Prop. and Prepar., 36-38, 340 (1991). 9. Цмоць В., Штым В., Войтюк М., Мельник В. Бюл. изобрет. N11, 185 (1988). 10. Hellman F., Tran M.Q., Gebala A.E. et.al. Phys.Rev.Letter. – 77, 4652 (1996). 11. Klimovskaya A. , Prokopenko I., Ostrovskii I. J. Phys: Condens.Matter., 13, 5923 (2001).

УДК 537.312:621.315.592.4

Г.І. Клим[1,2], М.М. Ваків[2]
[1]Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра напівпровідникової електроніки,
[2]Львівський НДІ матеріалів НВП "Карат"

МОДЕЛЬ БАГАТОКАНАЛЬНОЇ ПОЗИТРОННОЇ АНІГІЛЯЦІЇ В ДІЕЛЕКТРИЧНІЙ КЕРАМІЦІ $MGAL_2O_4$

© Клим Г.І., Ваків М.М., 2007

H.I. Klym, M.M. Vakiv

MULTI-CHANNEL MODEL OF POSITRON ANNIHILATION IN DIELECTRIC $MgAl_2O_4$ CERAMICS

© Klym H.I., Vakiv M.M., 2007

Узагальнено багатоканальну модель позитронної анігіляції для діелектричної кераміки $MgAl_2O_4$ шпінельного типу. Показано, що ця модель об'єднує канали захоплення позитронів об'ємними дефектами та розпад атомів орто-позитронію. У межах розвинутого підходу перша компонента часів життя позитронів відображає мікроструктурні особливості шпінельної структури, друга компонента відповідає об'ємним дефектам біля міжзеренних границь, а третя – процесу «pick-off» анігіляції орто-позитронію в наповнених вологою нанопорах кераміки. Показано, що процеси вологопоглинання в кераміці $MgAl_2O_4$ каталітично впливають на захоплення позитронів дефектами.

The multi-channel model of positron annihilation for humidity-sensitive dielectric spinel-type $MgAl_2O_4$ ceramics is generalized. It is shown that this model unifies the channels of positron trapping and ortho-positronium decay modes. In terms of developed approach, the first component in the lifetime spectra reflects microstructure specificity of the spinel structure, the second component responsible to extended defects near grain boundaries and the third component corresponds to "pick-off" annihilation of ortho-positronium in the water-filled nanopores of ceramics. It is shown that the water-sorption processes act catalytically on positron trapping in $MgAl_2O_4$ ceramics.

Вступ

Діелектрична вологочутлива кераміка $MgAl_2O_4$ шпінельного типу є одним з перспективних матеріалів для створення активних елементів сенсорів вологості [1,2], насамперед, завдяки унікальній мікроструктурі керамічних зерен, міжзернових границь та пор [2]. Однак при дослідженні структури алюмомагнієвої кераміки такі добре апробовані експериментальні методи діагностики, як скануюча електронна мікроскопія та ртутна порометрія знаходять лише часткове застосування та не дають достатньої інформації про всі складові структури кераміки, зокрема і нанорозмірні пори, котрі відповідають за процеси капілярної конденсації вологи [1,2]. Тому при дослідженні мікроструктурних особливостей таких вологочутливих матеріалів додатково до традиційних

методів потрібно використовувати й альтернативні. До таких методів, зокрема, належить позитронна анігіляція – один з кращих методів для діагностики внутрішніх пустот в твердотільних середовищах [3].

Раніше цей метод успішно використовувався для вивчення об'ємних дефектів у прозорій кераміці $MgAl_2O_4$ [4], деяких видах перовскітної кераміки [5], металевих порошках [6]. Для цих матеріалів було зроблено декілька спроб в розвитку об'єднаної феноменологічної моделі позитронної анігіляції, у межах якої розглядалися два канали – захоплення позитронів дефектами та розпад атомів орто-позитронію (o-Ps). Такі результати були отримані при математичному розкладі спектра часів життя позитронів на три незалежні компоненти, дві з яких належали до каналу захоплення позитронів дефектами, а третя – до анігіляції o-Ps [7]. Треба зазначити, що конкретна інформація про останню складову спектра часто взагалі не подавалася [4]. Разом з цим, при вивченні процесів вологопоглинання в пористих матеріалах саме ця довготривала третя компонента приписувалася до каналу так званої "pick-off" анігіляції o-Ps в наповнених вологою порах [8].

