

Postępy Fizyki

CZASOPISMO NAUKOWE POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO
POŚWIĘCONE UPOWSZECHNIANIU WIEDZY FIZYCZNEJ



ISSN 0032-5430



9 770032 543042

Metoda Czochralskiego

Anna Pajączkowska

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME), Zakład Technologii Monokryształów Tlenkowych,
Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów, Warszawa

Streszczenie. Z okazji 100-lecia odkrycia metody wzrostu kryształów znanej dzisiaj jako „metoda Czochralskiego” przedstawiono krótki życiorys profesora dr Jana Czochralskiego z podkreśleniem jego tragicznej historii związanej z oskarżeniami. Dopiero w 2011 roku decyzją Senatu PW zostały one odwołane i staraniem wielu towarzystw naukowych i społeczności miasta Kcynii rok 2013 został uznany przez Sejm RP – Rokiem Jana Czochralskiego. Ostatecznie nastąpiło przywrócenie dobrego imienia Profesorowi i należne mu miejsce w społeczności akademickiej Politechniki Warszawskiej. W dalszej części są opisane zasady metody wzrostu kryształów opracowanej przez Jana Czochralskiego w 1916 roku i jej historyczny rozwój. Metoda ta polega, na swobodnym wzroście monokryształu, wyciąganego z cieczy w kierunku przeciwnym do sił grawitacji i jest stosowana do bardzo wielu pierwiastków, związków binarnych i wieloskładnikowych. Otrzymywane monokryształy są szeroko stosowane w technice użytkowej.

Rys biograficzny

Sto lat temu Jan Czochralski zaproponował znaną jest dziś na całym świecie metodę wzrostu kryształów, dzięki której możliwy był bezprzykładowy rozwój technologii elektronicznych.

Jan Czochralski urodził się 23 października 1885 roku w Kcyni leżącej wówczas w zaborze pruskim. Był ósmym dzieckiem rodziny rzemieślniczej Franciszka Czochralskiego i Marty z Suchomskich. W 1904 roku wyjechał do Berlina, gdzie studiował chemię na Politechnice w Charlottenburgu. W Niemczech pracował do roku 1928, odwiedzając wielokrotnie Kcynię, gdzie mieszkała jego matka i gdzie miał swój letni dom. W okresie pobytu w Niemczech był twórcą wielu patentów i publikacji oraz organizatorem i prezesem Niemieckiego Towarzystwa Metaloznawczego. Podobizna Jan Czochralskiego z okresu jego młodości jest przedstawiona na fot. 1.

Pobyt w Niemczech ukształtował zainteresowania naukowe Czochralskiego: jego publikacje i patenty są związane z szeroko pojętą metalurgią. Zajmował się on konstrukcją urządzeń, adaptacją różnych metod



Fot. 1. Jan Czochralski w latach młodości



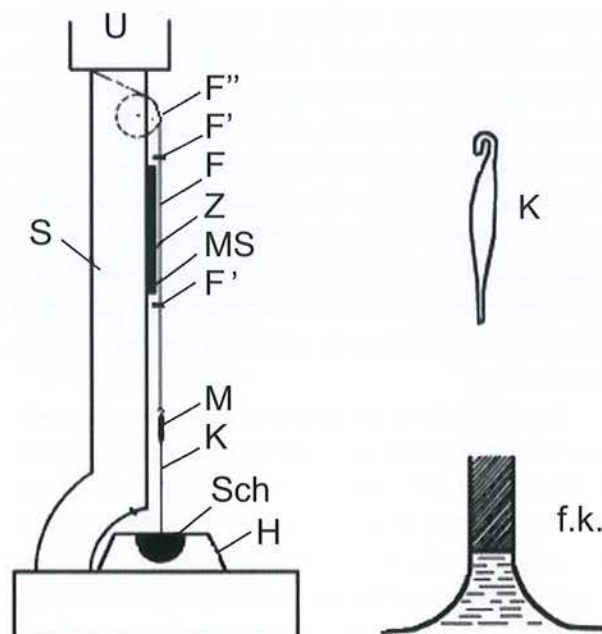
Fot. 2. Jan Czochralski w swoim gabinecie na terenie PW

do badania metali, prowadził badania nad krystalizacją metali i ich stopów, wyznaczał wykresy fazowe, prowadził badania metalograficzne, mikroskopowe i rentgenowskie, wykorzystywał trawienie do badania korozji, wytrąceń innych faz i orientacji krystalograficznej otrzymywanych krystalitów. Był jednym z pionierów zastosowania metod rentgenowskich do badania metali.

W 1928 roku Ignacy Mościcki, ówczesny prezydent Rzeczypospolitej Polskiej, chemik i profesor Politechniki Warszawskiej, zaprosił Jana Czochralskiego do powrotu do kraju. Czochralski objął Katedrę Metalurgii i Metaloznawstwa na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej, a następnie powierzono mu organizację Instytutu Metalurgii i Metaloznawstwa przy Politechnice. Współpracował z wieloma przedsiębiorstwami oraz działał w licznych towarzystwach naukowych. Podobizna Jana Czochralskiego z tego okresu działalności przedstawiona jest na fot. 2.

Do wybuchu II wojny światowej pracował na Politechnice Warszawskiej. Wraz z wybuchem wojny działalność Politechniki jako uczelni została zawieszona. W czasie wojny pracował w zakładzie badawczym na terenie Politechniki. Po wojnie powrócił do Kcyni. Umarł w Poznaniu 22 kwietnia 1953 roku; jest pochowany w Kcyni.

Przez kilkadziesiąt powojennych lat postawa Jana Czochralskiego podczas II wojny światowej była



Rys. 3. Schemat historycznego urządzenia do pomiaru szybkości krystalizacji i krystalizacji. J. Czochralski, *Z. Phys. Chemie* 92 (1918) 219–221. S – statyw; U – silnik; F – nić jedwabna; F' i F'' – elementy prowadzące nić; M – uchwyt kapilary; K – kapilara (zarodek); Sch – roztop; H – grzejnik; f.k. – front krystalizacji

przedmiotem oskarżeń, plotek i nieudomówień. Za ich sprawą musiał on opuścić Politechnikę, a jego spuścizna, miał być powodem do dumy związanego z nim środowiska akademickiego, była raczej powodem wstydliwego milczenia. Dziś wiemy już, że podejrzenia o współpracę z okupantem były niesłuszne – więcej informacji na ten temat można znaleźć w artykule W. Kurnika, M. Nadera i J. Szmidta w tym numerze „Postępów”.

Swoją metodę wzrostu krystalitów Jan Czochralski zapoczątkował w 1916 roku, kiedy prowadził badania nad krystalizacją metali. Badał on szybkość krystalizacji metali przez zanurzenie kapilary w tyglu z roztopionym metalem i powolne jej przesuwanie ku górze. Schemat historycznej aparatury do wyciągania krystalitów używanej w tych doświadczeniach przedstawia rys. 3.

Odkrycie metody Czochralskiego wzrostu krystalitów

Jan Czochralski był badaczem metali i ich stopów, znany jest z wielu nowatorskich pomysłów. Jednym z nich było zaprojektowanie metody do badania szybkości zrostania się i krystalizacji metali, którą opracował w 1916 roku i dwa lata później opublikował [1]. Legenda głosi, że początek zawdzięczał przypadkowi – przez nieuwagę zanurzył stalówkę pióra w tygielku

z roztopioną cyną i wyciągnął srebrzyste włókno metaliczne. Później stalówka została zastąpiona kapilarą [2] zaczepioną na nici jedwabnej i wyciąganą ruchem jednostajnym w kierunku przeciwnym do sił grawitacji. Otrzymane pręciki o długości od 120 do 190 mm i o średnicy około 1 mm Czochralski poddał badaniom za pomocą środków trawiących i stwierdzał ich krystaliczność. W ten sposób, korzystając z układu pokazanego na rysunku, rys. 3, otrzymywał i prowadził badania krystalizacji oraz zestalania się cyny, ołowiu i cynku.

Ta metoda była początkowo stosowana przez wielu autorów do badania szybkości krystalizacji metali. Dopiero w 1934 roku Walther z Bell Labs [3] zastosował tę metodę do krystalizacji niemetalicznego związku – chlorku sodu. W cytowanej pracy Walther powołuje się na publikację i metodę Czochralskiego. Z kolei Evans [4] w 1949 roku otrzymał halogenki sodu i potasu; jego publikacja cytuje zaś pracę Walthera. Należy podkreślić, że Walther jako pierwszy otrzymał bardzo duże kryształy o średnicy 20 mm i długości 30 mm i jako pierwszy zastosował rotację rosnącego kryształu oraz kontrolę rozmiarów i pokroju kryształu.

Teal jako pierwszy zastosował metodę Czochralskiego do materiału półprzewodnikowego. W swej publikacji [5] Teal i Little odwołują się jednoznacznie do metody Czochralskiego, jednak nie wspominają o roli obrotów kryształu w procesie krystalizacji. Dopiero w patencie, który Teal zgłosił w 1951 roku [6] jest o tym mowa, ale, co jest zastanawiające, brak w nim wzmianki o pracach działającego w tej samej instytucji Walthera. Co ciekawe, jeszcze w 1999 roku H.J. Scheel na podstawie wykładu wygłoszonego na 11th *American Conference on Crystal Growth and Epitaxy* (ACCGE-11) w Tucson w USA opublikował przeglądowy artykuł w *Journal Crystal Growth* [7], gdzie kwestionował rolę Czochralskiego w odkryciu opisywanej metody. Jednak znane obecnie fakty nie pozostawiają wątpliwości co do jej autorstwa.

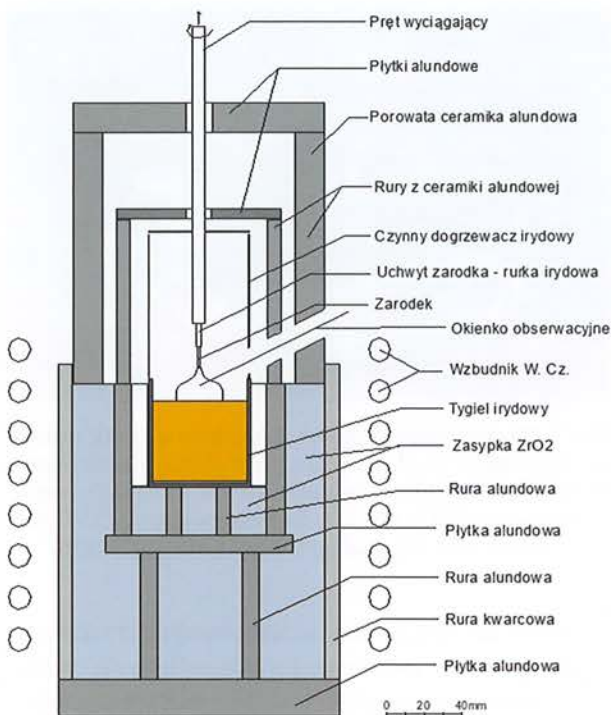
Następne lata przyniosły dalsze udoskonalenia i modyfikacje tej metody związane głównie z otrzymywaniem różnych monokryształów pierwiastków, związków chemicznych dwu i wieloskładnikowych, czystych i domieszkowanych, które były związane z kolejnymi odkryciami ich właściwości fizycznych. Ze względu na wydajność i własności otrzymywanych kryształów objętościowych dla zastosowań, dzisiaj żadna z innych metod hodowli kryształów objętościowych nie jest konkurencyjna z metodą Czochralskiego.

Proces krystalizacji metodą Czochralskiego

Kryształy rosną ze stopionej cieczy i powstają wskutek krystalizacji, czyli przemiany fazowej z fazy ciekłej do fazy stałej. Przemianie tej towarzyszy wydzielanie ciepła krystalizacji na froncie krystalizacji (tzw. przemiana fazowa pierwszego rodzaju), które w trakcie procesu jest odprowadzane. Ciepło to jest związane z obniżeniem energii układu statystycznie nieuporządkowanego do stanu uporządkowanego w dalekim zasięgu, a na jego wartość ma wpływ struktura krystaliczna danego kryształu. Gdy uporządkowanie jest zachowane w całej objętości kryształu, mówimy o monokryształach, natomiast gdy uporządkowanie występuje tylko wewnątrz pewnych obszarów (ziaren) mamy do czynienia z polikryształem. Innymi słowy, mianem monokryształu możemy określić dowolnej wielkości pojedynczy kryształ lub kryształit, w którym orientacja sieciowa jest we wszystkich punktach identyczna. Taki materiał nie wykazuje zrostów ani pęknięć i nie zawiera wtrąceń innych substancji.

Proces krystalizacji rozpoczyna się, gdy w cieczy przechłodzonej do temperatury bliskiej charakterystycznej dla danego materiału temperatury krystalizacji pojawiają się niestabilne w pierwszej fazie formy, które mogą następnie w odpowiednich warunkach utworzyć tzw. centra krystalizacji – drobne kryształki, czyli obszary uporządkowanych i trwale związanych ze sobą atomów. W warunkach umożliwiających wzrost zarodki krystalizacji rozrastają się i budują objętościowy kryształ. Proces krystalizacji jest procesem dyfuzyjnym i elementy krystalizującej substancji zbliżają się do ścian już istniejących zarodków i odkładają się na ściankach o określonej orientacji krystalograficznej i energii. Jednocześnie procesowi towarzyszy ciepło krystalizacji powstające w wyniku reakcji egzotermicznej, które musi być odprowadzane z frontu rosnącego kryształu. W przypadku wzrostu na zarodku zapewnienie efektywnego odprowadzania tego ciepła jest jednym z warunków otrzymania kryształu o odpowiednim kształcie i dobrej jakości strukturalnej. Orientacja krystaliczna jest określona orientacją zarodka, a średnica kryształu – przez temperaturę, szybkość jego obrotu i wyciągania.

Związki krystalizowane metodą Czochralskiego muszą spełniać podstawowy warunek, a mianowicie muszą topić się kongruentnie, czyli bez zmiany składu chemicznego w punkcie topnienia, oraz nie mogą wykazywać przejść fazowych pierwszego rodzaju poniżej temperatury topnienia. Obecnie metodą Czochralskiego jest krystalizowanych wiele pierwiastków, związków, roztworów stałych czystych i domieszkowanych.



Rys. 4. Schemat zestawu do krystalizacji metodą Cz

Jednymi z nich są kryształy związków tlenkowych, które są od wielu lat przedmiotem badań autorki niniejszego artykułu. Każdy z tych materiałów ma szczególne własności fizykochemiczne, zatem wymaga indywidualnego podejścia, realizacji optymalnych warunków wzrostu czyli budowy układu do krystalizacji. Schemat zestawu do krystalizacji tego typu związków metodą Czochralskiego jest pokazany na rys. 4.

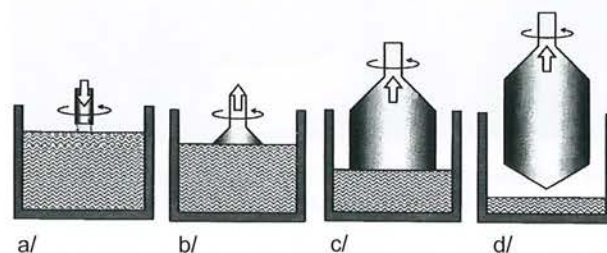
Związki tlenkowe charakteryzują się wysoką temperaturą topnienia, od 1500°C do nawet 2200°C , zatem układ cieplny i wybór tygla musi być odpowiednio zaprojektowany do tych warunków. Najczęściej stosowanymi piecami do hodowli monokryształów metodą Czochralskiego są piece indukcyjne. Jako zewnętrzne materiały izolacyjne stosuje się zazwyczaj tlenki cyrkonu oraz grzanie indukcyjne. Stosowanie tygla platynowego jest zalecane ze względu na jego małą reaktywność chemiczną. Jednak niska temperatura mięknięcia, która prowadzi do deformacji tygla jest daleka od punktu topnienia platyny ($T = 1770^{\circ}\text{C}$). Dla związków topiących się powyżej 1500°C stosuje się głównie tygle irydowe, są one jednak mniej odporne chemicznie i powinny być stosowane przy kontrolowanym ciśnieniu tlenu. Zwykle procesy krystalizacji przeprowadza się w atmosferze argonu lub azotu, a ewentualny dodatek tlenu musi być, szczególnie w przypadku kryształów tlenkowych, ściśle kontrolowany, aby nie nastąpiła redukcja związku i zmiana morfologii kryształu. Natomiast tlen musi być usuwany z układu z bardzo dużą do-

kładnością, jeśli krystalizowane materiały nie zawierają tlenu.

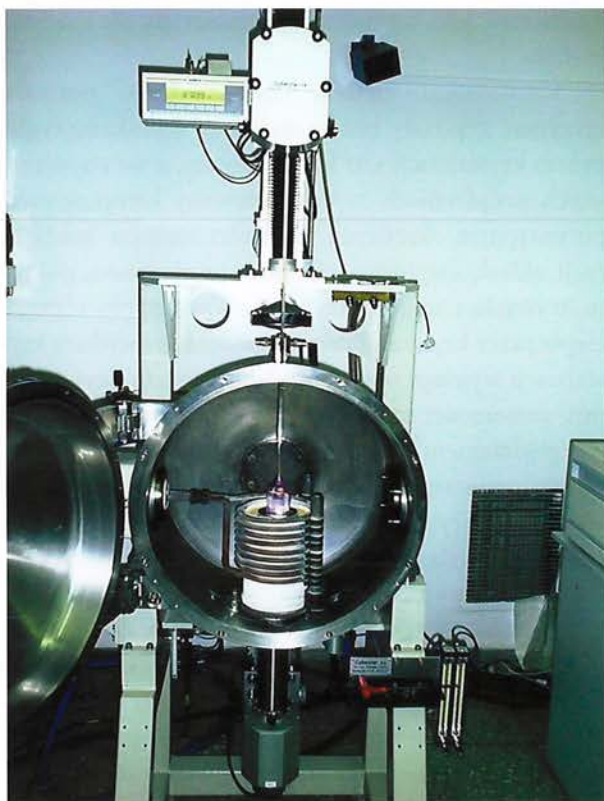
Krystalizacja metodą Czochralskiego pozwala otrzymać kryształy bez kontaktu ze ściankami tygla, proces krystalizacji jest kontrolowany, a we współczesnych urządzeniach zaprogramowany komputerowo po wstępnym określeniu własności roztopu, konfiguracji układu cieplnego, planowaniu rozmiaru, pokroju kryształu i znajomości warunków odprowadzania ciepła przez kryształ. Przeprowadzenie procedury krystalizacji wymaga wiedzy z wielu dziedzin fizyki, chemii, znajomości materiałoznawstwa, ze szczególnym uwzględnieniem krystalochemii, a dalej umiejętności wykorzystania tej wiedzy do projektowania procesu wzrostu kryształu. Analiza opisanych parametrów układu pozwala zoptymalizować proces wzrostu i jakości otrzymywanych kryształów.

Rozkład temperatury i odprowadzanie ciepła przez kryształ muszą być kontrolowane w strefie wzrostu z dużą dokładnością dla utrzymania odpowiedniego i stabilnego kształtu frontu krystalizacji. Anizotropia energii powierzchniowej prowadzi do różnych kształtów kryształów. Odprowadzanie ciepła i kształt frontu krystalizacji są kontrolowane zmianą mocy grzania i obrotami rosnącego kryształu. Prędkości liniowe wzrostu kryształu zależą od orientacji płaszczyzny wzrostu, własności fizykochemicznych kryształu i roztopu; wahają się one w dużym zakresie od około jednego do kilkunastu mm/godz. Prędkość obrotowa rosnącego kryształu mieści się w granicach od kilku do kilkudziesięciu obrotów na minutę.

Wzrost kryształu nowego materiału rozpoczyna się na zarodku z innego materiału, niekiedy jest to np. drut irydowy, który zanurza się w roztopie w celu zapoczątkowania krystalizacji danego materiału. Tak wytworzony początek kryształu jest przedłużany, a następnie powoli rozszerzany do formy stożka i walca, co bardzo przypomina procedurę zastosowaną przez Czochralskiego w jego pierwszym doświadczeniu. Otrzymany w ten sposób kryształ nie jest monokryształem,



Rys. 5. Schemat procesu wyciągania kryształu metodą Czochralskiego. (a) zbliżanie zarodka do cieczy (roztopu), (b) początkowy etap wyciągania, przedłużenie zarodka i przejście do części stożkowej, (c) wzrost kryształu na części walcowej, (d) oderwanie kryształu od roztopu i równoczesne obniżanie temperatury



Fot. 6. Kryształ YAG-u (A) w cewce indukcyjnej i (B) widok kryształu w komorze urządzenia

zawiera bloki monokrystaliczne, które wycina się i orientuje metodami rentgenowskimi lub trawi się i na podstawie ujawnianych figur trawienia i znajomości struktury krystalicznej danego związku wyznacza orientację płaszczyzn wzrostu. Wzrost objętościowego



Fot. 7. Monokryształy tlenkowe otrzymane w ITME metoda Czochralskiego: a) Al_2O_3 (szafir); b) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ domieszkowany iterbem (YAG:Yb); c) NdGaO_3 (NGO); d) $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ niedomieszkowany (YAG); e) YVO_4 domieszkowany Nd (YVO:Nd); f) $\text{SrLaGa}_3\text{O}_7$ (SrLaGa); g) $\text{GdCa}_4\text{O}(\text{BO}_3)_3$ (GdCOB)

kryształu zaczyna się na zorientowanym krystalograficznie zarodku, który następnie przedłuża się, rozszerza w formie stożka i przechodzi do zakładanej średnicy kryształu (rys. 5).

Ta procedura przedłużania zarodka, a następnie przechodzenie przez stożek z wypukłym frontem krystalizacji do walca ma prowadzić do zminimalizowania niepożądanych defektów. Najczęściej pożądane jest stosowanie na walcu płaskiego lub lekko wypukłego frontu krystalizacji, który zwykle ma określoną jedną orientację. Rozmiary kryształów są zwykle ograniczone przez średnicę tygla. W warunkach laboratoryjnych proces otrzymania kryształu tlenkowego trwa około tygodnia, a z tygla irydowego o średnicy 60 mm, otrzymuje się kryształ o średnicy ok. 20–25 mm i długości części walcowej około 80 mm. Szybkość wyciągnięcia i obrotów kryształów $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (YAG) i szafiru wynosi odpowiednio ok. 1 mm/godz i ok. 15–20 obr/min.

Rola ciśnienia tlenu w układach krystalizacji tlenków jest przedmiotem rozważań wielu autorów. Ciśnienie cząstkowe tlenu wpływa na zmianę własności redukcyjno-utleniających (red/ox) i powoduje wytrącanie się metali lub innych faz tlenków. W przypadku kryształów laserowych jon aktywatora musi być na określonym stopniu utlenienia. Możliwe jest wygrzewanie kryształu po procesie wzrostu, aby doprowadzić dany jon do odpowiedniego stanu utlenienia, jednak wymaga to dalszych, nie zawsze efektywnych zabiegów. Te zmiany walencyjności jonów mogą prowadzić do utworzenia się innej fazy, która z kolei prowadzi do defektów obserwowanych jako wydzielienia, jak również innych defektów, które objawiają się zmianą zabarwienia kryształów (defekty punktowe). Ważnym czynnikiem, który wpływa na właściwości i zastosowania kryształów są domieszki dodawane w sposób planowy. Istotnym parametrem określającym stężenie do-

mieszki w monokryształe jest współczynnik segregacji określony jako stosunek stężenia tej domieszki w kryształe do jej stężenia w cieczy. Przykładowo, stwierdzono, że w kryształe rubinu otrzymywanym metodą Czochralskiego współczynnik segregacji domieszki chromu silnie zależy od ciśnienia tlenu w układzie i może być kontrolowany w szerokim zakresie przez wybór odpowiedniej atmosfery wzrostu [9]. Dowiedzono również silnego wpływu tlenu na własności fizyczne monokryształu tlenku galu, Ga_2O_3 otrzymanego metodą Czochralskiego [10], które potwierdzają wcześniejsze wyniki badań procesów krystalizacji metodą transportu chemicznego prowadzonych w różnych warunkach red/ox [11]. W metodzie Czochralskiego jako źródło tlenu stosuje się najczęściej rozkład CO_2 , który obniża parowanie tlenku galu. Jednak rozkład CO_2 w wysokich temperaturach prowadzi do tworzenia się monotlenku węgla oraz węgla, a te produkty mogą powodować redukcję tlenku galu. Wykazano, że zmiany składu fazy gazowej prowadzą do zmian przewodnictwa i transmisji w rejonie podczerwieni IR oraz tworzenia się defektów.

W wielu urządzeniach, takich jak sensory, detektory oraz przetworniki elektromechaniczne, elektrooptyczne, elektroakustyczne oraz elementy pamięci, stosuje się perowskity. Związki te, oznaczane ogólnym wzorem ABX_3 , mają specyficzną strukturę krystaliczną: kation metalu B^{4+} jest otoczony sześcioma anionami X (O^{2-} , Cl^- , Br^- , I^-) w taki sposób, że razem tworzą one ośmiościan foremny BX_6 , natomiast A jest kationem metalu (Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+}) znajdującym się między kolejnymi ośmiościanami i równoważącym ładunek sieci. Szeroki zakres różnorodnych właściwości perowskitów typu ABO_3 warunkują ich zmienne własności, które są spowodowane deformacją struktury i zmianami składu chemicznego. W przypadku małych deformacji mówimy o strukturach typu perowskitu, natomiast w przypadku znacznych odstępstw od składu chemicznego ABO_3 oraz od idealnego uporządkowania atomów – o strukturach perowskitopodobnych.

Dla związków perowskitów tlenkowych charakterystyczna jest niestechiometria tlenowa, niekiedy kationowa. Wówczas tworzą się wakanse kationowe lub tlenowe (anionowe), które prowadzą do deformacji struktury. Przykładem takich oddziaływań może być otrzymany metodą Czochralskiego kryształ perowskitu YAlO_3 (YAP) domieszkowanego manganem, który w odpowiednich warunkach krystalizacji występuje jako Mn^{2+} . Właśnie ten jon manganu dla stężenia ok. 0,05% Mn oddziałuje ze strukturą defektową kryształu i odznacza się wydajną termoluminescencją. Jony manganu Mn^{2+} odgrywają w perowskicie

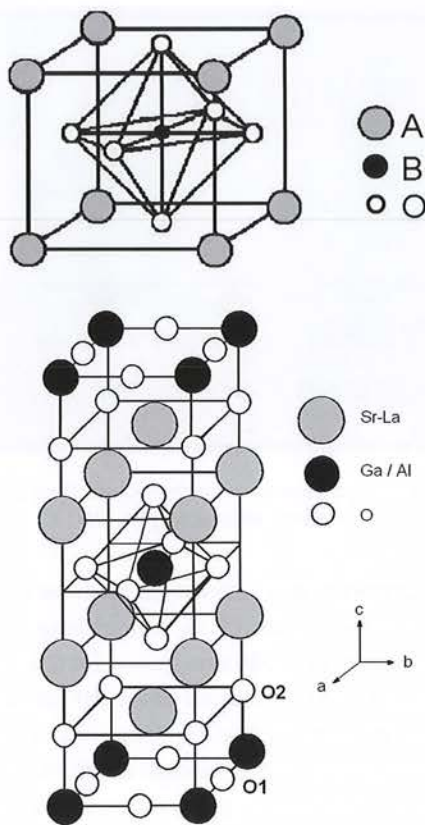


Fot. 8. Kryształ po procesie wzrostu i kryształ wygrzany w atmosferze redukującej (H_2/N_2)

itrowo-glinowym rolę aktywnych centrów fluorescencyjnych odpowiedzialnych za żółtozieloną termoluminescencję z maksimum przy 530 nm. Perowskit ten jest zatem odpowiednim materiałem na dozymetr termoluminescencyjny, który może znaleźć zastosowanie w technologiach medycznych oraz biologicznych. YAP jest bardzo dobrym detektorem promieniowania γ i pozwala mierzyć dawki od ok. 10^2 Gy do ok. 10 kGy [12]. Również optyczne własności monokryształu YAP są wykorzystywane w holografii i optycznym zapisie informacji [13]. Należy dodać, że ten materiał w postaci nanokryształitu o tej samej stechiometrii, otrzymany na drodze syntezy w fazie stałej i metodą zol-żel, nie daje termoluminescencji.

Proces deformacji kryształu może prowadzić do tworzenia się struktur warstwowych, w których warstwy perowskitowych oktaedrów są w sposób cyklicznie rozdzielone warstwą wielościanów innego typu. Strukturę taką wykazują np. związki typu ABCO_4 i niektóre nadprzewodniki wysokotemperaturowe, HTSc (np. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$). Na rys. 9 są pokazane struktury krystaliczne perowskitu typu ABO_3 i struktura warstwowa typu pseudoperowskitu, ABCO_4 .

Warstwowe pseudoperowskity typu ABCO_4 , gdzie A oznacza pierwiastek ziem rzadkich, B – stront, zaś C – glin lub gal (niektórzy autorzy stosują zamiennie położenia atomów A i B) zostały zaproponowane w Instytucie Fizyki PAN jako podłoża pod cienkie warstwy nadprzewodników wysokotemperaturowych ze względu na bardzo dobre dopasowanie stałych sieciowych. Otrzymywanie takich kryształów wymagało zmiany ogólnie przyjętej procedury krystalizacji: zamiast płaskiego kształtu frontu krystalizacji zastosowano wypukły, ograniczony wolno rosnącymi ścianami. Związane to jest z anizotropowymi własnościami tej grupy kryształów. Kryształy te otrzymywane metodą Czochralskiego wykazują silny wpływ atmosfery



Rys. 9. Struktura krystaliczna perowskitu typu ABO_3 i struktura warstwowa pseudoperowskitu typu $ABCO_4$

na mechanizm wzrostu i defekty powodujące zmianę zabarwienia. Wyniki badań kryształu $SrPrGaO_4$ wykazały, że atmosfera wzrostu jak i wygrzewanie kryształów w atmosferze redukcyjno-utleniającej wpływają na obecność międzywęzłowych atomów tlenu [15]. Wyjaśniono, że za zmianę zabarwienia kryształów odpowiadają defekty tlenowe, a nie zmiana walencyjności jonu prazeodymu. Ten wniosek potwierdza wcześniejsze badania, gdzie zamiast jonu prazeodymu, był stosowny jon lantanu ($SrLaAlO_4$). W tym związku również obserwowano zmianę zabarwienia kryształów pod wpływem zmiennych warunków red/ox [16].

W przedstawionym opisie metody wzrostu kryształów metodą Czochralskiego zwrócono tylko uwagę na jedną grupę kryształów – materiałów tlenkowych. Jednak metodą Czochralskiego można otrzymywać kryształy różnych innych materiałów. Każda grupa z tych materiałów, a nieraz i pojedynczy związek przedstawia inne wymagania do zaprojektowania warunków wzrostu i wymaga indywidualnych badań.

Zakończenie

W tym roku mija setna rocznica odkrycia metody wzrostu kryształów zwana metodą Czochralskiego, pozwalającej otrzymać kryształy o dobrej jakości i znacznych rozmiarach, niezbędne w wielu zastosowaniach. Metoda ta, ciągle modyfikowana i ulepszana celem wytwarzania coraz nowych wieloskładnikowych materiałów czystych i domieszkowanych o interesujących własnościach fizycznych, do dzisiaj nie ma spójnego matematyczno-fizycznego opisu. Badacze zajmujący się wzrostem kryształów mają więc wciąż wiele do odkrycia.

Literatura

- [1] G. K. Teal, J. B. Little, *Phys. Rev.* 78 (1950) 647.
- [2] patent zgłoszony June 29, 1951; E. Buehler, G. K. Teal nr 2, 768, 914, przyznany 30 October 1956
- [3] W. von Möllendorff, J. Czochralski, *Zeitschrift des Vereines deutscher Ingenieure (VDI)* 57 (1913) 931.
- [4] J. Czochralski, *Z. Phys. Chem.* 92 (1918) 219
- [5] H. Walther, *Rev. Sci. Instrum.* 8 (1937) 406.
- [6] J. Evans, *Phys. Rev.* 57 (1940) 47.
- [7] J. Scheel, „Historical aspects of crystal growth technology”, *J. Cryst. Growth* 211 (2000) 1.
- [8] P. Hartman, w: *Morphogy of Crystals, Część A*, wyd. I. Sunagawa (Terra Scientific, Tokio and Reidel, Dordrecht 1988) rozdz. 4, str. 269-319; P. Hartman in: *Crystal Growth: An Introduction*, Ed. P. Hartman (North Holland, Amsterdam, 1973) rozdz. 14 str. 367-42].
- [9] S. Ganschow, D. Schultz, D. Klimm, R. Bertram, R. Uecker, *Cryst. Res. Technol.* 45 (2010) 1219.
- [10] Z. Galazka, R. Uecker, K. Irmscher, M. Albrecht, D. Klimm, M. Pietsch, M. Brutzam, R. Bertram, S. Ganschow, R. Fornari, *Cryst. Res. Technol.* 45 (2010) 1229.
- [11] A. Pajęczkowska i H. Juskowiak, *J. Cryst. Growth* 79 (1986) 421.
- [12] Ya. Zhydachevskii, A. Suchocki, M. Berkowski, D. Sugak, A. Lucheckko, S. Warchol, *J. Cryst. Growth* 310 (2008) 3219.
- [13] G. B. Loutts, M. Warren, R. Taylor, R. R. Rachimov, H. R. Ries, G. Miller, M. A. Noginova, M. Curley, N. Noginova, N. Kutchtarev, H. J. Caulfield, P. Venkateswarlu, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 3706.
- [14] A. Pajęczkowska, A. Gloubokov, *Prog. Cryst. Growth Charact.* 36 (1998) 123.
- [15] A. Pajęczkowska, A. Novoselov, D. Klimm, E. Talik, R. Uecker, *Cyst. Growth and Design* 4 (2004) 497.
- [16] A. Gloubokov, R. Jablonski, W. Ryba-Romanowski, J. Sass, A. Pajęczkowska, R. Uecker, P. Reiche, *J. Cryst. Growth* 147 (1995) 123.

Obchody roku Jana Czochralskiego

Włodzimierz Kurnik [§], Mirosław Nader [¶], Jan Szmidt [‡]

[§]Wydział Samochodów i Maszyn Roboczych, Politechnika Warszawska, Warszawa

[¶]Wydział Transportu, Politechnika Warszawska, Warszawa

[‡]Wydział Elektroniki i Technik Informatycznych, Politechnika Warszawska, Warszawa

Jan Czochralski to jedna z najbardziej niezwykłych postaci w historii nauki w Polsce i na świecie. Uczony ogromnie utalentowany i przedsiębiorczy, odważny i niezależnie myślący, niedający się wpisać w standardowe modele kariery akademickiej, zarówno w okresie międzywojennym, kiedy zadziwił świat swymi odkryciami dotyczącymi wzrostu monokryształów, jak i zaraz po wojnie, kiedy zaczął się jego osobisty dramat jako człowieka, uczonego i Polaka. Jeszcze niedawno, ku zdumieniu wielu naukowców zagranicznych odwiedzających Polskę, ten twórca technologii umożliwiającej budowę komputerów, badacz o dokonaniach na miarę Nagrody Nobla, był stosunkowo mało znany w swoim ojczystym kraju.

Ten stan rzeczy, na szczęście, zaczyna się szybko zmieniać na naszych oczach. W 2011 roku Senat Politechniki Warszawskiej, uczelni, z którą związany był Jan Czochralski, podjął przełomową uchwałę mającą na celu oczyszczenie z nieprawdziwych opinii dyskusji o tym wybitnym naukowcu i przywrócenie mu dobrego imienia, a rok 2013 został proklamowany przez Sejm RP Rokiem Jana Czochralskiego. Nie zdarza się zbyt często, by tego rodzaju honor spotykał przedstawiciela – postrzeganego jako hermetyczny – świata nauk ścisłych. Tym ważniejsze było przywrócenie polskiemu społeczeństwu pełnej pamięci o współtwórcy rewolucji technologicznej i jednym z najczęściej cytowanych w światowej literaturze polskim przedstawicielu nauk technicznych.

Politechnika Warszawska miała w tym przypadku szczególny dług do spłacenia. To na tę uczelnię, za namową prezydenta Ignacego Mościckiego i za pośrednictwem profesora Henryka Mierzejewskiego, Jan Czochralski powrócił po latach pobytu w Niemczech. Podczas II wojny światowej i okupacji, Czochralski z narażeniem życia służył polskiemu podziemiu, co jednak zostało opacznie zinterpretowane przez Senat PW po 1945 roku i stało się przyczyną odsunięcia Czochralskiego od badań naukowych i zajęć ze studentami.

Prowadzone w latach powojennych wielokrotnie badania archiwalne mające na celu weryfikację wysuwanych wobec Czochralskiego oskarżeń o współpracę z hitlerowskim okupantem nie przynosiły spodziewanych rezultatów. Mimo powszechnego przekonania o patriotycznej postawie uczonego, podejmowane przez Senat PW inicjatywy rehabilitacji Jana Czochralskiego spełzały początkowo na niczym. To, że udało się je doprowadzić do szczęśliwego końca, stanowi przedmiot wielkiej osobistej satysfakcji jednego z piszących te słowa (WK), który, pełniąc funkcję Rektora PW, pragnął uporać się z tą niechlubną historią, rzutującą także na pozycję uczelni; podjął więc decyzję o przeprowadzeniu szerokiej kwerendy w archiwach państwowych, w tym w Instytucie Pamięci Narodowej, a także zlecił zasięgnięcie informacji we właściwych archiwach niemieckich. Zadanie to powierzono Senackiej Komisji ds. Historii i Tradycji Uczelni kierowanej przez drugiego ze współautorów (MN). Badania te, prowadzone w 2011 roku, ostatecznie potwierdziły niesłuszność przywołanych podejrzeń. Żadnych śladów kolaboracji z okupantem niemieckim nie znaleziono – przeciwnie, ujawniono materiały świadczące o działaniach Jana Czochralskiego na rzecz Armii Krajowej. Dzięki tej inicjatywie, decyzją Senatu PW w dniu 29 czerwca 2011 roku wydano oświadczenie o „przywróceniu dobrego imienia profesorowi Janowi Czochralskiemu”.

Ciesząc się z takiego obrotu zdarzeń, należy odnotować także wcześniejsze badania P.E. Tomaszewskiego i pochodzącego z Kcyni T. Hałasa, opublikowane w książkach „Powrót. Rzecz o Janie Czochralskim” i „Jan Czochralski (1885–1953) wielki uczonego i patriota?”. Ta pierwsza monografia została staraniem Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK) przetłumaczona na język angielski i wydana przy wsparciu Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych oraz Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego. Istotne też były inne działania podejmowane przez PTWK, Polskie Towarzystwo Chemiczne i Polskie Towarzy-

stwo Fizyczne. Na kongresie w Jerozolimie w 1988 roku, pojawiła się sposobność przedstawienia sylwetki Czochralskiego i zaproszenia badaczy z całego świata na organizowane uroczystości jubileuszowe. W ich ramach, PTWK zorganizowało w latach 2000 i 2003 w Kcyni dwie konferencje międzynarodowe, podjęto także w tym zakresie współpracę z Niemieckim Towarzystwem Wzrostu Kryształów (DGKK) i Europejskim Towarzystwem Badań Materiałowych (E-MRS). Ponadto, w Kcyni – rodzinnym mieście Jana Czochralskiego – od lat organizowano wydarzenia przypominające wielkiego uczonego, nadając jego imię miejscowej szkole i jednemu z miejskich placów oraz budując popiersia i tablice pamiątkowe.

Ukoronowaniem działań przywracających społeczeństwu niezakłamaną pamięć o Janie Czochralskim było uroczyste spotkanie w Pałacu na Wodzie w Łazienkach Królewskich w dniu 27 października 2011 roku. Wówczas to, nazwisko Jana Czochralskiego zostało dodane do Panteonu Odkrywców i Wynalazców Polskich. Gospodarzem tej uroczystości był przewodniczący Kapituły, prof. Michał Kleiber, laudację miał zaszczyt wygłosić drugi ze współautorów (MN), a postulat – prof. Bogusław Smólski. W dniu 27 kwietnia 2012 roku, dzięki inicjatywie pierwszej ze współautorów (WK), w Politechnice Warszawskiej zorganizowano przełomowe sympozjum naukowe „Jan Czochralski – światowej sławy wynalazca i inżynier (1885–1953), doktor honoris causa Politechniki Warszawskiej”. W sympozjum wzięło udział wielu wybitnych naukowców z towarzystw naukowych, przedstawiciele władz akademickich, studenci i rodzina Jana Czochralskiego. Przed oficjalnym spotkaniem, w dawnym miejscu pracy uczonego, odsłonięto tablice pamiątkowe oraz nazwano jego imieniem aulę wykładową, a Biblioteka Główna PW wydała jego dzieła zebrane.

Dzięki wymienionym przedsięwzięciom, pojawiła się przychylna atmosfera dla uhonorowania Jana Czochralskiego w 60-tą rocznicę śmierci, w formie ustanowienia przez Sejmu RP roku 2013 Rokiem Jana Czochralskiego, którego obchody miał zaszczyt koordynować drugi ze współautorów (MN). Z jego inicjatywy, powołano dwa komitety do realizacji obchodów: Komitet Honorowy Obchodów Roku Jana Czochralskiego, któremu przewodniczył trzeci ze współautorów (JS), pełniący funkcję Rektora PW kolejnej kadencji, oraz Komitet Organizacyjny. Do Komitetów zaproszono czołowych przedstawicieli towarzystw naukowych oraz najwyższych władz państwowych i wybitne osobistości świata nauki. Za główny cel działań przyjęto upowszechnianie wiedzy na temat życia i dzieła Patrona Roku. Wcześniej, z inicjatywy trzeciego ze współ-

autorów (JS) Senat PW ogłosił rok 2013 Rokiem Jana Czochralskiego w Politechnice Warszawskiej.

Najgorętsze podziękowania należą się w tym miejscu podsekretarzowi stanu w MNiSzW, prof. Jackowi Gulińskiemu, który z racji zainteresowań naukowych rozumiał konieczność działań na rzecz upowszechnienia osiągnięć Jana Czochralskiego. Dzięki jego poparciu, Ministerstwo aktywnie wspierało wiele ważnych inicjatyw związanych z rocznicą.

W ramach obchodów Roku Jana Czochralskiego, zorganizowano m.in. dwa ważne wydarzenia międzynarodowe: 17th *International Conference on Crystal Growth and Epitaxy*, ICCG-17 w Warszawie oraz 15th *International Summer School on Crystal Growth*, ISSCG-15 w Gdańsku. Komitet Organizacyjny wspierał też wiele inicjatyw lokalnych, upamiętniających Czochralskiego, zarówno w jego rodzinnej Kcyni, jak w wielu innych związanych z nim miejscowościach. Ponadto, co szczegółowo udokumentowane jest na stronie internetowej Komitetu, udało się zainteresować uroczystościami jubileuszowymi wiele mediów.

Wierzymy, że działania te przyniosły trwałe rezultaty. Niewątpliwie znacznie wzrósł poziom wiedzy o Janie Czochralskim, a na Politechnice Warszawskiej oraz na terenie Warszawy i całego kraju pojawiły się nowe tablice pamiątkowe, przypominające jego wielkie osiągnięcia. Jan Czochralski jest dziś obecny w podręcznikach szkolnych, na Festiwalach Nauki jego metoda otrzymywania monokryształów stanowi wielką atrakcję dla młodzieży, w telewizji regularnie pokazywane są filmy o wielkim uczonym, powstało też wiele audycji radiowych i nowych publikacji o charakterze naukowym i biograficznym. Wiele działań, np. działania edukacyjne prowadzone przez Politechnikę Warszawską i Centrum Nauki Kopernik, ma charakter długofalowy, a ich skuteczność będzie można ocenić dopiero po latach.

Szczycąc się sukcesami, należy też odnotować pewne niepowodzenia. Komisja ds. Nazewnictwa przy Radzie m.st. Warszawy odmówiła zmiany ul. Rektorskiej na ul. Jana Czochralskiego, a w planach emisyjnych NBP nie zaplanowano wybicia monety z wizerunkiem tego wielkiego uczonego.

Mamy wszakże nadzieję, że udało nam się przywrócić pamięć o Janie Czochralskim – zarówno społeczności naukowej, jak i całemu społeczeństwu. Wszyscy bowiem mamy prawo do dumy z imponującego dorobku naukowego naszego rodaka i jego wpływu na współczesną technologię. Wyrażamy głębokie podziękowanie wszystkim, którzy pomogli w przywróceniu Janowi Czochralskiemu dobrego imienia i zasłużonej pozycji naukowej.

Literatura (wybrana)

- [1] M. Nader (red.): „Rok Jana Czochralskiego, Tom 1, Zarys biografii i dokumentacja historyczna”, *Zeszyty Historyczne Politechniki Warszawskiej*, nr 15/2014, 2014, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, ISSN 1427-308X, 202 s.
- [2] M. Nader (red.): „Rok Jana Czochralskiego, Tom 2, Pamięci Profesora Jana Czochralskiego, Wybór publikacji”, *Zeszyty Historyczne Politechniki Warszawskiej*, nr 16/2014, 2014, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, ISSN 1427-308X, 151 s.
- [3] M. Nader (red.): „Rok Jana Czochralskiego, Tom 3, płyta CD – Wydarzenia roku Jana Czochralskiego”, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2014.
- [4] M. Nader, P. Kieraciński (red.): „2013 Rok Czochralskiego”, *Forum Akademickie – dodatek*, listopad 2013, 12 s.
- [5] A. Pajączkowska, M. Nader, E. Talik: „Jan Czochralski prekursor współczesnej elektroniki. Stulecie odkrycia metody krystalizacji”, 2013, Muzeum Politechniki Warszawskiej, ISBN 978-83-7814-180-8, 63 s.
- [6] P. E. Tomaszewski „Powrót. Rzecz o Janie Czochralskim”, Oficyna wydawnicza ATUT, ISBN 978-83-7432-817-3, Wrocław 2012, 308 s.



Historia Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów

Keshra Sangwal

Katedra Fizyki Stosowanej Politechniki Lubelskiej, Lublin

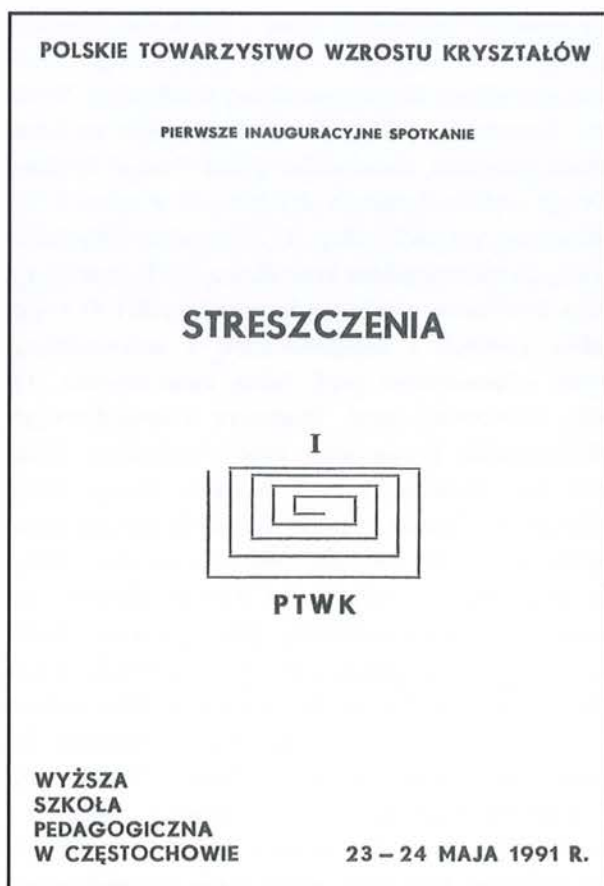
Streszczenie. Przedstawiono krótko i chronologicznie historię założenia i funkcjonowania Polskiego Towarzystwa Wzrostu kryształów (w skrócie PTWK) z przyjętą angielską nazwą Polish Society for Crystal Growth (PSCG). Podano zarys aktywności PTWK w organizowaniu głównych konferencji związanych ze wzrostem i charakteryzacją kryształów oraz składy zarządu, komisji rewizyjnej i kapituły ds. nagród podczas kolejnych kadencji towarzystwa.

Międzynarodowy ruch związany ze wzrostem kryształów ma długą historię, jednakże ruch ten nabrał przyspieszenia, kiedy w 1966 roku powstała Międzynarodowa Organizacja Wzrostu Kryształów (International Organization for Crystal Growth; IOCG) i wraz z jej powstaniem został uruchomiony cykl Międzynarodowych Konferencji Wzrostu Kryształów (International Conference on Crystal Growth; ICCG) organizowanych w różnych krajach przez towarzystwa wzrostu kryształów tych krajów. Z powodu ustroju politycznego i podporządkowania nauki o wzroście kryształów Komitetowi Krystalografii Akademii Nauk środowisko zajmujące się otrzymywaniem kryształów w Polsce długo nie miało możliwości działania jako towarzystwo naukowe współpracujące z IOCG – mimo jej silnego poparcia i zachęty. W niniejszym artykule chciałbym przedstawić krótko i chronologicznie historię założenia i funkcjonowania Polskiego Towarzystwa Wzrostu kryształów (w skrócie PTWK) z przyjętą angielską nazwą: Polish Society for Crystal Growth (PSCG), aktywności PTWK w organizowaniu głównych konferencji związanych ze wzrostem i charakteryzacją kryształów oraz składy zarządu, komisji rewizyjnej i kapituły ds. nagród podczas kolejnych kadencji towarzystwa. Szczegółową informację o aktywności PTWK w trakcie trwania danej kadencji Zarządu Głównego można znaleźć w protokołach z walnych zebrań, znajdujących się w archiwach towarzystwa.

Po transformacji systemu politycznego w Polsce w 1989 roku, podczas pobytu w Hiszpanii autorowi te-

go artykułu przyszła na myśl idea zorganizowania towarzystwa wzrostu kryształów w naszym kraju. Koncepcja założenia towarzystwa w Polsce powstała na podstawie obserwacji towarzystw wzrostu kryształów funkcjonujących w Hiszpanii i Włoszech – z niedużą liczbą członków, organizujących spotkania wzrostu kryształów na forach krajowych. W roku 1990 w związku z przygotowaniem do wydania podręcznika dotyczącego wzrostu kryształów w języku polskim pod redakcją autora tego artykułu (KS) przy współpracy Mariana A. Hermana (Instytut Fizyki PAN, Warszawa), Anny Pajęczkowskiej (Instytut Fizyki PAN, Warszawa) i Antoniego Modrzejewskiego (Instytut Energii Atomowej, Świerk) – koncepcja założenia takiego towarzystwa przybrała wyraźną formę. W realizacji tej inicjatywy autora artykułu (KS) od początku aktywnie uczestniczyła Anna Pajęczkowska a następnie m.in. Julian Auleytner (Instytut Fizyki PAN), Stanisław Hodorowicz (Uniwersytet Jagielloński) i Marian A. Herman (Instytut Fizyki PAN).

Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów zostało powołane do życia 23 maja 1991 roku w Częstochowie, podczas Walnego Zebrania uczestników Pierwszej Polskiej Konferencji Wzrostu Kryształów (First Polish Conference on Crystal Growth; PCCG-1). Walne Zebranie było częścią wyżej wymienionej konferencji, zorganizowanej w Wyższej Szkole Pedagogicznej w Częstochowie w dniach 23–24 maja 1991 roku pod roboczą nazwą „Pierwsze Inauguracyjne Spotkanie Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów”. PCCG-1 została zorganizowana przez autora artykułu, wówczas



Ryc. 1. Okładka książki abstraktów pierwszej inauguracyjnej konferencji wzrostu kryształów

profesora WSP w Częstochowie, a językiem konferencji był język polski. Rycina 1 pokazuje okładkę książki abstraktów tej konferencji.

Jednym z najbardziej znaczących wydarzeń PCCG-1 było nazwanie wykładu inauguracyjnego „Wykładem im. Czochralskiego” (w skrócie: Wykład Czochralskiego) w celu upamiętnienia wkładu Jana Czochralskiego (profesora Politechniki Warszawskiej w latach 1929–1945) w dziedzinę wzrostu kryształów. W rzeczywistości ten symboliczny gest miał na celu przypomnienie młodej generacji Polaków, że prof. Jan Czochralski był z pochodzenia i poczucia narodowego Polakiem, wbrew nieprawdziwym danym w literaturze naukowej i skazaniu Go na niesławę przez polski rząd za rzekomą kolaborację w czasie okupacji hitlerowskiej. Wykład Czochralskiego, obecnie znany pod angielską nazwą Czochralski Lecture, został wygłoszony przez prof. Juliana Auleytnera, czołowego autorytet w kraju w dziedzinie charakteryzacji kryształów techniką dyfrakcji rentgenowskiej. Krótki życiorys i zarys naukowych dokonań prof. Czochralskiego przedstawił dr Paweł E. Tomaszewski (Instytut Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych, Wrocław).

Ze względu na liczbę uczestników, jak i zaprezentowanych prac naukowych, PCCG-1 była konferencją stosunkowo małą. Ogółem wzięło w niej udział 29 osób, wygłoszono 5 wykładów (łącznie z dwoma wymienionymi powyżej) oraz 19 komunikatów.

Pierwsze Walne Zebranie zatwierdziło zarys Statutu Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK), mającego swoją siedzibę przy Uniwersytecie Jagiellońskim w Krakowie. Walne Zebranie zaaprobało dwuletnią kadencję Zarządu Głównego i wybrało grono zarządu głównego i komisji rewizyjnej. Wyniki wyborów na kadencję 1991–1993 podano niżej.

Zarząd Główny:

- Anna Pajączkowska (IF PAN, Warszawa), prezes;
- Stanisław Hodorowicz (UJ, Kraków), prezes-elekt;
- Waldemar Giersz, sekretarz;
- Keshra Sangwał, sekretarz-elekt;
- Ryszard Kubiak, skarbnik.

Komisja Rewizyjna:

- Stanisław Bednarski (Instytut Energii Atomowej, Świerk), przewodniczący;
- Ewa Mielniczek (WSP, Częstochowa), członek;
- Ewa Talik (Uniwersytet Śląski), członek.

Bezpośrednio po PCCG-1 dokumenty podpisane przez Annę Pajączkowską, Ryszarda Kubiaka, Stanisława Hodorowicza, Keshrę Sangwala i Ewę Talik, jako członków-założycieli PTWK, zostały złożone w Sądzie Wojewódzkim w Krakowie w celu oficjalnej rejestracji Towarzystwa. Na podstawie decyzji I Wydziału Sądu Wojewódzkiego w Krakowie, PTWK zostało zarejestrowane pod numerem Ns. Rej. ST 39/92 w dniu 08 czerwca 1992 roku.

W czerwcu 1992 roku, w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, została zorganizowana przez Annę Pajączkowską jednodniowa konferencja (PCCG-2). Na tej konferencji zaprezentowano tylko wykłady. Wykład Czochralskiego wygłosił prof. Cornellius S.F. Woensdregt (Uniwersytet w Utrechcie, Holandia), znany specjalista w dziedzinie morfologii kryształów, zwłaszcza w zakresie teorii łańcuchów okresowych wiązań (Periodic Bond Chain theory; PBC theory) zapoczątkowanej przez Hartmana i Perdoka w 1955 roku.

PCCG-3 została zorganizowana przez Annę Pajączkowską w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie w dniach 27–28 maja 1993 r. W porównaniu z PCCG-1, PCCG-3 była konferencją dużo większą a językiem obowiązującym na konferencji był język angielski. Oprócz Wykładu Czochralskiego wygłoszonego przez prof. Romana Pampucha (AGH, Kraków), czołowego specjalistę z dziedziny ceramiki, miało miejsce 14 wykładów na zaproszenie oraz 5 komunikatów. Ponadto, odbyła się sesja posterowa z 30 prezentowanymi praca-

mi. Liczba wszystkich uczestników wyniosła około 90, w tym 8 z zagranicy.

Podczas PCCG-3 Walne Zebranie wybrało prezesa-elekta, sekretarza-elekta i skarbnika, a prezes-elekt i sekretarz-elekt z poprzednich wyborów w Częstochowie przejęli pełnienie obowiązków w zarządzie głównym nowej kadencji. Odbyły się ponadto wybory do komisji rewizyjnej. Skład zarządu głównego i komisji rewizyjnej na kadencję 1993–1995 podano niżej.

Zarząd Główny:

- ▶ Stanisław Hodorowicz (UJ, Kraków), prezes;
- ▶ Marian A. Herman (IF PAN, Warszawa), prezes-elekt;
- ▶ Keshra Sangwał (Politechnika Lubelska), sekretarz;
- ▶ Tadeusz Łukasiewicz (ITME, Warszawa), sekretarz-elekt;
- ▶ Janusz M. Olchowik (Politechnika Lubelska), skarbnik.

Komisja Rewizyjna:

- ▶ Stanisław Bednarski (Instytut Energii Atomowej, Świerk), przewodniczący;
- ▶ Ewa Mielniczek (WSP, Częstochowa), członek;
- ▶ Ewa Talik (Uniwersytet Śląski), członek.

Na Zebraniu Zarządu Głównego PTWK w Krakowie wiosną 1994 roku podjęto istotne decyzje dotyczące organizowania imprez naukowych przez Towarzystwo. Zdecydowano, że w przyszłości nazwę „PCCG” i odpowiedni numer będą miały tylko te cykliczne konferencje, które będą połączone z Walnym Zjazdem Członków PTWK. Wszystkie inne konferencje i seminaria, mające miejsce w czasie kadencji Zarządu, będą traktowane jako dodatkowe imprezy organizowane przez Towarzystwo.

PCCG-4 została zorganizowana w Krakowie w dniach 7–9 maja 1995 roku przez Stanisława Hodorowicza z Wydziału Chemii UJ. Wykład Czołchralskiego wygłosił prof. Andrzej Kisiel (Uniwersytet Jagielloński). Podczas PCCG-4 zaprezentowano 10 wykładów na zaproszenie oraz 5 krótkich komunikatów. Sesja posterowa liczyła 30 prac. Niestety, abstrakty nie zostały wydrukowane w formie książki abstraktów, jednakże niektóre artykuły zostały później wydane w zeszycie ITME Materiały Elektroniczne (1996). Liczba uczestników wyniosła około pięćdziesięciu, w tym jeden z zagranicy.

W czasie Walnego Zebrania Członków podczas PCCG-4 zaaprobowano kilka kluczowych zmian w Statucie i strukturze Zarządu Głównego. Pierwsza zmiana dotyczyła kadencyjności Zarządu. Wobec 3 letniego okresu Zarządu Międzynarodowej Organiza-

cji Wzrostu Kryształów, gdzie PTWK jest reprezentowana przez swojego Prezesa, i cyklicznej, trzyletniej organizacji Międzynarodowej Konferencji Wzrostu Kryształów, Walne Zebranie przyjęło trzyletni okres pełnienia obowiązków przez Zarząd Główny. Druga zmiana dotyczyła działalności w ramach Towarzystwa czterech sekcji: 1) kryształów objętościowych, 2) mikrostruktur krystalicznych, 3) charakteryzacji kryształów i struktur krystalicznych i 4) kryształów ciekłych i molekularnych, z przewodniczącymi, odpowiednio: prof. Anną Pajączkowską (ITME, Warszawa), prof. Maciejem Oszwałdowskim (Politechnika Poznańska), prof. Andrzejem Kisielem (UJ, Kraków) i prof. Józefem Żmiją (WAT, Warszawa). Trzecia zmiana dotyczyła powiększenia liczby członków Zarządu. Walne Zebranie przyjęło poprawkę w Statucie, iż Zarząd Główny powinien być reprezentowany przez: prezesa, prezesa-elekta, przewodniczących poszczególnych sekcji, sekretarza i skarbnika. Ta poprawka była uznana za niezbędną dla sprawnego funkcjonowania Towarzystwa. Walne Zebranie zaleciło, by sekretarz i skarbnik pochodzili z tej instytucji, gdzie Towarzystwo ma swoją siedzibę. Wybory wyłoniły na kadencję 1995–1998 grono osób wymienionych poniżej.

Zarząd Główny:

- ▶ Marian A. Herman (Instytut Technologii Próżniowej, Warszawa), prezes;
- ▶ Keshra Sangwał (Politechnika Lubelska), prezes-elekt;
- ▶ Stanisław Hodorowicz (Uniwersytet Jagielloński), eks-prezes;
- ▶ Andrzej Olech (Uniwersytet Jagielloński), sekretarz;
- ▶ Barbara Borzęcka-Prokop (Uniwersytet Jagielloński), skarbnik;
- ▶ Anna Pajączkowska (ITME, Warszawa), członek;
- ▶ Maciej Oszwałdowski (Politechnika Poznańska), członek;
- ▶ Andrzej Kisiel (Uniwersytet Jagielloński), członek;
- ▶ Józef Żmija (WAT, Warszawa), członek;
- ▶ Tadeusz Łukasiewicz (ITME, Warszawa), członek.

Komisja Rewizyjna:

- ▶ Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska), przewodniczący;
- ▶ Ewa Talik (Uniwersytet Śląski, Katowice), członek;
- ▶ Izabela Pracka (ITME, Warszawa), członek.

W latach 1995–1998 rozpoczęły swoją działalność i zorganizowały sympozja Sekcje: Kryształów Objętościowych oraz Mikrostruktur Krystalicznych. Prof. Andrzej Kisiel uznał, że nie ma zapotrzebowania na organizowanie Sekcji Charakteryzacji.

Piąta Polska Konferencja Wzrostu Kryształów (PCCG-5) została zorganizowana w Nałęczowie w dniach 10–14 maja 1998 roku przez Keshrę Sangwałę. Wykład Czochralskiego został wygłoszony przez prof. Władysława Piekarczyka (Instytut Fizyki PAN, Warszawa), czołowego specjalistę z dziedziny syntezy warstw diamentowych. W PCCG-5 brało udział około 80 uczestników, w tym 20 z zagranicy. Na Konferencji zaprezentowano 20 wykładów na zaproszenie, w tym Wykład Czochralskiego wygłoszony przez prof. Władysława Piekarczyka, 15 komunikatów i 43 postery. Artykuły oparte na pracach prezentowanych na Konferencji zostały opracowane przez Keshrę Sangwałę i opublikowane w specjalnym zeszycie czasopisma *Crystal Research and Technology*, 34, nr 5–6, (1999).

Podczas PCCG-5, Walne Zebranie odbyło się 11 maja. Jedną z najważniejszych decyzji podjętych na tym zebraniu było przeniesienie siedziby Towarzystwa z Krakowa do Warszawy, głównie z uwagi na niedogodności odczuwane przez ówczesny Zarząd. Zgodnie z propozycją prezesa prof. M. A. Hermana, Walne Zebranie powierzyło zadanie animacji Sekcji Kryształów Ciekłych i Molekularnych prof. Waldemarowi Kłosowiczowi (WAT, Warszawa). W trakcie odrębnych zebrań trzech sekcji wybrano ich przewodniczących i zastępców. W wyborach zastosowano prostą procedurę. Spośród zgłoszonych kandydatów kandydat z największą ilością oddanych na niego głosów zostawał przewodniczącym a, drugi w kolejności jego zastępcą. Wynik był następujący:

- ▶ Sekcja Kryształów Objętościowych – prof. Władysław Piekarczyk i prof. Stanisław Krukowski;
- ▶ Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych – prof. Maciej Oszałdowski i prof. Zbigniew Żytkiewicz;
- ▶ Sekcja Kryształów Ciekłych i Molekularnych – dr Stanisław Kłosowicz i dr Andrzej Olech.

Poniżej podano spis członków zarządu głównego i komisji rewizyjnej na kadencję 1998–2001.

Zarząd Główny:

- ▶ Keshra Sangwał (Politechnika Lubelska), prezes;
- ▶ Anna Pajęczkowska (ITME, Warszawa), prezes-elekt;
- ▶ Marian A. Herman (Instytut Technologii Próżniowej, Warszawa), eks-prezes;
- ▶ Tadeusz Łukasiewicz (ITME, Warszawa), sekretarz;
- ▶ Wiesław Polak (Politechnika Lubelska), sekretarz techniczny;
- ▶ Dorota Pawlak (ITME, Warszawa), skarbnik;
- ▶ Władysław Piekarczyk (Instytut Fizyki PAN, Warszawa), członek;

- ▶ Maciej Oszałdowski (Politechnika Poznańska), członek;

- ▶ Stanisław Kłosowicz (WAT, Warszawa), członek.

Komisja Rewizyjna:

- ▶ Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska), przewodniczący;

- ▶ Krystyna Wokulska (Uniwersytet Śląski, Katowice), członek;

- ▶ Krystyna Mazur (ITME), członek.

W kadencji 1998–2001, Sekcje Kryształów Objętościowych i Mikrostruktur Krystalicznych aktywnie uczestniczyły w organizowaniu sympozjów krajowych i konferencji międzynarodowych, jednakże aktywność Sekcji Kryształów Molekularnych i Ciekłych była niewielka. Jednym z najważniejszych osiągnięć tej kadencji było uruchomienie strony internetowej PTWK z podstawową informacją o Zarządzie Głównym, członkach towarzystwa i ich adresach, konferencjach organizowanych przez PTWK oraz innych pokrewnych imprezach. Dr Wiesław Polak podjął i wykonał żmudne zadanie uruchomienia tej strony.

Szósta Polska Konferencja Wzrostu Kryształów (PCCG-6) została zorganizowana w ośrodku wypoczynkowo-rekreacyjnym Malta w Poznaniu w dniach 20–23 maja 2001 roku przez Macieja Oszałdowskiego. Wykład Czochralskiego wygłosiła prof. Bożena Hilczer (Instytut Fizyki Molekularnej PAN, Poznań), światowej sławy specjalista z dziedziny dielektryków i ferroelektryków. W PCCG-6 brało udział ponad 120 uczestników, w tym 38 z zagranicy. Ogółem na konferencji zaprezentowano 18 wykładów na zaproszenie, w tym specjalny wykład dotyczący historii wzrostu kryształów jako dyscypliny naukowej, wygłoszony przez prof. Raymonda Kerna (Francja) oraz 13 komunikatów i ponad 80 posterów. Artykuły oparte na pracach przedstawionych na Konferencji zostały opublikowane w specjalnym zeszycie czasopisma *Crystal Research and Technology*, tom 36, nr 8–10 (2001), pod redakcją gościnną Keshry Sangwały.

