

Физика и материаловедение

М.М. Михайлов, В.В. Нешименко

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ ПРОТОНАМИ НА РАДИАЦИОННУЮ СТОЙКОСТЬ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

The comparative analysis of the absorption spectra and changes in absorption spectra induced by 100 keV protons of aluminum oxide micro- and nanopowders is considered in energy region 0.5-6 eV. It is established that the radiation stability and absorbance before irradiation in the region 4-6 eV for the nanopowders higher in comparison with the micropowders.

Введение

Оксид алюминия Al_2O_3 в виде порошков, керамики, кристаллов находит широкое применение во многих областях науки и техники: электроника, конструкционные материалы, каталитическая химия, оптика. Это связано с его свойствами: большой твердостью – 9 Моос, высокой температурой плавления – 2046°С, высоким удельным сопротивлением – 10^{14} Ом·м при комнатной температуре, относительно высоким коэффициентом преломления – 1,76, большой шириной запрещенной зоны, изменяющейся в зависимости от модификации (α , β , γ , δ , η , θ , κ [1-5]) в широких пределах. Экспериментально установлено, что E_g изменяется в пределах от 8,75 [6] до 7 эВ [7], теоретически показано, что E_g может быть от 6,24 [9] до 5,13 [10] эВ для α - Al_2O_3 и γ - Al_2O_3 соответственно.

Известно, что энергия полос поглощения собственных точечных дефектов в монокристаллах Al_2O_3 имеет следующие значения, эВ: 6,1 – F^- , 5,4 (4,8) – F^+ , 4,1 – Al_i^+ , 3,5 – F_2^- , 2,7 – F_2^+ . Вопросы о влиянии облучения на оптические свойства поликристаллов оксида алюминия изучены слабо. Не исследованы и соотношение значений коэффициента диффузного отражения и радиационная стойкость микро- и нанопорошков в различных областях спектра.

Целью настоящей работы было проведение сравнительного анализа спектров поглощения в области 0,5-6 эВ и их изменений после облучения протонами микро- и нанопорошков оксида алюминия.

Эксперимент

Объектом исследования служили порошки оксида алюминия чистоты 99,99% фирмы Zibo Fayuan Chemical Co. Ltd, со средним размером частиц 1,5 мкм (рис. 1.А). Нанопорошки Al_2O_3 получены плазмохимическим методом, представляли собой смесь сферических пустотелых образований, их обломков и частиц округлой формы со средним размером 500 нм, состоящих из наночастиц с размером 10-30 нм.

Микрофотографии были получены на растровом электронном микроскопе OXFORD MX2600FE. Рентгеноструктурный анализ (РСА) осуществляли на рентгеновском дифрактометре Philips X'Pert PRO MRD ($V = 40$ кВ, $I = 40$ мА, $CuK\alpha = 1,5405$) методом Дебая-Шеррера. Определение фазового состава и расчет параметров ячейки производили в программе MDI Jade 5.0 XRD. Образцы для регистрации спектров диффузного отражения (ρ) приготавливали прессованием порошков под давлением 1 МПа в подложки диаметром 17 мм, высотой 4 мм со временем выдержки 2 мин. Облучение осуществляли в вакууме $2,5 \cdot 10^{-4}$ Па, флюенсом протонов $\Phi = 5 \cdot 10^{12}$ см⁻² с энергией $E = 100$ кэВ при плотности потока $\phi = 1 \cdot 10^{12}$ см⁻² с⁻¹. Спектры поглощения α рассчитывали по измеренным в области 200-2500 нм спектрофотометром Perkin Elmer Lambda 950 (диаметр интегрирующей сферы 150 мм, шаг 5 нм/с) спектрам диффузного отражения (ρ).

Результаты и обсуждение

Рентгенофазовый анализ показал (рис. 2), что микро- и нанопорошки Al_2O_3 обладают кубической симметрией $Fd\bar{3}m$ с параметром ячейки $a = 7,9 \pm 0,04$ и $7,88 \pm 0,03$ Å соответственно, что согласуется с результатами работ. Объем элементарных ячеек микропорошков составил $493,04$ Å³, нанопорошков – $489,31$ Å³.

Из спектров поглощения $\alpha(E)$, полученных по выражению $\alpha_\lambda = (1 - \rho_\lambda)$, следует (рис. 3), что поглощение квантов света, обусловленное наличием дефектов различной природы, присутствующих на поверхности и в объеме поликристаллов, происходит во всем спектральном диапазоне.

