### УДК 537.312:621.315.592.4

Г. Клим<sup>1,2</sup>, А. Інграм<sup>3</sup>, О. Шпотюк<sup>2</sup>, М. Ваків<sup>1,2</sup> Національний університет "Львівська політехніка", <sup>1</sup>Інститут телекомунікації, радіоелектроніки та електронної техніки, <sup>2</sup>Львівський НДІ матеріалів НВП "Карат", <sup>3</sup>Опольський технічний університет, Польща

# ДОСЛІДЖЕННЯ ОБ'ЄМНИХ ДЕФЕКТІВ У ДІЕЛЕКТРИЧНІЙ АЛЮМОМАГНІЄВІЙ КЕРАМІЦІ МЕТОДОМ ПОЗИТРОННОЇ АНІГІЛЯЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

© Клим Г., Інграм А., Шпотюк О., Ваків М., 2006

H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, M. Vakiv

## INVESTIGATION OF EXTENDED DEFECTS IN INSULATING MAGNESIUM ALUMINATE CERAMICS BY POSITRON ANNIHILATION SPECTROSCOPY

#### © Klym H., Ingram A., Shpotyuk O., Vakiv M., 2006

Розглянуто методологічні можливості застосування методу позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС) для дослідження об'ємних дефектів в діелектричній алюмомагнієвій кераміці шпінельного типу MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Показано, що при математичній обробці ПАС спектра комп'ютерною програмою LT найкращі значення параметрів підгонки досягаються при трикомпонентній процедурі. Отримані результати підтверджують існування багатьох об'ємних дефектів у формі індивідуальних вакансій, вакансійно-подібних кластерів, нейтральних та негативно заряджених кластерів зарядно-компенсаційних вакансій, розміщених на границях зерен, а також об'ємних пор, що здатні захоплювати атоми позитронію.

The methodological possibilities of positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) to investigation of magnesium aluminate spinel-type ceramics are considered. It is shown, that at mathematical treatment of PAL spectra by LT computer program, the best results of fitting parameters are achieved for three-component procedure. The obtained results confirms the existence of many extended defects in form of individual vacancies, vacancy-like clusters, neutral and negatively charged clusters of charge-compensating vacancies located at grainboundaries and volume pores, which can capture positronium atoms.

#### Вступ

Останніми роками спостерігається зростання зацікавленості до методу позитронної анігіляційної спектроскопії (ПАС) - одного з найпотужніших експериментальних методів для дослідження об'ємних дефектів в твердих тілах [1-4]. Проте щодо порошкових та дрібнодисперсних матеріалів 3 функціональними властивостями, цей метод рідко використовувався, через ускладнення в інтерпретації отриманих результатів. Тим не менше, недавно було зроблено декілька спроб у розвитку феноменологічної моделі ПАС для металевих Си, W- та Ni-мiстких порошків [3, 5-8], а також для перовскітної кераміки BaTiO<sub>3</sub> [9,10] та SrTiO<sub>3</sub> [11], для яких вдалося встановити, що основними місцями захоплення позитронів є міжзеренні границі (час життя  $\approx 0.25-0.35$  нс) та пори (час життя  $\approx 0.50-0.60$  нс). Проте отримані результати досить обмежені специфічністю досліджуваних зразків і, отже, не можуть бути однозначно трактованими для широкого ряду функціональних керамічних матеріалів.

Подібні дослідження методом ПАС проводили і на перовскітній кераміці систем La-Pb-Mn-Cr-O [12], La-Pb-Mn-O [13] та в нанокристалічних шпінельних феритах [14, 15]. В обох випадках внаслідок математичної обробки спектра, проведеної дво-, три- та чотирикомпонентною процедурою підгонки, найкращі результати отримані під час розкладання на три компоненти. Причому під час обробки спектра феритів показано, що тривала компонента часу життя  $\tau_3 \cong 1,15$  нс відповідає анігіляції орто-позитронію о-Ps. Однак через малу інтенсивність цієї компоненти (I<sub>3</sub> <0,02-0,03) в подальших дослідженнях її не розглядали.

Аналогічно досліджували і прозору кераміку  $MgAl_2O_4$ , отриману методом гарячого пресування [16]. При комп'ютерній обробці отриманого ПАС спектра кращі результати ( $\tau_1 = 0,20$  нс,  $I_1 = 0,80$ ;  $\tau_2 = 0,40$  нс,  $I_2 = 0,19$ ), отримані при трикомпонентній процедурі математичної підгонки але, незважаючи не це, дані про третю компоненту не були подані.