Раніше нами було встановлено, що для кераміки $MgAl_2O_4$ шпінельного типу можливі канали захоплення позитронів об'ємними дефектами та розпар o-Ps через процес "pick-off" [9,10]. Зазвичай ці канали не залежать один від одного. Однак місця захоплення позитронів можуть знаходитися на границях зерен, котрі межують з порами. Наповнення таких нанопор вологою приведе, очевидно, до збільшення розпаду o-Ps, що, своєю чергою, впливатиме на процеси захоплення позитронів. Мета цієї роботи – узагальнити багатоканальну модель позитронної анігіляції для діелектричної вологочутливої кераміки $MgAl_2O_4$ з врахуванням особливостей її шпінельної структури та впливу процесів вологопоглинання в нанопорах кераміки на параметри захоплення позитронів об'ємними дефектами.

Методика експерименту

Зразки кераміки $MgAl_2O_4$ отримували методом стандартної керамічної технології з вихідних оксидів магнію MgO та алюмінію Al_2O_3 [11] при максимальних температурах спікання T_c 1100, 1200, 1300 та 1400 ^oC протягом 2 год. Як показали результати рентгенофазового аналізу, кераміка, отримана при 1100 та 1200 ^oC, містить основну фазу шпінелі $MgAl_2O_4$ та додаткові фази оксидів MgO та α-Al_2O_3 (~12 %), тоді як кераміка, отримана при 1300 та 1400 ^oC, поряд з основною шпінельною фазою містить лише незначну кількість фази MgO (3,5 та 1,5 % відповідно) [10].

Дослідження методом позитронної анігіляції проводили за допомогою спектрометра ORTEC [3], використовуючи як джерело позитронів ізотоп ^{22}Na, розміщений між двома ідентичними зразками кераміки [12]. Вимірювання проводили при температурі навколишнього середовища 20 ^oC та відносній вологості ~35 % у вихідних зразках діелектричної кераміки, отриманих безпосередньо після спікання, та після їх витримки протягом 12 год в середовищі дистильованої води [10]. Отримані спектри часів життя позитронів опрацьовували трикомпонентною процедурою математичної підгонки [9] за допомогою комп'ютерної програми LT [13]. Для досліджуваних пар зразків використовували три вимірювання спектра часів життя позитронів, кожен з яких багатократно опрацьовували. Кращі результати відбирали на основі підгонки, визначеної як найменше середнє квадратичне відхилення між експериментальними точками та теоретичною кривою [9, 11]. Отже, в межах апробованої раніше [9] трикомпонентної процедури математичної підгонки було отримано числові значення часів життя позитронів (τ_1, τ_2 та τ_3), а також їхні відповідні інтенсивності (I_1, I_2 та I_3).

Параметри захоплення позитронів дефектами у досліджуваній кераміці $MgAl_2O_4$ обчислювали з використанням двостадійної моделі [3,4,7]:

