

POUŽITIE METÓDY SÓL—GÉL NA PRÍPRAVU PRÁŠKOV TETRAGONÁLNEHO $ZrO_2(Y_2O_3)$ PRE PLAZMOVÉ NASTREKOVANIE

VILIAM FIGUSCH, LUBOMÍR BÁLINT, MIROSLAV UHRÍK

Ústav anorganickej chémie, Centrum chemického výskumu SAV,
842 36 Bratislava

Došlo 7. 4. 1988

Hutné sférické častice tetragonálnej modifikácie ZrO_2 stabilizovanej prídavkom Y_2O_3 s priemerom 10 až 50 μm sa pripravili postupom, ktorý zahŕňa prípravu sólu peptizáciou čerstvo vyzrážaného hydratovaného ZrO_2 prídavkom kyseliny dusičnej [$n(ZrO_2)/n(HNO_3) = 1$], prídanie roztoku $Y(NO_3)_3$, koncentrovania sólu na obsah ZrO_2 10 až 25 % hmot., sféroidizáciu sólu emulgáciou v nemiešateľnej kvapaline, premenu emulgovaného sólu na gél, deionizáciu gélu, sušenie, termický rozklad a spekanie pri 1400 až 1600 °C.

ÚVOD

Plazmové nastrekovanie sa považuje za jednu z možností zhotovenia tepelnoizolačných vrstiev z oxidu zirkoničitého na tepelne veľmi namáhané miesta súčiastok z tzv. superzliatin v spaľovacích motoroch a plynových turbínach. Laboratórne skúšky ukázali [1], že dobrú trvanlivosť majú povlaky obsahujúce 6—9 hmot. % oxidu ytříteho. Vo fázovom zložení takých povlakov prevažuje tetragonálny tuhý roztok $ZrO_2(Y_2O_3)$, zatiaľ čo kubický tuhý roztok $ZrO_2(Y_2O_3)$ a prakticky čistý monoklinický ZrO_2 sú prítomné v malom množstve. Usudzuje sa, že odolnosť povlakov proti tepelným nárazom je podmienená možnosťou martenzitickej premeny tetragonálnej fázy s nízkym obsahom Y_2O_3 na monoklinickú modifikáciu s nižšou hustotou. Tým sa relaxujú ťahové napätia na čele trhliny a zastaví sa jej šírenie.

Dominantnými príčinami deštrukcie povlaku pri expozícii v prúde horúceho plynu sú oxidácia spojovacej vrstvy (Ni—Cr—Al—Y) medzi podkladom a keramickým povlakom a rozdielnosť teplotnej rozťažnosti materiálov jednotlivých vrstiev [2,3]. Životnosť povlaku ovplyvňuje tiež kvalita východiskového prášku, pórovitosť a mikroštruktúra povlaku. K vývoju keramických povlakov s optimálnymi užitkovými vlastnosťami možno prispieť syntézou práškov s definovanými parametrami

- s úzkym rozdelením veľkosti hutných izometrických častíc s priemerom z intervalu 10—50 μm ,
- s vysokým stupňom chemickej homogenity a čistoty.

Metóda sól—gél

Jednou z možností prípravy práškov s týmito vlastnosťami je použitie metódy sól—gél. Základné kroky pri príprave častíc sú

- prevedenie soli, oxidu alebo hydroxidu na koncentrovaný sól,
- dehydratácia alebo deionizácia sólu, spojená so vznikom gélu,
- kalcinácia a spekanie gélu na oxid alebo iný konečný produkt.

Pôvodne bola metóda vyvinutá pre výrobu nukleárnej keramiky na báze ThO_2 , UO_2 , PuO_2 , ThC_2 , UC_2 a ich zmesí [4]. Postup zahŕňa prípravu koncentro-

vaného sólu a rôzne obmeny želatinovania — prídavkom amoniaku, organických amínov, dehydratáciou v organickom rozpúšťadle apod. Neskoršie sa proces uplatnil aj v ďalších oblastiach keramiky a skla [5—7]. Fletcher a Hardy [5] uvádzajú prípravu sférických práškov $ZrO_2(CaO)$ a $ZrO_2(Y_2O_3)$ premenou sólu, emulgovaného v organickej fáze, na gél. Želatinovanie sólu sa dosiahlo pridaním organického amínu. Bližšie údaje o postupe prípravy sa v dostupnej literatúre neuvádzajú.