У 2002 році ми застосовували метод ПАС до шпінельної електрокераміки на основі змішаних оксиманганітів перехідних металів з терморезисторними властивостями. Опрацьовуючи отримані спектри комп'ютерною програмою LT, вдалося зафіксувати, що найкращі результати можна отримати під час трикомпонентної процедури математичної підгонки. Але оскільки кількість експериментальних точок була досить малою, стали необхідними подальші додаткові спроби для подання остаточних висновків про можливі канали позитронної анігіляції в цих матеріалах [17].

З огляду на актуальність використання техніки ПАС для структурної характеризації різноманітних матеріалів, вирішили застосувати цей метод для дослідження об'ємних дефектів в вологочутливій алюмомагнієвій кераміці шпінельного типу MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

### Технологія отримання зразків та методика проведення експерименту

Експериментальні зразки отримували методом стандартної керамічної технології [18]. Еквімолярну кількість вихідних реагентів (оксидів магнію MgO та алюмінію  $Al_2O_3$  з величинами питомої поверхні 17,1 та 1,4 м<sup>2</sup>/г, відповідно) в молярному співвідношенні 1:1 змішували в шаровому планетарному млині протягом 96 год. в середовищі ацетону з метою отримання високоактивної суміші. Питома поверхня приготовленої суміші становила 16,7 м<sup>2</sup>/г. Для одержання прес-порошку як пластифікатор використовували розчин полівінілового спирту. Дископодібні зразки діаметром 15 мм отримували двостороннім пресуванням в сталевих прес-формах. Ці пресзаготовки спікали в печі ВПТ-0,1 в нормальних умовах при максимальній температурі 1250 °C. У результаті були отримані функціональні керамічні елементи з питомою поверхнею 3,1 м<sup>2</sup>/г, загальною пористістю 51,3 % та розміром пор від 0,04 до 1,3 мкм.

У ПАС-вимірюваннях, проведених за допомогою спектрометра ORTEC [1,2], повна ширина на половині максимуму становила 0,27 нс. Джерелом позитронів використовували ізотоп <sup>22</sup>Na з активністю 0,74 MBк, який розміщували між двома ідентичними зразками кераміки. Отримані ПАС-спектри опрацьовували за допомогою комп'ютерної програми LT [19], використовуючи суму декількох експоненціальних функцій, зв'язаних з виміряною функцією спектрометра. Для досліджуваних пар зразків використовували три виміри ПАС-спектра, які відрізнялися загальною кількістю простих анігіляційних подій, що коливалися від 800000 до 1200000. Кожен спектр багатократно обробляли завдяки незначним змінам кількості завершальних каналів, фону анігіляції та часу зміни спектра. Кращі результати відбирали на основі підгонки, визначеної як найменше квадратичне відхилення між експериментальними точками та теоретичною кривою

> 2

$$FIT = \frac{\sum_{k=1}^{N} \left( \frac{T_k - E_k}{\sqrt{E_k}} \right)}{N - m} \approx \frac{1}{N} \sum_{k=1}^{N} \left( \frac{T_k - E_k}{\sqrt{E_k}} \right)^2,$$
(1)

де N – кількість каналів (або кількість експериментальних точок);  $E_k$  – експериментально виміряна кількість злічень в k-му каналі;  $T_k$  – теоретична кількість злічень в k-му каналі;  $\sqrt{E_k}$  – середнє квадратичне відхилення кількості злічень в k-му каналі; m – кількість параметрів підгонки.

Отже, у результаті було сформовано декілька груп з різною кількістю експериментальних точок N в середині кожного виду обраної процедури математичної підгонки. Тільки результати зі значеннями FIT, близькими до 1 (оптимальне відхилення знаходилось в межах від 0,95 до 1,1–1,2), вважали абсолютно відповідними. На наступному етапі ці значення та визначені ПАС характеристики контролювали залежно від анігіляційного фону та часу зміни спектра. Варто зазначити, що поправка на джерело та функція спектрометра залишались постійними для всього спектра.

Для передбачення потенційно можливих каналів позитронної анігіляції проводили дослідження методом скануючої електронної мікроскопії (мікроскоп LEO 982 оснащений системою Oxford ISIS) на свіжому сколі досліджуваного керамічного зразка.