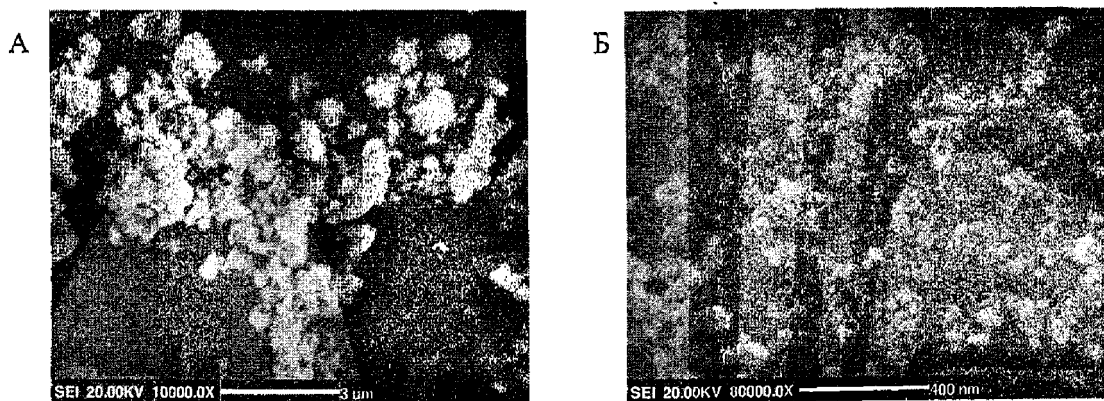


Рис. 1. Микрофотография микро- (А) и нанопорошков (Б) оксида алюминия.

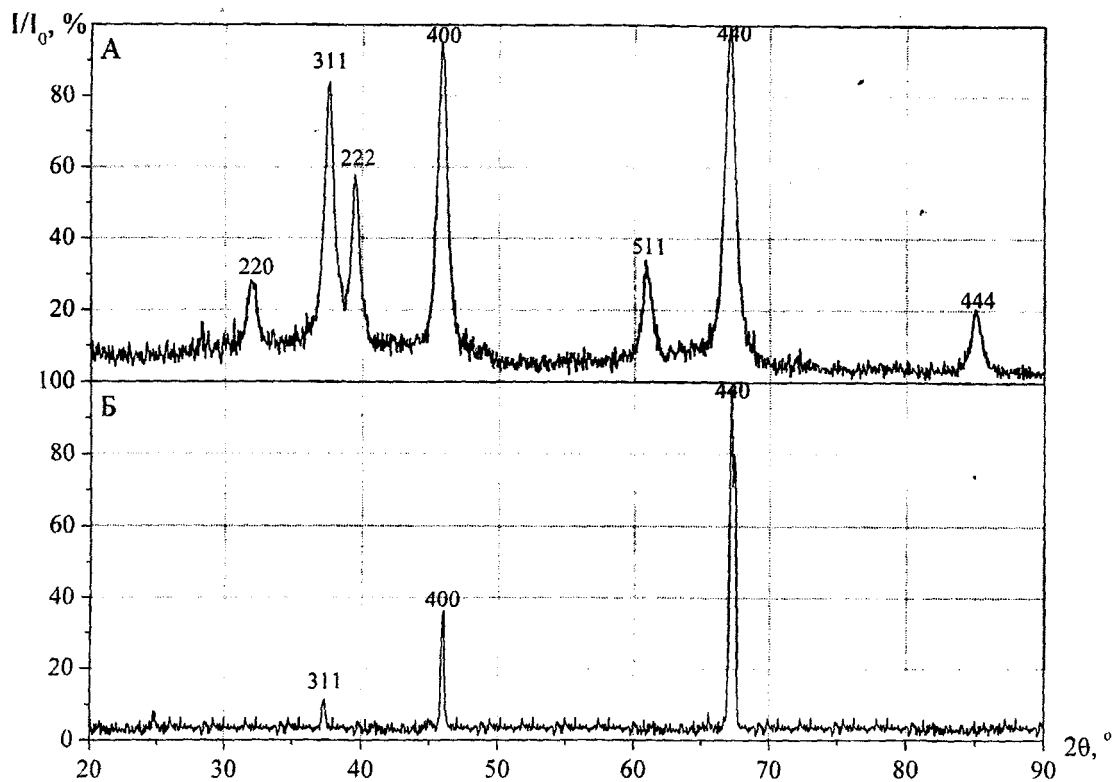


Рис. 2. Рентгенограмма микро- (А) и нанопорошков (Б) оксида алюминия.

