

УДК 681.518

Г.І. Клим

Національний університет «Львівська політехніка»

КОМП'ЮТЕРНА СИСТЕМА ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ НАНОПУСТОТ В МАТЕРІАЛАХ МЕТОДОМ АНІГІЛЯЦІЙНОЇ СПЕКТРОСКОПІЇ

Запропоновано нову комп'ютерну систему на основі використання методу позитронної анігільційної спектроскопії для дослідження нанорозмірних пустот та дефектів в функціональному склі та кераміці. Показано можливість проведення вимірювань з допомогою такої системи за різних умов (температури, відносної вологості), що дозволило розширити область застосування цього методу. Запропоновано алгоритми опрацювання анігільційних спектрів з використанням різних процедур математичного припасування.

Ключові слова – система анігільційних вимірювань, спектрометрія, структурний аналіз.
Форм. 2. Рис. 5. Табл. 3. Літ. 7.

Вступ. Позитронна анігільційна спектроскопія (ПАС) – один з найпотужніших методів для дослідження внутрішніх нанорозмірних пустот в твердих тілах незалежно від специфіки їх кристалографічної структури [1]. Однак, існує ряд труднощів, зумовлених недостатньою гнучкістю цього методу для діагностування таких матеріалів, дослідження яких вимагає певних додаткових умов. Одним з таких матеріалів є скло, скло-кераміка та функціональна шпінельна кераміка $MgAl_2O_4$ – перспективний матеріал для сенсорів вологості (завдяки розгалуженій поруватій структурі, котра здатна ефективно сорбувати значну кількість вологи) [2]. Широкий діапазон вимірювання вологості (5-98 %) забезпечується в кераміці шпінельного типу шляхом формування рівномірної поверхневої поруватості, що сприяє ефективній кооперативній адсорбції молекул води.

Дослідження таких матеріалів при використанні методу ПАС є можливим лише за звичайних умов навколишнього середовища. Однак в більшості випадків необхідним є дослідження особливостей його структури при різних значеннях відносної вологості (ВВ), оскільки кількість адсорбованої вологи впливає не тільки на електричну провідність кераміки $MgAl_2O_4$, але й на параметри захоплення позитронів об'ємними дефектами (або нанопустотами), дослідженими методом ПАС.

Певні незручності також пов'язані із тривалістю вимірювань спектрів ПАС та труднощами в одержанні результатів, які би подавалися на ПК. В даній роботі запропонована нова комп'ютерна система вимірювань спектрів ПАС, яка дозволяє усунути перелічені недоліки та розглянути можливі шляхи вирішення цих труднощів, базуючись на сучасних інформаційних технологіях у поєднанні з експериментальними напрацюваннями в цій області.

Технічні аспекти експерименту. Традиційно дослідження методом ПАС проводяться з використанням спектрометра ORTEC (джерело ^{22}Na розміщене між двома досліджуваними зразками) при 20 °С та ВВ 35 %. Схема для вимірювання спектрів ПАС зображена на рис. 1.

Сигнал початкового γ -кванта з енергією 1,275 МеВ, який реєструється γ -сцинтилятором, конвертується в аналоговий електричний імпульс в зв'язаному з цим сцинтилятором фотопомножувачі. Сигнал, що випускається з аноду цього фотопомножувача і потрапляє через постійний дискримінатор, служить початковим сигналом для конвертора часових імпульсів.

Другий сцинтилятор реєструє один з двох γ -квантів з енергією 0,511 МеВ. Відповідний сигнал з аноду фотопомножувача порівнюється в конверторі часових імпульсів з сигналом від диноду цього фотопомножувача, попередньо опрацьованого підсилювачем попереднього сигналу, підсилювачем та одноканальним аналізатором. При зміні електричних параметрів лінії затримки, вибирається початкове нульове для часу положення виміряного спектру.

Одержана з конвертора амплітуда вихідного сигналу пропорційна до різниці між виникненням початкового та кінцевого γ -квантів або часу життя позитрона. Аналого-цифровий сигнал записується в пам'яті багатоканального аналізатора, дані подаються на ПК. Таким чином одержується повний спектр часів життя позитронів (залежність кількості каналів або кількості злічень від часів життя позитронів) для певного матеріалу. В подальшому ці дані аналізуються з використанням комп'ютерної програми LT з використанням різних алгоритмічних підходів.