Cieľom tejto práce je zistiť možnosti použitia metódy sól—gél pri príprave sférických častíc prášku $ZrO_2(Y_2O_3)$ pre plazmové nastrekovanie.

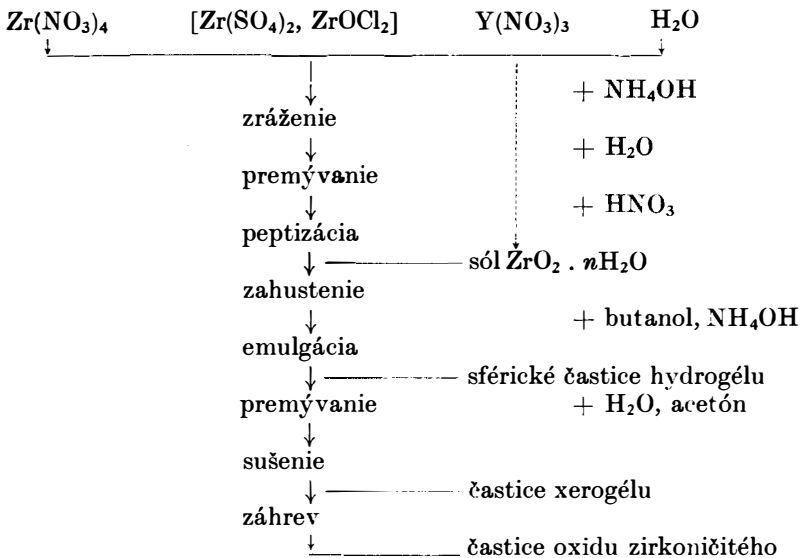
EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Východiskové látky

Používal sa dusičnan zirkoničitý (technický, BDH), obsahujúci cca 45 % hmot. oxidu zirkoničitého vzhľadom na vyžiháný stav, síran zirkoničitý $Zr(SO_4)_2 \cdot 4 H_2O$ (čistý, Sojuzchimeksport) a oxychlorid zirkoničitý $ZrOCl_2 \cdot x H_2O$ (čistý, Loba Chemie) obsahujúci cca 30 % hmot. oxidu zirkoničitého vzhľadom na vyžiháný stav. Zo solí sa pripravili zásobné roztoky s koncentráciou cca 1 mol. dm^{-3} . Zásobný roztok dusičnanu yttritého sa pripravil rozpustením oxidu yttritého (pro monokryštaly, Lachema) v koncentrovanej kyseline dusičnej. Používala sa redistilovaná voda a rozpúšťadlá čistoty p. a.

Experimentálny postup

Použitá metóda prípravy je prehľadne znázornená na schéme



Zrážanie vo vode rozpustnej zirkoničitej soli (prípadne s prídavkom dusičnanu yttritého) sa uskutočnilo zmiešaním roztoku hydroxidu amónneho koncentrácie 1 mol. dm^{-3} s roztokom zirkoničitej soli koncentrácie 0,1 až 0,2 mol. dm^{-3} .

Konečné hodnoty pH pri zrážaní sa volili z intervalu 4 až 10 a teplota sa udržiavala na hodnote z intervalu 0 až 70 °C.

Zrazenina sa oddelila odsátím na Büchnerovom lieviku a viackrát premyla vodou.

