperaturi.

Na osnovu mjerenja električne vodljivosti i fotoluminiscencije može se dakle zaključiti da između svojstava dobivenih monokristala CdS i temperature na kojoj su oni rasli postoji određena veza: električna vodljivost i intenziteti triju maksimuma fotoluminiscentne emisije padaju s temperaturom rasta.

S obzirom na visoku čistoću ulaznog materijala, promjene u svojstvima kristala mogu se pripisati jedino varijacijama u koncentraciji vlastitih defekata tih kristala. Prema radovima Clarka i Woodsa, te Vuylsteksa i Silvanena vlastiti defekti u rešetci CdS su sigurno praznine sumpornih iona izazvane stehiometrijskim viškom kadmija. One u zabranjenu zonu CdS uvode donorske nivoe na 0,02 eV i 0,75 eV ispod vodljive zone. Kako se ti isti nivoi javljaju i u našem eksperimentu, možemo zaključiti da je pad vodljivosti i intenziteta odgovarajuće luminiscentne emisije uzrokovan manjom koncentracijom praznina sumpornih zona. Budući da se može pretpostaviti ekvivalentnost utjecaja manjku sumpornih i viška kadmijevih zona, kristali izrasli na višoj temperaturi imaju manji sadržaj stehiometrijski suvišnog kadmija. Na žalost priroda centra na 0,80 eV ispod vodljive zone još nije razjašnjena, pa smanjenje intenziteta odgovarajuće emisije ne možemo na tako jednostavan način povezati s padom u koncentraciji vlastitih defekata.

Inače, različit sadržaj stehiometrijskog viška kadmija u CdS kristalima nije teško objasniti. Nestehiometrijski kadmij sulfid može se smatrati čvrstom otopinom (CdS + Cd). Rast kristala u ambijentu gdje temperatura nije jednolika predstavlja tada frakcionu sublimaciju te čvrste otopine. U skladu sa zakonitostima tog procesa, na višoj temperaturi izrasti će uvijek oni kristali koji sadrže manje kadmija. Velike razlike u električnoj vodljivosti kristala izdvijaju grupa također se mogu objasniti. Kristali prve grupe dobiveni su kad je izvor para CdS bio na višoj temperaturi. Ako

je ulazni materijal zaista čvrsta otopina ($\text{CdS} + \text{Cd}$) onda sublimacija na višoj temperaturi predstavlja ustvari sublimaciju materijala s nižom početnom koncentracijom otopljenog kadmija. Preostali kadmij kondenzira na hladnijim dijelovima cijevi za rast prije nego počne proces rasta kristala. Prema tome, svi kristali iz prve grupe imaju manji sadržaj kadmija, pa zato i manju električnu vodljivost.

Ovo tumačenje je vrlo uvjerljivo iako se radi objektivnosti ne smiju isključiti ni neki drugi mogući utjecaji na električna i optička svojstva dobivenih CdS kristala. S obzirom na velike promjene u svojstvima kristala koje smo opazili, vjerujemo da stehiometrijske devijacije imaju ipak dominantnu ulogu.

2.2. Istraživanje elektroluminiscencije $\text{CdS}:\text{Cu}$ praška u dielektriku

Rad na dobivanju i ispitivanju elektroluminiscentnog CdS praška bio je potaknut detaljno istraženim efektom elektroluminiscencije (EL) kod srodnog ZnS praška. Interes za ta istraživanja pobudila je i činjenica što EL CdS praška još nije bila referirana u literaturi.

Prašak $\text{CdS}:\text{Cu}$ koji daje vidljivu EL u izmjeničnom i istosmjernom električnom polju dobiven je grijanjem mješavine prašaka $\text{CdS}+\text{Cu}$ ($10^{-3}\text{at}\%$) u evakuiranoj kvarenoj cijevi zatvorenog s jedne strane, na temperaturi od 800°C kroz 9 - 10 sati. Koncentracija bakra od $10^{-3}\text{at}\%$ veća je od one koja odgovara topivosti bakra u CdS na sobnoj temperaturi. Uslijed toga se izlučivanjem bakra unutar i na površini CdS kristalića stvara vezivanjem sumpora vodljivi bakar sulfid, faza bitna za mehanizam pobuđenja EL. Osim toga bakar daje i efikasne centre luminiscencije u II-VI poluvodičima.

Od dobivenog praška izdvojena je sitnija frakcija srednjeg promjera zrna od oko 8 μm i pomiješana s aralditom, jednom vrstom organskog dielektrika. Prašak u aralditu stavljen je zatim između pločastih elektroda, čime je dobivena EL ćelija. Jakost izmjeničnog polja od 180 Hz iznosila je oko 10^5V cm^{-1} , a mjerenja su vršena na sobnoj temperaturi.

Mjerenje ovisnosti integralnog sjaja B o naponu pobuđenja je pokazalo da sjaj slijedi relaciju $B = B_0 \exp(-C/\sqrt{V})$ u kojoj je V napon pobuđenja, a C parametar veličine 340 - 360 $\text{V}^{1/2}$. Ovakva ovisnost sjaja o naponu karakteristična je za EL, pa je ovaj rezultat potvrda da je dobiveni efekt zaista EL CdS:Cu praška a ne neki sporedni efekt, npr. izboj ili izbojem pobuđena luminiscencija.

Mjerena je također strujno naponska karakteristika EL ćelije kod istosmjernog električnog polja, te ovisnost integralnog sjaja o struji kroz ćeliju. U oba slučaja su dobivene ovisnosti karakteristične za EL. One pokazuju srodnost efekta EL kod CdS i ZnS.

U nastavku rada na tom problemu željelo se saznati porijeklo EL CdS:Cu praška ili tačnije, vrsta i položaj nivoa centara luminiscencije. Takve podatke može dati npr. usporedba spektara fotovodljivosti i EL jer su luminiscencija i fotovodljivost dva inverzna procesa. Snimanje spektra fotovodljivosti EL ćelije u istosmjernom električnom polju izvršeno je osvjetljavanjem ćelije standardnom volframovom lampom ispred koje su redom stavljeni interferencijski filtri. Istovremeno je, uz konstantan napon na ćeliji, mjerena struja koja kroz nju prolazi. Snimanje EL spektra izvršeno je u izmjeničnom polju frekvencije 270 Hz pomoću interferencijskih filtara i fotomultiplikatora.