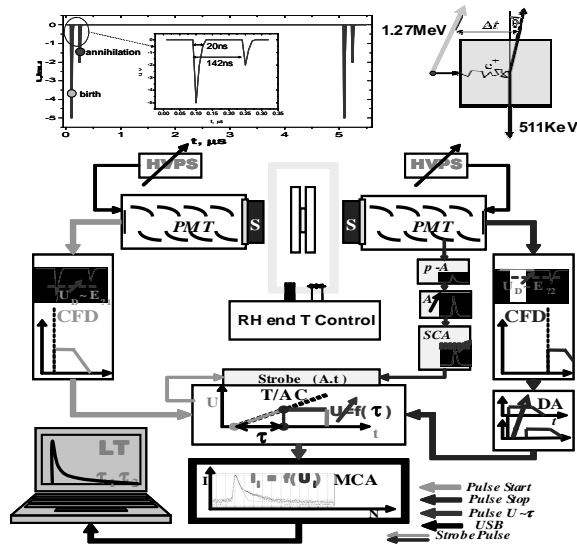


Рис. 1. Схема експериментальної установки для вимірювань спектрів ПАС з допомогою спектрометра ORTEC
 Авторська розробка

Приклади сцинтиляційних імпульсів початкового та кінцевого сигналів в реальному часі наведені зверху (див. рис. 1).

Спектри ПАС розкладалися з допомогою три- та чотирікомпонентної процедури математичного припасування при фіксованих та нефіксованих значеннях часів життя першої та другої компонент. Алгоритм відбору кращих результатів складав кілька етапів. На першому етапі з численних результатів відбирались тільки ті значення часів життя та інтенсивностей, для яких параметри припасування експериментальних точок та теоретичної кривої (*FIT*) не перевищував 1,0. На другому етапі формувались групи з близькими значеннями *FIT* в напрямку його збільшення, а також відкидались ті результати, для яких часи життя в межах кожної групи з близькими значеннями *FIT* значно відрізнялися. З метою попередньої оцінки одержаних результатів, в кожній з груп обчислювалися середні часи життя позитронів. На четвертому етапі в кожній із сформованих в попередньому етапі груп проводилися усереднення значення *FIT*, а також часів життя та інтенсивності кожної компоненти. На наступному п'ятому етапі відбирались кращі результати з мінімальним значенням *FIT*. Одержані в такий спосіб дані використовувалися для подальшого аналізу.

При розкладі анігіляційних спектрів кераміки $MgAl_2O_4$ на три компоненти з нефіксованими значеннями часів життя першої та другої компоненти було встановлено [3], що τ_1 відображає основні мікроструктурні особливості кераміки $MgAl_2O_4$, а τ_2 відповідає об'ємним дефектам поблизу міжзеренних границь, де досліджувана кераміка містить найбільше дефектів. Третя компонента з часом життя τ_3 відповідає "pick-off" анігіляції о-*Ps* в нанопорах.

В рамках алгоритму аналізу спектрів ПАС (одержаних при різних значеннях відносної вологості) за фіксованих часів життя першої та другої компонент спектру (τ_1 та τ_2), вся інформація буде відображатися в їх інтенсивностях (I_1 та I_2). Третя довготривала компонента τ_3 не фіксувалася. При такому підході інтенсивності I_1 та I_2 змінювалися в залежності від кількості адсорбованої керамікою води. Так, збільшення відносної вологості від 25 % до 98 % приводить до зменшення інтенсивності I_1 та збільшення інтенсивності I_2 . Зміна від 98 % до 25 % відображається в зворотних до попереднього випадку змінах інтенсивностей I_1 та I_2 . Захоплення позитронів зволженими дефектами, що відображається в інтенсивності I_2 , відбувається інтенсивніше. Вклад третьої компоненти при цьому не змінюється, а інтенсивність становить 0,01. Таким чином, цей канал не чутливий процесів адсорбції-десорбції води в кераміці. В рамках двостадійної моделі, при зміні відносної вологості такі параметри захоплення позитронів дефектами як середній час життя позитронів, середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, не змінюються. Крім цього, формується типовий для кераміки $MgAl_2O_4$ центр захоплення позитронів дефектами, що свідчить про одну і ту саму природу місць захоплення

позитронів керамікою, незалежно від вмісту в ній адсорбованої вологи. Тоді як найістотніші зміни в параметрах захоплення позитронів дефектами в кераміці $MgAl_2O_4$ при сорбції нею вологи відображається в непрямому параметрі – швидкості захоплення позитронів дефектами.