#### Аналіз отриманих результатів

Як свідчить візуальний огляд мікрофотографії, зображеної на рис. 1, у досліджуваній кераміці потенційно можливі такі місця захоплення позитронів: міжзеренні границі, внутрішні поверхні пор, міжгрануальні контакти між деякими зернами з об'єднаними порами різних геометричних розмірів та форм. Крім цього, потрібно додатково брати до уваги можливість утворення позитронію Ps, як це було попередньо прийнято для деяких видів склоподібних, порошкових та дрібнодисперсних пористих матеріалів [1], який формується в основному в двох станах: орто-позитроній (o-Ps) з паралельними спінами та пара-позитроній (p-Ps) з антипаралельними спінами.

Нормалізований спектр часів життя позитронів для досліджуваної кераміки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (див. рис. 2) являє собою суперпозицію декількох спектрів з різними часами життя позитронів [1, 4]. Отримана залежність характеризується вузьким піком та ділянкою довгого плавного затухання кількості злічень з часом. Математичний розклад такої форми кривої подають сумою спадних експоненціальних функцій з різними значеннями показників степеня, які є обернено пропорційними величинами до часів життя позитронів [20].



Рис.1. Мікрофотографія досліджуваної кераміки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, отримана методом скануючої електронної мікроскопії

Зважаючи на те, що загальна кількість одночасно відмічених компонент в розкладеному спектрі не перевищує 4–5 [1], математично обробляли отримані дані ПАС за допомогою одно-, дво-, три- та чотирикомпонентної процедури математичної підгонки.

Крім основних параметрів математичної підгонки, отриманих внаслідок обробки ПАС спектра програмою LT, для кожної групи результатів обчислювались середні часи життя позитронів, враховуючи максимальну кількість параметрів підгонки для кожної з груп та параметри

захоплення позитронів. Так, середній сумарний час життя позитронів  $\tau_{av}^{\Sigma}$ , який відповідає центру мас спектра часів життя, отриманий з формули [12, 13, 21]

$$\tau_{\text{av.}}^{\Sigma} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2 + \tau_3 I_3 + \tau_4 I_4}{I_1 + I_2 + I_3 + I_4}$$
(2)

де  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$  та  $\tau_4$  – часи життя позитронів;  $I_1$ ,  $I_2$ ,  $I_3$  та  $I_4$  – їх відповідні інтенсивності.

Середній час життя т<sub>ау.</sub> відображає переважаюче в матеріалі дефектне середовище [15]:

$$\tau_{\rm av.} = \frac{\tau_1 I_1 + \tau_2 I_2}{I_1 + I_2} \tag{3}$$

Час життя т<sub>b</sub> пов'язаний з анігіляцією позитронів у вільній від дефектів області матеріалу [12, 14, 16, 22]:

$$\tau_{\rm b} = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\tau_1} + \frac{I_2}{\tau_2}} \tag{4}$$

В об'ємних дефектах позитрони можуть захоплюватися зі швидкістю к<sub>d</sub>[1]

$$\kappa_{\rm d} = \frac{I_2}{I_1} \left( \frac{1}{\tau_{\rm b}} - \frac{1}{\tau_2} \right) \,. \tag{5}$$

У досліджуваній кераміці MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> різницю  $\tau_2 - \tau_b$  можна трактувати як середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони [14, 22], а відношення  $\tau_2/\tau_b$  відображає природу об'ємних дефектів [16].



Рис. 2. Нормалізований спектр часів життя позитронів для досліджуваної кераміки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

ПАС характеристики алюмомагнієвої кераміки (параметри підгонки та параметри захоплення позитронів), математично оброблені різними процедурами з використанням програми LT, наведені в таблиці.

Аналізуючи отримані результати, можна побачити, що однокомпонентна процедура повністю не придатна для кількісного опису позитронної анігіляції в досліджуваній кераміці MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, оскільки | FIT – 1,000| = 6,321. Цей факт свідчить про те, що характерні для цих зразків об'ємні

дефекти зв'язаних процесів нехтуються порівняно з вільним каналом позитронної анігіляції, оскільки це властиво для деяких видів кристалічних матеріалів з вкрай низькою концентрацією позитронних пасток [1].

У разі застосування двокомпонентної процедури математичної підгонки, досягаються кращі значення порівняно з однокомпонентною процедурою, проте параметр підгонки | FIT – 1,000| становить 0,284 та 0,687 для двох груп результатів, які містять N = 9 та N = 13 експериментальних точок відповідно.

