

WPLYW POROWATOŚCI NA WŁASNOŚCI OPTYCZNE CERAMIKI $MgAl_2O_4$ W PODCZERWIENI

Małgorzata Możdzonek, Anna Wajler, Helena Węglarz

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa,
e-mail: malgorzata.możdzonek@itme.edu.pl

W pracy wykazano, że straty w transmitancji dla ceramiki $MgAl_2O_4$ spowodowane są rozpraszaniem fali elektromagnetycznej na porach obecnych w ceramice. Badania przeprowadzone zostały za pomocą metod mikroskopowych oraz spektroskopii w zakresie światła widzialnego i podczerwieni. Poziom transmitancji w funkcji długości fali zależy od stopnia porowatości ceramiki, rozmiaru porów oraz rozkładu ich wielkości. Do wyznaczenia współczynnika rozpraszania zastosowano teorię rozpraszania Mie z uwzględnieniem rozkładu rozmiarów porów. Porównując transmitancję obliczoną teoretycznie ze zmierzoną określono rozkład rozmiarów porów oraz porowatość ceramiki. Uzyskano dobrą zgodność z danymi eksperymentalnymi. Pomiar odbicia całkowitego oraz wyznaczony współczynnik asymetryczności pokazały, że rozpraszanie zachodzi jest głównie w kierunku padania fali.

Słowa kluczowe: ceramika przezroczysta, $MgAl_2O_4$, porowatość, własność optyczna

Influence of residual pores on optical properties of $MgAl_2O_4$ ceramics in the infrared range

The aim of the present work was to study the influence of residual porosity on the transmission of polycrystalline $MgAl_2O_4$. Spinel samples were investigated by optical microscopy, scanning electron microscopy as well as IR and VIS spectroscopy. It was showed that the inline transmission is sensitive to the microstructure of a ceramic and depends on the total porosity, the pore size and the pore distribution. Mie theory for light scattering was applied to compute scattering coefficients. Transmission curves versus wevelength for spinel $MgAl_2O_4$ were also estimated on the basis of of the pore radius r_m , the width of the distribution σ and the porosity V_p . Finally, the calculated transmission curves were compared with the experimentally determined transmission using r_m , σ and V_p as parameters. Good agreement with experimental data was obtained. It was proved that light is mainly scatered in the forward direction.

Key words: transparent ceramic, $MgAl_2O_4$, porosity, optical properties

1. WSTĘP

Przezroczysta ceramika $MgAl_2O_4$ (spinel) charakteryzuje się wysokim poziomem transmisji w szerokim zakresie widmowym od światła widzialnego

(VIS) do podczerwieni podstawowej (mid-IR), dużą odpornością chemiczną, dobrymi własnościami mechanicznymi, wysoką temperaturą topnienia ($2135^\circ C$) oraz odpornością na szoki termiczne [1-4]. Teoretyczna transmisja monokryształu $MgAl_2O_4$ zmienia się od 85% do 89% w zakresie falowym od 0,3 do 5 μm . Spinel $MgAl_2O_4$ posiada strukturę kubiczną, a ponieważ jest to struktura regularna, dlatego też tworzywo to ma własności silnie izotropowe. Z uwagi na powyżej wymienione doskonałe parametry optyczne i mechaniczne ceramika ta może być stosowana do produkcji elementów optycznych takich jak okienka, soczewki, pryzmaty; w elektronice w systemach obrazujących w podczerwieni oraz wszędzie tam, gdzie potrzebne są okienka o dużej wytrzymałości termicznej i mechanicznej. Transmisja wytwarzanej ceramiki $MgAl_2O_4$ powinna być jak najbardziej zbliżona do transmisji kryształu. Czynniki, które w istotny sposób zmniejszają przeświecalność ceramiki są: pory, wytrącenia innej fazy, dwójłomność w przypadku ceramiki o strukturze innej niż regularna oraz niedoskonałości powierzchni polerowanych. Dla zapewnienia wysokich parametrów optycznych wytworzona ceramika $MgAl_2O_4$ powinna być zatem tworzywem jednofazowym, bez porów i jednorodnym.

W niniejszej pracy omówiono przeprowadzone badania defektów występujących w strukturze spinelu $MgAl_2O_4$, a następnie dokonano oceny ich wpływu na transmisję ceramiki z zastosowaniem teorii rozpraszania Mie.

2. EKSPERYMENT

2.1. Przygotowanie próbek

Do badań zależności pomiędzy zmierzoną transmisją RIT, a defektami pozostającymi w strukturze spinelu $MgAl_2O_4$ zostały wybrane ceramiki o różnym stopniu przeświecalności. Badaniom poddano trzy rodzaje ceramik $MgAl_2O_4$ oznaczonych w dalszym tekście symbolami A, B i C. Próbkę A i B zostały wykonane metodą prasowania na gorąco z proszku

S30CR produkcji Baikowski (Francja) o symbolu S30CR i parametrach: czystość 99,95%, średni rozmiar ziarna $d_{50} = 350$ nm, rozwinięcie powierzchni 30 m²/g z dodatkiem fluorku litu (LiF, Aldrich) o czystości 99,999%. Proces spiekania prowadzony był w przepływie argonu (Ar) przy zastosowaniu urządzenia do spiekania pod ciśnieniem Astro Thermal Technology. Maksymalne ciśnienie przykładane w czasie spiekania wynosiło 30 MPa. Próbka C wykonana została z proszku SP-20 produkcji Taimei (Japonia) o czystości 99,99% metodą spiekania swobodnego i dogęszczania izostatycznego (*hot isostatic pressing – HIP*). Spiekanie wstępne przeprowadzono w piecu próżniowym firmy Balzers w temperaturze 1750 °C z 10 godzinami przetrzymania. Spiekanie HIP prowadzono pod ciśnieniem 2000 atm. w temperaturze 1750 °C przez 2 godziny. Zestawienie parametrów otrzymywania próbek zamieszczono w Tab. 1. Uzyskane próbki były szlifowane i polewone dwustronnie do grubości 1 mm. Do obserwacji mikroskopowych wypolerowane próbki były trawione termicznie w powietrzu w temperaturze 1450 °C w czasie $1,5$ godz. w celu uwidocznienia struktury ceramiki.