При розкладі анігіляційних спектрів нанопоруватої алюмомагнієвої кераміки на чотири компоненти, вдається одержати більше інформації про її порувату структуру. Використовуючи час життя четвертої компоненти τ_4 , яка пов'язана з "pick-off" анігіляцією o-Ps, обчислено розміри нанопор в рамках відомих моделей Ельдруса, Токайо, тощо [4]. Одержані значення добре корелюють з результатами, одержаними методом Hg-порометрії.

Однак найбільше інформації про нанопори в керамічних матеріалах вдалося одержати при використанні моделі Тао-Ельдруса в сферичні та кубічні апроксимаціях [4]. Так, використовуючи при обчисленнях часи життя третьої та четвертої компоненти, вдалося одержати інформацію про нанопори діелектричної кераміки $MgAl_2O_4$ розміром від 0,22 нм до 2,6 в залежності від технологічних умов одержання цієї кераміки та досконалості її структури.

Регулятор вологості PID+. З метою проведення досліджень наноматеріалів при різних значеннях відносної вологості (наприклад, в циклах ВВ 25-60-98-60-25 %) сконструйована камера (рис. 2) з спеціальним регулятором вологості PID+ (див. рис 3.).

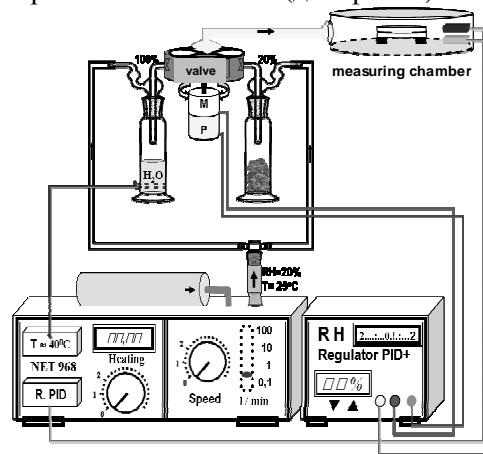


Рис. 2. Вимірвальна камера вологи. Теплові параметри стабільності дослідних зразків впродовж довготривалих вимірювань забезпечується системою регуляторів
 Авторська розробка

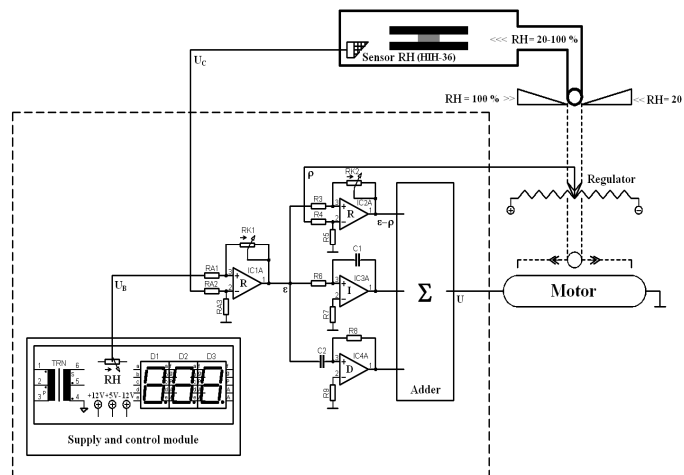


Рис. 3. Схема регулятора вологості PID+: Авторська розробка

U_B – напруга включення, пропорційна до заданого значення ВВ; U_c – напруга виходу сенсора вологості, пропорційна до дійсної відносної вологості ВВ в камері; $\varepsilon(t)$ – різниця між заданими та необхідними значеннями: $\varepsilon \sim U_B - U_c$; $\rho(t)$ – напруга регулятора положення, пропорційна до кількості поданої порції повітря в вологості; R – різницевий вклад в регулювання підсилення: k_1 (RK1), k_2 (RK2); I – вклад інтегрування в регулювання загального часу T_i (R6, C1); D – різницевий

вклад в регулювання втрат випрямлення T_d (R_8, C_2); Σ – сумування від вихідної потужності, керований підсилювачем напруги:

$$u(t) = k_1 \left[\left(\varepsilon(t) - \rho(t) \frac{k_2}{k_1} \right) + \frac{1}{T_i} \int_0^{T_i} \varepsilon(t) dt + T_d \frac{de(t)}{dt} \right], \quad (1)$$

де $k_1 = RK1/RA1$, $k_2 = RK2/R3$, $T_i = C1 \cdot R6$ and $T_d = C2 \cdot R8$. Ці значення для вимірювальної камери підбирались експериментально на основі попередніх розрахунків відповідно до критерію Зіглера-Ніколса.