U EL spektru su nađena dva maksimuma: široki u naranđastom dijelu (595 nm) i uski u zelenom dijelu spektra (540 nm). Spektar fotovodljivosti pokazao je istovremeno da postoji povećanje fotovodljivosti kod oko 600 nm, a da kod

540 nm takvog povećanja nema. Na osnovu ovog rezultata i uz pomoć usporedbe sa rezultatima drugih autora moglo se zaključiti da centar odgovoran za narandžastu emisiju ima nivo na oko 0,3 eV iznad valentne zone i da se radi vjerojatno o Cu^+ centru. S druge strane, zelenu emisiju uzrokuju vjerojatno praznine Cd iona u rešetci CdS čiji nivo se nalazi na 0,1 eV ispod zone vodljivosti.

2.3. Sinteza, dobivanje i karakterizacija III-V poluvodičkih spojeva

I ova djelatnost uvedena je u plan rada odjela pred dulje vremena s istim ciljem kao i u slučaju CdS. Željelo se svladati osnovne metode dobivanja binarnih poluvodiča i metode mjerenja bazičnih parametara poluvodljivosti. Rad je tokom protekle godine završen. Izvršena su veoma opsežna ispitivanja najboljih uvjeta sinteze i dobivanja monokristala četiriju poluvodičkih spojeva ZnSb, ZnAs, GaSb i GaAs. U pojedinim slučajevima postignuti su monokristali vrlo visoke kvalitete, ravne onoj koja se dostiže i u drugim specijaliziranim laboratorijima u svijetu. Kao originalan doprinos može se spomenuti primjena metode heteroklice i kapilarnog izvlačenja za stvaranje početnog monokristala, te primjena tekućeg B_2O_3 oklopa kod sinteze i kristalizacije spomenutih poluvodiča. Vrijednost ove posljednje inovacije je najuočljivija u slučaju GaSb.

Velik problem kod dobivanja monokristala GaSb iz taljevine, stvaraju oksidi koji se pojavljuju na površini taljevine. Kroz taj oksidni sloj moguće je izvlačenje kristala, ali vjerojatnost dodatne nukleacije jako poraste pa se zato monokristali lagano polikristaliziraju naročito kada se poveća promjer izvučenog kristala. Zbog tih oksida usmješno dobivanje GaSb bilo je moguće samo u sistemima kod kojih

se o tome vodilo računa.

Osim pojave oksida u našim eksperimentima kod dobivanja monokristala GaSb primjećivalo se isparavanje antimona iz spoja, koji je nakon dužeg izvlačenja kristala iz taljevine ozbiljno pokvario vidljivost u sistem, jer se taložio na hladniju kvarcnu cijev. Da se doskoči tom isparavanju i da se istovremeno riješi problem oksida, primijenili smo kod dobivanja monokristala GaSb metodu tekućeg oklopa, koju su za spojeve s jednom jako isparljivom komponentom razvili Metz i suradnici.

Kod izvlačenja monokristala GaSb, za zaštitnu tekućinu upotrebljen je B_2O_3 . Budući da B_2O_3 zadovoljava najosnovnije uvjete koji se postavljaju na svojstva zaštitne tekućine:

- a) na temperaturi taljenja GaSb, mora imati niski tlak para,
- b) mora imati manju gustoću nego što je gustoća GaSb,
- c) GaSb mora biti u B_2O_3 netopiv, kao i sam Ga i Sb,
- d) ne smije reagirati sa taljevinom ili ju kontaminirati i budući da se u B_2O_3 tope oksidi, na taj način riješena su istovremeno oba opisana problema kod dobivanja GaSb. Pokazuje se još jedna, velika prednost metode tekućeg oklopa prema konvencionalnim metodama moguć^e sintezu i izvlačenje kristala napraviti u istom sistemu i neposredno jedno za drugim. Tako otpada svako manipuliranje s materijalom. Tanki sloj B_2O_3 zaštićuje i izvučeni kristal. U vrućoj vodi B_2O_3 topi se, pa se pranjem taj sloj može lagano skinuti. Svi dobiveni kristali pokazivali su p-tip električne vodljivosti sa koncentracijom nosilaca naboja od $\sim 6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ kod 80°K sa maksimalnom pokretljivošću na toj istoj temperaturi od $2430 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

2.4. Ispitivanje ispravljačkog efekta na kontaktu CuSe-Mg i CuSe-Al

Kontakt između bakar selenida i magnezija ili aluminija pokazuje svojstvo nesimetrije električnog otpora pri promjeni

polariteta napona koji je na njega priključen. Taj ispravljački efekt ne može se pripisati poluvodičkim svojstvima bakar selenida $CuSe$, jer su detaljna istraživanja njegovih električnih svojstava pokazala metalni karakter vodljivosti. Porijeklo efekta ispravljanja trebalo je zato potražiti u postojanju neke barijere na prijelazu između $CuSe$ i metala. Ta barijera nije mogla imati vremenski konstantna svojstva jer je strujno naponska karakteristika kod niskofrekventnih napona pokazivala uvijek histerezu.

Budući je već ranije bilo poznato da u kemijskog reakciji između $CuSe$ i Mg ili Al nastaje magnezij selenid $MgSe$, odnosno aluminijski selenid, Al_2Se_3 , bilo je prirodno pretpostaviti da barijeru na kontaktu predstavljaju upravo ti spojevi. Električno polje priključeno na kontakt može ubrzati ili usporiti stvaranje tih selenida. Što više, periodično povećanje i smanjivanje napona, te izmjena polariteta, periodično mijenja debljinu barijere. Kako za razliku od bakar selenida, koji ima vrlo visoku, metalnu vodljivost, magnezij i aluminijski selenid predstavljaju gotovo izolatore, pojava već i vrlo tankih slojeva tih spojeva jako utječu na struju kroz kontakt.