Tabela 1. Parametry otrzymywania próbek.

Table 1. Parameters of the preparation of the ceramics samples.

Oznaczenie	Zastosowana domieszka	Temperatura i czas spiekania	Atmosfera spiekania
Spinel A	LiF 1% wag.	1500 °C, 2 h	Ar
Spinel B	LiF 1,5% wag.	1550 °C, 2 h	Ar
Spinel C	brak	1750 °C, 12 h	próżnia

2.2. Metody badawcze

Pomiary transmisji liniowej RIT (*real in-line transmission*) zostały wykonane na próbkach wypolerowanych dwustronnie w zakresie falowym $2 - 20$ μ m (IR) przy użyciu próżniowego spektrofotometru fourierowskiego firmy Bruker typ IFS 113v oraz w zakresie falowym $0,18 - 3$ μ m (UV-NIR) za pomocą spektrometru Cary 500 firmy Varian. Do wyznaczenia całkowitego odbicia fali elektromagnetycznej (TR - *total reflection*) zastosowano spektrofotometr fourierowski MPA firmy Bruker wyposażony w sferę integrującą dla zakresu widmowego $0,8 - 2,5$ μ m.

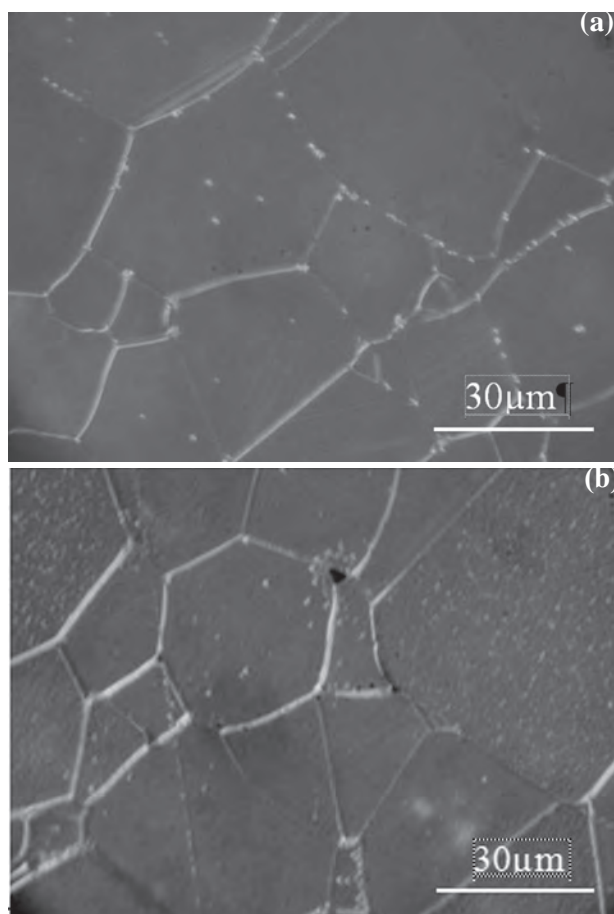
Mikrostrukturę ceramiki zbadano za pomocą mikroskopu optycznego Axiotron firmy Opton w układzie odbicia oraz transmisji z użyciem polaryzatora na zakres widmowy $0,4 - 1,8$ μ m. Przeprowadzono

również badania mikrostruktury przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego (SEM) Auriga firmy Zeiss. Dla każdej próbki określono też wielkość ziarna za pomocą mikroskopu Axiovert 40MAT firmy Zeiss i programu Clemex. Gęstość pozorną uzyskanej ceramiki została wyznaczona metodą ważenia hydrostatycznego.

3. WYNIKI BADAŃ I ICH DYSKUSJA

3.1. Mikrostruktura ceramiki

Wyprodukowana ceramika była tworzywem jednofazowym, co wykazała analiza rentgenowska. Ponieważ materiał taki nie ma centrów absorpcyjnych, którymi są wytrącenia innej fazy, dlatego też jego transmisja zależy głównie od obecności ośrodków rozpraszających falę elektromagnetycz-



Rys. 1. Obrazy struktury próbki A spinelu $MgAl_2O_4$ uzyskane za pomocą mikroskopu optycznego: a - w układzie odbicia, b - w układzie transmisji z polaryzatorem dla fali $0,4 - 1,8$ μ m.

Fig. 1. Optical microscopy micrographs of the microstructure of $MgAl_2O_4$ spinel, sample A: a – reflectance mode, b – transmittance mode with a polarizer in the wavelength range of $0,4 - 1,8$ μ m.