Підбір відповідних значень для вимірювальної камери, дозволяє досліджувалися зразки наноматеріалів при стабільних значеннях відносної вологості межах 25-60 % з похибкою $\pm 0,5$ % та 60-98 % з похибкою ± 1 %

Модифікований цифровий спектрометр ПАС. Прискорити процес вимірювань спектрів ПАС вдається шляхом модифікації спектрометра (див. рис. 4).

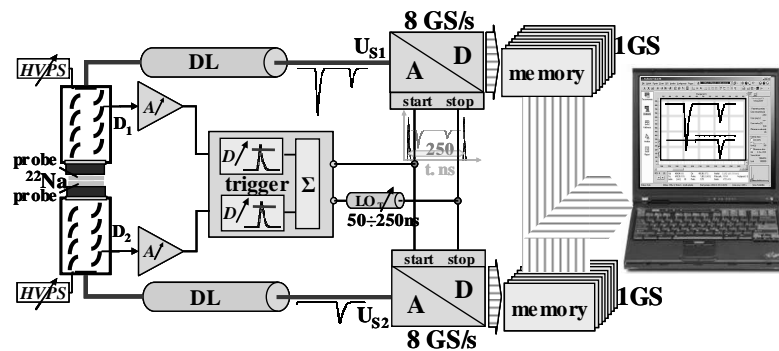


Рис. 4. Схема модифікованого цифрового спектрометра
 Авторська розробка

Така модифікація дозволяє проводити вимірювання за 4 с, тоді як при використанні традиційного спектрометра ORTEC затрачається 3 год. Сцинтиляційний імпульс зберігається в пам'яті як послідовність 10-ти розрядних чисел. Застосування триггера призведе до одержання часу реєстрації $\sim 4 \div 20$ с. Вибір області пам'яті, яка залежить від участі довготривалих компонент в спектрі, не впливає на роздільну здатність у процесі реєстрації. Технічні рішення запропонованого методу синхронізації та запуску можуть бути довільними в залежності від параметрів використовували карти для обробки та архівування А\D. Переваги модифікованого спектрометра перед традиційним ORTEC наведені в табл. 1.

Таблиця 1.

Параметри традиційного та модифікованого спектрометрів
 Авторська розробка

Параметри	ORTEC	Модифікований
Швидкість зречень, s^{-1}	~ 100	~ 250
Базовий час, с	200	250
Тривалість вимірювань	~ 3 год	~ 4 с

Експериментальні результати досліджень. Отримані з допомогою модифікованої комп'ютерної системи результати для кераміки $MgAl_2O_4$ математично опрацьовувалися з використанням трикомпонентної процедури підгонки при фіксованих значеннях часів життя першої та другої компонент, використовуючи комп'ютерну програму LT. Використовуючи формалізм для двостанової моделі захоплення позитронів [5], обчислювалися параметри захоплення позитронів за рівняннями (2):

$$\kappa_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{I}{\phi_b} - \frac{I}{\phi_2} \right), \phi_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{\phi_1} + \frac{I_2}{\phi_2}}, \phi_{av} = \frac{\phi I_1 + \phi_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2)$$

де κ_d – швидкість захоплення позитронів дефектами, τ_b – час життя, пов'язаний з анігіляцією позитронів у вільній від дефектів області матеріалу та τ_{av} – середній час життя позитронів. Крім цього, різниця ($\tau_2 - \tau_b$) трактувалася як середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, а відношення τ_2/τ_b – як параметр, що відображає природу об'ємних дефектів [6].

Встановлено, що адсорбована керамікою $MgAl_2O_4$ волога каталітично впливає на параметри захоплення позитронів в ній, практично не змінюючи при цьому параметри каналу o-Ps [2]. Однак, при цьому виявити істотні зміни в параметрах захоплення позитронів в кераміці, ускладнюється через значну кількість довільних параметрів підгонки при опрацюванні спектрів ПАС.