Čerstvá premytá zrazenina sa do dvoch hodín po zrážaní peptizovala pridávaním vodného roztoku kyseliny dusičnej ($0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) pričom pomer látkových množstiev $n(ZrO_2)/n(HNO_3) \cong 1$. Suspenzia sa počas peptizácie miešala magnetickým miešadlom (1 až 50 h), pôsobením ultrazvuku (0 až 20 h) alebo sa nechala voľne stáť pri laboratórnej teplote 40 až 100 h. V prípade potreby sa nepeptizovaný podiel oddelil centrifugáciou. Do pripraveného sólu hydratovaného oxidu zirkoničitého sa v alternatívnej variante postupu pridalo potrebné množstvo roztoku dusičnanu ytritého.

Vákuovým odparovaním pri 30 až 45 °C sa sál zahustil na koncentráciu 10 až 40 hmot. % oxidu zirkoničitého. Hustota sólov sa merala pomocou pyknometra a viskozita pomocou kapilárneho viskozimetra.

Emulgácia sólu a vytvorenie sférických častíček gélu sa uskutočnilo nastrekovaním zahusteného sólu do prostredia nemiešateľnej kvapaliny. Štandardne sa používal *n*-butanol nasýtený vodou. Okrem toho sa odskúšalo prostredie *n*-butanolu a roztoku *n*-butanolu a chloridu uhličitého. V úlohe želatínovacieho činidla sa použil amoniak.

Premývanie vodou a acetónom sa uskutočnilo viacnásobnou dekantáciou častíček gélu v uvedených rozpúšťadlách. Po premytí sa materiál opatrne vysušil.

Častice xerogélu sa previedli na tetragonálny oxid zirkoničitý zahrevom na teplotu 1 400 až 1 600 °C pri maximálnej rýchlosti $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Medziprodukty a konečné produkty sa skúmali pomocou optickej a elektrónovej mikroskopie, rtg fázovej analýzy a infračervenej spektrofotometrie.

VÝSLEDKY A DISKUSIA

Zrážanie

Vlastnosti produktu zrážania — amorfného hydratovaného oxidu zirkoničitého sú závislé od podmienok zrážania (teplota, spôsob miešania roztokov, konečné pH pri zrážaní). Zvýšením teploty zrážania sa zhoršuje schopnosť peptizácie získanej zrazeniny. Znížením konečného pH pri zrážaní pod hodnotu 5 sa zhoršuje filtrovateľnosť a zrazenina sa začína peptizovať. Zrazeniny s vhodnými vlastnosťami pre ďalšie spracovanie na sóly sa získali zrážaním pri teplotách 0–30 °C, konečné pH z rozmedzia 6 až 10 zo všetkých odskúšaných zirkoničitých solí. Zrážanie roztokov zirkoničitých solí s prídavkom dusičnanu ytritého v množstve zodpovedajúcom 7 hmot. % oxidu ytritého vo vyžihanej zmesi viedlo tiež k vzniku amorfného koprecipitátu, avšak zrazeninu sa nepodarilo peptizovať. Príčinu tohto správania sa zatiaľ nepodarilo objasniť a od tohto spôsobu prípravy východiskového sólu sa v tejto etape pokusov upustilo.

Peptizácia

Viskozita kašovitej suspenzie, ktorá vznikne rozmiešaním premytej zrazeniny v destilovanej vode klesá s pridaním prvých podielov zriedenej kyseliny dusičnej. Po pridaní celého množstva kyseliny dusičnej sa pH suspenzie mení s časom len pomerne málo. Stupeň peptizácie zrazeniny na sál sa posudzoval podľa podielu