Należy przypomnieć tutaj, że prof. Raymond Kern był jednym z pierwszych Prezesów Międzynarodowej Organizacji Wzrostu Kryształów (International Organization for Crystal Growth; IOCG). Ponadto, w konferencji uczestniczyli z Japonii m.in. prof. Tatau Nishinaga (wieloletni Prezes IOCG) i prof. Ichiro Sunagawa (pierwszy użytkownik mikroskopu kontrastu fazowego do badań powierzchni minerałów w początku lat sześćdziesiątych dwudziestego wieku). Po rozmowie z prof. Nishinagą na tej konferencji PTWK złożyło odpowiednie pismo na jego ręce z deklaracją o możliwości i chęci zorganizowania międzynarodowej konferencji wzrostu kryształów w Polsce w 2010 roku.

Podczas PCCG-6 Walne Zebranie PTWK odbyło się 21 maja. Wśród ważniejszych uchwał Walnego Zebrania należy wyliczyć:

- 1) decyzję o dalszym istnieniu Sekcji Kryształów Ciekłych i Molekularnych mimo jej skromnej aktywności w ostatniej kadencji;
- 2) powołanie pięciosobowej Kapituły do przyznawania nagród PTWK za wyróżniające się prace magisterskie i doktorskie;
- 3) na wniosek przewodniczącego Sekcji Kryształów Ciekłych i Molekularnych dr. Waldemara Kłosowicza (WAT) Walne Zebranie upoważniło Zarząd do podjęcia ostatecznej decyzji w tej sprawie po Międzynarodowej Konferencji Ciekłych Kryształów we wrześniu 2001 roku (Sekcja ta ostatecznie została rozwiązana 22 października 2001 r. na Zebraniu Zarządu).

Podczas odrębnych zebrań pozostałych sekcji wybrano ich przewodniczących i zastępców. Wyniki tych wyborów były następujące:

- ▶ Sekcja Kryształów Objętościowych – prof. Marek Kozielski (przewodniczący) i prof. Keshra Sangwał (wiceprzewodniczący),
- ▶ Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych – prof. Maciej Oszałdowski (przewodniczący) i prof. Zbigniew R. Żytkiewicz (wiceprzewodniczący).

Poniżej podano skład zarządu głównego, komisji rewizyjnej i kapituły nagród na kadencję 2001–2004.

Zarząd Główny:

- ▶ Anna Pajączkowska (ITME, Warszawa), prezes;
- ▶ Stanisław Krukowski (IBW Unipress, Warszawa), prezes-elekt;
- ▶ Keshra Sangwał (Politechnika Lubelska), eks-prezes;
- ▶ Marek Berkowski (IF PAN, Warszawa), sekretarz;
- ▶ Barbara Kaczmarek (ITME, Warszawa), skarbnik;
- ▶ Marek Kozielski (Politechnika Poznańska), członek;
- ▶ Maciej Oszałdowski (Politechnika Poznańska), członek.

Komisja Rewizyjna:

- ▶ Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska), przewodniczący;
- ▶ Dobrosława Kasprowicz (Politechnika Poznańska), członek;
- ▶ Jarosław Kisielewski (ITME, Warszawa), członek.

Kapituła nagród:

- ▶ Bożena Hilczar (Inst. Fizyki Molekularnej PAN, Poznań), przewodnicząca;
- ▶ Maciej Oszałdowski (Politechnika Poznańska), członek;
- ▶ Antoni Rogalski (WAT, Warszawa), członek;
- ▶ Keshra Sangwał (Politechnika Lubelska), członek;

- ▶ Stanisław Krukowski (IBW Unipress, Warszawa), członek.

Wspólnie z Instytutem Fizyki Stosowanej Wojskowej Akademii Technicznej Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów zorganizowało w dniach 14–18 października 2002 roku w WDW Kościelisko w Zakopanem Trzecią Międzynarodową Konferencję Kryształów Stałych – Materiałoznawstwo i Zastosowania (Third International Conference on Solid State Crystals – Materials Science and Applications; ICSSC-3). Konferencję zorganizował Antoni Rogalski, a zakres tematyczny konferencji obejmował: wzrost kryształów, charakteryzację i zastosowania materiałów w postaci ciał stałych, materiały i warstwy nanostrukturalne, przyrządy optoelektroniczne oraz organiczne materiały dla elektroniki.

W powyższej konferencji brało udział 140 uczestników z dziesięciu krajów. Ogółem na konferencji zaprezentowano 25 wykładów zaproszonych, 32 komunikaty i ponad 136 posterów. Z racji szerokiego zakresu tematów konferencji, organizatorzy wydali artykuły oparte na materiałach prezentowanych na konferencji w specjalnym zeszycie *Proceedings SPIE* 5136 (2002), pod gościnną redakcją Antoniego Rogalskiego oraz w specjalnym zeszycie czasopisma *Crystal Research and Technology* 38, nr 3–5 (2003), pod redakcją gościnną Keshry Sangwala. Podczas tej konferencji podjęto ważną decyzję o organizowaniu w przyszłości konferencji z cyklu ICSSC przez PTWK oraz że zostaną one połączone z konferencjami z cyklu PCCG.

Konferencja ICSSC-4/PCCG-7 była zorganizowana przez Annę Pajączkowską w dniach 16–20 maja 2004 roku w Kościelisku-Zakopanem. Wykład Czołharskiego wygłosił prof. Robert F. Sekerka (Carnegie Mellon University, Pittsburgh, USA), najbardziej znany z opracowania kryterium niestabilności morfologicznej Mullina–Sekerki. W połączonej konferencji ICSSC-4/PCCG-7 brało udział 175 uczestników, w tym ponad 70 spoza Polski. Ogółem na Konferencji zaprezentowano 21 wykładów zaproszonych, 18 komunikatów i 120 posterów. Liczba uczestników ogółem była o 30% wyższa od liczby uczestników w ICSSC-3 zorganizowanej w 2002 roku i o około 50% wyższa od liczby uczestników w PCCG-3 zorganizowanej w 2001 roku. Prezentacje dotyczyły: 1) kryształów objętościowych i 2) warstw epitaksjalnych, wielowarstw i nanokryształów. Z racji ogromnej różnorodności tematów, artykuły przeglądowe i oryginalne – oparte na zaproszonych wykładach oraz ustnych i posterowych prezentacjach – były opublikowane w dwóch czasopismach: *Opto-Electronic Review*,

11, nr 1–2 (2003), oraz *Crystal Research and Technology*, 40, nr 4–5 (2005), odpowiednio z Antonim Rogalskim i Keshrą Sangwalem jako ich gościnnymi redaktorami.

Konferencja ICSSC-4/PCCG-7 była największym spotkaniem w Polsce, obejmującym większość zagadnień dotyczących wzrostu i zastosowań materiałów krystalicznych. Celem połączonej konferencji było zapewnienie naukowcom i inżynierom interdyscyplinarnego forum do wymiany wyników badań i doświadczeń w różnych dziedzinach otrzymywania i zastosowania kryształów objętościowych i cienkich warstw w opto- i nanotechnologii. Konferencja obejmowała następujące tematy: 1) wzrost kryształów, 2) charakteryzacja i zastosowania materiałów stałych, 3) materiały i filmy nanostrukturalne oraz 4) przyrządy opto- i mikroelektroniczne.

Kapituła ds. Nagród przyznała po raz pierwszy w drodze konkursu nagrodę za pracę doktorską. Laureatką konkursu została dr Magdalena Skutecka (promotor: prof. Ewa Talik, Uniwersytet Śląski). Dr Skutecka zaprezentowała tezy oraz wyniki swojej pracy na konferencji ICSSC-4/PCCG-7.

Walne Zebranie PTWK, na którym wybrano Prezesa-elekta na kadencję 2007–2010, Sekretarza, Sekretarza Technicznego oraz Skarbnika odbyło się 17 maja. Podczas odrębnych zebrań poszczególnych sekcji wybrano ich przewodniczących i zastępców. Wyniki tych wyborów były następujące:

- ▶ Sekcja Kryształów Objętościowych – prof. Ewa Talik (przewodnicząca) i prof. Sławomir Mielcarek (vice-przewodniczący),
- ▶ Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych – prof. Michał Leszczyński (przewodniczący) i prof. Grzegorz Gładyszewski (viceprzewodniczący).

Poniżej podano listę członków zarządu głównego, komisji rewizyjnej i kapituły nagród na kadencję 2004–2007.

Zarząd Główny:

- ▶ Stanisław Krukowski (IBW Unipress, Warszawa), prezes;
- ▶ Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska, prezes-elekt);
- ▶ Anna Pajęczkowska (ITME, Warszawa), eks-prezes;
- ▶ Dorota Pawlak (ITME, Warszawa), sekretarz;
- ▶ Tomasz Klimczuk (Politechnika Gdańska), sekretarz techniczny;
- ▶ Bolesław Łuczek (IBW Unipress, Warszawa), skarbnik;
- ▶ Ewa Talik (Uniwersytet Śląski, Katowice), członek;
- ▶ Michał Leszczyński (IBW Unipress, Warszawa); członek.

Komisja Rewizyjna:

- ▶ Marek Kozielski (Politechnika Poznańska), przewodniczący;
- ▶ Dobrosława Kasprowicz (Politechnika Poznańska), członek;
- ▶ Zygmunt Wokulski (Uniwersytet Śląski, Katowice), członek;
- ▶ Zbigniew R. Żytkiewicz (IF PAN, Warszawa), członek.

Kapituła nagród:

- ▶ Bożena Hilczer (Inst. Fizyki Molekularnej PAN, Poznań), przewodnicząca;
- ▶ Bogusław Mróz (Uniwersytet im Mikołaja Kopernika, Poznań), członek;
- ▶ Marek Godlewski (IF PAN, Warszawa), członek;
- ▶ Keshra Sangwał (Politechnika Lubelska), członek;
- ▶ Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska), członek.

W ramach prowadzenia działalności edukacyjnej dla podnoszenia poziomu młodych kadr naukowych został uruchomiony, przygotowany po raz pierwszy, w 2005 roku, a następnie kontynuowany w 2006 roku, cykl rocznych wykładów na temat Fizyki i Technologii Wzrostu Kryształów. Wykłady te odbywały się w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie przy Al. Lotników 32/46. Wykłady prowadzili prof. S. Krukowski, prof. M. Leszczyński oraz prof. Z. Żytkiewicz. W ramach tych wykładów zostali dodatkowo zaproszeni prof. K. Sangwał, doc. P. Perlin oraz dr S. Kret.

Następna połączona Konferencja ICSSC-5/PCCG-8 została zorganizowana przez Stanisława Krukowskiego w dniach 20–24 maja 2007 roku w Kościelisku-Zakopanem. Wykład Czochralskiego wygłosił prof. Georg Müller (Universität Erlangen-Nürnberg, Niemcy), światowej sławy specjalista z dziedziny procesów transportu w fazie roztopionej podczas wzrostu. Konferencja ICSSC-5/PCCG-8 była zorganizowana po raz drugi przez PTWK. Tak jak poprzednio, konferencja ta obejmowała następujące tematy: 1) wzrost kryształów, 2) charakteryzacja i zastosowania materiałów stałych, 3) materiały i filmy nanostrukturalne oraz 4) przyrządy opto- i mikroelektroniczne.

W konferencji ICSSC-5/PCCG-8 brało udział 160 uczestników, w tym 60 uczestników zagranicznych. Na konferencji zaprezentowano 23 wykłady zaproszone, 15 ustnych komunikatów i 153 postery. Tak jak w poprzedniej połączonej konferencji zawartość prezentacji dotyczyła głównie: 1) kryształów objętościowych i 2) warstw epitaksjalnych, wielowarstw i nanokryształów. Z racji ogromnej różnorodności tematów, artykuły przeglądowe i oryginalne oparte na zaproszonych wykładach oraz ustnych i posterowych prezen-

tacjach, były opublikowane w dwóch czasopismach: *Opto-Electronic Review*, 16, nr 1 (2008), pod gościnną redakcją Antoniego Rogalskiego oraz *Crystal Research and Technology*, 42, nr 12 (2007), pod gościnną redakcją Keshry Sangwała. Rycina 2 pokazuje okładkę książki abstraktów, a fotografia 1 przedstawia grupowe zdjęcie uczestników konferencji ICSSC-5/PCCG-8.

Kapituła ds. Nagród przyznała po raz drugi nagrody za prace doktorskie, a otrzymali je dr Jarosław Borc (promotor: prof. Keshra Sangwał, Politechnika Lubelska) oraz dr Iwona Jóźwik (promotor: prof. Jan M. Olchowik, Politechnika Lubelska). Dr Borc zaprezentował tezy oraz wyniki swojej pracy na konferencji PCCG-8/ICSSC-5. Ze względu na nieobecność w kraju dr Jóźwik nie zaprezentowała wyników swojej pracy na konferencji.

Walne Zebranie PTWK, podczas którego wybrano prezesa-elekta PTWK, sekretarza, sekretarza technicznego oraz skarbnika odbyło się 21 maja. Na zebraniach sekcji wybrano ich przewodniczących i zastępców. Wyniki wyborów w sekcjach były następujące:

- Sekcja Kryształów Objętościowych – Dorota A. Pawlak (ITME, Warszawa – przewodnicząca) Anna Pajęczkowska (ITME, Warszawa – wiceprzewodnicząca);
- Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych – Zbigniew R. Żytkiewicz (IF PAN, Warszawa – przewodniczący) i Michał Leszczyński (IWC PAN, Warszawa wiceprzewodniczący).

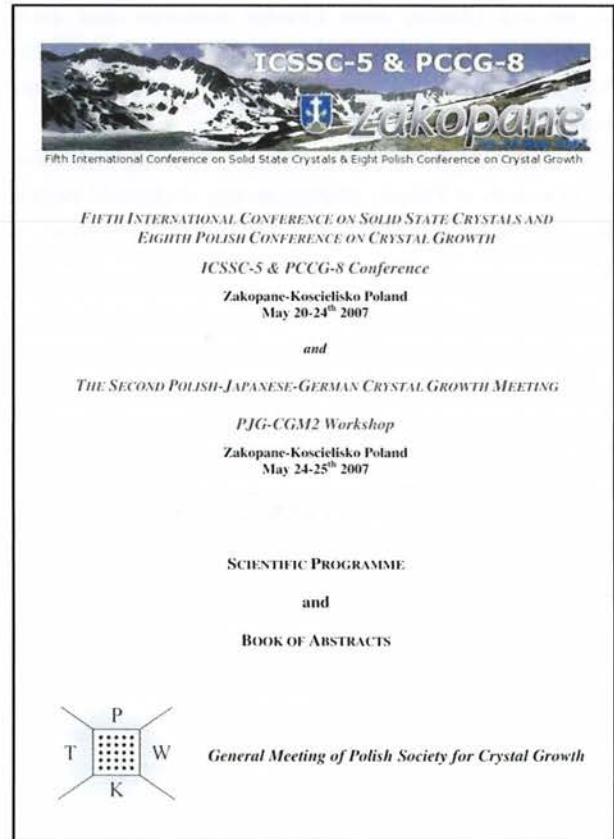
Poniżej podany jest spis członków zarządu głównego, komisji rewizyjnej i kapituły nagród na kadencję 2007–2010).

Zarząd Główny:

- Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska), prezes;
- Ewa Talik (Uniwersytet Śląski, Katowice), prezes-elekt;
- Stanisław Krukowski (IBW Unipress, Warszawa), eks-prezes;
- Ludwika Lipińska (ITME, Warszawa), sekretarz;
- Tomasz Klimczuk (Politechnika Gdańska), sekretarz techniczny;
- Bolesław Łucznik (IBW Unipress, Warszawa), skarbnik;
- Dorota A. Pawlak (ITME, Warszawa), członek;
- Zbigniew R. Żytkiewicz (IF PAN, Warszawa), członek.

Komisja Rewizyjna:

- Marek Kozielski (Politechnika Poznańska), przewodniczący;
- Dobrosława Kasproicz (Politechnika Poznańska), członek;



Ryc. 2. Okładka książki abstraktów konferencji ICSSC-5/PCCG-8 zorganizowanej przez PTWK w 2007 roku tj. po szesnastu latach od założenia PTWK

- Zygmunt Wokulski (Uniwersytet Śląski, Katowice), członek.

Kapituła ds. Nagród:

- Mirosław Drozdowski (Politechnika Poznańska), przewodniczący;
- Jadwiga Bąk-Misiuk (IF PAN, Warszawa), członek;
- Włodzimierz. Kucharczyk (Politechnika Łódzka), członek;
- Tadeusz Łukasiewicz (ITME, Warszawa), członek;
- Anna Pajęczkowska (ITME, Warszawa), członek;
- Ewa Talik (Uniwersytet Śląski, Katowice), członek.

Następna połączona konferencja z cyklu ICSSC/PCCG była zorganizowana pod nazwą „The Ninth International Conference of Polish Society for Crystal Growth (ICPSCG-9)” przez Wojciecha Sadowskiego w dniach 23–27 maja 2010 roku w gdańskim Sobieszewie. Tak jak poprzednie konferencje organizowane przez PTWK, ICPSCG-9 stanowiła największe spotkanie w Polsce, a jej zakres obejmował z grubsza dwie części: wzrost kryształów oraz optoelektronika. Część wzrostowa dotyczyła różnorodnych aspektów wzrostu kryształów,



Fot. 1. Grupowe zdjęcie uczestników połączonej konferencji ICSSC-5/PCCG-8 zorganizowanej przez PTWK w 2007 roku. Zdjęcie dzięki uprzejmości czasopisma *Cryst. Res. Technol.* 42, 1147, 2007, Copyright Wiley-VCH

takich jak dynamika wzrostu oraz własności i charakterystyka materiałów krystalicznych, a część optoelektroniczna dotyczyła zastosowań materiałów krystalicznych, głównie półprzewodnikowych, w przyrządach elektrycznych i optoelektronicznych.

W ICPSCG-9 brało udział 130 uczestników, w tym 90 z Polski. Wykład Czochralskiego wygłosił prof. Robert J. Cava z Princeton University (USA). Ponadto wygłoszono 19 wykładów zaproszonych, 18 ustnych komunikatów i zaprezentowano 94 postery. Tematy wykładów i prezentacji obejmowały: podstawowe procesy zachodzące podczas wzrostu kryształów objętościowych, charakteryzując kryształy różnymi metodami oraz zastosowania materiałów krystalicznych. Z racji ogromnej różnorodności tematów artykuły przeglądowe i oryginalne oparte na zaproszonych wykładach oraz ustnych i posterowych prezentacjach były opublikowane w czasopiśmie *Crystal Research and Technology*, 45, nr 12 (2010), pod gościnną redakcją Keshry Sangwala, oraz w regularnych zeszytach czasopisma *Opto-Electronic Review*.

Kapituła ds. Nagród wyróżniła dwie powstałe w tej kadencji rozprawy doktorskie w następującej kolejności: 1) praca doktorska dr. Mateusza Wośko (promotor: dr hab. inż. Regina Paszkiewicz, Prof. PWr) i 2) praca doktorska dr. Moniki Klimczak-Oboz (promotor: prof. dr hab. Ewa Talik, UŚ).

Podczas trwania ICPSCG-9 w dniu 26 maja odbyło się Walne Zebranie PTWK, na którym wybrano Prezesa-elekta, Sekretarza, Sekretarza Technicznego, Skarbnika oraz składy komisji rewizyjnej i kapituły ds. nagród. Nadto, w wyniku głosowania, jawnego wybrano następujących przewodniczących sekcji:

- Sekcja Kryształów Objętościowych – Stanisław Krukowski ((IBW Unipress, Warszawa);
- Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych – Michał Leszczyński (IBW Unipress, Warszawa);
- Sekcja Nanokryształów – Ludmiła Lipińska (ITME, Warszawa);
- Sekcja Biokryształizacji – Jolanta Prywer (Politechnika Łódzka).

Składy zarządu głównego, komisji rewizyjnej i kapituły ds. nagród na kadencję 2010–2013 podano niżej.

Zarząd Główny:

- Ewa Talik (Uniwersytet Śląski, Katowice), prezes;
- Dorota A. Pawlak (ITME, Warszawa), prezes-elekt;
- Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska), eks-prezes;
- Katarzyna Racka-Dzietko (ITME, Warszawa), sekretarz;
- Paweł Zajdel (Uniwersytet Śląski, Katowice), sekretarz techniczny;
- Monika Oboz (Uniwersytet Śląski, Katowice), skarbnik;

- Stanisław Krukowski ((IBW Unipress, Warszawa), członek;
- Michał Leszczyński (IBW Unipress, Warszawa), członek;
- Ludmiła Lipińska (ITME, Warszawa), członek;
- Jolanta Prywer (Politechnika Łódzka), członek.

Komisja Rewizyjna:

- Marek Kozielski (Politechnika Poznańska) – przewodniczący;
- Marek Grinberg (IF PAN, Warszawa);
- Dobrosława Kasprowicz (Politechnika Poznańska).

Kapituła ds. Nagród:

- Keshra Sangwał (Politechnika Lubelska) – przewodniczący Kapituły;
- Mirosław Drozdowski (Politechnika Poznańska);
- Anna Pajęczkowska (ITME, Warszawa);
- Zbigniew Żytkiewicz (IF PAN, Warszawa);
- Dorota A. Pawlak (ITME, Warszawa).

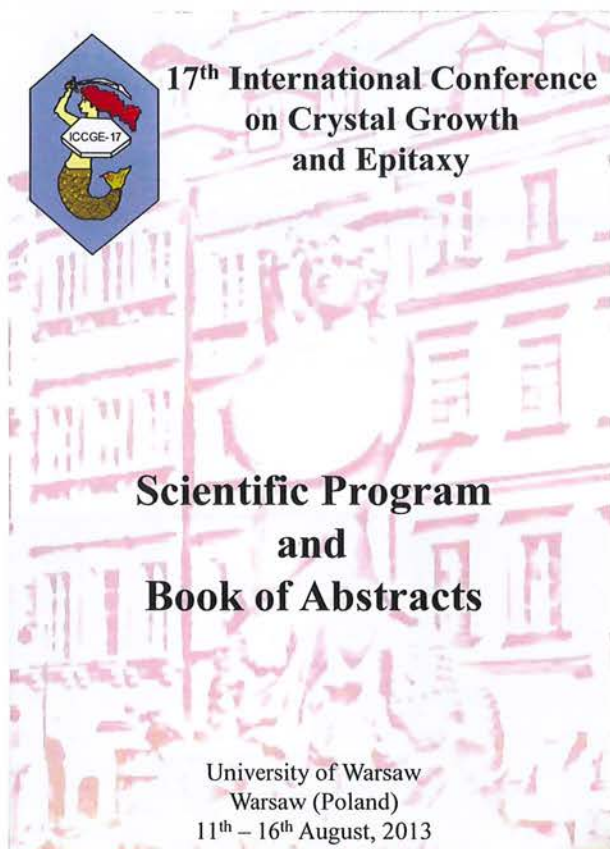
W dniach 15–18 marca 2011 roku PTWK i Niemieckie Towarzystwo Wzrostu Kryształów (Deutsche Gesellschaft fuer Kristallwachstum und Kristallzuechtung; DGKK) zorganizowały we Frankfurcie n/Odrą i Słubicach wspólną konferencję pod nazwą „German Polish Conference on Crystal Growth (GPCCG 2011): Crystalline Materials for Advanced Applications”. Konferencja rozpoczęła się dwudniowym sympozjum pt.: „Materials for photovoltaics”, w którym uczestniczyły m.in. firmy z regionu, zajmujące się tą tematyką oraz naukowcy z obu krajów. Konferencja rozpoczęła się we Frankfurcie, a następnie obrady odbywały się w Collegium Polonicum w Słubicach. Z okazji 20 rocznicy PTWK prof. Anna Pajęczkowska i prof. Keshra Sangwał, założyciele PTWK, otrzymali albumy oraz listy gratulacyjne jako wyraz uznania za ich aktywność w rozwoju nauki o krystalizacji w Polsce. Albumy od PTWK z podpisami członków wręczyła prof. Ewa Talik, ówczesna Prezes PTWK, a listy gratulacyjne wręczył prof. Roberto Fornari, Prezydent IOCG, Prace oparte na materiałach wykładów i prezentacji ustnych i posterowych były opublikowane w czasopiśmie *Crystal Research and Technology*, 12, nr 3 (2012), pod gościnną redakcją Keshry Sangwała i Dietmara Sichego.

Ustanowienie prof. Jana Czochralskiego Patronem Roku 2013 (uwieńczone uchwałą Sejmu RP z 7 grudnia 2012, pozyskanie grantu MNiSW na wydanie angielskojęzycznej wersji biografii prof. Jana Czochralskiego w języku angielskim („Jan Czochralski Restored” autorstwa Pawła E. Tomaszewskiego, wydawnictwo ATUT, 2013) oraz dofinansowanie wydania numeru okolicznościowego *Acta Physica Polonica B* były owocami starań PTWK w tej kadencji o przywró-

cenie dobrego imienia prof. Janowi Czochralskiemu. W roku 2013 nie zorganizowano konferencji z cyklu PCCG, ponieważ Międzynarodowa Organizacja Wzrostu Kryształów (IOCG) powierzyła Polsce organizację 15-tej Międzynarodowej Letniej Szkoły Wzrostu Kryształów (Fifteenth International Summer School on Crystal Growth; ISSCG-15) oraz 17-tej Międzynarodowej Konferencji Wzrostu Kryształów (Seventeenth International Conference on Crystal Growth and Epitaxy; ICCGE-17). Powierzenie Polsce przez IOCG organizacji głównych międzynarodowych imprez związanych z naukami o wzroście kryształów było gestem uznania zasług i aktywności PTWK na arenie międzynarodowej w propagowaniu tradycji współpracy w dziedzinie wzrostu, charakteryzacji i zastosowań materiałów krystalicznych. Zgodnie z uchwałą Zarządu IOCG konferencja ICCGE-17 zawierała połączoną nazwę poprzednich podwójnych konferencji międzynarodowych wzrostu kryształów ICCG i epitaksji z fazy pary (ICVPE).

Międzynarodowa szkoła ISSCG-15 była zorganizowana w dniach 4–10 sierpnia w Politechnice Gdańskiej a konferencja ICCGE-17 odbyła się w dniach 11–16 sierpnia w Uniwersytecie Warszawskim. Imprezy te były zorganizowane wspólnie przez Polskie i Niemieckie Towarzystwa Wzrostu Kryształów. Organizatorami ISSCG-17 byli: Elke Meissner (Niemcy), Wojciech Sadowski (Polska), Ewa Talik (Polska) i Peter Wellmann (Niemcy). Przewodniczącymi ICCGE-17 byli Stanisław Krukowski (Polska) i Roberto Fornari (Niemcy), Przewodniczącymi Komitetu Programowego byli Zbigniew R. Żytkiewicz (Polska) i Jochen Friedrich (Niemcy), a za prace sekretariatu odpowiadał: Konrad Sakowski przy współpracy z Dorotą Pawlak. Rycina 3 pokazuje okładkę książki abstraktów i programu ICCGE-17.

Program ICCGE-17 składał się z dziesięciu sesji i dziewięciu sesji tematycznych. Program techniczny ICCGE-17 składał się z 9 wykładów plenarnych, 75 wykładów zaproszonych, a 399 komunikatów ustnych przedstawiono na 6 sesjach równoległych; liczba prezentacji ustnych i posterowych wynosiła 846; zostały one wybrane z 895 abstraktów i zaprezentowane przez 686 zarejestrowanych uczestników. Najliczniejsze było uczestnictwo Japonii (organizator ICCGE-18 w 2016 r.), Polski, Chin i Niemiec. Prace oparte na materiałach przedstawionych w ICCGE-17 ukazały się w roku 2014 w czasopiśmie *Journal of Crystal Growth*, 401, str. 1–912) pod redakcją gościnną: Petera Gillego (Niemcy), Wolframa Millera (Niemcy), Keshry Sangwała (Polska) i Ewy Talik (Polska) z Keshrą Sangwałem jako zarządzającym redaktorem gościnnym (Managing Guest Editor) tego tomu.



Ryc. 3. Okładka książki abstraktów i programu konferencji ICCGE-17 zorganizowanej wspólnie przez PTWK i DGKK w Warszawie w 2013 roku, tj. po dwudziestu dwóch latach od założenia PTWK

Tak jak w poprzednich latach, w kadencji 2010–2013 kontynuowano coroczne cykle wykładów na temat fizyki i technologii wzrostu kryształów w ramach prowadzenia działalności edukacyjnej dla podnoszenie poziomu młodych kadr naukowych. Wykłady te odbywały się w Instytucie Fizyki PAN w Warszawie i w Interdyscyplinarnym Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego Uniwersytetu Warszawskiego w Warszawie. Wykłady prowadzili prof. Stanisław Krukowski, prof. Michał Leszczyński oraz prof. Zbigniew Żytewicz. Ponadto do wygłoszenia specjalistycznych wykładów zostali zaproszeni: prof. J. Prywer, prof. Keshra Sangwal, doc. Piotr Perlin, doc. Krzysztof Grasa, dr Sławomir Kret oraz dr Tomasz Słupiński. Wykład był dostępny na stronie internetowej PTWK.

W kadencji 2010–2013 PTWK kontynuowało promocję wybitnych prac naukowych i przyznało po raz kolejny nagrodę naukową za najlepszą pracę doktorską. Na konkurs wpłynęły dwie prace doktorskie: Grzegorza Łuki (IF PAN, Warszawa) i Emila Tymickiego (ITME, Warszawa). Zgodnie z decyzją Kapituły, laureatem nagrody PTWK został dr

Grzegorz Łuka (promotor prof. Marek Godlewski, IF PAN).

Podczas trwania ICCGE-17, w dniu 12 sierpnia 2013 roku, odbyło się Walne Zebranie Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK). Wybrano prezesa-elekta, sekretarza, sekretarza technicznego i skarbnika. Nadto, na tym samym zebraniu, wybrano następujących przewodniczących sekcji:

- Sekcja Kryształów Objętościowych – Katarzyna Racka (ITME, Warszawa);
- Sekcja Mikrostruktur Krystalicznych – Michał Leszczyński (IBW Unipress, Warszawa);
- Sekcja Nanokryształów – Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska);
- Sekcja Biokryształizacji – Jolanta Prywer (Politechnika Łódzka);
- Sekcja Charakteryzacji – Maria Kamińska (Uniwersytet Warszawski).

Poniżej podany jest spis członków zarządu głównego, komisji rewizyjnej i kapituły nagród na kadencję 2013–2016.

Zarząd Główny:

- Dorota A. Pawlak (ITME, Warszawa), prezes;
- Dobrosława Kasprowicz (Politechnika Poznańska), prezes-elekt;
- Ewa Talik (Uniwersytet Śląski, Katowice), eks-prezes;
- Katarzyna Sadecka (ITME, Warszawa), sekretarz;
- Paweł Zajdel (Uniwersytet Śląski, Katowice), sekretarz techniczny;
- Emil Tymicki (ITME, Warszawa), skarbnik;
- Katarzyna Racka (ITME, Warszawa), członek;
- Michał Leszczyński (IBW Unipress, Warszawa), członek;
- Wojciech Sadowski (Politechnika Gdańska), członek;
- Jolanta Prywer (Politechnika Łódzka), członek;
- Maria Kamińska (Uniwersytet Warszawski), członek.

Komisja Rewizyjna:

- Jan Dec (Uniwersytet Śląski);
- Hanna Dąbkowska (McMaster University);
- Monika Oboz (Uniwersytet Śląski).

Kapituła nagród:

- Stanisław Krukowski (IBW Unipress, Warszawa);
- Keshra Sangwal (Politechnika Lubelska);
- Sławomir M. Kaczmarek (Zachodniopomorski Uniwersytet Techniczny, Szczecin);
- Michał Leszczyński (IBW Unipress, Warszawa);
- Dobrosława Kasprowicz (Politechnika Poznańska).

Obecnie prace związane ze zorganizowaniem PCCG-10 w 2016 roku są w toku.

Organizacja konferencji ICCGE-17 w Warszawie w 2013 roku

Stanisław Krukowski ^{‡, §}, Zbigniew R. Żytkiewicz [¶]

[‡]Institut Wysokich Ciśnień, Polska Akademia Nauk, Warszawa

[§]Interdyscyplinarne Centrum Modelowania Matematycznego i Komputerowego, Uniwersytet Warszawski

[¶]Institut Fizyki PAN, Warszawa

Konferencje ICCG (International Conferences on Crystal Growth – Międzynarodowe Konferencje Wzrostu Kryształów) organizowane przez International Organization for Crystal Growth (Międzynarodową Organizację Wzrostu Kryształów, <http://www.iocg.org/>) skupiają badaczy pracujących w dziedzinie wzrostu kryształów z całego świata. Z uwagi na szeroki zakres tej tematyki, obejmującej zarówno wzrost kryształów tak różnych substancji jak cukier, sól kamienna, diament, arsenek galu czy struwit, a w zasadzie dotyczącej krystalizacji wszelkich układów materii skondensowanej, konferencje są organizowane przez zespoły badaczy pracujących w bardzo różnych dziedzinach. Ze względu na ogromną rolę krystalizacji we współczesnej nauce i technologii, w zasadzie wpływającej na większość dziedzin życia codziennego, jak i domeny zaawansowanej nauki i technologii, konferencje ICCG cieszą się ogromnym prestiżem w społeczności naukowej. Oczekuje się jednak, że spotkania te w przyszłości powinny w sposób bardziej wyraźny zdefiniować swój zakres tematyczny, np. w odniesieniu od szerszych i bardziej dynamicznie rozwijających się konferencji stowarzyszeń nauk o materiałach (MRS, EMRS itp).

Cykl konferencji ICCG został zapoczątkowany przez pierwszą konferencję ICCG-1, która odbyła się w Bostonie w roku 1996. Następna konferencja z cyklu, ICCG-2 odbyła się w 1968 w Birmingham w Wielkiej Brytanii. Od ICCG-3 zorganizowanej w Marsylii w roku 1971 konferencje te odbywają się w odstępach co 3 lata. Trwają one 5 dni, przy czym obejmują sesje plenarne oraz wiele sesji równoległych. W tygodniu poprzedzającym konferencję zazwyczaj organizowana jest Międzynarodowa Letnia Szkoła Wzrostu Kryształów dla studentów i doktorantów z całego świata.

Konferencje ICCG odbywały się w Europie 8-krotnie, w Azji 5-krotnie oraz 4-krotnie w USA. Należy podkreślić, że widoczna w tym rankingu dominacja Europy to wynik wczesnej fazy cyklu. Od pewnego czasu konferencje odbywają się



Fot. 1. Otwarcie konferencji ICCGE-17. Audytorium Maximum Uniwersytet Warszawski. Prezydium (od lewej: prof. J. Friedrich, prof. R. Fornari, prof. S. Krukowski, prof. Z. R. Żytkiewicz)

naprzemiennie w Europie, Azji i USA, co odzwierciedla rosnącą rolę krajów basenu Pacyfiku w światowej nauce, technologii i rozwoju cywilizacyjnym. Ostatnie spotkania przed konferencją warszawską odbyły się w Grenoble (ICCG-14) w 2004 r., w Salt Lake City (ICCG-15) w 2007 r. oraz w Pekinie (ICCG-16) w 2010 r. Poprzednie konferencje ICCG były organizowane wspólnie z konferencjami na temat epitaksji z fazy gazowej (ICVPE – International Conferences on Vapor Phase Epitaxy). Jednak w 2010 r. w Pekinie podjęto decyzję o scaleniu tych konferencji. Zatem organizowana w Warszawie w 2013 r. konferencja była pierwszą konferencją wzrostu kryształów i epitaksji, noszącą ze względów historycznych nazwę Siedemnastej Międzynarodowej Konferencji Wzrostu Kryształów i Epitaksji (ICCGE-17 – 17th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy).

Konferencje ICCGE są organizowane przez IOCG, stowarzyszenie będące federacją narodowych organizacji wzrostu kryształów afiliowanych przy IOCG. Stowarzyszenie IOCG posiada dwa organy zarządzające: Komitet Wykonawczy (Executive Committee) oraz Radę (Council). Rada IOCG jest organem naczelnym



Fot. 2. Otwarcie konferencji ICCGE-17. Auditorium Maximum Uniwersytet Warszawski

wyłaniam przez narodowe organizacje, które delegują do Rady od jednego do trzech przedstawicieli, w zależności od liczby członków towarzystwa (do 100 członków – jednego, od 100 do 200 – dwóch, powyżej 200 – trzech członków Rady). Kandydatów na członków Komitetu Wykonawczego nominują oraz wybierają wszyscy obecni i byli członkowie Rady IOCG. Na czele Komitetu Wykonawczego, jak i Rady stoi Przewodniczący oraz dwóch Wiceprzewodniczących. Sprawami technicznymi i finansowymi zajmują się Sekretarz i Skarbnik. W sumie wybieranych jest 13 członków Komitetu Wykonawczego, w tym 5 sprawujących funkcje. Ponadto w skład Komitetu Wykonawczego wchodzi przedstawiciele innych unii naukowych, np. Międzynarodowej Unii Krystalograficznej (International Union on Crystallography – IUCr) czy Międzynarodowej Unii Fizyki Czystej i Stosowanej (IUPAP) i Międzynarodowej Unii Chemii Czystej i Stosowanej (IUPAC). Dodatkowo z urzędu w skład Komitetu wchodzi przewodniczący poprzedniej i następnej konferencji ICCG. W praktyce decyzję o lokalizacji kolejnych konferencji podejmuje Komitet Wykonawczy IOCG i są one zatwierdzane (lub nie) przez Radę.

W 2001 roku, na konferencji Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów w Poznaniu, ówczesny przewodniczący IOCG, prof. Tatsu Nishinaga z Japonii, stwierdził, że potencjał naukowy oraz organizacyjny Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (PTWK) daje szansę na uzyskanie prawa do organizacji konferencji ICCG w Polsce. W imieniu PTKW pismo w tej sprawie wystosowane zostało przez ówczesną przewodniczącą PTKW, prof. Annę Pajączkowską. Skutkowało to zaproszeniem PTKW na konferencji ICCG-14 w Grenoble w roku 2004 do przedstawienia kandydatury Polski jako potencjalnego miejsca konferencji ICCG w 2010 roku. To nie jest literówka; w 2004 roku zdecydowano o lokalizacji konferencji ICCG za sześć lat, gdyż IOCG podejmuje decyzję z wyprzedzeniem na

dwie kadencje. Pozwala to wykorzystać pierwsze trzy lata na podstawowe przygotowania konferencji, które podlegają ocenie i zatwierdzeniu na posiedzeniu organów IOCG na trzy lata przed terminem konferencji. Kandydaturę Warszawy do organizacji konferencji ICCG przygotował we współpracy z innymi członkami PTKW i przedstawił w imieniu Towarzystwa ówczesny prezes-elekt prof. Stanisław Krukowski na posiedzeniu Komitetu Wykonawczego IOCG podczas konferencji ICCG-14 w Grenoble we Francji. Na tym samym posiedzeniu została też przedstawiona konkurencyjna kandydatura Pekinu, która zdecydowanie wygrała rywalizację. W efekcie wyłącznie kandydatura Pekinu została zaprezentowana na posiedzeniu Rady i uzyskała nominację na organizację konferencji ICCG-16 w 2010 roku. Wówczas zasugerowano przygotowanie propozycji polskiej we współpracy z innymi Towarzystwami.

Przed konferencją ICCG-15 członkowie Rady zaproponowali kandydaturę prof. Stanisława Krukowskiego na członka Komitetu Wykonawczego IOCG. Prof. Krukowski zyskał poparcie odpowiednio dużej liczby członków Rady IOCG i został pierwszym Polakiem, członkiem tego Komitetu. Był to sukces, który znacząco zwiększył szanse Polski.

Zgodnie z sugestiami członków Komitetu Wykonawczego IOCG, PTKW przygotowało nową propozycję kandydatury wspólnie z Niemieckim Towarzystwem Wzrostu Kryształów (Deutsche Gesellschaft fuer Kristallwachstum und Kristallzuechtung – DGKK) i przedstawiło ją na konferencji ICCG-15 w Salt Lake City, Utah, USA, w roku 2007. Kandydaturę Warszawy przedstawiali w imieniu PTKW Prezes, prof. Stanisław Krukowski, a w imieniu DGKK prof. Jochen Friedrich z Instytutu Fraunhofera. Konkurencyjna kandydatura przedstawiona została w imieniu Brytyjskiego Stowarzyszenia Wzrostu Kryształów (British Association for Crystal Growth – BACG) przez prof. Kevina Robertsa. W wyniku głosowania wygrała kandydatura Warszawy. Zaproponowano, aby BACG przyznać prawo do organizowania sesji na temat krystalizacji przemysłowej. Następnie Rada IOCG zatwierdziła wstępne przyznanie konferencji ICCG Warszawie.

Organizatorzy konferencji, Polskie i Niemieckie Towarzystwa Wzrostu Kryształów wykorzystali okres 2007–2010 na wstępne przygotowania konferencji. Na konferencji ICCG-16 w Pekinie pozytywnie oceniono stan zaawansowania przygotowań przedstawiony przez prof. Krukowskiego i prof. Friedricha. Wówczas organizacja konferencji w Warszawie, po raz pierwszy w Europie Centralnej, stała się faktem. Był to ogromny sukces Polski, PTKW jak i całego środowiska wzrostu kryształów w Polsce, gdyż w Europie Środkowej i Wschodniej konferencja ICCG była organizowana

tylko raz, w Moskwie w 1980 r. Dodatkowo Komitet Wykonawczy i Rada IOCG podjęły decyzję o scaleniu konferencji i przyjęciu nazwy ICCGE-17 dla konferencji w Warszawie i kontynuowaniu tego formatu w następnych latach.

Konferencja warszawska ICCGE-17 została zaplanowana na 11–16 sierpnia 2013 roku. Otrzymała się ona na terenie kampusu Uniwersytetu Warszawskiego na Krakowskim Przedmieściu 28 w budynkach Auditorium Maximum i Starej Biblioteki. W organizacji konferencji uczestniczyły: Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów (PWTW), Niemieckie Towarzystwo Wzrostu Kryształów (DGKK), Instytut Wysokich Ciśnień PAN (IWC PAN), Uniwersytet Warszawski (UW), Instytut Fizyki PAN (IF PAN) oraz Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME). Bankiet konferencji odbył się w Budynku Głównym Politechniki Warszawskiej. Konferencję w istotny sposób wspierała Międzynarodowa Unia Krystalograficzna (IUCr – International Union on Crystallography), zarówno finansowo (wsparcie dla uczestników-studentów), jak i merytorycznie (współorganizacja trzech sesji).

Konferencję przewodniczyli prof. Stanisław Krukowski z IWC PAN i prof. Roberto Fornari z Instytutu Wzrostu Kryształów (Leibniz-Institut für Kristallzüchtung IKZ), zawiadując pracami Komitetu Organizacyjnego. Prof. Zbigniew R. Żytkiewicz z Instytutu Fizyki PAN oraz prof. Jochen Friedrich z Fraunhofer Institute zostali współprzewodniczącymi Komitetu Programowego ICCGE-17. Program naukowy został sformułowany przez przewodniczących sesji tematycznych, po dwóch dla każdej sesji. Jeden przewodniczący został nominowany przez IOCG, natomiast drugi był zamieniony delegowany przez PWTW albo przez DGKK. Dodatkowo, dla uczczenia Międzynarodowego Roku Krystalografii, trzech współprzewodniczących sesji nominowała IUCr. Wyjątkowo współprzewodniczący sesji krystalizacji przemysłowej został nominowany przez BACG. W formułowaniu programu naukowego brali udział członkowie Międzynarodowego Komitetu Doradczego, nominowanego przez Komitet Wykonawczy i Radę IOCG. Sprawy lokalne były zarządzane przez Komitet Lokalny pod przewodnictwem prof. Romana Stępniewskiego z Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego, zaś zagadnienia techniczne organizacji konferencji pozostawały pod opieką Sekretarza Konferencji: prof. Doroty Pawlak z ITME, obecnie Prezes PWTW oraz mgr Konrada Sakowskiego z IWC

PAN. Wszystkie sprawy związane z organizacją konferencji, wyżywieniem uczestników itp. zapewniła firma Mazurkas Travel Biuro Podróży Ltd.

Konferencja ICCGE-17 była poprzedzona Letnią Szkołą Wzrostu Kryształów, zorganizowaną na terenie kampusu Politechniki Gdańskiej. Szkole współprzewodniczyli prof. Ewa Talik z Uniwersytetu Śląskiego, Prezes PWTW w latach 2010–2013 z Uniwersytetu Śląskiego oraz prof. Wojciech Sadowski z Politechniki Gdańskiej, Prezes PWTW w latach 2007–2010. Ponadto ze strony DGKK Szkole współprzewodniczyli prof. Elke Meissner z Fraunhofer Institute oraz prof. Wolfram Miller z IKZ, którzy przedstawili serię wykładów monograficznych, merytorycznie przygotowując studentów i doktorantów do uczestnictwa w Konferencji ICCGE-17.

W konferencji wzięło udział 686 uczestników, którzy zaprezentowali 9 wykładów plenarnych, 75 wykładów zaproszonych oraz 399 prezentacji ustnych w ramach 6 równoległych sesji, odbywających się w dniach 12–16 sierpnia 2013 r. Ponadto uczestnicy konferencji przedstawili 447 prezentacji w trakcie dwóch sesji plakatowych. W ten sposób Konferencja przyniosła przegląd najnowszych osiągnięć w dziedzinie wzrostu kryształów i epitaksji na całym świecie. Jednocześnie pozwoliła na szereg bezpośrednich kontaktów naukowych badaczy z całego świata.

Najbardziej trwałe wyniki konferencji zostały zawarte w pracach przedstawionych podczas konferencji i opublikowanych w specjalnym tomie *Journal of Crystal Growth*. Edycję materiałów konferencji wykonali prof. Keshra Sangwal, Prezes PWTW w latach 1998–2001 z Politechniki Lubelskiej, prof. Ewa Talik oraz prof. Peter Gille z LMU Munich i prof. Wolfram Miller z IKZ. W wyniku prac edytorskich z przedłożonych 291 opracowań do publikacji zaakceptowano 185. Prace te zostały opublikowane w 401. tomie *Journal of Crystal Growth*.

Nie ulega wątpliwości, że konferencja zakończyła się sukcesem organizacyjnym i naukowym. Jednocześnie pokazała znaczenie i świetny dorobek polskiego środowiska badaczy zajmujących się szeroko rozumianą tematyką wzrostu kryształów. Następną z tego cyklu, Osiemnasta Międzynarodowa Konferencja Wzrostu Kryształów i Epitaksji (18th International Conference on Crystal Growth and Epitaxy – ICCGE-18), odbędzie się w 2016 roku w Nagoji w Japonii.

Krystalizowane/zestalone kierunkowo materiały przy wykorzystaniu metody mikrowyciągania w Laboratorium Materiałów Funkcjonalnych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych

Konrad Wysmulek, Katarzyna Sadecka, Marcin Gajc, Paweł Osewski, Jarosław Sar, Sebastian Turczyński, Andrzej Kłos, Dorota Anna Pawlak

Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa

Streszczenie. Metody kierunkowej krystalizacji wykorzystywane są do wytwarzania materiałów o zaprojektowanych właściwościach. Metoda mikrowyciągania może być wykorzystywana do otrzymywania monokryształów i materiałów wielofazowych, w tym materiałów eutektycznych o ciekawych właściwościach elektromagnetycznych. Szczególnie interesujące są eutektyki tlenek–tlenek oraz metal–tlenek. Odpowiedni skład w połączeniu z wewnętrzną mikro- i nanostrukturą mogą pozwolić na uzyskanie materiału, który w sposób nietypowy oddziałuje z falą elektromagnetyczną. W niniejszej pracy przybliżone zostały badania prowadzone w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) nad zastosowaniem materiałów eutektycznych i metalodielektrycznych nanokompozytów w optyce, optoelektronice, plazmonice, metamateriałach czy fotoelektrochemii.

1. Wstęp

Metody kierunkowej krystalizacji materiałów zrewolucjonizowały przemysł półprzewodników. Dzięki metodzie opracowanej w 1916 r. przez Profesora Jana Czochralskiego możliwe jest otrzymywanie monokrysztalicznego krzemu o wysokiej czystości, co przyczyniło się w znacznym stopniu do rozwoju komputerów i skomplikowanych układów scalonych oraz urządzeń fotowoltaicznych.

Wykorzystywana w ITME technika mikrowyciągania, będąca rozwinięciem metody Czochralskiego, pozwala na otrzymywanie monokryształów, materiałów kompozytowych takich, jak materiały eutektyczne oraz matryce dielektryczne domieszkowane nanocząstkami w jednym kroku technologicznym. Właściwości uzyskiwanych materiałów kompozytowych wynikają zarówno z właściwości poszczególnych faz składowych kompozytu, jak i jego struktury.

Metamateriały to materiały kompozytowe, których właściwości elektromagnetyczne wynikają zarówno z właściwości poszczególnych składników jak i z ich wzajemnego rozłożenia w strukturze. W dziedzinie plazmoniki unikalne optyczne właściwości metalicznych i półprzewodnikowych nanostruktur pozwalają na kontrolowanie i manipulację światłem w skali nano. Oddziaływanie fali elektromagnetycznej z metalicznymi nanocząstkami powoduje wzbudzenie powierzchniowych polarytonów plazmonowych, co prowadzi do wzmocnienia wielu efektów optycznych. Najbardziej znanym przykładem wykorzystującym to zjawisko jest powierzchniowo wzmocniony efekt Ramana (SERS), a słynnym przykładem na wykorzystanie tego efektu w sztuce jest starożytny kielich Likurga. W wyniku osadzenia w szkle nanocząstek złota i srebra, kielich ten wykazuje efekt dichroiczny. Zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych może także

wzmacniać szereg zjawisk optycznych zarówno liniowych jak i nieliniowych.

Opracowana i rozwijana przez nas technologia opiera się na metodzie mikrowyciągania. Wzajemne oddziaływanie dyfuzji oraz sił kapilarnych prowadzi do uzyskiwania materiałów ustrukturyzowanych w skali mikro oraz nano, często o bliskim periodycznemu rozkładzie. Niemal nieskończona liczba kombinacji faz składowych, w połączeniu z różnymi geometrycznie strukturami oraz możliwością kontroli rozdrobnienia struktury daje olbrzymie możliwości badawcze i aplikacyjne w dziedzinie fotoniki oraz optoelektroniki [1–5]. Szybko rozwijające się dziedziny nauki związane z metamateriałami i nanoplazmoniką oferują nowe możliwości uzyskiwania materiałów o niespotykanych dotychczas właściwościach elektromagnetycznych takich jak sztuczny magnetyzm [6, 7], ujemny współczynnik załamania światła [8–10] oraz możliwość ukrywania obiektów (ang. cloaking) [11, 12], gigantyczna przenikalność elektryczna [13] czy też przenikalność elektryczna bliska zeru [14].

Opracowana technologia, w wyniku, której poprzez mechanizm samoorganizacji otrzymujemy wiele różnorodnych związków eutektycznych i metalodielektrycznych stała się podstawą do uczestnictwa w wielu projektach krajowych i międzynarodowych takich jak:

- ▶ ENSEMBLE – był to pierwszy projekt z dziedziny NMP, koordynowany przez Polskę (prof. D. A. Pawlak – koordynator projektu), w ramach Collaborative Project w 7. Programie Ramowym UE,
- ▶ projekt w 6. PR – Network of Excellence METAMORPHOSE,
- ▶ projekty TEAM (FNP), MAESTRO, HARMONIA, PRELUDIUM (NCN),
- ▶ Projekt Polsko-Szwajcarski,
- ▶ projekt NoE (finansowany przez AFOSR – Air Force Office for Scientific Research).

W niniejszej pracy zostały opisane właściwości wybranych materiałów, otrzymywanych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych, ponadto scharakteryzowano istotę oraz problematykę poruszanych przez nas zagadnień naukowo-badawczych.

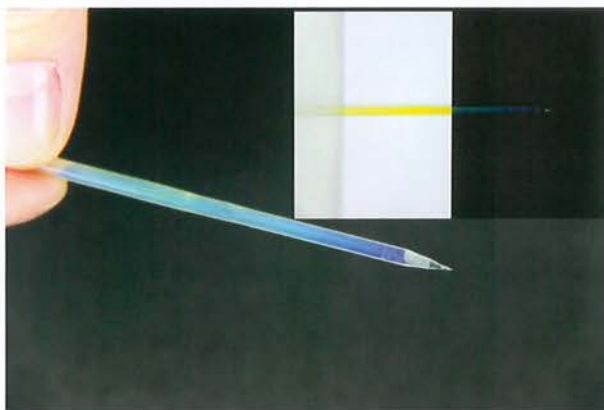
2. Materiały plazmoneczne nowej generacji

Metalodielektryczne materiały wykazujące zjawiska rezonansowe dla fal elektromagnetycznych z zakresu światła widzialnego i podczerwonego są przedmiotem wzrastającego zainteresowania ze względu na możliwość wykorzystania ich w dziedzinach fotoniki, plazmoniki i metamateriałów [15]. Materia-

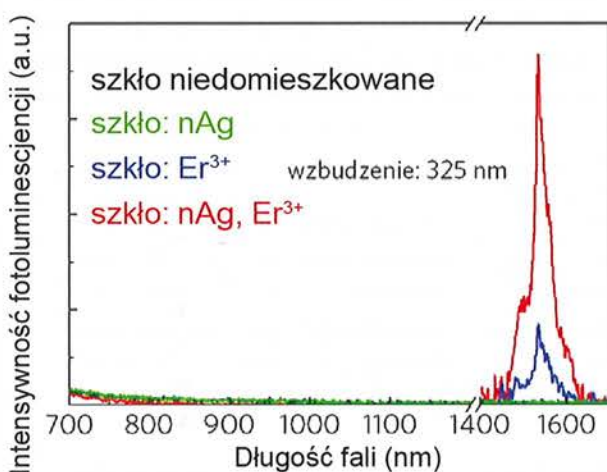
ły takie, zwane materiałami plazmonecznymi, wykorzystują specjalną właściwość nanostruktur metalicznych, jaką jest lokalizacja fali elektromagnetycznej na ich bardzo niewielkich objętościach. Skutkuje to powstaniem tzw. plazmonów powierzchniowych czyli kolektywnych oscylacji elektronów na granicy pomiędzy materiałem metalicznym a materiałem dielektrycznym. Pole elektromagnetyczne powstające wokół nanostruktur metalicznych podczas powstałego zjawiska rezonansowego (z padającą na cząstkę falą elektromagnetyczną) może być użyte w szeregu aplikacjach takich, jak wzmocnienie: (i) nieliniowych właściwości optycznych, (ii) fotoluminescencji, pochodzącej od jonów ziem rzadkich czy kropek kwantowych, (iii) chemicznej katalizy i innych [16].

Większość obecnie stosowanych technik otrzymywania materiałów plazmonecznych prowadzi do powstania nanostruktur na podłożach dielektrycznych (jako cienkie warstwy). Objętościowe nanokompozyty plazmoneczne mimo dużego postępu technologicznego wciąż stanowią duże wyzwanie dla obecnie stosowanych technologii. Metody obecnie pozwalające na wytworzenie objętościowych nanokompozytów plazmonecznych polegają głównie na domieszkowaniu osnów szklanych jonami metalicznymi i wydzieleniem w nich nanocząstek metalicznych. Jednakże takie parametry, jak: (i) jednorodność uzyskanych kompozytów, (ii) domieszkowanie nanocząstkami półprzewodnikowymi, (iii) domieszkowanie jednocześnie nanocząstkami metalicznymi jak również dodatkowymi składnikami aktywnymi jak np. jony ziem rzadkich, (iv) domieszkowanie nanocząstkami anizotropowymi, są wciąż bardzo słabo opracowane.

W ITME opracowana została szybka, niewymagająca dużych nakładów finansowych metoda wytwarzania objętościowych nanokompozytów plazmonecznych. Metoda ta opiera się na domieszkowaniu osnów dielektrycznych bezpośrednio nanocząstkami metalicznymi (plazmonecznymi) i pozwala ona na otrzymanie nanokompozytów plazmonecznych metodą niechemiczną (niewymagającą użycia jonów metalicznych) [17]. Rys. 1 przedstawia otrzymany w ITME nanokompozyt w postaci szkła fosforowego domieszkowanego nanocząstkami srebra. Dzięki wykorzystaniu efektu rezonansu plazmonów powierzchniowych osiągnięte zostało wzmocnienie efektu fotoluminescencji dla szkła domieszkowanego jonami erbu i nanocząstkami srebra w stosunku do szkła bez nanocząstek srebra (rys. 2) [17]. Wzmocniona długość fali znajduje się w okienku optycznym wykorzystywanym powszechnie w telekomunikacji światłowodowej.



Rys. 1. Zdjęcie nanokompozytu plazmowego otrzymanego w ITME [15]. Efekt powierzchniowego efektu LSPR zaprezentowany szerzej: <https://www.youtube.com/watch?v=Jvz3C4GEAQg>

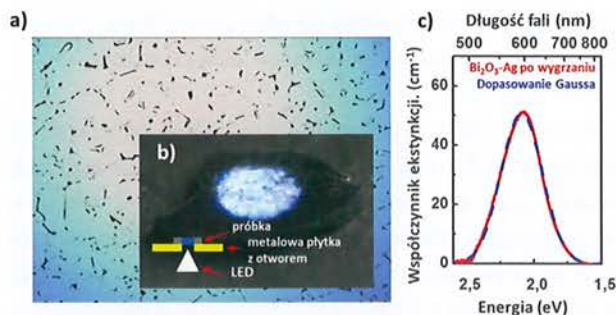


Rys. 2. Wykres przedstawiający pomiar fotoluminescencji dla szkła domieszkowanego nanocząstkami srebra (nAg) i jonami erbu (Er^{3+}) i szkła domieszkowanego samymi jonami erbu, szkła domieszkowanego samymi nanocząstkami srebra i szkła niedomieszkowanego [15]

3. Nowe materiały dla zastosowań w fotonice i optoelektronice

Materiały metalodielektryczne ze względu na swoje właściwości znajdują coraz szersze zastosowanie w różnych dziedzinach naukowych. Próba wykorzystania materiałów metalodielektrycznych wytworzonych przy użyciu eutektyków z grupy tlenek metal/metal do uzyskania materiałów o właściwościach plazmowych jest bardzo nowatorskim rozwiązaniem [18].

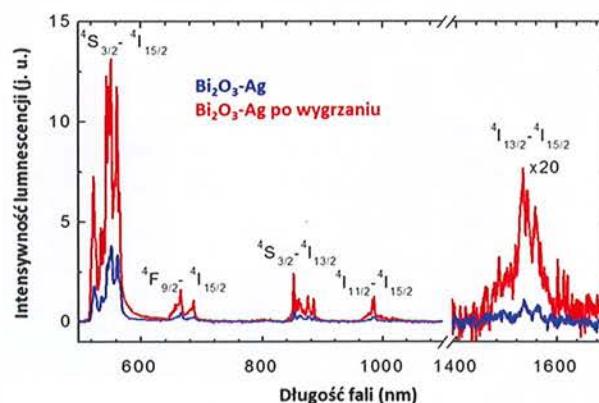
Nanokompozyt plazmowy uzyskany na bazie eutektyki Bi_2O_3 -Ag wykazuje zlokalizowany rezonans plazmowy [19], rys. 1. Rezonans plazmowy pozwala na wzmocnienie szeregu efektów optycznych np. luminescencji. Materiał ten otrzymywany za pomocą metody mikrowyciągania, charakteryzuje się trójwymiarową strukturą, dla której srebro znajduje



Rys. 3. Struktura Bi_2O_3 -Ag (zdjęcie ze skaningowego mikroskopu optycznego), b) wizualna demonstracja efektu plazmowego w wygrzanym materiale, c) współczynnik ekstynkcji dla materiału Bi_2O_3 -Ag po wygraniu

się pomiędzy granicami ziaren Bi_2O_3 . W miejscu stykania się trzech granic metal przyjmuje trójkątny kształt, natomiast pomiędzy dwoma ziarnami występuje w postaci płytek o długości kilkudziesięciu mikrometrów i o nanometrycznej grubości.

W wyniku wygrzewania w powietrzu poprzez 10 h w temperaturze $600^\circ C$ eutektyki Bi_2O_3 -Ag dochodzi do utworzenia metalicznych nanocząstek (srebra i bizmutu), które odpowiedzialne są za wystąpienie rezonansu plazmowego w zakresie widzialnym z maksimum dla długości fali 595 nm. Domieszkując materiał Bi_2O_3 -Ag jonami ziem rzadkich, np. erbu, możemy zaobserwować wzmocnienie luminescencji, rys. 2. Za pomocą różnych parametrów wygrzewania, takich jak atmosfera (powietrze, wodór, próżnia), czas i temperatura, można kontrolować położenie oraz intensywność rezonansu plazmowego w materiale eutektycznym Bi_2O_3 -Ag [20]. Za ten efekt mogą być odpowiedzialne następujące procesy: (i) zmiana wielkości oraz koncentracji nanocząstek Ag, (ii) zmiana funkcji dielektrycznej matrycy, (iii) powstanie nanocząstek Ag-Bi typu core-shell. Najbardziej efektywne jest wygrzewanie w próżni, które pozwala na uzyskanie największej intensywności rezonansu.

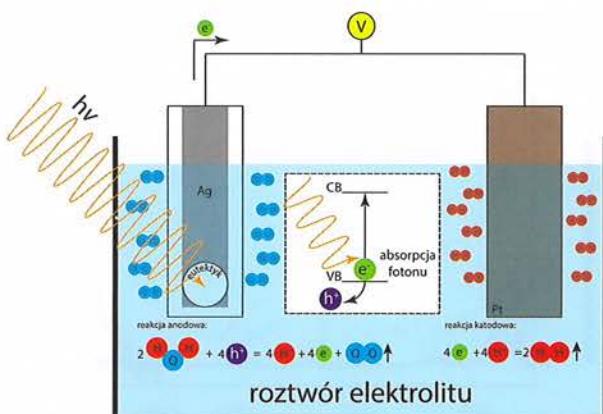


Rys. 4. Wykres luminescencji przedstawiający wzmocnienie luminescencji jonów erbu dzięki rezonansowi plazmowemu w wygrzanym materiale Bi_2O_3 -Ag: Er^{3+}

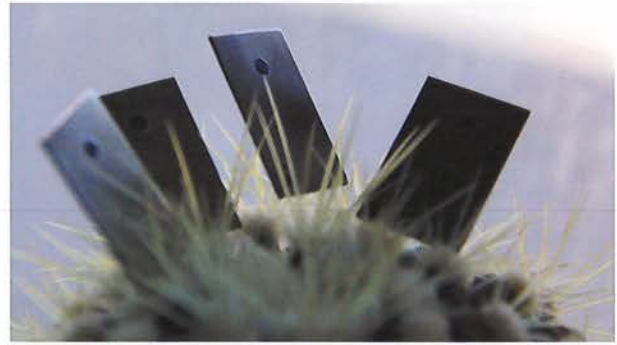
4. Fotoelektrochemiczna produkcja wodoru przy wykorzystaniu materiałów eutektycznych

Obecnie wodór wymieniany jest, jako atrakcyjna alternatywa dla paliw kopalnych. W przeliczeniu na masę, zysk energetyczny z wykorzystania wodoru w ogniwach paliwowych jest zdecydowanie wyższy niż w przypadku spalania węglowodorów. Ponadto wodór jest pierwiastkiem powszechnie występującym na powierzchni Ziemi. Jedną z odnawialnych metod pozyskiwania wodoru jest rozkład cząsteczek wody pod wpływem światła słonecznego. Metoda ta została przedstawiona po raz pierwszy przez zespół Fujishima-Honda przy wykorzystaniu elektrody opierającej się o tlenek tytanu [21].

Na Rysunku 5 przedstawiono schemat komórki fotoelektrochemicznej oraz ideę procesu rozkładu wody pod wpływem światła. Dla każdego półprzewodnika typu n, foton o energii nie mniejszej niż wartość przerwy energetycznej wzbudza elektron z pasma walencyjnego do pasma przewodnictwa. W efekcie powstaje para elektron-dziura, charakteryzująca się silnymi właściwościami utleniająco-redukującymi. Dziura przewodzona jest od miejsca absorpcji fotonu do powierzchni anody, gdzie następuje utlenianie cząsteczki wody obecnej w roztworze elektrolitu do gazowego tlenu i jonów wodorowych. Elektron natomiast przewodzony jest w obwodzie układu elektrochemicznego do katody, na której następuje redukcja jonów wodorowych do gazowego wodoru. Od przeszło 40 lat prowadzi się badania nad różnymi półprzewodnikami do konwersji energii słonecznej, zarówno do zastosowań w ogniwach słonecznych, jak i do fotoelektrochemicznej produkcji wodoru [22]. Obecnie najczęściej uwagi poświęca się materiałom nanostrukturalnym i barwnikom organicznym [23, 24]. Jednakże mimo wysokich wydajności konwersji, charakteryzują się one często



Rys. 5. Uproszczony schemat układu i reakcji fotoelektrochemicznej generacji wodoru w oparciu o materiał eutektyczny. Przedstawiona idea wzbudzenia elektronu z poziomu walencyjnego (VB) do poziomu przewodnictwa (CB) przez foton



Rys. 6. Zdjęcie przykładowych elektrod z eutektycznym materiałem aktywnym na podłożu tytanowym

podatnością na agresywne warunki reakcji fotoelektrochemicznej, brakiem ciągłości wytworzonych warstw, wpływającym na wzrost oporu transportu nośników ładunku w materiale, oraz dużą ilością defektów zwiększających prawdopodobieństwo rekombinacji nośników [25]. Półprzewodnikowe materiały eutektyczne wytwarzane metodą mikrowyciągania pozwalają na wyeliminowanie tych niekorzystnych właściwości materiału. Ważnymi cechami eutektyków w perspektywie fotoelektrochemicznej produkcji wodoru są: (i) wysoka krystaliczność gwarantująca optymalny transport nośników ładunku, (ii) zwiększony kontakt fizyczny i elektryczny w objętości materiału ze względu na ostre granice ziaren, (iii) możliwość otrzymania związków inaczej niedostępnych w wyniku wyciągania z roztworu poprzez wykorzystanie składu eutektycznego o obniżonej temperaturze topnienia, (iv) możliwość zwiększania spektralnego zakresu absorpcji przez zastosowanie układów wieloskładnikowych o różnych wartościach przerw energetycznych i optymalnym położeniu pasm walencyjnego i przewodnictwa, sprzyjającemu rozdzieleniu nośników ładunku o przeciwnej polaryzacji. Obecnie, nasz zespół badawczy jako jedyny na świecie prowadzi analizy na czterech układach eutektycznych $\text{SrTiO}_3\text{-TiO}_2$ [26], $\text{WO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{MnTiO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{NiTiO}_3\text{-TiO}_2$. Badania te dotyczą wpływu podłoża i kontaktu na generowany fotoprąd, charakterystyki impedancyjnej fotoanod i oceny ich stabilności w warunkach reakcji fotoelektrochemicznej przy wysokiej intensywności światła, sięgającej 600 mW/cm^2 . Wszystkie z powyżej wymienionych układów eutektycznych wykazują aktywność fotokatalityczną w układzie elektrochemicznym, a dalsze prace skupiają się na zwiększeniu wydajności konwersji światła słonecznego poprzez wprowadzanie domieszek, zmniejszenie prawdopodobieństwa rekombinacji nośników ładunku w materiale i zminimalizowaniu ilości interfejsów elektronicznych w elektrodzie.