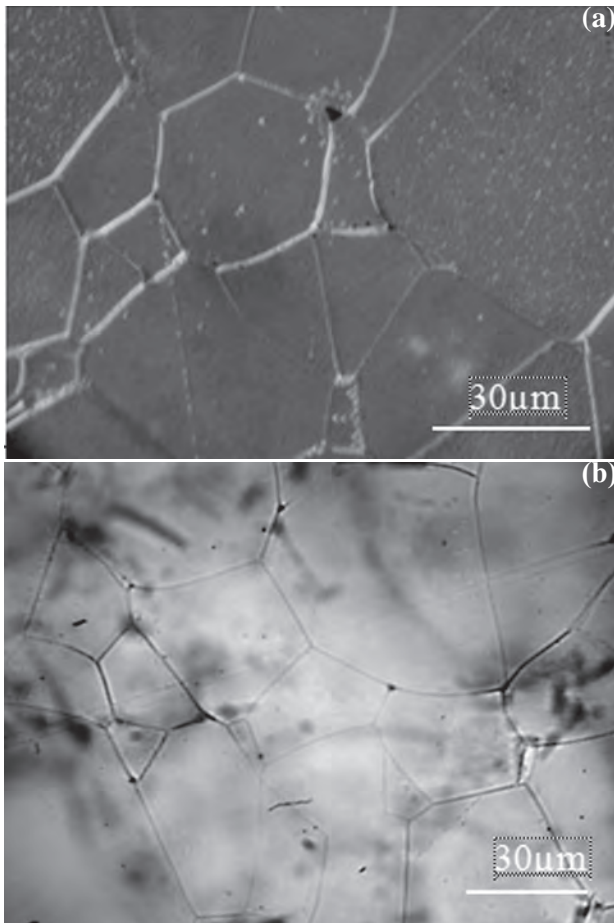
ną. Badania mikrostruktury wykonane metodami mikroskopowymi wykazały, że w badanej ceramice znajdują się pory. Przedstawione na Rys. 1 - 3 obrazy mikrostruktur spinelu $MgAl_2O_4$ uzyskane za pomocą mikroskopu optycznego pokazują, że obraz porów znacząco różni się pomiędzy próbkami. W próbce A większość porów znajduje się na granicach międzyziarnowych, a średni ich rozmiar wynosi $\sim 0,6 \mu m$. Pory utworzyły się również w punktach potrójnych jak i w środku ziaren. Natomiast w próbce B pory znajdują się głównie w punktach potrójnych. Rozmiar porów określony za pomocą mikroskopu SEM wynosi od 0,5 do kilku mikrometrów. Próbka C, wykonana bez dodatku LiF ma pory przede wszystkim wewnątrzziarnowe (Rys. 5). Zestawienie rozmiarów porów zamieszczone jest w Tab. 2. Na Rys. 4 widoczny jest obraz SEM porów, które powstały na granicach międzyziarnowych. Kolejnym parametrem charakteryzującym mikrostrukturę ceramiki jest

wielkość ziarna. Jak pokazują dane pomiarowe zebrane w Tab. 2, średnia wielkość ziarna w próbkach jest zbliżona i zawiera się w granicach od $21 \mu m$ do $37,7 \mu m$. Większe różnice widoczne są w rozkładzie wielkości ziaren. Największy rozrzut wielkości ziaren występuje w próbce B ($196 \mu m$) a najmniejszy w próbce C ($91 \mu m$).

3.2. Własności optyczne

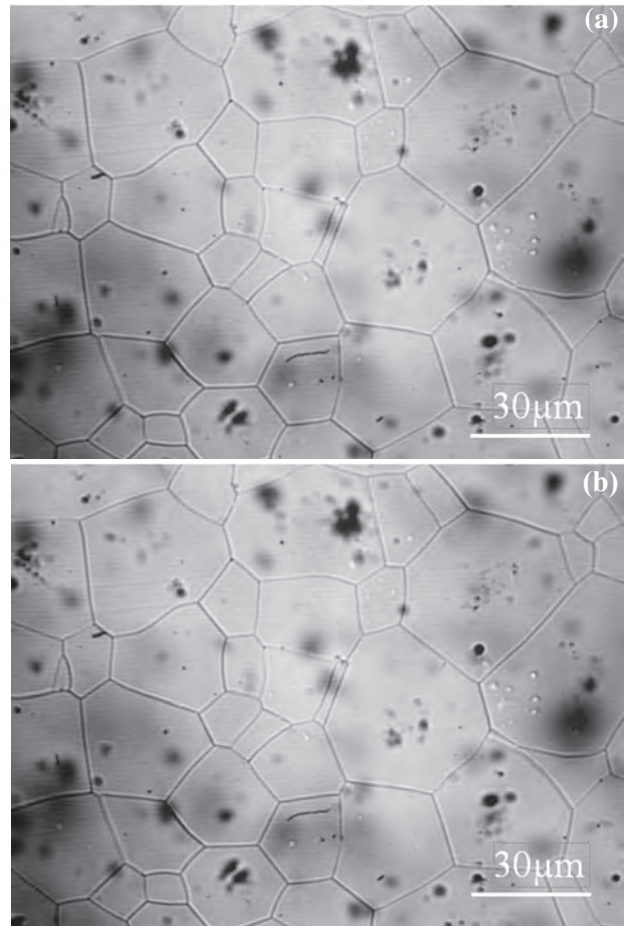
Zmierzone zależności RIT w funkcji długości fali elektromagnetycznej dla próbek spinelu $MgAl_2O_4$ przedstawia Rys. 6. Na rysunku zamieszczona jest również maksymalna transmisja kryształu $MgAl_2O_4$ bez strat na absorpcję i rozproszenie określona wg równania:

$$T = (1 - R_c) = \frac{2n_{sp}}{n_{sp}^2 + 1} \quad (1)$$



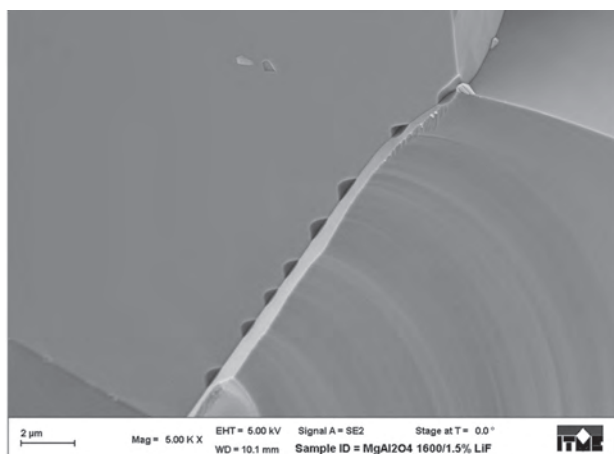
Rys. 2. Obrazy struktury próbki B spinelu $MgAl_2O_4$ uzyskane za pomocą mikroskopu optycznego: a – w układzie odbicia, b – w układzie transmisji z polaryzatorem dla fali $0,4 - 1,8 \mu m$.