З усіх апробованих процедур лише трикомпонентну можна адекватно використовувати для опису отриманих результатів. Чотирикомпонентна процедура фактично зводиться до трикомпонентної, оскільки інтенсивність четвертої компоненти прямує до 0. У разі трикомпонентної процедури математичної підгонки, в цьому випадку, можна виділити дві групи з кількістю експериментальних точок N = 8 та N = 14 та значеннями | FIT – 1,000| = 0.000 та 0,002, відповідно. Отримані результати параметрів підгонки та параметрів захоплення позитронів підтверджують існування в досліджуваному матеріалі об'ємних дефектів у формі індивідуальних вакансій та малих вакансійно-подібних кластерів ( $\tau_1$  = 0,18-0,20 нс, I<sub>1</sub> = 0,74-0,81), нейтральних та негативно заряджених кластерів зарядно-компенсаційних вакансій, розміщених на границях зерен ( $\tau_2$  = 0,40-0,45 нс, I<sub>2</sub> = 0,17-0,24), а також свідчать про існування в цій кераміці двох подібних за своїм походженням центрів позитронного захоплення, які, однак, мають різне значення к<sub>d</sub> (див. табл.). Різниця  $\tau_2$  -  $\tau_b$  = 0,19-0,23 нс для цього випадку відображає середній розмір вакансій, де захоплюються позитрони.

		Параметри підгонки								Параметри захоплення позитронів					
N	FIT – 1,000	τ <sub>1,</sub> ns	I <sub>1,</sub> a.u.	τ <sub>2</sub> , ns	I <sub>2</sub> , a.u.	τ <sub>3</sub> , ns	I <sub>3</sub> , a.u.	τ <sub>4</sub> , ns	I <sub>4</sub> , a.u.	$\tau_{av.}^{\Sigma},$ ns	τ <sub>av.</sub> , ns	τ <sub>b</sub> , ns	κ <sub>d</sub> , ns <sup>-1</sup>	$(\tau_2 - \tau_b),$	$\tau_2/\tau_b,$ a.u
														ns	
1-компонентна процедура підгонки															
5	6,32	0,27	1,00	-	-	-	-	-	-	0,27	0,27	-	-	-	-
					2-к	омпоне	нтна пр	ооцеду	ра підго	нки					
9	0,284	0,22	0,98	1,51	0,02	-	-	-	-	0,23	0,23	0,22	0,1	1,29	6,9
13	0,687	0,23	0,94	0,94	0,06	-	-	-	-	0,27	0,27	0,24	0,2	0,70	3,9
3-компонентна процедура підгонки															
14	0,002	0,18	0,74	0,40	0,24	1,62	0,02	-	-	0,26	0,23	0,21	0,8	0,19	1,9
9	0,006	0,19	0,78	0,43	0,20	1,68	0,02	-	-	0,27	0,24	0,21	0,6	0,22	2,0
8	0,000	0,20	0,81	0,45	0,17	1,72	0,02	-	-+	0,27	0,24	0,22	0,5	0,23	2,0
12	0,008	0,21	0,82	0,47	0,16	1,74	0,02	-	-	0,28	0,25	0,23	0,4	0,24	2,0
19	0,028	0,21	0,84	0,53	0,14	2,05	0,02	-	-	0,29	0,26	0,23	0,4	0,30	2,3
					4-к	омпоне	нтна пр	оцеду	ра підго	нки					
14	0,004	0,19	0,77	0,41	0,20	1,29	0,03	6,9	0,004	0,29	0,24	0,21	0,6	0,20	2,0
17	0,007	0,20	0,80	0,43	0,18	1,38	0,02	4,8	0,002	0,27	0,24	0,22	0,5	0,21	2,0

ПАС характеристики діелектричної кераміки MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> математично оброблені різними процедурами підгонки з використанням програми LT

Порівнюючи отримані результати з попередньо відомими даними для інших видів електрокераміки [1, 3–11, 16], можна припустити, що перша складова спектра позитронної анігіляції (часи життя – 0,18–0,20 нс) відповідає каналу захоплення позитронів на малих вакансійно-подібних кластерах та індивідуальних вакансіях, друга – (0,40–0,45 нс) – процесам захоплення позитронів на об'ємних дефектах міжзеренних границь, а третя – (1,62–1,72 нс) – утворенню о-Ps в об'ємних порах кераміки та його анігіляції (так званий процес "pick-off)" в наповнених адсорбованою вологою порах (ймовірно, між індивідуальними зернами внаслідок неповних міжзеренних контактів).