5. Materiały krystaliczne domieszkowane jonami ziem rzadkich

Trójwartościowe jony lantanowców z uwagi na swoje unikatowe właściwości luminescencyjne są powszechnie stosowane jako optycznie czynne domieszki zarówno ośrodków amorficznych, krystalicznych, ciekłych, jak i gazowych. Ich struktura energetyczna umożliwia bowiem obserwację zarówno przejść w obrębie podstawowej konfiguracji elektronowej $4f^n$, jak i w obrębie wzbudzonej konfiguracji elektronowej $4f^n-5d$.

Ośrodki dielektryczne domieszkowane jonami ziem rzadkich oraz metali przejściowych, należą do bardzo intensywnie badanych materiałów zarówno w celach poznawczych, jak i pod kątem ich licznych możliwościach aplikacyjnych w takich dziedzinach jak: optoelektronika i fotonika, luminofory, scyntylatory, czujniki różnych wielkości fizycznych, konwertory promieniowania, technika laserowa, telekomunikacja optyczna, medycyna oraz energetyka słoneczna (ogniwa słoneczne, komórki solarne).

Jony ziem rzadkich oraz jony metali przejściowych, wprowadzone w dielektryczną matrycę poddawane są działaniu pola krystalicznego tej matrycy oraz rezonansowym oddziaływaniom elektrycznym i magnetycznym. Ligandy sieci krystalicznej zaburzą chmurę elektronową jonu domieszki wpływają na energetyczną strukturę jonu, która w dużej mierze decyduje o promienistych i niepromienistych procesach relaksacyjnych układu. Istnieje zatem silna relacja między siłą i symetrią pola krystalicznego, a parametrami promienistej relaksacji wzbudzonych elektronów.

Grupa ITME ma wieloletnie doświadczenie w dziedzinie wytwarzania materiałów krystalicznych techniką mikrowyciągania. Obecnie realizowane są badania związane z otrzymywaniem włókien $Y_4Al_2O_9$ (YAM) domieszkowanych jonami ziem rzadkich. W układzie $Y_2O_3-Al_2O_3$ pod ciśnieniem atmosferycznym znane są trzy stabilne fazy: $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), $YAlO_3$ (YAP) i $Y_2Al_4O_9$ (YAM) [27–30]. Znana jest również heksagonalna modyfikacja YAH obserwowana wyłącznie w proszkach syntetyzowanych na drodze chemicznej. Wymienione kryształy charakteryzują się symetrią regularną (YAG), rombowa lub heksagonalną (YAP) i jednoskośną (YAM). Dwie pierwsze fazy są bardzo dobrze przebadane i posiadają liczne zastosowania praktyczne w codziennym życiu człowieka. Trzecia faza, YAM, jest praktycznie pomijana w badaniach ze względu na trudności z otrzymywaniem dobrej jakości materiałów krystalicznych. W przypadku fazy YAM jony domieszki mogą zajmować cztery różne pozycje za jony

itru. Pozycje te mogą być 6- lub 7-krotnie koordynowane, przez co uzyskuje się przesunięcie linii emisji i absorpcji w widmach spektroskopowych. Pomiar tego typu materiałów dotychczas nie były prowadzone lub były prowadzone w ograniczonym zakresie.

Przykładowo, materiał krystaliczny YAM:Pr wykazuje bogatą emisję w paśmie od niebieskiego do czerwonego światła przypisaną pasmu 3P_0 oraz pasmu 1D_2 . Emisja z tych pasm ulega osłabieniu wraz ze wzrostem temperatury, przy czym badania wykazały, że emisja z pasma 1D_2 jest bardziej odporna na wpływ temperatury, w przeciwieństwie do pasma 3P_0 . Właściwości takie oraz informacje o nich, mogą być przydatne do wytworzenia luminoforów lub czujników temperatury [31]. Jeśli byśmy chcieli użyć czujników temperatury dedykowanych do wyższych temperatur, można by rozważyć użycie jonów Tb^{+3} wprowadzonych w matrycę YAM. Badania spektroskopowe YAM: Tb^{+3} wykazały występowanie trzech procesów elektronowych wpływających na poziomy emisji 5D_3 i 5D_4 : absorpcji ze stanów wzbudzonych, relaksacji krzyżowej i konwersji [32]. Wykazano wpływ relaksacji krzyżowej na proces wygaszania emisji z poziomu 5D_3 . Prawdopodobieństwo występowania procesu relaksacji krzyżowej wzrasta wraz ze wzrostem ilości jonów domieszki, wskutek skrócenia odległości między jonami domieszki.

Inne badania dotyczą określenia właściwości domieszki Dy^{+3} w YAM [33, 34], oraz domieszki Sm^{+3} w YAM [35].

6. Uwagi końcowe

W artykule przedstawiono zakres prac prowadzonych w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych dotyczących wytwarzania nowych materiałów przy pomocy kierunkowej krystalizacji lub zestalania przy wykorzystaniu metody mikrowyciągania. Zastosowana technologia mikrowyciągania umożliwia otrzymywanie materiałów objętościowych o trójwymiarowej mikro- lub nanostrukturze. Opisano metalodielektryczne nanokompozyty wykazujące rezonans plazmoniczny, wytwarzane zarówno na bazie eutektyki, jak i poprzez domieszkowanie matryc dielektrycznych nanocząstkami srebra. Pokazano, że otrzymywane na bazie eutektyk metamateriały posiadają szereg elektromagnetycznych właściwości, które nie występują w materiałach składowych eutektyki lub też wykazują znaczne zwiększenie efektów obserwowanych w poszczególnych składnikach kompozytu. Omówiono też różnorodne możliwości zastosowań wytwarzanych materiałów wytwarzanych w ITME.

Literatura

- [1] Pawlak, D. A., *Self-organized structures for metamaterials* [w:] *Handbook of Artificial Materials*. 2009, Taylor & Francis.
- [2] Pawlak, D. A., Kolodziejak, K., Diduszko, R., Rozniatowski, K., Kaczkan, M., Malinowski, M., Kisielewski, J., and Lukasiewicz, T., *Chemistry of Materials*, 2007. 19 (9): p. 2195–2202.
- [3] Pawlak, D. A., Kolodziejak, K., Turczynski, S., Kisielewski, J., Rozniatowski, K., Diduszko, R., Kaczkan, M., and Malinowski, M., *Chemistry of Materials*, 2006. 18 (9): p. 2450–2457.
- [4] Pawlak, D. A., Turczynski, S., Gajc, M., Kolodziejak, K., Diduszko, R., Rozniatowski, K., Smalc, J., Vendik, I., *Advanced Functional Materials*, 2010. 20 (7): p. 1116–1124.
- [5] Sadecka, K., Gajc, M., Pawlak, D. A., *Materiały Elektroniczne*, 2009. 37 (3): p. 3–12.
- [6] Pendry, J. B., Holden, A. J., Robbins, D. J., Stewart, W. J., *Microwave Theory and Techniques, IEEE Transactions on*, 1999. 47 (11): p. 2075–2084.
- [7] Linden, S., Enkrich, C., Wegener, M., Zhou, J., Koschny, T., Soukoulis, C. M., *Science*, 2004. 306 (5700): p. 1351–1353.
- [8] Veselago, V. G., *Physics-Uspokhi*, 1968. 10 (4): p. 509–514.
- [9] Smith, D. R., Padilla, W. J., Vier, D. C., Nemat-Nasser, S. C., Schultz, S., *Physical Review Letters*, 2000. 84 (18): p. 4184–4187.
- [10] Shalaev, V. M., *Nat Photon*, 2007. 1 (1): p. 41–48.
- [11] Schurig, D., Mock, J. J., Justice, B. J., Cummer, S. A., Pendry, J. B., Starr, A. F., Smith, D. R., *Science*, 2006. 314 (5801): p. 977–980.
- [12] Cai, W., Chettiar, U. K., Kildishev, A. V., Shalaev, V. M., *Nat Photon*, 2007. 1 (4): p. 224–227.
- [13] Pecharromán, C., Esteban-Betegón, F., Bartolomé, J. F., López-Esteban, S., Moya, J. S., *Advanced Materials*, 2001. 13 (20): p. 1541–1544.
- [14] Engheta, N., *Science*, 2007. 317 (5845): p. 1698–1702.
- [15] Barnes, W. L., Dereux, A., Ebbesen, T. W., *Nature*, 2003. 424 (6950): p. 824–830.
- [16] Schuller, J. A., Barnard, E. S., Cai, W., Jun, Y. C., White, J. S., Brongersma, M. L., *Nat Mater*, 2010. 9 (3): p. 193–204.
- [17] Gajc, M., Surma, H. B., Klos, A., Sadecka, K., Orłinski, K., Nikolaenko, A. E., Zdunek, K., Pawlak, D. A., *Advanced Functional Materials*, 2013. 23 (27): p. 3443–3451.
- [18] Myroshnychenko, V., Stefanski, A., Manjavacas, A., Kafesaki, M., Merino, R. I., Orera, V. M., Pawlak, D. A., and García de Abajo, F. J., *Optics Express*, 2012. 20 (10): p. 10879–10887.
- [19] Sadecka, K., Gajc, M., Orłinski, K., Surma, H. B., Klos, A., Jozwik-Biala, I., Sobczak, K., Dluzewski, P., Toudert, J., Pawlak, D. A., *Advanced Optical Materials*, 2015. 3 (3): p. 381–389.
- [20] Sadecka, K., Toudert, J., Surma, H. B., Pawlak, D. A., *Optics Express*, 2015. 23 (15): p. 19098–19111.
- [21] Fujishima, A. Honda, K., *Nature*, 1972. 238 (5358): p. 37–38.
- [22] Green, M. A., *Solar Cells – Operating Principles, Technology and System Application*. 1992, Kensington, Australia: University of NSW.
- [23] Gratzel, M., *Nature*, 2001. 414 (6861): p. 338–344.
- [24] Chen, Z., Deutsch, T., Dinh, H., Domen, K., Emery, K., Forman, A., Gaillard, N., Garland, R., Heske, C., Jaramillo, T., Kleiman-Shwarsstein, A., Miller, E., Takane, K., Turner, J., *Introduction*, in *Photoelectrochemical Water Splitting*. 2013, Springer New York. p. 1–5.
- [25] Bak, T., Nowotny, J., Rekas, M., Sorrell, C. C., *International Journal of Hydrogen Energy*, 2002. 27 (10): p. 991–1022.
- [26] Bienkowski, K., Turczynski, S., Diduszko, R., Gajc, M., Gorecka, E., Pawlak, D. A., *Crystal Growth & Design*, 2011. 11 (9): p. 3935–3940.
- [27] Lipińska, L., Rzepka, A., Ryba-Romanowski, R., Klimm, D., Ganschow, S., Diduszko, R., *Crystal Research and Technology*, 2009. 44 (2): p. 146–152.
- [28] Lipińska, L., Ryba-Romanowski, W., Rzepka, A., Ganschow, S., Lisiecki, R., Diduszko, R., Pajączkowska, A., *Crystal Research and Technology*, 2009. 44 (5): p. 477–483.
- [29] Liu, S. Su, Q., *Journal of Alloys and Compounds*, 1997. 255 (1–2): p. 102–105.
- [30] Huang, Y., Jang, K., Wang, X., Xian, G., Cho, E., Lee, H. S., Kim, S.-H., *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2007. 353 (44–46): p. 4102–4107.
- [31] Kaczkan, M., Boruc, Z., Fetlinski, B., Turczynski, S., Malinowski, M., *Applied Physics B*, 2013. 113 (2): p. 277–283.
- [32] Boruc, Z., Fetlinski, B., Kaczkan, M., Turczynski, S., Pawlak, D., Malinowski, M., *Journal of Alloys and Compounds*, 2012. 532: p. 92–97.
- [33] Boruc, Z., Kaczkan, M., Fetlinski, B., Turczynski, S., Malinowski, M., *Optics Letters*, 2012. 37 (24): p. 5214–5216.
- [34] Boruc, Z., Fetlinski, B., Malinowski, M., Turczynski, S., Pawlak, D., *Optical Materials*, 2012. 34 (12): p. 2002–2007.
- [35] Kaczkan, M., Boruc, Z., Turczyński, S., Malinowski, M., *Journal of Alloys and Compounds*, 2014. 612: p. 149–153.

To, co o węglu krzemu wiedzieć warto

Katarzyna Racka-Szmidt, Emil Tymicki

Zakład Technologii Monokryształów Tlenkowych, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa

Streszczenie. W niniejszej pracy przedstawiono podstawowe informacje dotyczące węgla krzemu (SiC) – materiału półprzewodnikowego perspektywicznego dla szeregu istotnych zastosowań w sensoryce czy spintronice, ale głównie w przyrządach półprzewodnikowych dużej mocy, wielkiej częstotliwości i wysokich temperatur. Na podstawie wybranych wyników badań przedstawiono niektóre problemy związane z wytwarzaniem i charakteryzacją monokryształów tego bardzo „trudnego” technologicznie materiału.

1. Wprowadzenie

Węgiel krzemu (SiC) jest półprzewodnikiem posiadającym niezwykle pożądane dla wielu zastosowań właściwości fizyko-chemiczne. Szczególnie interesujące są jego właściwości elektryczne, które wynikają z obecności szerokiego pasma energii zabronionych zwyczajowo zwanym „przerwą wzbronioną” z ang. *forbidden band gap* (jest ono różne dla różnych politypów SiC i wynosi od 2,4 eV (dla 3C-SiC) do 3,3 eV (dla 2H-SiC) [1]), dużej prędkości unoszenia nośników i wysokiego elektrycznego pola przebicia. SiC posiada również wyśmienitą przewodność cieplną (lepszą ma tylko węgiel w postaci diamentu) i wysoką odporność chemiczną. Pozwala to na zastosowanie go np. w przyrządach elektronicznych pracujących w ekstremalnych warunkach temperaturowych i środowiskowych. Monokrystaliczny węgiel krzemu jest doskonałym materiałem do konstrukcji urządzeń dużej mocy i wielkich częstotliwości, takich jak diody Schottky’ego, tranzystory MOSFET (ang. Metal-Oxide Semiconductor Field-Effect Transistor), tranzystory IGBT z izolowaną bramką (ang. Insulated Gate Barrier Transistor), tranzystory polowe ze złączem metal-półprzewodnik MESFET (ang. MEtal-Semiconductor Field Effect Transistor), tranzystory JFET (ang. Junction Field-Effect Transistor) oraz tranzystory HEMT (ang. High Electron Mobility Transistors) [2–4]. Ponadto, SiC może być zastosowa-

ny w konstrukcji czujników wysokotemperaturowych oraz czujników promieniowania elektromagnetycznego z zakresu UV.

Tranzystory i inne urządzenia na bazie SiC mogą pracować w temperaturze dochodzącej do 600°C, z częstotliwością przełączania w zakresie od 10 do 100 GHz. Mogą być one stosowane w takich warunkach, w jakich urządzenia na bazie krzemu nie mogą już pracować. Zastosowanie przyrządów dużej mocy wykonanych z SiC w energetyce mogłoby obniżyć straty wynikające z przesyłu i przetwarzania energii elektrycznej, a biorąc pod uwagę jego dużą przewodność cieplną, pozwalałoby uniknąć niezbędnych elementów chłodzących, co w efekcie prowadzi do zmniejszenia rozmiarów (miniaturyzacji) i wagi tych urządzeń. Przewiduje się, że w 2020 roku zastąpienie w energetyce światowej konwencjonalnej elektroniki opartej na krzemie elektroniką opartą na 4H-SiC pozwoli zaoszczędzić 184 TWh energii elektrycznej w skali roku, co stanowi równowartość mocy około 50 reaktorów jądrowych [5].

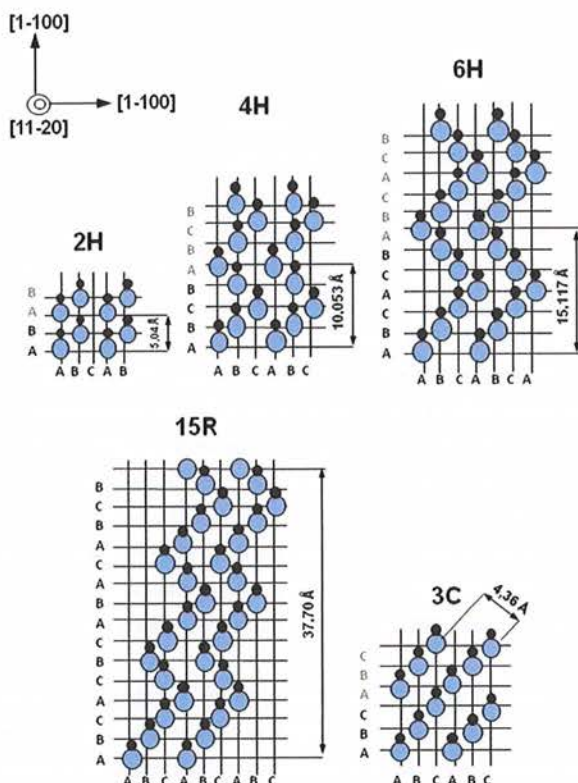
Należy podkreślić także, że w ostatnim dziesięcioleciu SiC zyskał szczególne znaczenie jako materiał podłożowy do wytwarzania epitaksjalnych warstw azotkowych, takich jak: (Al, Ga, In)N, czy diod elektroluminescencyjnych [6]. Ponadto, podłoża SiC są perspektywicznym materiałem do otrzymywania grafenu,

który może w przyszłości zrewolucjonizować wiele gałęzi przemysłu elektronicznego [7, 8].

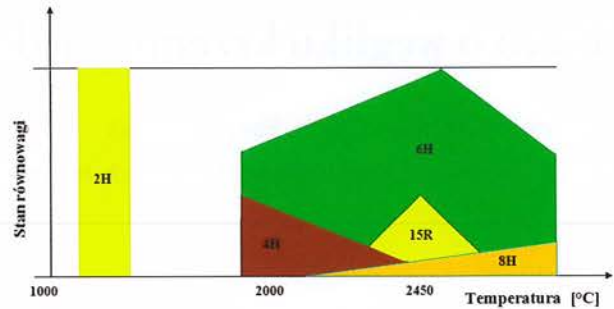
Politypizm w SiC

Zjawisko politypizmu zostało odkryte przez Baumhauera w 1912 roku, który zaobserwował, że dane kryształy mogą być zbudowane z tych samych warstw atomowych, jednakże o różnym ich ułożeniu [9]. Zjawisko to jest charakterystyczne również dla kryształów SiC, które mogą występować w ponad 230 odmianach politypowych [10]. Najprostszą metodą opisu odmian politypowych wprowadził Ramsdel – składa się ona z cyfr podających ilość warstw gęstego ułożenia w okresie identyczności danego politypu oraz litery określającej symetrię komórki elementarnej. Odmianie regularnej odpowiada litera C, heksagonalnej – H, a romboedrycznej – R. Schemat ułożenia poszczególnych warstw dla wybranych politypów SiC przedstawia rys. 1.

Przyczyna politypizmu wciąż pozostaje niewyjaśniona. Jedni uważają, że zjawisko to wynika z jakości struktury krystalicznej i stężenia zanieczyszczeń występujących w kryształach, inni – jak na przykład Knippenberg [12], uważają, że odmiany politypowe, podobnie jak odmiany polimorficzne, posiadają określone zakresy trwałości termicznej (rys. 2).



Rys. 1. Schemat ułożenia podwójnych płaszczyzn Si-C dla najczęściej występujących politypów węgliku krzemu: 2H-, 4H-, 6H-, 15R-, 3C-SiC. Rysunek zaczerpnięty z pracy [11]



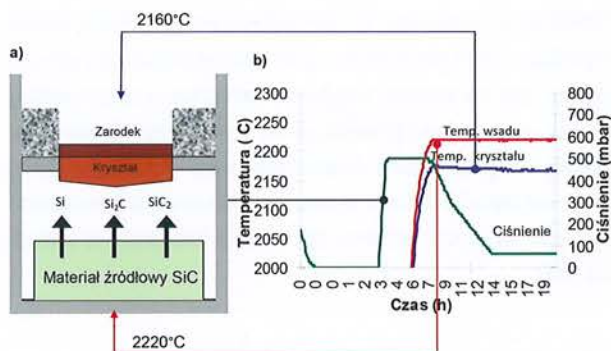
Rys. 2. Stabilność termiczna poszczególnych politypów SiC otrzymywanych w procesie krystalizacji z fazy gazowej. Rysunek zaczerpnięty z pracy [12]

Ciekawą hipotezę opisującą zależność różnic strukturalnych z krystalizacją SiC na samoodtworzącym się stopniu dyslokacji śrubowej wysunął Frank [13]. Wektor Burgersa dyslokacji śrubowej decyduje o wielkości okresu identyczności, a więc o odmianie politypowej kryształu. Frank założył, że wielkość wektora Burgersa (tj. wektora wskazującego kierunek i wielkość przesunięcia atomów przy powstawaniu lub ruchu dyslokacji) jest równa, lub stanowi wielokrotność periodu identyczności krystalizującego politypu. W tej prostej formie można wytłumaczyć powstawanie politypów heksagonalnych. Wyjaśnienie krystalizacji politypów romboedrycznych, w tym 15R-SiC, w których obserwowany jest stopień wzrostu równy 1/3 periodu identyczności politypu wymaga przyjęcia założenia, że krystalizacja zachodzi na dyslokacji skośnej [14].

Otrzymywanie kryształów SiC

Jedną z najczęściej stosowanych metod otrzymywania i domieszkiwania kryształów SiC jest wzrost metodą transportu fizycznego z fazy gazowej (PVT, ang. *Physical Vapor Transport method*). Metoda ta jako jedyna pozwala otrzymywać kryształy SiC o dużej średnicy, dochodzącej do 6 cali (~150 mm). Warto wspomnieć o tym, że w Instytucie Technologii Materiałów Elektronicznych (ITME) w Warszawie znajduje się jedyne w Polsce, w pełni zautomatyzowane stanowisko eksperymentalne służące do przeprowadzania procesów wzrostu kryształów SiC metodą PVT. ITME ma też osiągnięcia naukowe związane z wypracowaniem technologii pozyskiwania kryształów SiC o pożądanym politypie, właściwościach strukturalnych i elektrycznych; oraz obszerny dorobek w postaci publikacji naukowych pracowników zajmujących się tematyką węgliku krzemu (np.: [15–24]).

W reaktorze, służącym do przeprowadzania procesów krystalizacji SiC metodą PVT, wyróżnić można grafitowy układ tyglowy, obejmujący komorę wzrostu, oraz układ izolacji. W komorze wzrostu wyodrębnić

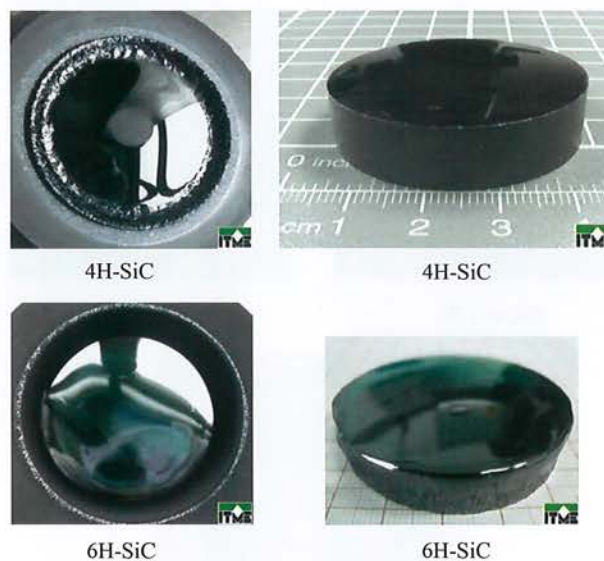


Rys. 3. (a) Schemat układu do monokryształizacji SiC metodą PVT. (b) Przykładowe parametry procesu wzrostu

można trzy strefy: sublimacji, transportu oraz krystalizacji (rys. 3). W strefie sublimacji (jest to obszar komory wzrostu o najwyższej temperaturze) znajduje się materiał źródłowy SiC, który najczęściej ma postać polikrystalicznego proszku lub spieku SiC. W procesie wzrostu, materiał źródłowy zostaje ogrzany do temperatury powyżej 2000°C, w której zachodzi proces jego intensywnej sublimacji, tj. parowanie i rozkład SiC na związki, takie jak: Si, Si₂C, SiC₂ itd. Proces krystalizacji zachodzi na monokrystalicznym zarodku SiC umiejscowionym w chłodniejszym miejscu komory wzrostu, w górnej części tygla grafitowego, w strefie krystalizacji. Pomiedzy strefami sublimacji i krystalizacji znajduje się strefa transportu. W strefie tej, na skutek działania konwekcji i dyfuzji, następuje przenoszenie odsublimowanych składników SiC do strefy krystalizacji. „Pary” SiC osadzają się na zarodku kryształu, budując kolejne warstwy struktury SiC. Proces wzrostu kryształu SiC odbywa się zwykle w atmosferze argonu o obniżonym ciśnieniu ($p_{Ar} < 50$ mbar) i trwa 50–100 godzin. Pozwala to uzyskiwać kryształy objętościowe SiC o długości około 10–30 mm. Na rysunku 4 przedstawiono przykładowe kryształy 4H-SiC i 6H-SiC uzyskane metodą PVT.

Domieszkowanie SiC

Dzięki umiejętnemu domieszkowaniu SiC można kształtować jego właściwości elektryczne, optyczne i magnetyczne, co stwarza realne możliwości szeregu jego zastosowań w elektronice, optoelektronice, optyce, jak również spintronice. Dobór odpowiednich domieszek donorowych lub akceptorowych pozwala uzyskiwać SiC o żądanym typie przewodnictwa elektrycznego n lub p, wpływać na koncentrację nośników swobodnych oraz rezystywność SiC. Z uwagi na obecność standardowych domieszek resztkowych w SiC (główne z nich to: N, B, Al, itd.), zwłaszcza azotu i/lub boru, SiC jest tzw. „trudnym” materiałem. Domieszki

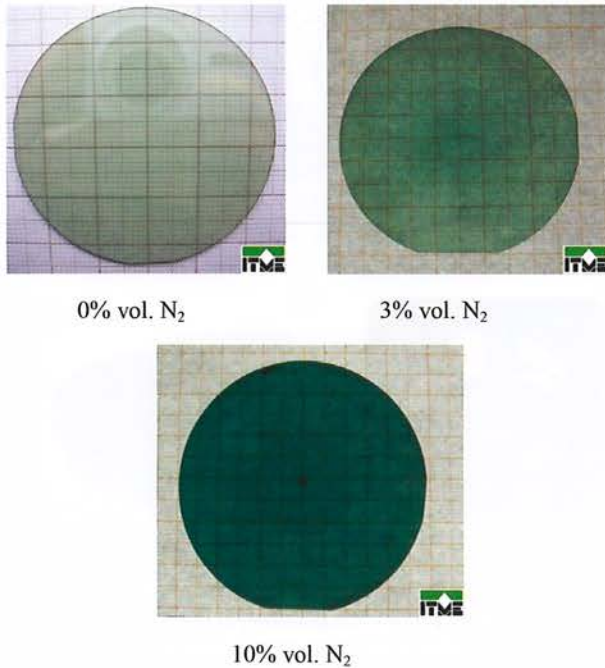


Rys. 4. Kryształy 4H-SiC i 6H-SiC otrzymane metodą PVT w ITME. Kryształy w pierścieniu grafitowym bezpośrednio po procesie wzrostu (zdjęcia po lewej stronie) oraz te same kryształy wydobyte z pierścienia (zdjęcia po prawej stronie)

mogą bowiem maskować lub ograniczać efekty pochodzące od domieszek wprowadzanych intencjonalnie, co zdecydowanie utrudnia analizę wyników eksperymentalnych uzyskanych z różnych badań.

Najczęściej stosowanymi dla SiC domieszkami są azot i fosfor determinujące typ n przewodnictwa elektrycznego, oraz bor i glin, determinują typ p przewodnictwa elektrycznego [25–28]. Domieszka azotu w SiC jest jedną z najbardziej znanych domieszek resztkowych, a wprowadzenie jej w sposób intencjonalny i kontrolowany na odpowiednim poziomie pozwala kształtować właściwości elektryczne i optyczne otrzymanych kryształów SiC. W kryształach objętościowych SiC:N wytwarzanych metodą PVT można uzyskać koncentracje nośników swobodnych n w zakresie: około 10^{16} – 10^{20} cm⁻³ [29]. Informacje zawarte w literaturze naukowej wskazują również na to, że domieszka azotu może przyczynić się do stabilnego wzrostu politypu 4H-SiC, jak również wpływać na morfologię powierzchni wzrostu kryształów, tj. na wysokość i szerokość stopni krystalizacji [30, 31].

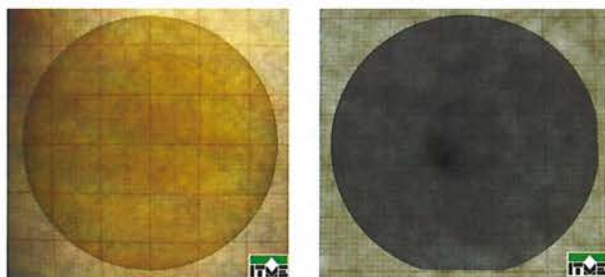
W metodzie PVT, w trakcie intencjonalnego domieszkowania kryształów SiC azotem domieszkę tę wprowadza się do atmosfery wzrostu w postaci gazu N₂. Domieszki, takie jak bor, glin i inne, są dodawane w postaci stałej do materiału źródłowego SiC. Na rysunku 5 przedstawiono przykładowe płytki wycięte z kryształów 6H-SiC wzrastających w atmosferze argonu wzbogaconej o różną zawartość azotu. Rysunek 6 przedstawia natomiast płytki wycięte z kryształów 4H-SiC:N oraz 6H-SiC:B. Na obu tych rysunkach



Rys. 5. Płytki 6H-SiC wycięte z kryształów wzrastających w atmosferze argonu zawierającej różną koncentrację (vol. %) domieszki azotu

widoczna jest zmiana zabarwienia płytek odzwierciedlająca różnice politypowe, jak również wynikające z samego rodzaju zastosowanej domieszki oraz jej różnej koncentracji. W przypadku 6H-SiC płytka o najmniejszej koncentracji azotu jest prawie przezroczysta (azot jest kompensowany przez resztkowe akceptory w SiC, takie jak Al, czy B), a płytka o największej koncentracji azotu jest koloru ciemnozielonego.

Intensywność domieszkowania zależy od ilości i rodzaju domieszki oraz warunków krystalizacji. Ze wzrostem temperatury procesu wzrostu intensywność domieszkowania azotem maleje [29]. Na przyłączenie obcych atomów domieszki wpływa także morfologia powierzchni wzrostu kryształu, która jest powiązana z warunkami krystalizacji. Duże znaczenie ma również wybór kierunku wzrostu kryształu. Domieszka azotu najłatwiej wbudowuje się w powierzchnie o orientacji kolejno: (000-1)C, (1-100), (11-20)



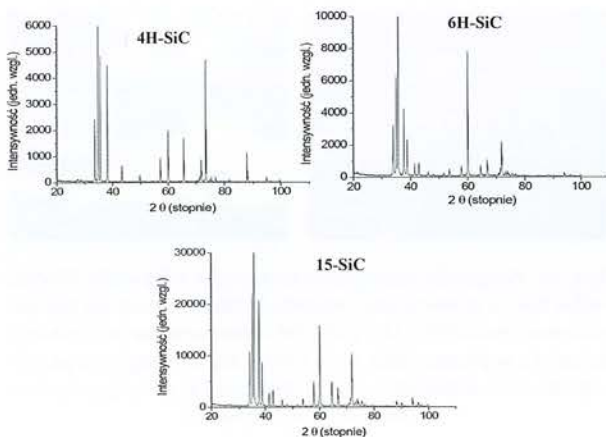
Rys. 6. Zdjęcia płytek SiC wyciętych z kryształów 4H-SiC:N (po lewej stronie) oraz 6H-SiC:B (po prawej stronie)

(0001)Si, co oznacza, że największą koncentrację azotu uzyskuje się w przypadku, gdy wzrost kryształu prowadzony jest na stronie węglowej zarodka, a najmniejszą wtedy, gdy wzrost przebiega na stronie krzemowej zarodka. W przypadku domieszek boru czy glinu obserwuje się trend odwrotny, tzn. największą ich koncentrację, gdy kryształ wzrasta na stronie krzemowej zarodka [32].

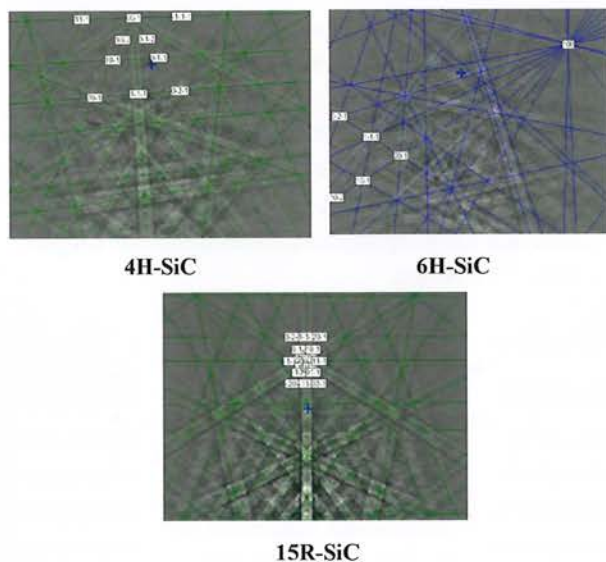
Charakteryzacja SiC

Kompleksowa charakteryzacja kryształów SiC ma na celu uzyskanie informacji dotyczących właściwości strukturalnych, elektrycznych, optycznych czy np. magnetycznych (w przypadku intencjonalnego domieszkowania SiC jonami magnetycznymi) badanego materiału. Prace z zakresu domieszkowania SiC jonami magnetycznymi (np. Sc, Ce, Ni, Fe, itd.) są prowadzone od wielu lat. Efekty są wciąż niezadowalające, ale badania wciąż trwają (np.: [15-17]).

W przypadku badań właściwości strukturalnych wykorzystuje się metody rentgenowskie, mikroskopowe oraz spektroskopowe, takie jak np.: metody dyfrakcji proszkowej XRD (ang. X-Ray Diffraction), skaningowej mikroskopii elektronowej przy wykorzystaniu mikroskopu SEM (ang. Scanning Electron Microscopy) z przystawkami EDS (ang. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) oraz EBSD (ang. Electron Backscatter Diffraction), mikroskopię optyczną, transmisyjną mikroskopię elektronową TEM (ang. Transmission Electron Microscopy), spektrometrię mas jonów wtórnych (SIMS), spektrometrię mas wyładowania jarzeniowego (GDMS), spektroskopię rentgenowską fotoelektronów (XPS), spektroskopię ramanowską, elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) itp. W przypadku badań właściwości optycznych SiC podstawowymi pomiarami są pomiary absorpcji optycznej w funkcji długości fali (OA) oraz pomiary fotoluminescencji (PL). W pomiarach właściwości elektrycznych SiC pomocne są pomiary przy wykorzystaniu efektu Halla, pomiary rezystywności metodą bezkontaktową z zastosowaniem promieniowania mikrofalowego, elektrochemiczne pomiary charakterystyk pojemnościowo-napięciowych (E-CV), czy też – w przypadku struktur wytworzonych na bazie SiC – bardziej wyrafinowanych metod, takich jak pomiary rezystywności kontaktów omowych metodami TLM (ang. Transmission Line Method) oraz c-TLM (ang. circular-Transmission Line Method), czy też pomiary charakterystyk prądowo-napięciowych (I-V) oraz pojemnościowo-napięciowych (C-V) testowych diod Schottky'ego oraz struktur MIS (ang. Metal-Insulator-Semiconductor structures).



Rys. 7. Widma XRD charakterystyczne dla politypów 4H-, 6H- i 15R-SiC

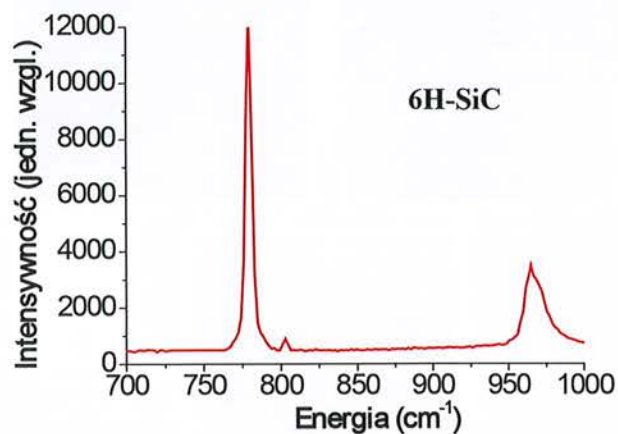
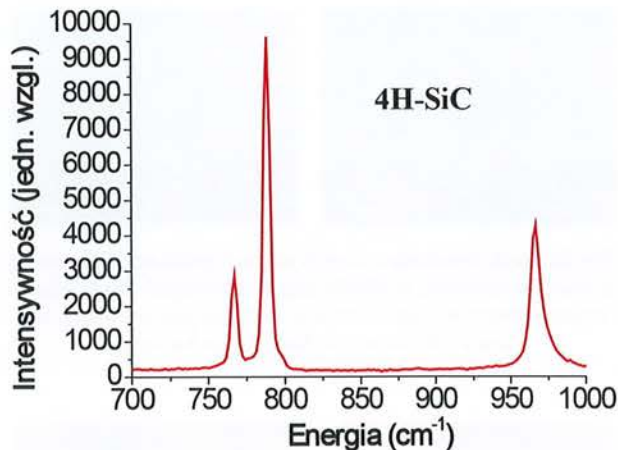


Rys. 8. Linie Kikuchi charakterystyczne dla politypów 4H-, 6H- i 15R-SiC uzyskane z pomiarów metodą EBSD

Na rysunkach 7–9 przedstawiono przykładowe wyniki badań właściwości strukturalnych SiC uzyskane przy zastosowaniu metod rentgenowskich (XRD, EBSD) i spektroskopii ramanowskiej. Uzyskane w tych pomiarach widma pozwalają na jakościową i ilościową charakteryzację faz krystalicznych, a przede wszystkim na identyfikację politypów SiC, powstałych w badanych kryształach.

Rysunki 10 i 11 przedstawiają morfologię powierzchni wzrostu dwóch kryształów SiC wzrastających na dwóch różnych polarnościach zarodka, tzn. na stronie węglowej (o orientacji (000-1)) oraz na stronie krzemowej (o orientacji (0001)), badaną za pomocą mikroskopu optycznego. Wynika z nich, że obie morfologie powierzchni wzrostu, tj. dla strony węglowej oraz krzemowej, wyraźnie różnią się od siebie.

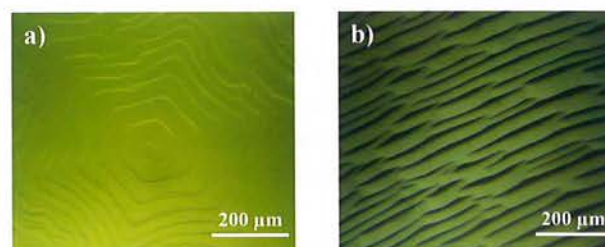
Na stronie krzemowej źródła wzrostu mają kształt sferycznych pierścieni (rys. 11a), natomiast na



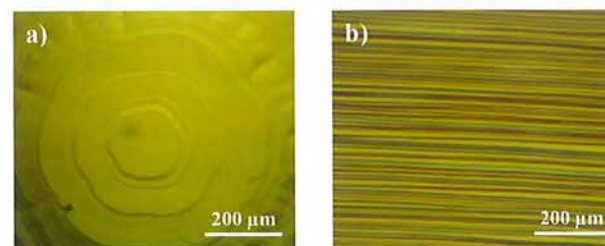
Rys. 9. Widma ramanowskie uzyskane dla politypów 4H- i 6H-SiC

powierzchni węglowej można zaobserwować sześciokątne spirale (rys. 10a).

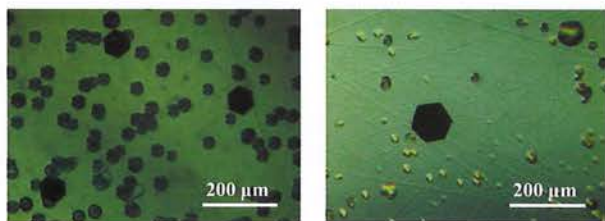
W celu jakościowej i ilościowej charakteryzacji defektów strukturalnych występujących w badanych



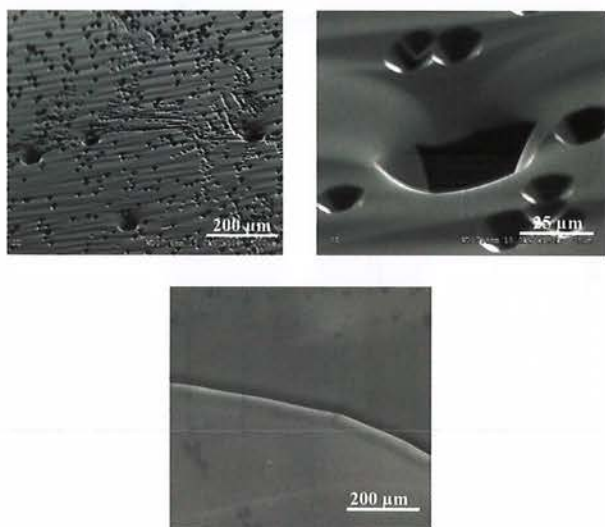
Rys. 10. Morfologia powierzchni wzrostu kryształu o orientacji (000-1): (a) źródło stopni krystalizacji, (b) stopnie krystalizacji



Rys. 11. Morfologia powierzchni wzrostu kryształu o orientacji (0001): (a) źródło stopni krystalizacji, (b) stopnie krystalizacji



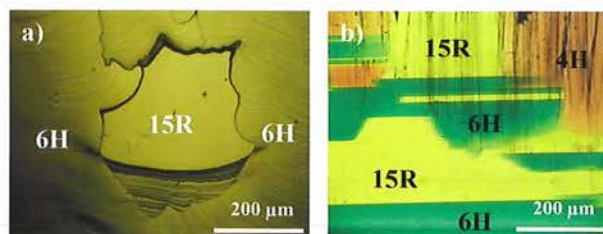
Rys. 12. Jamki trawienia w dwóch różnych próbkach SiC powstałe podczas trawienia w KOH i charakterystyczne dla defektów strukturalnych w postaci: mikrorurek, dyslokacji krawędziowych i dyslokacji w płaszczyźnie bazowej



Rys. 13. Defekty strukturalne obserwowane za pomocą skaninowego mikroskopu elektronowego na powierzchni wzrostu kryształu SiC poddanego procesowi trawienia chemicznego w stopionej zasadzie KOH

kryształach SiC stosuje się zwykle metodę selektywnego trawienia chemicznego w stopionej zasadzie KOH w wysokiej temperaturze $T \sim 500^\circ\text{C}$. Proces trawienia chemicznego ujawnia defekty w postaci charakterystycznych dla danego rodzaju defektu jamek trawienia (rys. 12 i 13), pozwala na oszacowanie ich gęstości oraz na obserwację granic niskokątowych i politypowych (rys. 13).

W badanych kryształach SiC obserwuje się niekiedy niejednorodności struktury krystalicznej w postaci wtrąceń politypowych – zarówno na powierzchni wzrostu kryształów (rys. 14a), jak i w wyciętych z tych kryształów przekrojach w płaszczyźnie m (1-100) (rys. 14b). Wtrącenia politypowe, zwłaszcza politypu 15R-SiC, są niepożądane w kryształach o strukturze heksagonalnej, tj. 4H-SiC oraz 6H-SiC, ponieważ polityp 15R ma strukturę romboedryczną. W miejscu łączenia się politypu 15R-SiC z politypem 4H-SiC lub 6H-SiC tworzą się granice politypowe, które są źródłem defektów w postaci dyslokacji i mikrorurek (rys. 14b).



Rys. 14. Wtrącenia politypowe w SiC: (a) wtrącenie 15R-SiC widoczne na powierzchni wzrostu kryształu, oraz (b) mieszanina politypów 6H-, 4H- i 15R-SiC obserwowana w przekroju kryształu w płaszczyźnie m (1-100). Czarne smugi na rys. 14b odpowiadają defektom w postaci mikrorurek, propagującym się wzdłuż długości kryształu

Należy podkreślić, że przedstawione powyżej przykładowe wyniki badań właściwości strukturalnych kryształów SiC stanowią wstęp do badań innych właściwości SiC, takich jak właściwości elektryczne czy optyczne, z racji tego, że są one ściśle powiązane ze strukturą badanego materiału. Szczegółowa charakteryzacja kryształów SiC jest niezbędna do oceny jakości uzyskiwanych kryształów, jak również udoskonalania technologii ich pozyskiwania i kształtowania ich pożądanych właściwości.

Podsumowanie

Węgiel krzemu w postaci kryształów i warstw epitaksjalnych to materiał niezwykle. Z punktu widzenia elektroniki jest on podobny w wielu aspektach technologicznych (domieszki, naturalny tlenek SiO_2 , kontakty, itd.) do krzemu. To wielka zaleta. Jego właściwości mechaniczne umożliwiają szereg zastosowań także w postaci spieków czy proszków.

Należy jednak podkreślić, że jest to materiał ekstremalnie trudny – zarówno jeśli chodzi o wytwarzanie monokryształów czy warstw epitaksjalnych, jak i processingu przewodzącego do przygotowania powierzchni, a następnie prowadzenia procesów technologicznych wytwarzania w nim struktur i przyrządów półprzewodnikowych lub zastosowania jako podłoża dla warstwy GaN czy AlGaN. Szereg przykładów trudności przedstawiono w tym artykule.

Technologia struktur i przyrządów w SiC to materiał na odrębną pracę. Nie sposób jednak nie wspomnieć tutaj o trudnościach z domieszkowaniem tego dwuskładnikowego, bardzo gęsto upakowanego materiału, wytwarzaniem odpowiedniej jakości warstwy dielektrycznej – naturalnego tlenku SiO_2 – i zapewnieniem zadowalającej z punktu widzenia np. ruchliwości nośników ładunku w przypowierzchniowym obszarze SiC. Odrębnym problemem jest wytwarzanie kontaktów prostujących (np. dla diod Schottky'ego SiC), a tak-

że omowych. Należy podkreślić, że trudności z kontaktami i połączeniami, a także obudowami są szczególnie istotne, zważywszy na obszary zastosowań – duże moce, wysokie temperatury i wielkie częstotliwości. Większość z zasygnalizowanych powyżej problemów nie jest rozwiązanych, mimo to dostępne są komercyjnie niektóre diody i tranzystory, których zakres zastosowań w stosunku do możliwości elektro-fizycznych SiC jest jednak bardzo ograniczony.

Artykuł sygnalizuje na przykładzie charakteryzacji materiału podłożowego wybrane problemy obserwowane przez nas w trakcie wieloletniej pracy nad SiC. Stanowi to jedynie przykład z jak wielką skalą trudności, np. w stosunku do Si czy GaAs, mamy w tym przypadku do czynienia. Zawsze należy sobie zadać pytanie – czy warto je pokonywać? Autorzy są przekonani, że tak i, co więcej, mamy w Polsce realne warunki do zaproponowania i wdrożenia oryginalnych rozwiązań w technologii tego materiału. Stało się tak za sprawą zrealizowanego w latach 2006–2010 Projektu Zamawianego pt.: „Nowe technologie na bazie węglika krzemu i ich zastosowania w elektronice wielkich częstotliwości, dużych mocy i wysokich temperatur”. Projekt realizowany był w 19 jednostkach badawczych i badawczo-rozwojowych w Polsce, a koordynatorem był Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie. Efekty były bardzo obiecujące – demonstratory nie tylko zaawansowanej technologii podłoża, warstw epitaksjalnych, ale także gotowych przyrządów. Podczas realizacji tego projektu polskie ośrodki badawcze skupione wokół ITME były klasyfikowane wśród dziesięciu najbardziej zaawansowanych w technologii SiC ośrodków na świecie. A konkurencja była i jest bardzo silna. Niestety, zatrzymanie dalszego etapu instytucjonalnego, zintegrowanego finansowania kontynuacji tego Projektu uniemożliwiło intensywny rozwój tej tematyki w Polsce. Realizowanych od tego czasu było i jest wprawdzie szereg niewielkich, wybiórczych projektów, ale trudno uzyskać w ten sposób niezbędny w badaniach efekt synergii. A szkoda!

Węglik krzemu pozostaje wciąż fascynującym ze względu na swoje właściwości i możliwości aplikacyjne materiałem, i stanowi nadal wyzwanie dla badaczy: fizyków, chemików, elektroników, a także technologów i konstruktorów przyrządów półprzewodnikowych. Ten artykuł to jedynie sygnalizacja złożoności niektórych zagadnień, z którymi przychodzi się nam zmierzyć przy jego wytwarzaniu i charakteryzacji.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować pracownikom ITME – dr. Ryszardowi Diduszko, dr. Kindze Kościewicz oraz

dr. Kacprowi Grodeckiemu – za wykonanie pomiarów: dyfrakcji rentgenowskiej, EBSD, SEM i spektroskopii ramanowskiej.

Literatura

- [1] W. J. Choyke, D. R. Hamilton, L. Patrick, *Optical properties of cubic SiC: luminescence of nitrogen-exciton complexes, and interband absorption*, Phys. Rev. 133 (1964), A1163–A1166.
- [2] D. Peters, R. Schoerner, P. Friedrichs, D. Stephani, *SiC power MOSFETs – status, trends and challenges*, Mater. Sci. Forum 527–529 (2006), 1255–1260.
- [3] R. K. Malhan, Y. Takeuchi, M. Kataoka, A.-P. Mihaila, S. J. Rashid, F. Udrea, G. A. J. Amaratunga, *Normally-off trench JFET technology in 4H silicon carbide*, Microelectron. Eng. 83 (2006), 107–110.
- [4] K. D. Chabak, M. Trejo, A. Crespo, D. E. Walker, Y. Jinwei, R. Gaska, M. Kossler, J. K. Gillespie, G. H. Jessen, V. Trimble, G. D. Via, *Strained AlInN/GaN HEMTs on SiC with 2.1-A/mm output current and 104-GHz cutoff frequency*, IEEE Elec. Dev. Letters 31 (2010), 561–563.
- [5] World Energy Statistics, IEA (2007).
- [6] J. Edmond, H. Kong, A. Suvorov, D. Waltz, and C. H. Carter, Jr, *6H-silicon carbide light emitting diodes and UV photodiodes*, Phys. Stat. Sol. (a) 162 (1997), 481–491.
- [7] J. Kedzierski, P. L. Hsu, P. Healey, P. Wyatt, C. Keast, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. de Heer, *Epitaxial graphene transistors on SiC substrates*, IEEE T. Electron Dev. 55 (2008), 2078–2085.
- [8] J. Borysiuk, R. Bożek, W. Strupiński, J. M. Baranowski, *Graphene growth on C and Si-face of 4H-SiC – TEM and AFM studies*, Mater. Sci. Forum 645–648 (2010), 577–580.
- [9] H. Baumhauer, *Über die kristalle des carborundums*, Z. Kristallogr. 50 (1912), 33–39.
- [10] I. Świdorski, *Badania procesów krystalizacji węglika krzemu*, Ośrodek Naukowo-Produkcyjny Materiałów Półprzewodnikowych, Warszawa (1977).
- [11] <http://www.nina.ecse.rpi.edu/>
- [12] W. F. Knippenberg, *Growth phenomena in silicon carbide*, Philips Res. Rept. 18 (1963), 161–274.
- [13] C. F. Frank, *Capillary equilibria of dislocated crystals*, Acta Crystallogr. 4 (1951), 497–501.
- [14] L. Stobierski, *Węglik krzemu, budowa, właściwości i otrzymywanie*, Ceramika 48, Wyd. PTCer, Kraków (1996).
- [15] K. Racka, A. Avdonin, M. Sochacki, E. Tymicki, K. Graszka, R. Jakiela, B. Surma, W. Dobrowolski, *Magnetic, optical and electrical characterization of SiC doped with scandium during the PVT growth*, J. Cryst. Growth 413 (2015), 86–93.
- [16] K. Racka, E. Tymicki, K. Graszka, R. Jakiela, M. Pisarek, B. Surma, A. Avdonin, P. Skupiński, J. Krupka, *Growth of SiC by PVT method with different sources for doping by a cerium impurity, CeO₂ or CeSi₂*, J. Cryst. Growth 401 (2014), 677–680.
- [17] K. Racka, E. Tymicki, K. Graszka, I. A. Kowalik, D. Arvanitis, M. Pisarek, K. Kościewicz, R. Jakiela, B. Surma, R. Diduszko, D. Teklińska, J. Mierczyk, J. Krupka, *Growth of SiC by PVT Method in the Presence of Cerium Dopant*, J. Cryst. Growth 377 (2013), 88–95.

- [18] K. Racka-Dzietko, E. Tymicki, K. Graszka, M. Raczkiwicz, R. Jakiela, M. Kozubal, E. Jurkiewicz-Wegner, A. Brzozowski, R. Diduszko, M. Piersa, K. Kościewicz, M. Pawłowski, J. Krupka, *Characterization of Vanadium Doped 4H- and 6H-SiC Grown by PVT Method Using the Open Seed Backside*, Mater. Sci. Forum 645–648 (2010), 21–24.
- [19] K. Racka-Dzietko, E. Tymicki, M. Raczkiwicz, K. Graszka, M. Kozubal, E. Jurkiewicz-Wegner, R. Jakiela, A. Brzozowski, M. Pawłowski, M. Piersa, J. Sadło and J. Krupka, *Characterization of 6H-SiC single crystals grown by PVT method using different source materials and open or closed seed backside*, Mater. Sci. Forum 615–617 (2009), 19–22.
- [20] E. Tymicki, K. Graszka, K. Racka, T. Łukasiewicz, M. Piersa, K. Kościewicz, D. Teklińska, R. Diduszko, R. Jakiela, J. Krupka, *Effect of Nitrogen Doping on the Growth of 4H Polytype on the 6H-SiC Seed by PVT Method*, Mater. Sci. Forum. 717–720 (2012), 29–32.
- [21] E. Tymicki, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiwicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek, *Growth of 4H-SiC crystals on the 8° off-axis 6H-SiC seed by PVT method*, Mater. Sci. Forum 645–648 (2010), 17–20.
- [22] Y. Zhang, H. Chen, G. Choi, B. Raghathamachar, M. Dudley, J. H. Edgar, K. Graszka, E. Tymicki, L. Zhang, D. Su, Y. Zhu, *Nucleation Mechanism of 6H-SiC Polytype Inclusions Inside 15R-SiC Crystals*, J. Electron. Mater. 39 (2010) nr 6, 799–804.
- [23] E. Tymicki, K. Graszka, K. Racka-Dzietko, M. Raczkiwicz, T. Łukasiewicz, M. Gała, K. Kościewicz, R. Diduszko, R. Bożek, *Growth of 4H-SiC single crystals on 6H-SiC with an open backside by PVT method*, Mater. Sci. Forum 615–617 (2009), 15–18.
- [24] E. Tymicki, K. Graszka, R. Diduszko, R. Bożek, M. Gała, *Initial stages of SiC crystal growth by PVT method*, Cryst. Res. Technol. 42 (2007) nr 12, 1232–1236.
- [25] M. Rasp, Th. L. Straubinger, E. Schmitt, M. Bickermann, S. Reshanov, H. Sadowski, *PVT growth of p-type and semi-insulating 2-inch 6H-SiC crystals*, Mater. Sci. Forum 433–436 (2003), 55–58.
- [26] T. L. Straubinger, M. Bickermann, R. Weingärtner, P. J. Wellmann, A. Winnacker, *Aluminum p-type doping of silicon carbide crystals using a modified physical vapor transport growth method*, J. Cryst. Growth 240 (2002), 117–123.
- [27] M. Bickermann, D. Hofmann, M. Rasp, T. L. Straubinger, R. Weingärtner, P. J. Wellmann, A. Winnacker, *Study of boron incorporation during PVT growth of p-type SiC crystals*, Mater. Sci. Forum 353–356 (2001), 49–52.
- [28] H.-J. Rost, J. Doerschel, K. Irmscher, D. Schulz, D. Siche, *Influence of nitrogen doping on the properties of 4H-SiC single crystals grown by physical vapor transport*, J. Cryst. Growth 257 (2003), 75–83.
- [29] N. Ohtani, M. Katsuno, M. Nakabayashi, T. Fujimoto, H. Tsuge, H. Yashiro, T. Aigo, H. Hirano, T. Hoshino, K. Tatsumi, *Investigation of heavily nitrogen-doped N+ 4H-SiC crystals grown by physical vapor transport*, J. Cryst. Growth 311 (2009), 1475–1481.
- [30] H.-J. Rost, J. Doerschel, K. Irmscher, M. Rozberg, D. Schulz, D. Siche, *Polytype stability in nitrogen-doped PVT grown 2 4H-SiC crystals*, J. Cryst. Growth 275 (2005), 451–454.
- [31] J. K. Jeong, H. K. Song, M. Y. Um, H. J. Na, I. B. Song, D. H. Kim, H. J. Kim, *Characterization of undoped and nitrogen-doped 4H-SiC thin films by CVD from bis(trimethylsilyl)methane precursor*, J. Electrochem. Soc. 151 (2004), 252–256.
- [32] J. Takahashi, N. Ohtani, M. Kanaya, *Influence of the seed face polarity on the sublimation growth of α -SiC*, J. Appl. Phys. 34 (1995), 4694–4698.

NOWI PROFESOROWIE

Z rąk prezydenta RP nominacje profesorskie w dziedzinie nauk fizycznych otrzymali:

- 26 stycznia 2016 r. – Michał Banaszak (UAM), Zbigniew Czernski (USz), Sławomir Mielcarek (UAM)
- 23 lutego 2016 r. – Ulrich Reinhold Geppert (UZ), Ireneusz Grabowski (UMK).

Serdecznie gratulujemy.

Źródło informacji: www.prezydent.pl

Półprzewodniki azotkowe w optoelektronice

Michał Leszczyński, Robert Czernecki, Ewa Grzanka

Instytut Wysokich Ciśnień PAN, Warszawa oraz TopGaN Sp. z o.o., Warszawa

Streszczenie. Półprzewodniki azotkowe (AlGaIn)N kreują olbrzymie rynki białych LED-ów oraz diod laserowych BluRay. W najbliższych latach należy spodziewać się powstania całkowicie nowych, jeszcze większych rynków oświetlenia za pomocą diod laserowych, projektorów i telewizorów laserowych RGB, komunikacji ostatniej mili. Mimo sukcesów komercyjnych, azotki nadal stwarzają szereg problemów technologicznych, a stopień ich poznania odbiega od innych półprzewodników (Si-Ge i (AlGaIn)(AsP)). W artykule podane są wybrane problemy, które wymagają rozwiązania. W końcowej części artykułu zostały przedstawione atuty polskich technologii azotkowych i ich szanse na wykorzystanie w wielkoskalowej produkcji.

1. Wstęp

Wiek XX jest czasem nazywany „erą krzemu”. Wiek XXI będzie najprawdopodobniej nazwany „erą azotku galu”. Określenie to wynika z olbrzymich nowych rynków, które azotek galu kreuje i będzie kreować w przyszłości.

Największym nowym rynkiem są białe LED-y, które z powodzeniem zajmują dominującą pozycję na rynku oświetleniowym. W roku 2014 twórcy podstaw tej technologii, Japończycy Isumu Akasaki, Hiroshi Amano i Shuji Nakamura, otrzymali Nagrodę Nobla z Fizyki za wynalezienie efektywnych niebieskich diod, co umożliwiło zbudowanie wydajnych i oszczędnych źródeł światła białego. W chwili obecnej, rynek białych LED-ów przekracza 10 mld euro i corocznie rośnie o kilkanaście procent. Wydajności zamiany energii elektrycznej na optyczną najlepszych LED-ów sięgają 80% [1], przyczyniając się do dużych oszczędności energii.

Problemem LED-ów jest jednak zjawisko zwane „droop”, polegające na zmniejszeniu efektywności świecenia przy zwiększonym prądzie. Zjawisko to najprawdopodobniej związane jest z rozpraszaniem Augera [2]. Uniemożliwia ono konstrukcję LED-ów o dużej mocy na bazie pojedynczego małego przyrządu. Dlatego trwają prace nad zastąpieniem LED-ów do oświetle-

nia diodami laserowymi [3], dla których zjawiska „droopu” się nie obserwuje [4]. Pierwsze drogowe światła samochodowe wykorzystujące diody laserowe są już montowane w nowych luksusowych samochodach BMW i Audi [5].

W obu przypadkach (LED-ów i diod laserowych), białe światło otrzymuje się poprzez fluorescencję fosforu pobudzanego emiterami niebieskimi (ok. 450 nm). Konstrukcja białych emiterów poprzez mieszanie światła niebieskiego, zielonego i czerwonego nie jest na razie stosowana komercyjnie, ze względu na zbyt małą efektywność świecenia LED-ów i laserów zielonych (ok. 520 nm). Problem ten, często nazywany „green gap”, będzie wyjaśniany w dalszej części artykułu.

Kolejnym rynkiem przyrządów azotkowych są odtworzacze i nagrywarki BluRay, w których stosowane są fioletowe diody laserowe 405 nm. Rynek ten jednak będzie najprawdopodobniej ulegał zmniejszeniu ze względu na nowe nośniki informacji elektronicznej. W zamian powstaną co najmniej dwa olbrzymie rynki dla laserów azotkowych. Pierwszy to projektory laserowe o wielkościach mini (z telefonów komórkowych), midi (telewizory) i maxi (kinowe i billboardy). Projektory te, opierające się na kreacji barw z trzech podstawowych kolorów RGB, będą miały wspaniałą rozdziel-

czość barwną i przestrzenną, a także stworzą możliwość tworzenia obrazów 3D bez użycia kłopotliwych okularów.

Drugim przyszłościowym rynkiem laserów azotkowych jest komunikacja „ostatniej mili” („Last mile communication”). W technologii tej światło laserowe o długości fali ok. 490 nm (zielono-niebieskie) będzie transmitowane tanimi plastikowymi światłowodami przy zapewnieniu przepustowości TB/s. Tego rodzaju światłowody montowane byłyby w każdym domu, samochodzie, samolocie, czy statku.

Oprócz tego azotkowe diody laserowe znajdują zastosowania w optycznej komunikacji podwodnej, do stymulacji reakcji chemicznych, w litografii, medycynie, i w wielu innych, niszowych segmentach rynku.

Olbrzymim potencjalnym rynkiem są LED-y ultrafioletowe 270–290 nm – do sterylizacji powietrza, wody i materiałów stałych. W chwili obecnej jednak, LED-y te mają jeszcze stosunkowo małe wydajności zamiany prądu elektrycznego na światło (poniżej 1%).

Mimo olbrzymiego sukcesu rynkowego białych LED-ów i laserów BluRay, mimo olbrzymiego nakładu pracy sektora B+R (ponad 20 tys. naukowców zajmujących się azotkami na całym świecie) półprzewodniki azotkowe w dalszym ciągu kryją wiele tajemnic, które opóźniają rozwój technologii komercyjnych. Prezentowany artykuł ma na celu przedstawienie trzech wybranych problemów wytwarzania struktur epitaksjalnych AlGaInN, które są kluczowe dla funkcjonowania diod i laserów opartych o ten materiał. Problemy te są następujące: i) otrzymywanie bezdefektowych podłoży GaN, ii) segregacja In w warstwach InGaIn, iii) wpływ wodoru na wzrost i stabilność struktur azotkowych.

2. Podłoża GaN

W przypadku innych półprzewodników, czyli Si, Ge, GaAs, InP, przyrządowe struktury epitaksjalne hoduje się na podłożach kryształów objętościowych wyhodowanych z roztopu metodami Czochralskiego lub Bridgmana. W przypadku krzemu podłoża te osiągają rozmiary 18 cali przy niemal całkowitym braku defektów rozciągłych (dyslokacji), a standardem dla GaAs jest 6 cali przy gęstości dyslokacji 10^2 – 10^4 cm^{-2} .

Kryształy GaN nie mogą być hodowane z roztopu, ponieważ temperatura topnienia jest wyższa od 2500°C [6], a w ciśnieniu atmosferycznym materiał ten rozkłada się w około 1000°C . Osiągnięcie temperatury topnienia wymagałoby zastosowania ciśnienia kilkudziesięciu tysięcy atmosfer.