Fig. 2. Optical microscopy micrographs of the microstructure of $MgAl_2O_4$ spinel, sample B: a – reflectance mode, b – transmittance mode with a polarizer in the wavelength range of $0,4 - 1,8 \mu m$.



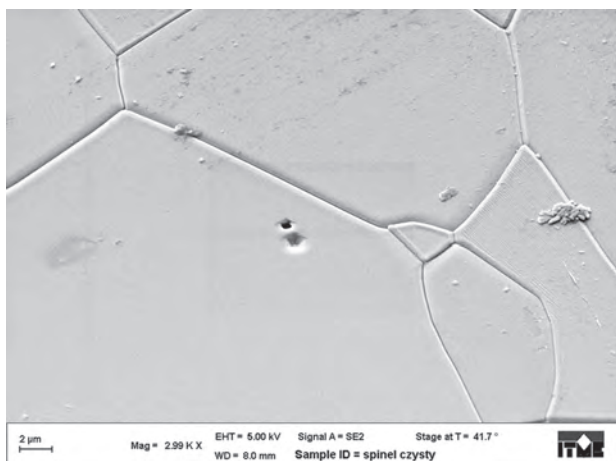
Rys. 3. Obrazy struktury próbki C spinelu $MgAl_2O_4$ uzyskane za pomocą mikroskopu optycznego: a – w układzie odbicia, b – w układzie transmisji z polaryzatorem dla fali $0,4-1,8 \mu m$.

Fig. 3. Optical microscopy micrographs of the microstructure of $MgAl_2O_4$ spinel, sample C: a – reflectance mode, b – transmittance mode with a polarizer in the wavelength range of $0,4 - 1,8 \mu m$.



Rys. 4. Obraz SEM porów znajdujących się na granicy ziaren.

Fig. 4. SEM micrograph of pores at the grain boundary.



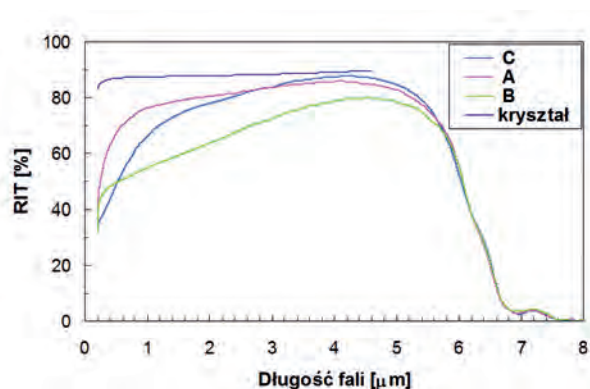
Rys. 5. Obraz SEM porów w środku ziarna.

Fig. 5. SEM micrograph of pores inside the grain.

gdzie: R_c - całkowite straty w transmisji wynikające z odbicia na powierzchniach próbki i odbić wielokrotnych, n_{sp} - współczynnik załamania spinelu. Współczynnik n_{sp} w funkcji długości fali dla krystalicznego $MgAl_2O_4$ został wyznaczony z zależności [4]

$$n_{sp}^2 - 1 = 1.8938\lambda^2 / (\lambda^2 - 0.09942^2) + 3.0755 \lambda^2 / (\lambda^2 - 15.826^2) \quad (2)$$

Jak należało oczekiwać, poziom transmisji badanej ceramiki jest niższy od maksymalnej transmisji kryształu z powodu niedoskonałości struktury tworzywa $MgAl_2O_4$. Widoczne znaczne różnice w poziomie RIT między poszczególnymi przebiegami świadczą o różnej przeświecalności próbek. Dla wszystkich próbek najwyższy poziom transmisji jest w podczerwieni. Maksymalne wartości transmitancji próbek A oraz C dla $\lambda = 4 \mu m$ zbliżone są do maksymalnej transmisji kryształu 88,9% i wynoszą odpowiednio 85,5% i 87%. Transmisja RIT maleje jednak



Rys. 6. Zmierzone widmo transmisji RIT dla ceramiki o grubości 1 mm oraz maksymalne wartości transmitancji kryształu $MgAl_2O_4$.

Fig. 6. RIT measured for 1 mm thick ceramics and the theoretical transmission of $MgAl_2O_4$ crystals as a function of wavelength.

dla fal krótszych (Rys. 6), a straty w transmisji dla każdej próbki mają inny charakter. Dla spinelu A różnica w poziomie transmisji w zakresie podczerwieni (1- 4 μm) wynosi $\sim 10\%$. Większy spadek transmisji nastąpił dopiero w zakresie widzialnym. W przypadku próbki B dość gwałtowny, prawie liniowy spadek transmisji występuje już od podczerwieni. Natomiast transmisja próbki C maleje stopniowo od 3 μm do granicy absorpcji. Biorąc pod uwagę wyniki badań mikroskopowych oraz zmierzone charakterystyki RIT możemy wnioskować, że wielkość strat w transmisji fali elektromagnetycznej zależy od rozmiarów i gęstości porów utworzonych w ceramice. Tak więc, gdy rozmiar porów w ceramice był mniejszy od 2 μm (próbki A i C) to największy spadek transmisji wystąpił w zakresie falowym 0,3 - 2 μm (VIS - NIR), lecz gdy w ceramice znajdowały się również pory o rozmiarach kilku mikrometrów, to również w zakresie mid-IR (2 - 5 μm) transmitancja była znacznie niższa od transmitancji kryształu.