Primjenom općeg Ohmovog zakona na barijeru promjenljive debljine, dobila se relacija za ukupnu struju kroz kontakt i relacija za vremensku promjenu debljine barijere. Obje relacije opisivale su pojave na kontaktu kod istosmjernog napona. Uvođenjem izmjeničnog napona u dobivene relacije i uzimanjem u obzir kapacitivnih svojstava kontakta izvedene su dvije osnovne jednadžbe za vremensku ovisnost struje kroz kontakt i za strujno naponsku karakteristiku kontakta. Grafički prikazi tih jednadžbi i osciloskopske slike snimljene u eksperimentu pokazivale su vrlo dobro slaganje.

2.5. Istraživanje električnih i termoelektričnih svojstava CuSe

Ovo istraživanje poduzeto je u prvom redu zato da se utvrdi priroda električne vodljivosti tog spoja i tako pomoćne objašnjenju ispravljačkog efekta opisanog u prethodnoj tački. Na prvom mjestu istražena je ovisnost specifične vodljivosti o temperaturi u intervalu od 85 do 350°K. U cijelom tom intervalu vodljivost pada s porastom temperature osim naglog skoka vodljivosti kod 53°C koji odgovara faznom prijelazu bakar selenida. Veličina vodljivosti od oko $10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ na sobnoj temperaturi i njena temperaturna ovisnost tipična je za metale ili polumetale.

Daljnji dokaz metalnih svojstava CuSe pružila su mjerenja termoelektromotorne sile. U intervalu od 0-100°C koeficijent termoelektromotorne sile bio je konstantan i iznosio je oko $7 \cdot 10^{-6} \text{V/deg}$. Imao je dakle vrijednost karakterističnu za metale.

Izmjerena je također i približna vrijednost Hallove konstante na sobnoj temperaturi. Ona je iznosila $2,5 \cdot 10^{-4} \text{cm}^3/\text{O}$. Svi izmjereni parametri omogućili su da se izračuna koncentracija nosilaca naboja i njihova pokretljivost. Dobivene su vrijednosti $n = 2 \cdot 10^{22} \text{cm}^{-3}$ i $\mu = 1,4 \text{cm}^2/\text{VS}$. Pokretljivost slijedi zakon $u = \mu_0 T^{-a}$ u kojem je $a = 0,5$.

Zanimljivo je spomenuti da Hallova konstanta i koeficijent termoelektromotorne sile imaju pozitivan predznak, što daje do znanja, da se naboj u CuSe transportira šupljinama.

2.6. Istraživanje miješane vodljivosti u bakar selenidu kod jakih struja

Bakar selenid Cu_{2-x}Se spada u grupu nestehiometrijskih spojeva koju karakterizira miješana elektronsko ionska električna vodljivost. Istovremeno, bakar selenid ima veliko

područje egzistencije s obzirom na promjene sastava. Na 400°C granični sastavi su približno Cu_2Se i $\text{Cu}_{1,86}\text{Se}$. Priključivanje napona na uzorak bakar selenida uzrokuje, uz pojavu elektronske struje i transport pokretljivih Cu^+ iona tj. stvaranje koncentracijskih gradijenata duž uzorka.

Vremenski i prostornu ovisnost koncentracije Cu^+ iona, zatim vremensku ovisnost napona na uzorku uz konstantnu struju, te strujno naponsku karakteristiku uzorka opisuje dobro poznata Yokotina fenomenološka teorija miješane vodljivosti u takvim kristalima. Ipak, ona je ograničena na slabe struje kroz uzorak, kod kojih se gradijenti koncentracije nalaze unutar područja mogućih sastava.

Kod jačih struja dolazi do izlučivanja metalne komponente iz spoja, što izaziva niz novih pojava koje nisu bile obuhvaćene postojećom teorijom. Pokazalo se međutim, da se uvođenjem jedne vremenski i strujno ovisne ravnotežne koncentracije Cu^+ iona u postojeće relacije, njihova valjanost proširuje i na strujno područje gdje dolazi do elektrolize spoja.

Te novo izvedene relacije dobro upisuju opaženu neovisnost napona na uzorku o struji, lom strujno naponske karakteristike i naročitu vremensku ovisnost rezidualnog napona nakon ukapčanja struje kroz uzorak. Valjanost relacija provjerena je i pomoću eksperimentalnih rezultata drugih autora postignutih mjerenjem električne vodljivosti bakar sulfida.

3. Popis radova

3.1. Radovi primljeni za štampu

1. Z.Ogorelec: Mixed Conduction in Cuprous Selenide at Strong Currents (Fizika)
2. Z.Ogorelec and D.Selinger: Some Electrical Properties of Synthetic Klockmannite, CuSe (J.Materials Sci.)

3.2. Radovi iznijeti na konferencijama

1. B.Mestnik, M.Paić; Z.Ogorelec: Ovisnost optičkih i električnih svojstava kristala CdS o temperaturi njihove sublimacije, Ohrid (1970)
2. V.Čerić i Z.Ogorelec: Elektroluminiscencija CdS:Cu praška u dielektriku, Ohrid (1970)
3. V.Čerić: Spektri elektroluminiscencije i fotovodljivosti CdS:Cu praška u dielektriku, Ohrid (1970)
4. R.Ročak: Primjena tekućeg oklopa kod dobivanja kristala GaSb, Ohrid (1970)
5. Z.Ogorelec i D.Selinger: Električna svojstva bakar selenida CuSe, Ohrid (1970)
6. Z.Ogorelec i N.Farago: Preliminarni rezultati ispitivanja ispravljačkih svojstava kontakta CuSe-Al, Ohrid (1970)
7. Z.Ogorelec: O nestehiometrijskim prosječnim kristalima, Ohrid (1970)

3.3. Magistarski radovi

1. R.Ročak: Dobivanje $A^{III}B^V$ poluvodičkih spojeva i ispitivanje njihovih električnih svojstava, PMF, Zagreb 1970.
2. B.Mestnik: Dobivanje monokristala CdS i proučavanje njihovih optičkih svojstava, PMF, Zagreb 1970.