Dlatego od samego początku rozwoju technologii azotkowych używane były podłoża obce: szafir, Si lub

SiC. Kilkunastoprocentowe niedopasowanie sieciowe tych podłoży do GaN musi być relaksowane poprzez dużą gęstość dyslokacji powyżej 10^8 cm^{-2} . W odróżnieniu jednak od półprzewodników (AlGaIn)(AsP), które są używane do produkcji czerwonych i podczerwonych emiterów, tak wysoka gęstość dyslokacji nie przeszkadza w efektywnej emisji w LED-ach. Dzieje się tak najprawdopodobniej dlatego, że ind lokalizuje dziury (nośniki prądu elektrycznego), umożliwiając radiacyjną rekombinację poza obszarem dyslokacji. Jednak w przypadku diod laserowych, które pracują przy dużo większych gęstościach prądu, duża gęstość dyslokacji gwałtownie zmniejsza czas życia przyrządów [7].

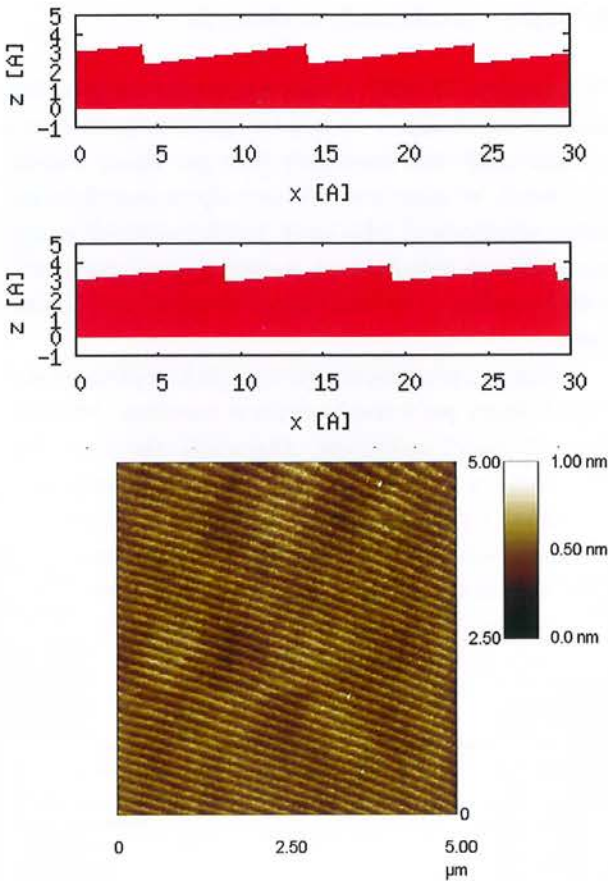
Z tego względu od wielu lat prowadzi się intensywne prace technologiczne nad uzyskiwaniem monokryształów GaN. Najważniejszymi metodami ich hodowli są HVPE (hydride vapour phase epitaxy) [8] i metoda amonothermalna z amoniaku w stanie nadkrytycznym [9]. Największe (do 6 cali) kryształy GaN hodowane są metodą HVPE, ale przy użyciu obcych podłoży (szafir, Si, GaAs) i stosowaniu szeregu metod filtrowania dyslokacji. W chwili obecnej największym producentem podłoży GaN jest firma SUMITOMO [10]. Kryształy tej firmy są jednak niejednorodne i mogą być stosowane do przyrządów o małych powierzchniach, na przykład, jednopaskowych laserów.

Polska firma AMMONO [11] stosuje metodę amonothermalną, która jest znacznie wolniejsza od metody HVPE, ale przy stosowaniu zarodków GaN pozwala na uzyskiwanie kryształów jednorodnych i o bardzo niskiej (10^4 cm^{-2}) gęstości dyslokacji. Obecnie wprowadzane do produkcji kryształy AMMONO mają średnicę 2 cali.

Najbardziej jednak obiecującą technologią jednorodnych kryształów podłożowych GaN jest połączenie technologii AMMONO z HVPE [12]. Technologia ta jest z powodzeniem rozwijana w naszym laboratorium, we współpracy z firmą AMMONO. Należy jednak podkreślić, że najprawdopodobniej podłoża GaN nigdy nie będą tak tanie jak Si, czy GaAs. Wynika to ze znacznie mniejszych prędkości wzrostu (nawet w metodzie HVPE) i problemów z uzyskiwaniem grubych kryształów, które następnie byłyby cięte na plastry. Wysoka cena podłoży GaN i małe ich rozmiary będą najprawdopodobniej poważnym czynnikiem ograniczającym masową skalę produkcji laserów azotkowych.

3. Segregacja In w InGaIn

Jak wspomniano wcześniej, GaN musi być hodowany w temperaturach znacznie niższych niż temperatura topnienia. Problem ten jest znacznie poważniejszy

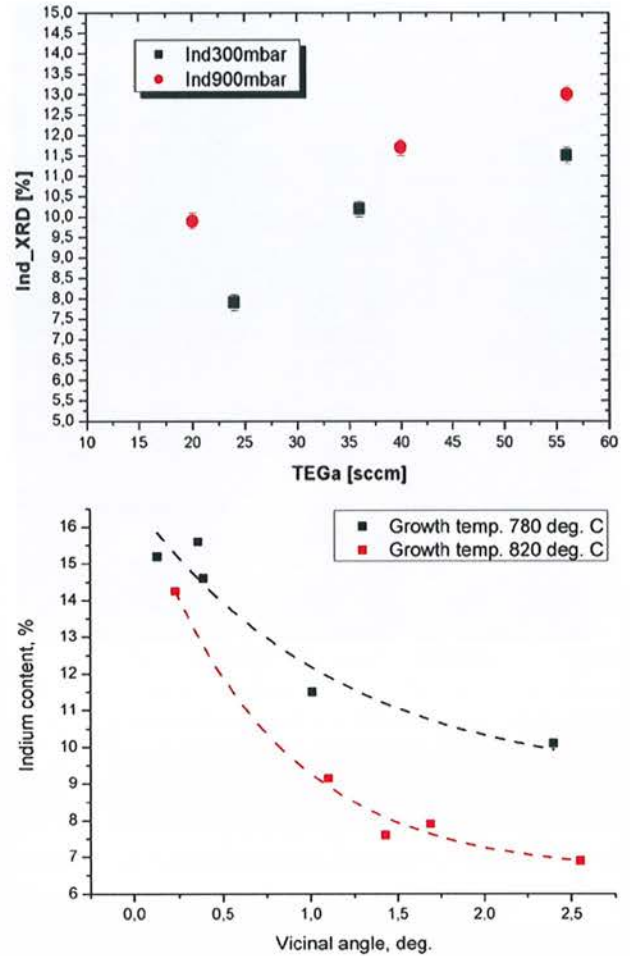


Rys. 1. Po lewej: wzrost warstwy epitaksjalnej poprzez płynięcie stopnie atomowych. Po prawej: topografia mikroskopu sił atomowych (AFM) pokazująca stopnie atomowe dla wyhodowanej warstwy GaN

w przypadku warstw InGaN, które są stosowane w emiterach światła niebieskiego i zielonego (przykładowo, dla uzyskania emitowanej fali o długości 450 nm potrzeba ok. 15% In w InGaN, a dla 520 nm ok. 25%). Warstwy takie muszą być hodowane w niskich temperaturach 700–800°C, wtedy bowiem niska ruchliwość atomów po powierzchni sprzyja trójwymiarowemu zarodkowaniu i tworzeniu innych defektów. Dodatkowo duże naprężenia spowodowane niedopasowaniem sieciowym między Ga-N a In-N (ok. 10%) powodują naturalną segregację indy na powierzchni, rosnącą trójwymiarowo.

Jest to niepożądany mod wzrostu, ponieważ światło jest generowane w studniach kwantowych, które powinny być płaskie i zawierać jak najmniej defektów. Dlatego najbardziej pożądanym modem wzrostu jest tzw. step-flow, czyli wzrost poprzez płynięcie stopnie atomowych, co ilustruje Rys. 1.

Dla InGaN wzrastanego w wysokich temperaturach obserwowane jest natomiast zjawisko większej efektywności inkorporacji indy, jeżeli zwiększymy ilość dostarczanego galu, co ilustruje Rys. 2. Paradoksalny na pierwszy rzut oka efekt wynika stąd, że atom indy przyczepiony do stopnia atomowego



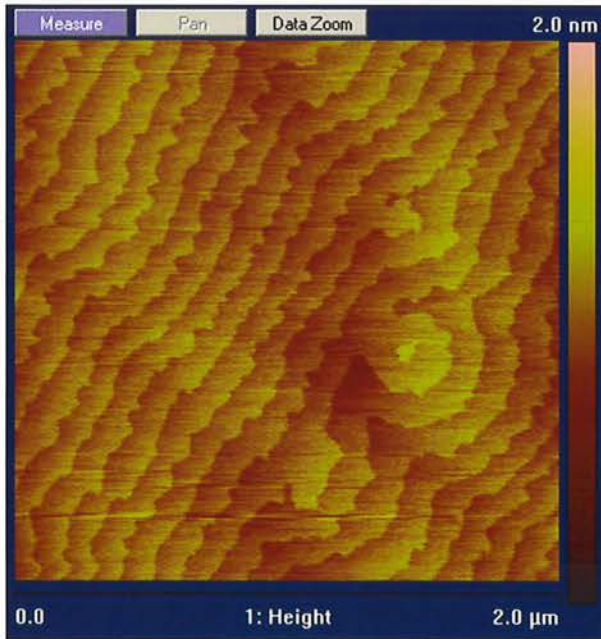
Rys. 2. Na górze: Zależność zawartości indy w InGaN od przepływu nośnika galu dla dwóch różnych ciśnień. Na dole: Zależność zawartości indy w InGaN w zależności od dezorientacji podłoża GaN dla dwóch różnych temperatur. Większa dezorientacja oznacza krótszy stopień i wolniejszy jego przepływ

łatwo ulega desorbcji, jeżeli nie zostanie szybko zabudowany atomami galu.

Podobnie, jeżeli zastosujemy podłoże o pewnej dezorientacji, to wbudowywanie się indy następuje mniej efektywnie, ponieważ stopnie płyną wolniej. Pokazuje to Rys. 2.

Niestety, w przypadku warstw InGaN hodowanych metodą MOVPE (metalorganic chemical vapour phase epitaxy) nigdy nie mamy do czynienia z prostymi stopniami, tylko postrzępionymi (patrz Rys. 3). Oznacza to różne prędkości przemieszczania się stopnie w różnych miejscach i jest to kolejny mechanizm segregacji indy w InGaN.

Kolejnym problemem ze studniami InGaN jest ich dekompozycja w temperaturach wyższych od tych używanych do wzrostu. W przypadku przyrządów LED i laserów jest to konieczne, ponieważ nad studniami kwantowymi nakładany jest AlGaIn:Mg (typ p), co musi odbywać się w jak najwyższej temperaturze dla uniknięcia pasywacji akceptora magnezowego



Rys. 3. Topografia AFM dla warstwy InGaN. Porównując ten rysunek z Rys. 1 widać, iż w tym przypadku mamy do czynienia z postrzępionymi stopniami atomowymi

tlenem. Rys. 4 pokazuje przykład rozłożonej studni kwantowej InGaN po wzroście typu p w wyższej temperaturze.

Topografia AFM dla warstwy InGaN. Porównując ten rysunek z Rys. 1, można stwierdzić, iż w tym przypadku mamy do czynienia z postrzępionymi stopniami atomowymi. Dlatego metodą epitaksjalną, która w przyszłości może dać lepsze rezultaty niż MOVPE, jest PAMBE (plasma assisted molecular beam epitaxy). W metodzie tej stosowane są niższe temperatury wzrostu, a także nie używa się w niej związków zawierających wodór (w metodzie MOVPE wykorzystywany jest amoniak, wodór jako gaz nośny oraz związki metaloorganiczne). Następny rozdział przedstawia wybrane problemy przy stosowaniu wodoru.



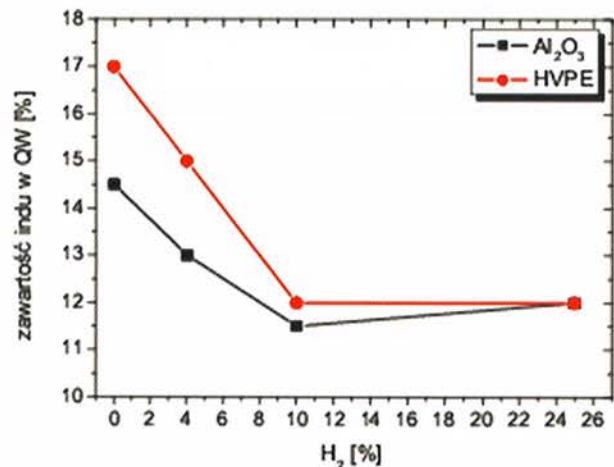
Rys. 4. Topografia transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM) dla studni kwantowych InGaN (białe paski) z barierami GaN. Po lewej: przed nałożeniem typu p w wysokiej temperaturze. Po prawej: po nałożeniu typu p w wysokiej temperaturze

4. Wodór w strukturach azotkowych

W metodzie MOVPE wodór jest uwalniany przy rozkładzie amoniaku i związków metaloorganicznych, a także może być stosowany jako gaz nośny (razem z azotem). W samym materiale półprzewodnikowym może występować jako atom międzywęzłowy w różnych stanach naładowania, a także tworzyć najrozmaitsze kompleksy z naładowanymi domieszkami i defektami.

Najlepiej poznany tego rodzaju kompleksem jest Mg-H, który po wyhodowaniu w metodzie MOVPE daje własności izolacyjne. Aktywacja akceptora Mg jest możliwa przez wygrzanie bez dostępu amoniaku i wodoru (wynalezienie tej metody zostało docenione Nagrodą Nobla dla Akasaki, Amano i Nakamury).

Dodatek nawet małej ilości wodoru do gazu nośnego powoduje, iż ind przestaje wbudowywać się do warstwy InGaN. Przedstawia to Rys. 5.



Rys. 5. Zależność zawartości indu w studniach kwantowych InGaN w zależności od użytego wodoru w gazie nośnym (azot) podczas wzrostu barier kwantowych GaN dla dwóch różnych podłoży: obce szafir oraz GaN wyhodowany metodą HVPE

Jednak wodór w czasie wzrostu jest potrzebny ze względu na wygładzanie powierzchni oraz usuwanie zanieczyszczenia tlenowego. Dlatego stosujemy wodór w czasie wzrostu barier GaN (lub InGaN o małym składzie In), jednak moment jego włączenia i wyłączenia należy do najważniejszych parametrów wzrostu dobrej epitaksjalnej struktury laserowej.

5. Fizyka i technologia półprzewodników azotkowych w Polsce

Światowymi liderami w badaniach i technologii półprzewodników azotkowych są Japonia, USA i Niemcy, natomiast za wiceliderów można uznać Wielką Brytanię.

nię, Francję, Koreę Płd, Chiny i Polskę. W Polsce ponad 150 naukowców zajmuje się azotkami w laboratoriach warszawskich, wrocławskich i łódzkich. Przykładami unikatowych polskich technologii są:

- 1) kryształy podłożowe GaN, hodowane metodą amonotermalną i powielane metodą HVPE,
- 2) kształtowanie przestrzenne, dzięki któremu uzyskuje się lokalną zmienność nachylenia płaszczyzn krystalograficznych do powierzchni w podłożu GaN [13],
- 3) metoda PAMBE [14],
- 4) matryce laserowe [15],
- 5) diody laserowe typu GRINCH (graded index separate confinement heterostructure) [16],
- 6) diody superluminescencyjne [17].

W Europie działa kilkanaście firm typu MŚP (małe i średnie przedsiębiorstwa) wykorzystujących technologię GaN, z czego dwie w Polsce: Ammono i TopGaN-Lasers. Firma Ammono produkuje kryształy podłożowe GaN (uznawane za jedne z najlepszych na świecie), a firma TopGaN-Lasers przygotowuje się do przejścia z produkcji laboratoryjnej diod laserowych i ich matryc do produkcji pilotażowej na powstającej obecnie linii technologicznej. Linia ta następnie będzie powielana w dużych zakładach produkcyjnych.

Powstanie rodzimego przemysłu półprzewodników azotkowych na bazie przeprowadzonych badań naukowych w wielu instytutach powinno zaowocować sprzężeniem zwrotnym: dalszym rozwojem badań naukowych w tej dziedzinie, jako że lista zagadnień poznawczych do rozwiązania dla półprzewodników azotkowych jest bardzo długa. Wynika to w dużej mierze z faktu, iż większość prowadzonych na świecie badań, wykonywana jest dla struktur azotkowych na podłożach obcych: szafirze, Si, SiC. Olbrzymia gęstość dyslokacji uniemożliwia zaś zbadanie podstawowych parametrów, jak na przykład współczynników dyfuzji w zależności od składu chemicznego, obecności defektów punktowych, czy warunków zewnętrznych ciśnienia i temperatury. Brak zrozumienia mechanizmów mikroskopowych dyfuzji niezwykle utrudnia zrozumienie procesów wzrostu warstw epitaksjalnych i degradacji przyrządów.

Diody laserowe niebieskie i fioletowe mają sprawności 20–30%, czyli znacznie poniżej przyrządów emitujących światło czerwone i podczerwone. Podwojenie sprawności laserów azotkowych jest wyzwaniem dla naukowców i technologów w następnej dekadzie. Osobnym problemem jest wspomniany we wstępie „green gap”, który dotyczy zarówno LED-ów, jak i diod laserowych. Opisane w rozdziale 3 zjawiska segregacji indu w studniach InGaN oraz ich rozkład w wyższych temperaturach (potrzebnych do wyhodowania

dobrego typu p), nie są jedynymi czynnikami powodującymi „green gap”. Mamy także do czynienia z silnymi polami elektrycznymi, z obecnością defektów punktowych przy hodowaniu materiału w niskich temperaturach oraz silnymi naprężeniami relaksowanymi przez defekty rozciągłe.

6. Uwagi końcowe

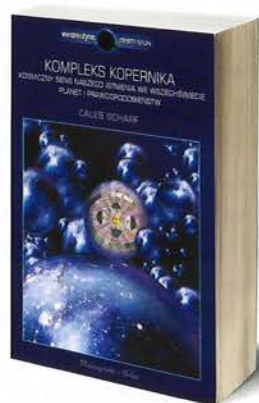
W artykule przedstawiono jedynie fragment zagadnień, które dotyczą półprzewodników azotkowych. Jako najważniejsze azotkowe przyrządy optoelektroniczne opisaliśmy LED-y i diody laserowe, natomiast potencjalnych zastosowań jest więcej, na przykład jako detektory UV, ogniwa fotowoltaiczne, fotoogniwa wodorowe. Osobną dziedziną są zastosowania elektroniczne, czyli diody i tranzystory. Azotek galu ma przewagę nad innymi materiałami w tej dziedzinie ze względu na dużą przerwę energetyczną, która pozwala jednocześnie na uzyskiwanie wysokich mocy i częstości przyrządów.

Literatura

- [1] <http://www.ledluxor.com/top-10-benefits-of-led-lighting>.
- [2] J. Iveland, L. Martinelli, J. Peretti, J. Speck, C. Wesbuch, Phys. Rev. Lett. 110, 177406 (2013).
- [3] Jonathan J. Wierer, Jr., Jeffrey Y. Tsao, Dmitry S. Sizov, Phys. Status Solidi C, 1–4 (2014).
- [4] S. Grzanka, P. Perlin, R. Czernecki, L. Marona, M. Bockowski, B. Lucznik, Appl. Phys. Lett. 95, 071108 (2009).
- [5] <http://www.gizmag.com/bmw-laser-headlights/19760/>.
- [6] S. Porowski, B. Sadovyi, S. Gierlotka, S. Rzoska, I. Grzegory, I. Petrusha, V. Turkevich, D. Stratiichuk, <http://arxiv.org/abs/1408.3254> [cond-mat.mtrl-sci].
- [7] S. Uchida et al. Sony Shiroishi Semicond. Inc - IEEE J. of Selected Topics in Quantum Electronics 9, no 5, (2003) 1252.
- [8] N. Liu, J. Wu, W. Li, R. Luo, Y. Tong, G. Zhang, J. Cryst. Growth 388, 132 (2014).
- [9] D. Ehrentraut, R. Pakalpiti, D. Kamber, W. Jiang, D. Pocius, B. Downey, M. McLaurin, M. D'Evelyn, Jap. J. Appl. Phys. 52 (2013) <http://www.soraa.com/public/docs/JJAP-52-08JA01-SCoRA-paper.pdf>.
- [10] <http://global-sei.com/>.
- [11] <https://ammono.com>
- [12] T. Sochacki, M. Amilusik, M. Fijałkowski, B. Lucznik, J. L. Weyher, I. Grzegory, R. Kucharski, M. Iwinska, M. Bockowski, J. Cryst. Growth, 407, 52 (2014)
- [13] M. Sarzynski, M. Leszczyński, M. Krysko, J. Z. Domagała, R. Czernecki, T. Suski, Cryst. Res. Technol. 47, 321 (2013).
- [14] C. Skierbiszewski, Z. R. Wasilewski, M. Siekacz, A. Feduniewicz, P. Perlin, P. Wisniewski, J. Borysiuk, I. Grzegory, M. Leszczyński, T. Suski, S. Porowski, Appl. Phys. Lett. 86, 1846143 (2005).
- [15] P. Perlin, Ł. Marona, K. Holc, P. Wisniewski, T. Suski,

- M. Leszczyński, R. Czernecki, S. Najda, M. Zajac, R. Kucharski, Appl. Phys. Express, 4, 062103 (2011).
- [16] S. Stańczyk, T. Czystanowski, A. Kafar, J. Goss, S. Grzanka, E. Grzanka, R. Czernecki, A. Bojarska, G. Targowski, M. Leszczyński, T. Suski, R. Kucharski, P. Perlin, Appl. Phys. Lett. 103, 261107 (2013).
- [17] P. Perlin, S. Stańczyk, A. Kafar, A. Bojarska, Ł. Marona, R. Czernecki, G. Targowski, G. Muzioł, H. Turski, E. Grzanka, S. Grzanka, P. Wiśniewski, S. Najda, T. Czystanowski, M. Leszczyński, C. Skierbiszewski, R. Kucharski, T. Suski, Photonics Letters of Poland 6 (1), pp. 32–34 (2014).

K S I A Ź K I N A D E S Ł A N E



Caleb Scharf

Kompleks Kopernika

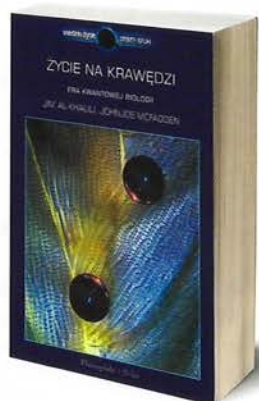
Prószyński i S-ka, Warszawa 2016

„Kompleks Kopernika” Caleba Scharfa to książka o poszukiwaniu odpowiedzi na pytania, które ludzkość zadaje sobie niemal od zarania dziejów. Jakie jest miejsce Ziemi w

Wszczęświecie? Czy jesteśmy w kosmosie sami? Czy jesteśmy ważni i wyjątkowi, czy całkiem nieistotni? Rozpoczynając od kopernikańskiej wizji Wszczęświata, zgodnie z którą Ziemia i zamieszkujący ją ludzie nie zajmują uprzywilejowanej pozycji w przestrzeni kosmicznej, autor konsekwentnie kreśli obraz przemian, jakim podlegały poglądy na budowę Wszczęświata. W błyskotliwy i przekonujący sposób opisuje ewolucję świadomości człowieka na temat jego miejsca w kosmosie. Przywołując alternatywną wobec zasady kopernikańskiej ideę, nazywaną zasadą antropoczną, analizuje argumenty obu stron, odwołuje się przy tym do wyników najnowszych badań Wszczęświata. Czy w odległych układach planetarnych może istnieć życie? Czy jesteśmy coraz bliżej znalezienia

odpowiedzi na podstawowe pytania dotyczące naszego istnienia? Która wizja świata zyskuje na znaczeniu, kopernikańska czy antropoczną? A może czas na zupełnie nową zasadę?

Caleb Sharf jest dyrektorem Centrum Astrobiologii na Uniwersytecie Columbia. Jego artykuły pojawiają się m.in. w *Scientific American*, *New Scientist*, *Science* i *Nature*. Jest także konsultantem m.in. Discovery Channel, Science Channel i *New York Timesa*. Autor książki *Extrasolar Planets and Astrobiology*, która w 2011 roku przyniosła mu nagrodę Chambliss Astronomical Writing Award przyznaną przez American Astronomical Society. W Polsce w 2014 roku ukazała się jego książka *Silniki grawitacji. Jak czarne dziury rządzą galaktykami i gwiazdami*.



Jim Al-Khalili

Johnjo McFadden

Życie na krawędzi

Prószyński i S-ka, Warszawa 2016

Nasza wiedza o świecie istot żywych przeżywa okres rewolucyjnych zmian. W rzeczywistość opisywaną dotychczas przez biologię zaczyna wkraczać mechanika kwantowa. Okazuje się, że tak niecodzienne

zjawiska, jak koherencja, superpozycja, tunelowanie i splątanie, mają fundamentalne znaczenie nie tylko na poziomie kwantowym, lecz kształtują też mechanizmy rządzące życiem. Dziś wiemy już, że są istotne dla fotosyntezy, DNA, oraz że wpływają na mutacje genów i pomagają nawigować ptakom w czasie ich migracji, jednak to z całą pewnością dopiero początek odkryć.

W książce *Życie na krawędzi* Jim Al-Khalili i Johnjo McFadden w sposób prosty i jednocześnie fascynujący przedstawiają najnowsze osiągnięcia, kształtujące naszą wiedzę o świecie istot żywych, dowodząc, że życie łączy klasyczny świat obiektów makroskopowych z dziwnym i osobliwym światem mechaniki kwantowej.

Profesor Jim Al-Khalili, kawaler Orderu Imperium Brytyjskiego, jest naukowcem i pisarzem, sze-

fem katedry fizyki teoretycznej na Uniwersytecie Surrey, gdzie wykłada mechanikę kwantową i prowadzi własne badania z tej dziedziny. Napisał wiele książek popularnonaukowych, które przełożono do tej pory na dwadzieścia języków. W 2007 roku Towarzystwo Królewskie w Londynie uhonorowało go medalem Michaela Faradaya, a w 2011 roku Instytut Fizyki przyznał mu medal Kelvina. W obydwu przypadkach doceniono jego osiągnięcia w popularyzowaniu nauki. W Polsce ukazała się jego książka *Paradoks. Dziewięć największych zagadek fizyki oraz Kwanty. Przewodnik dla zdezorientowanych*.

Profesor Johnjo McFadden jest profesorem genetyki molekularnej na Uniwersytecie Surrey. Wyniki badań przyniosły mu nagrodę Royal Society Wolfson Research Merit Award.

Mechanizm spontanicznego zarodkowania i wzrostu techniką MBE oraz właściwości nanodrutów GaN

Marta Sobańska, Aleksandra Wierzbicka, Kamil Kłosek, Giorgi Tchutchulashvili,
Jolanta Borysiuk, Zbigniew R. Żytkiewicz
Instytut Fizyki PAN, Warszawa

Streszczenie. Praca przedstawia aktualny stan wiedzy na temat zarodkowania bez użycia zewnętrznego katalizatora i wzrostu techniką epitaksji z wiązek molekularnych z plazmowym źródłem azotu (plasma-assisted molecular beam epitaxy – PAMBE) nanodrutów azotku galu, a także perspektywy zastosowań takich struktur w wydajnych przyrządach mikroelektronicznych, optoelektronicznych i w sensorach biochemicznych. Szczególny nacisk położony jest na badania prowadzone w tym zakresie w Zespole Wzrostu MBE Nanostruktur Azotkowych Instytutu Fizyki PAN w Warszawie. Omówione są zagadnienia związane z badaniami mechanizmu spontanicznego zarodkowania nanodrutów GaN, w tym wykorzystanie technik RHEED i spektroskopii masowej do obserwacji *in-situ* procesów zachodzących na podłożu w trakcie nukleacji i wzrostu nanodrutów. Następnie przedstawione są typowe właściwości strukturalne i optyczne nanodrutów GaN na podłożach Si i amorficznych warstwach Al_xO_y . Pokazane jest jak mikrostruktura podłoża determinuje kinetykę zarodkowania, ułożenie na podłożu, polarność i właściwości optyczne nanodrutów. W końcowej części przedstawione są przykłady wytwarzania i zastosowań w badaniach fizycznych bardziej złożonych struktur nanodrutów półprzewodników azotkowych.

1. Wstęp

Ze względu na quasi-jednowymiarowy kształt nanodrutów (nanowires – NWs) elastyczna relaksacja naprężeń sieciowych w takich strukturach jest wyjątkowo łatwa. Dzięki temu, nawet przy wykorzystaniu segmentów z materiałów o bardzo różnych wartościach parametrów sieci, nanodrutu wykazują brak dyslokacji niedopasowania i doskonałą jakość strukturalną. Możliwe jest zatem otrzymywanie skomplikowanych nanostruktur o wysokiej jakości, nieosiągalnej w strukturach planarnych. Jest to kluczowe dla zastosowań heterostruktur w wydajnych nano-przyrządach elektronicznych, optoelektronicznych i sensorach biochemicznych. Szczególne nadzieje wiąże się z nanostrukturami półprzewodników azotków metali grupy III, np. azotku galu (GaN). GaN jest ważnym półprzewodnikiem grupy III-V o prostej i szerokiej przerwie energetycznej (3,4 eV w temperaturze pokojowej), co umożliwia emisję światła w krótkofalowej części widma światła widzialnego. Jednocześnie posiada unikatowe właściwości fizyko-chemiczne, dzięki czemu nano-

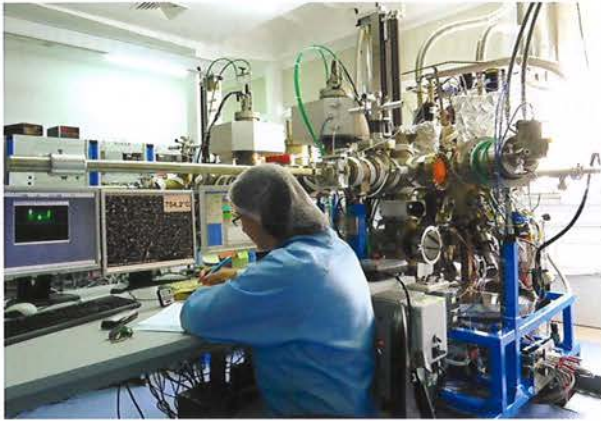
druty GaN są uważane za najbardziej perspektywiczne elementy przyrządów półprzewodnikowych nowej generacji.

Celem niniejszej pracy jest przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat spontanicznego zarodkowania i wzrostu techniką epitaksji z wiązek molekularnych z plazmowym źródłem azotu (plasma-assisted molecular beam epitaxy – PAMBE) nanodrutów GaN na różnych podłożach, ze szczególnym uwzględnieniem badań prowadzonych w tym zakresie w Zespole Wzrostu MBE Nanostruktur Azotkowych Instytutu Fizyki PAN w Warszawie.

2. Wzrost półprzewodników azotkowych techniką PAMBE

2.1. Warunki doświadczalne.

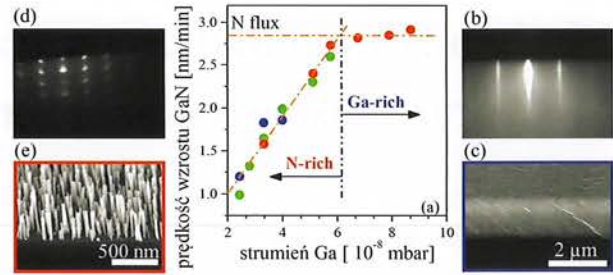
Struktury epitaksjalne półprzewodników azotkowych wykonywano przy wykorzystaniu układu MBE Compact 21 (Rys. 1) wyposażonego w efuzyjne źródła metali (Ga, In, Al) oraz



Rys. 1. Układ Compact 21 do wzrostu struktur półprzewodników azotkowych techniką PAMBE w Instytucie Fizyki PAN

domieszek (Mg, Si, Fe). Aktywny azot niezbędny do krystalizacji dostarczano z plazmowego źródła azotu, generując sygnałem RF wzbudzenie plazmy we wnęce wypełnionej cząsteczkowym azotem wysokiej czystości. Maszyna MBE wyposażona jest w układ optycznego pomiaru temperatury podłoża oraz systemy monitorowania *in-situ* procesu krystalizacji przy użyciu dyfrakcji elektronów (reflection high-energy electron diffraction – RHEED) oraz reflektometrii laserowej. Dodatkowo, współpraca z Paul-Drude-Institut w Berlinie pozwoliła nam przeprowadzić serię eksperymentów z wykorzystaniem kwadrupolowego spektrometru masowego (quadropole mass spectrometer – QMS) do analizy *in-situ* kinetyki zarodkowania nanodrutów GaN. Otrzymane struktury badane były *ex-situ* technikami skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej, dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) a także metodami optycznymi i elektrycznymi – celem określenia ich właściwości strukturalnych, optycznych i elektronowych.

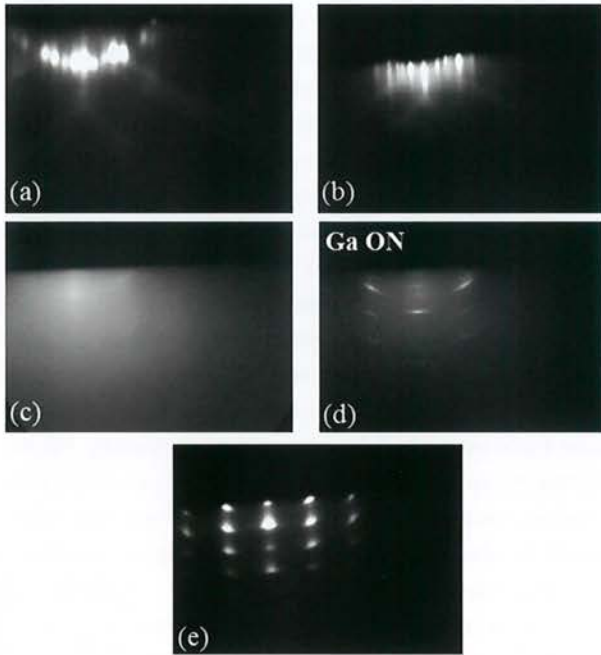
2.2. Warunki wzrostu epitaksjalnego GaN techniką PAMBE. Charakterystyczną cechą wzrostu warstw GaN metodą MBE z wykorzystaniem plazmowego źródła azotu jest specyficzna zależność prędkości wzrostu od stosunku strumieni galu i azotu wykorzystywanych w trakcie wzrostu. Rys. 2 przedstawia zależność prędkości wzrostu GaN od strumienia Ga przy ustalonych wartościach strumienia azotu i temperatury podłoża. Jak widać, istnieje zakres warunków, w którym prędkość wzrostu nie zależy od ilości dostarczanego galu. Łatwo jednak pokazać, że wówczas zmienia się ona liniowo ze strumieniem azotu dostarczanego do powierzchni rosnącej warstwy [1, 2]. Są to tzw. warunki bogate w gal (Ga-rich), sprzyjające – zgodnie z przewidywaniami teoretycznymi [3] – krystalizacji



Rys. 2. (a) Zależność prędkości wzrostu GaN techniką PAMBE od strumienia Ga przy ustalonych wartościach strumienia azotu i temperatury podłoża. Panele boczne pokazują obrazy RHEED (b, d) i obrazy SEM powierzchni warstw (c, e) otrzymanych w warunkach bogatych w Ga (b, c) i bogatych w azot (d, e)

planarnych struktur epitaksjalnych w dwuwymiarowym modzie wzrostu. Świadectwem tego są kształt obrazu RHEED (b) i obraz skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) warstwy (c), pokazane na Rys. 2. W warunkach bogatych w azot (N-rich, Rys. 2) i podobnej temperaturze krystalizacji zamiast warstw GaN otrzymuje się na powierzchni podłoża układ nanodrutów GaN (Rys. 2e). Zmiana modu wzrostu z dwu- na trójwymiarowy (patrz obraz RHEED na Rys. 2d) wynika z silnego spowolnienia dyfuzji powierzchniowej Ga w sytuacji nadmiaru azotu na powierzchni podłoża, a zatem z korzystniejszych warunków dla wzrostu trójwymiarowego. Powyższy przykład pokazuje, że – kontrolując stechiometrię pierwiastków – można przejść od krystalizacji planarnej do wzrostu PAMBE nanostruktur trójwymiarowych GaN.

2.3. Spontaniczne zarodkowanie nanodrutów GaN techniką PAMBE. Powszechnie stosowanym, znanym już od 1964 r. [4], sposobem wzrostu nanodrutów jest wykorzystanie mechanizmu para-ciecz-faza stała (vapor-liquid-solid – VLS), kiedy to wzrost przebiega na podłożu z nałożonymi kroplami katalizatora (np. Au) o rozmiarach kilkudziesięciu nanometrów. Krople te efektywnie absorbują elementy dostarczane z wiązek molekularnych, aż do uzyskania przesylenia i krystalizacji materiału na granicy ciecz/faza stała. Metoda VLS zapewnia szybki wzrost i łatwą kontrolę średnicy nanodrutów poprzez dobór rozmiarów kropli katalizatora. Jej wadą natomiast jest resztkowe zanieczyszczenie nanodrutów atomami katalizatora, co skutkuje pogorszeniem właściwości strukturalnych i jakości optycznej otrzymywanych materiałów [5]. Alternatywnym rozwiązaniem, skutkującym znacznie wyższą jakością nanodrutów, jest wykorzystanie spontanicznego zarodkowania materiału bez użycia katalizatora [6]. Jak pokazano na Rys. 2, w metodzie tej wytwarza się



Rys. 3. Sekwencja obrazów RHEED podczas zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN: (a) czyste podłoże Si(111); początek (b) i koniec (c) azotowania podłoża; (d) początek zarodkowania GaN; (e) obraz RHEED w pełni ukształtowanego zespołu nanodrutów GaN

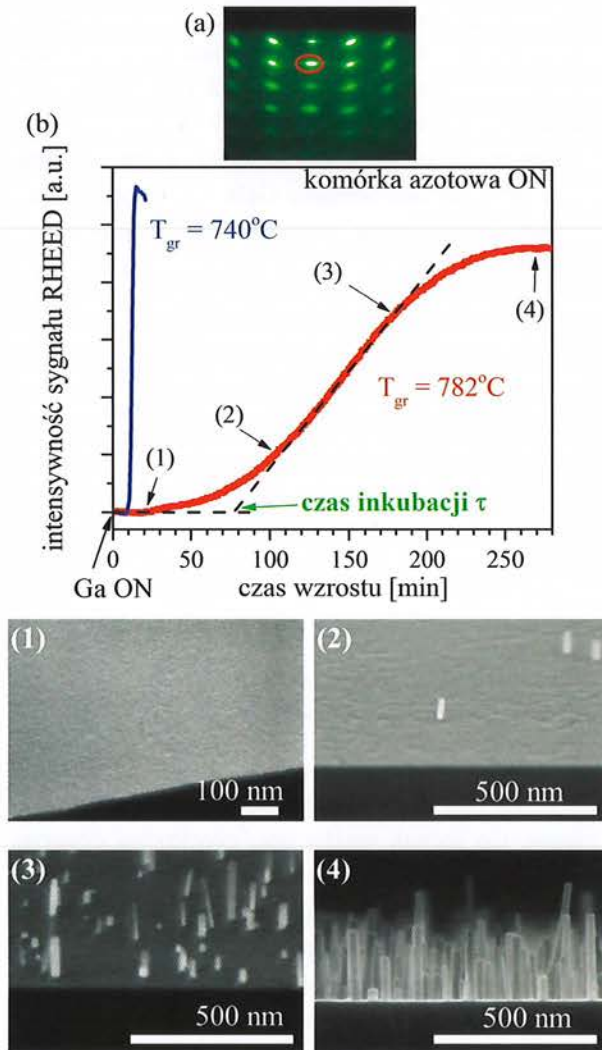
na podłożu warunki bogate w azot. Dostarczane atomy galu częściowo desorbują, a pozostałe migrują po powierzchni, tworząc zarodki GaN. Gdy osiągną one rozmiar ponadkrytyczny, rozrastają się w postaci wysp GaN. Zarodki mniejsze, jako termodynamicznie niestabilne, ulegają rozpadowi.

Rys. 3 pokazuje obrazy RHEED zarejestrowane podczas kolejnych etapów spontanicznego zarodkowania i wzrostu techniką PAMBE nanodrutów GaN na podłożu Si(111). Proces rozpoczynany jest na wytrawionym podłożu Si(111). O wysokiej czystości powierzchni, w tym o braku resztkowych tlenków, najlepiej świadczy pojawianie się rekonstrukcji 7×7 typowej dla doskonałej powierzchni Si(111) (Rys. 3a). Tak przygotowane podłoże poddawane jest działaniu wiązki aktywnego azotu, co prowadzi do powstania cienkiej warstwy Si_xN . Początkowo warstwa ta jest krystaliczna (Rys. 3b), jednak szybko następuje jej amorfizacja (Rys. 3c). Otwarcie komórki Ga i dostarczenie galu do powierzchni powoduje migrację adatomów i powstawanie zarodków GaN. Początkowo zarodki te są termodynamicznie niestabilne i ulegają rozpadowi. Dopiero po pewnym czasie, zwanym czasem inkubacji τ , tworzą się pierwsze zarodki ponadkrytyczne i widoczne jest pojawienie się sygnału GaN na obrazie RHEED (Rys. 3d). Kontynuacja wzrostu prowadzi do stopniowego wydłużania nanodrutów i uporządkowania ich ułożenia, co objawia się periodycznym układem wąskich plamek na obrazie RHEED (Rys. 3e).

Szerszego komentarza wymaga zastosowanie azotowania powierzchni podłoża Si jako wydzielonego etapu wzrostu nanodrutów GaN (Rys. 3b-c). Wiadomo, że energia wiązania Si-N (4,5 eV/wiązanie) jest większa niż wiązania Ga-N (2,17 eV/wiązanie). Stąd, nawet przy inicjacji wzrostu GaN na Si poprzez równoczesne dostarczenie atomów Ga i N, energetycznie preferowana byłaby reakcja podłoża Si z azotem kosztem tworzenia zarodków GaN. Zatem, niezależnie od sposobu rozpoczęcia wzrostu, najpierw i tak pojawiałyby się warstwy Si_xN . Jednak – przy równoczesnej obecności galu – jej właściwości byłyby trudne do kontroli. Wyodrębnienie osobnego etapu azotowania podłoża Si pozwala wpływać na mikrostrukturę warstwy Si_xN , co, jak pokazaliśmy w [7], jest kluczowe dla kontroli ułożenia nanodrutów w płaszczyźnie podłoża.

3. Monitorowanie *in-situ* spontanicznego zarodkowania nanodrutów GaN

Jak pokazano na Rys. 3, zmiana obrazu RHEED powierzchni odwzorowuje kolejne etapy wzrostu nanodrutów. Co jednak ważniejsze, precyzyjna obserwacja tych obrazów pozwala na jakościową analizę kinetyki procesów zachodzących w trakcie powstawania zarodków GaN. Jako przykład, Rys. 4b przedstawia ewolucję natężenia wiązki elektronowej ugiętej na podłożu w trakcie zarodkowania nanodrutów GaN na podłożu Si(111). Sygnał zbierany jest z pojedynczej plamki obrazu zaznaczonej czerwoną obwódką na Rys. 4a. Jak widać z Rys. 4b, otwarcie źródła galowego w chwili $t = 0$ nie powoduje natychmiastowego pojawienia się plamki RHEED GaN. Jak wspomniano w Sekcji 2.3, przez pewien czas, zwany czasem inkubacji τ , atomy galu migrują po powierzchni podłoża, próbując utworzyć stabilne zarodki azotku galu. Dopiero gdy przesylenie powierzchni odpowiednio wzrośnie, zaczynają powstawać trójwymiarowe zarodki ponadkrytyczne i pojawia się sygnał RHEED GaN. Następnie natężenie sygnału rośnie ze wzrostem gęstości zarodków na podłożu i w końcu nasycą się, gdy proces zarodkowania jest w końcowej fazie. W celu potwierdzenia tej interpretacji przeprowadzono szereg procesów wzrostu w tych samych warunkach jak dla krzywej czerwonej, lecz krystalizację kończono wcześniej, w chwilach (1)–(4) zaznaczonych na Rys. 4b. Zdjęcia SEM (1)–(4) na Rys. 4 pokazują powierzchnie podłoża tak otrzymanych struktur. Zgodnie z oczekiwaniami, na powierzchni próbki (1) nie widać żadnych krystalitów GaN. Potwierdzone to zostało analizą powierzchni przy pomocy mikroskopii sił atomowych (AFM), która znacznie



Rys. 4. (a) Obraz RHEED nanodrutów GaN; czerwoną obwódką zaznaczono plamkę, z której scałkowane natężenie wykorzystane jest do analizy kinetyki zarodkowania GaN. (b) Zmiana natężenia plamki 3D obrazu RHEED od chwili otwarcia źródła Ga w $t = 0$ dla dwóch temperatur podłoża 740°C (krzywa niebieska) i 782°C (krzywa czerwona). Liniami przerywanymi pokazano sposób pomiaru czasu inkubacji τ nanodrutów z krzywej intensywności RHEED. (1)–(4) przedstawiają obrazy SEM powierzchni podłoża gdy wzrosty przeprowadzano w tych samych warunkach, lecz przerywano w chwilach (1)–(4) zaznaczonych na rysunku (b)

precyzyjniej niż SEM wykrywa obecność nano-objektów na powierzchni. Zarodki GaN i pierwsze nanodruły widoczne są na zdjęciu próbki (2), gdy wzrost został przerwany zaraz po pojawieniu się pierwszych plamek GaN na obrazie RHEED. Jak widać, gęstość tych obiektów jest bardzo mała i szybko zwiększa się z wydłużeniem czasu wzrostu (próbka (3)). Jak powiedziano wcześniej, nasycenie natężenia sygnału RHEED oznacza końcowy etap zarodkowania GaN, co widoczne jest na powierzchni próbki (4) jako zestaw nanodrutów o wysokiej gęstości. Ze względu na rozłożony w czasie proces zarodkowania, na tym etapie nanodruły mają bardzo różne długości. Jak pokazał Sabelfeld ze współ-

pracownikami [8], dopiero później, gdy gal desorbowany ze ścianek dłuższych nanodrutów jest wydajnie zbierany przez krótsze, co zwiększa szybkość ich wzrostu, następuje stopniowe wyrównywanie długości w całym zespole nanodrutów (patrz Rys. 5a).

Porównanie obu krzywych na Rys. 4b wskazuje, że przy tych samych strumieniach galu i azotu podniesienie temperatury wzrostu z 740°C do 782°C powoduje wydłużenie czasu inkubacji z 10 min do 75 min. Ponieważ czas inkubacji eksponencjalnie zależy od temperatury krystalizacji [9], w wyższych temperaturach czas oczekiwania na pojawienie się pierwszych zarodków GaN może być jeszcze znacznie dłuższy. Warto zauważyć, że w wyższych temperaturach zmniejsza się również nachylenie krzywej RHEED. Fizycznie odpowiada to obniżeniu prędkości tworzenia się zarodków ponadkrytycznych [10].

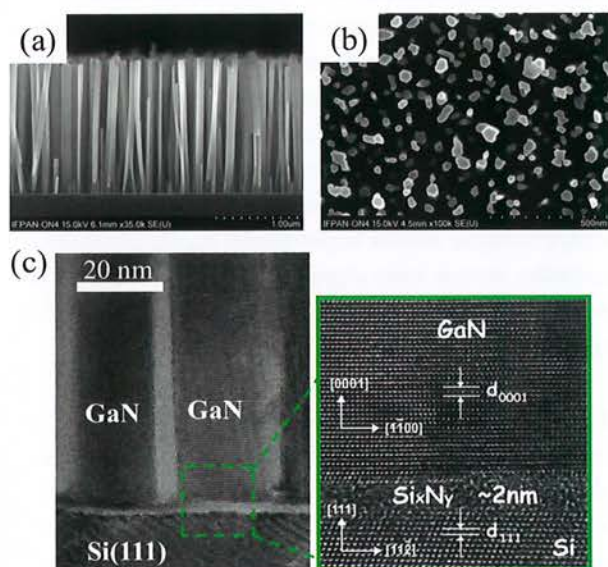
Innym sposobem monitorowania procesów zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN jest wykorzystanie techniki kwadropolowej spektrometrii masowej (QMS) [10]. Idea metody polega na pomiarze *in-situ* ilości galu wbudowywanego do rosnącej warstwy. Pozwala to zatem zmierzyć czas inkubacji τ nanodrutów jako moment, w którym podawany do podłoża gal zaczyna być wbudowywany w postaci GaN zamiast desorbować z powierzchni. Analiza krzywych QMS pozwala wyodrębnić wszystkie etapy procesu wzrostu od inkubacji, zarodkowania nanodrutów, nasycania się ich gęstości aż po efekty kolektywne prowadzące do stopniowego wyrównywania długości w całym zespole nanodrutów [10]. Istotnym ograniczeniem metody jest to, że wymaga ona dedykowanego układu MBE ze spektrometrem masowym zainstalowanym w miejscu jednego ze źródeł. W odróżnieniu od QMS, działo elektronowe i układ RHEED jest standardowym wyposażeniem systemów MBE. Ponadto obserwuje się znaczące różnice wartości czasów τ zmierzonych obiema technikami. Nie jest to zaskakujące, gdyż RHEED wykrywa pojawienie się pierwszych zarodków GaN na powierzchni, podczas gdy w QMS mierzony sygnał pochodzi z całej analizowanej powierzchni podłoża, zatem czuły jest na zjawiska scałkowane po całym zespole nanodrutów. Ostatnio, we współpracy z Paul-Drude-Institut w Berlinie, wykorzystaliśmy technikę QMS do przeprowadzenia kompleksowej analizy mechanizmu zarodkowania nanodrutów GaN na amorficznych warstwach tlenku glinu. Wyniki tych prac zostaną wkrótce opublikowane.

Należy podkreślić, że badania mechanizmów spontanicznego zarodkowania i wzrostu nanodrutów GaN mają fundamentalne znaczenie. Poza aspektem czysto poznawczym, pozwalają określić warunki niezbędne do krystalizacji wysokiej jakości nanodrutów na róż-

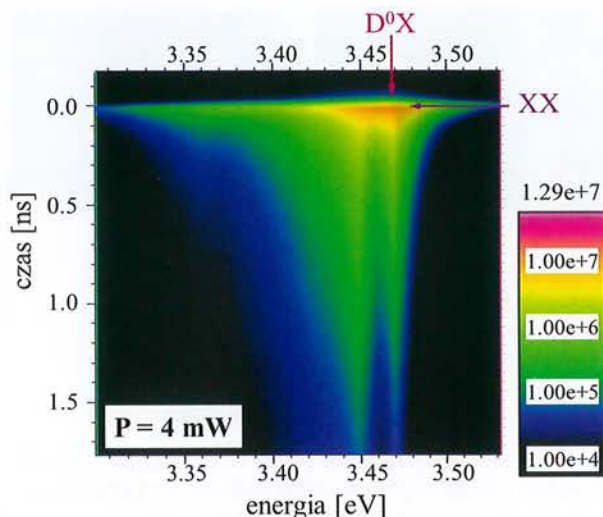
nych podłożach, a zatem ułatwić ich wykorzystanie praktyczne w nowej generacji przyrządów półprzewodnikowych. Przykłady takich struktur o ważnych zastosowaniach praktycznych pokazane będą w Sekcji 6 artykułu.

4. Nanodrutry GaN na podłożach Si

4.1. Typowe własności nanodrutów GaN na podłożu Si. Rys. 5 pokazuje zdjęcia SEM typowych nanodrutów GaN otrzymanych techniką PAMBE na podłożu Si(111) według procedury opisanej wcześniej. Jak widać na Rys. 5a, nanodrutry mają średnice około 30 nm i ustawione są prostopadłe do podłoża. Ich długość to około 1,7 μm , choć poprzez wydłużenie czasu wzrostu wytwarzaliśmy nanodrutry o długościach ponad 3,5 μm . Fotografia powierzchni próbki (Rys. 5b) pokazuje losowe położenie nanodrutów oraz ich sporą gęstość, aż do około 250 μm^{-2} . Natomiast Rys. 5c przedstawia obraz przekroju struktury nanodrutów na podłożu otrzymany przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM). Widać perfekcyjne ułożenie warstw atomowych i brak defektów nawet przy granicy z podłożem. Najważniejsza jednak jest obecność warstwy Si_xN_y pomiędzy GaN i podłożem Si. Na obrazach TEM warstwa ta, powstała podczas azotowania podłoża Si (Rys. 3 b–c), wygląda na całkowicie amorficzną. Jej grubość wynosi 2 nm i praktycznie nie zależy od warunków ekspozycji podłoża na strumień aktywnego azotu. Jak będzie pokazane w następnej Sekcji tekstu, obecność i mikrostruktura międzywarstwy Si_xN_y determinują podstawowe właściwości otrzymywanych nanodrutów. Wymusza ona również polarność azotową (N-polar) otrzymywanych nanodrutów,



Rys. 5. Zdjęcia SEM (a–b) i TEM (c) nanodrutów GaN wzrastających przez 150 min na podłożu Si(111) w temperaturze 790°C

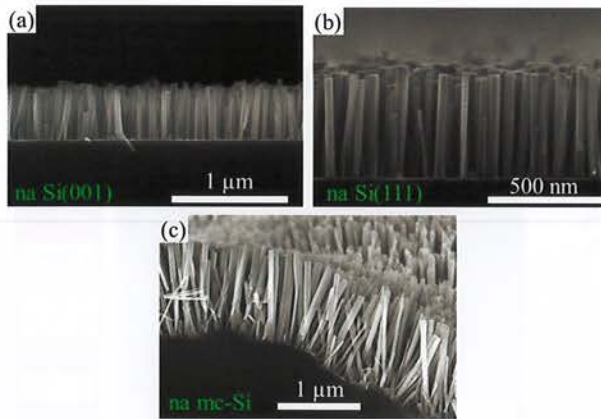


Rys. 6. Widmo fotoluminescencji w temperaturze 4K nanodrutów GaN na podłożu Si. Strzałkami zaznaczono przejścia optyczne związane z ekscytonami związanymi na donorach (D^0X) oraz bi-ekscytonami (XX)

co potwierdzono badaniami przy użyciu wysokorozdzielczej transmisyjnej mikroskopii elektronowej.

Wysoka jakość krystalograficzna nanodrutów powoduje ich znakomite właściwości optyczne [11]. Przy pobudzeniu światłem laserowym o energii fali większej od przerwy energetycznej GaN nawet w temperaturze pokojowej obserwuje się bardzo wydajną fotoluminescencję (PL) około-przerwową zdominowaną przejściami optycznymi ekscytonów związanymi na donorach (D^0X – Rys. 6). W niskich temperaturach pojawia się emisja związana ze swobodnymi ekscytonami (czasy życia około 30 ps), a już przy niewielkich mocach pobudzenia około 1 mW widać szerokie linie związane z bieksytonami. Jest to zachowanie charakterystyczne dla azotku galu o doskonałych właściwościach optycznych, zaś położenie linii PL dowodzi braku naprężeń w nanostrukturach. Podobnie, brak naprężeń w otrzymywanych przez nas nanodrutach GaN potwierdzono badaniami spektroskopii ramanowskiej [12, 13].

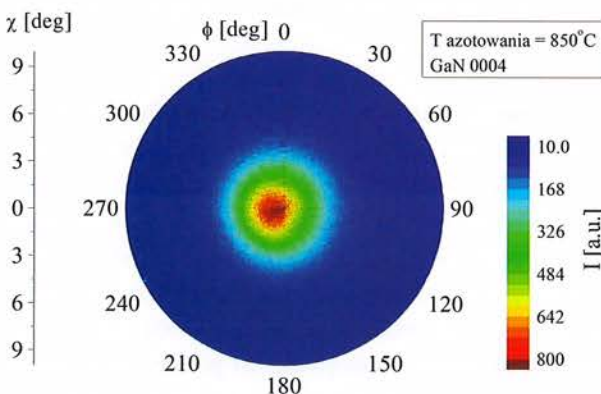
4.2. Ułożenie nanodrutów GaN na podłożu Si z warstwą buforową Si_xN_y . Zaskakującą właściwością nanodrutów GaN wytwarzanych techniką PAMBE na podłożach krzemowych jest ich ułożenie względem płaszczyzny podłoża. Rys. 7 pokazuje obrazy SEM nanodrutów na podłożach Si o różnych orientacjach krystalograficznych. Jak widać zarówno na Si(001) jak i Si(111) nanodrutry rosną prostopadłe do powierzchni podłoża. Nawet na nierównej płytce wyciętej z bloku polikrystalicznego krzemu (Rys. 7c) nanodrutry ułożone są wzdłuż normalnej do lokalnego segmentu podłoża. Jest to zachowanie zupełnie odmienne od obserwowanego dla nanodrutów półprzewodnikowych



Rys. 7. Obrazy SEM nanodrutów GaN na podłożach (a) Si(001), (b) Si(111) i (c) na niepolerowanym podłożu wyciętym z bloku polikrystalicznego Si

wzrastanych w modzie VLS, których orientacja przestrzenna zmienia się z orientacją krystalograficzną płytki podłożowej. Jest ono bezpośrednią konsekwencją obecności międzywarstwy Si_xN pomiędzy GaN i Si. Początkowo wyspy GaN zarodkują na powierzchni tej warstwy, a nie na płaszczyznach krystalicznych podłoża. Jak pokazali Consonni ze współpracownikami [14], początkowo zarodki GaN mają kształt kropek kwantowych. Dopiero po przekroczeniu średnicy krytycznej (około 10 nm na podłożu Si), anizotropia energii powierzchniowej wymusza transformację półkolistego zarodka do stabilnego kształtu nanodrutu.

Zdjęcia SEM na Rys. 7 pokazują kształt nanodrutów ułożonych prostopadle do podłoża, ale nie informują o orientacji krystalograficznej płaszczyzn sieciowych GaN. Dlatego przeprowadzono pomiary dyfrakcji rentgenowskiej takich struktur. Ze względu na znaczny rozmiar plamki promieniowania rentgenowskiego i dużą gęstość nanodrutów, otrzymane wyniki

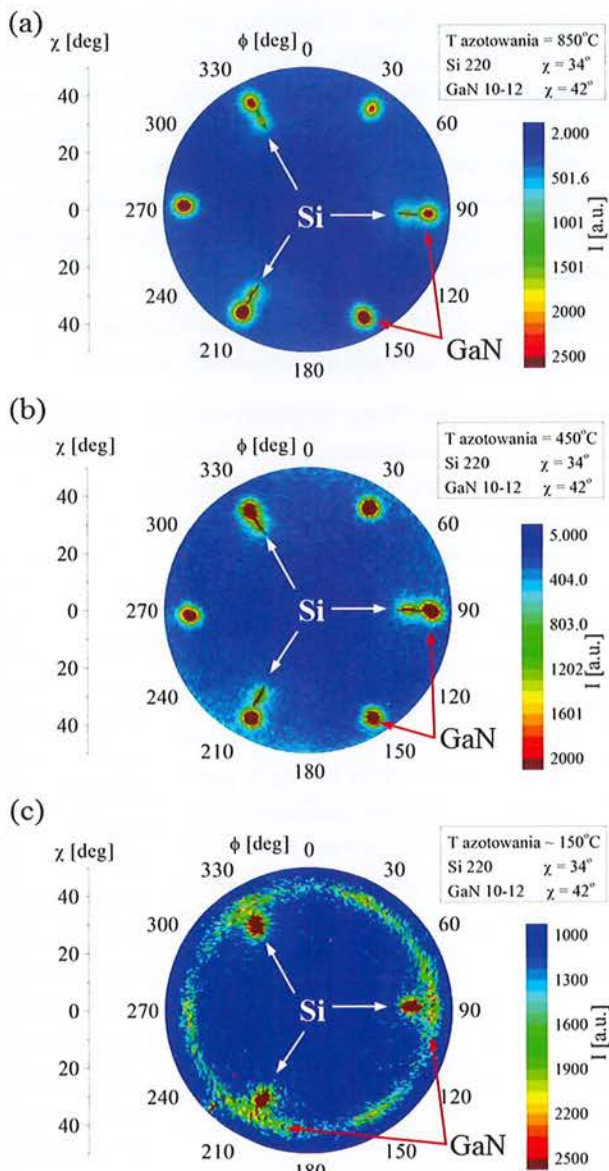


Rys. 8. Rentgenowska figura połowa refleksu 0004 GaN układu nanodrutów GaN na podłożu Si(111). Centralne położenie sygnału dyfrakcyjnego wskazuje, że oś c -GaN ułożona jest prostopadle do powierzchni podłoża. Szerokość połówkowa rozkładu sygnału jest miarą rozrzutu pochylenia nanodrutów

są wartościami uśrednionymi i charakteryzują makroskopowe właściwości zespołu nanodrutów. Rys. 8 przedstawia figurę połową refleksu 0004 GaN układu nanodrutów GaN na podłożu Si(111) [7]. W dyfraktometrze próbka zorientowana była w taki sposób, iż centralne położenie sygnału dyfrakcyjnego GaN jednoznacznie wskazuje na prostopadłe ustawienie osi c -GaN do powierzchni podłoża. Szerokość połówkowa rozkładu kątownego sygnału dyfrakcyjnego jest miarą rozrzutu pochylenia (ang. tilt) nanodrutów. Na podłożach Si rozrzut pochylenia w dużym zespole nanodrutów mieści się w granicach $\pm 1,4^\circ$.

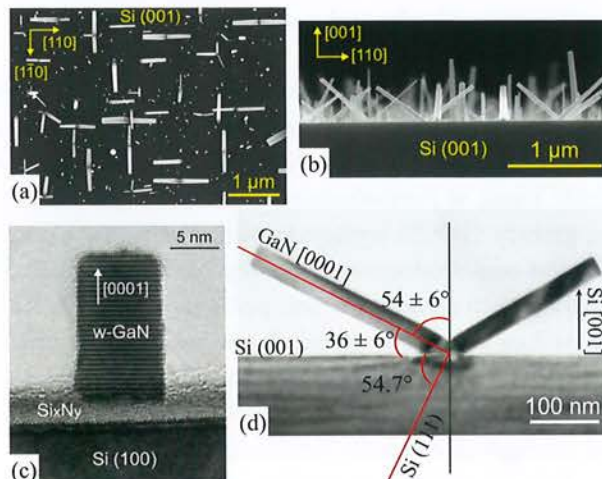
Na figurze połowej refleksu 10–12 GaN obok sygnałów rentgenowskich GaN pojawiają się również odbicia od płaszczyzn 220 Si. Pozwala to badać ułożenie w płaszczyźnie (ang. in-plane) nanodrutów GaN względem sieci krystalicznej podłoża Si(111). Rys. 9 [7] przedstawia takie figury połowe dla nanodrutów GaN na podłożu Si(111) azotowanego w temperaturach (a) 850°C , (b) 450°C i (c) około 150°C . Trzy piki położone dla $\chi = 34^\circ$ pochodzą od refleksu Si 220, podczas gdy sześć pików dla $\chi = 42^\circ$ od refleksu 10–12 GaN. Warto zauważyć, że na warstwie Si_xN wytworzonych w wysokich (a) i średnich (b) temperaturach szerokości kątowne pików GaN są niewielkie ($3,5^\circ$ i $5,1^\circ$, odpowiednio). Oznacza to, że ułożenia nanodrutów w płaszczyźnie podłoża (ang. twist) są wzajemnie dobrze zsynchronizowane, pomimo że nanodrutu zarodkują niezależnie od siebie i się nie stykają. Ponadto, położenie kątowne pików GaN dokładnie pokrywa się z położeniem pików 220 Si. Jest to dowód epitaksjalnej relacji sieci krystalicznych GaN i Si, takiej samej jak obserwowana w planarnych warstwach epitaksjalnych GaN na Si(111). Jeśli jednak międzywarstwa Si_xN wytworzona została w niskiej temperaturze (Rys. 9c) relacja ta znika i twist nanodrutów w płaszczyźnie podłoża jest przypadkowy. Przykład ten pokazuje, że sterując właściwościami warstwy buforowej Si_xN , kontrolować można orientację nanodrutów GaN. Warto jednak wspomnieć, że możliwość taką znaleźliśmy jedynie dla warstw buforowych wytworzonych w procesie wzrostu MBE. Przykładowo, wykorzystanie warstw buforowych Al_xO_y osadzonych techniką atomic layer deposition (ALD) na Si(111) nie pozwala uzyskać epitaksjalnej relacji GaN i podłoża krzemowego [15].