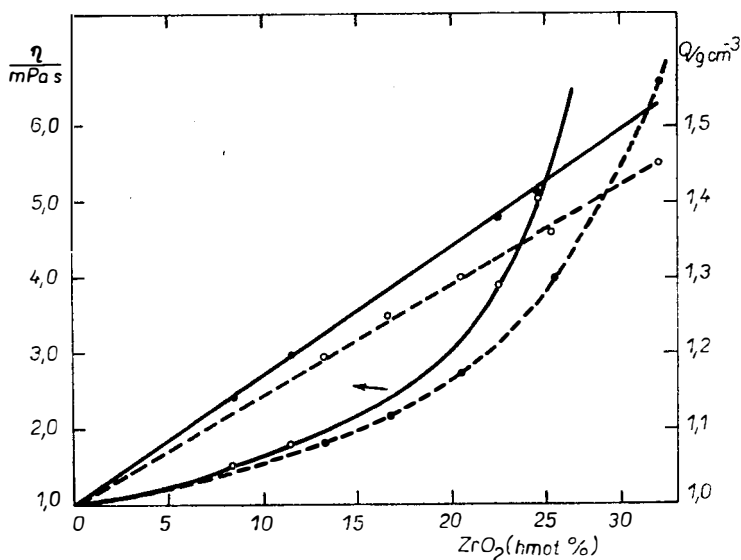
tuhých častíc, ktoré sedimentovali zo sólu pri odstreďovaní. Sedimentovaný podiel stúpa s časom stárnutia zrazeniny hydratovaného oxidu zirkoničitého a so skrátením času pôsobenia ultrazvuku pri peptizácii (tab. I). Po odstreďení sa získali opalescentné až mliečne sóly s koncentráciou oxidu zirkoničitého 2 až 3 hmot. %.

Tabuľka I

Peptizovaný podiel zrazeniny hydratovaného oxidu zirkoničitého v závislosti od spôsobu miešania a času.

Spôsob miešania	Čas τ /h	Speptizovaný podiel %
magn. miešadlo	5	57,2
magn. miešadlo	48	72,3
magn. miešadlo	48	91,4
voľné státie	48	
magn. miešadlo	36	96,4
ultrazvuk	12	

Vákuovým zahusťovaním sa sóly čiastočne vyčirujú a stúpa ich viskozita a hustota (obr. 1). Získané hodnoty viskozity sólov sú v kvalitatívnom súhlase s údajmi v literatúre [8] o zvyšovaní viskozity sólov hydratovaného oxidu zirkoničitého so znižovaním obsahu peptizačného činidla. Pozorovaná tendencia súvisí zrejme s poklesom strednej veľkosti častíc sólu so zvyšujúcou sa koncentráciou kyseliny dusičnej.



Obr. 1. Závislosť hustoty a viskozity sólov od obsahu oxidu zirkoničitého
 ——— $n(\text{ZrO}_2)/n(\text{HNO}_3) = 1,28$, - - - - - $n(\text{ZrO}_2)/n(\text{HNO}_3) = 0,78$.

Sferoidizácia emulznou premenou sólu na gél

Sóly obsahujúce 10–25 hmot. % oxidu zirkoničitého s prídavkom dusičnanu ytritého sa emulgovali v prostredí nemiešateľnej kvapaliny. Podmienky emulgácie sa volili tak, aby vznikli emulgované častičky sólu s priemerom niekoľkých desiatok mikrometrov (napr. nastrekovanie sólu cez trysku s priemerom 0,05 až 0,2 mm pri prietoku 0,5 až 2 ml · s⁻¹). Hoci sa emulzie bezprostredne po príprave ďalej spracovávali, ich stabilita nebola uspokojivá a počas želatinovania emulgovaného sólu dochádzalo ku koalescencii a sedimentácii častičiek sólu. Sedimentáciu sme sa pokúsili odstrániť vyrovnaním hustoty oboch kvapalných fáz znížením koncentrácie sólu alebo prídavkom chloridu uhličitého do emulgačnej kvapaliny. Koalescenciu častičiek emulgovaného sólu možno potlačiť znížením pomeru objemu emulgačnej kvapaliny a sólu a prídavkom emulgentov.