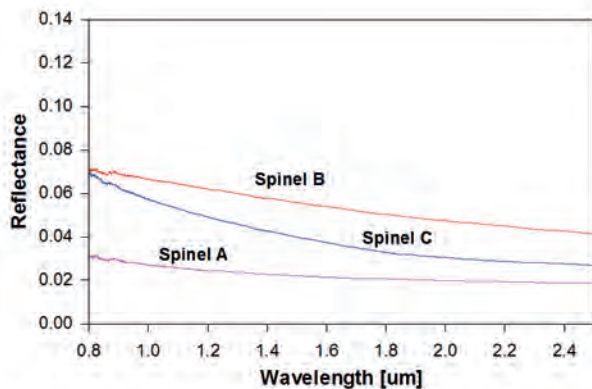
Rozpraszanie zachodzi we wszystkich kierunkach, lecz rozkład przestrzenny natężenia fali rozproszonej nie zawsze jest symetryczny i zależy od wielkości porów i długości fali [6 - 7]. Straty w transmisji fali spowodowane rozproszeniem wstecz na porach można określić z pomiarów odbicia całkowitego wykonanych za pomocą sfery integrującej. Sfera integrująca umożliwia bowiem dokonanie pomiaru tylko fali rozproszonej, bez odbicia lustrzanego zachodzącego na powierzchniach próbki. Na Rys. 7 zamieszczone są przebiegi odbicia całkowitego w funkcji długości fali otrzymane dla zakresu falowego 0,8 - 2,5 μm . W każdym przypadku poziom odbicia zmienia się wraz z długością fali i rośnie w kierunku fal krótszych, co jest zgodne z wynikami

Tabela 2. Zmierzone parametry struktury spinelu $MgAl_2O_4$ oraz wyznaczone z modelu teoretycznego transmisji: r - promień porów, σ - standardowe odchylenie, V_p - porowatość ceramiki.

Table 2. Experimentally determined and calculated parameters of the microstructure of $MgAl_2O_4$ spinel where: r - pore radius, σ - standard deviation, V_p - porosity.

Nr próbki	Wielkość ziarna [μm]	Średnia wielkość ziarna [μm]	Gęstość względna [%]	Wielkość porów SEM d [μm]	Parametry obliczone r [μm] σ [%] V_p [-]
Spinel A	4,7 - 117,8	21,0	99,99	0,3 - 1,7	0,45 95 $1,2 \times 10^{-3}$
Spinel B	9,6 - 205,4	37,7	99,72	0,5 - 4	0,6 80 $2,4 \times 10^{-3}$
Spinel C	4,7 - 96,3	30,2	99,99	0,4 - 1,5	0,25 78 7×10^{-4}

pomiarów transmisji, która malała dla fal krótszych. Najmniejsze rozproszenie wstecz miała próbka B, której poziom transmisji był najwyższy w całym badanym zakresie widmowym od VIS do IR. Dla fali o długości 2,5 μm odbicie całkowite jest równe 0,02 (2%) podczas, gdy straty transmisji wynosiły 6% w stosunku do maksymalnej transmisji kryształu, co oznacza, że $\sim 4\%$ padającej fali elektromagnetycznej ulega rozproszeniu dwukierunkowo. Natomiast dla fali o długości 0,8 μm całkowite straty w transmisji wynoszą 13%, zaś odbicie w kierunku przeciwnym do kierunku padania fali równe jest 0,03 (3%). Tak więc rozpraszanie w kierunku czoła fali jest większe i wynosi 10%. Największy poziom odbicia uzyskano dla próbki o najniższej transmisji (B), dla $\lambda = 2,5 \mu m$ odbicie wynosi 0,04 (4%) oraz 0,07 (7%) dla $\lambda = 0,8 \mu m$, gdzie straty w transmisji



Rys. 7. Zmierzone odbicie całkowite w funkcji długości fali dla spinelu $MgAl_2O_4$ o grubości 1 mm.

Fig. 7. Total reflectance of 1 mm thick $MgAl_2O_4$ spinel as a function of wavelength.

były największe i osiągnęły prawie 35%. Dane te pokazują, że w próbce tej fala rozproszona jest bardziej skoncentrowana w kierunku czoła fali padającej, co może być spowodowane znacznie większymi rozmiarami porów niż w próbce A. Przedstawione powyżej wyniki badań pokazują, że poziom rozproszenia wstecz zależy od wielkości porów występujących w ceramice. Autorzy pracy [8] analizując wpływ porów na transmisję ceramiki Al_2O_3 dla fali 0,6 μm pokazali, że gdy rozmiary porów są $< 0,1 \mu m$ to fala jest rozpraszana izotropowo, co oznacza, że 50% fali rozproszonej jest rozpraszane wstecz, natomiast dla porów o rozmiarach $> 0,3 \mu m$ wstecz rozpraszane jest przynajmniej 5%.

4. ROZPRASZANIE FALI ELEKTROMAGNETYCZNEJ PRZEZ PORY

Jak zostało pokazane w 3 części pracy, pozostające w ceramice pory, są głównymi defektami mikrostruktury. Duża różnica we współczynniku załamania pomiędzy ceramiką i gazem wypełniającym pory ($n_{sp} = 1,72$, $n_{gaz} \approx 1$) sprawia, że pory są ośrodkami silnie rozpraszającymi falę elektromagnetyczną i nawet niewielka ich ilość może znacznie obniżyć przeświecalność ceramiki. Ponieważ rozmiary porów wyznaczone metodami optycznymi (zawierały się w zakresie 0,3-4 μm) są porównywalne do długości fali w badanym zakresie widmowym od 0,2 do 4 μm dlatego też rozpraszanie zachodzące na porach można opisać za pomocą teorii rozpraszania Mie [5 - 6]. W teorii Mie rozpraszanie światła zależy od rozmiaru, kształtu, stałej dielektrycznej i absorpcji cząstek rozpraszających.

Fala elektromagnetyczna przechodząc przez ceramikę może być częściowo zaabsorbowana oraz może ulec rozproszeniu. Całkowity przekrój czynny na ekstynkcję jest sumą przekroju czynnego na absorpcję C_{abs} i przekroju czynnego na rozpraszanie C_{sca}

$$C_{ext} = C_{abs} + C_{sca} \quad (3)$$

Ponieważ spinel $MgAl_2O_4$ jest przezroczysty od krawędzi absorpcji do podczerwieni, a w porach był argon lub próżnia, to absorpcja jest bardzo mała ($C_{abs} \approx 0$), można ją więc pominąć i przyjąć, że $C_{ext} = C_{sca}$.