4.3. Ukośne nanodrutu GaN na podłożu Si(001). Jak szczegółowo przedstawiono w poprzednich częściach, obecność międzywarstwy Si_xN wytworzonej na podłożu Si determinuje przestrzenne ułożenie oraz polarność nanodrutów GaN wytworzonych spontanicznie techniką PAMBE. Jednak w bardzo specyficznych warunkach przygotowania podłoża Si(001), na jego



Rys. 9. Rentgenowskie figury połowe 10-12 pokazujące ułożenie w płaszczyźnie (in-plane) nanodrutów GaN względem podłoża Si(111) azotowanego w temperaturze (a) 850°C , (b) 450°C i (c) około 150°C . Trzy piki położone dla $\chi = 34^\circ$ pochodzą od refleksu Si 220, podczas gdy sześć pików dla $\chi = 42^\circ$ pochodzi od refleksu 10-12 GaN

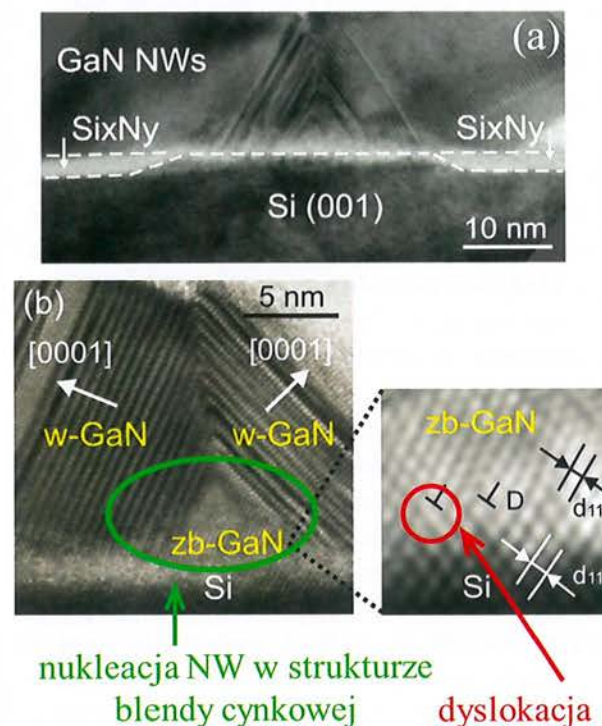
powierzchni obserwuje się jednoczesną obecność dwóch typów nanodrutów [16]. Ilustruje to Rys. 10 przedstawiający zdjęcia SEM powierzchni (a) i przekroju (b) takiej struktury. Widać „standardowe” nanodrutu ułożone prostopadle do podłoża, jak również dłuższe, pochylone nanodrutu tworzące grupy o czterokrotnej symetrii. Analiza struktury techniką TEM pokazała, że „standardowe” nanodrutu tak jak poprzednio oddzielone są od podłoża cienką międzywarstwą Si_xN_y (Rys. 10c), co zgodnie z analizą omówioną wcześniej, wymusza ich ułożenie prostopadle do podłoża. Nanodrutu pochylone rosną natomiast w bezpośrednim kontakcie z podłożem krzemowym (Rys. 10d



Rys. 10. Zdjęcia SEM (a – widok powierzchni) i (b – przekrój próbki) oraz TEM (c-d) dwóch układów nanodrutów GaN na podłożu Si(001)

i 11a). Ich badania technikami TEM i dyfrakcji rentgenowskiej pokazały, że oś c-GaN w tych nanodrutach jest prostopadła do płaszczyzn Si(111), co na podłożach Si(001) oznacza ich pochylenie o 54° względem normalnej do podłoża.

Rys. 11 przedstawia sekwencję obrazów wysokorozdzielczych TEM pochylnych nanodrutów GaN. Na zdjęciu 11a wyraźnie widać, że pochylony nanodrut powstaje na obszarze podłoża lokalnie pozbawionym warstwy Si_xN_y . Początkowo zarodek GaN tworzy się



Rys. 11. Zdjęcia powierzchni styku GaN/Si pochylnych nanodrutów GaN na podłożach Si(001) otrzymane przy wykorzystaniu wysokorozdzielczej techniki TEM

w strukturze blendy cynkowej (Rys. 11b). Dopiero po zarośnięciu całego obszaru wolnego od azotku krzemu, krystalit GaN przybiera kształt o przekroju trójkątnym, z którego ścian wyrastają pochylone nanodruity w strukturze wurcytu. Ponieważ nachylone nanodruity rosną w bezpośrednim kontakcie z podłożem, na granicy GaN/Si występuje niedopasowanie sieciowe. Jest ono relaksowane poprzez wytworzenie układu dyslokacji niedopasowania pokazanych na Rys. 11b. To zachowanie różni się od obserwowanego w „standardowych” nanodrutach, których dolne końce, będące w kontakcie z amorficzną warstwą Si_xN , są wolne od rozciągłych defektów strukturalnych.

Pojawia się pytanie, w jaki sposób na podłożu powstają nano-obszary lokalnie wolne od azotku krzemu pomimo przeprowadzenia przed wzrostem standardowej procedury azotowania podłoża i naturalnej preferencji do tworzenia silnych wiązań Si-N przed powstaniem zarodków GaN. Zaproponowaliśmy model, który zakłada obecność resztkowego tlenku SiO_x na powierzchni podłoża [16]. Początkowo działa on jako maska, zapobiegając lokalnemu tworzeniu warstwy Si_xN . Po otwarciu źródła galowego tlenek ten rozpuszczany jest w galu, a następnie odparowuje, pozostawiając podłoże pokryte klastrami ciekłego Ga. Zapobiegają one ponownej reakcji krzemu z azotem i umożliwiają wydajną krystalizację GaN w bezpośrednim kontakcie z podłożem. Kształt powierzchni podłoża pod pochylonym nanodrutem pokazany na Rys. 11a doskonale potwierdza taki mechanizm wzrostu. W miejscach wolnych od resztkowego tlenku krzemu podłoże jest prawidłowo zaazotowane, a wytworzone tam nanodruity przybierają typową orientację z osią c-GaN prostopadłą do powierzchni podłoża (Rys. 10c).

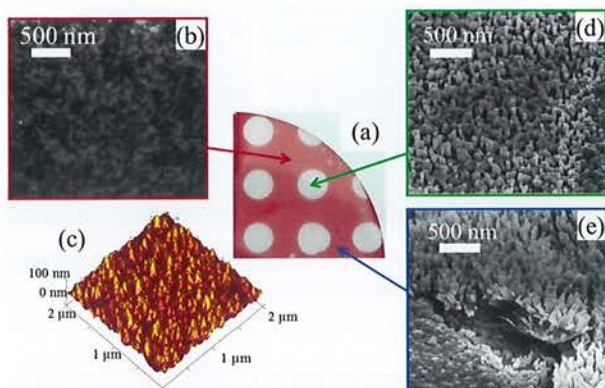
Na koniec tej części warto dodać, że pochylone nanodruity, podobnie jak ich „standardowe” odpowiedniki, mają bardzo dobre właściwości optyczne. Wykazują silną foto- i katodoluminescencję zdominowaną, jak poprzednio, przejściami ekscytonów związanych na donorach. W odróżnieniu jednak od nanodrutów zarodkowych na warstwie Si_xN , pochylone nanodruity wykazują polarność galową (Ga-polar) [16]. To kolejny przykład tego, jak silny jest wpływ podłoża na właściwości fizyczne osadzanych na nim nanostruktur. Zauważmy, że nanodruity rosnące na nano-obszarach krzemu z resztkowym tlenkiem są pochylone względem powierzchni Si(001), ale na Si(111) przyjmują orientację prostopadłą do podłoża, a zatem taką samą jak ich sąsiedzi na zaazotowanej części płytki, i będą od nich nieodróżnialne. Jeśli zatem przed procesem wzrostu podłoże Si(111) nie będzie doskonale odtlenione, to na płytce pojawiać się będą nanodruity o obu polarnościach. Rzeczywiście, jak pokazał Carnevalle ze współ-

pracownikami [17], w ich próbkach jedynie około 90% nanodrutów na podłożu Si(111) wykazywało spodziewaną polarność N-polar, zaś pozostałe 10% to nanodruity o odwróconej polarności. Wydaje się zatem, że przedstawione przez nas wyniki wskazują na potencjalne źródło niewyjaśnionego dotychczas zjawiska występowania mieszanej polarności nanodrutów GaN na podłożu Si(111).

5. Wzrost i właściwości nanodrutów GaN na warstwach buforowych amorficznych tlenków

Skoro, jak pokazaliśmy, struktura warstwy buforowej determinuje mechanizm spontanicznego zarodkowania i właściwości nanodrutów GaN otrzymywanych techniką PAMBE, należy zbadać, czy możliwe jest wytwarzanie wysokiej jakości nanodrutów na innych niż Si_xN amorficznych buforach, otrzymywanych standardowymi technikami osadzania cienkich warstw dielektryków i metali, jak rozpylanie katodowe czy atomic layer deposition (ALD). Pozwoliłoby to na wzrost nanodrutów GaN na innych niż Si podłożach. Technologicznie i aplikacyjnie ważnym podłożem dla struktur półprzewodników azotkowych jest szafir. Niestety, wzrost nanodrutów GaN na szafirze jest niezwykle skomplikowany. Geelhaar ze współpracownikami [18] stwierdzili, że na monokrystalicznym szafirze nanodruity GaN nie powstają w żadnych warunkach wzrostu PAMBE. Dlatego wzrost nanodrutów prowadzić należy dopiero po epitaksjalnym nałożeniu bufora AlN [19, 20], wygrzewaniu podłoża szafirowego w amoniaku celem wygenerowania wysp AlN [21] lub przy użyciu zewnętrznego katalizatora [5, 18, 22]. Każde z tych rozwiązań znacznie komplikuje proces technologiczny, a dodatkowo użycie katalizatora skutkuje pogorszeniem jakości nanodrutów (patrz Sekcja 2.3). W oparciu o wyniki naszych wcześniejszych badań na podłożach krzemowych zaproponowaliśmy użycie cienkiej warstwy amorficznego szafiru, co pozwoli pokonać barierę na formowanie nanodrutów GaN na monokrystalicznym szafirze [23].

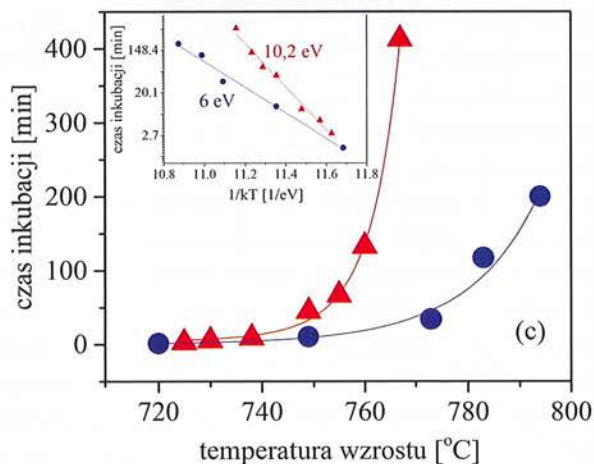
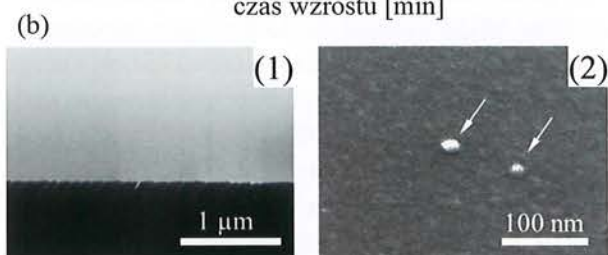
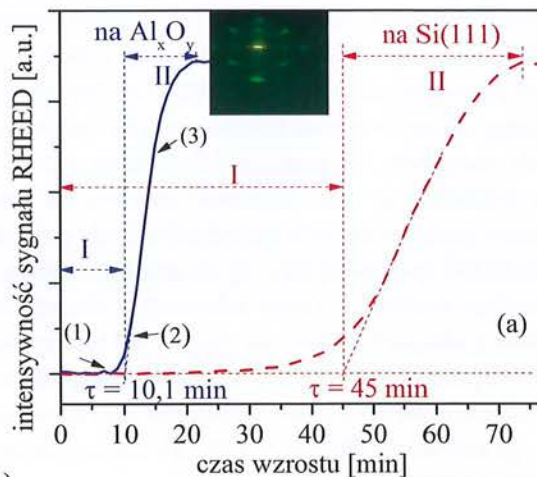
W celu weryfikacji postawionej hipotezy wykorzystaliśmy monokrystaliczne podłoże szafirowe, na powierzchni którego nałożono techniką ALD cienką (20 nm) warstwę amorficznego Al_xO_y w kształcie kółek o średnicy 5 mm (Rys. 12a). Jednocześnie na monokrystalicznej części podłoża wykonano kilkanaście zarysowań celem lokalnego uszkodzenia jego sieci krystalicznej. Na tak przygotowanym podłożu, przeprowadzono typowy proces wzrostu nanodrutów GaN, którego wynik przedstawiono na Rys. 12. Jak widać na obrazach SEM i AFM, na monokrystalicznej części podłoża zamiast nanodrutów powstała nierówna warstwa GaN, składająca się z półkolistych wysp o średnicy



Rys. 12. (a) Fotografia monokrystalicznego podłoża szafirowego o orientacji c z lokalnie nałożoną warstwą amorficznego Al_xO_y o grubości 20 nm (białe kółka o średnicy 5 μm). Zdjęcia (b–e) przedstawiają morfologię powierzchni w różnych miejscach podłoża po wzroście PAMBE nanodrutów GaN. (b–c) obraz SEM i odpowiednio AFM planarnej warstwy GaN na monokrystalicznej części podłoża; (d) nanodrutu GaN na amorficznej warstwie Al_xO_y ; (e) nanodrutu powstałe na intencjonalnie zarysowanej monokrystalicznej części podłoża

około 150 nm i wysokości około 30 nm (Rys. 12 b, c). Natomiast na częściach podłoża pokrytych cienkim buforem Al_xO_y wykształciły się ładnie zorganizowane nanodrutu (Rys. 12d). Eksperyment ten pokazuje dobitnie, że amorfizacja struktury krystalicznej i wytworzenie miejsc wydajnego zarodkowania sprzyja spontanicznemu tworzeniu się nanodrutów. Warto też zauważyć, że również w miejscach intencjonalnych rys powstały nanodrutu GaN (Rys. 12e), choć ze względu na niekontrolowane uszkodzenia sieci krystalicznej nie są one tak dobrze ułożone. Obserwacja ta rozwiewa potencjalne obawy, że to ewentualnie inny skład chemiczny, a nie odmienna mikrostruktura powierzchni monokrystalicznego szafiru i bufora Al_xO_y jest odpowiedzialna za obserwowane zjawisko.

Wykorzystując metodykę opisaną w Sekcji 3, przeprowadziliśmy pomiary czasu inkubacji nanodrutów GaN na podłożach Si z warstwą buforową Al_xO_y osadzoną techniką ALD [9]. Rys. 13a pokazuje ewolucję sygnału 3D RHEED podczas wzrostu nanodrutów GaN na takim podłożu (ciągła krzywa niebieska). Dla porównania pokazany jest też przebieg analogicznego sygnału podczas wzrostu nanodrutów na azotowanym podłożu Si(111) (przerwana krzywa czerwona). W obu przypadkach warunki wzrostu (temperatura i strumienie Ga i N) były takie same. Jak widać, obie krzywe mają podobny kształt, jednak czas inkubacji nanodrutów na Al_xO_y jest znacznie krótszy. Również nachylenie krzywej sygnału RHEED jest większe, co wskazuje na większą szybkość zarodkowania GaN niż na azotowanym podłożu Si(111). Przeprowadzono serię dodatkowych procesów, w których wzrost przerywano w chwilach zaznaczonych symbolami (1)–(3)

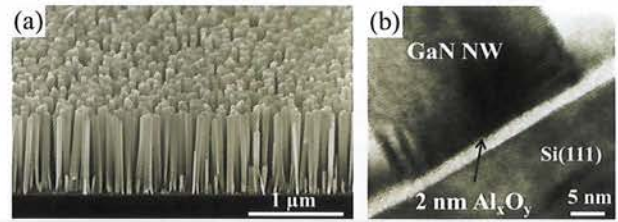


Rys. 13. (a) Ewolucja natężenia sygnału 3D RHEED od chwili otwarcia źródła Ga w $t = 0$ podczas wzrostu nanodrutów GaN na podłożu Si z amorficzną warstwą buforową Al_xO_y (ciągła krzywa niebieska) i na azotowanym podłożu Si(111) (przerwana krzywa czerwona); (b) zdjęcia (1–3) pokazują obrazy SEM powierzchni warstw, gdy wzrosty na podłożu Si z warstwą amorficznego Al_xO_y przerywano w chwilach (1)–(3) zaznaczonych na niebieskiej krzywej RHEED; (c) zależność czasu inkubacji nanodrutów na obu podłożach (bufor Al_xO_y – niebieska krzywa z kropkami, Si(111) – czerwona krzywa z trójkątami) od temperatury wzrostu

na Rys. 13a. Obrazy SEM powierzchni tych próbek pokazane są na Rys. 13b. Zauważmy, że tak jak poprzednio (patrz Sekcja 3) przy czasie wzrostu krótszym od τ

na podłożu nie widać żadnych oznak zarodkowania GaN (próbka (1)). Pierwsze krystality są widoczne dopiero po pojawieniu się sygnału RHEED (próbka (2)), a następnie pojawiają się kolejne zarodki (próbka (3)) aż do nasycenia ich gęstości. Jakościowo jest to zatem dokładnie ta sama kolejność zdarzeń jak obserwowana podczas wzrostu nanodrutów GaN na podłożach Si(111) (porównaj Rys. 4). Zasadniczo różnią się natomiast wielkości czasów inkubacji τ nanodrutów na obu podłożach. Zależność czasu τ od temperatury wzrostu pokazana jest na Rys. 13c. Widać eksponencjalną zależność od $1/kT$, z której odczytać można wartość energii aktywacji. Wynosi ona 10,2 eV na azotowanym podłożu Si(111) i obniża się do 6 eV, gdy zastosowany jest bufor Al_xO_y [9]. Oznacza to niższą barierę energetyczną, a zatem łatwiejsze i szybsze zarodkowanie GaN na warstwie buforowej Al_xO_y .

Rys. 14 pokazuje obrazy SEM (a) i TEM (b) typowych nanodrutów GaN na podłożu Si z warstwą buforową Al_xO_y o grubości 2 nm. Zdjęcie na Rys. 14a, jak i badania struktur przy pomocy dyfrakcji rentgenowskiej pokazują, że – tak jak poprzednio – nanodruły ułożone są z osią c-GaN prostopadłą do powierzchni podłoża. Jednocześnie stwierdzono, że ułożenie nanodrutów w płaszczyźnie podłoża (twist) jest losowe niezależnie od grubości bufora Al_xO_y [15]. Ponieważ nanodruły GaN mają olbrzymie perspektywy zastosowań, np. w przyrządach optoelektronicznych, niezwykle ważne jest, aby określić wpływ warstwy buforowej na ich właściwości optyczne [9]. W tym celu przeprowadziliśmy systematyczne badania fotoluminescencji nanodrutów na buforach Al_xO_y w funkcji temperatury ich krystalizacji i porównaliśmy uzyskane wyniki z charakterystykami optycznymi analogicznych nanodrutów na podłożach Si(111). Stwierdziliśmy silny wzrost intensywności luminescencji D^0X i znaczne wydłużenie czasu jej zaniku dla wyższych temperatur wzrostu. W szczególności, wytwarzając nanodruły w temperaturach około 790°C uzyskuje się natężenie emitowanego światła i czasy zaniku luminescencji zbliżone do wartości charakterystycznych dla nanodrutów na podłożach Si(111) [9]. Jednocześnie porównanie widm fotoluminescencji potwierdziło, że bufor Al_xO_y efektywnie blokuje dyfuzję krzemu z podłoża do GaN, tj. procesu uznawanego za jedno z istotnych ograniczeń wysokotemperaturowego wzrostu nanodrutów GaN na podłożach Si [24]. Te wyniki, łącznie z doskonałymi właściwościami strukturalnymi otrzymanych nanodrutów, stwarzają szanse na praktyczne wykorzystanie wytworzonych nanostruktur. Ponieważ cienkie warstwy buforowe Al_xO_y można osadzać techniką ALD na praktycznie dowolnych powierzchniach, rezultaty naszych prac wskazują drogę do otrzymania



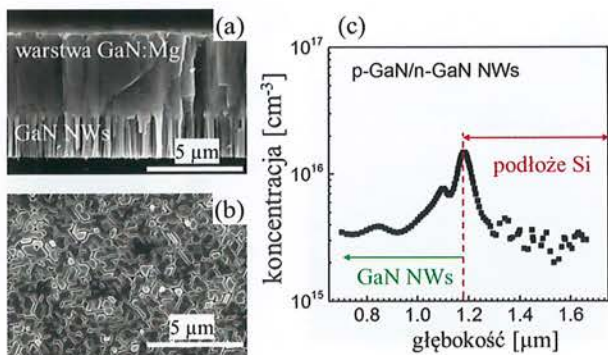
Rys. 14. Obrazy SEM (a) i TEM (b) nanodrutów GaN na podłożu Si z warstwą buforową Al_xO_y

wysokiej jakości nanodrutów GaN na bardzo wielu różnorodnych podłożach, niezależnie od ich struktury krystalicznej.

6. Heterostruktury półprzewodnikowe z nanodrutów (AlGaN)

Poznanie mechanizmów fizycznych odpowiedzialnych za spontaniczne zarodkowanie i wzrost nanodrutów GaN jest niezbędne do wytwarzania bardziej skomplikowanych struktur półprzewodnikowych. Poza aspektem czysto poznawczym wiedza ta pozwala określić warunki niezbędne do krystalizacji wysokiej jakości nanodrutów w różnych konfiguracjach, a tym samym ułatwić ich wykorzystanie praktyczne w nowej generacji przyrządów półprzewodnikowych.

Rysunek 15 (a–b) przedstawia przykładową strukturę zarośniętych nanodrutów GaN ze złączem p-n. Po etapie standardowego wzrostu niedomieszkowanych drutów GaN o długości około 1,2 μm zwiększono strumień galu podawanego do podłoża, jak również rozpoczęto domieszkowanie nanodrutów akceptorami magnezowymi. Jak wiadomo, zarówno zwiększenie strumienia Ga, jak i domieszkowanie Mg zwiększają lateralną (radialną) prędkość wzrostu nanodrutów [25, 26, 27]. Prowadzi to do stopniowego zarastania nanodrutów GaN, aż do uzyskania planarnej warstwy p-GaN. Jak widać z Rys. 15b, jej powierzchnia nie jest idealnie gładka, jednak warstwa jest wystarczająco szczelna, by można było nałożyć na nią metalizację kontaktów elektrycznych bez niebezpieczeństwa zwierania struktury poprzez metal wciekający do podłoża. Całkowicie zarośnięte struktury nanodrutów GaN ze złączem p-n wykorzystywane są do konstrukcji wydajnych diod świecących LED [25]. W obszarze złącza wbudowuje wówczas się studnie kwantowe InGaIn, by zwiększyć wydajność przyrządu. Naszym celem jest jednak wykorzystanie takich struktur do dedykowanych badań fizycznych, w szczególności do pomiarów elektrycznych [28, 29] oraz optycznych [11] nanodrutów. Zwarta budowa górnej powierzchni próbki umożliwiła wykorzystanie w tym celu technik C-V i DLTS, typowo stosowanych w badaniach planarnych

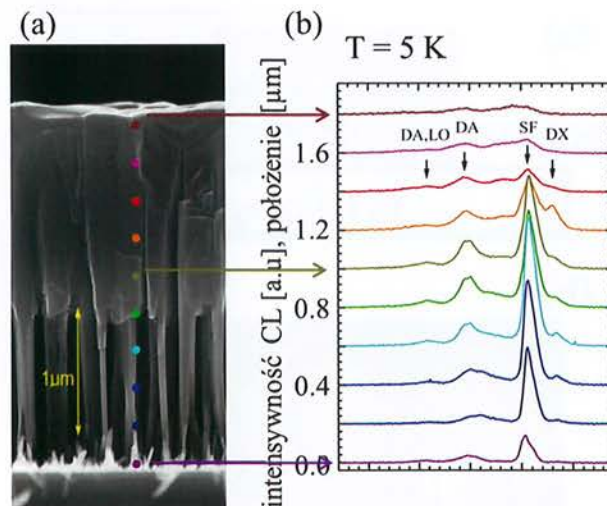


Rys. 15. Obrazy SEM przekroju (a) i powierzchni (b) układu niedomieszkowanych nanodrutów n-GaN zarośniętych planarną warstwą p-GaN:Mg. (c) przedstawia rozkład koncentracji swobodnych elektronów wzdłuż niedomieszkowanych nanodrutów GaN określony z pomiarów charakterystyki C-V [29]

układów półprzewodnikowych. Rysunek 15c pokazuje przykładowo określony techniką C-V rozkład koncentracji nośników prądu wzdłuż nanodrutów w całkowicie zarośniętej strukturze p-n. Widać, że w niedomieszkowanych częściach nanodrutów koncentracja elektronów jest na poziomie $4 \cdot 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i rośnie do $2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ przy powierzchni styku GaN/Si_xN. Wzrost ten może być spowodowany dyfuzją krzemu z podłoża lub obecnością defektowych stanów elektronowych w GaN w pobliżu kontaktu z podłożem.

Zrastanie prowadzi do lokalnej generacji błędów ułożenia (stacking faults SF) w miejscach styku nanodrutów. Defekty te są źródłem wydajnej luminescencji, łatwo widzialnej nawet w temperaturze pokojowej, co stwarza szansę jej wykorzystania w przyrządach optoelektronicznych. Na Rys. 16 pokazano widma niskotemperaturowej katodoluminescencji zmierzone w różnych punktach przelomu całkowicie zarośniętej struktury nanodrutów GaN (Rys. 16b). Warto zauważyć, że natężenie linii związanej z emisją ekscytonów zlokalizowanych na błędach ułożenia jest największe w miejscu, gdzie rozpoczyna się zarastanie nanodrutów. Właśnie tam spodziewana jest najwyższa koncentracja błędów ułożenia. Analizując szczegółowo rozkład widmowy i dynamikę tej luminescencji, pokazaliśmy, że ekscytony na błędach ułożenia w nanodrutach zachowują się jak cząstki w dwuwymiarowej studni potencjału [11].

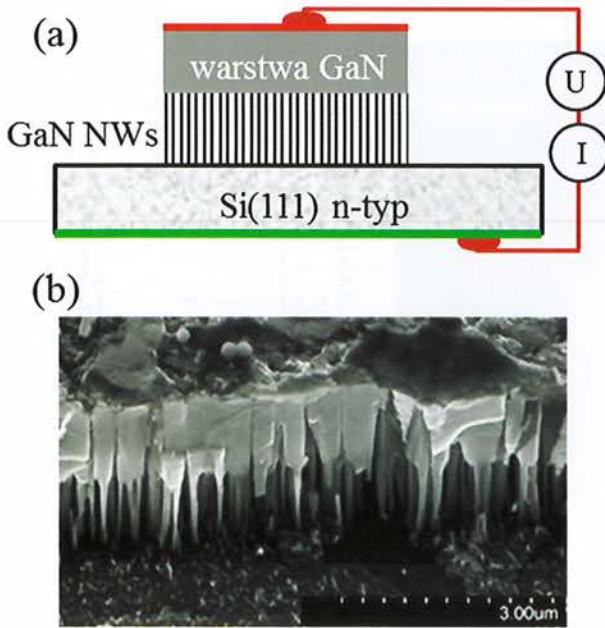
Zarośnięte układy nanodrutów GaN wykorzystaliśmy również do konstrukcji czułych detektorów gazowych [30, 31]. Zasada działania detektora wykorzystuje fakt, że gazowe reagenty chemiczne (np. NO₂, NH₃, etc.) zmieniają stan ładunkowy powierzchni półprzewodnika, co – ze względu na małe średnice – wpływa na przewodnictwo elektryczne nanodrutów wzdłuż ich długości. Pomiar charakterystyk elektrycznych pozwala wykryć obecność nawet niewielkiej



Rys. 16. (a) obraz SEM i (b) widma niskotemperaturowej katodoluminescencji w różnych punktach przekroju zarośniętych nanodrutów ze złącem p-n

koncentracji reagenta w otoczeniu próbki. Rysunek 17a przedstawia ideę wykorzystania zarośniętych nanodrutów GaN w detektorze gazowym. Przyrząd wytworzony jest poprzez wytrawienie (techniką reaktywnego trawienia jonowego) struktury mesa o średnicy około 400 μm (Rys. 17b). Proces ten odsłania nanodrut przy powierzchni podłoża, umożliwiając migrację pomiędzy nimi cząsteczek badanego gazu. Ich detekcję prowadzi się, mierząc zmiany charakterystyki I-V przyrządu. Po skalowaniu układu możliwa jest analiza ilościowa gazowego otoczenia próbki. Geometria przyrządu, pokazana na Rys. 17a, zapewnia jego bardzo wysoką czułość. Problemem nadal jest dość długi czas reakcji przyrządu, wynikający z powolnej wymiany gazowej pomiędzy obszarem aktywnym i otoczeniem. Optymalnym rozwiązaniem byłoby znaczne ograniczenie rozmiarów mesy, jednak wówczas pojawiają się problemy techniczne związane z podłączeniami elektrycznymi do przyrządu o bardzo małej średnicy.

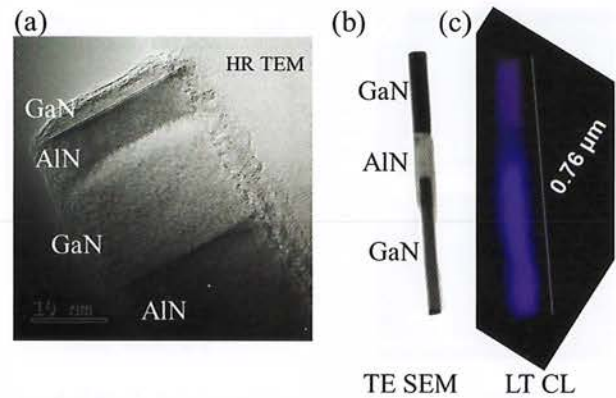
Jak wspomniano we wstępie, ze względu na łatwą elastyczną relaksację naprężeń sieciowych forma nanodrutów umożliwia otrzymywanie skomplikowanych nanostruktur o bardzo wysokiej jakości, nieosiągalnej w strukturach planarnych, nawet gdy wykorzystywane są materiały o bardzo różnych wartościach parametrów sieci. Przykład na Rys. 18 przedstawia zdjęcia uzyskane metodami transmisyjnej mikroskopii (a) TEM oraz (b) SEM pojedynczych nanodrutów z osiową heterostrukturą GaN/AlN. Na obrazie o wysokiej rozdzielczości (Rys. 18a) warto zauważyć ostre granice pomiędzy elementami heterostruktury, jak również jej doskonałą jakość strukturalną i brak defektów rozciągniętych pomimo znacznej grubości AlN i dużego



Rys. 17. (a) Idea wertykalnego detektora gazów wykorzystującego strukturę typu mesa wyciętą z warstwy zarośniętych nanodrutów GaN; (b) obraz SEM krawędzi gotowej struktury mesa

niedopasowania sieciowego GaN i AlN. Zauważmy również, że oprócz segmentu AlN, na dolnej części osadzonego wcześniej nanodrutu GaN widoczna jest otoczka AlGaN o wysokiej zawartości Al (Rys. 18b). Jej obecność zwiększa średnicę, co powoduje, że rosnący na górze kolejny segment GaN jest grubszy niż dolny. Krystalizacja otoczki AlGaN wynika z niewielkiej (w porównaniu z Ga) ruchliwości powierzchniowej adatomów glinu. O ile w typowych temperaturach wzrostu gal osadzony na bocznej ścianie nanodrutu odparowuje lub szybko migruje do powierzchni górnej, gdzie jest wbudowywany, o tyle średnia droga dyfuzji atomów glinu jest bardzo mała, a szansa na ich desorpcję z powierzchni znikoma. Zdecydowana większość glinu osadzonego na bocznej ścianie uczestniczy zatem jedynie w poszerzaniu nanodrutu. Osiowy wzrost segmentu AlN możliwy jest dzięki dostarczaniu glinu bezpośrednio z wiązki molekularnej do górnej powierzchni. Opisane zjawisko jest wykorzystywane praktycznie do otrzymywania struktur rdzeń-otoczka (core-shell) [32]. W niższych temperaturach podczas wzrostu segmentów AlN nanodrutu GaN pokrywają się epitaksjalną otoczką AlGaN, co pozwala wytwarzać heterozłącza z radialnym rozkładem składników. Podniesienie temperatury wzrostu przyspiesza dyfuzję adatomów do górnej płaszczyzny nanodrutu i sprzyja krystalizacji struktur osiowych. Taką geometrię mają na przykład układy osiowych supersieci lub układy dysków kwantowych [32].

Rysunek 18c pokazuje panchromatyczny rozkład natężenia niskotemperaturowej katodoluminescencji



Rys. 18. Obrazy nanodrutu z osiową heterostrukturą AlN/GaN uzyskane technikami transmisyjnej mikroskopii (a) HR TEM i (b) SEM; (c) panchromatyczny rozkład natężenia emisji światła wzdłuż nanodrutu otrzymany metodą niskotemperaturowej katodoluminescencji

wzdłuż nanodrutu GaN/AlN. Zauważmy, że natężenie światła emitowanego z dolnego segmentu GaN jest zdecydowanie większe niż z górnego. Jest to wynik obecności otoczki z szerokoprzewowego półprzewodnika AlGaN, który – pasywując stany powierzchniowe nanodrutu – eliminuje kanał wydajnej rekombinacji niepromienistej, koncentruje wzbudzone nośniki w objętości GaN, a jednocześnie jest przezroczysty dla emitowanego światła. Przedstawiony wynik to dobra ilustracja jednej z wielu zalet struktur typu rdzeń-otoczka.

7. Podsumowanie

Podstawowym celem prac prowadzonych w Zespole Wzrostu MBE Nanostruktur Azotkowych Instytutu Fizyki PAN jest zbadanie mechanizmu samoistnej inkubacji i wzrostu PAMBE nanodrutów GaN, a następnie wykorzystanie uzyskanej wiedzy do krystalizacji struktur nanodrutów o zadanych właściwościach. Nasza początkowa aktywność dotyczyła zarodkowania nanodrutów na podłożu krzemowym. Mimo iż w literaturze są dostępne raporty na ten temat, kluczowe było ich zweryfikowanie w naszym układzie wzrostowym, a następnie wykorzystanie uzyskanych danych jako referencji dla innych systemów materiałowych.

Wykorzystując technikę RHEED, przeprowadziliśmy badania kinetyki zarodkowania nanodrutów GaN na podłożach Si, zbadaliśmy zależność czasu inkubacji od warunków wzrostu i na tej podstawie określiliśmy wartość energii nukleacji. Ważnym punktem naszych badań było wyjaśnienie roli międzywarstwy Si_xN i pokazanie, że jej obecność i mikrostruktura determinują podstawowe właściwości nanodrutów GaN na Si, takie jak ich ułożenie na podłożu, polarność i właściwości optyczne.

Wbrew pesymistycznym doniesieniom literaturowym znaleźliśmy sposób wydajnego zarodkowania nanodrutów GaN na podłożach szafirowych bez użycia katalizatora. Pokazaliśmy, że poprzez amorfizację struktury krystalicznej powierzchni szafiru i wytworzenie miejsc wydajnego zarodkowanie potrafimy wymusić spontaniczny wzrost nanodrutów GaN (patrz Rys. 12). Następnie porównaliśmy kinetyki zarodkowania nanodrutów GaN i energie ich nukleacji na amorficznym buforze Al_xO_y osadzonym metodą ALD i podłożu Si(111). Stwierdziliśmy znaczne przyspieszenie zarodkowania GaN na buforze Al_xO_y , co pozwoliło na istotne podniesienie temperatury wzrostu i zaowocowało otrzymaniem nanodrutów o znakomitych właściwościach strukturalnych i optycznych pomimo amorficznej struktury warstwy buforowej. To wynik niezwykle istotny zarówno poznawczo, jak i praktycznie. Ponieważ cienkie warstwy buforowe Al_xO_y można osadzać techniką ALD na praktycznie dowolnych powierzchniach, rezultaty naszych prac wskazują drogę do otrzymania wysokiej jakości nanodrutów GaN na bardzo wielu różnorodnych podłożach niezależnie od ich struktury krystalicznej.

W końcowej części przedstawione zostały przykłady wytwarzania i zastosowań bardziej złożonych struktur nanodrutów ze złączem p-n, a także układami radialnymi i osiowymi heterostruktur AlGaN/GaN. Fizyka i technologia otrzymywania takich struktur to obecnie jeden z głównych kierunków badawczych w dziedzinie fizyki materiałów półprzewodnikowych.

Podziękowania

Autorzy dziękują Annie Reszce i Kamilowi Sobczakowi z Instytutu Fizyki PAN za udostępnienie niepublikowanych wyników CL i zdjęć nanodrutów AlN/GaN wykorzystanych w Rys. 18.

Literatura

- [1] E. Calleja, J. Ristić, S. Fernández-Garrido, L. Cerutti, M. A. Sánchez-García, J. Grandal, A. Trampert, U. Jahn, G. Sánchez, A. Griol, and B. Sánchez, *Growth, morphology, and structural properties of group-III-nitride nanocolumns and nanodisks*, Phys. Stat. Sol. (b) 244 (2007), 2816.
- [2] K. Klošek, M. Sobanska, G. Tchutchulashvili, Z. R. Zyt-kiewicz, H. Teisseyre, L. Kłopotowski, *Optimization of nitrogen plasma source parameters by measurements of emitted light intensity for growth of GaN by molecular beam epitaxy*, Thin Solid Films 534 (2013), 107–110.
- [3] J. E. Northrup, J. Neugebauer, R. M. Feenstra, A. R. Smith, *Structure of GaN(0001): The laterally contracted Ga bilayer model*, Phys. Rev. B 61 (2000), 9932–9935.
- [4] R.S. Wagner, W. C. Ellis, *Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth*, Appl. Phys. Lett. 4 (1964), 89.
- [5] C. Chèze, L. Geelhaar, O. Brandt, W. M. Weber, H. Riechert, S. Münch, R. Rothemund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komninou, G. P. Dimitrakopoulos, T. Karakostas, *Direct comparison of catalyst-free and catalyst-induced GaN nanowires*, Nano Res 3 (2010), 528–536.
- [6] J. Ristic, E. Calleja, S. Fernandez-Garrido, L. Cerutti, Achim Trampert, Uwe Jahn, Klaus H. Ploog, *On the mechanisms of spontaneous growth of III-nitride nanocolumns by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, J. Crystal Growth 310 (2008), 4035–4045.
- [7] A. Wierzbicka, Z. R. Zyt-kiewicz, S. Kret, J. Borysiuk, P. Dłuzewski, M. Sobanska, K. Klošek, A. Reszka, G. Tchutchulashvili, A. Cabaj, E. Lusakowska, *Influence of substrate nitridation temperature on epitaxial alignment of GaN nanowires to Si(111) substrate*, Nanotechnology 24 (2013), 035703.
- [8] K. K. Sabelfeld, V. M. Kaganer, F. Limbach, P. Dogan, O. Brandt, L. Geelhaar, H. Riechert, *Height self-equilibration during the growth of dense nanowire ensembles: Order emerging from disorder*, Appl. Phys. Lett. 103 (2013), 133105.
- [9] M. Sobanska, K. P. Korona, Z. R. Zyt-kiewicz, K. Klošek, G. Tchutchulashvili, *Kinetics of self-induced nucleation and optical properties of GaN nanowires grown by plasma-assisted MBE on amorphous Al_xO_y* , J. Appl. Phys. 118 (2015), 184303.
- [10] S. Fernández-Garrido, J. K. Zettler, L. Geelhaar, O. Brandt, *Monitoring the formation of nanowires by line-of-sight quadrupole mass spectrometry: a comprehensive description of the temporal evolution of GaN nanowire ensembles*, Nano Lett. 15 (2015), 1930–1937.
- [11] K. P. Korona, A. Reszka, M. Sobanska, P. S. Perkowska, A. Wysmolek, K. Klošek, Z. R. Zyt-kiewicz, *Dynamics of stacking faults luminescence in GaN/Si nanowires*, J. Luminescence 155 (2014), 293–297.
- [12] P. Kamyczek, E. Placzek-Popko, Z. R. Zyt-kiewicz, Z. Gumieny, E. Zielony, M. Sobanska, K. Klošek, A. Reszka, *Structural and optical characterization of GaN nanowires*, J. Appl. Phys. 113 (2013), 204303.
- [13] P. Kamyczek, Z. R. Zyt-kiewicz, E. Placzek-Popko, E. Zielony, M. Sobanska, K. Klošek, A. Reszka, *The growth and micro-Raman characterization of GaN nanowires*, Sensor Lett. 11 (2013), 1555–1559.
- [14] V. Consonni, M. Hanke, M. Knelangen, L. Geelhaar, A. Trampert, H. Riechert, *Nucleation mechanisms of self-induced GaN nanowires grown on an amorphous interlayer*, Phys. Rev. B 83 (2011), 035310.
- [15] M. Sobanska, A. Wierzbicka, K. Klošek, J. Borysiuk, G. Tchutchulashvili, S. Gieraltowska, Z. R. Zyt-kiewicz, *Arrangement of GaN nanowires grown by plasma-assisted molecular beam epitaxy on silicon substrates with amorphous Al_2O_3 buffers*, J. Crystal Growth 401 (2014), 657–660.
- [16] J. Borysiuk, Z. R. Zyt-kiewicz, M. Sobanska, A. Wierzbicka, K. Klošek, K. P. Korona, P. S. Perkowska, A. Reszka, *Growth by molecular beam epitaxy and properties of inclined GaN nanowires on Si(001) substrate*, Nanotechnology 25 (2014), 135610.
- [17] S. D. Carnevale, T. F. Kent, P. J. Phillips, A. T. M. G. Sarwar, C. Selcu, R. F. Klie, R. C. Myers, *Mixed*

- polarity in polarization-induced p-n junction nanowire light-emitting diodes, *Nano Lett.* 13 (2013), 3029–3035.
- [18] L. Geelhaar, C. Cheze, W. M. Weber, R. Averbeck, H. Riechert, *Axial and radial growth of Ni-induced GaN nanowires*, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007), 093113.
- [19] Y. Huang, X. Duan, C. M. Lieber, *Nanowires for Integrated Multicolor Nanophotonics*, *Small* 1 (2005), 142–147.
- [20] M. Yoshizawa, A. Kikuchi, M. Mori, N. Fujita, K. Kishino, *Growth of self-organized GaN nanostructures on Al₂O₃(0001) by RF-radical source molecular beam epitaxy*, *Jpn. J. Appl. Phys., Part 2* 36 (1997), L459.
- [21] M. Schowalter, T. Aschenbrenner, C. Kruse, D. Hommel, A. Rosenauer, *TEM characterization of catalyst- and mask-free grown GaN nanorods*, *J. Phys. Conf. Ser.* 209, 012020 (2010).
- [22] L. Geelhaar, C. Cheze, B. Jenichen, O. Brandt, C. Pfuller, S. Munch, R. Rothmund, S. Reitzenstein, A. Forchel, T. Kehagias, P. Komniou, G. P. Dimitrakopoulos, T. Karakostas, L. Lari, P. R. Chalker, M. H. Gass, H. Riechert, *Properties of GaN nanowires grown by molecular beam epitaxy*, *IEEE J. Select. Topics Quantum Electron.* 17 (2011), 878.
- [23] M. Sobańska, K. Klošek, J. Borysiuk, S. Kret, G. Tchutchulasvili, S. Gieraltowska, Z. R. Zytkeiwicz, *Enhanced catalyst-free nucleation of GaN nanowires on amorphous Al₂O₃ by plasma-assisted molecular beam epitaxy*, *J. Appl. Phys.* 115 (2014), 043517.
- [24] P. Corfdir, C. Hauswald, J. K. Zettler, T. Flissikowski, J. Lahnemann, S. Fernandez-Garrido, L. Geelhaar, H. T. Grahn, and O. Brandt, *Stacking faults as quantum wells in nanowires: Density of states, oscillator strength, and radiative efficiency*, *Phys. Rev. B* 90 (2014), 195309.
- [25] A. Kikuchi, M. Kawai, M. Tada, and K. Kishino, *InGaN/GaN multiple quantum disk nanocolumn light-emitting diodes grown on (111) Si substrate*, *Japan. J. Appl. Phys.* 43 (2004), L1524.
- [26] S. Fernandez-Garrido, V.L. Kaganer, K.K. Sabelfeld, T. Gotschke, J. Grandal, E. Calleja, L. Geelhaar, O. Brandt, *Self-regulated radius of spontaneously formed GaN nanowires in molecular beam epitaxy*, *Nano Lett.* 13 (2013), 3274–3280.
- [27] F. Furtmayr, M. Vielemeyer, M. Stutzmann, J. Arbiol, S. Estrade, F. Peiro, J. Ramon Morante, M. Eickhoff, *Nucleation and growth of GaN nanorods on Si(111) surfaces by plasma-assisted molecular beam epitaxy - The influence of Si- and Mg-doping*, *J. Appl. Phys.* 104 (2008), 034309.
- [28] V.I. Kolkovsky, Z. R. Zytkeiwicz, M. Sobańska, K. Klošek, *Electrical characterization of ensemble of GaN nanowires grown by the molecular beam epitaxy technique*, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013), 092103.
- [29] V.I. Kolkovsky, Z. R. Zytkeiwicz, K. P. Korona, M. Sobańska, K. Klošek, *Structural, electrical and optical characterization of coalescent p-n GaN nanowires grown by the molecular beam epitaxy technique*, *J. Appl. Phys.* 118 (2015), 224307.
- [30] Z. R. Zytkeiwicz, P. Dłuzewski, J. Borysiuk, M. Sobańska, K. Klošek, B. Witkowski, M. Setkiewicz, T. Pustelny, *Properties of GaN nanocolumns grown by plasma-assisted MBE on Si (111) substrates*, *Acta Phys. Polon. A* 120 (2011), A15.
- [31] Z. R. Zytkeiwicz, M. Sobańska, K. Klošek, A. Reszka, A. Wierzbicka, R. Kruszka, K. Golaszewska, M. Setkiewicz, T. Pustelny, *MBE growth of GaN nanowires on Si(111) substrates for gas sensor applications*, *IMCS 2012 - The 14th International Meeting on Chemical Sensors*; DOI 10.5162/IMCS2012/P2.4.18.
- [32] L. F. Zagonel, L. Rigutti, M. Tchernycheva, G. Jacopin, R. Songmuang, M. Kociak, *Visualizing highly localized luminescence in GaN/AlN heterostructures in nanowires*, *Nanotechnology* 23 (2012), 455205.

Nanomateriały wytwarzane metodami chemicznymi

Ludwika Lipińska, Monika Michalska

Zakład Technologii Chemicznych, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Warszawa

Streszczenie. W artykule zostanie przedstawiony potencjał syntezy chemicznej do wytwarzania nanomateriałów 3D (nanokryształów) oraz 2D (grafenu płatkowego). Na przykładzie trzech grup materiałów: nonokryształów luminescencyjnych, nanokryształów zdolnych do interkalowania jonów litu oraz grafenu płatkowego pokazane będą korzyści z zamiany materiałów objętościowych – kryształów, polikryształów na ich odpowiedniki w skali nano.

Wstęp

Metody otrzymywania nanomateriałów podzielone są na dwie podstawowe grupy: *bottom-up*, czyli budowanie od podstaw (z pojedynczych atomów lub molekuł) oraz *top-down*, czyli stopniowe zmniejszanie rozmiarów obiektów makroskopowych, ich rozdrabnianie [1].

Na procesy *top-down* składają się różne metody przetwarzania ciał stałych. Należą do nich: wysoko energetyczne mielenie, litografia, techniki obróbki wykorzystujące zogniskowaną wiązkę jonów. Metody *bottom-up* są bardziej wyrafinowane. Ich podstawą jest synteza chemiczna (prowadzona w fazie gazowej, ciekłej lub stałej) lub ściśle kontrolowane osadzanie i wzrost materiałów.

1. Metody *bottom up*

Pośród metod chemicznej syntezy na uwagę zasługują procesy prowadzone w fazie ciekłej. Mają one przewagę nad pozostałymi metodami, ponieważ dzięki łatwej dyfuzji w roztworach pozwalają uzyskać jednorodność materiałów na poziomie molekularnym. Ponadto, nie wymagają stosowania skomplikowanej aparatury [2, 3]. Do ich prowadzenia często wystarcza standardowe wyposażenie laboratorium chemicznego. Przedstawiamy metody o największym praktycznym potencjale:

Metoda współstrącania. Metoda ta polega na jednoczesnym wydzieleniu dwóch substancji, osadów uwodnionych tlenków, węglanów lub szczawianów z wodnych roztworów soli (np. azotanów, chlorków, siarczanów, tlenochlorków metali). Rozkład termiczny osadów podczas następczego prażenia prowadzi do powstania drobnoziarnistego proszku. Nanocząstki są często wytrącane wzdłuż organicznych związków powierzchniowo czynnych, takich jak kwas oleinowy, który adsorbuje się na ich powierzchni, kontrolując ich rozmiar oraz zapobiegając ich aglomeracji. Metoda współstrącania jest powszechnie stosowana do syntezy małych (10–30 nm) cząstek, ponieważ nie wymaga precyzyjnej kontroli czasu reakcji, drogiego sprzętu czy skomplikowanych procedur [4]. Metody strącaniowe mają swoje wady, są bardzo wrażliwe na wahania pH, a ponadto proste mieszanie składników podczas dodawania odczynnika strącającego nie daje gwarancji dokładnej kontroli składu chemicznego z powodu skłonności do separacji strącających się związków. Ponadto, niezbędna jest także operacja przemywania osadów, w trakcie której istnieje możliwość wypłukiwania komponentów prekursora, co utrudnia otrzymanie proszków o zakładanym składzie.

Metoda spaleniowa. Niskotemperaturowa synteza spaleniowa (z ang. *low-temperature combustion synthe-*

sis, LCS) jest prostą i efektywną metodą, za pomocą której w łatwy sposób otrzymuje się nanoprozki czy- stych lub złożonych tlenków metali. Można wyróżnić dwie odmiany LCS: roztworową syntezę spaleniową (z ang. *solution combustion synthesis*, SCS) oraz żelową syntezę spaleniową (z ang. *gel combustion synthesis*, GCS). W pierwszej metodzie roztwór wodny prekursora tlenku metalu (najczęściej azotan metalu) i paliwa ogrzewany jest w piecu komorowym w temperaturze około 700 K aż do momentu zainicjowania reakcji. W żelowej syntezie spaleniowej roztwór paliwa i utleniacza poddawany jest powolnemu ogrzewaniu w umiarkowanej temperaturze, tak aby wraz z ubywa- jąca wodą roztwór zwiększał swoją lepkość – do mo- mentu, aż zmieni się w przezroczysty żel. Tak otrzy- maną, galaretowatą kompozycję poddaje się gwałtownemu działaniu wysokiej temperatury, co doprowadza do samozapłonu. Jeżeli reakcja spalania nie jest kompletna, lub powstaje produkt amorficzny albo w nie- właściwej odmianie polimorficznej – poddaje się go kalcynacji.

Charakterystyczną cechą syntezy spaleniowej jest duża objętość gazów powstających w krótkim czasie podczas reakcji spalania. Ekspandujące gazy powo- dują spienianie się produktu i jego chłodzenie, a to ogranicza nadmierny wzrost cząstek i ich aglomerację (większa powierzchnia właściwa proszku). Ilość po- wstających gazów można regulować przez zmianę sto- sunku utleniacz-reduktor, bądź dodanie łatwo gazyfi- kujących się związków, np. azotanu amonu (NH_4NO_3). Stosowanie rozpuszczalnych w wodzie soli pozwala na wymieszanie kationów na poziomie molekularnym, a tym samym na precyzyjną kontrolę składu chemicz- nego powstającego produktu. Stosunkowo wysoka temperatura (<1800 K) na froncie fali spalania poma- ga w otrzymaniu czystego i dobrze skryształizowanego produktu [5].

Metoda termicznego rozkładu. Ta coraz bardziej popularna metoda pozwala otrzymywać cząsteczki o dobrze kontrolowanych rozmiarach w stosunkowo krótkim czasie. Zazwyczaj polega ona na rozpusz- czaniu organicznych prekursorów w organicznych rozpuszczalnikach o wysokich temperaturach wrze- nia w obecności środków powierzchniowo czynnych. W przypadku fluorków prekursorem fluoru jest za- zwyczaj kwas trifluorooctowy, a związki powierzch- niowo czynne (np. kwas oleinowy (oleic acid OA), omeylamina (OM) oraz 1-octadecence (ODE)) ma- ją grupy polarne i długie węglowodorowe łańcuchy. Badając mechanizm wzrostu nanokryształów w ta- kich układach, stwierdzono, że zarodkowanie z udziałem kwasu trifluorooctowego jest opóźnione. Reak-

cja syntezy ma przebieg czteroetapowy: zarodkowania opóźnionego w czasie, wzrostu nanokryształów, zmie- szenia rozmiarów poprzez rozpuszczanie i agregację nanokryształów.

Pomimo iż metoda termicznego rozkładu po- zwala otrzymywać dobrze wykształcone, jednorod- ne pod względem rozmiarów nanocząstki, ma ona pewne wady. Zazwyczaj wymaga wysokich tempe- ratur (250–330° C), rozpuszczalników organicznych oraz obojętnej atmosfery. Co więcej, do stabilizacji na- nokryształów używa się surfaktantów, które mogą być niepożądane w zastosowaniach biologicznych. Często potrzebna jest także dalsza modyfikacja powierzchni- wa [6].

Metoda hydrotermalna. Metoda hydro(solvo)termal- na pozwala otrzymywać nanocząstki o dobrze kon- trolowanych rozmiarach i kształtach. Reakcja przebie- ga przy ogrzewaniu rozpuszczalnika powyżej punktu krytycznego, aby podnieść rozpuszczalność soli. Jest bardzo często stosowana do preparowania nanokry- stalicznych fluorków, przede wszystkim mieszanych typu NaYF_4 . Morfologię nanokryształów można zmie- niać za pomocą środków powierzchniowo czynnych, a ich rozmiar można regulować za pomocą związków kompleksujących. Zaletą tej syntezy jest duża ilość parametrów, którymi można kontrolować jakość pro- duktu końcowego: temperatura, czas reakcji, rodzaj rozpuszczalnika oraz środka powierzchniowoczynne- go. Wadą syntezy hydrotermalnej jest konieczność sto- sowania drogiego urządzenia – autoklawu odpornego na wysokie temperatury, ciśnienia i bardzo korozyjne środowisko.

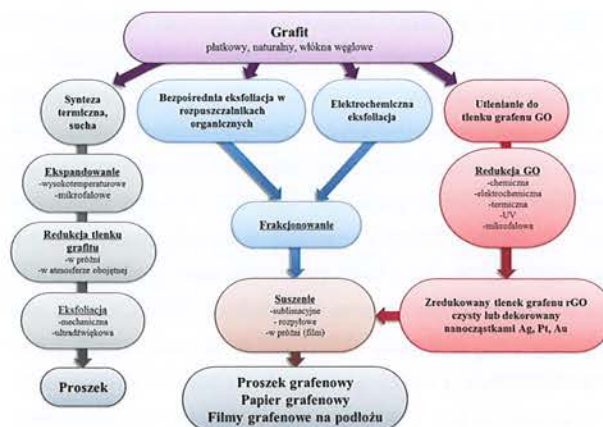
Metody mikroemulsji. Mikroemulsje [7, 8] stanowią stabilne termodynamicznie układy, w stanie równowa- gi zawierające micelle o rozmiarach nanometrycznych. Techniki mikroemulsji okazały się wszechstronne, je- śli chodzi o kontrolę rozmiarów otrzymywanych nano- cząstek. Odwrócona mikroemulsja to woda rozproszo- na w oleju. Dyspersja dwóch niemieszających się cie- czo – wody i oleju – jest możliwa dzięki użyciu zwią-zków powierzchniowo czynnych, które obniżają napię- cie powierzchniowe na granicy faz pomiędzy wodą i olejem. Molekuły związków powierzchniowo czyn- nych składają się z polarnej głowy i niepolarnego ogo- na. Część polarna jest przyciągana przez wodę, a niepo- larna przez olej. To skutkuje uporządkowanym ułoże- niem monomolekularnej warstwy surfaktantów wokół sferycznej kropli. Te sferyczne krople mogą być trakto- wane jako małe reaktory rzędu kilku nanometrów; rozmiary produktów reakcji są wówczas ograniczone do rozmiarów nanoreaktora.

Metoda zol-żel. W literaturze naukowej publikacje na temat tej metody zaczęły pojawiać się w latach trzydziestych ubiegłego wieku. Przez trzydzieści lat pozostawała w sferze zainteresowań wyłącznie chemików. W latach sześćdziesiątych zaczęli ją stosować ceramicy do wytwarzania homogenicznych proszków. Jednocześnie rozpoczęto intensywne badania mechanizmu złożonego procesu zol-żel. W ostatnich latach dzięki coraz doskonalszym metodom badawczym w znacznym stopniu zostały one wyjaśnione. Jednocześnie dzięki pojawieniu się nowych technik charakteryzacji w pełni doceniono właściwości materiałów zol-żel, zyskały one opinię *zaawansowanych materiałów* nowej generacji. Obecnie trwa prawdziwy renesans metody zol-żel i osiąga ona swój pełny potencjał. Największe możliwości zastosowania unikalnych materiałów istnieją w optoelektronice i technologiach optokomunikacyjnych (fotonicznych).

Metoda zol-żel jest to wieloetapowa synteza chemiczna. W wielkim uproszczeniu, polega na wytworzeniu koloidalnego roztworu, zolu, który przemienia się w lepki żel, a następnie w ciało stałe. Metoda ta wymaga użycia odpowiednich związków chemicznych – prekursorów, w postaci których wprowadza się potrzebne pierwiastki. Tradycyjnie są to związki alkoksy – alkoholany, ale często wystarczają zwykłe sole lub tlenki, które są znacznie tańsze. Stosując zmodyfikowaną metodę zol-żel (Pechiniego) można znacznie skrócić jej przebieg, czyniąc ją znacznie bardziej ekonomiczną. Mechanizm powstawania złożonych struktur tlenkowych w tym przypadku jest nieco inny niż przy zastosowaniu związków alkoksy, wymaga stosowania czynników kompleksujących i związków organicznych ulegających polimeryzacji. Ta odmiana metody zol-żel jest również szybsza, pozwala wyeliminować długotrwały etap starzenia żelu, niezbędny przy użyciu alkoholany. Oszczędność czasu jest znacząca, może sięgać tygodni. Metoda ta była z powodzeniem stosowana do otrzymywania licznych związków tlenkowych o strukturze regularnej, np. granatów oraz jednoskośnej, np. boranów. Mankamentem zmodyfikowanej metody zol-żel jest wprowadzanie dużej ilości związków organicznych, które muszą zostać usunięte w procesie kalcynacji. Ten etap syntezy zol-żel decyduje o morfologii powierzchni otrzymanych nanoproszków, wielkości ziaren i stopniu aglomeracji [9].

2. Metody top down

Metody te zostaną przybliżone na przykładzie eksfoliacji grafitu do grafenu. Makroskopowe kryształy grafitu składają się z pojedynczych warstw węgla o strukturze



Rys. 1. Schemat chemicznych metod wytwarzania grafenu płatkowego

heksagonalnej związanych ze sobą siłami van der Waalsa. Czynnikiem separującym warstwy grafenowe są molekuly interkalujące – wsuwające się między warstwy węgla lub cząsteczki rozpuszczalnika dobrze zwilżającego grafit w asyście energii ultradźwiękowej. Pojedyncza warstwa węgla-grafenu ma grubość 0,8 nm.

Największe szanse na komercjalizację grafenu wiąże się właśnie z metodami chemicznymi [10–13]: pozwalają one uzyskać niezwiązane z podłożem „płatki” grafenowe, które oprócz innych, typowych dla grafenu zastosowań, są doskonałym materiałem wyjściowym dla różnego rodzaju materiałów kompozytowych.

Spośród metod chemicznych największe znaczenie praktyczne mają: bezpośrednia eksfoliacja w rozpuszczalnikach oraz metoda utleniania-redukcji. Zostaną one szczegółowo omówione w dalszej części artykułu.

3. Przykłady nanomateriałów

3.1. Nanokryształy luminescencyjne. W Zakładzie Technologii Chemicznych ITME od lat prowadzone są prace związane z wytwarzaniem nanokryształów dedykowanych optoelektronice. Najczęściej stosowana jest zmodyfikowana metoda zol-żel, metoda hydrotermiczna, a ostatnio również odwróconej mikroemulsji. Z uwagi na specyficzne warunki właściwe dla każdej z tych metod, otrzymujemy produkty o różnej morfologii powierzchni.

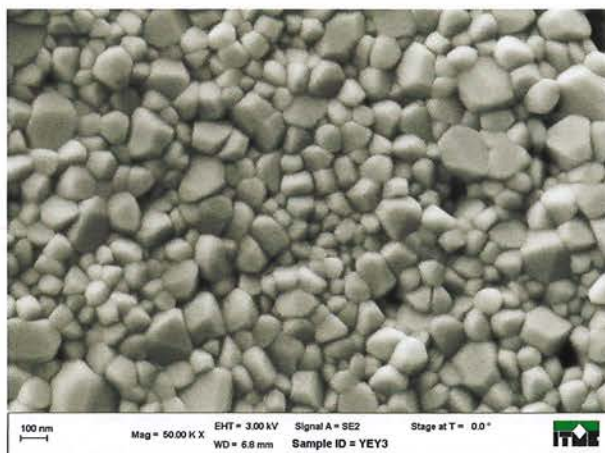
Metoda zol-żel jest czasochłonna, ale posiada atuty, których pozbawione są pozostałe mokre metody. Najważniejszym jest niska temperatura, często zbliżona do pokojowej, potrzebna na różnych etapach syntezy z wyjątkiem zagęszczania (który nie jest konieczny). To zmniejsza niebezpieczeństwo termicznego rozkładu ceramicznej matrycy i substancji, które są unieru-

chomione w jej sieci. Dzięki temu można otrzymywać materiały termicznie i termodynamicznie niestabilne, których nie można otrzymać w inny sposób, osiągając przy tym wysoki stopień czystości i stechiometrii. Używając metaloorganicznych prekursorów zawierających polimeryzujące organiczne ligandy, można produkować materiały, które zawierają w swojej masie zarówno organiczne, jak i nieorganiczne sieci polimeru. Organicznie modyfikowana ceramika (ORMOCER) jest właśnie taką hybrydą składników organicznych i nieorganicznych. Ponieważ w syntezie zol-żel materiałem wyjściowym jest roztwór zolu, możliwe jest formowanie materiałów o skomplikowanych kształtach, wytwarzanie filmów lub włókien, jak również monolitów bez potrzeby obróbki mechanicznej lub topnienia. Materiał poddany obróbce termicznej (500–1000°C) krystalizuje, dając jednofazowe, jednorodne pod względem wielkości ziarna nanoproszki.

Nanokrystaliczne proszki tlenków domieszkowanych jonami ziem rzadkich wykazują silną luminescencję. Mogą służyć do wytwarzania laserowej ceramiki lub włókien fotonicznych. Fotoniczne kryształy-nanokompozyty 3D, których właściwości zależą od okresowo zmieniającej się stałej dielektrycznej, mogą znaleźć zastosowanie w urządzeniach zintegrowanej



Rys. 2. Schemat zmodyfikowanej metody zol-żel do otrzymywania tlenkowych nanokrystalów: granatów i perowskitów domieszkowanych jonami ziem rzadkich



Rys. 3. Obraz SEM nanoproszku tlenku itru współdomieszkowanego erbem i itrem ($Y_2O_3:Er, Yb$) otrzymanego metodą zol-żel

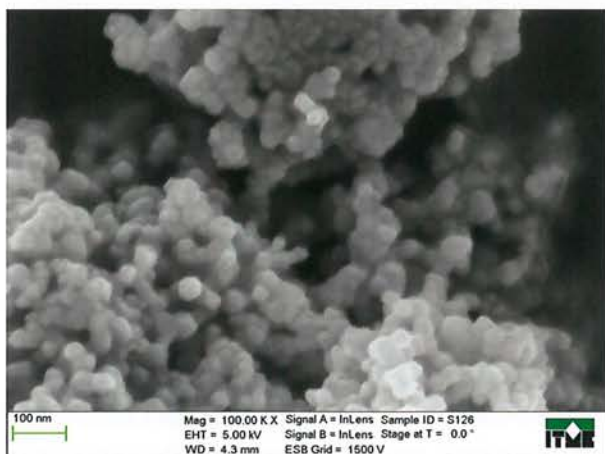
optyki. Metoda zol-żel pozwala w prosty sposób otrzymywać kropki kwantowe – cząsteczki półprzewodników AIBVI (np. CdS, CdSe, PbS, ZnS) o rozmiarach nano, wbudowane w ceramiczną matrycę lub szkło. Wykazują one dużą nieliniowość optyczną. Mogą być wykorzystane do budowy nowej generacji laserów. Ciekawą grupę materiałów stanowią hybrydowe nanokompozyty organiczno-nieorganiczne. Są one niezwykle wszechstronne w sensie składu, możliwości obróbki, cech fizycznych i optycznych. Ich właściwości nie zależą tylko od natury komponentów organicznych i nieorganicznych, ale również od wzajemnego oddziaływania obu faz, które może znacznie zmieniać właściwości produktu końcowego. Interesującym przykładem tego typu kompozytów są szkła domieszkowane barwnikami. Synteza zol-żel pozwala otrzymywać szeroką gamę materiałów przeznaczonych na sensory chemiczne, biologiczne i optyczne. Na podkreślenie zasługuje łatwość wprowadzania dużych ilości domieszek: autorom udało się wprowadzić do matrycy granatu itrowo aluminiowego YAG aż 27,5% atomów neodymu, co w porównaniu z monokryształizacją metodą Czochralskiego (2%), jest bardzo dobrym wynikiem [9].

Zmodyfikowaną metodą zol-żel wytworzono szereg materiałów tlenkowych, domieszkowanych jonami ziem rzadkich o różnych strukturach krystalograficznych. Wszystkie charakteryzowały się interesującymi właściwościami spektroskopowymi. Bardzo dokładnie przebadano związki z układu $Al_2O_3-Y_2O_3$: $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG), Y_2O_3 (YO) i $Y_4Al_2O_9$ (YAM) z uwagi na ich znaczenie w optoelektronice i technologii laserowej.

W metodzie zol-żel na wszystkich etapach syntezy temperatury są niskie, podczas kalcynacji nie przekracza się 1000°C. Jest to znacznie niższa temperatura niż podczas wzrostu kryształów objętościowych metodą Czochralskiego, która wymaga



Rys. 4. Obraz SEM nanoproszku fluorku itru współdomieszkowanego erbem i itrem ($Y_2O_3:Er, Yb$) otrzymanego metoda hydrotermalna



Rys. 5. Obraz SEM nanoproszku tlenku itru współdomieszkowanego erbem i itrem ($Y_2O_3:Er, Yb$) otrzymanego metodą odwróconej mikroemulsji

temperatur rzędu $2000^{\circ}C$. Dzięki temu unika się wielu problemów: wyparowywania lotniejszych składników i odstępstw od stechiometrii oraz przemian fazowych związanych ze zmianą komórki elementarnej i pęknięcia kryształów. To skutkuje znakomitymi właściwościami spektroskopowymi nanokryształów.