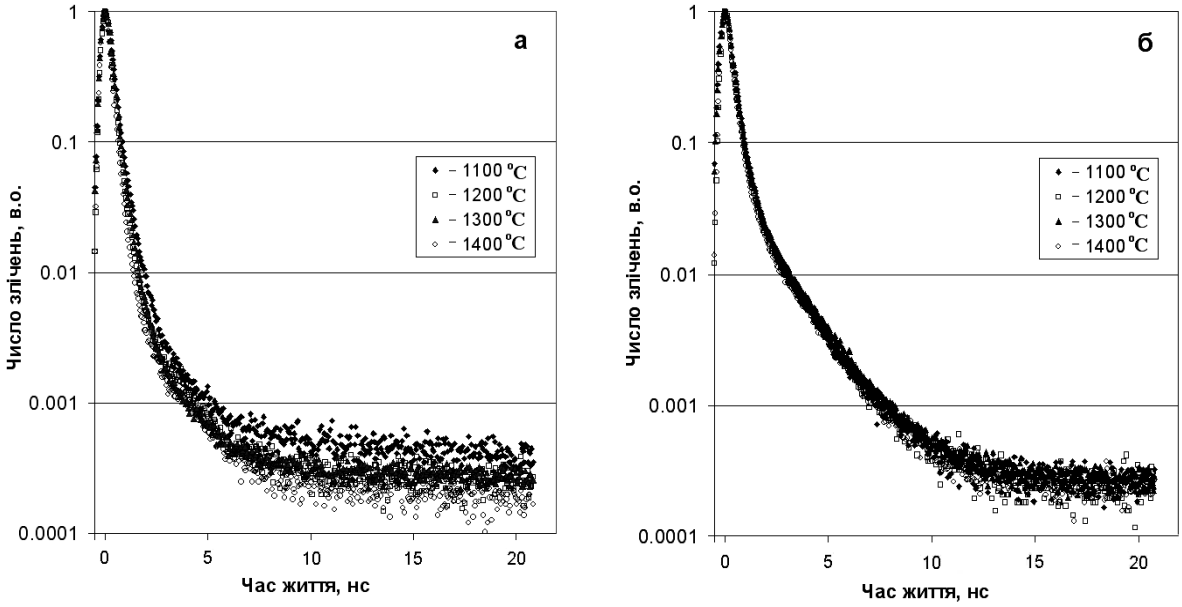
$$\tau_{av.} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2},\ \tau_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}} \text{ та } \kappa_d = \frac{I_2}{I_1}\left(\frac{1}{\tau_b} - \frac{1}{\tau_2}\right) \quad (1)$$

де $\tau_{av.}$ – середній час життя, котрий відображає переважаюче в матеріалі дефектне середовище; τ_b – час життя позитронів, пов'язаний з внутрішніми властивостями матеріалу [5]; κ_d – швидкість захоплення позитронів дефектами.

Крім цього, для кераміки $MgAl_2O_4$ різницю τ_2-τ_b трактували як середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, а відношення τ_2/τ_b – як параметр, що відображає природу об'ємних дефектів.

Отримані результати та їхнє обговорення

Нормалізовані спектри часів життя позитронів для вихідних зразків досліджуваної кераміки $MgAl_2O_4$, отриманої при T_c 1100–1400 °С після їхнього витримування у воді, наведено на рисунку. Математичний розклад таких кривих описується сумою спадних експоненціальних функцій з різними значеннями показників степеня, обернено пропорційних до величин часів життя позитронів [14].



Нормалізовані спектри часів життя позитронів для вихідних зразків діелектричної кераміки $MgAl_2O_4$ (а) та після їхнього витримування у воді (б)

Характеристики позитронної анігіляції, отримані при трикомпонентній процедурі математичної підгонки, для вихідних зрізків вологочутливої алюмомагнієвої кераміки, наведено в табл. 1. Часи життя τ_1 та τ_2, а також інтенсивність I_2 зменшуються із збільшенням T_c, а інтенсивність I_1 – збільшується. Внаслідок цього зменшуються значення параметрів захоплення позитронів дефектами $\tau_{av.}$ та τ_b. Проте відношення τ_2/τ_b при цьому залишається постійним і становить 1,7. Безперечно, цей факт свідчить про перевагу в досліджуваній діелектричній кераміці одного і того самого дефектного центру захоплення позитронів з характерними розмірами порядку двох–трьох атомних вакансій [3].