Wpływ porów obecnych w ceramice Al_2O_3 na transmisję RIT badany był przez J. Peelen i R. Metselaar [9]. Pokazali oni, że RIT można opisać zależnością:

$$T_{RIT} = (1 - R)^2 \exp(-C_{sca} t) \quad (4)$$

gdzie: $R = (n_{cer} - 1)^2 / (n_{cer} + 1)^2$ – odbicie na jednej powierzchni próbki, C_{sca} – przekrój czynny na rozpraszanie, t – grubość próbki, n_{cer} – współczynnik załamania ceramiki. Przyjmując przybliżenie, że pory mają kształt sferyczny, geometryczny przekrój czynny pojedynczego poru o promieniu r na rozpraszanie wynosi πr^2 . Jeżeli w objętości jednostkowej znajduje się N_o porów to całkowity geometryczny przekrój czynny jest równy $G = N_o \pi r^2$. Wydajność rozpraszania Q_{sca} danej mikrostruktury definiowana jest poprzez zależność [7]:

$$Q_{sca} = \frac{C_{sca}}{G} \quad (5)$$

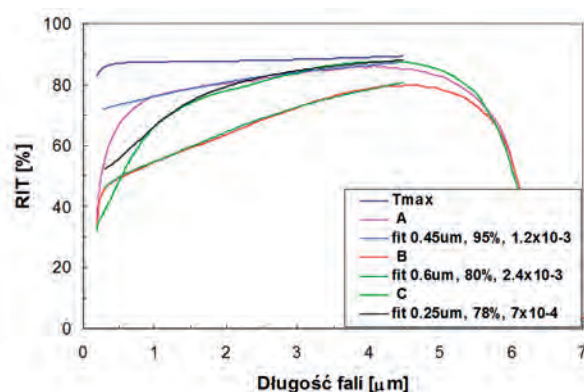
Wartość Q_{sca} zależy od względnego współczynnika załamania $m = n_{por} / n_{cer}$ (n_{por} – współczynnik załamania gazu w porach) oraz rozmiaru porów. Wpływ orientacji cząstek rozpraszających można w naszym przypadku pominąć, gdyż badany materiał jest ośrodkiem izotropowym. Jeżeli wielkość N_o wyrazimy za pomocą parametru charakteryzującego właściwości ceramiki V_p (porowatość), to $N_o = 3V / 4\pi r^3$ a $G = 3V / 4r$ [9]. Wzór ten zakłada, że wszystkie pory są tej samej wielkości. Przeprowadzone badania mikroskopowe pokazały, że obecne w spinelu pory mają różne rozmiary. Dlatego też, przyjęto założenie, że rozkład wielkości porów ma charakter logarymiczno-normalny i przekrój czynny na rozpraszanie C_{sca} wyznaczono korzystając z zależności wyprowadzonej w pracy [9], która uwzględnia rozkład rozmiarów porów

$$C_{sca} = \frac{3V_p Q_{eff}}{4r_m \exp(3.5\sigma^2)} \quad (6)$$

gdzie: Q_{eff} – wydajność rozpraszania całkowitego, r_m – promień poru, dla którego funkcja rozkładu osiąga maksimum, σ – odchylenie standardowe rozkładu. Transmisję RIT obliczamy podstawiając C_{sca} z równania (6) do równania (4). Parametrami w wykonanych obliczeniach były: r_m , σ oraz V_p . Występującą we wzorze (6) wydajność rozpraszania całkowitego wyznaczono za pomocą specjalnego programu [10].

Rys. 8 prezentuje transmisje obliczone wraz ze zmierzonymi dla próbek spinelu MgAl₂O₄ w funkcji długości fali. Jak widać na Rys. 8 dla zakresu falowego 1-4 μ m uzyskano bardzo dobrą zgodność między teoretycznymi i eksperymentalnymi przebiegami transmisji. Natomiast w zakresie widzialnym (0,3 - 1 μ m) dla próbek A i C transmitancja zmierzona jest znacznie niższa od wyznaczonej teoretycznie. W próbkach tych prawdopodobnie znajduje się

znacznie więcej porów o rozmiarach poniżej 0,3 μ m niż to wynika z przyjętego do obliczeń rozkładu wielkości porów. Wyznaczone parametry dały jednak największą zgodność pomiędzy przebiegami trans-

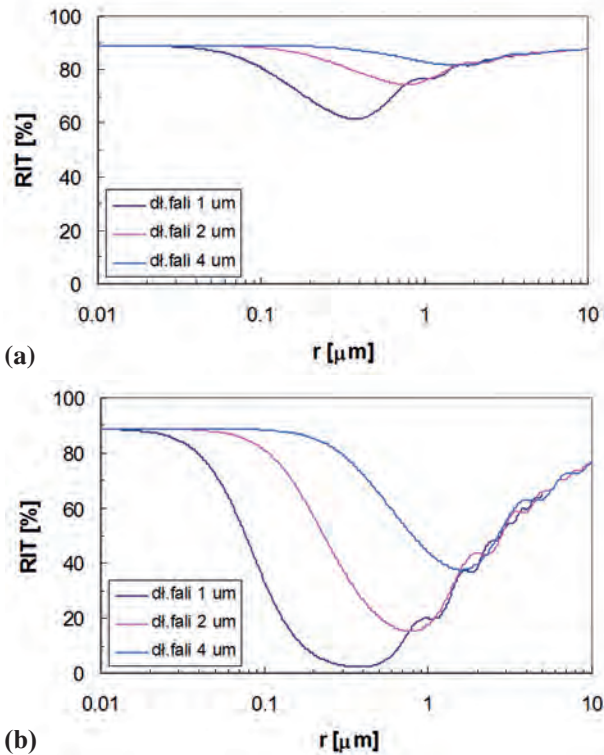


Rys. 8. RIT spinelu MgAl₂O₄ w funkcji długości fali zmierzone oraz obliczone przy założeniu, że wielkość porów ma charakter rozkładu logarymiczno-normalnego o parametrach r_m [μ m], σ - std [%] i danym V_p [-].