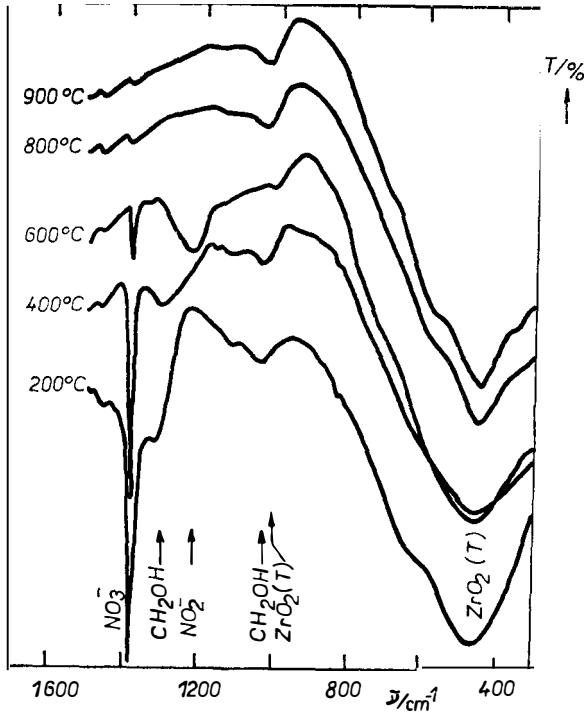
Prídavkom chloridu uhličitého do *n*-butanolu sa síce odstránila sedimentácia emulgovaných častičiek sólu ale sorpciou chloridu uhličitého sa súčasne znížila pevnosť gélu a pri sušení sa guľičky gélu rozpadali. Podobne negatívny vplyv má na mechanické vlastnosti gélu aj znižovanie koncentrácie východiskového sólu, ktoré má za následok zvyšovanie zmraštenia pri sušení. Prídavkom emulgentov do emulgačnej kvapaliny sa dosiahlo zvýšenie stability pripravených emulzií bez negatívneho vplyvu na ďalšie spracovanie gélov. Pre získanie častičiek s menším priemerom (0,5 až 10 μm) je vhodné použitie ultrazvuku pri emulgácii [9].

Pri emulgácii v bezvodom *n*-butanole sa pozoroval v získaných géloch výskyt úlomkov guľových vrstiev. Pri nástreku sólu do bezvodého alkoholu dochádza zrejme k rýchlej dehydratácii povrchovej vrstvy častičiek sólu, čím vznikajú krehké gélové blany, ktoré pôsobia ako polopriepustné membrány. Vzhľadom na vysokú koncentráciu elektrolytov a koloidných častíc v sóle osmotický tlak vo vnútri častičky nadobúda vysoké hodnoty a vedie k narušeniu celistvosti väčších guľičiek, kým menšie guľičky zostávajú zachované.

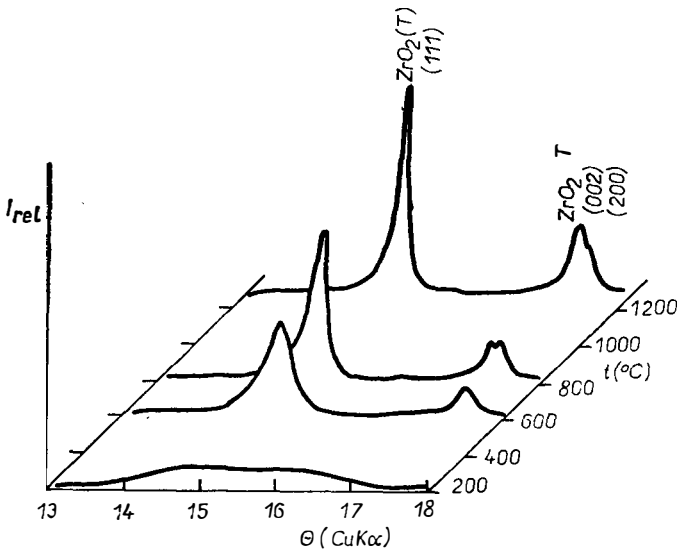
Priaznivejšia situácia nastala v prípadoch, keď sa pri emulgácii použilo prostredie *n*-butanolu nasýteného vodou s prídavkom amoniaku alebo sa amoniak pridal až dodatočne po predchádzajúcej emulgácii. Pri styku sólu s týmto prostredím nedochádza k želatinovaniu dehydratáciou povrchu častičiek sólu, ale gél sa vytvára difúziou amoniaku. Osmotický tlak nadobudol nižšie hodnoty a nedošlo k deštrukcii sférických častičiek.