Таблиця 1

Характеристики позитронної анігіляції для вихідних зразків кераміки $MgAl_2O_4$

T_c, °C	Параметри підгонки						Параметри захоплення позитронів				
	τ_1, нс	I_1, в.о.	τ_2, нс	I_2, в.о.	τ_3, нс	I_3, в.о.	$\tau_{av.}$, нс	τ_b, нс	κ_d, нс$^{-1}$	τ_2 - τ_b, нс	τ_2/τ_b
1100	0,24	0,68	0,50	0,30	2,59	0,02	0,32	0,28	**0,6**	0,21	**1,7**
1200	0,23	0,70	0,47	0,28	2,39	0,02	0,30	0,27	**0,6**	0,20	**1,7**
1300	0,22	0,72	0,44	0,26	2,19	0,02	0,27	0,25	**0,6**	0,19	**1,7**
1400	0,19	0,76	0,36	0,22	1,90	0,02	0,24	0,21	**0,6**	0,15	**1,7**

Порівнюючи отримані дані з результатами роботи [3,9], а також беручи до уваги особливості мікроструктури спеченої кераміки, можна припустити, що такі дефекти локалізуються переважно в області міжзернових границь. Незважаючи на значні структурні відмінності досліджуваних зразків, спечених при різних T_c, позитрони захоплюються дефектами з однаковою швидкістю κ_d = 0,6 нс$^{-1}$,

однак різниця $\tau_2-\tau_b$ зменшується із підвищенням T_c. Отже, центри захоплення позитронів дефектами в кераміці $MgAl_2O_4$ істотно не відрізняються за своїм структурно-хімічним походженням, хоча величина супутніх пустот є вищою в структурно менш досконалій кераміці, отриманій при 1100–1200 °C.

Згідно з моделлю, наведеною в [7], у керамічних матеріалах позитрони можуть захоплюватися тетраедричними та октаедричними вакансіями. Як було показано раніше в роботі [12], в кераміці $MgAl_2O_4$ захоплення позитронів тетраедричними вакансіями домінує над захопленням октаедричними вакансіями і відображається в першій компоненті спектра ($\tau_1 \approx$ 0,19–0,24 нс). Водночас друга компонента ($\tau_2 \approx$ 0,36-0,59 нс) відповідає захопленню позитронів об'ємними дефектами біля міжзернових границь.

Таблиця 2

Характеристики позитронної анігіляції для зразків кераміки $MgAl_2O_4$ після витримки у воді

T_c, °C	Параметри підгонки						Параметри захоплення позитронів				
	τ_1, нс	I_1, в.о.	τ_2, нс	I_2, в.о.	τ_3, нс	I_3, в.о.	$\tau_{av.}$, нс	τ_b, нс	κ_d, нс$^{-1}$	$\tau_2 - \tau_b$, нс	τ_2/τ_b
1100	0,24	0,56	0,50	0,29	1,88	0,15	0,33	0,29	**0,7**	0,21	**1,7**
1200	0,23	0,59	0,48	0,28	1,88	0,13	0,32	0,28	**0,7**	0,20	**1,7**
1300	0,22	0,54	0,46	0,32	1,88	0,15	0,31	0,27	**0,9**	0,19	**1,7**
1400	0,21	0,56	0,43	0,32	1,94	0,12	0,29	0,26	**0,9**	0,17	**1,7**

Щодо третьої складової, то встановлено, що зі збільшенням T_c час життя τ_3 зменшується (див. табл. 1), тоді як інтенсивність залишається без змін і становить 0,02. Наявність цієї довготривалої компоненти в спектрі свідчить про те, що в порах досліджуваної кераміки процес анігіляції позитронів розвивається шляхом так званого процесу „pick–off" розпаду атомів o-Ps [9, 15]. У зразках кераміки, отриманої при 1100–1300 °C, час життя τ_3 зменшується після витримки у воді до 1,88 нс (див. табл. 2), тоді як в структурно досконалішій кераміці, отриманій при 1400 °C, це значення залишається на рівні ~1,9 нс. Наближення величини τ_3 до характерного значення часів життя атомів o-Ps у воді (1,84 нс) [16] свідчить про насичення пор вологою. Порівняно зі вихідними зразками, інтенсивність I_3 істотно збільшується від 0,02 до 0,12–0,15, відповідно до збільшення кількості адсорбованої вологи (див. табл. 1 та табл. 2).

Тобто можна припустити, що наявність адсорбованої вологи впливатиме на ефективність захоплення позитронів, не змінюючи при цьому геометрію об'ємних дефектів, оскільки відношення τ_2/τ_b залишається постійним і становить 1,7. Слабке збільшення параметра $\tau_2-\tau_b$ із збільшенням T_c у наповнених вологою керамічних зразках свідчить про підвищення ефективності захоплення позитронів дефектами більших об'ємів за умови заповнення їх вологою.