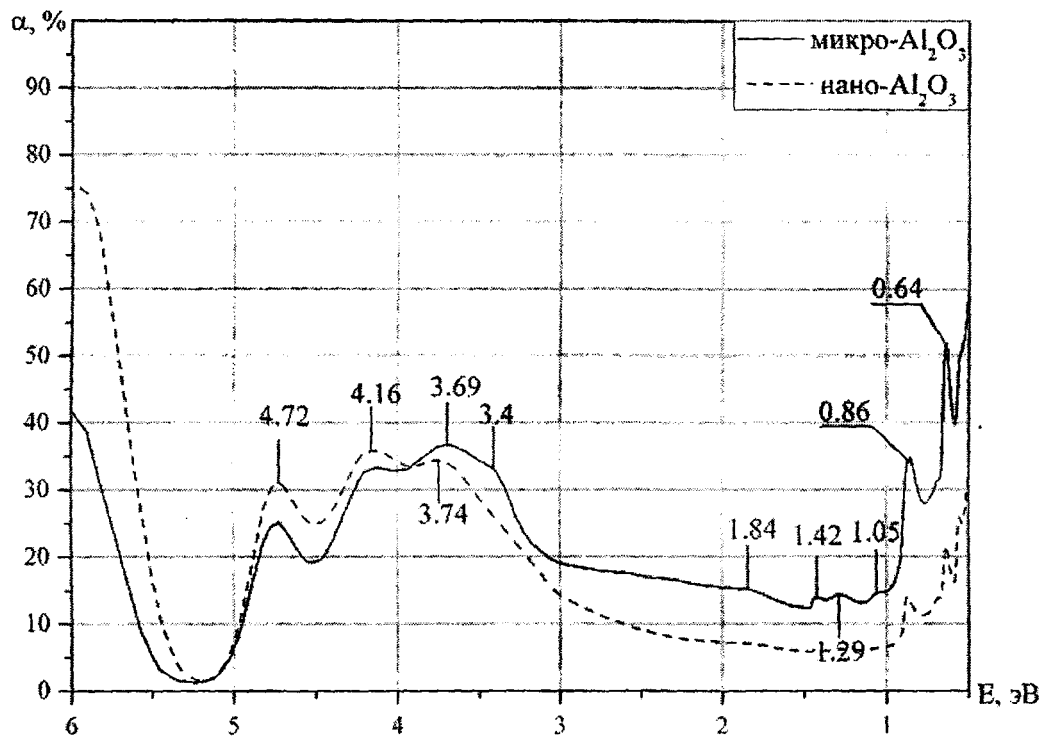


Рис. 3. Спектры поглощения необлученных микро- и нанопорошков оксида алюминия.

В области выше 5 эВ оно может определяться F-центрами. Далее различаются полосы вблизи 4,72 и 4,16 эВ, относящимися к F⁺-центрам и к ионам Al³⁺, интенсивность которых в нанопорошках выше соответственно на 20% и 7% по сравнению с микропорошками.

Две пары полос около 3,69-3,74 эВ и 3,4-3,45 эВ в спектре микропорошка смещены на 0,05 эВ по сравнению со

спектром нанопорошка. Вероятно, они имеют одинаковую природу, а смещение вызвано различием в объеме элементарных ячеек.

Поглощение в области от 1 до 3 эВ характерно для сложных дефектов на основе комплексов анионных и катионных вакансий.

Из рис. 3 следует, что в этой области поглощение мик-

ропорошками выше на 50-20% по сравнению с нанопорошками. Это может быть связано с тем, что наночастицы обладают высокой удельной поверхностью, т.е. число частиц при поверхности превышает количество частиц в объеме. Таким образом, мест для локализации сложных дефектов становится меньше в сравнении с микрочастицами.

