

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
Wydział Fizyki, Astronomii i Informatyki Stosowanej
Zakład Dydaktyki Fizyki

Edyta Niedbalska

nr albumu: 251104

Praca inżynierska
na kierunku Materiały Współczesnych Technologii

Pomiary czasów życia pozytonów w nanostrukturalnych materiałach ceramicznych

Opiekun pracy dyplomowej
prof. dr hab. inż. Grzegorz Karwasz
Instytut Fizyki

Toruń 2015

Pracę przyjmuję i akceptuję

.....

data i podpis opiekuna pracy

Potwierdzam złożenie pracy dyplomowej

.....

data i podpis pracownika dziekanatu

Składam serdeczne podziękowania dla
promotora pracy profesora Grzegorza Karwasza
za okazaną pomoc i cenne porady
podczas pisania pracy dyplomowej
Panu Dr Andrzejowi Karbowskiemu
składam podziękowania za pomoc
w pomiarach laboratoryjnych

UMK zastrzega sobie prawo własności niniejszej pracy inżynierskiej w celu udostępniania dla potrzeb działalności naukowo-badawczej lub dydaktycznej

Spis treści

	strona
1. Wstęp	5
2. Materiały ceramiczne	6
2.1. Definicja i podział.....	7
2.2. Właściwości.....	7
3. Cyrkon	13
3.1. Odkrycie i występowanie.....	13
3.2. Własności cyrkonu.....	13
3.3. Sposób pozyskiwania cyrkonu.....	15
3.4. Zastosowanie.....	16
4. Dwutlenek cyrkonu	18
4.1. Właściwości fizyczne.....	18
4.2. Polimorfizm.....	19
4.3. Typy tworzyw ZrO ₂	21
4.4. Metoda hydrotermalna.....	22
4.5. Zastosowania.....	25
5. Anihilacja pozytonów	27
5.1. Okrycie pozytonu.....	27
5.1. Defekty strukturalne sieci krystalicznej.....	27
5.2. Charakterystyka procesu anihilacji.....	29
5.3. Sposób wytwarzania próbek.....	32
5.4. Otrzymane wyniki.....	33
5.5. Wnioski.....	36
6. Podsumowanie	37
7. Literatura	38

1. Wstęp

Wymogi współczesnych technologii stawiają przed projektantami nowych materiałów wysokie wymagania. Coraz nowsze metody badawcze umożliwiają w dużym stopniu na ich realizację. W zastosowaniach elektrycznych niezbędne jest na przykład wysoka odporność na przebicie, niska upływność; w zastosowaniach dla zmiennych pól elektrycznych – niska stratność. W zależności od konkretnych zastosowań mikroelektrycznych może być niezbędna niska lub wysoka stała dielektryczna. Takimi materiałami są na przykład – polisilany lub tlenki hafnu, odpowiednio – ogólnie tlenki metali. Trwający rozwój zastosowań materiałów ceramicznych na poziomie nanostrukturalnym wiąże się z stosowaniem nowszych, bardziej dokładnych metod badawczych.

Materiały ceramiczne, jakimi są m.in. tlenki metali, mają wiele innych zastosowań technicznych, oprócz zastosowań w mikroelektronice. Są to np. zastosowania konstrukcyjne – niezbędne są wówczas odpowiednie własności mechaniczne (moduł Younga na ściskanie, moduł Younga na zginanie, twardość). Materiały do zastosowań dynamicznych wymagają również odpowiedniego wykończenia powierzchni, jak chropowatość, nasiąkliwość, porowatość w objętości.

Metoda pomiarów czasów życia pozytonów w nanostrukturalnych materiałach ceramicznych pozwala na uzyskanie cennych informacji na temat budowy strukturalnej oraz występujących w niej różnego rodzaju defektach. Znaczący rozwój tej metody przypisywany jest na początek lat siedemdziesiątych, kiedy to dokonano odkrycia, iż pozyton oddziałuje z defektami występującymi w strukturze krystalicznej. Od tego momentu można zaobserwować coraz większe zainteresowanie tą metodą w dziedzinie inżynierii materiałowej czy ciała stałego.

Zaliczany do klasy materiałów ceramicznych dwutlenek cyrkonu stanowiący obiekt badań w niniejszej pracy, ZrO_2 , uznawany jest ostatnio za jeden z najbardziej popularnych związków chemicznych stosowanych w ceramice inżynierskiej. Jego badanie coraz nowszymi i bardziej dostępnymi metodami pozwala na dokonanie dokładniejszej charakterystyki, co wiąże się też jego późniejszym zastosowaniem.

Celem pracy było wykonanie pomiarów czasów życia pozytonów w dwutlenku cyrkonu oraz analiza uzyskanych wyników pod kątem budowy strukturalnej badanego materiału.