Як видно з табл.2, після витримки зразків досліджуваної кераміки у воді збільшуються часи життя τ_{av}, τ_b та швидкість захоплення позитронів κ_d (від 0,6 до 0,7 нс$^{-1}$ в кераміці, отриманій при 1100–1200 °C та до 0,9 нс$^{-1}$ в кераміці, отриманій при 1300–1400 °C). Без сумніву, цей факт свідчить про інтенсивний каталітичний вплив процесів вологопоглинання в кераміці $MgAl_2O_4$ на параметри захоплення позитронів дефектами.

Висновки

Отже, узагальнено багатоканальну модель позитронної анігіляції в кераміці $MgAl_2O_4$, котра об'єднує канали захоплення позитронів об'ємними дефектами та розпад атомів o-Ps. У межах розвинутого підходу короткотривала компонента часів життя позитронів ($\tau_1 \approx$ 0,19-0,24 нс) відображає мікроструктурні особливості шпінельної кераміки з характерними октаедричними та

тетраедричними вакансіями. Середня компонента спектра (τ_2 ≈ 0,36-0,59 нс) відповідає локалізованим поблизу міжзернових границь об'ємним дефектам, а третя (τ_3 ≈ 2,59-1,88 нс). – процесу «pick-off» анігіляції o-Ps в наповнених вологою нанопорах кераміки. Крім цього, після витримки зразків у воді збільшується швидкість захоплення позитронів об'ємними дефектами. Цей факт свідчить про каталітичний вплив процесів вологопоглинання в кераміці $MgAl_2O_4$ на захоплення позитронів об'ємними дефектами.

Автори вдячні Я. Філіпецькі (Інститут Фізики Академії ім. Яна Длугоша в Ченстохові, Польща) та А. Інграму (Опольський технічний університет, Польща) за допомогу в проведенні експериментів.

1. Traversa E. Sens. Act. – 1995.– 23. – P. 135–156. 2. Seiyama T., Yamazoe N., Arai H. Sens. Ac. – 1983.– 4. – P. 85-96. 3. Krause-Rehberg R, Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies. – Springer-Verlag, 1999. 4. He J., Lin L., Lu T., Wang P. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. – 2001. – 191. – P. 596–599. 5. Banerjiee A., Sarkar A., Sanyal D., et. al. Solid State Commun. – 2003. – 125. – P. 65–70 .6. Staab T.E.M., Krause-Rehberg R. Mater. Sci. Forum. – 1997. – 255-257. – P. 497–481. 7. Nambissan P.M.G., Upadhyay C., Verma H.C. J. Appl. Phys. – 2003. – 93, No 10. – P. 6320–6326.89. Consolati G., Dotelli G., Quasso F. J. Appl. Phys. – 1999. – 86, No 8. – P. 4225–4231. 9. Клим Г., Інграм А., Шпотюк О., Ваків М. // Вісн. Нац. ун-ту "Львівська політехніка": серія Електроніка. – 2006. – 558. – С. 92–97. 10. Klym H., Ingram A., Shpotyuk O., Filipecki J., Hadzaman I. Phys. Stat. Sol. (c). – 2007. – 4,No 3. – P. 715–718. 11. Винник И.Б., Гадзаман И.В., Клым Г.И. и др. ТКЭА. – 2006. – 2 – С.60-62. 12. Balitska V., Filipecki J., Ingram A., Shpotyuk O. Phys. Stat. Sol. (c). – 2007. – 4, No 3. – P. 1317–1320. 13. Kansy J. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1996. – A 374. – P. 235-244. 14. Bigg D.M. Polym. Engin. Sci. – 1996. – 36, No 6. – P. 737–743. 15. Consolati G., Quasso F. Rad. Phys. Chem. – 2003. – 68. – P. 519–521. 17. Kotera K., Saito T., Yamanaka T. Phys. Lett. A. – 2005. – 345. – P. 184–190.