В спектре микропорошка проявляются полосы при 1,84, 1,42, 1,29 и 1,05, 0,86 и 0,64 эВ. В ближней ИК-области регистрируются полосы поглощения, относящиеся к хе-

мосорбированным газам (CO , CO_2 , O_2 и OH -групп), наиболее отчетливые из которых 0,86 и 0,64 эВ принадлежат к различным колебаниям молекул OH -групп [17]. Тот факт, что коэффициент поглощения микропорошков оксида алюминия выше по сравнению с нанопорошками, противоположен полученным нами ранее результатам по сравнительному анализу спектров поглощения микро- и нанопорошков диоксида циркония, нанопорошки которого имели большее поглощение, чем микропорошки. Вместе с этим следует отметить и другое различие спектров по-

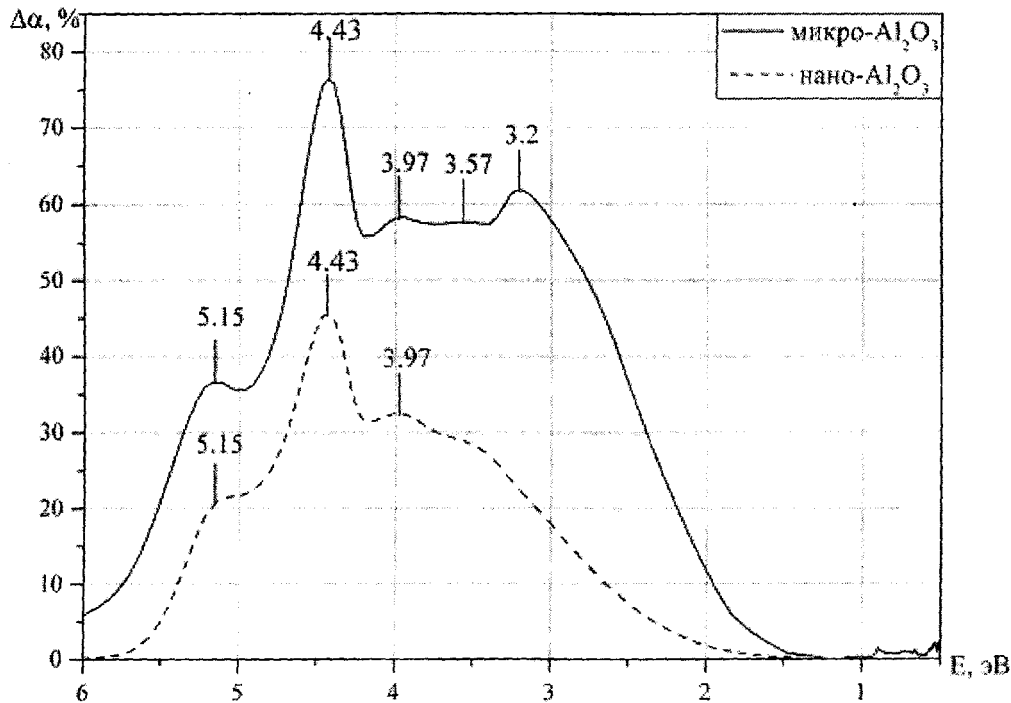


Рис. 4. Спектры поглощения наведенного протонами 100 кэВ микро- и нанопорошков оксида алюминия.