Premývanie gélov a sušenie

Po transformácii obsahujú gély látky, ktorých uvoľňovanie pri sušení a termickom rozklade vedie k deštrukcii sférických častičiek. Pri neutralizácii kyseliny dusičnej a dusičnanu ytritého amoniakom vzniká dusičnan amónny, ktorý pri sušení kryštalizuje v objeme gélu. Infračervené spektrá nepremývaných vzoriek gélov, ktorých častičky sa počas termického spracovania rozpadali uvádza obr. 2. Do teploty záhrevu 600 °C sa v spektrách vzoriek vyskytujú absorpčné pásy prislúchajúce NO₃⁻ resp. NO₂⁻ a CH₂OH. Viacnásobným premývaním gélov vo vode a v acetóne sa tieto látky z gélov odstránili. Premývanie gélov v acetóne má aj dehydratačný účinok a pozorovalo sa, že odstraňuje sklon častičiek k zlepovaniu pri vzájomnom dotyku. Po záverečnom premytí hydrogélu acetónom, odparení acetónu a vysušení pod infralampou sa získal voľne tečúci prášok xerogélu.



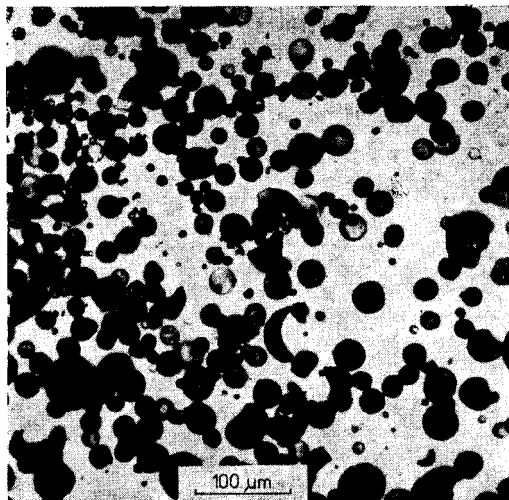
Obr. 2. Infračervené spektrá nepremývaných gélov ZrO₂ s prídavkom 7 hmot. % Y₂O₃ v závislosti od teploty zázehvu.



Obr. 3. Röntgenové difraktogramy gélov ZrO₂ s prídavkom 7 hmot. % Y₂O₃ v závislosti od teploty zázehvu.

Zá hrev

Pri ďalšom záhreve je z hľadiska zachovania integrity sférických častíček gélu kritická oblasť medzi 500 a 600 °C, kde röntgenamorfný xerogél kryštalizuje na tetragonálnu modifikáciu oxidu zirkoničitého stabilizovanú oxidom ytritým (obr. 3). Pri kryštalizácii dochádza k náhlemu uvoľneniu tepla [8], v objeme gélu



Obr. 4. Mikrofotografia sferoidizovaného gélu ZrO_2 s prídavkom 7 hmot. % Y_2O_3 po vysušení pri 200 °C.



Obr. 5. Mikrofotografia sferoidizovaného gélu ZrO_2 s prídavkom 7 hmot. Y_2O_3 po záhreve pri 1500 °C po dobu 1 h (vzostup teploty 10 K . min⁻¹).

vznikajú teplotné gradienty, ktoré vyvolávajú mechanické namáhanie dosahujúce pevnosť gélu. Porovnanie mikrofotografií vzoriek sferoidizovaného premytého gélu po vysušení pri 200 °C a po záhreve pri 1 500 °C ukazuje, (obr. 4,5) že značná časť sférických čiaštočiek sa zachovala aj pri vzostupe teploty 10 K · min⁻¹. Sypná objemová hmotnosť práškov pripravených v rámci tejto práce dosahovala hodnoty okolo 2,70 g · cm⁻³, čo je blízke hodnotám zisteným u komerčných nesférických práškov blízkeho zloženia, ktoré sa pohybuju v okolí 3,00 g · cm⁻³.