3.2. Nanoproszki – materiały elektrodowe do jonowych baterii. Baterie litowo-jonowe zaliczane są do zaawansowanych źródeł energii. Znajdują one szerokie grono odbiorców. W małogabarytowej elektronice przenośnej stosowane są jako źródła zasilania w telefonach komórkowych, odtwarzaczach mp3, tabletach, laptopach, aparatach fotograficznych itp. Baterie składające się ze stosu kilku ogniw są stosowane w samochodach elektrycznych (EV) i hybrydowych (HEV), zasilają również pokłady samolotów pasażerskich. To tylko niewielka część zastosowań tych tzw. ogniw II rodzaju [14–18]. Aby sprostać wciąż rosnącemu popytowi, produkowane ogniwa muszą mieć coraz lepsze pa-

rametry pracy. W zależności od przeznaczenia winny posiadać wysoką energię i moc właściwą, być odporne na wielokrotnie prowadzone procesy ładowania i rozładowania przy różnych zadawanych wartościach prądu rozładowania. Ponadto muszą być stabilne chemicznie, aby nie zachodziły niekontrolowane procesy w ogniwie, jak np. jego przeładowanie, co w skrajnych przypadkach grozi eksplozją. Bardzo istotny jest również aspekt ochrony środowiska – elementy z których zbudowane są ogniwa litowe powinny łatwo poddawać się procesom recyklingu.

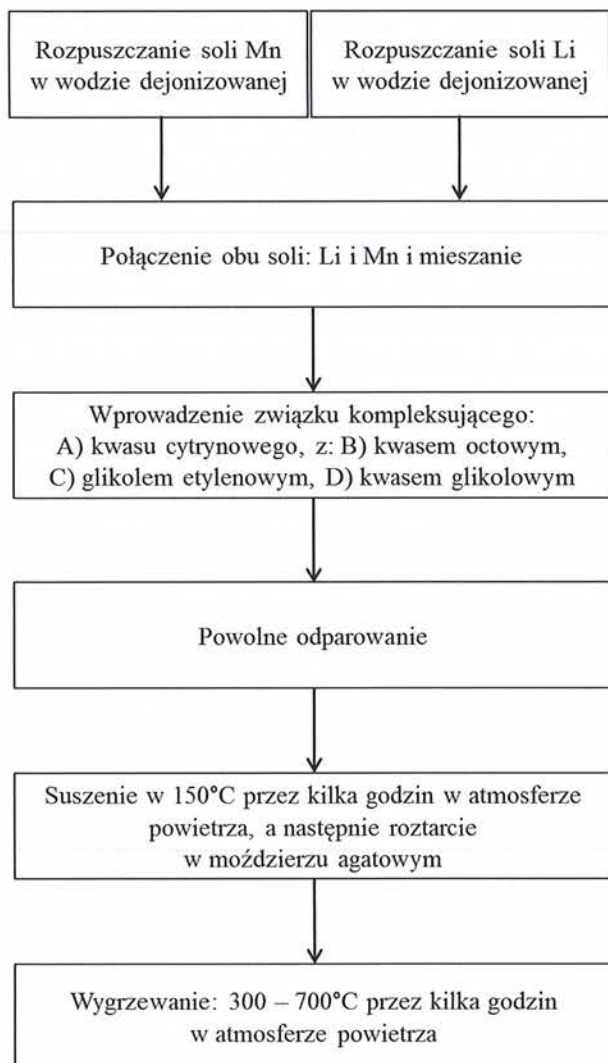
Najstarsze i powszechnie stosowane ogniwa litowo-jonowe są zbudowane z trzech zasadniczych komponentów:

- elektrody dodatniej: zbudowanej z tlenku metalu przejściowego z litem o wzorze ogólnym $LiMeO_2$; najczęściej jest to tlenek litowo-kobaltowy ($LiCoO_2$) o strukturze warstwowej;
- elektrody ujemnej: zdolnej do przyjęcia interkalanta do swojej struktury; zazwyczaj jest to grafit – materiał węglowy,
- elektrolitu: który może występować w formie ciekłej lub żelowej. Powszechnie stosowanym elektrolitem w ogniwach litowo-jonowych jest roztwór heksafluorofosforanu litu w mieszaninie węglanów np. EC:DEC.

Jako materiały katodowe, oprócz wyżej wymienionego tlenku litowo-kobaltowego ($LiCoO_2$) o strukturze warstwowej, stosowane są również materiały o strukturze spinelu – tlenek litowo-manganowy ($LiMn_2O_4$) oraz oliwinu – fosforan litowo-żelazowy ($LiFePO_4$) [19]. W tabeli 1 zestawiono ich najważniejsze parametry elektrochemiczne. Najwyższy potencjał względem metalicznego litu posiada $LiMn_2O_4$, co przekłada się na większą moc ogniwa. Spinel litowo-manganowy posiada również inne zalety, jak niewielką szkodliwość i niskie koszty wytwarzania, co czyni go bardzo atrakcyjnym materiałem elektrodowym.

Tab. 1. Porównanie materiałów katodowych powszechnie stosowanych w ogniwach litowo-jonowych

Material	$LiCoO_2$	$LiMn_2O_4$	$LiFePO_4$
Pojemność teoretyczna, mAh/g	274	148	170
Pojemność praktyczna, mAh/g	120–155	100–130	100–160
Potencjał względem układu Li/Li^+ , V	4,0	4,1	3,4
Teoretyczna energia właściwa, Wh/kg	1096	606,8	578

Rys. 6. Schemat otrzymywania LiMn_2O_4 metodą zol-żel

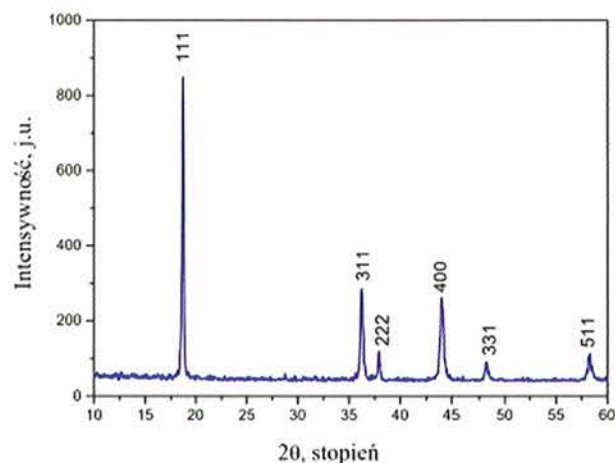
Dynamiczny rozwój nanotechnologii prowadzi do otrzymania materiałów w skali nano wykazujących nowe, nieznane dotąd właściwości. Skojarzenie nanotechnologii z magazynowaniem energii jest odpowiedzią na stawiane przez producentów i odbiorców wymagania. Obecnie nanomateriały badane są pod kątem zastosowania ich w bateriach litowo-jonowych, a także w innych urządzeniach magazynujących energię [20, 21]. Wykorzystanie nanomateriałów na komponenty (elektrody dodatnie i ujemne) ogniw litowo-jonowych przyczynia się do obniżenia energii aktywacji reakcji zachodzących na powierzchni materiałów elektrodowych, skrócenia drogi transportu jonów litu i elektronów. Dzięki temu możliwe jest zwiększenie natężenia natężenia prądu rozładowania, co z kolei prowadzi do wzrostu mocy oraz poprawy stabilności i pojemności właściwej ogniwa. Dodatkową korzyścią z zastosowania materiałów nanostrukturalnych jest zmniejszenie oporu wewnętrznego baterii. Poprawa tego parametru może wpłynąć na zmniejszenie spadku odporności cyklicznej i zwiększenie po-

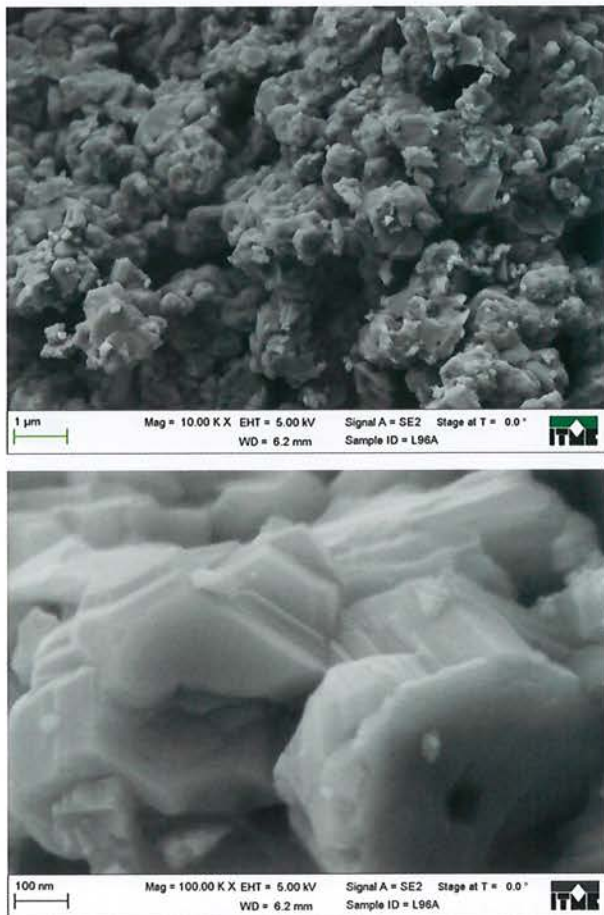
jemności właściwej przy wysokich prądach rozładowania [22, 23].

Nanokrystaliczne materiały elektrodowe można otrzymywać różnymi metodami chemicznymi „mokrymi”, jak i w fazie stałej. Zostały one krótko scharakteryzowane przy okazji omawiania metod bottom-up. W każdej syntezie kluczowy wpływ na właściwości produktu końcowego mają warunki prowadzenia reakcji: rodzaj użytych prekursorów, środowisko, temperatura, czas, pH, ciśnienie. Do syntezy tlenku litowo-manganowego (LiMn_2O_4) opracowano zmodyfikowaną metodę zol-żel [24], w której jako odczynniki chemiczne zastosowano proste sole organiczne litu i manganu, jako głównego związku kompleksującego używano kwas cytrynowy. Schemat otrzymywania LiMn_2O_4 przedstawiono na rysunku nr 6.

W pierwszym etapie syntezy sole litu i manganu rozpuszczano osobno w wodzie dejonizowanej, następnie połączono roztwory i do mieszaniny reakcyjnej wprowadzano związki kompleksujące jony metali. Podstawowym związkiem kompleksującym był kwas cytrynowy. Jako drugi związek kompleksujący wprowadzano kwas octowy lub glikolowy, ewentualnie glikol etylenowy. Tworzenie się kompleksu zachodzi w warunkach alkalicznych przy pH między 9 a 10. Po wprowadzeniu glikolu etylenowego, w temperaturze 140°C zachodzi proces estryfikacji, podczas której otrzymuje się długocząsteczkowy polimer zawierający metale: Mn i Li. Duża ilość związków organicznych użytych podczas syntezy usuwana jest w ostatnim etapie – w procesie kalcynacji. Materiały wygrzewane były w tyglach alundowych, w atmosferze powietrza.

Na rysunku nr 7 przedstawiono dyfraktogram charakterystyczny dla spinelu LiMn_2O_4 , który potwierdza czystość strukturalną materiału – nie zaobserwowano obcych faz (np. Mn_2O_3 , Mn_3O_4). Średnia wielkość krystalitów dla proszków LMO zależy

Rys. 7. Widmo XRD dla LiMn_2O_4 otrzymanego metodą zol-żel



Rys. 8. Zdjęcia SEM nanoproszków LiMn_2O_4 otrzymanych metodą zol-żel

od użytych związków kompleksujących i zawiera się w przedziale między 20 a 33 nm [25–27].

Na rysunku nr 8 przedstawiono morfologię proszku tlenku litowo-manganowego, uzyskaną przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM). Obserwacje mikroskopowe przedstawiono dla powiększeń 10 000 oraz 100 000. LMO zsyntezowany został zmodyfikowaną metodą zol-żel, a jako związków kompleksujących użyto kwasów cytrynowego oraz octowego. Zdjęcia obrazują płaszczyzny wzrostu kryształów na ziarnach proszku LMO. Średnia wielkość ziaren dla nanoproszku LMO otrzymanego zmodyfikowaną metodą zol-żel wyniosła ok. 100 nm, każde ziarno może być zbudowane z wielu krystalitów. Morfologia proszków LMO otrzymanych z użyciem innego zestawu związków kompleksujących nieznacznie różni się od przedstawionej na rysunku nr 8. Wszystkie testowane materiały LMO posiadały wysoką pojemność właściwą po 100 cyklach ładowania i rozładowania dla prądu 1 C. Ponadto były odporne na testy wysokoprądowe, które prowadzono w szerokim zakresie prądu rozładowania od 1 C do 30 C, i zachowały powyżej 90% początkowej pojemności. Odporność cykliczna tak zsyntezowanych materiałów również była na wysokim po-

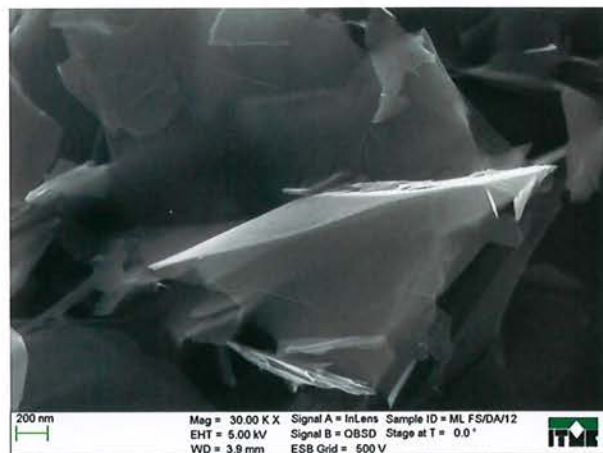
ziomie powyżej 90%. Te wyniki w pełni uzasadniają wybór spinelu litowo manganowego na katodę w wysokosprawnych, bezpiecznych i przyjaznych dla środowiska baterii jonowo-litowych.

3.3. Grafen płatkowy

Bezpośrednia eksfoliacja grafitu do grafenu. Materiałem wyjściowym jest naturalny grafit płatkowy, który poddaje się tzw. eksfoliacji, czyli złuszczeniu w rozpuszczalnikach organicznych lub wodnych roztworach z dodatkiem związków powierzchniowo czynnych, które dobrze zwilżają grafit. Proces jest wspomagany działaniem ultradźwięków. Często – w celu uzyskania lepszego efektu – grafit poddaje się wstępnej obróbce: interkalacji i ekspandowaniu, a następnie powtarza się proces interkalacji-eksfoliacji [28] (tzw. re-interkalacja). Można też wykorzystać komercyjnie dostępny grafit interkalowany lub ekspandowany. Po ekspandowaniu prowadzi się obróbkę ultradźwiękową materiału w roztworach o niskim napięciu powierzchniowym. Otrzymaną w ten sposób zawieszinę grafenu należy odwirować, odmyć z rozpuszczalnika i wysuszyć. Pozyskane płatki grafenu mają grubość kilku nanometrów i odznaczają się znakomitymi właściwościami elektrycznymi: niską opornością powierzchniową oraz dużą ruchliwością elektronów.

Metoda utleniania-redukcji. Metoda ta była pierwszą metodą chemiczną, za pomocą której uzyskano trwałą zawieszinę płatków grafenu. Materiałem wyjściowym jest grafit płatkowy (dostępny na rynku od różnych producentów, o różnych rozmiarach). Metoda ta składa się z kilku etapów.

1) Interkalacja warstw grafitu zachodzi za pomocą silnych kwasów nieorganicznych: H_2SO_4 , HNO_3 ,



Rys. 9. Obraz proszku grafenu z eksfoliacji bezpośredniej H_3PO_4 z równoczesnym utlenianiem za pomocą bardzo silnych utleniaczy KClO_3 lub KMnO_4 . Czas trwa-

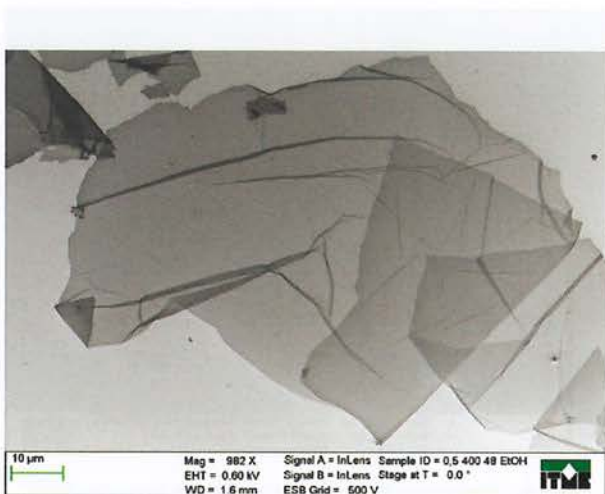
nia reakcji wynosi kilkanaście godzin (choć niektórzy autorzy podają kilka godzin). Reakcja jest silnie egzotermiczna, kontrolowana za pomocą temperatury. Najczęściej w literaturze wymieniana jest metoda Hummersa, która doczekała się różnych modyfikacji [29].

2) Tlenek grafitu w wodnym roztworze poddaje się działaniu ultradźwięków, pod wpływem których następuje rozdzielanie warstw. Uzyskuje się stabilną wodną zawiesinę dzięki dużej hydrofilowości tlenku grafenu (GO). Podobny efekt można osiągnąć za pomocą mielenia w młynie kulowym.

3) Zawiesinę zawierającą rozwarstwiony tlenek grafenu poddaje się redukcji w celu otrzymania przewodzącego grafenu.

Produktem redukcji tlenku grafenu jest tzw. zredukowany tlenek grafenu (rGO). Najbardziej powszechna jest **redukcja chemiczna**. Pierwszym zastosowanym reduktorem była hydrazyna [30]. Wielką wadą tej metody jest toksyczność, dlatego cały czas poszukuje się reduktorów bardziej przyjaznych dla środowiska. W literaturze można znaleźć doniesienia o udanej redukcji w roztworach alkalicznych, wodnych w wysokiej temperaturze, z udziałem zielonej herbaty, witaminy C, podsiarczynu sodu, kwasu jodowodorowego, cukru, alkoholu, mocznika, borowodoru sodu, amin, cynku, lub kolejno kilku reduktorów [31].

Również bardzo popularna jest **redukcja elektrochemiczna** [32] oraz **termiczna** [33]. Zaletami obu metod jest ich czystość, możliwość rezygnacji z toksycznych i często drogich odczynników. Są one szczególnie przydatne do redukcji cienkich filmów GO. Redukcję termiczną często stosuje się jako drugi stopień po redukcji chemicznej. Do bardziej wyszukanych metod należą: redukcja za pomocą promieniowania nadfioletowego [34], solwotermalna [35] i mikrofalowa [36].



Rys. 10. Obraz pojedynczych płatków tlenku grafenu naniesionych z zawiesiny na płytkę krzemu



Rys. 11. Obraz SEM wysuszonego tlenku grafenu

Grafen płatkowy to wielka nadzieja inżynierii materiałowej. Jest znakomitym wypełniaczem w różnego typu kompozytach: polimerowych, ceramicznych i metalowych. Poprawia ich przewodnictwo cieplne i elektryczne oraz własności mechaniczne i trybologiczne. Jest składnikiem materiałów hybrydowych, powłok antykorozyjnych i barierowych. Na bazie grafenu są opracowywane elektrody do jonowych baterii litowych, superkondensatorów oraz katalizatory do ogniw paliwowych i warstwy transportujące ładunki w ogniwach słonecznych. To również materiał na membrany do oczyszczania wody. Tlenek grafenu ma właściwości antybakteryjne i jest biogodny. Stanowi znakomitą platformą do przyczepiania różnych biomolekuł, dzięki czemu jest odpowiednim materiałem na rusztowania do hodowli komórek macierzystych.

Podsumowanie i wnioski końcowe

Przedstawione przykłady nanomateriałów są dowodem na ich ogromny potencjał aplikacyjny. Dzięki nim można liczyć na przełom w wielu dziedzinach techniki i przemysłu. Nanomateriały mogą znaleźć zastosowanie w przemyśle lotniczym, motoryzacyjnym, energetycznym (magazynowanie i konwersja energii), technologiach oczyszczania i filtracji wody. Bardzo ważną, dynamicznie rozwijającą się dziedziną, gdzie nanocząstki i nanostruktury odgrywają kluczową rolę, jest nanomedycyna. Nanomateriały znajdują zastosowanie w diagnostyce, terapii nowotworów, systemach dostarczania genów i leków, do konstrukcji różnego rodzaju sensorów biologicznych oraz do bioobrazowania. Do obrazowania stosowane są zarówno nanokryształy luminescencyjne, jak i małe płatki grafenu uprzednio poddane biofunkcjonalizacji. Ich zadaniem jest ujawnienie chorych tkanek, jak również poznanie i zrozumienie biochemicznych procesów *in vitro* i *in vivo*.

Literatura

- [1] R. W. Kelsall, I. W. Hamley, M. Geoghegan, red naukowa przekładu K. J. Kurzydłowski, Nanotechnologie, Wydawnictwo Naukowe PWN, (2008).
- [2] D. R. Uhlmann, J. M. Boulton, G. Teowee, New Optical Materials by Wet Chemical Processing, *J. Non-Cryst. Solids* 196 (1996), 26–36.
- [3] D. Vennerberg, Z. Lin, Upconversion nanocrystals: Synthesis, properties, assembly and applications, *Science of Advanced Materials* 3 (2011), 26–40.
- [4] M. M. Rashad, Z. I. Zaki, H. El-Shall, A novel approach for synthesis of nanocrystalline $MgAl_2O_4$ powders by co-precipitation method, *J Mater Sci* 44 (2009), 2992–2998.
- [5] S. Dyjak, S. Cudzilo, A. Szysiak, Spaleniowa synteza granatu itrowo- glinowego domieszkowanego jonami neodymu, *Materiały Elektroniczne*, tom 38 nr 1 (2010), 32–39.
- [6] J. Chen, J. X. Zhao, Upconversion Nanomaterials: Synthesis, Mechanism, and Applications in Sensing, *Sensors* 12 (2012), 2414–2435.
- [7] S. Sathyamurthy *et al*, Reverse micellar synthesis of cerium oxide nanoparticles, *Nanotechnology* 16 (2005), 1960–1964.
- [8] D. H. M. Buchold, C. Feldmann, Microemulsion approach to non-agglomerated and crystalline nanomaterials, *Advanced Functional Materials* 18 (2008), 1002–1011.
- [9] L. Lipińska, L. Lojko, A. Klos, S. Ganschow, R. Diduszko, W. Ryba-Romanowski, A. Pajczkowska, Solubility and physicochemical properties of nanopowders and crystalline solids in the $(Y_{1-x}Nd_x)_3Al_5O_{12}$ system, *J. Alloys Comp.* vol. 432 (2007), 177–182.
- [10] S. Park, R. S. Ruoff, Chemical methods for the production of graphenes, *Nature Nanotechnology* (2009), doi: 10.1038/nnano.2009.58.
- [11] D. Luo, G. Zhang, J. Liu, X. Sun, Evaluation Criteria for Reduced Graphene Oxide, *J. Phys. Chem. C* 115 (2011) 11327–11335.
- [12] J. I. Paredes *et al.*, Environmentally friendly approaches toward the mass production of processable graphene from graphite oxide, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 298–306.
- [13] S. Pei, H. M. Cheng, The reduction of graphene oxide, *Carbon* 50 (2011), 3210–3228.
- [14] B. Scrosati, History of lithium batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry* 15 (2011) 1623–1630.
- [15] A. Czerwiński, Akumulatory, baterie, ogniwa, Wydawnictwo Komunikacji i Łączności, Warszawa (2005).
- [16] D. Linden, T. B. Reddy, Handbook of batteries, 3rd ed. McGraw-Hill (2007).
- [17] G.-A. Nazri, G. Pistoia, Lithium Batteries Science and technology, Springer (2009).
- [18] M. M. Thackeray, C. Wolverton, E. D. Isaacs, Electrical energy storage for transportation – approaching the limits of, and going beyond, lithium-ion batteries, *Energy & Environmental Science* 5 (2012) 7854–7863.
- [19] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 2419–2430.
- [20] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Materials Today* 18 (2015) 252–264.
- [21] X. Xu, S. Lee, S. Jeong, Y. Kim, J. Cho, Recent progress on nanostructured 4 V cathode materials for Li-ion batteries for mobile electronics, *Materials Today* 16 (12) (2013) 487–495.
- [22] T. Lee, J. Cho, Role of nanosize in lithium reactive nanomaterials for lithium ion batteries, *Nano Today* 6 (2011) 28–41.
- [23] Y. Wang, H. Li, P. He, E. Hosono, H. Zhou, Nano active materials for lithium-ion batteries, *Nanoscale* 2 (2010) 1294–1305.
- [24] M. Michalska, L. Lipińska, R. Diduszko, M. Mazurkiewicz, A. Małolepszy, L. Stobinski, K. J. Kurzydłowski, Chemical syntheses of nanocrystalline lithium manganese oxide spinel, *Physica Status Solidi C* 8 No. 7–8 (2011) 2538–2541.
- [25] M. Michalska, L. Lipińska, M. Mirkowska, M. Aksienionek, R. Diduszko, M. Wasiucionek, Nanocrystalline lithium-manganese oxide spinels for Li-ion batteries – sol-gel synthesis and characterization of their structure and selected physical properties, *Solid State Ionics* 188 (2011) 160–164.
- [26] M. Michalska, L. Lipińska, A. Sikora, D. Ziółkowska, K. P. Korona, M. Andrzejczuk, Structural and morphological studies of manganese-based cathode materials for lithium ion batteries, *Journal of Alloys and Compounds* 632 (2015) 256–262.
- [27] B. Hamankiewicz, M. Michalska, M. Krajewski, D. Ziolkowska, L. Lipińska, M. Kamińska, A. Czerwinski, The effect of electrode thickness on electrochemical performance of $LiMn_2O_4$ cathode synthesized by modified sol-gel method, *Solid State Ionics* 262 (2014) 9–13.
- [28] S. R. Dhakate, N. Chauhan, S. Sharma, J. Tawale, S. Singh, P. D. Sahare, R. B. Mathur, An approach to produce single and double layer graphene from re-exfoliation of expanded graphite, *Carbon* 49 (2011), 1946–1954.
- [29] C. Marcano *et al.*, Improved Synthesis of Graphene Oxide, *ACS Nano* 4 (2010), 4806–4814.
- [30] S. Stankovich *et al.*, Graphene-based composite materials, *Nature* 442 (2006), 282–286.
- [31] C. K. Chua, M. Pumera, Chemical reduction of graphene oxide: a synthetic chemistry viewpoint, *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43, 291–312.
- [32] Y. Shao *et al.*, Facile and controllable electrochemical reduction of graphene oxide and its applications, *J. Mater. Chem.* 20 (2010), 743–748.
- [33] A. Wei *et al.*, Synthesis of high-performance graphene nanosheets by thermal reduction of graphene oxide, *Mater. Res. Bull.* 46 (2011), 2131–2134.
- [34] S. R. Kim *et al.*, UV reduction of graphene oxide and its application as an interfacial layer to reduce the back-transport reactions in dye-sensitized solar cells, *Chemical Physics Letters* 483 (2009) 124–127.
- [35] D. Zhou, Q. Y. Cheng, B. H. Han, Solvothermal synthesis of homogenous graphene dispersion with high concentration, *Carbon* 49 (2011), 3920–3927.
- [36] T. Lu *et al.*, A green and fast way for reduction of graphene oxide in acidic aqueous solution via microwave assistance, *Phys. Status Solidi A* 208 (2011), 2325–2327.

Struwit i węglan apatyty jako biogeniczne fazy stałe indukowane do wzrostu przez drobnoustroje

Jolanta Prywer, Marcin Olszyński, Rafał R. Sadowski

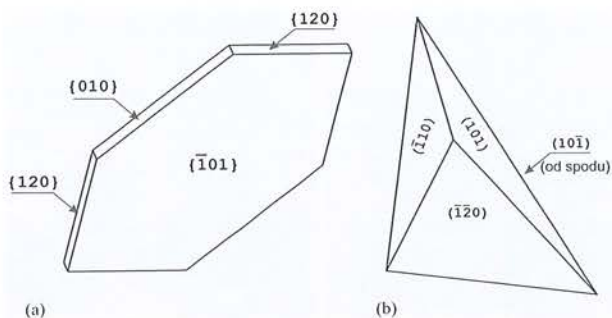
Instytut Fizyki, Wydział Fizyki Technicznej, Informatyki i Matematyki Stosowanej, Politechnika Łódzka, Łódź

Streszczenie. Biogeniczne fazy stałe to substancje krystaliczne lub amorficzne, których powstawanie zachodzi w wyniku aktywności organizmów żywych lub w samych organizmach żywych. W tym rozumieniu do biogenicznych faz stałych możemy zaliczyć na przykład kryształy szczawianu wapnia powstające w różnych tkankach roślinnych, czy kryształy magnetytu powstające wewnątrz bakterii i zwierząt. Biogeniczne fazy stałe i procesy ich powstawania zachodzą również w organizmie człowieka. Do procesów fizjologicznych możemy zaliczyć proces tworzenia się minerałów fosforanowych, które stanowią zasadniczy budulec układu kostnego. Przykładem patologicznego tworzenia się biogenicznych faz stałych jest niebezpieczna dla człowieka biomineralizacja naczyń krwionośnych, czy powstawanie kamieni żółciowych i moczowych. W niniejszym artykule staramy się przybliżyć procesy tworzenia się struwitu i węglanu apatyty – głównych komponentów tak zwanych infekcyjnych kamieni moczowych – indukowanych do wzrostu przez odpowiednie drobnoustroje.

1. Biogeniczne fazy stałe – wprowadzenie

Biogeniczne fazy stałe to substancje krystaliczne lub amorficzne, których powstawanie zachodzi w wyniku aktywności organizmów żywych lub w samych organizmach żywych. Proces ich powstawania nazywamy biomineralizacją. Jedną z częściej występujących biogenicznych faz stałych są szczawiany wapnia, które w postaci krystalicznej występują w ponad 200 rodzinach roślin [1, 2]. Kryształy te występują w różnych organach i tkankach roślinnych takich jak liście, łodygi, korzenie, nasiona czy organy kwiatowe [3–7]. Bardzo ciekawą cechą biomineralizacji kryształów szczawianu wapnia jest fakt, że poszczególne gatunki roślin tworzą kryształy o określonej morfologii. Morfologia danego kryształu jest charakterystyczna dla określonej grupy taksonomicznej, dlatego morfologia kryształu jest często używana jako cecha taksonomiczna danej rodziny roślin. Jest więc oczywiste, że proces wzrostu kryształów w tkankach roślinnych jest nie tylko procesem fizykochemicznym, ale również podlega złożonym mechanizmom regulacji biolo-

gicznej. Dla przykładu, Rysunek 1a przedstawia morfologię kryształów szczawianu wapnia charakterystyczną dla roślin z rodziny *Solanacea*. Ściana (101) nigdy nie występuje w kryształach szczawianu wapnia otrzymanych syntetycznie [8, 9]. Charakterystyczna dla kryształów syntetycznych centro-symetryczna morfologia jest przedstawiona na Rysunku 1b. Morfologia tych kryształów jest bardzo zróżnicowana w zależności od rodzaju rośliny, od prostych regularnych kryształów pryzmatycznych poprzez sferyczne agregaty aż do pojedynczych igieł o ostrych zakończeniach. Pomimo szerokiego występowania tego kryształu w roślinach, funkcje, jakie spełnia w roślinie, nie są do końca poznane i zrozumiane. Jednakże wydaje się, że kryształy te odgrywają różnorodne role. Szczawiany wapnia prawdopodobnie służą roślinie jako rezerwar wapnia [10, 11], a także pozwalają utrzymać prawidłową równowagę jonową pomiędzy jonami sodu i potasu. Ponadto rośliny wytwarzają kryształy szczawianu wapnia w celu utrzymania niskiego poziomu rozpuszczalności



Rys. 1. Kryształ szczawianu wapnia (a) otrzymywane syntetycznie; (b) charakterystyczne dla roślin z rodziny *Solanacea*. Ściana (101) nigdy nie występuje w kryształach szczawianu wapnia otrzymywanych syntetycznie. Rysunek zaczerpnięty z pracy [9] za pozwoleniem The Royal Society of Chemistry

potencjalnie toksycznych substancji, takich jak kwas szczawiowy [1, 12, 13]. W wielu przypadkach kształt kryształu i jego występowanie w określonych tkankach rośliny determinuje jego funkcje. Na przykład, kryształki w postaci igieł występujące w liściach mogą odgrywać rolę obronną przed roślinożercami [2, 10, 14–16]. W niektórych przypadkach te krystaliczne igły posiadają bruzdy, które prawdopodobnie usprawniają transport toksyn do nadgryzionych części roślin.

Jest wiele innych przykładów biogenicznych faz stałych, czyli kryształów lub ciał amorficznych będących rezultatem biomineralizacji. Na przykład kryształki magnetytu są używane przez wiele bakterii i zwierząt do orientacji względem ziemskiego pola magnetycznego [17]. Każdy rodzaj bakterii ma tylko sobie właściwą morfologię i pokrój tych kryształów. Oznacza to, że – podobnie jak morfologia i pokrój szczawianów wapnia są charakterystyczne dla danej rodziny roślin – tak morfologia i pokrój magnetytu są cechą charakterystyczną danego rodzaju bakterii. Może to oznaczać, że biomineralizacja magnetytu jest kontrolowana przez każdy rodzaj bakterii w nieco inny sposób, prawdopodobnie przy współdziałaniu enzymów charakterystycznych dla tego rodzaju bakterii.

Innym przykładem biomineralizacji i biogenicznych faz stałych są kryształki węglanu wapnia i fosforanu wapnia wchodzące w skład szkieletów wielu organizmów żywych [18]. Przykładem szkieletu zewnętrznego są muszle mięczaków, które stanowią najczęściej ich ochronę przed czynnikami zewnętrznymi, głównie drapieżnikami. Istnieją również szkielety wewnętrzne, które, oprócz innych funkcji, służą organizmom morskim do przeciwstawienia się bardzo wysokiemu ciśnieniu hydrostatycznemu panującemu w głębinach oceanów i mórz. Z kolei hydroksyapatyt jest głównym, z punktu widzenia ilościowego, składnikiem mineralnym kości i szkieletu człowieka [19]. W tym przypadku hydroksyapatyt warunkuje twardość mechaniczną

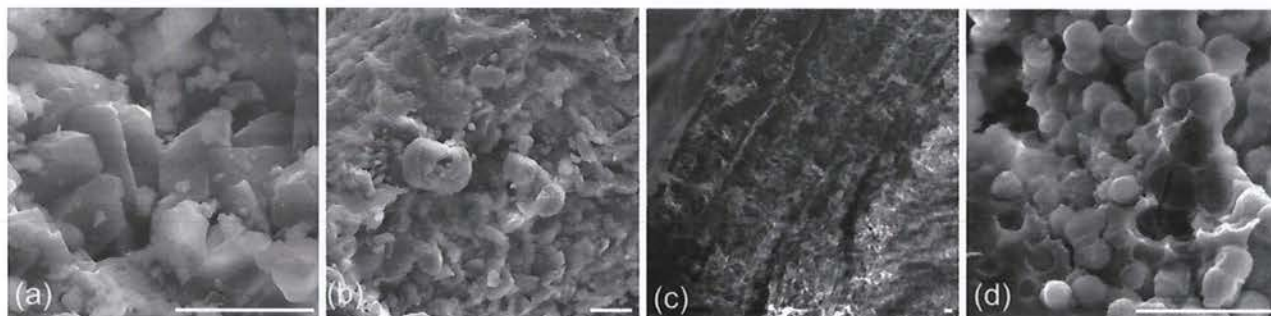
kości. Kryształki hydroksyapatytu dominują również w budowie szkliwa zębów człowieka, które jest najtwardszą tkanką całego organizmu. Największą częścią tworzącą ząb jest zębina, która jest tkanką leżącą pod szkliwem. Zbudowana jest w większości z kryształów dwuhydroksyapatytu. Tak jak szkliwo, zębina jest przykładem biogenicznej fazy stałej.

Powyższe przykłady opisują biogeniczne fazy stałe, związane z fizjologią danego organizmu. Z drugiej jednak strony mamy również do czynienia z patologiczną mineralizacją organizmów. Przykładem patologicznej mineralizacji jest niebezpieczna dla człowieka biomineralizacja naczyń krwionośnych czy powstawanie kamieni żółciowych i moczowych.

Powyższe wprowadzenie w zagadnienia biomineralizacji i biogenicznych faz stałych wskazuje na dużą różnorodność procesów biomineralizacji. Spośród tej wielości, do dokładniejszego omówienia w niniejszym artykule wybraliśmy zagadnienia związane z powstawaniem struwitu i węglanu apatytu – dwóch biogenicznych faz stałych formujących się w roztworze moczu i prowadzących do powstania infekcyjnego kamienia moczowego.

2. Rodzaje kamieni moczowych

Kamica moczowa jest jedną z najczęstszych chorób układu moczowego [20]. Badania wskazują na ciągły wzrost zachorowań na tę chorobę, dlatego prowadzone są intensywne badania mechanizmów powstawania kamieni moczowych. Powstawanie kamieni moczowych jest związane z krystalizacją składników mineralnych moczu. Następnym takim procesem jest powstawanie, a później agregacja coraz większych złożeń związków mineralnych. Kamienie moczowe możemy ogólnie podzielić na dwie grupy. Do pierwszej z nich zaliczamy kamienie powstające w wyniku zaburzeń metabolicznych organizmu. W kamieniach takich, oprócz macierzy organicznej występują najczęściej kryształki fosforanu wapnia i szczawianu wapnia w formie jednowodnej (wewelit) i dwuwodnej (wedelit) [21]. Część z tych komponentów jest łatwa do rozpuszczenia, inne mogą przybierać postać kryształów o ostrych krawędziach i narożach uszkadzających tkanki pacjenta. Dla przykładu, Rysunek 2a przedstawia obraz wewnętrznej struktury kamienia moczowego ujawniony po jego rozłupaniu. Widoczne na Rysunku 2a formy krystaliczne w postaci podwójnych piramid tetragonalnych z ostrymi krawędziami i narożami są charakterystyczne dla kryształów wedelitu. Rysunek 2b przedstawia wewnętrzną strukturę innej części tego samego kamienia. Tutaj możemy zobaczyć, że kryształki w postaci płaskich płatków tworzą agregat



Rys. 2. Struktura krystaliczna kamienia moczowego ujawniona po rozłupaniu: (a) kryształy szczawianów wapnia, (b) płaskie płatki krystaliczne tworzą agregat podobny do kwiatu róży, (c) struktura warstwowa kamienia, (d) sferyczne formy węglanu wapnia lub bakterie o kulistym kształcie. Obrazy uzyskane za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Skala: 20 μm . Rysunek zaczerpnięty z pracy [38] za pozwoleniem John Wiley and Sons

podobny w kształcie do kwiatu róży. Zwykle takie agregaty powstają, kiedy wzrost zachodzi w suchym środowisku. Dlatego taka struktura może świadczyć o niedostatecznym przyjmowaniu płynów przez pacjenta. Charakterystyczną cechą budowy wewnętrznej kamieni moczowych jest warstwowe odkładanie się różnych komponentów krystalicznych. Taką strukturę warstwową tego samego kamienia przedstawia Rysunek 2c. Znajomość składu poszczególnych warstw kamienia jest niezwykle ważna, ponieważ taka wiedza przyczynia się do odtworzenia warunków fizykochemicznych ich biomineralizacji, więc pośrednio do określenia przyczyny powstawania kamienia moczowego.

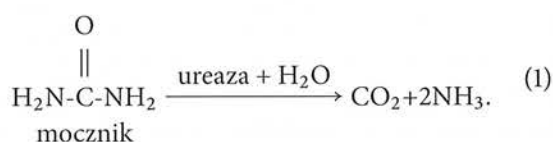
Osobną grupę kamieni stanowią tzw. kamienie infekcyjne powstające w wyniku zakażenia dróg moczowych odpowiednimi drobnoustrojami [22]. Rysunek 2d przedstawia strukturę wewnętrzną innej części omawianego kamienia. Widzimy tutaj sferyczne formy, które najprawdopodobniej są typowymi dla kamieni moczowych kuleczkowymi formami węglanu wapnia [23]. Z drugiej jednak strony, formy te są podobne w kształcie do sferycznych bakterii i – biorąc pod uwagę ich rozmiar – możemy przypuszczać, że jest to pewien rodzaj bakterii. Z kamieni moczowych izoluje się głównie drobnoustroje z rodzaju *Proteus*. Ten rodzaj drobnoustrojów jest izolowany w przypadku 70% tzw. kamieni infekcyjnych [24]. W pozostałych 30% kamieni infekcyjnych izoluje się drobnoustroje z rodzajów *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Providencia*, *Serratia* czy *Staphylococcus* [25]. Są to drobnoustroje produkujące ureazę – enzym, który ma główny udział w procesie krystalizacji infekcyjnych kamieni moczowych i stanowi ważny czynnik chorobotwórczości tych drobnoustrojów.

Wszystkie rodzaje kamieni mogą powodować bolesne dolegliwości, zwłaszcza w sytuacji utrudnionego odpływu moczu. Dotychczasowe badania poświęcone kamieniom moczowym dotyczą w większości pierwszej grupy kamieni (np. [26]). Kamieniom in-

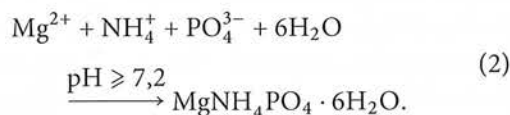
fekcyjnym poświęcono znacznie mniej uwagi. Wydaje się, prawdopodobnie z powodu złożoności zachodzących procesów. Krystalizacja komponentów kamieni infekcyjnych zachodzi tylko w obecności odpowiednich drobnoustrojów, a więc układ odtwarzający takie warunki jest złożonym układem biologicznym. Kamienie infekcyjne stanowią od 15 do 20% wszystkich kamieni moczowych i stanowią znacznie poważniejszy problem zdrowotny niż pozostałe rodzaje kamieni. W przypadku kamieni infekcyjnych nie wystarczy zlikwidowanie samej infekcji. Drobnoustroje potrafią przetrwać we wnętrzu już powstałego kamienia, co skutkuje nawrotem choroby po leczeniu w 50% przypadków [27]. Dotychczasowe wyniki wskazują, że nawet martwe drobnoustroje mogą stanowić centra zarodkowania heterogenicznego, przyspieszając ponowną krystalizację [28]. W przypadku nieleczzonej infekcji kamienie infekcyjne narastają bardzo szybko, wypełniając miedniczkę i kielichy nerkowe. Do powstania infekcyjnych kamieni moczowych o znaczeniu klinicznym wystarczy od 4 do 6 tygodni. Pozostawienie tego typu kamicy nieleczzonej prowadzi u 50% chorych do utraty nerki, a 25% do śmierci w ciągu 5 lat [29]. Potrzebne są więc badania ukierunkowane na zapobieganie powstawaniu tych schorzeń. Dlatego intencją prowadzonych badań jest poznanie i analiza zjawisk fizycznych odpowiedzialnych za wzrost kamieni infekcyjnych. Analiza taka pozwoli określić czynniki mające wpływ na zarodkowanie, wzrost i końcowy kształt krystalicznych komponentów kamieni infekcyjnych oraz ich agregację. Pomyślnie rozwiązanie postawionych celów badawczych rodzi nadzieje na opracowanie nowych metod spowalniania lub zapobiegania wzrostowi komponentów krystalicznych, wchodzących w skład kamieni moczowych.

2.1. Mechanizm powstawania infekcyjnego kamienia moczowego. W przypadku kamieni infekcyjnych głównym komponentem są kryształy sześcio-

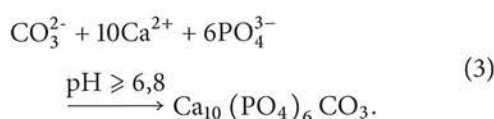
wodnego fosforanu amonowo-magnezowego, $MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$, znanego jako struwit, któremu towarzyszy występowanie węglanu fosforowo-wapniowego, $Ca_{10}(PO_4)_6CO_3$, zwanego częściej węglanem apatytu. Jak już wspominaliśmy, zarodkowanie i wzrost komponentów kamieni infekcyjnych są uzależnione od istnienia w drogach moczowych drobnoustrojów, głównie z rodzaju *Proteus* [22]. Drobnoustroje te wytwarzają ureazę, która jest głównym czynnikiem inicjującym powstawanie kamieni moczowych. Ureaza to enzym bakteryjny występujący w postaci białka, którego centrum katalityczne stanowią atomy niklu. Ureaza rozkłada mocznik, $(NH_2)_2CO$, do końcowych produktów: dwutlenku węgla, CO_2 , i amoniaku, NH_3 , według równania [30]:



Uwolniony amoniak powoduje wzrost pH moczu, co w konsekwencji prowadzi do wzrostu koncentracji następujących jonów: NH_4^+ , CO_3^{2-} i PO_4^{3-} . Jony te – razem z jonami magnezu Mg^{2+} , które normalnie występują w moczu – prowadzą do krystalizacji struwitu według równania [22]:



Krystalizacji struwitu zwykle towarzyszy występowanie węglanu apatytu. Dzieje się tak dlatego, że w moczu występują jony wapnia Ca^{2+} . Węglan apatytu krystalizuje według reakcji [22]:



Komponent ten występuje w formie amorficznej. Struwit razem z węglanem apatytu są biogenicznymi fazami stałymi, powstającymi w procesie biomineralizacji i tworzą tzw. infekcyjne kamienie moczowe zwane też kamieniami struwitowymi. Zwykle kamienie struwitowe zawierają do 10% węglanu apatytu. Ten rodzaj kamieni stanowi do 20% wszystkich rodzajów kamieni [22, 29, 31]. Kamienie struwitowe mogą rosnąć bardzo szybko, w ciągu kilku tygodni wypełniając miedniczkę i kielichy nerkowe.

Jedną z szeroko stosowanych procedur leczniczych w przypadku kamieni infekcyjnych jest kruszenie kamieni w układzie moczowym, na przykład wysokoenergetycznymi falami ultradźwiękowymi. Kruszenie kamieni nie jest równoznaczne z całkowitym wylecze-

niem, ponieważ nie likwiduje przyczyn ich powstawania; stąd też często ma miejsce ponowne tworzenie się kamieni. Zwykle kruszenie kamieni jest stowarzyszone z długoterminową terapią antybiotykową. Jednakże, taka terapia może się wiązać z wieloma niekorzystnymi zjawiskami, takimi jak powstawanie oporności bakteryjnej. Dodatkowo, terapia antybiotykowa nie daje gwarancji całkowitego wyleczenia, ponieważ nawet martwe bakterie mogą być aktywnymi centrami heterogenicznego zarodkowania [28, 32]. Dlatego nawrót choroby po leczeniu antybiotykami jest na poziomie 50%.

Z tego właśnie powodu w ostatnim czasie kilka grup badaczy prowadziło poszukiwania związków fitoterapeutycznych, które byłyby zdolne leczyć i zapobiegać powstawaniu infekcyjnych kamieni moczowych. Dla przykładu, badano aktywność kilku ekstraktów roślinnych: *Boerhaavia diffusa* Linn. [33, 34], *Commiphora wightii* [35]. Chauhan i Joshi w pracy [35] sugerują, że sok z drzewa *Citrus medica* Linn. hamuje wzrost struwitu w warunkach *in vitro*. Badano również wpływ kurkuminy na zarodkowanie i wzrost struwitu i węglanu apatytu [36].

Powyższe argumenty wskazują, że badania zarówno eksperymentalne, jak i teoretyczne, procesu wzrostu struwitu i formowania się kamienia infekcyjnego są niezwykle ważne.

2.2. Metodyka badań eksperymentalnych w warunkach *in vitro*. Pierwszym etapem są badania biomineralizacji struwitu i węglanu apatytu prowadzone w środowisku sztucznego moczu w obecności odpowiednich drobnoustrojów. Infekcyjne kamienie moczowe powstają głównie w przypadku zakażenia dróg moczowych drobnoustrojami z rodzaju *Proteus*, a w szczególności *Proteus mirabilis* (*P. mirabilis*). Dlatego badania eksperymentalne prowadzi się przy użyciu właśnie tych drobnoustrojów, które izoluje się z ludzkich kamieni moczowych. Wyizolowane szczepy namnaża się, a następnie zamraża i przechowuje w temperaturze $-75^\circ C$. Przez noc poprzedzając eksperyment, drobnoustroje te utrzymywane są na podłożu agarowym tryptozowo-sojowym w temperaturze $37^\circ C$. Następnie drobnoustroje są zawieszane w sztucznym moczu aż do uzyskania koncentracji na poziomie $5 \cdot 10^5$ CFU/ml. Badania prowadzi się również bez udziału drobnoustrojów, naśladując ich aktywność przez dodanie wodnego roztworu amoniaku o odpowiednim stężeniu do roztworu sztucznego moczu. Powoduje to wzrost pH i pojawienie się jonów amonowych, co jest charakterystyczne dla obecności drobnoustrojów, jak również dla prawdziwej infekcji dróg moczowych.

Sztuczny mocz jest przygotowywany według metody opisanej przez Griffitha i współpracowników [30]. Skład takiego moczu jest następujący [30] (g/l): $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 0,651; $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,651; NaCl, 4,6; Na_2SO_4 , 2,3; $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 0,65; $\text{C}_2\text{Na}_2\text{O}_4$, 0,023; KH_2PO_4 , 2,8; KCl, 1,6; NH_4Cl , 1,0; $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, 25,0; $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$, 1,1, bulion tryptozowo-sojowy, 10,0. Wskaźnik pH sztucznego moczu utrzymuje się w granicach 5,6–5,8. Zawartość mineralnych składników moczu odpowiada stężeniu dobowemu w naturalnym moczu zdrowego człowieka. Krystalizacja struwitu i węglanu apatyty zachodzi po dodaniu do tak przygotowanego roztworu sztucznego moczu zawiesiny bakterii i inkubowaniu w temperaturze 37°C . Zastosowany układ odtwarza warunki naturalnie panujące w organizmie ludzkim w czasie zakażenia bakteriami z rodzaju *Proteus*.

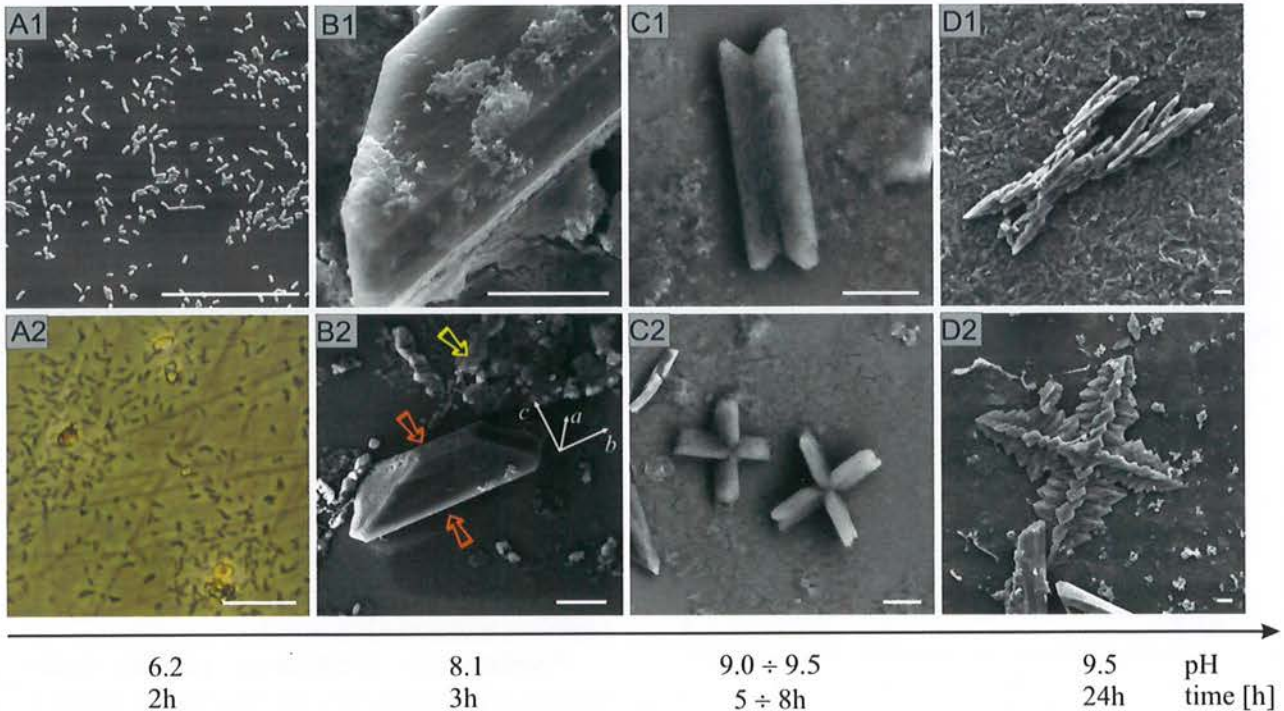
Jedną z metod wykorzystywanych w badaniach nad procesami krystalizacyjnymi zachodzącymi w roztworach są pomiary spektrofotometryczne. Ocena stopnia zmętnienia próbki poprzez wyznaczenie jej absorbancji okazuje się być skutecznym sposobem na określenie stadium procesów zarodkowania i wzrostu faz stałych. Dynamika ich wzrostu ma bezpośrednie przełożenie na efektywność pochłaniania światła przez medium, w którym proces ten zachodzi. Każda faza stała, w zależności od jej budowy i składu chemicznego, wykazuje odmienne widmo absorpcyjne. Z tego też względu, każde pomiary spektrofotometryczne powinny rozpoczynać się od wyznaczenia dla danego przypadku optymalnej długości fali, przy której uzyskana zostanie maksymalna czułość metody. Innymi słowy, należy wyznaczyć taką długość, która w największym stopniu absorbowana jest przez badaną fazę stałą. Wybór ten umożliwi detekcję bardzo niewielkich ilości kryształów lub faz amorficznych powstałych już we wczesnych stadiach zarodkowania. Co więcej, w celu uzyskania dużej dokładności wyników ważne jest, aby wyeliminować czynnik wynikający z faktu pochłaniania światła przez roztwór macierzysty, w którym zachodzą procesy formowania się faz stałych. Z tego względu najczęściej stosowaną metodą spektrofotometryczną w badaniach zarodkowania i wzrostu faz stałych jest tzw. metoda dwuwiązkowa. Polega ona na jednoczesnym pomiarze absorbancji roztworu, w którym nie zachodzą procesy formowania się faz stałych (poziom odniesienia), oraz roztworu, w którym nowe fazy stałe są formowane. Dzięki porównaniu tak uzyskanych wyników możliwa jest ocena zmiany pochłaniania światła wynikająca tylko i wyłącznie z pojawiania się nowych faz stałych w roztworze.

W prezentowanych w niniejszym artykule badaniach nad wpływem nanosrebra na procesy zarod-

kowania i wzrostu struwitu i węglanu apatyty, wykorzystana została opisana powyżej metoda spektrofotometryczna. W czasie pomiaru próbki umieszczane były w kuwetach kwarcowych o długości drogi optycznej 10 mm. Pomiary wykonywano przy pomocy spektrofotometru Spekol 11 (Carl Zeiss) dla optymalnej długości fali, która w tym przypadku wynosi 630 nm.

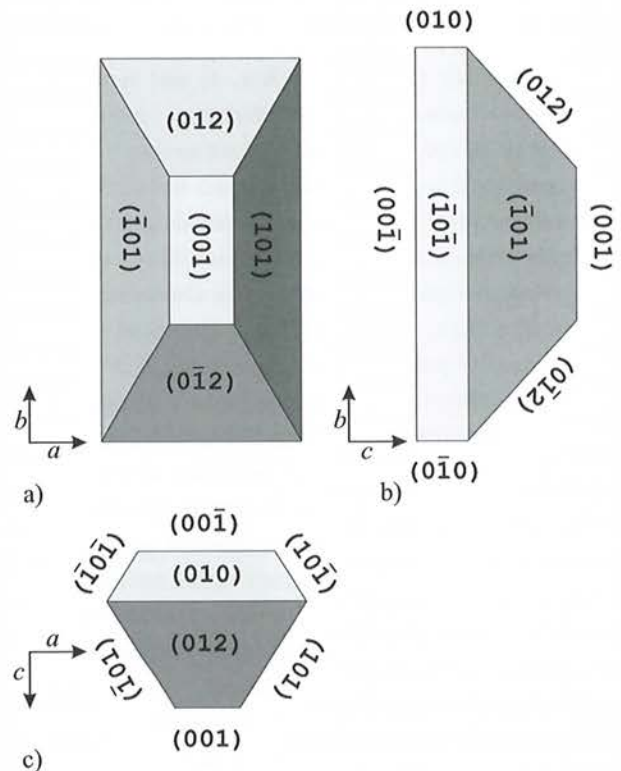
Innym ważnym zagadnieniem jest proces agregacji komponentów infekcyjnych kamieni moczowych, który prowadzi do powstawania dużego kamienia. Skłonność zdyspergowanych w roztworze niewielkich faz stałych do tworzenia większych agregatów można ocenić na podstawie tzw. potencjału zeta. Mierzy się go w oparciu o zjawiska, które ogólnie dzielą się na dwie grupy. Do pierwszej z nich możemy zaliczyć zjawiska ruchu naładowanych cząstek, wywołane przyłożeniem zewnętrznego pola elektrycznego, takie jak elektroforeza i elektroosmoza. Do drugiej grupy zjawisk zalicza się zjawisko pojawienia się pola elektrycznego, wytwarzanego podczas wymuszonego przepływu; jest to tzw. potencjał przepływu i sedymentacji. Proces agregacji charakteryzuje się zwykle przy użyciu urządzeń typu Zetasizer (Malvern Instruments), które do pomiaru potencjału zeta wykorzystują zjawisko elektroforezy. Pomiar badanych próbek odbywa się w specjalnych celach pomiarowych. Przyłożenie odpowiedniego napięcia, powoduje ruch cząstek i pozwala na wyznaczenie tzw. ruchliwości elektroforetycznej. W celu jej wyznaczenia w urządzeniach typu Zetasizer na próbkę zostaje skierowana pod odpowiednim kątem wiązka światła laserowego. Zwykle wykorzystuje się laser He-Ne, dający światło o długości fali 633 nm. Następnie przeprowadza się analizę światła rozproszonego, a w szczególności bada się przesunięcia dopplerowskie wiązki odbitej, co prowadzi do uzyskania szybkości ruchu zdyspergowanych cząstek. Znajomość wyznaczonej w ten sposób pośrednio ruchliwości elektroforetycznej, przy jednoczesnej znajomości lepkości oraz stałej dielektrycznej roztworu, umożliwia wyznaczenie potencjału zeta. W trakcie pomiarów, próbki są termostatyzowane w temperaturze 37°C , a tuż przed umieszczeniem w celi pomiarowej – poddawane działaniu ultradźwięków przez około 3 minuty w celu rozbicia istniejących agregatów.

2.3. Charakteryzacja procesu wzrostu struwitu w warunkach *in vitro* w obecności drobnoustrojów z rodzaju *Proteus*. Struwit krystalizuje w grupie przestrzennej $Pmn2_1$ i posiada następujące parametry komórki elementarnej: $a = 6,955 \text{ \AA}$, $b = 6,142 \text{ \AA}$, $c = 11,218 \text{ \AA}$ [37].

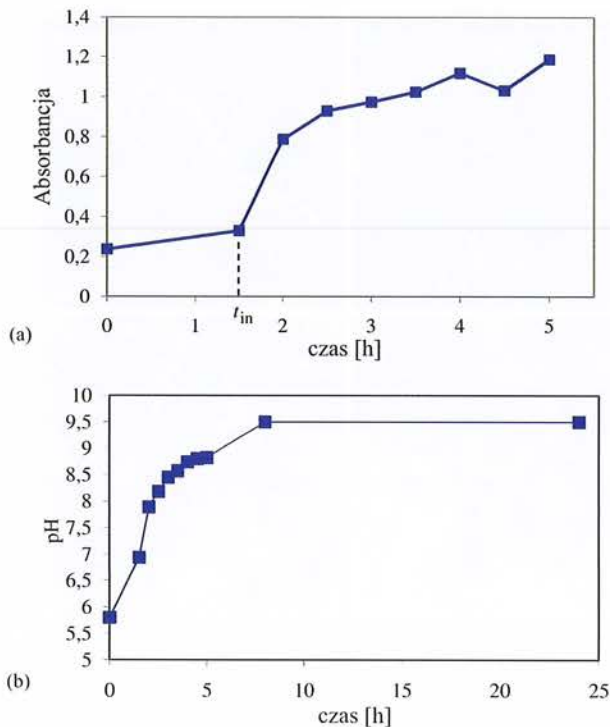


Rys. 3. Zależność pokroju kryształów struwitu rosnących w środowisku sztucznego moczu w obecności drobnoustrojów z rodzaju *Proteus* od pH moczu i od czasu wzrostu. A1 i A2 – drobnoustroje ułatwiają zarodkowanie; B1 i B2 – ściany zaznaczone strzałkami (kolor pomarańczowy) nie są symetrycznie równoważne; żółta strzałka – amorficzny węglan apatytu; B1 – kryształ skolonizowany przez drobnoustroje; C1 i C2 – zbliżnienia kontaktowe i penetracyjne; D1 i D2 – dendryty. Skala: 20 μm . Rysunek zaczerpnięty z pracy [38] za pozwoleniem John Wiley and Sons

Przebieg procesu wzrostu kryształów struwitu (węglan apatytu występuje w formie amorficznej) w zainfekowanym sztucznym moczu ilustruje Rysunek 3 [38]. Morfologia kryształów struwitu i przebieg procesu wzrostu ściśle zależy od pH, którego wartość wzrasta z czasem ze względu na aktywność ureazy bakteryjnej. Ureaza jest siłą napędową procesu krystalizacji i – ze względu na jej aktywność – drobnoustroje *P. mirabilis* ułatwiają proces zarodkowania. Na Rysunku 3-A2 widzimy, że zarodkowanie przebiega w miejscach występowania skupisk drobnoustrojów. Proces zarodkowania jest zwykle charakteryzowany poprzez pomiar czasu indukcji, t_{in} . Wyznaczenie czasu indukcji jest związane z pomiarem absorbancji światła o zdefiniowanej długości. Jak opisano w paragrafie 2.2, zwykle takich pomiarów dokonuje się przy użyciu spektrofotometru. Rysunek 5 przedstawia przykładowy wykres zależności absorbancji od czasu wzrostu [38]. Czas indukcji jest czasem, dla którego następuje nagły wzrost absorbancji. Czas indukcji dla eksperymentu, dla którego wyniki są prezentowane na Rysunku 5a, wynosi 1,5 h. W przeprowadzonych seriach eksperymentalnych, dokładniej opisanych w pracach [38, 39], czas ten nie przekracza 2 h. Pierwsze monokryształy struwitu są obserwowane około trzeciej godziny eksperymentu dla pH = 7,2. Z czasem i ze wzrostem pH liczba kryształów jest coraz większa. Wielkość największych



Rys. 4. Schematyczny pokrój kryształów struwitu; płaszczyzna obserwacji: (a) (001); (b) (100) i (c) (010). Rysunek zaczerpnięty z pracy [39] za pozwoleniem American Chemical Society



Rys. 5. (a) zależność absorbancji od czasu wzrostu; (b) kinetyka zmian pH sztucznego moczu zainfekowanego drobnoustrojami *Proteus*. Rysunek zaczerpnięty z pracy [38] za pozwoleniem John Wiley and Sons

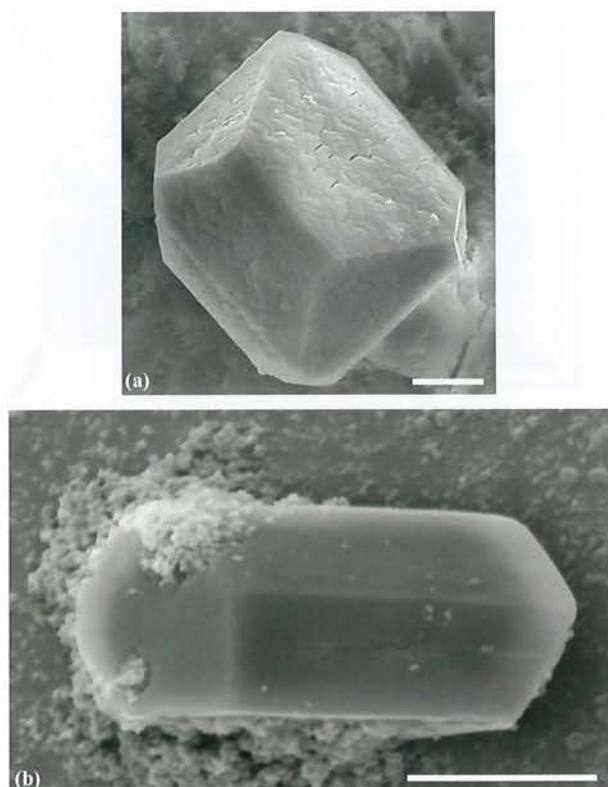
kryształów wynosi około 60 μm wzdłuż osi *b* (kierunki krystalograficzne są zdefiniowane na Rys. 3-B2 i Rys. 4). Na tym etapie wzrostu kryształy są na tyle małe, że mogłyby być łatwo usunięte z układu moczowego wraz ze strumieniem moczu. Ich „triumfokowaty” kształt (Rys. 3-B2 i Rys. 4) jest typowy dla kryształów rosnących *in vivo* w ludzkich i zwierzęcych organizmach [40, 41]. Z dalszym wzrostem pH, który następuje pod wpływem aktywności bakterii, kształt monokryształów pozostaje taki sam, ale pojawiają się zbliżniaczenia. Początkowo zbliżniaczenia są typu kontaktowego, a następnie pojawiają się zbliżniaczenia penetracyjne (Rys. 3-C1 i C2). Dla najwyższej wartości pH równej 9,5 pojawiają się dendryty (Rys. 3-D1 i D2). Takie dendryty z łatwością pozostają w drogach moczowych i fizycznie uszkadzają nabłonek dróg moczowych. Miejsca uszkodzonego nabłonka są miejscami, w których szczególnie łatwo następuje zarodkowanie. Dlatego dendryty, uszkadzając nabłonek, promują krystalizację i agregację struwitu w kamień moczowy. Na Rys. 3-B1, B2, C1, C2, D1 i D2 widoczny jest również węglan apatytu w postaci amorficznej (na Rys. 3-B2 węglan apatytu wskazuje żółta strzałka).