ODJEL PRIMIJENJENE FIZIKE POLUVODIČA

Pročelnik odjela:

ZDRAVKO BENDEKOVIĆ, dipl.ing.elektrotehn. - viši
struč.suradnik

Naučni suradnici:

JASNA BATURIĆ-RUBČIĆ, doktor fiz.nauka, asistent PMF-a
Sveučilišta u Zagrebu - viši
asistent

BRANIMIR SAFTIĆ, dipl.ing.fizike - viši stručni
suradnik

VLATKA RADIĆ, dipl.ing.kemije - struč.suradnik

BRANKA PETRIĆ, dipl.ing.fiz. - struč.suradnik

BRANKA ŠMALCELJ, dipl.ing.kemije - struč.suradnik

STANKA RIHNOVSKI, magister farmacije - struč.suradnik

ŽELJKO LATKOVIĆ, dipl.ing.elektrotehnike - struč.sur.

Tehnički suradnici:

MILAN VUKELIĆ, viši tehničar

TOMO TELEBUH, samostalni konstruktor

MIRA RUŠOV, kem.tehničar

1. Pregled istraživačkog programa

U sklopu dugoročnog plana ovog odjela u 1970.godini zadatak ovog odjela je bio izvršiti tehničke i tehnološke pripreme za odredjivanje definitivnih procesa i postupaka planarne tehnologije na siliciju. Te pripreme treba da služe kao podloga za masovnu serijsku proizvodnju koja se već organizira u RIZ-tvornici poluvodiča, Zagreb.

Krajnji je zadatak, koji treba da se završi u 1971. godini, određivanje ovih parametara planarnog procesa za slijedeće proizvode:

1. Tranzistor opće namjene ($I_{O\text{cca}}$ 1Amax., BV_{CEO} od 20 do 150 V, f_T cca 100 MHz), h_{FE} 40 do 800).
2. Visokofrekventni tranzistor (f_T cca 600MHz, BV_{CEO} cca 30V)
3. Tranzistor p-np opće namjene ($I_{O\text{cca}}$ 1Amax., h_{FE} 40 do 800, BV_{CEO} do 60, f_T cca 100 MHz)
4. Stabilizatori napona:
 - a) cca 30 V
 - b) cca 10 V
5. MOS ispitni sklop, koji omogućava analizu pojedinih koraka procesa za dobivanje MOS integriranih krugova.

2. Rezultati istraživačkog rada

U godini 1970. vršeni su radovi na slijedećim procesnim operacijama koje su zajedničke svim navedenim proizvodima:

1. Maske za difuziju i metalizaciju
2. Fotorezist postupak za sve faze procesa difuzije i metalizacije
3. Difuzija i oksidacija
4. Metalizacija i legiranje
5. Specijalni procesi za MOS

2.1. Maske za difuziju i metalizaciju

U veljači 1970. godine postavljen je uređaj za ekspoziciju elektronskim snopom (Electron Beam Exposure Equipment Model JEBX-2B, Japan Electron Optics Laboratory Co, Tokyo, Japan) i do sada su osim probnih maski izrađene slijedeće maske potrebne za procesne operacije:

- set od tri maske za visokofrekventni tranzistor
- setovi od po četiri maske za dva tipa integriranih stabilizatora napona
- maska predloška za ugradnju integriranog kruga

Ispitane su također i mogućnosti direktnog eksponiranja silicijeve pločice pokrivene slojem dopanta u svrhu dobivanja selektivnog izvora dopanta na površini.

Priređen je niz kompliciranijih programa za dobivanje maski kompleksnih struktura čijoj će se izradi pristupiti u idućoj godini. Zajedno sa ovim radovima vrše se paralelni radovi na razvoju novih poluvodičkih struktura za koje je potrebno izraditi maske.

2.2. Difuzija

Difuzija primjesa u siliciju je bitan proces u tehnologiji izrade poluvodičkih elemenata. Kontrola dubine difuzije mora se osigurati u redu veličine $< 1 \mu$, a površinska koncentracija primjesa održati u vrlo uskim granicama. To je moguće postići samo preciznom kontrolom temperature i vremena, te atmosfere u peći.

Postupak difuzije izvodi se u pećima na temperaturi od 880° - 1140°C u dva odijeljena procesa.

1. depozicija primjese (dopanta)
2. difuzija primjese (dopanta)

U prvom procesu stvara se na površini silicija staklo s bogatim sadržajem dopanta, koje kod procesa difuzije služi kao izvor primjesa.

Za vrijeme difuzije postiže se određena dubina difundiranog sloja, određena površinska koncentracija i naraste dovoljno debeo oksid potreban za masku u daljnjim procesima difuzije. Ova tri parametra uspijevamo kontrolirati kombi-

nacijom 2 i više različitih temperatura, te naizmjeničnom oksidacijom u suhom i vlažnom kisiku odnosno pari.

U ovom Odjelu postavljena su tri procesa difuzije obzirom na dopant.

1. depozicija i difuzija bora (baza u n-p-n strukturama i izolacija u integriranim krugovima)

2. depozicija i difuzija fosfora (emiter u n-p-n strukturama)

3. depozicija i difuzija arsena ("buried layer" u integriranim krugovima).

Ad.1. Dopiranje borom vršili smo na dva načina:

- iz krutog izvora borosilika filma^{3*}
- iz plinovitog izvora BCl_3

Proces s borosilika filmom zadovoljava za izolaciju, međutim kod difuzije baze vrlo teško se kontrolira površinska koncentracija, pa smo za sada napustili ovaj postupak i postavili proces s BCl_3 . U peć se uvodi 1% smjesa BCl_3 i N_2 uz dodatak H_2 i O_2 . U vrućoj zoni peći dolazi do međusobne reakcije plinova i dalje sa Si-pločicama na kojima se stvara B_2O_3 . SiO_2 u našim procesima depozicije bora, količina BCl_3 i vrijeme su uglavnom konstantni a zadanu koncentraciji B postizemo promjenom temperature u intervalu od 880° - $1000^{\circ}C$. Ustvari time mijenjamo topivost B u Si. Nakon depozicije slijedi difuzija čija je uloga opisana u uvodu. Najdublja baza je $9\ \mu$, a najplića $2\ \mu$.