ZÁVER

V práci sa overila základná schéma prípravy sférických práškov tetragonálneho oxidu zirkoničitého stabilizovaného oxidom yttrítym metódou sól—gél. Získané poznatky ukazujú, že táto metóda principiálne umožňuje pripraviť prášky pozostávajúce z častíc vhodných rozmerov pre plazmové nastrekovanie. Optimalizácia zhutňovania častíc práškov pripravených metódou sól—gél je predmetom ďalšieho štúdia.

Literatúra

- [1] Stecura S., NASA TM — 78976 (1978).
- [2] Miller R. A., Lowell C. E., Thin Solid Films, 95, 265 (1982).
- [3] Miller R. A., Garlick R. G., Smialek J. L., Am. Ceram. Soc. Bull., 62, 1355 (1983).
- [4] Hermans M. E. A. The Importance of Sol-Gel Processes for Ceramic Nuclear Fuels, v zborníku *Science of Ceramics 5*, (Red. C. Brosset a E. Knopp), str. 523, Swedish Inst. for Silicate Research, Göteborg 1970.
- [5] Fletcher J. M., Hardy C. J., Chemistry and Industry 48 (1968).
- [6] Dislich H., Glastechn. Ber., 44, 1 (1971).
- [7] Mukherjee S. P., J. Non-Cryst. Solids 42, 477 (1980).
- [8] *Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Syst. Nr. 42, Zirkonium, str. 251—261, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1958.
- [9] Akinc M., Celikkaya A., Preparation of Yttria Powders by Emulsion Precipitation, v zborníku *Advances in Ceramics, Vol. 21, Ceramic Powder Science* (Red. Messing G. L., McCauley G. W., Mazdiyasi K. S. a Haber R. A.), str. 57, The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio 1987.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЗОЛЬ—ГЕЛЬ ДЛЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПОРОШКОВ ТЕТРАГОНАЛЬНОГО $ZrO_2(Y_2O_3)$ ДЛЯ ПЛАЗМЕННОГО НАПЫЛЕНИЯ

Вилиам Фигуш, Любомир Балинт, Мирослав Угрик

Институт неорганической химии, Центр химического исследования САН, 842 36 Братислава

Плотные сферические частицы тетрагональной модификации ZrO_2 , стабилизированной добавкой Y_2O_3 диаметром 10—50 мкм получали способом, заключающимся в приготовлении золя пептизацией свеж осажденного гидратированного ZrO_2 добавкой азотной кислоты [$n(ZrO_2)/n(HNO_3) = 1$], в добавке раствора $Y(NO_3)_3$, в концентрировании золя содержания ZrO_2 10—25 % по весу, в сфероидизации золя эмульгированием в несмешивающейся жидкости, в превращении золя в гель, в деионизации геля, в сушке, термическом разложении и спекании при температуре 1400—1600 °C.

Рис. 1. Зависимость плотности и вязкости зольей от содержания оксида циркония: ——— $n(ZrO_2)/n(HNO_3) = 1,28$, ---- $n(ZrO_2)/n(HNO_3) = 0,78$.

Рис. 2. Инфракрасные спектры непромываемых гелей ZrO_2 с добавкой 7 % по весу Y_2O_3 в зависимости от температуры нагрева.

- Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы гелей ZrO_2 с добавкой 7 % по весу Y_2O_3 в зависимости от температуры нагрева.
- Рис. 4. Микрофото съемка сфероидизированного геля ZrO_2 с добавкой 7 % по весу Y_2O_3 после сушки при температуре 200 °C.
- Рис. 5. Микрофото съемка сфероидизированного геля ZrO_2 с добавкой 7 % по весу Y_2O_3 после нагрева при температуре 1500 °C во время 1 часа (подъем температуры 10 K · мин⁻¹).