Показано, що час життя τ_1 відображає основні мікроструктурні особливості кераміки $MgAl_2O_4$ [2]. Адсорбційні процеси не змінюють її структури (кераміка містить одну і ту ж саму шпінельну фазу).

Час життя τ_2 відповідає об'ємним дефектам поблизу меж зерен, де досліджувана кераміка містить найбільше дефектів. Показано, що в кераміці $MgAl_2O_4$ позитрони захоплюються одними і тими ж дефектами незалежно від кількості в її нанопорах адсорбованої вологи.

Таким чином, опрацювання експериментальних даних ПАС виконувалося при фіксованих часах життя першої та другої компонент спектру (τ_1 та τ_2). В рамках цього підходу, в параметрах підгонки цих компонент буде відображатися в їх інтенсивностях (I_1 та I_2). Третя довготривала компонента τ_3 не фіксувалася.

Опрацювання експериментальних даних проводилася при фіксованих значеннях $\tau_1=0,17-0,20$ нс та $\tau_2=0,36-0,38$ нс. Кращі результати ФІТ були отримані при часах життя $\tau_1 = 0,17$ нс та $\tau_2 = 0,37$ нс. В рамках цього підходу, інтенсивності I_1 та I_2 змінювалися в залежності від кількості адсорбованої керамікою вологи. Так, збільшення ВВ від 25 до 98 % приводить до зменшення інтенсивності I_1 та збільшення інтенсивності I_2 . Зміна ВВ від 98 до 25 % відображається в зворотних до попереднього випадку змінах інтенсивностей I_1 та I_2 (див. табл. 2). Захоплення позитронів зволженими дефектами, що відображається в інтенсивності I_2 , відбувається інтенсивніше.

Таблиця 2.

Характеристики позитронних анігіляційних спектрів для кераміки $MgAl_2O_4$
 Авторська розробка

ВВ, %	Параметри припасування						Параметри захоплення позитронів					
	τ_1 , нс	I_1 , в.о.	τ_2 , нс	I_2 , в.о.	τ_3 , нс	I_3 , в.о.	τ_{av} , нс	τ_b , нс	κ_d , нс ⁻¹	$\tau_2 - \tau_b$, нс	τ_2/τ_b	
25	0,17	0,85	0,37	0,14	2,37	0,01	0,20	0,18	0,44	0,18	2,01	
60	0,17	0,83	0,37	0,16	2,81	0,01	0,20	0,19	0,52	0,18	1,98	
98	0,17	0,81	0,37	0,17	2,42	0,01	0,21	0,19	0,56	0,18	1,97	
60	0,17	0,83	0,37	0,16	2,34	0,01	0,20	0,19	0,50	0,18	1,99	
25	0,17	0,84	0,37	0,15	2,38	0,01	0,20	0,19	0,49	0,18	2,00	

Час життя $\tau_3 \sim 2,3-2,8$ нс (див. табл. 2). Вклад цієї компоненти не змінюється, а інтенсивність становить 0,01. Таким чином, цей канал не чутливий процесів адсорбції-десорбції вологи в кераміці.

При зміні ВВ такі параметри захоплення позитронів дефектами як часи життя τ_b та τ_{av} , різниця $\tau_2 - \tau_b$ не змінюються. Крім цього, формується типовий для кераміки $MgAl_2O_4$ центр захоплення позитронів $\tau_2/\tau_b \sim 1,9$, що свідчить про одну і ту саму природу місць захоплення позитронів керамікою, незалежно від вмісту в ній адсорбованої вологи. Тоді як тоді як найістотніші зміни в параметрах захоплення позитронів дефектами в кераміці $MgAl_2O_4$ при сорбції нею вологи відображається в непрямому параметрі – швидкості κ_d .

Крім цього, розмір нанопор кераміки $MgAl_2O_4$ в сферичній, циліндричній, кубічній та кубоїдальній апроксимаціях обчислювалася з допомогою моделі Тао-Ельдрупа [7] (рис. 5). Для обчислення розміру нанопор використовувалася третя або четверта компоненти (табл. 3).