Iako je depozicija iz BCl_3 dala očekivane rezultate, još moramo sistematski raditi da bi sasvim sigurno mogli kontrolirati proces. Difuzija je međutim vrlo stabilan proces s kojim više namamo problema.

Ad.2. Vršili smo pokuse s fosforosilika^{3*} filmom, no vrlo brzo smo to napustili zbog premale koncentracije P, koja se može dobiti u emiteru iz ovog filma.

^{3*} Komercijalni proizvod firme: Emulsitone & Com.USA

Postupak depozicije iz POCl_3 (plinovita faza) daje vrlo dobre rezultate. Reproducibilnost i uniformnost površinske koncentracije potpuno zadovoljava. Provodi se u peći na 1100°C u prisustvu N_2 i O_2 . Kontrolu depozicije vršimo mjerenjem površinskog otpora i pojačanja tranzistora (h_{FE}). Ovisno o iznosu pojačanja odredi se prema empirijskim podacima vrijeme i atmosfera difuzije. S difuzijom nemamo problema.

Ad.3. Dopiranje arsenom vršili smo iz krutog izvora arseno-silika filma³⁸ na temperaturi 1200°C u struji suhog O_2 . Proces je dobar, rezultati potpuno zadovoljavaju.

Na procesima oksidacije i difuzije izvršeno je ukupno oko 1000 pokusa.

2.3. Oksidacija

Oksidacija Si-pločica provodi se u svrhu dobivanja sloja oksida na površini silicija debljine $2000 \text{ \AA} - 10000 \text{ \AA}$, koji u planarnoj tehnologiji izrade poluvodičkih elemenata ima nekoliko primjena. Postupak se svodi na kemijsku reakciju

- silicija i suhog kisika (vlažnost $< 10 \text{ ppm}$)
- silicija i vlažnog kisika

(kisik se zasićuje vodenom parom prolaskom kroz D.I. vodu na cca 90°C)

- silicija i vodene pare

O primjeni oksida ovisi da li će se provoditi samo jedan od ovih postupaka ili njihova kombinacija³⁸. Temperatura oksidacije kreće se od $900^\circ\text{C} - 1200^\circ\text{C}$. Osnovna razlika između ova tri procesa je u brzini rasta oksida. Najmanja je u suhom kisiku, a najveća u vodenoj pari.

Si-pločice poslažu se okomito u kvarcni nosač i polagano (5 min) uguraju u sredinu kvarcne cijevi elek.peći. Iz suprotnog smjera kontinuirano se uvodi kisik ili para, a izlazi na drugom kraju cijevi. To je tzv. "Open-tube sistem". Nakon određenog vremena (ovisi o zadanoj debljini oksida za određenu temperaturu) nosač s pločicama izvuče se van i time je postupak završen. Kontrola debljine oksida vrši se metodom optičke interferencije.

Obzirom na primjenu oksid služi

- kao maska za difuziju
- kontrolira površinsku kono.primjesa
- kao aktivni element u MOS strukturama.

Oksid koji će služiti kao maska u difuziji nastaje oksidacijom u pari. Debljina mu je 5000 Å - 10.000 Å. Samo prilikom prve oksidacije raste SiO₂, dok kod oksidacija usporedo s difuzijom nastaju amorfne smjese oksida silicija i odgovarajućeg dopanta (detaljnije u poglavlju o difuziji).

Tako dobivama u našem slučaju borosilikatno, fosfosilikatno i arsenosilikatno staklo. Zbog redistribucije primjesa u silicij i oksid, površinska koncentracija u Si ovisi o načinu oksidacije. Proces počinje u suhom kisiku a nastavlja u vlažnom O₂ ili pari.

Prvi dio procesa kontrolira površinsku konc., a drugi osigurava dovoljno debeo oksid za masku u slijedećim procesima depozicije i difuzije.

Oksidacija samo u suhom O₂ koristi se za rast "gate" oksida u MOS strukturama. Debljina mu je svega 1000-2000 Å.

U toku prošle godine radili smo intenzivno na oksidaciji za sve tri navedene primjene. Najviše poteškoća imali smo s dobivanjem "gate" oksida zbog ekstremnih zahtjeva na čistoću Si i samog postupka, što je u našim uvjetima teško osigurati.

No postignuti rezultati zadovoljavaju obzirom na debljinu oksida, kvalitetu te kontrolu površinske koncentracije

primjesa u Si, reproducibilnost je postignuta i procesi se mogu uvesti u proizvodnju.

2.4. Metalizacija

Metalizacija tranzistorskih struktura i integriranih krugova sjedinjuje skup problema specifičnih za formiranje omskog kontakta na siliciju, selektivnu metalizaciju određenih geometrija diktiranih planarnom tehnologijom i masovnu proizvodnju. Postupak se provodi naparavanjem metala u vakuumu i legiranjem.

Metalizacija, na bilo kojoj od elektroda, povećava površinsku vodljivost, osigurava homogenu raspodjelu struje po površini, smanjuje prelazni otpor i omogućava montiranje pločice silicija sa poluvodičkim planarnim elementom (diodom, tranzistorom, integriranim krugom) u kućište.

Izbor odgovarajućeg optimalnog metala za kontakte određen je dugom tradicijom i kompleksnošću zahtjeva pa u tom smislu uglavnom ne postoje dileme. Sa gornje strane pločice, gdje su izložene površine baze i emitera, koristi se selektivno položen aluminijski, a sa donje strane pločice, na kolektoru, gdje nema selektivno određenih geometrijskih elemenata, naparuje se po cijeloj površini zlato.

Selektivnost u polaganju metalizacije ostvaruje se fotolitografskom tehnikom zajedničkom za sve faze planarnog procesa. Razlikuju se ipak dva načina metalizacije: za krupne geometrije i za fine geometrije. U slučaju krupnih geometrija metalizirana površina je nešto manja od površine baze odnosno emitera no ona je još uvijek dovoljno velika za "bondiranje" zlatne žice sa kojom se metalizacija spaja sa odgovarajućim izvodima na kućištu. Fine geometrije su upravo određene time što su površine baze odnosno emitera premalene za direktno bondiranje spojnih žica pa se metalizacija proširuje u otok na oksidnom sloju.