Fig. 8. RIT as a function of wavelength, measured on the samples of MgAl₂O₄ and calculated assuming lognormal pore size distribution with parameters r_m [μ m], σ - st [%] and porosity V_p [-].

misji dla zakresu podczerwieni. W całym badanym zakresie spektralnym najlepsze dopasowanie do zmierzonej transmisji uzyskano dla próbki B przy parametrach $r_m = 0,6 \mu$ m, $\sigma = 80\%$ oraz $V_p = 2,4 \times 10^{-3}$ co odpowiada gęstości względnej 99,76% i dobrze się zgadza z gęstością względną 99,72% wyznaczoną z pomiaru metodą opartą o prawo Achimesdesa (Tab. 2). Rozmiary porów uzyskane z parametrów dopasowania odpowiadają rozmiarom, które zostały wyznaczone za pomocą mikroskopu SEM (Tab. 2). Powyższe wyniki potwierdzają wysunięte wcześniej wnioski z badań eksperymentalnych, że poziom transmisji wytworzonej ceramiki MgAl₂O₄ w funkcji długości fali, zależy od wielkości porów, rozkładu wielkości porów i stopnia porowatości tworzywa.

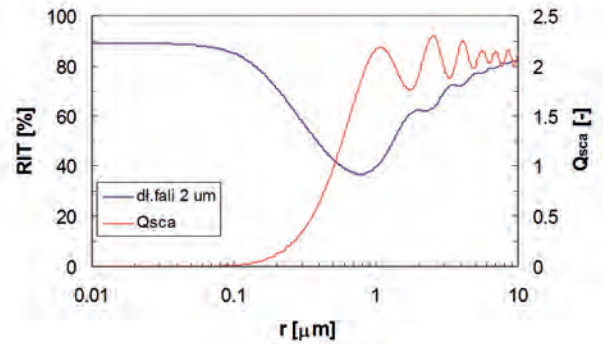
Przekrój czynny na rozpraszanie C_{sca} (6) zależy od porowatości ceramiki (V_p) i rozmiaru porów (r). Na Rys. 9 zamieszczona jest transmitancja RIT w funkcji promienia porów obliczona zgodnie z teorią Mie dla kilku wybranych długości fali oraz dla $V_p = 1 \times 10^{-4}$ i $V_p = 1 \times 10^{-3}$. Jak widać na Rys. 9 dla danej długości fali największy wpływ na poziom transmisji mają pory o wielkości porównywalnej z długością fali. Wysoki poziom transmisji dla porów znacznie mniejszych od długości padającej fali wynika z bardzo małej wydajności rozpraszania całkowitego Q_{sca} przez te pory, co pokazuje Rys. 10. Gdy rozmiar porów wzrasta, natężenie rozpraszania



Rys. 9. RIT w funkcji promienia porów dla: a - $V_p = 1 \times 10^{-4}$, b - $V_p = 1 \times 10^{-3}$, grubość próbki 1 mm. **Fig. 9.** RIT versus the pore radius. Porosity: a - $V_p = 1 \times 10^{-4}$, b - $V_p = 1 \times 10^{-3}$, sample thickness - 1 mm.

maleje i wzrasta transmitancja, maleje też zależność od długości fali. Dla bardzo dużych porów zależność rozpraszania od długości fali zanika, Q_{sca} dąży do wartości 2. Rys. 9 pokazuje również jak duży wpływ na poziom transmisji ma gęstość porów, przy zmianie V_p z 1×10^{-3} na 1×10^{-4} RIT wzrosło średnio o 50% (patrz również praca [11]).

Wyniki badań eksperymentalnych przedstawione w punkcie 3 pokazały, że natężenie fali rozproszonej nie jest jednakowe we wszystkich kierunkach i zależy od rozmiarów porów. Zgodnie z teorią rozpraszania fali elektromagnetycznej [6 - 7], jeżeli rozmiar porów jest większy niż $0,1 \lambda$ (λ - długość fali), to natężenie fali rozproszonej jest większe w kierunku czoła fali padającej (rozpraszanie Mie). Natomiast, gdy pory są mniejsze od $1/10$ długości fali, to natężenie fali rozproszonej w kierunku czoła fali padającej oraz w kierunku wstecznym jest symetryczne (rozpraszanie Reyleigh'a). Rozkład przestrzenny natężenia rozpraszania opisuje się poprzez parametr asymetryczności. Obliczony dla kilku wybranych długości fal parametr asymetryczności w funkcji promienia porów występujących w badanej ceramice, z uwzględnieniem dyspersji współczynników załamania spinelu i argonu prezentuje Rys. 11. Wartość

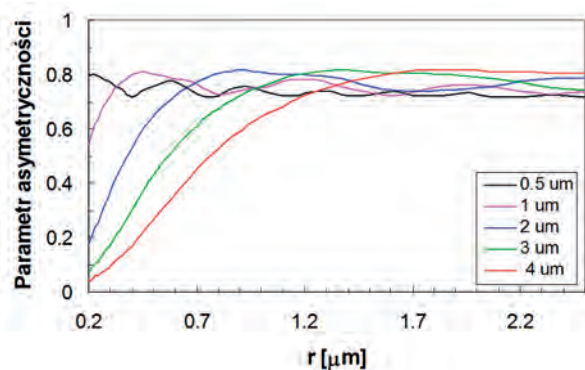


Rys. 10. Transmitancja RIT oraz wydajność rozpraszania całkowitego Q_{sca} w funkcji promienia porów dla fali 2 μm i $V_p = 5 \times 10^{-3}$, grubość próbki 1 mm. **Fig. 10.** RIT and the effective efficiency factor Q_{sca} versus the pore radius, where $\lambda = 2 \mu\text{m}$, $V_p = 5 \times 10^{-3}$ and the sample thickness - 1 mm.