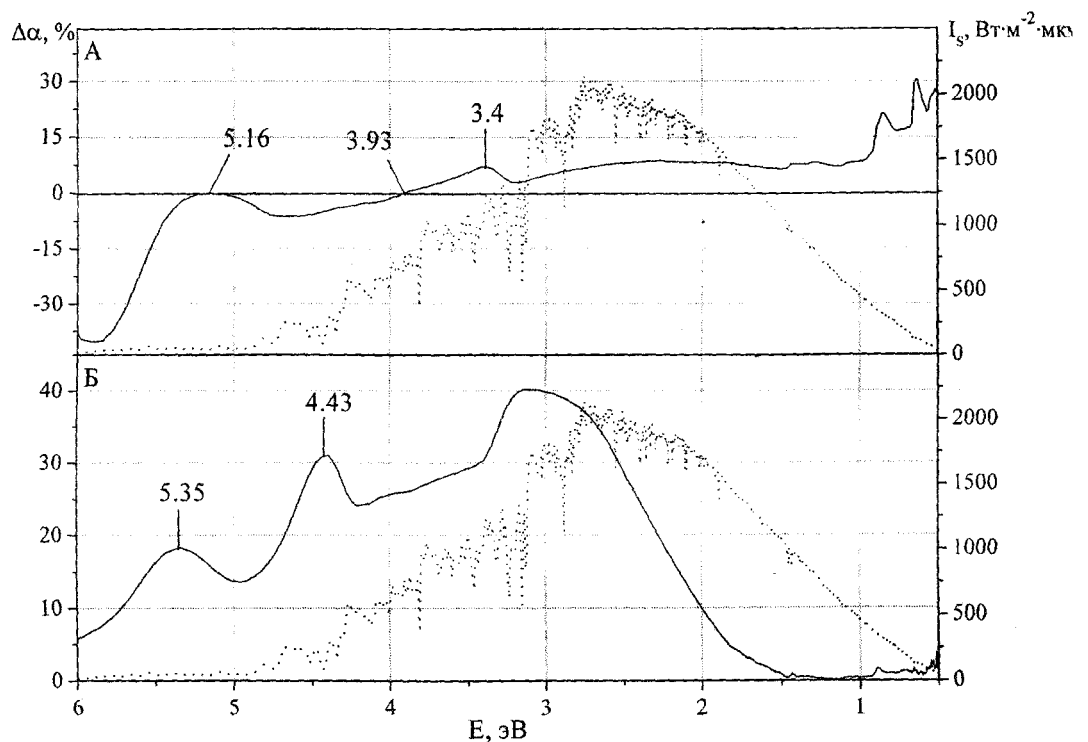


Рис. 5. Разность спектров поглощения микро- и нанопорошков оксида алюминия ($\Delta\alpha = \alpha_{\text{микро}} - \alpha_{\text{нано}}$) до облучения (А) и после облучения протонами (Б). Штрихами обозначен спектр излучения Солнца.

рошков этих соединений: нанопорошки Al_2O_3 имеют большее поглощение по сравнению с нанопорошками ZrO_2 .

Из разностных спектров поглощения микро- и нанопорошков Al_2O_3 (рис. 4), полученных вычитанием спектров до облучения из спектров после облучения, следует, что воздействие ускоренных протонов приводит к образованию сплошного спектра наведенного поглощения, наиболее интенсивная часть которого располагается в области энергии от 5 до 2,5 эВ. Регистрируются полосы вблизи 5,15, 4,43 и 3,97 эВ, интенсивность которых в спектре микропорошков по сравнению с нанопорошками больше на 42%, 40% и 44% соответственно.

Полоса вблизи 5,15 эВ может быть обусловлена междоузельными катионами Al_i^+ , полоса вблизи 4,43 эВ определяться поглощением F или F^{2+} центрами, полоса при 3,97 эВ – междоузельными анионами, которые не находятся в своем исходном состоянии из-за отсутствия необходимой энергии, а также воздействия полей образовавшихся дефектов структуры.

Полосы поглощения вблизи 3,57 и 3,2 эВ отчетливо проявляются только у микропорошков Al_2O_3 , их природа не известна. Исходя из существующего суммарного контура поглощения, можно ожидать наличия подобных полос и в спектре нанопорошка.

На рис. 5 представлены разностные спектры, полученные вычитанием спектров поглощения нанопорошков из спектров микропорошков ($\Delta\alpha = \alpha_{\text{микро}} - \alpha_{\text{нано}}$) до и после облучения. Из спектров до облучения следует, что нанопорошок Al_2O_3 имеет поглощение большее, чем микро- Al_2O_3 , в области до энергии 3,93 эВ, а в низкоэнергетическом участке спектра следует ожидать, что концентрации дефектов в микропорошке больше, чем в нанопорошке. После облучения протонами в нанопорошках возникает значительное меньшее количество центров поглощения, чем в микропорошках. Наиболее существенное уменьшение поглощения регистрируется в области от 2,5 до 3,4 эВ, что соответствует области высокой интенсивности солнечного излучения.

Заключение

Выполненные исследования показали, что поглощение нанопорошками в области 0,5-4 эВ спектра меньше, а в области 4-6 эВ – больше по сравнению с микропорошками. Причиной уменьшения является большая удельная поверхность нанопорошков, которая снижает вероятность

образования сложных дефектов в наночастицах. Облучение протонами показало большую радиационную стойкость нанопорошков по сравнению с микропорошками. Это дает основание утверждать, что релаксация электронных возбуждений на наночастицах, выступающих в роли центров рекомбинации, превалирует над всеми другими процессами, способствующими повышению концентрации дефектов и центров поглощения при облучении.