U prvom slučaju metalizacija se vrši preko fotorezista na kojem su načinjeni otvori gdje treba da ostane napareni sloj ("stencil" postupak) a u drugom slučaju, fotorezist se nanosi preko naparenog sloja i fotolitografskim postupkom ostavljaju se pokriveni oni dijelovi gdje je potrebno zadržati metalizaciju ("overlay" postupak. Overlay postupak postavlja veće zahtjeve na tehniku vakuumske naparavanja jer između otvora emitera ili baze i metalnog otoka na oksidu postoji stepenica. Budući je ta stepenica gotovo okomita na ravninu struktura uvijek postoji opasnost da sloj aluminijski na tom mjestu bude pretanak, ili čak prekinut. Osim toga onaj dio metalizacije koji se nalazi na oksidu ne biva legiran, pa proces termičke obrade i pripreme površine zahtijeva više pažnje, kako bi prijanjanje aluminijski za oksid bilo zadovoljavajuće.

Sam postupak naparavanja, ako pretpostavimo kao razumljivo samo posebi da se koristi adekvatan vakuumski sistem, treba da zadovoljava dva uvjeta: kontroliranu i određenu debljinu naparenog sloja i homogenost debljine na najvećem mogućem broju silicijskih pločica koje se dadu smjestiti u dani sistem. Imajući na umu uvjete masovne produkcije svi elementi kontrole i definicije ovih uvjeta treba da budu svedeni na onaj minimum koji još uvijek daje zadovoljavajuću reproducibilnost. Polazeći od tog principa razrađivani su sistemi sa otpornim izvorima za naparavanje kod kojih se kontrola debljine naparenog sloja vrši preko određene količine metala stavljene u otporni izvor prije svakog naparavanja. Homogenost naparenog sloja na velikom broju uzoraka zahtijeva da se podloge maksimalno udalje od izvora. U tom slučaju količina metala u izvoru mora biti velika. Izvor obično čini nekoliko paralelnih spirala volframa. Količina metala koji se može odjednom ispariti ograničena je opasnošću kapanja taline za vrijeme naparavanja. Kritična veličina kapljice naravno ovisi o specifičnoj težini materijala i napetosti površine pri temperaturi naparavanja i bitno se

razlikuje za aluminijski i zlatni. Formiranje kapljica po zavojima spirale izvora zavisi od slučaja i osim opasnosti kapanja dovodi do različitih uvjeta samozasjenjivanja izvora. Ovo samozasjenjivanje ima za posljedicu neuniformnu raspodjelu toka isparenih atoma metala u prostorni kut između izvora i podloga od neparavanja do neparavanja. Da bi se postigla homogenost naparenog sloja potrebno je rotirati nosač podloga za vrijeme neparavanja. Ovaj zahtjev postaje najkritičniji u slučaju overlay struktura kada je za neparavanje stepenice na oksidu poželjno da u odnosu na podlogu budu zastupljeni i različiti kutovi upadnih atoma. Konačno rješenje predstavlja planetarni sistem u kojem se svaka od silicijevih pločica za vrijeme neparavanja istovremeno rotira oko dvije osi. Ovakovim je sistemima posvećena naročita pažnja i tražena je optimizacija obzirom na konstrukciju i iskoristivost prostora. Razmatrane su i relativne prednosti i mane prostornog odnosa izvor-podloga: izvor iznad podloga ili izvor ispod podloga. U prvom slučaju je konstrukciono rješenje jednostavnije ali znatne smetnje nastaju zbog prskanja taline za vrijeme neparavanja i taloženja fine prašine nastale od naparenog materijala na stjenkama i drugim elementima pod zvonom vakuumske sistema.

Ispitivan je također i utjecaj temperature podloge za vrijeme neparavanja na kvalitetu naparenih slojeva u kasnijem tehnološkom postupku legiranja. Prihvaćena je metoda neparavanja na hladnu podlogu s time da se ne koriste čisti metali (zlato, aluminijski) nego višeslojni sistemi metala i legure.

Proces legiranja se znatno razlikuje u slučaju overlay i stencil postupaka za emiter i bazu (aluminijski) i u slučaju naparenog zlata na kolektor. Kod stencil postupka na pločici za vrijeme legiranja prisutan fotorezist koji mora u procesu legiranja nabubriti, ali ne i izgorjeti, kako bi se kasnije lako odstranio ultrazvukom. Overlay strukture, kao što je već spomenuto, imaju metalizaciju djelomično

na oksidu pa je optimizacija procesa orijentirana na tu činjenicu. U oba slučaja proces legiranja nije klasičan jer nesmiye doći do potpunog legiranja naparenog materijala nego samo jednog njegovog manjeg dijela uz površinu silicija. Osim što bi potpuno legiranje imalo negativne posljedice obzirom na mehanička svojstva metalizacije, aluminiy utječe na električka svojstva silicija kao dopant pa njegovo prodiranje u veoma tanke planarne strukture mora biti strogo kontrolirano. Zlato na kolektorskoj strani strukture ima sasvim drugu ulogu i potpuno se legira. Težište u kvaliteta zlatnog legiranog sloja prenosi se na kasniji tehnološki postupak vezivanja cijele kolektorske površine za odgovarajući nosač.

Za svaki od navedenih slučajeva određen je najpovoljniji ciklus legiranja koji je definiran vremenima i temperaturama predgrijavanja, stvarnog legiranja i postepenog hlađenja. Pri tome je vođeno računa o reakciji peći na unošenje hladne mase lađice i pločica jer su vremena u sve tri faze veoma kratka.

Velika osjetljivost MOS struktura na onečišćenje natrijem zahtijevala je primjenu elektronskog topa za naparavanje aluminiya. Ispitivani su parametri koji definiraju postupak u ovom slučaju, kao što su: ukupna snaga topa, brzina naparavanja, termički kontakt lađice sa hlađenim nosačem, materijal lađice, geometrija komore, elektronska, rentgenska i ionska oštećenja MOS strukture. Zbog svoje kompleksnosti, optimalni uvjeti u ovom slučaju još nisu potpuno određeni i vrše se dalja ispitivanja svakog od navedenih utjecaja.