APPLICATION OF THE SOL—GEL METHOD IN THE PREPARATION OF TETRAGONAL $ZrO_2(Y_2O_3)$ POWDERS FOR PLASMA SPRAYING

Viliam Figusch, Lubomír Bálint, Miroslav Uhrík

Institute of Inorganic Chemistry, Centre of Chemical Research, Slovak Academy of Sciences, 842 36 Bratislava

Dense spherical particles of the tetragonal modification of ZrO_2 , stabilized by an addition of Y_2O_3 , 10 to 50 μm in diameter, were prepared by a process involving preparation of a sol by peptizing freshly precipitated hydrated ZrO_2 with nitric acid [$n(ZrO_2)/n(HNO_3) = 1$], adding $Y(NO_3)_3$ solution, concentrating the sol to a ZrO_2 content of 10—25 wt. %, spheroidizing the sol by emulgation in an immiscible liquid, converting the emulsified sol to gel, deionizing the gel, drying, thermal decomposition and sintering at 1400 to 1600 °C.

- Fig. 1. Density and viscosity of the sols vs. their content of zirconium dioxide
 ————— $n(ZrO_2)/n(HNO_3) = 1.28$,
 - - - - - $n(ZrO_2)/n(HNO_3) = 0.78$.
- Fig. 2. Infrared spectra of non-washed ZrO_2 gels with an addition of 7 wt. % Y_2O_3 in terms of heating temperature.
- Fig. 3. X-ray diffractograms of ZrO_2 gels with an addition of 7 wt. % Y_2O_3 in terms of heating temperature.
- Fig. 4. Micrograph of spheroidized ZrO_2 gel with an addition of 7 wt. % Y_2O_3 after drying at 200 °C.
- Fig. 5. Micrograph of spheroidized ZrO_2 gel with an addition of 7 wt. % Y_2O_3 after heating at 1500 °C for 1 hour (heating rate 10 K min⁻¹).

CRYSTALS — GROWTH, PROPERTIES AND APPLICATIONS (Kryštály — pestovanie, vlastnosti a použitie). Diel 12, Convection and Inhomogeneities in Crystal Growth from the Melt (Rast kryštálov z taveniny, konvekcia a nehomogenity), Editor H. C. Freyhardt, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1988. 120 str., cena 128 DM.

Kniha je súčasťou série o pestovaní, vlastnostiach a aplikáciách kryštálov. Spracoval ju G. Müller.

Monokryštály polovodičov (napr. Si, GaAs) a oxidov, ktoré sú v súčasnosti vyrábané, majú väčšinou nerovnomerné vlastnosti v mikro (napr. rozdelenie prísad) i v makroškále (pozdĺžna a priečna segregácia). Takéto nehomogenity sú nevhodné z hľadiska vlastností súčiastok, produkovaných z týchto kryštálov. Predložená kniha je prehľadom rôznych pôvodov nehomogenít, ktoré vznikajú počas rastu kryštálov. Poukazuje na to, že konvekcia je najväčším zdrojom nehomogenít v technicky využívaných metódach, napr. Czochralského, zónovej a Bridgmanovej, pretože rýchlosť rastu je riadená transportom tepla. Pre modelovanie rastu z taveniny je použitý formalizmus hydrodynamiky, ktorý vedie ku korelácii medzi výskytom nehomogenít a relevantnými parametrami rastu.

Výsledky experimentálneho a teoretického modelovania korelujú s výsledkami reálneho rastu kryštálov, hlavne v prípadoch, kde prevláda konvekcia vzhľadom. Z modelov sú odvodené rôzne opatrenia na zabránenie vzniku nehomogenít, tieto sú diskutované z hľadiska ich účinnosti a praktickej aplikovateľnosti.

Kniha je určená fyzikom a chemikom tuhých látok, vývojovým a výskumným pracovníkom v oblasti pestovania kryštálov a polovodičovej elektroniky.

Haviar