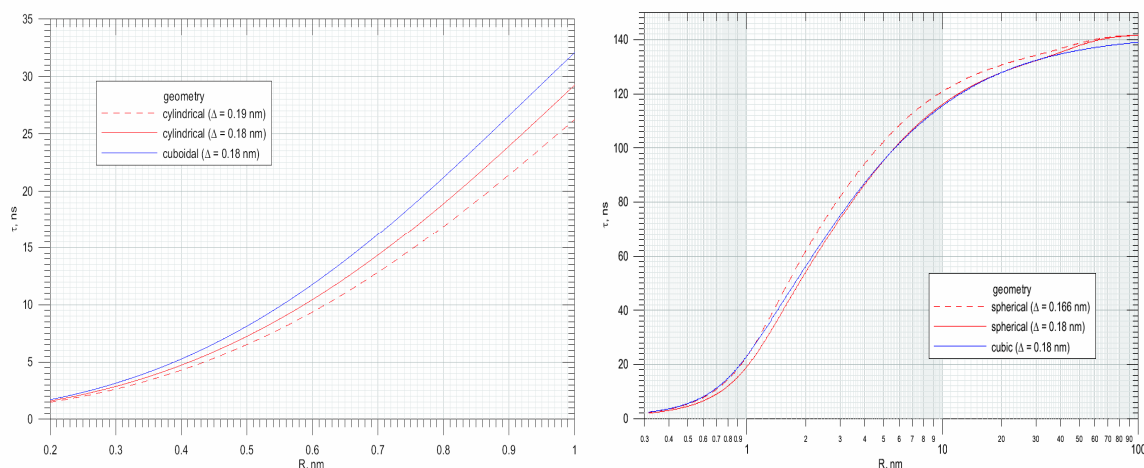


Рис. 5. Час життя о-Рs як функція розміру пор для малих та великих об'ємів
 Авторська розробка

Таблиця 3

Час життя о-Рs як функція розміру нанопор
 для сферичної, циліндричної, кубічної та кубоїдальної апроксимацій
 Авторська розробка

Час життя о-Рs (τ_3 або τ_d), нс	Розмір пор, нм / геометрія					
	сферична		кубічна	циліндрична		кубоїдальна
	$\Delta =$ 0.166 нм	$\Delta =$ 0.18 нм	$\Delta =$ 0.18 нм	$\Delta =$ 0.19 нм	$\Delta =$ 0.18 нм	$\Delta =$ 0.18 нм
2.03						
1.98	~0.28	~0.31	~0.28	~0.25	~0.2	~0.22
1.94						
48.4	~1.60	~1.80	~1.70	~1.52	~1.4	~1.35
40.8	~1.40	~1.55	~1.45	~1.30	~1.2	~1.17
42.4	~1.45	~1.60	~1.50	~1.36	~1.3	~1.20

Висновок. Таким чином, шляхом модифікації спеціалізованих комп'ютерних систем вимірювання спектрів ПАС вдається одержати більше інформації про структурні особливості нанопоруватих матеріалів та проводити вимірювання при додаткових умовах. Використання модифікованого цифрового спектрометра дозволить проводити ці дослідження за короткий час (~ 4 с). З використанням моделі Тао-Ельдруса вдається оцінити розмір нанопуст в керамічних матеріалах.

Робота виконана в рамках гранту Національного університету «Львівська політехніка» для молодих вчених № ГЛП 13/3.

1. R. Krause-Rehberg and H.S. Leipner Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, 1999, p 378.
2. H. Klym, A. Ingram, O. Shpotyuk, J. Filipecki and I. Hadzaman Extended positron-trapping defects in insulating $MgAl_2O_4$ spinel-type ceramics, Phys. Stat. Sol. C, vol. 4, No 3, pp. 715-718, 2007.
3. H. Klym, A. Ingram Unified model of multichannel positron annihilation in nanoporous magnesium aluminate ceramics, Journal of Physics: Conf. Ser., 79, pp. 012014-1-6 (2007).
4. R. Zaleski, Positronium lifetime vs. temperature and free volume size, Lublin (2002) p.20.
5. P.M.G. Nambissan, C. Upadhyay, H.C. Verma, Positron lifetime spectroscopic studies of nanocrystalline $ZnFe_2O_4$, J. Appl. Phys., 93 (10), pp. 6320-6326 (2003).
6. O. Shpotyuk, J. Filipecki Free volume in vitreous chalcogenide semiconductors: possibilities of positron annihilation lifetime study, p. 114, Częstochowa (2003).
7. P. B. Johns A symmetrical condensed node for the TLM method, IEEE Trans. Microwave Theory Tech., MTT-35, pp. 370-377 (1997).