2.5. Stabilizacija MOS struktura

Integrirani krugovi se danas ne izvode samo s bipolarnim, već i s MOS "field effect" tranzistorima, tzv. MOSFET-ima. Metal-izolator-poluvodič MOS struktura bitna je za rad MOS-FET-a. Njihova primjena u izradi integriranih krugova planarnom tehnologijom ima znatnih prednosti prema primjeni bipolarnih tranzistora. Broj potrebnih maski pa i procesnih koraka smanjuje se približno na polovicu. Nezgoda je što su ekstremno povećani zahtjevi na čistoću cjelokupnog procesa, da bi se dobile stabilne MOS strukture, koje omogućuju ispravni rad takvih površinski kontroliranih poluvodičkih elemenata. Također je nužno da se gustoća površinskih naboja, odgovarajućim tehnološkim postupcima, svede na minimum.

U tom pogledu granična površina silicija pokrivena termički naraštenim oksidom ima vrlo povoljna svojstva. Na njoj se pojavljuju uglavnom tri vrste naboja: naboji tzv. brzih površinskih stanja Q_{st} , stalni naboji u oksidu neposredno uz površinu silicija Q_{ss} i pokretni naboji Q_0 u oksidu, koji nakon djelovanja pozitivnog električnog polja u smjeru oksid-poluvodič na povišenoj temperaturi također dođu uz površinu silicija. Naboji Q_0 potječu od nekontroliranog onečišćenja tokom cijelog procesa izrade poluvodičkog elementa i uzrok su nestabilnosti MOS strukture.

Površinska gustoća spomenutih naboja određivana je na bazi usporedbe teorijske i eksperimentalne ovisnosti diferencijalnog kapaciteta C MOS-a o istosmjernom naponu V kojem je superponiran visokofrekventni signal male amplitude. Gustoću površinskih naboja Q_{st} i Q_{ss} uspjelo se odgovarajućim postupkom oksidacije i napuštanja, te odabiranjem kristalne orijentacije silicija svesti na manje od 10^{11}cm^{-2} što je zadovoljavajuće. Smanjenje površinske gustoće pokretnih naboja pokazalo se u uvjetima našeg laboratorija vrlo teško, pa su sva daljnja nastojanja usmjerena u tom pravcu.

Mnogi istraživači su raznim metodama ustanovili, da ti naboji protječu od onečišćenja pozitivnim natrijevim ionima. To je provjereno postupnim otapanjem oksida i određivanjem koncentracije natrija u otopini pomoću spektra-fotometra s plamenom (uz suradnju Odjela za fiziku ioniziranih plinova IFS-a). Ukupna površinska gustoća iona odgovarala je pripadnom pomaku C-V krivulje, odnosno nestabilnosti MOS strukture.

Opsežno su varirani predoksidacioni postupci čišćenja silicijeve pločice. Korištena su otapala s koncentracijom natrija od svega par pob (određivano također metodom spektrofotometra s plamenom) isključivo u kvarenom ili polietilenskom posudu, da ne bi došlo do povećanja koncentracije natrija otapanjem iz posuda, što se događa, ako je ono od stakla. Nastojalo se postići čišće uvjete oksidacije uz završno ispiranje oksida dušikom. MOS strukture su ispitivane neposredno nakon oksidacije pomoću posebnog uređaja, koji omogućuje, da se u vodikovom plamenu formira znatna kuglica promjera oko 250 μm i pritisnuta na oksid upotrijebi kao elektroda. Najmanja dobivena gustoća pokretnog naboja iznosila je oko $5 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. To bi bilo skoro zadovoljavajuće. Nereproducibilnost je bila znatna i nekad se dobila gustoća i iznad 10^{11} cm^{-2} . Jetkanje silicijeve pločice, koje je neophodno u predoksidacionom postupku, da bi se dobio tako relativno čist oksid, ostavlja međutim valovitu površinu oksida, koja je neprihvatljiva u procesima planarne tehnologije. Zato se prešlo na odstranjivanje gornjeg sloja silicijeve pločice tako da se narašteni oksid odjetkao u koncentriranoj fluorovodičnoj kiselini. Pri tom je, indirektno, odjetkan sloj silicija potrošen za rast oksida, koji iznosi oko 45% njegove debljine, a osigurana je ravna površina silicija. Na njoj se odmah nakon temeljitog pranja u deioniziranoj vodi i sušenja pločice, narašta novi oksid za MOS strukturu. Provedena su opsežna ispitivanja, da se ustanovi minimalna debljina

površinskog sloja silicija, koju treba odstraniti. Porastom vremena prve oksidacije u pari ili suhom kisiku na 1200°C gustoća onečišćenja pada približno eksponentijalno na oko $2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Dobiven je i potpuno čisti oksid (unutar točnosti C-V metode mjerenja), jasno uz izvjesnu nereprodu- cibilnost. To je zbog nekontroliranog onečišćenja možda kod naročito važnog sušenja pločice prije oksidacije filtriranim zrakom, umjesto dušikom iz tekućeg izvora, a možda tokom same oksidacije, jer nema zaštitnog nepropusnog alumina omotača oko kvarone cijevi, a završno ispitivanje je s dušikom koji također nije iz tekućeg izvora. Ustanovljeno je da je za dobivanje čistog oksida mjerodavnije vrijeme rasta oksida na danoj temperaturi (oko 20 min na 1200°C), nego odstranjenje površinskog sloja silicija veće dubine (oko $0,25 \mu\text{m}$ za oksidaciju u pari, a svega oko $0,05 \mu\text{m}$ u suhom kisiku). Kako se jetkanjem silicija skida red veličine par μm , a nikad se nije dobio potpuno čisti oksid, to bi dalo naslutiti, da osim većih koncentracija natrija uz površinu silicija (gdje može dospjeti tokom mehaničke i kemijske obrade pločice), natrij postoji u manjoj koncentraciji i u dubini silicija, pa difuzijom prolazi u oksid tokom njego- vog rasta. Na 1200°C je koeficijent difuzije za natrij za skoro dva reda veličine veći u silicijevom dioksidu nego u siliciju.