Podczas pierwszych trzech godzin eksperymentu koncentracja drobnoustrojów podwaja się i pozostaje stała do końca eksperymentu. Wartość pH jest związana z żywotnością drobnoustrojów. Wartość pH większa od 8 działa bakteriobójczo. Podczas eksperymen-

tu pH osiąga najwyższą wartość równą 9,5 po około 8 godzinach inkubacji (zmiany pH moczu podczas eksperymentu przedstawia Rys. 5b). Oznacza to, że liczba żywych bakterii systematycznie maleje. Martwe bakterie są aktywnymi centrami heterogenicznego zarodkowania i prawdopodobnie odgrywają ważną rolę w procesie formowania się dendrytów. Jest to związane z tym, że zwykle formowanie się dendrytów wiąże się z rosnącą liczbą trójwymiarowych zarodków, jakimi w tym przypadku są martwe drobnoustroje. Z doniesień literaturowych wynika, że różne drobnoustroje tworzą mikrośrodowisko zróżnicowane pod względem koncentracji jonów wapniowych Ca^{2+} i magnezowych Mg^{2+} , wpływając w ten sposób na krystalizację różnych komponentów infekcyjnych kamieni moczowych [42]. Oznacza to, że drobnoustroje są nie tylko biernymi centrami zarodkowania, ale aktywnie pośredniczą w procesach wzrostu.

Przedstawiony przykładowy przebieg procesu wzrostu, reprezentatywny dla tego rodzaju badań eksperymentalnych, wskazuje, że dla zahamowania rozwoju infekcyjnego kamienia struwitowego powinniśmy poszukiwać czynników hamujących: (i) aktywność ureazy – enzymu produkowanego przez bakterie i będącego siłą napędową procesu krystalizacji; (ii) wzrost na etapie małych kryształów, ponieważ małe kryształy mogą być łatwo usuwane z dróg moczowych ze strumieniem moczu; (iii) wzrost dendrytów, ponieważ głównie one są odpowiedzialne za uszkodzenia nabłonka dróg moczowych, a uszkodzony nabłonek sprzyja zarodkowaniu i powstawaniu kamienia; (iv) proces agregacji małych kryształów, prowadzący do formowania się kamienia moczowego.

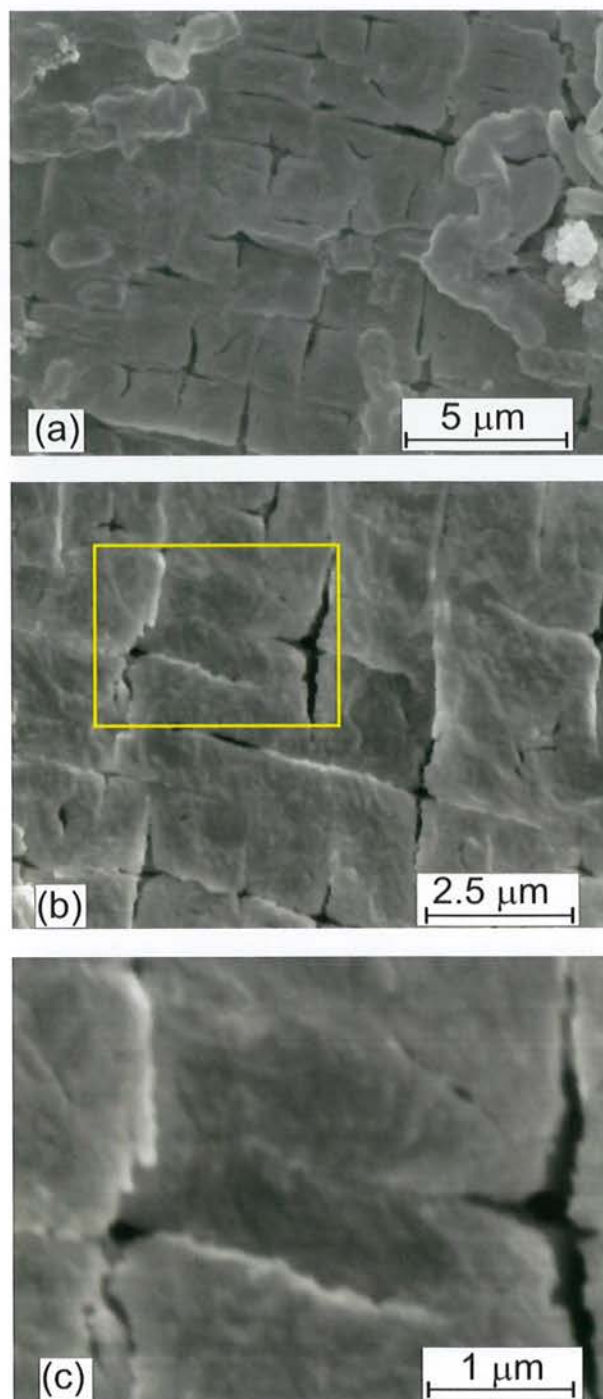
2.4. Struwit biogeniczny i niebiogeniczny. Jednym z ciekawych przykładów własności struwitu są różnice między kryształami rosnącymi w obecności odpowiednich drobnoustrojów (struwit biogeniczny) i bez nich (struwit niebiogeniczny). Rysunek 6 przedstawia struwit biogeniczny i niebiogeniczny. Przyglądając się dokładniej, możemy zauważyć, że kryształ biogenicznego struwitu ma dobrze wykształcone płaszczyzny krystalograficzne, i dodatkowo dobrze widać bardzo charakterystyczną strukturę tych płaszczyzn [43]. Kryształ niebiogeniczny nie wykazuje takiej struktury powierzchni, jego płaszczyzny są gładkie. Zatem można stwierdzić, że struktura ta jest charakterystyczna tylko dla wzrostu w obecności drobnoustrojów. Rysunek 7 przedstawia w dużym powiększeniu powierzchnię kryształów biogenicznego struwitu; zdjęcie uzyskano za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego. Na podstawie Rysunku 7 możemy stwierdzić, że kryształ wygląda



Rys. 6. Krysztal struwitu (a) biogeniczny – rosnący w obecności drobnoustrojów z rodzaju *Proteus* [38]; (b) niebiogeniczny – rosnący bez obecności drobnoustrojów [43]. Skala: 10 µm. Rysunek (a) zaczerpnięty z pracy [38] za pozwoleniem John Wiley and Sons

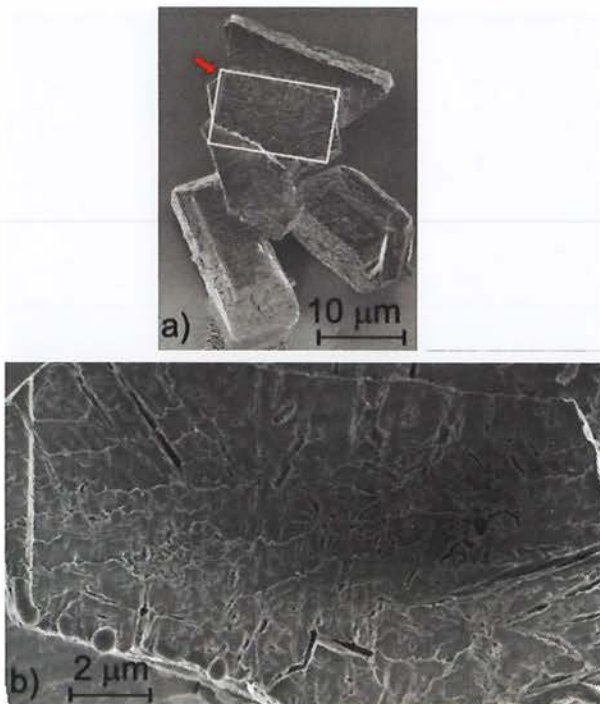
jakby był zbudowany z drobnych krystalitów o wielkości w granicach od 1 do 3 µm [38, 43]. Ponadto możemy zauważyć, że pomiędzy małymi jednostkami tworzącymi krysztal występują szczeliny, co sugeruje porowaty charakter struwitu. Wielkość tych szczelin jest z przedziału od dziesiątek do setek nanometrów. Wielkość największych szczelin dochodzi do 500 nm. Porowatość materiału jest klasyfikowana na podstawie wielkości porów. Opierając się na tym kryterium, należy przyjąć, że struwit jest materiałem makroporowatym. Taka struktura jest unikalną cechą krystalizacji w obecności drobnoustrojów. Stąd wniosek, że bakterie odgrywają istotną rolę w formowaniu się takiej struktury [38, 43].

Możemy sobie zadać pytanie, czy porowatość jest tylko cechą powierzchni, czy również struktury wewnętrznej struwitu. Aby odpowiedzieć na to pytanie, wykonano badania struktury wewnętrznej struwitu przy użyciu skaningowego mikroskopu jonowego (FIB-Focused Ion Beam) [43]. W urządzeniu tym wykorzystuje się do wycinania czy przecinania próbek zogniskowaną wiązkę jonów o średnicy około 6 nm i o określonej energii, którą można dobrać w zależności od obrabianego materiału. Ujawniona wewnętrzna struktura struwitu wskazuje, że krysztal jest objętościowo porowaty, z charakterystyczną rurkową



Rys. 7. Krysztaly struwitu z ujawnioną charakterystyczną strukturą powierzchni; (a), (b) porowaty charakter struktury powierzchni struwitu; (c) większe powiększenie żółtego prostokąta zaznaczonego na (b). Rysunek zaczerpnięty z pracy [43]

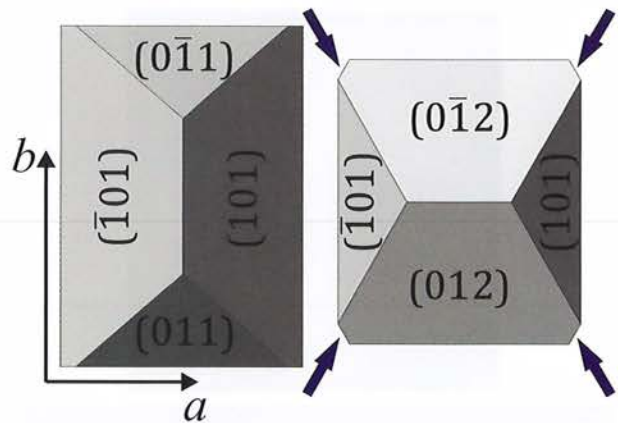
strukturą porów, Rys. 8. Większość z tych porów biegnie do wnętrza krysztalu, prostopadle do zewnętrznych powierzchni. Obecność takich porów może sugerować możliwą interakcję struwitu z moczem. Mocz, przechodząc i opływając krysztal, może wzmacniać absorpcję różnych domieszek, które mogą pobudzać wzrost albo agregację krysztalów. Należy również pamiętać, że biofilm stanowi rodzaj obrony



Rys. 8. Kryształy struwitu rosnące w obecności *P. mirabilis*, kryształ oznaczony strzałką (a) został przecięty przy użyciu FIB; (b) większe powiększenie kryształu zaznaczonego na (a) strzałką (biały prostokąt). Wnętrze struwitu ujawnia porowatą strukturę z rurkowatymi porami. Rysunek zaczerpnięty z pracy [43]

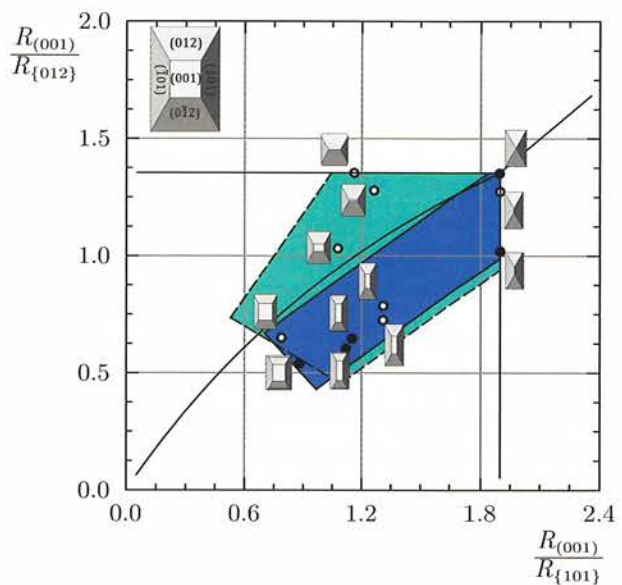
mikroorganizmów. Wewnątrz biofilmu, drobnoustroje są odporne na działanie antybiotyków i mechanizmy obrony immunologicznej. To zjawisko może tłumaczyć szybki wzrost infekcyjnych kamieni moczowych.

Struwit biogeniczny od niebiogenicznego różni się również morfologią, chociaż pokój pozostaje prawie taki sam w obu przypadkach (Rysunek 9). Jeśli chodzi o morfologię, to w obu przypadkach z reguły nie istnieje ściana (001), zamiast niej istnieje krawędź równoległa do osi krystalograficznej a w przypadku nieobecności bakterii, i do osi krystalograficznej b w przypadku obecności bakterii. Struwit biogeniczny posiada ściany (011), podczas gdy w struwicie niebiogenicznym zamiast ścian (011) występują ściany (012), Rys. 9. Wiadomo, że drobnoustroje, a właściwie ich najbardziej zewnętrzne komórki, zawierają ujemnie naładowane reszta, głównie lipopolisacharydy, które są zdolne wiązać elektrododatnie jony. To oznacza, że lipopolisacharydy są zdolne do oddziaływań elektrostatycznych, w szczególności mogą przyciągać jony dodatnie. Powierzchnia ściany (012) wykazuje stosunkowo małą gęstość dodatnich jonów magnezu, Mg^{2+} , i dużą gęstość ujemnych jonów fosforanowych, PO_4^{3-} [41]. Oznacza to, że raczej nie istnieje przyciąganie elektrostatyczne pomiędzy bakteriami a powierzchnią ścian (012). Powierzchnie ścian (011) wykazują dużą gęstość dodatnich jonów amonowych NH_4^+ . W związku z tym



Rys. 9. Struwit biogeniczny (po lewej) i niebiogeniczny (po prawej). Strzałki wskazują ścięte naroża

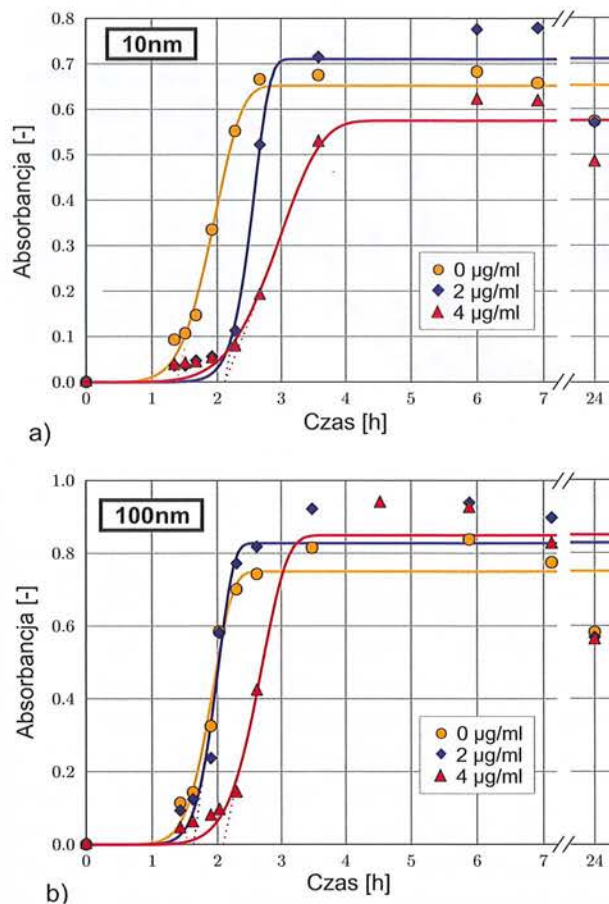
ujemnie naładowane lipopolisacharydy bakteryjne mogą elektrostatycznie oddziaływać z jonami NH_4^+ , co prowadzi do zmniejszenia prędkości wzrostu tych ścian, w konsekwencji do zwiększenia wielkości ścian (011). To oddziaływanie elektrostatyczne pomiędzy bakteriami i powierzchniami ścian kryształu może tłumaczyć różnice w morfologii struwitu biogenicznego i niebiogenicznego. W przypadku nieobecności bakterii struwit posiada ścięte naroża, Rys. 9 [44]. W przypadku obecności drobnoustrojów,



Rys. 10. Zależność względnej prędkości wzrostu $R_{(001)}/R_{(012)}$ od $R_{(001)}/R_{(101)}$ dla kryształów struwitu. Obszary niebieski i zielony ograniczają względne prędkości wzrostu $R_{(001)}/R_{(012)}$ i $R_{(001)}/R_{(101)}$ charakterystyczne dla wzrostu struwitu odpowiednio w obecności i bez obecności *P. mirabilis*. Punkty oznaczone pustymi kółkami odpowiadają kryształom struwitu, których wzrost symulowano dodawaniem wodnego roztworu amoniaku (bez obecności *P. mirabilis*); punkty oznaczone czarnymi kółkami odpowiadają wzrostowi kryształów struwitu w obecności *P. mirabilis*. Rysunek zaczerpnięty z pracy [44] za pozwoleniem John Wiley and Sons

struwit zachowuje symetrię prostokątną. Takie zmiany w morfologii odzwierciedlają zmiany we względnych prędkościach wzrostu poszczególnych ścian. Na Rysunku 10 kolorem niebieskim i zielonym zaznaczone są przedziały odpowiednich względnych prędkości wzrostu, charakterystyczne dla wzrostu odpowiednio w obecności i bez obecności bakterii. Widzimy, że przedział względnych prędkości wzrostu charakterystyczny dla obecności bakterii jest znacznie mniejszy. Oznacza to, że prędkości wzrostu charakterystyczne dla wzrostu w obecności bakterii zmieniają się w znacznie mniejszym zakresie. W konsekwencji, w obecności bakterii otrzymujemy kryształy o bardziej regularnym pokroju w porównaniu z nieobecnością bakterii. Wynika stąd, że drobnoustroje aktywnie pośredniczą w procesach wzrostu poprzez procesy fizykochemiczne, dając w konsekwencji dużą jednorodność w morfologii i pokroju kryształów biogenicznych.

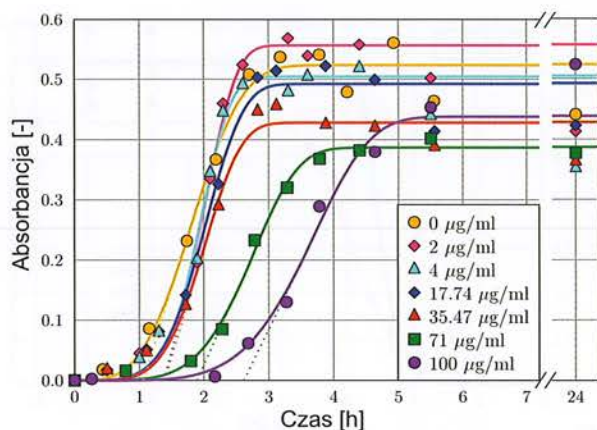
2.5. Wpływ nanocząstek srebra na procesy formowania się struwitu i węglanu apatytu. W ostatnich latach, podjętych zostało wiele badań, mających na celu określenie wpływu różnych substancji chemicznych na proces powstawania struwitu i węglanu apatytu [35, 41, 45]. Prace te miały na celu zdefiniowanie i opis własności badanych związków pod kątem hamowania lub spowolnienia procesów krystalizacyjnych prowadzących do formowania się infekcyjnych kamieni moczowych [46, 36]. Okazuje się, że do substancji takich można zaliczyć również nanocząstki srebra. Działanie bakteriobójcze srebra przeciwko różnym typom bakterii znane były już od wielu lat [47]. W zależności od wielkości, kształtu, ładunku powierzchniowego nanocząstek oraz typu mikroorganizmów właściwości antibakteryjne nanosrebra mogą ulegać zmianie [48, 49]. Z uwagi na fakt, iż w przypadku infekcyjnych kamieni moczowych bezpośrednią przyczyną rozpoczęcia procesów krystalizacyjnych jest infekcja dróg moczowych, można przypuszczać, że substancja ta może wykazywać hamujące oddziaływanie na zarodkowanie i wzrost struwitu oraz węglanu apatytu. W celu sprawdzenia tej hipotezy przeprowadzono badania mające na celu określenie wpływu nanocząstek srebra o różnych rozmiarach i kształtach na procesy formowania się struwitu i węglanu apatytu, zachodzące w środowisku sztucznego w obecności bakterii *P. mirabilis* [50]. Zmiany w przebiegu procesów krystalizacyjnych oceniano na podstawie pomiarów absorbancji próbek oraz obserwacji mikroskopowych. Wyniki spektrofotometryczne, uzyskane dla przypadku cząstek o symetrii sferycznej, zostały przedstawione na Rysunku 11, natomiast dla nanodrutów srebra na Rysunku 12.



Rys. 11. Zmiany absorbancji w funkcji czasu dla różnych stężeń nanosrebra. Krystalizacja w obecności nanocząstek srebra o symetrii sferycznej i rozmiarze: a) 10 nm, b) 100 nm. Rysunek zaczerpnięty z pracy [50] za pozwoleniem American Chemical Society.

Na podstawie danych przedstawionych na Rysunku 11 można stwierdzić, że w przypadku próbek niezawierających nanosrebra nagły wzrost absorbancji związany z rozpoczęciem procesów krystalizacyjnych ma miejsce po około 1 h od momentu umieszczenia bakterii w roztworze moczu. W miarę upływającego czasu mętność roztworu rośnie, a po około 2 h osiąga swoje maksimum. W sytuacji, kiedy próbki zawierają sferyczne nanosrebro o rozmiarze 10 nm, powstawanie struwitu i węglanu apatytu ma nieco inny przebieg (rys. 11a). Wzrost absorbancji jest możliwy do zaobserwowania dopiero po 2 h, co świadczy o tym, że – w stosunku do próbki odniesienia – procesy zarodkowania są opóźnione. Efekt ten można również zaobserwować dla przypadku nanocząstek o rozmiarze 100 nm (rys. 11b), jednak tylko dla największego z badanych stężeń (4 µg/ml). Oznacza to, że działanie hamujące procesy formowania się struwitu i węglanu apatytu zależą od rozmiaru nanocząstek srebra o symetrii sferycznej.

Wyniki analogicznych badań przeprowadzonych z użyciem nanodrutów srebra (średnica $d = 60$ nm,



Rys. 12. Zmiany absorbancji w funkcji czasu dla różnych stężeń nanosrebra. Krystalizacja w obecności nanodrutów srebra. Rysunek zaczerpnięty z pracy [50] za pozwoleniem American Chemical Society

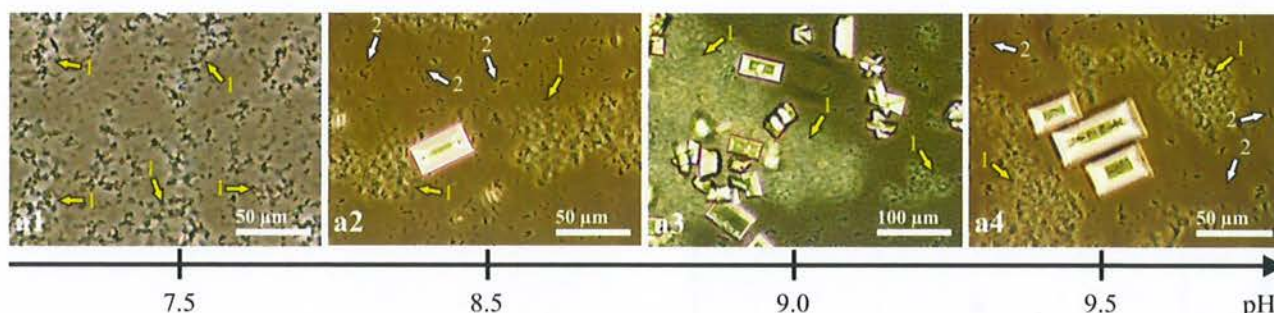
długość $l = 10 \mu\text{m}$) zaprezentowane zostały na Rysunku 12. Analizując dane przedstawione na Rysunku 12 można dojść do wniosku, że nanodrut srebra wykazują odmienny wpływ na powstawanie struwitu i węglanu apatytu w stosunku do cząstek o symetrii sferycznej. W tym przypadku, w zakresie małych stężeń ($2 \mu\text{g/ml}$ i $4 \mu\text{g/ml}$) obecność cząstek w roztworze nie powoduje istotnych zmian w procesach zarodkowania i wzrostu faz stałych. Należy jednak zauważyć, że przy tym samym stężeniu masowym cząstki o większych rozmiarach mają mniejszą powierzchnię całkowitą, co redukuje efektywność ich oddziaływania z bakteriami. Powierzchnia całkowita cząstek zawartych w roztworze może zatem stanowić istotny czynnik mający wpływ na hamowanie procesów krystalizacyjnych. W celu sprawdzenia tej hipotezy przeprowadzona została seria badań, w której ilość nanodrutów srebra była tak dobrana, aby ich powierzchnia całkowita była równa powierzchni całkowitej cząstek o symetrii sferycznej i rozmiarze 10 nm [50]. Uzyskane wyniki (Rys. 12) jasno pokazują, że i w tym przypadku (stężenie $17,74 \mu\text{g/ml}$ oraz $35,47 \mu\text{g/ml}$) efekt opóźnienia procesów zarodkowania nie występuje. Oznacza to, że pomimo równej powierzchni całkowitej nanodrut nie wykazują analogicznego działania do nanocząstek sferycznych o rozmiarze 10 nm . Pierwsze oznaki wydłużenia czasu indukcji można zaobserwować dopiero wtedy, kiedy stężenie nanodrutów wzrośnie do poziomu $71 \mu\text{g/ml}$. W tym przypadku opóźnienie w stosunku do próbki odniesienia wynosi około 1 h , a przy dalszym wzroście ich stężenia ($100 \mu\text{g/ml}$) – około $1,5 \text{ h}$.

Przedstawione powyżej rezultaty badań prowadzą do niezwykle interesujących wniosków. Nanocząstki srebra wykazują właściwości, które mogą być wykorzystane w hamowaniu powstawania komponentów infek-

cyjnych kamieni moczowych, takich jak struwit i węglan apatytu. Zmiany w procesach powstawania struwitu i węglanu apatytu spowodowane obecnością nanosrebra są jednak inne w przypadku cząstek o różnych rozmiarach i kształtach. Powyższa analiza pozwala stwierdzić, że największą efektywność opóźnienia zarodkowania i wzrostu faz stałych obserwuje się w przypadku najmniejszych cząstek (10 nm). W miarę wzrostu wielkości cząstek nanosrebra efekt opóźnienia jest mniejszy lub występuje przy dużo większych stężeniach masowych. Co więcej, przeprowadzone badania pokazują, iż istotną rolę odgrywa nie tylko powierzchnia całkowita cząstek, ale również ich kształt.

Omówione powyżej badania pokazują jasno, że nanosrebro wykazuje właściwości, które mogą być wykorzystane w profilaktyce bądź leczeniu infekcyjnej kamicy moczowej. W zależności od stężenia, kształtu oraz wielkości cząstek efektywność opóźnienia procesów zarodkowania jest jednak nieco inna. Przeprowadzone badania [50] pokazują również, że poza opóźnieniem wczesnych faz powstawania struwitu i węglanu apatytu nanocząstki srebra powodują istotne zmiany w procesie ich wzrostu. Uzyskane wyniki [50] wskazują, że obecność cząstek nanosrebra w roztworze przyczynia się do zmniejszenia rozmiarów kryształów struwitu. Z punktu widzenia leczenia infekcyjnej kamicy moczowej fakt ten wydaje się być niezmiernie istotny. Fazy stałe o małych rozmiarach, które nie uległy procesowi agregacji, mogą być usuwane z układu moczowego naturalnymi drogami. Oznacza to, że potencjalne zastosowanie nanosrebra jako środka leczniczego z jednej strony mogłoby opierać się na spowolnieniu procesów zarodkowania, a z drugiej na redukcji wielkości powstających kryształów. Podobnie jednak jak w badaniach spektrofotometrycznych, wpływ nanosrebra na rozmiary powstających kryształów w znacznej mierze uzależniony jest od wielkości cząstek. Tak jak w poprzednim przypadku, największy wpływ na proces wzrostu struwitu wywierają cząstki o najmniejszych rozmiarach (10 nm). Istotna redukcja rozmiarów możliwa do zaobserwowania jest również dla cząstek o średnicy 100 nm oraz nanodrutów, jednak efekt ten występuje przy wyższych stężeniach masowych.

Pomimo istotnego rozwoju metod terapeutycznych problem leczenia infekcyjnych kamieni moczowych wydaje się być nadal nie w pełni rozwiązany. Złożoność mechanizmów prowadzących do powstawania struwitu i węglanu apatytu sprawia, że w dalszym ciągu niezbędnymi są badania nad mechanizmami oraz czynnikami mającymi bezpośredni wpływ na te procesy. Biorąc pod uwagę tendencje współczesnej



Rys. 13. Proces wzrostu struwitu i węglanu apatyty (strzałki 1) w obecności bakterii *P. mirabilis* (strzałki 2) wraz ze wzrostem pH. Kontrast oraz jasność zdjęć zostały sztucznie zwiększone, aby ułatwić identyfikację bakterii, węglanu apatyty oraz struwitu. Rysunek zaczerpnięty z pracy [52] za pozwoleniem American Chemical Society

medycyny do coraz szerszych zastosowań substancji w skali nano, jest niezmiernie istotne, aby w aspekcie leczenia złożeń infekcyjnych rozważyć możliwość zastosowania nanocząstek srebra.

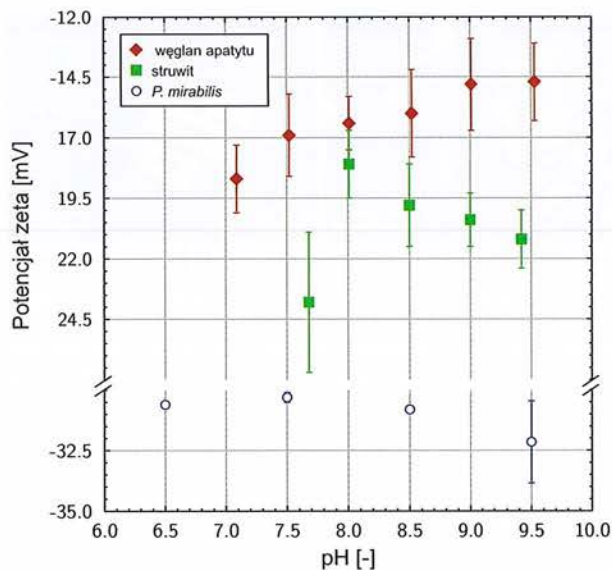
2.6. Agregacja struwitu, węglanu apatyty i drobnoustrojów jako czynnik wpływający na proces formowania się kamienia moczowego. Zjawisko agregacji komponentów infekcyjnych kamieni moczowych stanowi ważny problem z co najmniej dwóch powodów. Po pierwsze, powstające na skutek aktywności drobnoustrojów fazy stałe są początkowo niewielkie, a organizm chorego mógłby się ich skutecznie pozbywać, wydalając je wraz z moczem bez uszkodzania nabłonka dróg moczowych. Jednak za sprawą zjawiska agregacji dochodzi do tworzenia się większych form, które nie są w stanie przedostać się przez cewkę moczową i mogą doprowadzić do jej zablokowania, jak również do uszkodzenia nerek oraz moczowodów. Zjawisko agregacji następuje bardzo szybko – jest kwestią sekund – natomiast samo powstawanie faz stałych wymaga o wiele dłuższego czasu. Po drugie, drobnoustroje mogą wbudować się w strukturę patologicznego złoju [51], w którego wnętrzu mogą przetrwać wiele lat. W przypadku rozbijania kamienia wysokoenergetycznymi falami ultradźwiękowymi, które to rozbijanie stanowi jedną z metod leczenia kamicy, bakterie zostają na powrót uwolnione do układu moczowego, odnawiając zakażenie. Jak już wspomniano w paragrafie 2.1, nawet martwe bakterie mogą stanowić centra rekryystalizacji, ułatwiając tworzenie się kolejnych faz.

Przyczyną agregacji faz stałych powstających w moczu oraz wyraźnej adhezji bakterii do nabłonka dróg moczowych są głównie ładunki powierzchniowe. Powodują one zwiększenie koncentracji jonów przeciwnych znaków zawartych w moczu przy powierzchniach faz, w wyniku czego tworzy się tzw. podwójna warstwa elektryczna (*double electric layer* – DEL). Potencjał mierzony na jej granicy nazywany

jest potencjałem zeta. Stanowi on miarę oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy cząstkami i może być wykorzystany do oceny stabilności dyspersji układu. Przy niewielkiej bezwzględnej wartości potencjału zeta, zdyspergowane cząstki łatwo zbliżają się do siebie i możliwa staje się ich agregacja. Za niewielką w układach wodnych przyjmuje się arbitralnie wartość potencjału zeta z przedziału od -30 mV do $+30$ mV. Wartość potencjału zeta zależy od właściwości zarówno powierzchni cząstki, jak również właściwości medium dyspergującego takich jak odczyn pH, przewodnictwo a także stężenia badanego składnika układu.

Ilustrację typowego przebiegu procesu agregacji wraz ze wzrostem pH w przypadku wzrostu struwitu i węglanu apatyty w obecności drobnoustrojów *P. mirabilis*, przedstawia Rysunek 13. Dla niskiego pH węglan apatyty pozostaje rozproszony w moczu i nie tworzy większych skupisk. Wraz ze wzrostem pH jego tendencja do agregowania zaczyna się zwiększać. Przy pH powyżej 8,5 w roztworze nie występuje już drobny apatyt, a jedynie jego duże agregaty, których rozmiary rosną wraz z pH. Kryształy struwitu dla niższego pH nie mają tendencji do agregowania. Pojawia się ona dla wyższego pH (powyżej 9,0). Obserwuje się wówczas agregację samych kryształów, jak również kryształów i węglanu apatyty. Drobnoustroje *P. mirabilis*, niezależnie od pH, nie wykazują tendencji do tworzenia większych skupisk. Można je jednak zaobserwować w strukturze tworzących się agregatów węglanu apatyty i struwitu.

Dla zbadania przebiegu procesu agregacji niezbędne są pomiary potencjału zeta na bakteriach, węglanie apatyty oraz struwicie. Potencjał zeta mierzy się zwykle przy pomocy urządzeń typu Zetasizer. Wyniki uzyskane w pracy [52] przedstawia Rysunek 14. Jego analiza pozwala stwierdzić, że mierzony potencjał zeta bakterii *P. mirabilis* nie zależy od pH i wynosi około -30 mV. Z kolei struwit wykazuje największy (najmniej ujemny) potencjał zeta równy $-18,2$ mV dla pH



Rys. 14. Potencjał zeta węglanu apatytu, struwitu oraz *P. mirabilis* w funkcji pH. Zaznaczono zmierzone wartości średnie wraz ze słupkami błędów odpowiadającymi odchyleniu standardowemu. Rysunek zaczerpnięty z pracy [52] za pozwoleniem American Chemical Society

około 8,0. Przy wzroście pH potencjał zeta staje się bardziej ujemny aż do wartości około $-21,0$ mV dla pH 9,5. W przypadku węglanu apatytu, potencjał zeta jest najmniejszy (co do wartości bezwzględnej). Jego wartość rośnie (staje się mniej ujemna) od około $-18,7$ mV dla pH 7,1 do około $-14,7$ mV przy pH 9,5.

Wyniki pomiarów potencjału zeta pozwalają stwierdzić, że głównym czynnikiem prowadzącym do powstawania dużych kamieni moczowych jest agregacja węglanu apatytu. Posiada on najmniejszy potencjał zeta (najbardziej zbliżony do zera) w stosunku do bakterii oraz kryształów struwitu. Dodatkowo występuje w postaci amorficznej, co sprawia, że wykazuje największą tendencję do agregowania zarówno z samym sobą, jak również z kryształami struwitu oraz drobnoustrojami.

Wyniki obserwacji mikroskopowych pokazują także, iż już sama obecność bakterii w moczu wzmagą zjawisko agregacji. Być może, bakterie wykazują dużą adhezję do cząstek węglanu apatytu i w ten sposób przyspieszają agregację. Ponadto składniki ich błon komórkowych mogą zawierać substancje, które dodatkowo wzmagają ten proces. Wyjaśnienie wpływu bakterii na zjawisko agregacji stanowi jeden z celów obecnie realizowanych na świecie badań.

Jednym z najprostszych możliwych mechanizmów hamowania agregacji jest czysto fizyczne niedopuszczanie do zbliżenia się niewielkich cząstek węglanu apatytu czy struwitu poprzez opłaszczanie ich długimi

łańcuchami polimerowymi. Zgodnie z obecnymi trendami w medycynie dąży się do wykorzystania jak najbardziej naturalnych substancji w przebiegu leczenia. Zbadanie substancji tego typu, w kontekście ich wpływu na proces agregacji, również należy do celów obecnie realizowanych badań.

3. Podsumowanie

W artykule przedstawiliśmy główne zagadnienia, związane z biogenicznymi fazami stałymi. Procesy formowania się biogenicznych faz stałych zachodzą zarówno w komórkach roślinnych, jak i zwierzęcych. W organizmie ludzkim również mamy do czynienia z biomineralizacją, która może zachodzić w przebiegu procesów fizjologicznych, jak i patologicznych. Szczególną uwagę zwróciliśmy na proces formowania się struwitowo-apatytowego kamienia moczowego, powstającego w przebiegu zakażenia dróg moczowych drobnoustrojami z rodzaju *Proteus*. Przedstawiliśmy wyniki eksperymentu polegającego na biomineralizacji kryształów struwitu i bezpostaciowego apatytu w sztucznym moczu. Wzrost tych biogenicznych faz stałych jest indukowany przez bakterie właśnie z rodzaju *Proteus*. Eksperyment jest zaprojektowany tak, aby jak najwierniej odtwarzał prawdziwą infekcję dróg moczowych. Na podstawie przebiegu procesu mineralizacji wskazaliśmy aspekty tego procesu, na których należy się koncentrować, poszukując czynników hamujących rozwój infekcyjnego kamienia struwitowego. Przedstawiliśmy również ciekawe własności struwitu, takie jak porowatość, która jest unikalną cechą struwitu, charakterystyczną dla obecności drobnoustrojów. Porowatość może wywierać duży wpływ na wychwytywanie domieszek, hamując lub przyspieszając proces krystalizacji.

Niniejszy artykuł nie obejmuje wszystkich aspektów biomineralizacji i biogenicznych faz stałych, ale jest próbą pokazania, jak ciekawe perspektywy otwierają się przed dalszymi badaniami powszechnie występujących procesów biomineralizacji. Należy jednak podkreślić, że jeśli chodzi o znajomość mechanizmów wielu procesów biomineralizacji, pozostajemy nadal na poziomie głębokiej niewiedzy. Ze względu na różnorodność procesów biomineralizacji szansa ich wytłumaczenia powinniśmy upatrywać w ścisłej współpracy badaczy najróżniejszych specjalności: fizyków, chemików, biologów, mikrobiologów, lekarzy czy inżynierów. Dodatkowo, dzięki dzisiejszym technikom eksperymentalnym i teoretycznym otwiera się obfitość zupełnie nowych możliwości, z których można korzystać.

Podziękowanie

Prezentowane badania zostały sfinansowane przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego N N202 033437 oraz przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu badawczego DEC-2013/11/B/ST3/03871.

Jeśli chcesz wiedzieć więcej

W ramach Polskiego Towarzystwa Wzrostu Kryształów (<http://www.ptwk.org.pl/>) działa sekcja Biokryształizacji. Celem tej sekcji jest badanie podstawowych mechanizmów leżących u podstaw procesów biokryształizacji oraz ich możliwych zastosowań. Ideą sekcji jest również sprowokowanie dyskusji o podstawowych i stosowanych aspektach biokryształizacji poprzez zintegrowanie środowiska fizyków, chemików, biologów, mikrobiologów, lekarzy i inżynierów oraz promowanie nowych, interdyscyplinarnych wyzwań.

Literatura

- [1] P. A. Nakata, *Advances in our understanding of calcium oxalate crystal formation and function in plants*, Plant Sci. 194 (2003), 901–909.
- [2] K. L. Korth, S. J. Doege, S. H. Park, F. L. Goggin, Q. Wang, S. K. Gomez, G. Liu, L. Jia, and P. A. Nakata, *Medicago truncatula mutants demonstrate the role of plant calcium oxalate crystals as an effective defense against chewing insects*, Plant Physiol. 141 (2006), 188–195.
- [3] N. R. Lersten, H. T. Horner, *Calcium oxalate crystals types and trends in their distribution patterns in leaves of Prunus (Rosaceae: Prunoideae)*, Plant Syst. Evol. 224 (2000), 83–96.
- [4] M. J. Grimson, H. J. Arnott, *An ultrastructural study of druse crystals in the abscission zone of Phyllanthus niruri L.*, Scan Electron Microsc IV 1983, 1771–1778.
- [5] H. T. Horner, A. P. Kausch, B. L. Wagner, *Ascorbic acid: a precursor of oxalate in crystal idioblasts of Yucca torreyi in liquid root culture.*, Int. J. Plant Sci. 161 (2000), 861–868.
- [6] H. Ilarslan, R. G. Palmer, J. Imsande, H. T. Horner, *Quantitative determination of calcium oxalate and oxalate in developing seeds of soybean (Leguminosae)*, Am. J. Bot. 84 (1997) nr 8, 1042–1046.
- [7] C. Meric, F. Dane, *Calcium oxalate crystals in fl oral organs of Helianthus annuus L. and H. tuberosus L. (Asteraceae)*, Acta Biologica Szegediensis 48 (2004), 19–23.
- [8] N. Bouropoulos, S. Weiner, L. Addadi, *Calcium Oxalate Crystals in Tomato and Tobacco Plants: Morphology and In Vitro Interactions of Crystal-Associated Macromolecules*, Chem. Eur. J. 7 (2001) nr 9, 1881–1888.
- [9] J. Prywer, *Theoretical analysis of specific evolution of some faces of plant COM crystals*, CrystEngComm 11 (2009), 196–202.
- [10] E. Zindler-Frank, R. Honow, A. Hesse, *Calcium and oxalate content of the leaves of Phaseolus vulgaris at different calcium supply in relation to calcium oxalate crystal formation*, J. Plant Physiol. 158 (2001), 139–144.
- [11] P. V. Monje, E. J. Baran, *Characterization of Calcium Oxalates Generated as Biominerals in Cacti*, Plant Physiol. 128 (2002), 707–713.
- [12] V. R. Franceschi, P. A. Nakata, *Calcium oxalate in plants: formation and function*, Rev. Plant Biol. 56 (2005), 41–71.
- [13] H. Demiray, *Calcium oxalate crystals of some Crataegus (Rosaceae) species growing in Aegean region*, Biologia 62 (2007) nr 1, 46–50.
- [14] W. S. Sakai, S. S. Sherona, M. A. Nagao, *A study of raphide microstructure in relation to irritation*, Scan. Electron Microsc. 2 (1984), 979–986.
- [15] B. Kuballa, A. J. Lugnier, R. Anton, *Study of Dieffenbachia-induced edema in mouse and rat hindpaw: respective role of oxalate needles and trypsin-like protease*, Toxicol. Appl. Pharm. 58 (1981), 444–451.
- [16] A. Doaigey, *Occurrence, type, and location of calcium oxalate crystals in leaves and stems of 16 species of poisonous plants*, Amer. J. Bot. 78 (1991), 1608–1616.
- [17] R. P. Blakemore and R. B. Frankel, *Magnetic Navigation in Bacteria*, Scientific American 245 (1981), 58–65.
- [18] S. M. Porter, *Seawater chemistry and early carbonate biomineralization*, Science 316 (2007) nr 5829, 1302.
- [19] S. Bandyopadhyay-Ghoshszkielet, *Bone as a collagen-hydroxyapatite composite and its repair*, Trends Biomat. Artif. Organs 22 (2008) nr 2, 116–124.
- [20] N. Ciftcioglu, M. Bjorklund, K. Kuorikoski K, K. Bergstrom, E. O. Kajander, *Nanobacteria: An infectious cause for kidney stone formation*, Kidney Int. 56 (1999), 1893–1898.
- [21] C. F. Verkoelen, B. G. Van Der Boom, F. H. Schroder, J. C. Romijn, *Cell cultures and nephrolithiasis*, World J. Urol. 15 (1997) nr 4, 229–235.
- [22] K. H. Bichler, E. Eipper, K. Naber, V. Braun, R. Zimmermann, S. Lahme, *Urinary infection stones*, Int. J. Antimicrob. Agents 19 (2002) nr 6, 488–498.
- [23] J. Martel, J. D. E. Young, *Purported nanobacteria in human blood as calcium carbonate nanoparticles*, PNAS 105 (2008) nr 14, 5549–5554.
- [24] A. Torzewska, *Udział drobnoustrojów w powstawaniu kamieni moczowych*, Post. Mikrobiol. 42 (2003), 39–53.
- [25] M. J. Gleeson, D. P. Griffith, *Struvite calculi*, Br. J. Urol. 71 (1993) nr 5, 503–511.
- [26] T. Jung, X. Sheng, Ch. K. Choi, Woo-Sik Kim, J. A. Wesson, M. D. Ward, *Probing Crystallization of Calcium Oxalate Monohydrate and the Role of Macromolecule Additives with in Situ Atomic Force Microscopy*, Langmuir 20 (2004) nr 20, 8587–8596.
- [27] L. Benramdane, M. Bouatia, M. O. B. Idrissi, M. Draoui, *Infrared analysis of urinary stones, using a single reflection accessory and a KBr pellet transmission*, Spectrosc. Lett. 41 (2008) nr 2, 72–80.
- [28] N. B. Omar, M. Martinez-Canamero, T. Gonzales-Munoz, J. M. Arias, F. Huertas, *Myxococcus xanthus killed cells as inducers of struvite crystallization. Its possible role in the biomineralization processes*, Chemosphere 30 (1995) nr 12, 2387–2396.
- [29] S. Vupputuri, J. M. Soucie, W. McClellan, D. P. Sandler, *History of kidney stones as a possible risk factor for chronic kidney disease*, Ann. Epidemiol. 14 (2004) nr 3, 222–228.

- [30] D. P. Griffith, D. M. Musher, C. Itin, *Urease. The primary cause of infection-induced urinary stones*, Invest. Urol. 13 (1976) nr 5, 346–350.
- [31] R. J. C. McLean, J. C. Nickel, K. J. Cheng, J. W. Costerton, *The ecology and pathogenicity of urease-producing bacteria in the urinary tract*, CRC Cr. Rev. Microbiol. 16 (1988) nr 1, 37–79.
- [32] D. B. Leusmann, F. Sabinski, *Potential contribution of optional urease-positive bacteria to idiopathic urinary calcium stone formation*, Urol. Res. 24 (1996) nr 2, 73–78.
- [33] C. K. Chauhan, M. J. Joshi, A. D. B. Vaidya, *Growth Inhibition of Struvite Crystals in the Presence of Herbal Extract Boerhaavia diffusa Linn*, Am. J. Infectious Diseases 5 (2009) nr 3, 170–179.
- [34] C. K. Chauhan, M. J. Joshi, *Growth inhibition of Struvite crystals in the presence of juice of Citrus medica Linn*, Urol. Res. 36 (2008) nr 5, 265–273.
- [35] C. K. Chauhan, M. J. Joshi, A. D. B. Vaidya, *Growth inhibition of struvite crystals in the presence of herbal extract Commiphora wightii*, J. Mater Sci: Mater Med. 20 (2009), S85–92.
- [36] J. Prywer, A. Torzewska, *Effect of curcumin against Proteus mirabilis during crystallization of struvite from artificial urine*, Evid-Based Compl. Alt. Med. 2012 (2012), Article ID 862794, 7 pages.
- [37] F. Abbona, R. Boistelle, *Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($MgNH_4PO_4 \cdot 6 H_2O$)*, J. Cryst. Growth 46 (1979) nr 3, 339–354.
- [38] J. Prywer, A. Torzewska, *Biom mineralization of struvite crystals by Proteus mirabilis from artificial urine and their mesoscopic structure*, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) nr 12, 1283–1289.
- [39] J. Prywer, A. Torzewska, *Bacterially induced struvite growth from synthetic urine – experimental and theoretical characterization of crystal morphology*, Cryst. Growth Des. 9 (2009), 3538–3543.
- [40] M. A. Dominick, M. R. White, T. P. Sanderson, T. Van Vleet, S. M. Cohen, L. E. Arnold, M. Cano, S. Tannehill-Gregg, J. D. Moehlenkamp, C. R. Waites, B. E. Schillin, *Urothelial carcinogenesis in the urinary bladder of male rats treated with muraglitazar, a PPAR alpha/gamma agonist: evidence for urolithiasis as the inciting event in the mode of action*, Toxicol. Pathol. 34 (2006) nr 7, 903–920.
- [41] A. Wierzbicki, J. D. Sallis, E. D. Stevens, M. Smith, C. S. Sikes, *Crystal growth and molecular modeling studies of inhibition of struvite by phosphocitrate*, Calcif. Tissue Int. 61 (1997) nr 3, 216–222.
- [42] M. Sánchez-Román, M. A. Rivadeneyra, C. Vasconcelos, J. A. McKenzie, *Biom mineralization of carbonate and phosphate by moderately halophilic bacteria*, FEMS Microbiol. Ecol. 61 (2007) nr 2, 273–284.
- [43] J. Prywer, A. Torzewska, T. Płociński, *Unique Surface and Internal Structure of Struvite Crystals Formed by Proteus mirabilis*, Urol. Res., 40 (2012) nr 6, 699–707.
- [44] R. R. Sadowski, J. Prywer, A. Torzewska, *Morphology of struvite crystals as an evidence of bacteria mediated growth*, Cryst. Res. Technol. 49 (2014) nr 7, 478–489.
- [45] R. J. C. McLean, J. Downey, L. Clapham, J. C. Nickel, *Influence of chondroitin sulfate, heparin sulfate, and citrate on Proteus mirabilis-induced struvite crystallization in vitro*, J. Urol., 144 (1990) nr 5, 1267–1271.
- [46] J. Prywer, M. Olszyński, *Influence of disodium EDTA on the nucleation and growth of struvite and carbonate apatite*, J. Cryst. Growth, 375 (2013), 108–114
- [47] J. K. Schluesener, H. J. Schluesener, *Nanosilver: application and novel aspects of toxicology*, Arch. Toxicol., 87 (2013), 569–576
- [48] A. M. El Badawy, R. G. Silva, B. Morris, K. G. Scheckel, M. T. Suidan, T. M. Tolaymat, *Surface Charge-Dependent Toxicity of Silver Nanoparticles*, Environ.Sci. Technol., 45 (2011) nr 1, 283–287.
- [49] Sukdeb Pal, Yu Kyung Tak, Joon Myong Song, *Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium Escherichia coli*, Appl. Environ. Microbiol., 2007, 1712–1720
- [50] M. Olszynski, J. Prywer, A. Torzewska, *Effect of Size and Shape of Nanosilver Particles on Struvite and Carbonate Apatite Precipitation*, Cryst. Growth Des., 2015, DOI: 10.1021/acs.cgd.5b00425
- [51] X. Li, H. Zhao, C. V. Lockatell, C. B. Drachenberg, D. E. Johnson, H. L. T. Mobley, *Visualization of Proteus mirabilis within the matrix of urease-induced bladder stones during experimental urinary tract infection*, Infect. Immun. 70 (2002) nr 1, 389–394.
- [52] J. Prywer, R. R. Sadowski, A. Torzewska, *Aggregation of Struvite, Carbonate Apatite, and Proteus mirabilis as a Key Factor of Infectious Urinary Stone Formation*, Cryst. Grow. Des. 15 (2015) nr 3, 1446–1451.

Badanie form biominerałów i wosków w liściach traw *Calamagrostis Epigejos* i *Phragmites Australis* na różnych typach siedlisk

Ewa Talik[§], Gabriela Woźniak[‡], Maciej Mazur[¶], Emilia Mianowana[¶], Katarzyna Niedzielska[¶],
Mateusz Wójcik[¶]

[§] Instytut Fizyki, Zakład Fizyki Kryształów, Uniwersytet Śląski w Katowicach

[‡] Katedra Botaniki i Ochrony Przyrody, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach

[¶] Międzywydziałowe Studia Ochrony Środowiska, Wydział Biologii i Ochrony Środowiska, Uniwersytet Śląski w Katowicach oraz Instytut Fizyki, Uniwersytet Śląski w Katowicach

Streszczenie. Rośliny naczyniowe dzięki zdolnościom do biomineralizacji mają możliwość tworzenia nieorganicznych związków, które gromadzone są wewnątrz organów a przede wszystkim na powierzchni roślin. Dotychczasowe badania wykazały, że skład chemiczny powstających biomateriałów może stanowić bardzo precyzyjne odzwierciedlenie warunków środowiska, a w szczególności siedliska, w którym osobnik analizowanego gatunku występuje. Celem prezentowanych badań jest sprawdzenie, jakie formy mineralne i woski oraz o jakim składzie chemicznym, występują na powierzchni osobników dwóch gatunków traw *Calamagrostis epigejos* i *Phragmites australis* porastających spontanicznie podłoża dwóch różnych typów siedlisk antropogenicznych (hałdy cynkowe i węglowe). Uzyskane wyniki potwierdziły występowanie form krystalicznych siarczanów i tlenków wapnia opisanych w literaturze oraz występowanie form wielomineralnych. Badane osobniki *Calamagrostis epigejos* i *Phragmites australis* wykazują wyższe stężenia wapnia oraz magnezu na siedliskach antropogenicznych, w porównaniu z okazami pochodzącymi z siedlisk kontrolnych. W próbach liści osobników gatunku *Phragmites australis* pochodzących z siedlisk terenów przemysłowych wykazano zwiększoną ilość form mineralnych z domieszką siarki w porównaniu z liśćmi osobników tego samego gatunku pochodzących z siedlisk kontrolnych. Większa różnorodność form mineralnych u obu gatunków traw może świadczyć o zachodzących w roślinach procesach detoksykacyjnych lub unieczynnających związki szkodliwe pobrane z gleby. Natomiast woski występujące na liściach badanych traw mogą stanowić czynnik inicjujący proces biomineralizacji, a tym samym tworzenia różnych form i struktur krystalicznych.

1. Biomineralizacja

Wiele gatunków roślin dzięki skomplikowanemu procesowi biomineralizacji posiadało zdolność tworzenia w swych organach, organicznych bądź nieorganicznych związków chemicznych. Są one gromadzone wewnątrz, a pewną ich część możemy także obserwować na powierzchni roślin. Powstające biominerały odzwierciedlają zarówno indywidualne cechy metabolizmu danego gatunku rośliny naczyniowej, jak również mogą stanowić precyzyjne odzwierciedlenie warunków środowiska, a przede wszystkich siedliska,

w którym osobnik analizowanego gatunku występuje. W procesie biomineralizacji powstają niepowtarzalne formy, które mogą dostarczać informacji o kondycji rośliny oraz informacji o środowisku, które zasiedla. Biomineralizacja jest zjawiskiem powszechnym i dotyczy zdecydowanej większości znanych nauce organizmów zarówno jedno jak i wielokomórkowych. Wyróżnia się trzy podstawowe typy związków, które są mineralizowane w roślinach wyższych: krzemionka, węglany wapnia i szczawiany wapnia [1]. Celem pracy jest zaprezen-

towanie wstępnych wyników badań stanowiących początek systematycznych badań cech morfologicznych struktur mineralnych i woskowych oraz ich składu chemicznego na przykładzie dwóch gatunków traw *Calamagrostis epigejos* i *Phragmites australis*, występujących na antropogenicznych typach siedlisk (hałdy cynkowe i węglowe) oraz osobników tych traw z siedlisk kontrolnych.

1.1. Obiekty badań

Calamagrostis epigejos (Trzcinnik pisakowy) jest gatunkiem trawy z rodziny *Poaceae* (wiechlinowatych). Gatunek ten występuje w Eurazji oraz Afryce (Fot. 1), obecnie jednak rozprzestrzenił się niemal na całym świecie. Jest to roślina ekspansywna, koloru szarozielonego, która potrafi mocno rozbudować swój system korzeniowy i tworzyć liczne rozłogi. Posiada bardzo małe wymagania siedliskowe. Jest gatunkiem światłolubnym, ale dobrze rośnie także w miejscach zacienionych. Trawa ta może osiągnąć maksymalnie do 180 cm wysokości. Zapotrzebowanie tej rośliny na wodę jest minimalne, dlatego gatunek ten może służyć, jako wskaźnik niskiego poziomu wód gruntowych. Cechy te pozwoliły roślinie na silną ekspansję i opanowanie licznych siedlisk, nawet tych mniej przyjaznych, m.in. zdegradowanych działalnością człowieka. Rozmnaża się wiatropylnie, ale także poprzez rozłogi.

Phragmites australis (Trzcina pospolita), to gatunek trawy pochodzący podobnie jak trzcinnik piaskowy z rodziny wiechlinowatych. Jest to gatunek, który jest bardzo rozpowszechniony na świecie, kosmopolityczny (Fot. 2). W Polsce rośnie on głównie w pobliżu wód stojących, w starorzeczach. Jest byliną sinozieloną, o długich rozłogach. Żdźbła trawy są sztywne, grube, sięgają w sprzyjających warunkach nawet do 4 m



Fot. 1. Fragment płatu roślinności zdominowanego przez *Calamagrostis epigejos*



Fot. 2. Fragment płatu roślinności zdominowanego przez *Phragmites Australis*

wysokości. Błaski liściowe mierzą około 50 cm długości, mają szerokość do 6 cm i szorstkie, lancetowego kształtu brzegi. Roślina ta rozmnaża się wiatropylnie, ale także przez rozłogi kłącza.

1.2. Pobieranie i przemieszczanie związków wapnia

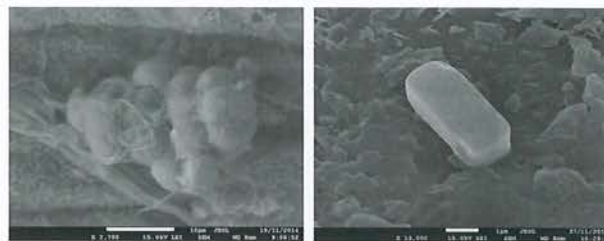
Badania dotyczące odżywiania się roślin substancjami mineralnymi dostarczyły szeregu informacji, m.in. związanych z biomineralizacją wapnia, pierwiastka ważnego dla odpowiedniego rozwoju roślin [2]. Niedobór tego składnika w tkankach roślinnych powoduje występowanie wielu chorób fizjologicznych, np. plamistości liści, skorkowacenia miąższu, pęknięcia owoców, suchej zgnilizny itp. [3]. Wapń jest pierwiastkiem występującym w skorupie ziemskiej i stanowi 3,6% całej masy naszej planety. Pierwiastek ten jest stale potrzebny roślinom w celu utrzymania odpowiedniego metabolizmu i rozwoju. Po wnikięciu do cytoplazmy ulega on wewnętrznej redystrybucji. Specjalne struktury roślinne odpowiadające za jego transport wzdłuż całej rośliny uczestniczą również w wydalaniu wapnia poza jej struktury [4]. Wapń występuje w glebie w różnych ilościach. Przebieg procesu poboru wapnia przez komórki korzeni odbywa się w trzech etapach: 1) transport składnika do powierzchni korzeni; 2) absorpcja przez ścianę komórkową epiblemy; 3) przechodzenie jonów przez błonę komórkową. Dyfuzja w glebie oraz przepływ masowy wody odpowiada za transport wapnia do powierzchni korzeni. Proces ten nabiera większego znaczenia w przemieszczaniu się jonów wapnia wówczas, gdy przepływ masowy wody jest niższy od szybkości poboru tego składnika przez korzenie. Po osiągnięciu przez jony wapnia bariery w postaci ściany komórkowej epiblemy część jest sorbowana dzięki naładowanym ujemnie miejscom ściany komórkowej z uwagi na duże powinowactwo tych miejsc do

dotadnych jonów wapnia. Zawartość Ca^{2+} w ścianie komórkowej stabilizowana jest dzięki zjawisku dyfuzji i wymiany jonowej. Transport dyfuzyjny zachodzi selektywnie dzięki kanałom wapniowym oraz nośnikom jonowym i może następować wbrew gradientowi stężeń. Rośliny mogą asymilować wapń w postaci jonu Ca^{2+} lub chelatu. Jednak naturalnie pierwiastek wapnia rzadko tworzy chelaty, dlatego ta forma asymilatu nie ma dużego znaczenia [5].

Wartościowość oraz stopień uwodnienia koloidu glebowego jest głównym kryterium, od którego zależy szybkość i siła wiązania kationów wapnia. Im wartościowość pobieranego przez roślinę kationu jest wyższa, tym łatwiej i szybciej jest on wiązany przez ujemnie naładowany koloid. Jon wapnia tym samym jest silniej wiązany w porównaniu do jonów potasu czy sodu. Według badań dotyczących pobierania składników odżywczych, jednym z najważniejszych czynników wpływających na wchłanianie jest odczyn pH środowiska glebowego. Wykazano, że roztwór poniżej pH 4.5, wywołuje gwałtowny wzrost ilości jonów Al^{3+} , Mn^{2+} oraz Fe^{2+} w roztworze glebowym, co skutkuje zmniejszeniem poboru jonów wapnia. Duże stężenie jonów Al^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} ogranicza jego wchłanianie, z uwagi na ich toksyczne oddziaływanie na nowo tworzone włósniki.

Znaczące dla pobierania jonów wapnia przez roślinę jest występowanie w roztworze glebowym pewnych składników mineralnych. Gdy w glebie występuje duże stężenie jonów NH_4^+ , Mg^{2+} oraz K^+ , proces pobierania wapnia jest mocno ograniczony. Powodem tego jest zubożenie ujemnie naładowanych ładunków cytoplazmy epiblemy, co zmniejsza jej powinowactwo do jonów Ca^{2+} . Dzięki błonie komórkowej jony amonu i potasu łatwiej wnikają przez epiblemę, działając antagonistycznie w stosunku do jonu wapnia. Wchłanianie kationów wapnia zależy od obecności w środowisku glebowym anionów, takich jak jon azotanowy (V), który obniża pH cytoplazmy, tym samym zwiększając pobieranie Ca^{2+} . Oprócz wpływu niektórych anionów na lepsze wchłanianie jonu wapnia przez roślinę możemy wskazać także aniony wpływające negatywnie na ten proces. Przykładem takich jonów są aniony siarczanowe oraz fosforanowe. Tworzą one z kationem wapnia trudno rozpuszczalne sole CaSO_4 , Ca_2HPO_4 oraz $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, unieruchamiając wolny jon Ca^{2+} .

Zasolenie jest czynnikiem ograniczającym pobieranie wapnia. Do zasolenia dochodzi na terenach, dla których charakterystyczne są: mała ilość opadów atmosferycznych oraz wysokie temperatury powietrza. Takie warunki powodują wzrost stężenia jonów sodu w roztworze glebowym. Występowanie tego składnika w glebie ma zarówno pośredni, jak i bezpośredni



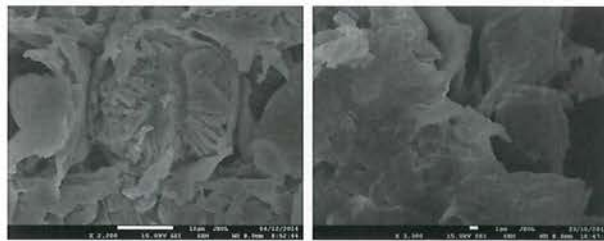
Fot. 3. Fotografie przedstawiają formy biomineralne występujące na liściach roślin z miejsca kontrolnego. Z lewej: *Phragmites australis* (C, O, Si, K, Cl – cząstki wzbogacone w sylwin), z prawej: *Calamagrostis epigejos* (KCl, Si, C, O – sylwin). Kontrola Muchowiec 2014

wpływ na sorbowanie jonów wapnia. Bezpośrednią przyczyną ograniczenia i zmniejszenia pobierania Ca^{2+} jest zubożenie ujemnie naładowanych obszarów cytoplazmy komórek epiblemy jonami Na^+ . Pośredni wpływ zasolenia odnosi się do ograniczenia rozwoju nowych korzeni [5].



Fot. 4. Formy krystaliczne w strukturze komórkowej (z lewej) i na powierzchni liścia (z prawej) osobników odpowiednio *Phragmites Australis* (C, O, S, Ca, K, Si, Cl, Mg) i *Calamagrostis epigejos* (C, O, Si, Al, Ca, Mg, K, Ti, Fe) zebranych z hałdy węglowej. Hałda Kopalni Mysłowice 2014

Kryształy CaO_x tworzą różnorodne struktury. Mogą występować w wielu organach roślinnych (korzenie, liście, owoce), przyjmować różne kształty, np. druzdy, rafidy, styloidy, kryształy pryzmatyczne oraz postaci drobnego piasku. Obecność tych kryształów w roślinach wyższych jest związana z depozycją wapnia [2].