1. Levin I., Brandon D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – P. 1995-1999.
2. Levin I., Bendersky L. A., et al. Cubic to Monoclinic Phase Transformations in Alumina // Acta Metall. Mater. – 1997. – V. 45. – P. 3659-3662.
3. Levin I., Brandon D. G. A New Metastable Alumina Polymorph with Monoclinic Symmetry // Phil. Mag. Lett. – 1998. – V. 77. – P. 117-121.
4. Levin I., Gemming Th., Brandon D. G. Some Metastable Polymorphs and Transient Stages of Transformation in Alumina // Phys. Stat. Sol. A. – 1998. – V. 166. – P. 197.
5. Stumpf H. C., Russell A. S., et al. Thermal Transformations of Aluminas and Alumina Hydrates // Ind. Eng. Chem. – 1950. – V. 42. – P. 1398.
6. French R. H., Mullejans H., Jones D. J. Optical Properties of Aluminized Oxide: Determined from Vacuum Ultraviolet and Electron Energy-Loss Spectroscopies // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – P. 2549.
7. Mo S. D., Xu Y.N., Ching W.Y. Electronic and Structural Properties of Bulk- Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. – 1997. – V. 80. – P. 1193.
8. Guo J., Ellis D. E., Lam D. J. First-Principles Calculation of the Electronic Structure of Sapphire: Bulk States // Phys. Rev. B. – 1992. – V. 45. – P. 3204.
9. Ching W.Y., Xu Y.-N. First-Principles Calculation of Electronic, Optical, and Structural Properties of β - Al_2O_3 // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77. – P. 404.
10. Batra I. P. Electronic Structure of γ - Al_2O_3 // J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – V. 15. – P. 5399.
11. Kristianpoller N., Rehavi A., et al. Radiation effects in pure and doped Al_2O_3 crystals // Nuclear Instruments and methods in Physics Research B. – 1998. – V. 141. – P. 343-346.
12. Arnold G.W., Compton W.D. The latter factor is especially important at low electron // Phys. Rev. Letters. – 1960. – V. 4. – P. 66.
13. Kotomin E.A., Popov A.I. Radiation-induced point defects in simple oxide // Nuclear Instruments and methods in Physics Research B. – 1998. – V. 141. – P. 1-15.
14. Lee K.H., Crawford J.H. Luminescence of the F-center in sapphire // Phys. Rev. B. – 1979. – V. 19. – P. 3217-3221.
15. Levy P. Color Centers and Radiation-Induced Defects in Al_2O_3 // Phys. Rev. – 1961. – V. 123. – P. 1226.
16. Aluker E.D., Gavrilov V.V., et al. Short-lived Frenkel defects in β - Al_2O_3 // Phys. Status Solidi B. – 1992. – V. 171. – P. 283-288
17. Burns D. A., Ciurczak E.W. Handbook of Near-Infrared Analysis, 2001. – P. 814.

А.Г. Масловская

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПИРОКОЭФФИЦИЕНТА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ПО ТИХОНОВУ

The article is devoted to the mathematical simulation of pyrocoefficient distribution throughout the thickness of a ferroelectric crystal. The simulation results basing on the experimental data and calculated value of thermal field are presented. The problem is being solved using Tikhonov method of regularization for Fredholm integral equation of the first type.

Введение

В настоящее время изучение общих закономерностей поляризационных процессов в сегнетоэлектрических материалах пироэлектрическими методами исследования представляет интерес с точки зрения как фундаменталь-

ной науки, так и технического применения. Пироэлектрические методы измерения позволяют исследовать состояние поляризации в объемных сегнетоэлектрических образцах [1-4]. В данной работе проведено моделирование распределения пироэлектрического коэффициента по толщине сегнетоэлектрического кристалла на основе решения интегрального уравнения Фредгольма I рода с использованием экспериментальных зависимостей пироток и расчетных значений температурного поля в образце.

Постановка обратной задачи пироэффекта

Для определения распределения пирокоэффициента $\gamma(x)$ по толщине кристалла воспользуемся выражением для пироэлектрического тока в одномерном случае [1]:

$$I(t) = \frac{S}{d} \int_0^d \gamma(x) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} dx, \quad (1)$$

где $T(x,t)$ – тепловое поле в образце; S – площадь грани кристалла; d – толщина кристалла.

Решение задачи теплопроводности при воздействии на