Подальші дослідження методом ПАС проводитимуться для інших видів функціональної кераміки різних хімічних складів з метою експериментального вивчення ефектів зовнішніх чинників (термічної обробки, а також термічно-стимульовані деградаційні тести тощо) та технологічних параметрів (температури та тривалості синтезу тощо) на даних ПАС. Крім цього, для

кращого вивчення впливу структури алюмомагнієвої кераміки на її вологочутливість, подальші ПАС вимірювання проводитимуться при різній кількості адсорбованої зразками води та різній відносній вологості (40 %  $\rightarrow$  60 %  $\rightarrow$  80 %  $\rightarrow$  98 %  $\rightarrow$  80 %  $\rightarrow$  60 %  $\rightarrow$  40 %).

#### Висновок

Отже, досліджуючи об'ємні дефекти в функціональній діелектричній кераміці MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> методом ПАС можна встановити, що в цьому матеріалі існують позитронні дефекти у формі індивідуальних вакансій та малих вакансійно-подібних кластерів (належать до короткої компоненти ПАС з  $\tau_1 \approx 0,18-0,20$  нс), нейтральних та негативно заряджених кластерів зарядно-компенсаційних вакансій, розміщених на границях зерен (належать до середньої компоненти ПАС з  $\tau_2 \approx 0,40-0,45$  нс). Крім цього, відбувається "рісk-off" анігіляція о-Ps в наповнених вологою порах кераміки (належить до довгої компоненти ПАС з  $\tau_3 \approx 1,62-1,72$  нс).

Автори вдячні за підтримку цієї роботи Українському Науково-Технологічному центру (проект 3119).

1. Krause-Rehberg R, Leipner H.S. Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies. – Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1999. 2. Shpotyuk O., Filipecki J. Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study. – Czestochowa, 2003. 3. Staab T.E.M., Krause-Rehberg R. Mater. Sci. Forum. – 1997. – 255-257. – Р. 497–481. 4. Графутин В.И., Прокопьев Е.П. Успехи физ. наук. – 2002. – 172, №1. – С.67–83. 5. Staab T.E.M, Krause-Rehberg R., Kieback B. J. Mater. Sci. – 1999. – 34. – P. 3833–3851. 6. Staab T.E.M, Krause-Rehberg R., Vetter B., Kieback B. J. Phys., Condens. Matt. – 1999. – 11. – P. 1757–1786. 7. Staab T.E.M, Krause-Rehberg R., Vetter B., Kieback B. J. Phys., Condens. Matt. – 1999. – 11. – P. 1787–1706. 7. Staab T.E.M., Krause-Rehberg R., Vetter B., Kieback B. J. Phys., Condens. Matt. – 1999. – 11. – P. 1807–1822. 9. Langhammer H.T., Müller T., Polity A., Felgner K.-H., Abicht H.-P. Mater. Lett. – 1996. – 26. – P. 205–210. 10. Massoud A. M., Krause-Rehberg R., Langhammer H.T., Gebauer J., Mohsen M. Mater.Sci. Forum. – 2001. - 263-365. - P. 144-146. 11. Zhi Y., Chen A. // J. Phys., Condens. Matt. - 1993. - 5. - P. 1877-1882. 12. Banerjiee A., Sarkar A., Sanyal D., Chatterjiee P., Banerjiee D., Chaudhuri B.K. Solid State Commun. – 2003. – 125. – P. 65–70. 13. Banerjiee A., Chaudhuri B.K Sarkar A., Sanyal D., Banerjiee D. Phys. B. – 2001. - 229. - P. 130-134. 14. Ghosh S., Nambissan P.M.G., Bhattacharya R. Phys. Lett. A. - 2004. - 325. - P. 301-308. 15. Ghosh S., Nambissan P.M.G., Bhattacharya R. Phys. B. - 2004. - 353. - P. 75-81. 16. He J., Lin L., Lu T., Wang P. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B. - 2001. - 191. - P. 596-599. 17. Shpotyuk O., Filipecki J., Vakiv M., Balitska V., Hadzaman I., Hyla M. Steinfurter-Keramik-Seminar. – 2002. – 18. – Р. 1–5. 18. Шефтель И.Т. Терморезисторы. – М., 1973. 19. Kansy J. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. – 1996. – A 374. – P. 235–244. 20. Bigg D.M. Polym. Engin. Sci. – 1996. – 36, No 6. – P. 737–743. 21. Chakrabarti S., Chaudhuri S. Phys Rev. B. - 2005. - 71. - P. . 064105-1-6. 22. Nambissan P.M.G., Upadhyay C., Verma H.C. J. Appl. Phys. - 2003. - 93, No 10. - P. 6320-6326.