Naparavanje aluminijske 99,999% čistoće iz volframove spirale ili molibdenove lađice ili čak samo izlaganje tako relativno čistih oksida izžaravanju volframove spirale, uzrokovalo je porast gustoće onečišćenja na više od 10^{12} cm^{-2} , što je neprihvatljivo.

Zbog toga se prešlo na naparavanje pomoću elektron- skog snopa. Onečišćenje je palo približno na polovicu za veći broj naparavanja, iako je dobiven i MOS za svega $6 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$ gustoće onečišćenja (na oksidu s $3 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$), što bi bilo zadovoljavajuće. Pored prilične nereprodu- cibilnosti pojavljuju se i neki popratni efekti. Uzrok su vjero-

jatno oštećenja od bombardiranja elektronima tokom naparavanja, a primjenjeno napuštanje nije dovoljno efektivno u njihovom odstranjivanju.

Druga mogućnost stabilizacije razmatranih struktura je u polaganju fosforsilikatnog stakla ($P_2O_5-SiO_2$) preko oksida, pa se dobije općenitija MIS (metal-izolator-poluvodič) struktura. Spomenuto staklo geterira natrij (zbog veće topivosti natrija u njemu) i čini ga relativno nepokretnim. Polaganje tog stakla moguće je iz $POCl_3$ izvora u cijevi, koja inače služi za predepoziciju fosfora. Za veća onečišćenja postiglo se veliko poboljšanje. Međutim samo staklo je vrlo osjetljivo na vlagu, a unosi i novi efekt nestabilnosti zbog polarizacije, koja uzrokuje simetrični pomak C-V krivulje MIS strukture. Pomak je proporcionalan polarizacionom naponu i omjeru debljine stakla i oksida, kao i koncentraciji P_2O_5 . Postojeći sistem za dopiranje ne omogućuje reproducibilno polaganje u vrlo kratkom vremenskom intervalu (potrebno za malu debljinu stakla), pa je ovaj način stabilizacije napušten, tim više što se zbog posebnih zahtjeva i povećanog broja operacija on danas više ne primjenjuje u površinski kontroliranim poluvodičkim elementima.

Pokušalo se primjeniti i jednu relativno jednostavnu metodu direktnog istovremenog naparavanja fosfornog pentoksida i aluminijske ladice na oksid. Dobile su stabilnije strukture, ali zbog nemogućnosti kvantitativne kontrole, rezultati su bili nereprodukcibilni.

Pokrivanjem oksida specijalnim silica filmom s malom koncentracijom fosfora, prije naparavanja aluminijske pomoću elektronskog snopa, dobile su se praktički stabilne MIS strukture. Pomak C-V krivulje je bio manji od 0,1 V što bi u istim uvjetima MOS strukture odgovaralo gustoći onečišćenja manjoj od 10^{10} cm^{-2} . Električka mjerenja su pokazala, da je

za određene uvjete polaganja filma postignut granični slučaj zanemarive polarizacije (svojstvene fosforsilikatnom staklu), a uz sačuvano geteriranje natrija, jasno u ograničenim količinama.

Stabilizacija je postignuta za naparavanja, koja na relativno čiste okside nisu unosila onečišćenja veća od 10^{12} cm^{-2} .

Postoje izvjesne poteškoće u primjeni ovih filmova na integrirane krugove, pa će se nastojati usavršiti tehnika naparavanja pomoću elektronskog snopa i dobiti reproducibilna stabilnost samih MOS struktura.

T A J N I Š T V O

Tajništvo obavlja sve administrativne, finansijske, materijalne, tehničke i razne pomoćne poslove Instituta.

Tajnik:

KRSTO PERKOVIĆ, dipl. pravnik

Struktura i sastav

- Služba općih poslova
- Služba računovodstva
- Nabavno-skladišna služba
- Radionica
- Knjižnica

Brojno stanje na dan 31.XII 1970.

- Služba općih poslova	6
- Služba računovodstva	2
- Nabavno-skladišna služba	2
- Radionica	2 (1)
- Knjižnica	1 (1)

Brojevi u zagradi označuju broj radnika od ukupnog broja koji rade s radnim vremenom kraćim od punog radnog vremena.

Program znanstvenog rada Instituta u 1970. godini financirali su:

- Savezni fond za naučni rad	dinara	1.500.829,00
- Republički fond za naučni rad SRH	"	297.946,08
- Sveučilište u Zagrebu	"	600.000,00
- Republ.fond za nauč.rad -stipendije		93.300,00
- Ostali (Međun.konfer.Brela i drugi)		291.850,80
	Ukupno dinara	2.783.425,88

U 1970.godini Institut je ostvario:

Ukupan prihod	dinara	2.783.925,88
Troškovi poslovanja	"	1.610.202,06
Dohodak	"	1.173.723,82

Ostvareni dohodak raspoređen je po Odluci Radne zajednice:

- za osobne dohotke	dinara	986.238,05
- za ugovorne obaveze	"	44.709,20
- za zakonske obaveze	"	9.244,70
- za rezervni fond - obavezni dio	"	31.787,35
- za fond zajedničke potroš.-opća namj.		64.724,67
- za fond zajedničke potrošnje - dio za stamb.izgradnju	"	37.019,85

Za novu opremu Institut je u 1970.godini utrošio dinara 752.807,80

Za opremanje svojih laboratorija Institut je morao podizati kredite iz raznih izvora, tako da na dan 31.XII 1970.

Institut duguje po osnovi kredita iznos od dinara 1.904.250,10.

Na ime otplate kredita u 1970.godini isplaćeno je dinara 246.487,40.

Anuiteti za 1971. godinu iznose dinara 291.705,35.

Tokom 1970. godine fond knjižnice povećan je za 166 novih knjiga tako da je knjižni fond na kraju godine iznosio 1033 knjiga.

Knjižnica je pretplaćena na 52 časopisa, dok darom redovito prima još 3 časopisa.