„1” oznacza, że rozpraszanie zachodzi tylko w kierunku czoła fali, a wartość „0”, że rozpraszanie jest symetryczne. Wyznaczone krzywe pokazują, że dla całego badanego zakresu widmowego rozpraszanie jest bardziej intensywne w kierunku padania fali oraz że intensywność rozpraszania w tym kierunku wzrasta dla fal krótszych. Jest to zgodne z danymi eksperymentalnymi, gdzie w przypadku fali o długości 0,8 μm znacznie większa część padającej fali uległa rozproszeniu w kierunku czoła fali niż dla fali o długości 2,5 μm .

5. PODSUMOWANIE

W pracy zostało pokazane, że obniżenie poziomu transmisji spinelu MgAl_2O_4 w zakresie falowym 0,3 - 4 μm spowodowane jest rozproszeniem fali elektromagnetycznej na porach. Wykazano, że poziom transmisji RIT w funkcji długości fali elektromagnetycznej zależy od rozmiaru porów, rozkładu



Rys. 11. Parametr asymetryczności w funkcji promienia porów. **Fig. 11.** Asymmetry parameter versus the pore radius.

rozmiarów porów oraz stopnia porowatości ceramiki. Zaobserwowane eksperymentalnie straty w transmisji przeanalizowano w oparciu o teorię rozpraszania Mie według której, wyznaczono współczynnik rozpraszania badanej ceramiki przyjmując założenie, że pory mają różne rozmiary. Obliczono też teoretycznie poziom transmisji spinelu $MgAl_2O_4$ w funkcji długości fali, gdzie parametrami były: rozmiar porów, rozkład rozmiaru porów oraz porowatość. Obliczona transmisja została następnie porównana z wynikami pomiaru transmitancji. Uzyskano dobrą zgodność obu krzywych a wyznaczone z dopasowania porowatość oraz rozmiary porów odpowiadają wielkościom określonym z pomiarów. Największy wpływ na transmisję dla danej długości fali mają pory o rozmiarach porównywalnych z długością fali. Wydajność rozpraszania zmniejsza się, gdy rozmiar porów maleje oraz gdy pory są bardzo duże. Transmitancja RIT maleje wraz ze wzrostem porowatości. Rozpraszanie w badanej ceramice zachodziło głównie w kierunku padania fali, co pokazały wyniki pomiaru współczynnika odbicia wykonane za pomocą sfery integrującej oraz obliczony zgodnie z teorią rozpraszania Mie parametr asymetryczności.

LITERATURA

- [1] Sindel M., Travitzky N.A., Claussen N.: Influence of magnesium-aluminum spinel on the directed oxidation of molten aluminum alloys, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990) 2615
- [2] Ganesh I., Bhattacharjee S., Saha B. P., Johnson R., Rajeshwary K., Sengupta R., Rao M.V.R., Y.R.

Mahajan: An efficient $MgAl_2O_4$ spinel additive for improved slag erosion and penetration resistance of high- Al_2O_3 and MgO-C refractories, *Ceram. Inter.*, 28 (2002) 245

- [3] Ganesh I., Srinivas B., Johnson R., Saha B.P., Mahajan Y.R.: Microwave assisted solid state reaction synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24 (2004) 201
- [4] Baudin G., Martinez R., Pena P.: High-temperature mechanical behavior of stoichiometric magnesium spinel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 78 (1995) 1857
- [5] Handbook of Optics, Vol. 2, 2nd ed. McGraw-Hill 1994
- [6] Meyer J. R. – Arendt, *Wstęp do optyki*, PWN, 1977
- [7] Bohren C. F., Huffman D. R.: Absorption and scattering of light by small particles, JOHN WILEY & SONS
- [8] Apetz R., van Bruggen M.P.B.: Transparent Alumina: A Light-Scattering Model, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 480
- [9] Peelen J. G. I., Metselaar: Light scattering by pores in polycrystalline materials: Transmission properties of alumina, *Journal of Applied Physics* 45, 1 (1974) 216
- [10] Program MiePlot autor Philip Laven, philip@philiplaven.com
- [11] Yamashita I., Nagayama H., K. Tsukuma: Transmission Properties of Translucent Polycrystalline Alumina, *J. Am. Ceram.*, 91 (2008) 2611

Podziękowanie

Autorzy pracy pragną podziękować dr Annie Piątkowskiej za wykonane badania za pomocą skaningowego mikroskopu elektronowego oraz mgr. Andrzejowi Gładkiemu za wyznaczenie wielkości ziarna ceramiki.

CENTRA DEFECTOWE W WYSOKOREZYSTYWNYCH WARSTWACH EPITAKSJALNYCH GaN

**Paweł Kamiński¹, Roman Kozłowski¹, Michał Kozubal¹, Jarosław Żelazko¹,
Marcin Miczuga²**

¹ Instytut Technologii Materiałów Elektronicznych, ul. Wólczyńska 133, 01-919 Warszawa;
e-mail: pawel.kaminski@itme.edu.pl

² Wojskowa Akademia Techniczna, ul. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa
e-mail: mmiczuga@wat.edu.pl

Metodę wysokorozdzielczej, niestacjonarnej spektroskopii fotonowej (HRPITS) zastosowano do badania centrów defektowych w warstwach epitaksjalnych GaN otrzymanych metodą MOCVD. Metodę tę wykorzystano do badania centrów kompensujących w warstwach GaN:Mg typu *p* poddanych obróbce termicznej w 780°C, a także w niedomieszkiwanych, wysokorezystywnych warstwach GaN osadzonych

na podłożach Al_2O_3 i 6H-SiC:V. Dominującym mechanizmem aktywacji atomów magnezu podczas obróbki termicznej warstw GaN:Mg jest rozpad neutralnych kompleksów Mg-H. Domieszkowaniu magnezem towarzyszy proces samokompensacji polegający na tworzeniu się kompleksów $Mg-V_N$, które są głębokimi donorami ($E_c - 0,59$ eV) kompensującymi płytkie akceptory Mg_{Ga}^- ($E_v + 0,17$ eV). Określono centra defektowe biorące udział