Fot. 5. Formy krystaliczne w strukturze komórkowej osobników odpowiednio *Phragmites australis* (C, O, Ca, S – siarczan wapnia z udziałem frakcji organicznej) i *Calamagrostis epigejos* (C, O, Mg, Ca, K, Cl, Si) zebranych z hałdy cynkowo-olowiowej. Hałda Silesia, Świętochłowice 2014

Tworzenie kryształów związków wapnia jest jednym z podstawowych procesów wielu gatunków roślin. Kryształy te po raz pierwszy zaobserwowane w 1600 roku przez Leeuwenhoekę za pomocą prostego mikroskopu. Obserwuje się je w większości tkanek i narządów wewnątrzkomórkowych lub zewnątrzkomórkowych jako depozyt pierwiastków. Depozyty wewnątrzkomórkowe występują często w obrębie wakuoli komórek specjalizacyjnych, tworząc kryształy zwane idioblastami. Badania prowadzone na roślinach uprawnych wykazują gromadzenie szczawianów w zakresie od 3% do 80% w stosunku do suchej masy, przy czym wapń stanowi około 90% kryształów CaO_x [6]. Formom tym przypisano różnorodne funkcje zależne od ich ilości, kształtu, miejsca zdeponowania oraz morfologii, jak również cech komórkowych tkanek, które je wyprodukowały. Duże zróżnicowanie morfologii kryształów, tkanek i rodzajów komórek wykazuje, iż w procesie ewolucji zmieniały się one w wielu aspektach w obrębie królestwa roślin. Połączenie czynników genetycznych i środowiskowych odegrało ważną rolę w ukształtowaniu kryształów związków wapnia oraz zdefiniowaniu odpowiedniej ich funkcji w roślinach. Poznanie przebiegu procesu tworzenia form wapniowych jest istotne dla naszej wiedzy dotyczącej transportu, deponowania i regulacji dostępności wapnia, biosyntezy szczawianu wapnia w tkankach i narządach oraz wyspecjalizowanych mechanizmów obronnych roślin. Kryształy szczawianu wapnia mogą tworzyć nawet skomplikowane kształty. Kryształy w roślinach są tworzone z endogenicznych, syntezowanych kwasów szczawianowych oraz wapnia dostępnego w środowisku. Kwas szczawianowy ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) jest najprostszym dikarboksylovym kwasem organicznym i związkiem utleniającym wytwarzanym w roślinie. Kwas ten często traktowany jest jako toksyna lub produkt końcowy metabolizmu. Może tworzyć bardzo trudno rozpuszczalne kompleksy o złożonej formie kryształów [6].

1.3. Pobieranie i przemieszczanie związków krzemu

Krzem jest drugim najczęściej występującym pierwiastkiem na Ziemi (27,7%) i odgrywa istotną rolę w procesach życiowych roślin. W glebie występuje pod postacią koloidalnej krzemionki, będącej pozostałością po wietrzeniu soli kwasu krzemowego i glinokrzemianów. Ilość krzemionki w roztworze glebowym zależy przede wszystkim od pH gleby oraz ilości tlenków żelaza i aluminium. Krzem przez rośliny wyższe pobierany jest w postaci kwasu ortokrzemowego (H_4SiO_4) i odkładany w epidermie, gdzie – poprzez proces polimeryzacji – następuje jego strącenie do amorficznego ditlenku krzemu

(SiO_2). Podczas transportu do miejsca docelowego, kwas ortokrzemowy musi pozostać niespolimeryzowany, co możliwe jest dzięki asocjacji z innymi związkami organicznymi. Powstają kompleksy wodorowe z grupą aminową (NH_2), a także karboksylową (CO-OH) [7].

Pobieranie krzemu przez roślinę może być pasywne lub aktywne. Transport pasywny odbywa się dzięki dyfuzji: jony wraz z wodą przemieszczają się w pobliżu egzodermy, gdzie następuje ich sorpcja w ujemnie naładowanych miejscach ściany komórkowej. Proces bierny zachodzi zgodnie z gradientem stężeń i w dużej mierze zależy od transpiracji zachodzącej w nadziemnych częściach roślin. Odparowywanie wody ze struktur zielonych rośliny skutkuje wzrostem ciśnienia hydrostatycznego w ksylemie, podnosząc słupek wody z roztworu glebowego. Jednak istnieje alternatywny sposób transportu krzemionki: jest nim transport aktywny odbywający się pod ścisłą kontrolą rośliny. Polega on na przenikaniu cząstek mineralnych poprzez błonę cytoplazmatyczną do wnętrza rośliny. Proces ten zachodzi dzięki hydrolizie adenosynotrójfosforanu (ATP) i wytwarza energię potrzebną do wychwytu i przewozu kwasu ortokrzemowego. Większość zaabsorbowanej krzemionki (90%) przekształcana jest w różne struktury krzemowo-celulozowe i fitolity, które w ostatnich latach stały się obiektem badań ze względu na szerokie występowanie i różnorodność morfologiczną. Fitolity mogą odzwierciedlać w ten sposób środowisko, w którym występują, a także cechy powiązane z metabolizmem konkretnych gatunków roślin [8, 9].

Wytwarzanie fitolitów determinuje wzorce, w których następuje odkładanie krzemionki. Wzorce charakteryzują się specjalnymi właściwościami metabolicznymi, będące cechą charakterystyczną dla każdego gatunku roślin wyższych. Komórki krzemionkowe są bardzo szybko pozbawiane jądra, a cytoplazma zanika we wczesnej fazie powstawania liści, by móc wypełnić ją stałą krzemionką. Typowe komórki wzorcowe mają bardzo duże jądro i liczne mitochondria wytwarzające energię, gdy są młode, co sugeruje, że są one zaprogramowane do takiego rodzaju aktywności. Fitolity powstają w takich komórkach bez nakładu energii, przez polimeryzację kwasu krzemowego, gdy jego stężenie przekracza 2 mM [9].

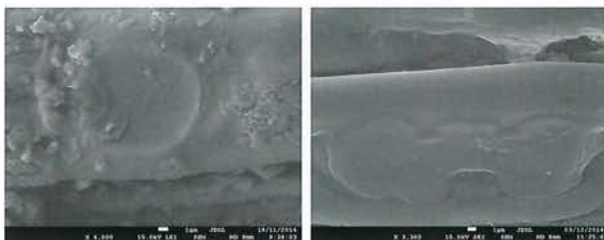
Fitolity składają się głównie z amorficznej krzemionki z dodatkiem wody oraz niewielkiej ilości różnych pierwiastków np. aluminium, żelaza, manganu, magnezu, fosforu, miedzi, azotu i węgla. Wielkość fitolitów waha się w zakresie od 5 do 200 μm , jednak najczęściej spotyka się fitolity, o rozmiarach w granicach od 10 do 30 μm .

Fitolitom przypisuje się głównie funkcje strukturalne, ochronne i fizjologiczne. Funkcje strukturalne zwiększają sztywność i wytrzymałość roślin, często powodując przy tym ważny efekt uboczny, jakim jest przechwytywanie światła słonecznego. Liście roślin są tym bardziej wyprostowane, im więcej tworów krzemionkowych w nich się znajduje. Liście położone niżej, dzięki fitolitom mogą zyskać lepszy dostęp do światła, co w sposób znaczący zwiększa aktywność fotosyntezy.

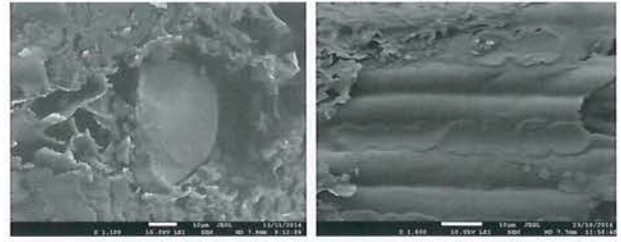
Funkcje fizjologiczne obejmują interakcję krzemionki z innymi procesami zachodzącymi w roślinie, albo w środowisku jej wzrostu. Niedawno zostały poznane fizjologiczne uzasadnienia dla powstawania fitolitów w roślinie. Dytlenek krzemu może łagodzić toksyczne działanie glinu i manganu, które są pochłaniane przez roślinę wraz z innymi substancjami z gleby. Dowiodły tego doświadczenia, które wskazują, że dodanie krzemu do pożywki zmniejsza szkodliwy wpływ aluminium i manganu na wzrost rośliny. Odkładanie się stałej krzemionki wraz z glinem w pobliżu komórek zostało zaobserwowane u wielu gatunków roślin. W związku z tym jest to istotny mechanizm detoksykacyjny rośliny i może on polegać na wiązaniu metali ciężkich przez krzemionkę i osadzenie ich w różnych krzemowych tworach, także w fitolitach [10].

Pełnione przez biominerały funkcje ochronne mają za zadanie uodpornić roślinę na grzyby chorobotwórcze, atakujące tkanki roślinne. Odkładające się twory krzemionkowe zwiększają gęstość tkanek roślinnych, sprawiając, że roślina jest trudniejsza do spenetrowania i bardziej wytrzymała na uszkodzenia mechaniczne.

W obrębie blaszki liściowej badanych próbek *Calamagrostis epigejos* dostrzeżono znaczne ilości fitolitów różniących się kształtem. Zdecydowana różnorodność fitolitów w badanych roślinach jest najprawdopodobniej spowodowana różnorodnością wzorców (komórek, bądź tkanek), w których krzemionka jest deponowana. Dostrzeżono także pewne różnice



Fot. 6. Formy fitolitów w strukturze komórkowej osobników odpowiednio *Phragmites australis* (z lewej, fitolit o średnicy 13 μm) oraz *Calamagrostis epigejos* (z prawej, fitolit jednoelementowy o charakterystycznym pokroju) zebranych z hałdy cynkowo-olowiowej. Kontrola Muchowiec 2014



Fot. 7. Formy fitolitów zaobserwowane w strukturze badanych traw odpowiednio *Phragmites australis* (z lewej, przekrój przez tkankę i fitolit znajdujący się w komórkach epidermalnych, bezpośrednio powiązanych z procesem ewapotranspiracji rośliny) i *Calamagrostis epigejos* (z prawej, fitolity o kształcie jednoelementowym, zlokalizowane między dobrze widoczną warstwą epidermy) z hałdy węglowej. Hałda Kopalni Mysłowice 2014

w morfologii fitolitów w obrębie jednego gatunku zależnie od typu badanych terenów, co może być spowodowane obecnością metali ciężkich w komórkach wzorcowych, co powoduje ich deformację. Bardziej subtelne różnice w morfologii fitolitów zauważono w przypadku rośliny *Phragmites australis*.



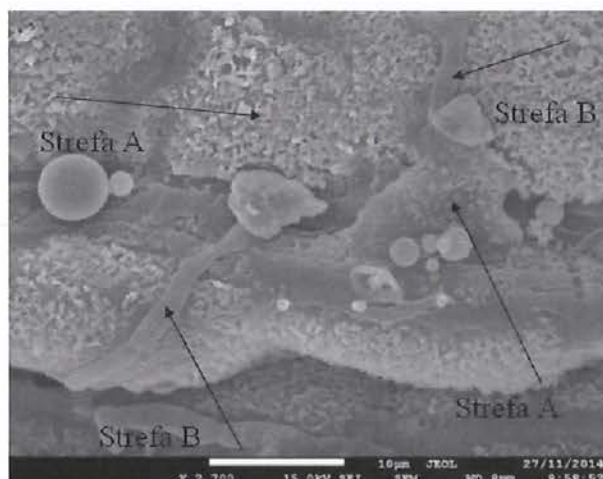
Fot. 8. Formy fitolitów zaobserwowane w strukturze badanych traw odpowiednio *Phragmites australis* (z lewej, fitolity pokryte woskową warstwą położone w epidermalnej części rośliny) i *Calamagrostis epigejos* (z prawej, Fitolit o długości 12 μm i szerokości 7 μm) zebranych z hałdy cynkowo-olowiowej. Hałda Silesia Świętochłowice 2014

1.4. Woski. Woski to mieszaniny związków chemicznych gromadzonych na powierzchni i wewnątrz kutykuli. Pod względem chemicznym są polimerami o charakterze hydrofobowym. Woski dzieli się na dwie grupy: woski epikutykularne występujące na powierzchni rośliny i woski intrakutykularne znajdujące się wewnątrz kutykuli. Zbudowane są głównie z węglowodorów, alkoholi pierwszorzędowych i kwasów tłuszczowych nasyconych i nienasyconych. Na skład wosku w roślinie mają wpływ czynniki atmosferyczne takie jak: temperatura, nasłonecznienie, intensywność promieniowania UV, dostępność dwutlenku węgla czy przemiany pór roku. Obecnie do klasyfikacji form wosku stosuje się system zaproponowany przez Barhlotta [11–13] na podstawie 13 tysięcy gatunków ze wszystkich najistotniejszych grup roślin nasiennych. Projekt

Barhlotta dotyczy tworów woskowych, które sklasyfikowano i podzielono na 3 główne grupy: 1) filmy, amorficzne cienkie powłoki, które w czasie przysychania epidermy struktury nie ulegają spękanom; 2) warstwy skorupiaste, grubsze od biofilmu i cechujące się nierówną powierzchnią, w czasie przysychania epidermy ulegają spękaniu i rozpadają się na mniejsze części (dzielą się na 3 podgrupy: warstwy gładkie, skorupy i warstwy pękające); 3) formy krystaliczne, występujące jako płyty, płytki, rurki, grudki i nici.

Woski dostarczane są na powierzchnię kutykuli w formie monomerów i tam wiążą się i krystalizują [13]. Obecnie istnieje wiele hipotez dotyczących powstawania epikutycznych wosków na powierzchni roślin. Składniki woskowe mogą przenikać przez błonę, ścianę komórkową, epidermę i dopiero wtedy wydostają się na zewnątrz powierzchni rośliny. Możliwe, że dla ułatwienia procesu wydzielniczego rośliny składniki te przechodzą przez tzw. pory znajdujące się w kutykuli oraz w epidermie. Proces ten może przebiegać na zasadzie dyfuzji prostej, która zachodzi zgodnie z gradientem stężeń, nie wymaga dodatkowej energii i jest procesem biernym. Podczas tego procesu następuje przemieszczanie się cząsteczek na zasadzie ich losowych ruchów. Związki będą przedostawać się ze środowiska o wyższym potencjale elektrochemicznym do środowiska, gdzie potencjał będzie niższy. Cząsteczkami transportowanymi podczas tego procesu są cząsteczki polarne i niepolarne (np. H_2O i CO_2) oraz cząsteczki hydrofobowe (np. węglowodory, reszty kwasów tłuszczowych). Transport cząstek oraz substancji odbywa się efektywnie na krótkich dystansach [16, 18]. Według Riederera i Schreiberera [16] woski są cienkimi i stabilnymi barierami, a ich struktura molekularna różni się stopniem uporządkowania i ruchliwością cząstek. Wyróżnia się 3 strefy: strefa A charakteryzuje się występowaniem wosków w formie krystalicznej, strefa B jest stałą amorficzną formą woskową, która wypełnia przestrzeń pomiędzy sąsiednimi płatami strefy A. Z kolei strefa D jest stałą warstwą wosku w formie amorficznej, która wraz ze wzrostem temperatury zmienia się w formę ciekłą. Powiększenie się krystalicznej strefy A powoduje, że proces dyfuzji substancji staje się bardzo skomplikowany. Przepuszczalność bariery woskowej zależna jest od ilości i grubości krystaloidów występujących na powierzchni liścia [16].

Podczas obserwacji pod mikroskopem SEM tylko na powierzchni liścia trzciny pospolitej zaobserwowano strefy woskowe A i B (Fot. 9), które opracowano zgodnie z pracą Riederera i Schreiberera [16]. Strefa A to woski, które występują pod postacią krystaloidów powierzchniowych, strefa B jest woskiem amorficznym, który występuje pomiędzy warstwami



Fot. 9. Woski na powierzchni liścia *Phragmites australis* zebra- nego na stanowisku kontrolnym (Muchowiec 2014)

strefy A. Istnieje, więc możliwość, że strefa B może występować na zewnątrz powierzchni obszaru strefy A [16].

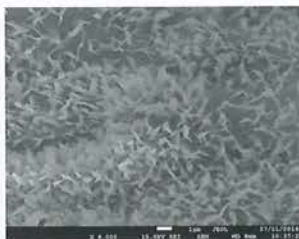
Proces powstawania wosków może przebiegać również w drodze egzocytozy. Egzocytoza jest procesem, podczas którego tworzące się pęcherzyki przenoszą białka i lipidy pomiędzy retikulum endoplazmatycznym (ER), aparatem Golgiego i błoną komórkową. Odrzynające się od ER pęcherzyki przemieszczają się poprzez aparat Golgiego, a po dotarciu do błony komórkowej spajają się z nią. Substancje (białka lub lipidy), które się w nich znajdują, są wbudowywane w błonę lub usuwane na zewnątrz komórki. Ponadto istnieje też możliwość resorpcji składników woskowych wydzielonych na powierzchni rośliny. Mogą być transportowane z powrotem w głąb komórek epidermy, w których zostaną poddane ponownemu metabolizmowi lub przekształceniu w inne związki wosku. Składniki woskowe mogą także odparować do atmosfery lub zostać usunięte poprzez erozję [14, 15, 17].

Główną funkcją wosku jest wytworzenie mechanicznej bariery, która ogranicza penetrację patogenów. Woski chronią tkanki roślinne również przed uszkodzeniami mechanicznymi spowodowanymi wiatrem czy opadami atmosferycznymi. Ich pokrywa chroni roślinę przed dużymi wahaniami temperatury oraz przed nadmiernym promieniowaniem UV. Woski wytwarzają fyllosferę będącą miejscem życia organizmów na powierzchni liścia. Odpowiedzialne są również za proces transpiracji w roślinie, chroniąc ją przed nadmierną utratą wody. Woski krystaliczne pełnią funkcje oczyszczającą w roślinie dzięki tak zwanemu efektowi lotosu [13].

Badane trawy *Calamagrostis epigejos* i *Phragmites australis* różnią się ze względu na tworzone struktury



Wosk krystaloidowy otaczający aparat szparkowy



Krystaliczny wosk otaczający aparat szparkowy



Aparat szparkowy otoczony woskiem



Aparat szparkowy pokryty woskami krystaloidowymi



Agregaty kulistych wosków. C, O, Si, K



Warstwa skorupiasta wosku



Wosk krystaliczny



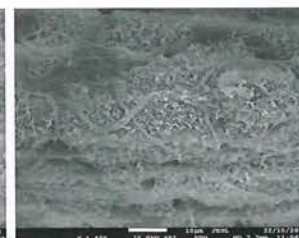
Skupiskowa forma wosku

Fot. 10. Formy wosków powierzchni górnej liści traw odpowiednio *Phragmites australis* (z lewej) i *Calamagrostis epigejos* (z prawej) zebranych z miejsca kontrolnego. Muchowiec 2014 – kontrola – powierzchnia górna liścia

i formy woskowe. Analizy chemiczne wykazały występowanie w woskach tlenku żelaza, związków wapnia, potasu, chloru, magnezu, siarki, glinu i krzemu. Związki te mogą pochodzić z dwóch źródeł: mogą przedostawać się do rośliny wraz z wodą z gleby systemem korzeniowym lub z aerozolem powietrza osadzającym się na powierzchni liści. Stwierdzono, że formy krystaliczne i warstwy skorupiaste zawierają w wielu przypadkach dużą ilość krzemu. Krzem w woskach odpowiedzialny



Wosk krystaliczny



Krystaloidy i wycieki wosku na powierzchni

Fot. 12. Formy wosków powierzchni górnej liści traw odpowiednio *Phragmites australis* (z lewej) i *Calamagrostis epigejos* (z prawej) zebranych z hałdy cynkowo-olowiowej. Hałda Silesia Świętochłowice 2014

jest za usztywnienie wosków. Woski krystaliczne i warstwy skorupiaste mają zróżnicowaną grubość i wielkość. Obecność związków wapnia w składzie wosków może świadczyć o tym, że woski są ich nośnikami i stają się one zarodkami krystalizacji obserwowanych form krystalicznych. Ciekawą i rzadką formą wosków powierzchniowych były woski rurkowane, które najliczniej występowały na powierzchni liścia *Phragmites australis* z terenów hałdy węglowej Kopalni Mysłowice. Zawierały one domieszki sodu oraz wapnia. Sód występujący w wosku trzciny może pochodzić z zasolonych wód kopalnianych pobieranych z gleby przez system korzeniowy.

2. Wnioski

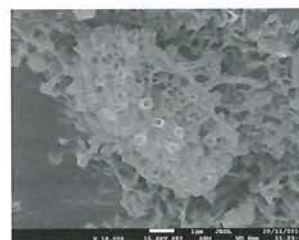
Badania prowadzone na osobnikach dwóch gatunków traw, *Phragmites australis* (trzcina pospolita) i *Calamagrostis epigejos* (trzcinnik piaskowy), pochodzących z siedlisk dwóch różnych typów terenów przemysłowych oraz ze stanowiska kontrolnego, potwierdziły występowanie form krystalicznych siarcza-



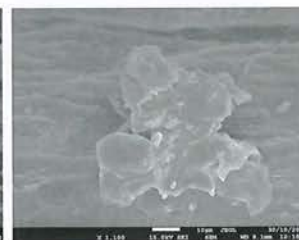
Zaciekowy wosk



Kanały wosku, woski krystaloidowe i skupisko wosku



Skupisko woskowych rurek. C, O, Na, Cl, K, Ca



Skupisko wosku

Fot. 11. Formy wosków powierzchni górnej liści traw odpowiednio *Phragmites australis* (z lewej) i *Calamagrostis epigejos* (z prawej) zebranych z hałdy węglowej. Hałda Kopalni Mysłowice 2014

nów i tlenków wapnia opisanych w literaturze a także występowanie form wielomineralnych. W badaniach wykazano obecność następujących typów kryształów: pryzmatyczne, kubiczne, kuliste, druzo, rafidy, styloidy, piasek krystaliczny, a także – nienależącą do form krystalicznych – postać amorficznego węgla wapnia (ACC).

Do wytworzenia wyżej wymienionych bogatych struktur wielomineralnych mogły przyczynić się czynniki środowiskowe (stres abiotyczny oraz zanieczyszczenia) występujące na badanych terenach antropogenicznych (hałda węglowa, hałda pohutnicza).

Powstałym biominerałom przypisuje się różne funkcje, takie jak prowadzenie detoksykacji metali ciężkich i innych zanieczyszczeń występujących w glebie. Związki wapnia i krzemu łagodzą wpływ metali ciężkich lub innych zanieczyszczeń pobranych przez roślinę.

Ich występowanie jest spowodowane prawdopodobnie potrzebą utrzymania:

- odpowiedniej homeostazy wapnia i krzemu (usuwanie lub regulacja nadmiaru danego pierwiastka),
- wzmacnianiem rośliny, (gdy struktury wapniowe posiadają domieszkę krzemu lub glino-krzemianów),
- detoksykacją (szczególnie pierwiastków takich jak Al, Fe),
- ochroną i odbijaniem promieni UV, (gdy struktury są wydzielane na zewnątrz lub wbudowywane w warstwę zewnętrzną wosków).

W badaniach dotyczących odkładania wapnia w postaci kryształów, prowadzonych na liściach *Morus australis* (gatunek morwy) wykazano, że liczba kryształów wapiennych w liściach zmniejszyła się podczas niedoboru związków wapnia w glebie. Wskazuje to, iż akumulacja pierwiastków w postaci kryształów maleje w roślinach w sytuacji niedoboru danego składnika w glebie. Z przeprowadzonych w pracy analiz chemicznych EDX wynika, że u obu gatunków traw, *Calamagrostis epigejos* i *Phragmites australis*, występują wyższe stężenia wapnia oraz magnezu w siedliskach antropogenicznych w porównaniu z okazami pochodzącymi z siedlisk kontrolnych. W próbach liści osobników gatunku *Phragmites australis* pochodzących z siedlisk terenów przemysłowych wykazano zwiększoną ilość form mineralnych z obecnością siarki, w porównaniu do liści osobników tego samego gatunku pochodzącego z siedlisk terenu kontrolnego. Ta większa różnorodność form mineralnych u obu gatunków traw może świadczyć o prowadzonych przez rośliny procesów detoksykacyjnych lub unieczynnających związki szkodliwe pobrane z gleby. Obecność znacznej ilości węgla i tlenu w formach biomineralnych może świadczyć o obecności w ich strukturze na-

nowłókien organicznych, co pokazują najnowsze badania [19].

Woski występujące na liściach badanych traw, mogą stanowić czynnik inicjujący proces biomineralizacji, a tym samym tworzenia różnych form i struktur krystalicznych w strukturach rośliny.

Literatura

- [1] Biomineralization. H. C. W. Skinner Yale University, New Haven, CT, USA and A. H. Jahren Johns Hopkins University, Baltimore, MD, USA.
- [2] Vincent R., Franceschi P., Nakata A. Calcium Oxalate in Plants: Formation and Function. School of Biological Sciences, Washington State University, Pullman, Washington. *Annu Rev Plant Biol.* 2005;56: 41–71.
- [3] Czerwiński W. Fizjologia roślin. PWN, Warszawa 1976.
- [4] Tretyń A. Wapń w komórkach eukariotycznych. PWN, Warszawa 1994.
- [5] Wójcik P. Odżywianie się roślin wyższych wapniem. *Wiadomości botaniczne.* 42(3/4): 41–52, 1998.
- [6] Honghua H., Bleby T. M., Erik J. Veneklaas E. J., Lambers H., Kuo J. Morphologies and elemental compositions of calcium crystals in phyllodes and branchlets of *Acacia roborum* (Leguminosae: Mimosoideae). *Annals of Botany* Page 1 of 10. School of Plant Biology and Centre for Microscopy, Characterisation & Analysis, The University of Western Australia, 35 Stirling Highway, Crawley, WA 6009, Australia.
- [7] Tadeusz Lityński, Halina Jurkowska. Żyzność i odżywianie się roślin. PWN, Warszawa 1982.
- [8] Jian Feng Ma, Naoki Yamaji. Silicon uptake and accumulation in higher plants.
- [9] Dolores R. Piperno. Phytoliths, a comprehensive guide for archeologists and paleoecologists. AltaMira Press. 2006.
- [10] Dolores R. Piperno. Phytolith analysis: An Archaeological and Geological perspective. 1988.
- [11] K. Koch, B. Bhushan, W. Bartlott, Multifunctional surface structures of plants. *Progress in Materials science* 54, 2009, 137–178.
- [12] A. Dommissie, A. Niemietz, W. Barthlott, K. Wandelt, K. Koch, „Nanostructure of epicuticular plant waxes: Self-assembly of wax tubules”, *Surface Science* 603, 2009.
- [13] D. Tomaszewski, „Czym są pokryte rośliny? O kutykuli i warstwie Wosków epikutylarnych” 2007.
- [14] Jetter R., Schäffer S.: „Chemical Composition of the *Prunus laurocerasus* Leaf Surface. Dynamic Changes of the Epicuticular Wax Film during Leaf Development” *Plant Physiol.* 2001 Aug; 126(4): 1725–1737.
- [15] Kunst L., Samuels A. L.: „Biosynthesis and secretion of plant cuticular wax”. *Progress in Lipid Research* 42 (2003), 51–80.
- [16] Riederer M. and Lukas Schreiber: „Waxes- The transport barriers of plant cuticles”, http://www.researchgate.net/profile/Markus_Riederer/publication/256442648/_Waxes_the_transport_barriers_of_plant_cuticles/links/0c96052ad603a7fb5000000.pdf (dostęp: 16.05.2015).

- [17] Yeats T. H. and Rose J. K. C.: „The Formation and Function of Plant Cuticles” 129 *Plant Physiology Preview*. 2013.
- [18] <http://biotechnologia.pl/biotechnologia/artykuly/transport-przez-blony-czesc-i-dyfuzja-dyfuzja-ulatwiona-transport-aktywny,617> (dostęp: 14.05.2015).
- [19] Kulak Alexander, Pengcheng Yang, Mona Semsarilar, Oscar Cespedes, Yi-Yeoun Kim, Steven P. Armes, Fiona C. Meldrum, „Bio-inspired Composite Crystals. Incorporation of nanoparticles in calcite and zinc oxide single crystal” *ECCG 5*, 8–11 September 2015, Bologna, Italy.

KRONIKA POLSKIEGO TOWARZYSTWA FIZYCZNEGO

Młodzież tworząca Grupę Twórczą Quark reprezentowała Polskę na Międzynarodowej Konferencji Młodych Naukowców ICYS 2016, która odbyła się w Cluj-Napoca w Rumunii w dniach od 16-23 kwietnia 2016.

Grupa Twórcza Quark rozwija zainteresowania i stymuluje uzdolnienia, chcąc zainteresować młodzież fizyką. Aktualnie grupa obchodzi 40-lecie. Autorka i pomysłodawczyni Grupy, fizyk Urszula Woźnikowska-Bezak z wielką radością informuje o zdobytych podczas ICYS 2016 pięciu medalach – 1 złoty medal, 3 srebrne medale oraz 1 brązowy medal.

W Konferencji ICYS 2016 wzięło udział łącznie ponad 220 uczestników, opiekunów i obserwatorów z 27 państw. Byli to młodzi pasjonaci nauki z Holandii, Niemiec, Czech, Białorusi, Litwy, Ukrainy, Indonezji, Rumunii, Tajlandii, Węgier, Malezji, Indii, Gruzji, Serbii, Iranu, Rosji, Turcji, Chorwacji, Macedonii, Grecji, Brazylii, Singapuru i POLSKI. Obecni byli obserwatorzy ze Sri Lanki, Francji, Bułgarii i Ghany.

Członkami jury byli naukowcy i nauczyciele – przedstawiciele różnych państw.

W Konferencji wzięła również udział laborantka Pracowni Fizyki Pałacu Młodzieży w Katowicach – mgr inż. Emilia Pasamonik oraz prof. dr hab. Maciej Kolwas z Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Zawody odbywały się w języku angielskim w 5 kategoriach:

fizyka, fizyka a ekologia, fizyka inżynierska, informatyka oraz matematyka. Podczas odrębnej konkurencji, jaką jest sesja plakatowa, oceniano postery przygotowane przez uczestników ICYS 2016.

Organizatorzy Konferencji zadbałi o różnego rodzaju atrakcje dla uczestników. Zorganizowano gry i zabawy integracyjne m.in. Dyskoteka, Gry przełamujące lody, podczas których młodzież z całego świata musiała wspólnymi siłami wykonać 8 zadań na terenie hotelu.

Ciekawym punktem programu była Noc Kulturowa, dzięki której uczestnicy mogli wzajemnie poznać obyczaje panujące w ich krajach. Szczególnie popularne było wspólne wykonywanie narodowych tańców tradycyjnych. Młodzież z Polski poczęstowała swoich zagranicznych kolegów pyszną polską czekoladą i cukierkami. Dzięki przedstawieniu teatralnemu rumuńskiej młodzieży poznaliśmy historię, z której słynie Transylwania i Rumunia, a więc historię hrabiego Drakuli.

Młodzież zwiedzała centrum oraz starą część miasta Cluj-Napoca, odwiedziła także znajdujące się w tym mieście Muzeum Etnograficzne oraz Ogród Botaniczny. Kolejnego dnia wycieczek uczestnicy z całego świata mieli okazję zwiedzić piękną kopalnię soli w Turdzie, ze wszystkimi jej podziemnymi atrakcjami. Następnie udali się do miasta Alba Iulia,

gdzie znajduje się zabytkowy kompleks fortyfikacyjny Karolina m.in. z katedrą, murami obronnymi, a także wykopaliska archeologiczne z czasów starożytnego Rzymu. Na lokalnym stadionie w Cluj-Napoca uczestnicy obserwowali zmagania sportowe rumuńskich studentów w ich narodowej odmianie gry baseball tzw. Oina.

Podziękowania za współpracę z Grupą Twórczą Quark należy złożyć prof. zw. dr hab. Alicji Ratusznej, prof. dr hab. Władysławowi Borgielowi, prof. dr hab. Maciejowi Maśce z Uniwersytetu Śląskiego, prof. dr hab. Annie Pazdur, prof. dr hab. inż. Andrzejowi Bluszczowi, dr Joachimowi Gmyrkowi z Politechniki Śląskiej w Gliwicach, prof. dr hab. inż. Andrzejowi Ziębie z Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie oraz prof. dr hab. Maciejowi Kolwasowi z Polskiej Akademii Nauk w Warszawie oraz wielu nauczycielom.

Urszula Woźnikowska-Bezak, prezes Stowarzyszenia „Z Nauką w Przyszłość” serdecznie dziękuje za wsparcie organizacyjne, jakie okazały Grupie Twórczej Quark następujące instytucje: Wojewódzki Fundusz Ochrony Środowiska i Gospodarki Wodnej w Katowicach, Miejskie Przedsiębiorstwo Gospodarki Komunalnej w Katowicach, Pałac Młodzieży w Katowicach, Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, TAURON Wytwarzanie SA

Urszula Woźnikowska-Bezak

Ogólnopolski Konkurs Wzrostu Kryształów dla Młodzieży Szkolnej

Ewa Talik [§], Jerzy Jarosz [¶]

[§]Institut Fizyki, Zakład Fizyki Kryształów, Uniwersytet Śląski, Katowice

[¶]Institut Fizyki, Pracownia Dydaktyki Fizyki, Uniwersytet Śląski, Katowice

Streszczenie. Od dwóch lat, w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach organizowane są Ogólnopolskie Konkursy Wzrostu Kryształów dla Młodzieży Szkolnej. Konkursom patronuje Międzynarodowa Unia Krystalografii, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych i Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów. Konkursy cieszą się wielką popularnością, biorą w nich udział setki gimnazjalistów i uczniów szkół ponadgimnazjalnych. Laureaci – autorzy najwyższej ocenionych prac wyjeżdżają w nagrodę wraz z nauczycielem na kilkudniowy pobyt w laboratoriach Europejskiej Organizacji Badań Jądrowych CERN w Genewie.

Wstęp

Ogólnopolskie Konkursy Wzrostu Kryształów dla Młodzieży Szkolnej organizowane są w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach nieprzypadkowo. Od kilkudziesięciu już lat Instytut Fizyki prowadzi bowiem zakrojoną na bardzo szeroką skalę współpracę ze szkolnym systemem edukacji. Co roku organizowane są we wrześniu popularnonaukowe wykłady z fizyki dla szkół ilustrowane znakomitymi eksperymentami, w których bierze udział kilkanaście tysięcy uczniów ze Śląska, Opolszczyzny, Małopolski i województwa łódzkiego. Tematy tych wykładów, znanych jako Osobliwości Świata Fizyki, dobierane są starannie do programów szkolnych jako ich rozwinięcie i rozszerzenie. Wiele z nich poświęcone było budowie i porządkowi materii – *Kryształowe oblicze materii* (2001), *Od klejnotów do mikroprocesora* (2005), *Nanoświat – magia atomów* (2007), *Zajrzyć w świat atomów* (2012) czy *Piękno nano i mikroświata* (2015). Wykłady i zajęcia laboratoryjne dla szkół oferowane są również w czasie całego roku szkolnego i realizowane w salach audytoryjnych Instytutu oraz w laboratoriach Pracowni Dydaktyki Fizyki. Prowadzone są również szkolenia dla nauczycieli, wyjazdy do placówek i instytucji naukowych, w tym do Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych w Warszawie, a także tygodnio-

we szkolenia w największym laboratorium cząstek elementarnych na świecie, w CERN, w Szwajcarii.

W 2013 roku, z okazji Roku Jana Czochochalskiego ogłoszonego przez Sejm RP dla uczczenia pamięci autora słynnej metody hodowli monokryształów, zorganizowano w Instytucie Fizyki UŚ we współpracy z Politechniką Warszawską wystawę interaktywną poświęconą jego sylwetce i wynalazkom, jak również zagadnieniom krystalografii. Bardzo duże zainteresowanie wystawą wśród młodzieży szkolnej umocniło decyzję o zorganizowaniu w następnym roku w Instytucie Fizyki ogólnopolskiego konkursu dla uczniów, którego celem było rozbudzanie zainteresowań naukami przyrodniczymi, upowszechnianie wiedzy krystalograficznej i aktywizacja środowisk szkolnych we współpracy z Uniwersytetem.

Konkursy są adresowane do młodzieży gimnazjalnej i ponadgimnazjalnej. Oczekuje się indywidualnych prac uczniów, które powinny przebiegać pod kontrolą nauczyciela fizyki, chemii lub biologii. Wymagane jest chronologiczne udokumentowanie przebiegu otrzymywania kryształu w postaci zdjęć, filmów i opisów. Nauczyciele dokonują wstępnej selekcji najlepszych prac w szkole i wysyłają je w terminie podanym w harmonogramie konkursu na adres organizatorów.

Dokumentacja z pełnym opisem przebiegu pracy i hodowli trafia do jury jako załącznik wraz z otrzymanymi kryształami. Do kryształów dołączone są obowiązkowo etykiety informacyjne zawierające nazwisko i wiek autora pracy, nazwę szkoły, skład chemiczny i masę kryształu.

Nauczycielom i uczniom udostępniane są materiały pomocnicze do pobrania przez internet. Można je wykorzystać do zaznajomienia uczniów z budową materii, strukturami kryształów, zastosowaniem promieniowania rentgenowskiego do badania tych struktur oraz do wprowadzenia uczniów w zagadnienia związane z procesem ich wzrostu. Na stronach internetowych dostępne są podstawowe informacje związane z technikami hodowli i przykładowe recepty na otrzymywanie monokryształów niektórych związków chemicznych [1].

Pierwsza edycja konkursu – 2014

Po raz pierwszy konkurs został zorganizowany dla uczczenia Międzynarodowego Roku Kryształografii, którym był rok 2014. Konkurs został ogłoszony i odbył się w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego, zgodnie ze standardami zalecanymi przez Międzynarodową Unię Kryształografii (IUCr). Takie konkursy odbywały się już wcześniej w wielu krajach na przykład w Kanadzie, Belgii, Francji, Singapurze, Australii. Informacje o konkursach były umieszczane na stronie internetowej IUCr. Regulamin polskiej edycji konkursu opracowano zgodnie z wytycznymi IUCr.

Informacja o konkursie została rozpowszechniona w całej Polsce, a na stronie internetowej Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego zamieszczono regulamin i szczegółowe informacje o konkursie.

Zainteresowanie konkursem okazało się bardzo duże. Do udziału w pierwszej edycji konkursu zgłosiło

się 850 uczniów, 310 nadesłało otrzymane kryształy różnych związków chemicznych, niektórzy po kilka egzemplarzy. Jury pod przewodnictwem prof. Anny Pałaczkowskiej (ITME) i prof. Marii Gdaniec, (Komitet Kryształografii PAN) wyróżniło 17 prac oraz wyłoniło 3 laureatów nagrodzonych wyjazdem do CERN w Genewie.

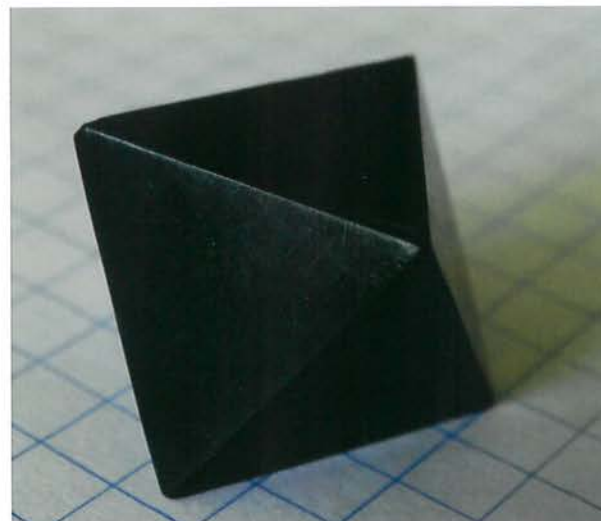
Laureaci, wyróżnieni i nagrodzone kryształy 2014

1 miejsce. Krystyna Suda, Zespół Szkół Chemiczno-Medycznych i Ogólnokształcących, Tarnowskie Góry.

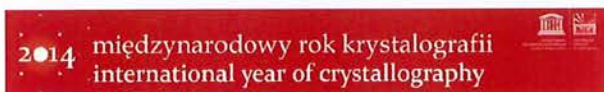


Alun glinowo potasowy z dodatkiem siarczanu chromu (fot. M. Łaciak)

2 miejsce. Sonia Kasierot, Zespół Szkół Chemiczno-Medycznych i Ogólnokształcących, Tarnowskie Góry.



Alun chromowo potasowy (fot. M. Łaciak)



Ogólnopolski Konkurs Wzrostu Kryształów dla młodzieży szkolnej

Organizator:
Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego
Patroni konkursu:
Międzynarodowa Unia Kryształografii IUCr,
Komitet Kryształografii PAN,
Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ITME,
Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów PTWK



Komitet Organizacyjny:
Ewa Talik
Zakład Fizyki Kryształów,
Jerzy Jarosz
Pracownia Dydaktyki Fizyki
oraz
Krzysztof Źwikiel
Zakład Biofizyki i Fizyki Molekularnej
Regulamin konkursu na stronie
<http://fizyka.us.edu.pl/index.php/pl/>

Oblektem badań w kryształografii są przede wszystkim kryształy.

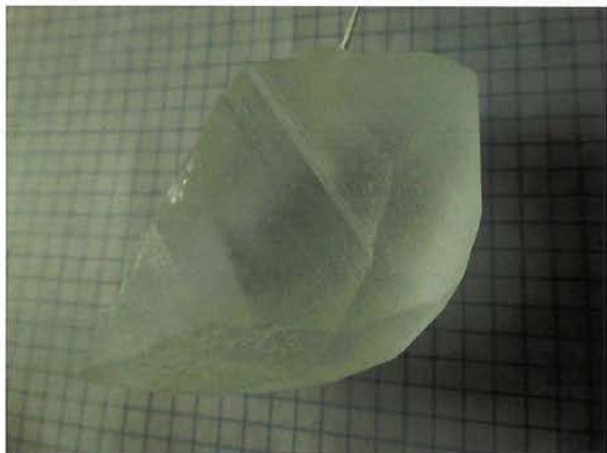
Celem obchodów Międzynarodowego Roku Kryształografii IUCr 2014 jest:

- propagowanie wiedzy o kryształografii, jej narzędziach i obiektach badań, odkryciach, szczególnie tych, które przyczyniły się do rozwoju nauki i przemysłu;
- uświadomienie szerokiemu gronu odbiorców, ważnej roli jaką spełnia kryształografia w fizyce, chemii, biologii, medycynie i farmacji, naukach o żywności, ekologii, technologii oraz w sztuce.

Celem konkursu jest ukazanie ekscytyującego płękną światła kryształów.

Plakat ogłoszeniowy o konkursie z 2014 roku

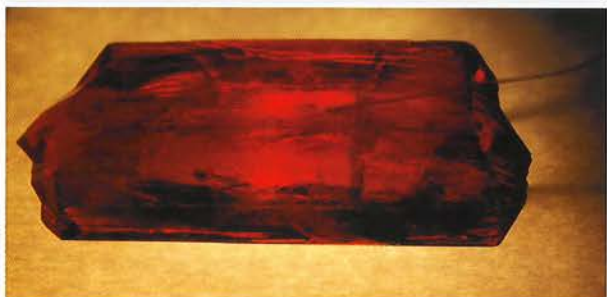
3 miejsce. Patrycja Podobińska, Gimnazjum nr 1, Kamienna Góra



Kwas cytrynowy (fot. M. Łaciak)

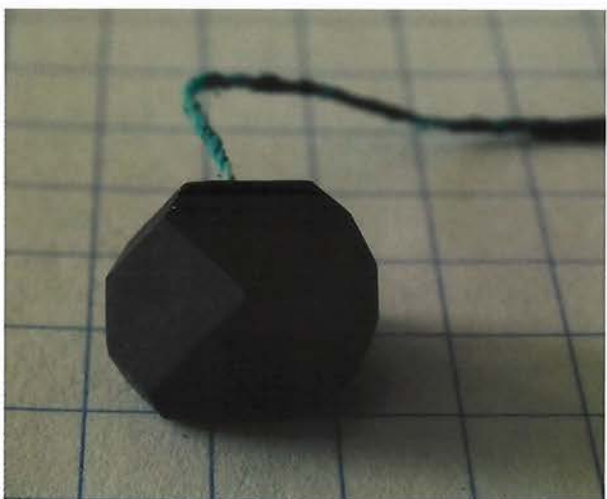
Wyróżnienia

► Paula Piątkowska, ZS nr 1 z Oddziałami Integracyjnymi im. Powstania Warszawskiego, Gimnazjum nr 10, Częstochowa



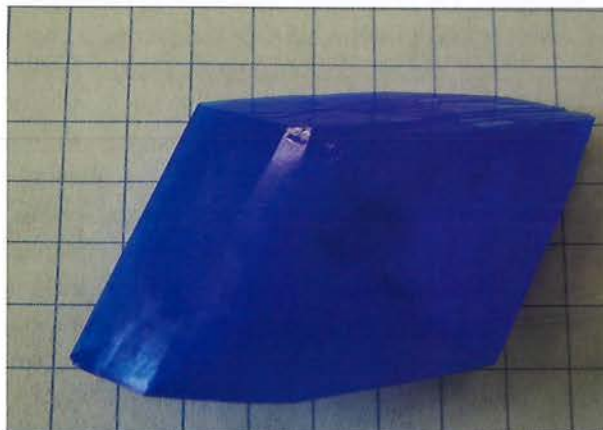
Heksacyanożelazian potasu (fot. M. Łaciak)

► Adam Bartczak, Gimnazjum nr 22 z Oddziałami Integracyjnymi im. St. Staszica, Katowice



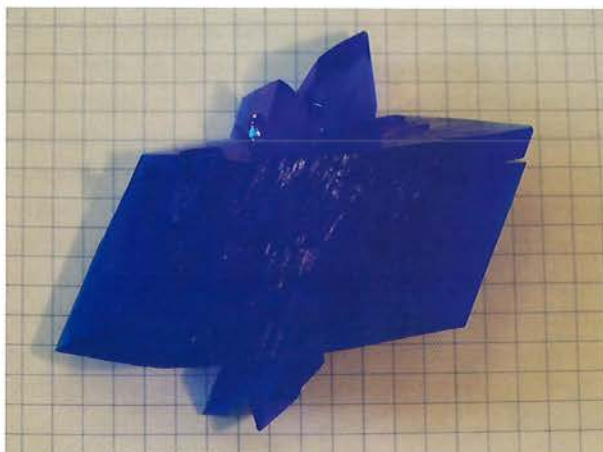
Octan miedzi (fot. M. Łaciak)

► Aleksander Jemielity, Gimnazjum nr 3 im. Jana Pawła II, Gdańsk



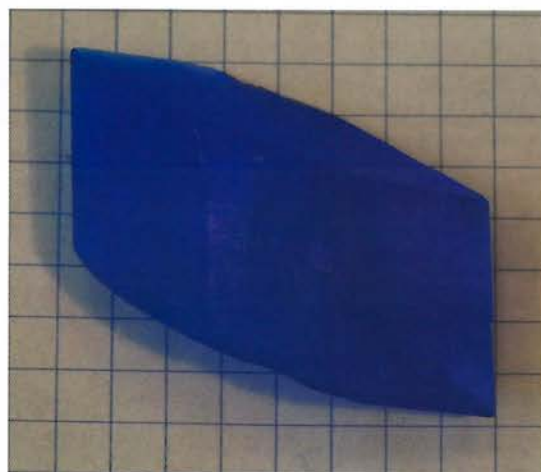
Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Katarzyna Pałucka, Zespół Szkół Gimnazjum Unisław



Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Konrad Majos, Gimnazjum nr 56 im. J. Wybickiego, Poznań



Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Wiktor Mryka, Zespół Szkolno-Przedszkolny Gimnazjum nr 2 im. Jana Pawła II, Paniówki



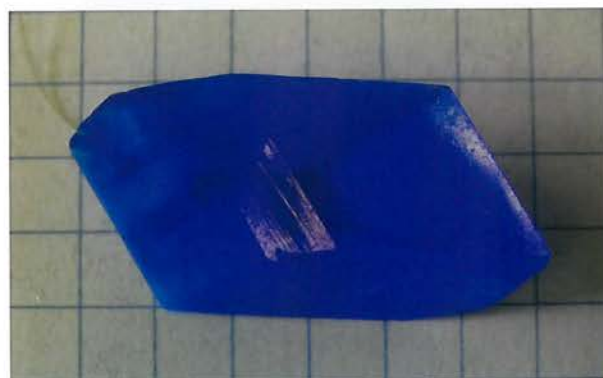
Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Maciej Mentel, ZSO nr 11 Liceum Ogólnokształcące nr 5 Gliwice



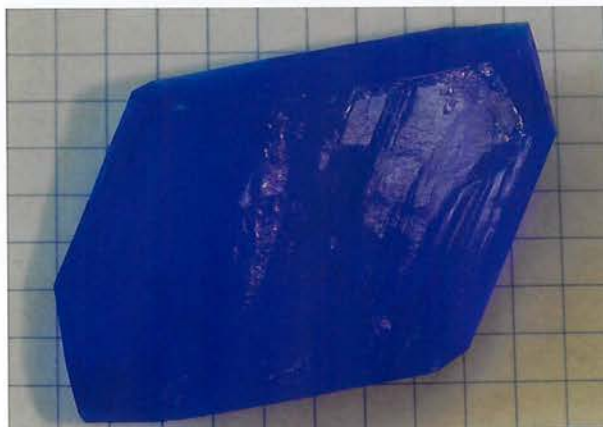
Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Julia Sokołowska, ZS nr 1 z Oddziałami Integracyjnymi im. Powstania Warszawskiego, Gimnazjum nr 10, Częstochowa



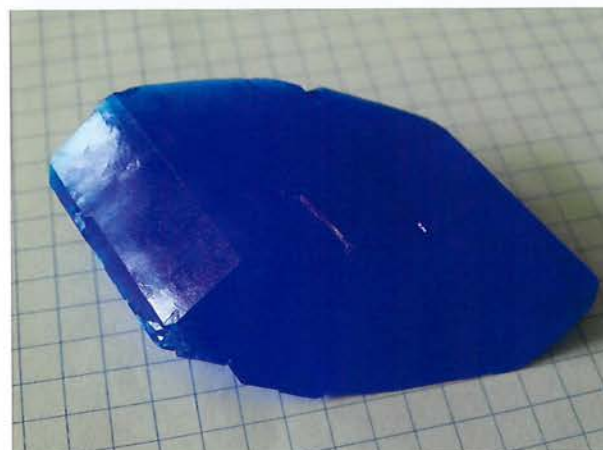
Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Michał Żurawicz, ZS Gastronomicznych im. F. Gajewskiej-Karamać, Gorzów Wielkopolski



Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Martyna Baranowska, Gimnazjum nr 56 im. J. Wybickiego, Poznań



Pentahydrat siarczanu miedzi (fot. M. Łaciak)

► Marta Warżajtis, Gimnazjum w Koziegłowach



Alun glinowo potasowy (fot. M. Łaciak)

► Joanna Koter, Liceum Ogólnokształcące nr 5 im. Jana Pawła II, Toruń



Heksacyjanożelazian potasu (fot. M. Łaciak)

► Stefan Rucki, ZSO nr 4 im. ks. prof. J. Tischnera Gimnazjum nr 26, Poznań



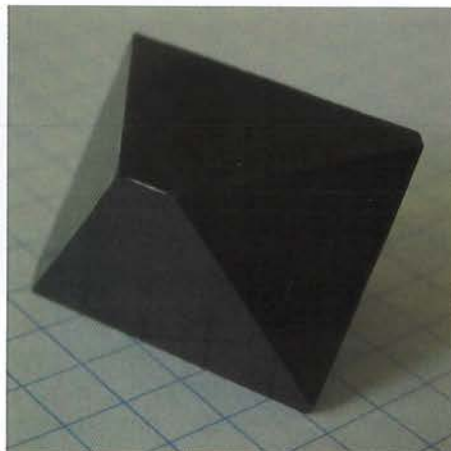
Ałun chromowo potasowy (fot. M. Łaciak)

► Natalia Pradelok, Zespół Szkół Chemiczno-Medycznych i Ogólnokształcących, Tarnowskie Góry



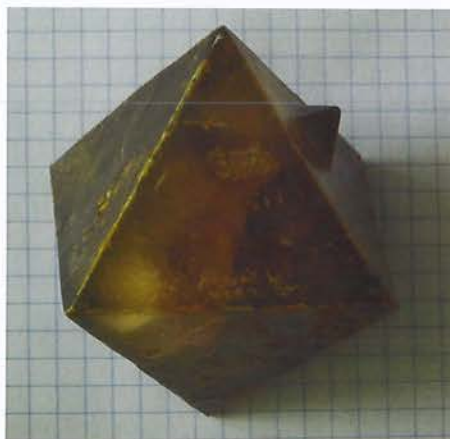
Ałun chromowo potasowy (fot. M. Łaciak)

► Sandra Gorzka, Zespół Szkół Chemiczno-Medycznych i Ogólnokształcących, Tarnowskie Góry



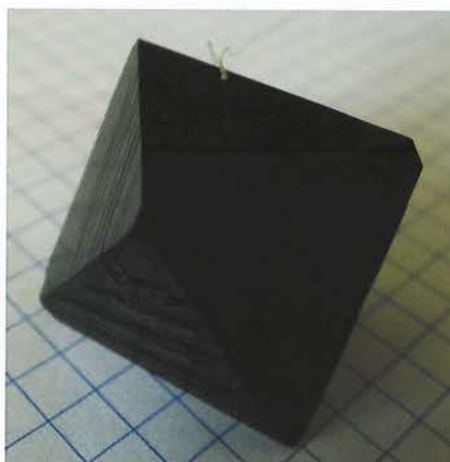
Ałun chromowo amonowy (fot. M. Łaciak)

► Piotr Szczygiel, Gimnazjum im. J. Korczaka, Białochowia



Ałun żelazowo amonowy (fot. M. Łaciak)

► Martyna Gruszka, Akademicki ZSO, Dwujęzyczne Gimnazjum im. J. Słowackiego, Chorzów.



Ałun chromowo potasowy (fot. M. Łaciak)

Dodatkowo Jury wyróżniło szkoły:

› Zespół Szkół Chemiczno-Medycznych i Ogólnokształcących, Tarnowskie Góry, ul. Opolska 26 z opiekunem Danielem Kamińskim,

› Gimnazjum nr 56 im. J. Wybickiego, Poznań ul. Promyk 4 z opiekunem Hanną Moczko.

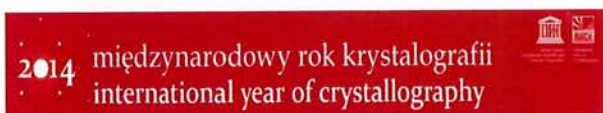
Wyróżniono także uczennicę Małgorzatę Bąk z Gimnazjum nr 2 im. Jana Pawła II, w Lublińcu ul. Droniowicka 45, z opiekunem Elżbietą Górą, za profesjonalnie przygotowaną dokumentację prowadzonej hodowli.

Wręczenie nagród i wyróżnień nastąpiło w dniu 17 czerwca w czasie Sympozjum Obchodów Międzynarodowego Roku Krystalografii w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego ul. Uniwersytecka 4 w Katowicach.

Nagrody ufundowali: Dyrektor Instytutu Fizyki UŚ prof. dr hab. Andrzej Ślebarski (wyjazd Laureatów do CERN) oraz Dyrektor ITME dr Zygmunt Łuczyński (nośniki pamięci).

Patronat nad konkursem objęło Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów i Komitet Krystalografii PAN.

Komitet organizacyjny pracował w składzie: prof. Ewa Talik, dr J. Jarosz, dr K. Ćwikel, dr Aneta Szczygielska, mgr Marcin Łaciak, dr Adam Guzik, dr Magdalena Szubka.



Symposium

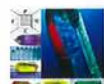
Obchody Międzynarodowego Roku Krystalografii
w Instytucie Fizyki Uniwersytetu Śląskiego

oraz

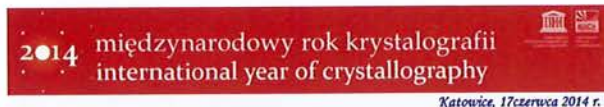
Gala wręczenia nagród laureatom
Ogólnopolskiego Konkursu Wzrostu Kryształów
dla młodzieży szkolnej
17 czerwca 2014

Program

- 10.00 - powitanie gości
Dyrektor IF prof. dr hab. Andrzej Ślebarski
- 10.15 - wystąpienie Pana Prodzickana, prof. dr hab. Romana Wrzaliła
- 10.30 - Wręczenie nagród Laureatom Konkursu
- 11.00 - „Krystalografia w perspektywie historycznej”
prof. dr hab. Maria Gdaniec – przewodnicząca Komisji Krystalografii PAN
- 11.30 „Metoda krystalizacji Czoehrałskiego” – droga do rozwoju światłowej elektroniki
prof. dr hab. Inna Pojęczkowska, ITME
- 12.00 - „Samorganizujące się struktury ciekłokrystaliczne dla fotoniki”
dr Katarzyna Śadeccka, ITME
- 12.40 - wspólna fotografia
- 13.00 - spotkanie w Klubie IF



Plakat Symposium i Gali wręczenia nagród 2014



Ogólnopolski Konkurs Wzrostu Kryształów
dla młodzieży szkolnej

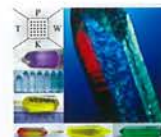
Dyplom

dla
Pani Krystyny Sudy
z Zespołu Szkół Chemiczno – Medycznych
i Ogólnokształcących w Tarnowskich Górach

za zajęcie I miejsca

Przewodnicząca Komisji Krystalografii PAN
prof. dr hab. Maria Gdaniec
Dyrektor Instytutu Fizyki Uniwersytetu Śląskiego
prof. dr hab. Andrzej Ślebarski

Przewodnicząca Zespołu
prof. dr hab. Anna Byjaczekowska
Zespół: prof. dr hab. Ewa Talik,
dr Jerzy Jarosz,
dr Adam Guzik,
dr Magdalena Szubka,
dr Krzysztof Ćwikel



Dyplom Laureatki konkursu edycji 2014 (fot. M. Łaciak)



Dyrektor Instytutu Fizyki prof. Andrzej Ślebarski, podczas rozpoczęcia symposium i gali wręczenia nagród (fot. M. Łaciak)



Prof. E. Talik i dr J. Jarosz – organizatorzy (fot. M. Łaciak)



Jury, wykładowcy i organizatorzy oraz laureaci (fot. M. Łaciak)



Jury konkursu – prof. A. Pajęczkowska, prof. M. Gdaniec oraz prof. E. Talik (fot. M. Łaciak)



Prodziekan Wydziału Matematyki, Fizyki i Chemii UŚ prof. R. Wrzalik wręcza nagrody (fot. M. Łaciak)



Laureaci w CERN (fot. M. Łaciak)

Druga edycja konkursu – 2015

Po sukcesie pierwszej edycji konkursu i rozbudzeniu w wielu szkołach zainteresowania tematyką krystalograficzną oraz zagadnieniami hodowli kryształów ogłoszenie drugiej edycji konkursu stało się wręcz „zapotrzebowaniem społecznym”. Patronat nad II edycją konkursu objęła Międzynarodowa Unia Krystalografii, Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, Politechnika Warszawska oraz UNIPRESS PAN.

Komitet organizacyjny II edycji Konkursu stanowił: prof. Ewa Talik, dr J. Jarosz, prof. dr hab. Dorota Pawlak, dr Aneta Szczygielska, dr Adam Guzik, dr Magdalena Szubka, mgr Marcin Łaciak oraz mgr Karolina Kłodziejczyk.

Ogólnopolski Konkurs Wzrostu Kryształów dla młodzieży szkolnej

II edycja

<p>Organizator: Instytut Fizyki Uniwersytetu Śląskiego</p> <p>Patroni konkursu: Międzynarodowa Unia Krystalografii IUCr, Komitet Krystalografii PAN, Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych ITME, Politechnika Warszawska UNIPRESS PAN Polskie Towarzystwo Wzrostu Kryształów</p>		<p>Komitet Organizacyjny: Ewa Talik Zakład Fizyki Kryształów UŚ, Jerzy Jarosz Pracownia Dydaktyki Fizyki UŚ Dorota Pawlak Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych</p> <p>Regulamin konkursu na stronie http://fizyka.us.edu.pl</p> <p>http://www.iucr2014.org/participate/crystal-growing-competition</p>
--	--	---

Celem konkursu jest:

- zainteresowanie uczniów niezwykłym pięknem światła kryształów;
- popularyzacja wśród środowisk szkolnych wiedzy na temat wzrostu kryształów i krystalografii oraz pokazanie wkładu tych dziedzin w rozwój nauki i techniki;
- uświadomienie szerszemu gronu odbiorców ważnej roli jaką spełnia krystalografia w fizyce, chemii, biologii, medycynie i farmacji, naukach o żywności, ekologii, technologii oraz w sztuce.










Plakat zapowiadający II edycję Konkursu, z roku 2015

W drugiej edycji Konkursu do udziału przystąpiło 500 osób a ponad 200 nadesłało otrzymane kryształy różnych związków chemicznych. Tym razem nadesłane prace były w znacznej części bardziej zaawansowane niż te z pierwszej edycji, a także lepiej udokumentowane i opisane. Podobnie jak w pierwszej edycji konkursu, jury wyłoniło 3 laureatów nagrodzonych wyjazdem do CERN w Genewie oraz przyznało 17 wyróżnień.

Laureaci 2015

1 miejsce. Sabina Głąbik, Zespół Szkół Chemiczno-Medycznych i Ogólnokształcących, Tarnowskie Góry



Alun potasowo-chromowy otoczony alunem glinowo potasowym (fot. M. Łaciak)

2 miejsce. Mateusz Miotk, 10 LO Gdynia Im. Gdyńskich Nauczycieli Bohaterów II Wojny Światowej



Alun glinowo potasowy z domieszką alunu chromowo-potasowego (fot. M. Łaciak)

3 miejsce. Sebastian Niezgodą, Młodzieżowy Ośrodek Wychowawczy, Rudy Raciborskie

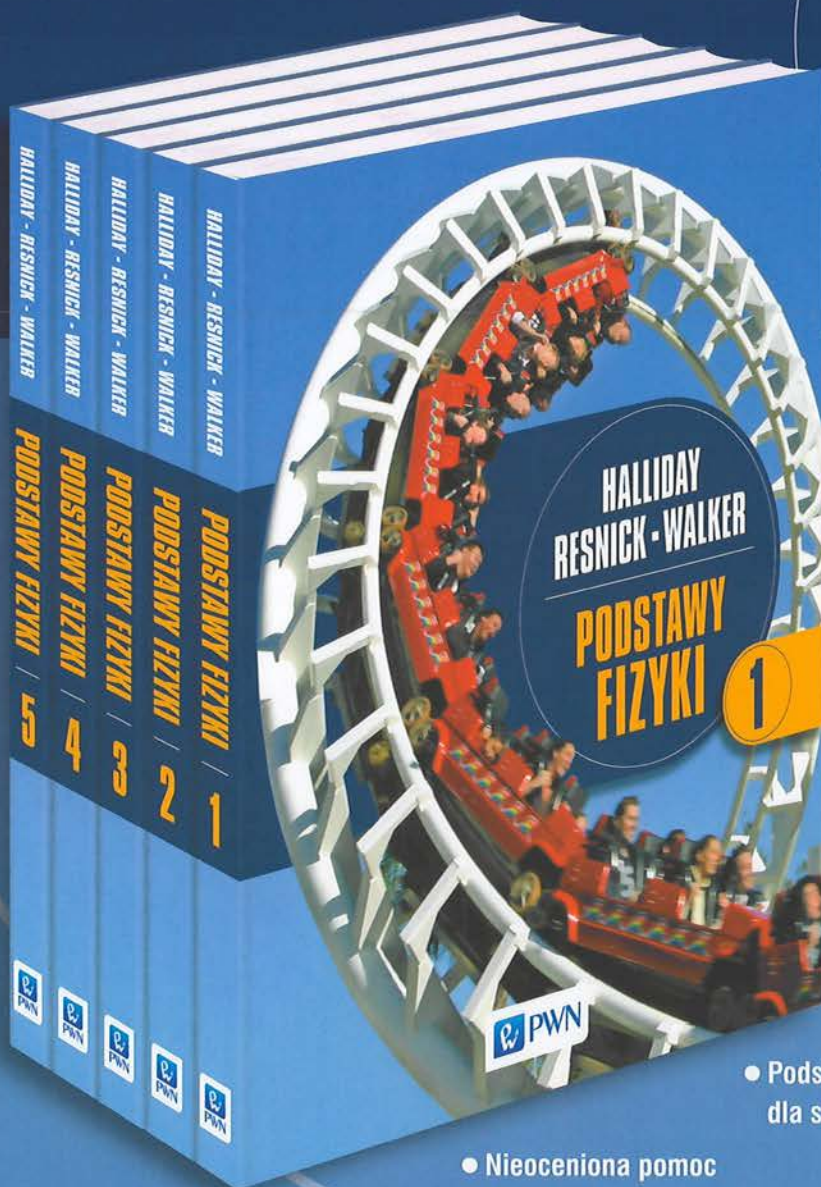
Nowoczesny, przejrzyste napisany, kompletny podręcznik podstaw fizyki, który powstał na podstawie legendarnej już książki Resnicka i Hallidaya. Przedstawia aktualny stan wiedzy, zarówno w rozdziałach związanych z fizyką współczesną, jak i w tych dotyczących fizyki klasycznej. Prezentowany materiał jest bogato ilustrowany i poparty wieloma przykładami, a aparat matematyczny ograniczony do niezbędnego minimum. Uzupełnieniem książki są wykazy niektórych danych astronomicznych, współczynników zamiany jednostek, wzorów matematycznych, właściwości pierwiastków, wybranych stałych i właściwości fizycznych, a także układ okresowy pierwiastków oraz skorowidz pojęć.

Kultowy podręcznik NOWE WYDANIE!

HALLIDAY
RESNICK · WALKER

PODSTAWY FIZYKI

tom
1-5



Drugie wydanie polskie opiera się na najnowszym, już dziesiątym, wydaniu amerykańskim.

Najważniejsze zmiany:

- podzielona na nowo treść książki, niektóre rozdziały napisano na nowo
- dodana lista celów nauczania oraz informacja o podstawowych faktach, które należy przyswoić
- 16 nowych przykładów oraz 250 nowych zadań i 50 pytań
- w Internecie na stronie książki dostępne pomoce dydaktyczne (np. animacje, wskazówki do zadań)

• Podstawowy podręcznik dla studentów i uczniów

• Nieoceniona pomoc dla wykładowców i nauczycieli