2. Materiały ceramiczne

2.1. Definicja i podział

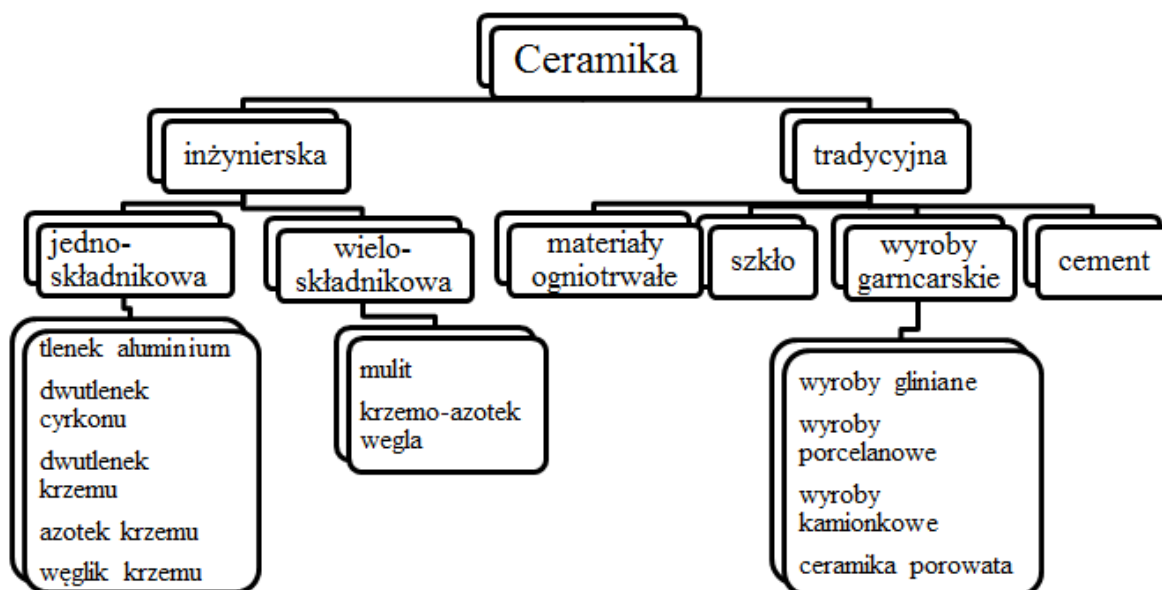
Materiałami ceramicznymi nazywane są nieorganiczne związki metali z pierwiastkami posiadającymi jonowe bądź kowalencyjne wiązania międzyatomowe. Na ogół wytwarzane zostają w procesach wysokotemperaturowych.

Materiały ceramiczne dzielą się na dwie główne grupy: ceramikę tradycyjną oraz ceramikę inżynierską (Rys.1).

Charakteryzując pierwszą z nich tj. ceramikę tradycyjną należy pamiętać, że mówimy tu o materiałach wytworzonych z drobnych ziaren mineralnych, a następnie wypalanych w wysokiej temperaturze około 1300°C, w której to zachodzą reakcje nieodwracalne. Podstawowymi materiałami do jej wytwarzania są glina, krzemionka, glinokrzemiany; do tradycyjnych materiałów ceramicznych zaliczamy także szkło, cement czy materiały ogniotrwałe.

Ceramika inżynierska zwana często też ceramiką specjalną bądź drobnoziarnistą otrzymywana jest podczas spiekania w wysokiej temperaturze wynoszącej około 1500-2000°C drobnoziarnistych i bardzo czystych składników bez udziału fazy ciekłej. Materiał będąc w stałym stanie skupienia charakteryzuje się postacią krystaliczną bez udziału fazy szklistej oraz tym, że wartość jego gęstości jest prawie równa gęstości teoretycznej.

Wielkość ziaren stosowana w ceramice tradycyjnej i ceramice inżynierskiej ma duży wpływ na właściwości wytrzymałościowe szczególnie na zginanie. W ceramice tradycyjnej $R=100\text{MPa}$ natomiast w inżynierskiej $R=1000\text{MPa}$, gdzie R oznacza wytrzymałość na zginanie[3].



Rys.1. Klasyfikacja ceramiki współczesnej

2.2. Własności materiałów ceramicznych

Cechą charakterystyczną ceramik jest ich kruchość czyli niska odporność na pękanie. Ta cecha właśnie ma największy wpływ na późniejsze zastosowanie tych materiałów. Materiały ceramiczne uznawane są za najbardziej twarde materiały będące w stałym stanie skupienia. Wraz z twardością wzrasta odporność na ścieranie, dlatego najtwardsze materiały znalazły zastosowanie jako materiały ściernie.

2.2.1 . Właściwości mechaniczne- moduł sprężystości

Ceramiki posiadają ściśle określony moduł Younga E definiowany jako stosunek naprężenia normalnego do wywołanego odkształcenia sprężystego w zakresie odkształcenia sprężystego (1). Oznacza to, że czas działania obciążenia nie wpływa na wartość modułu Younga[3]. W porównaniu do metali wartości modułu E osiągnęte dla ceramik są często większe, ponieważ sztywność wiązań występujących w ceramikach jest również większa od sztywności wiązań metalicznych. Występują jednak kompozyty z osnową ceramiczną (np. Si_3N_4 - SiC), które są bardziej wytrzymałe na pękanie od niektórych metali. Pomimo, że zdecydowana większość materiałów ceramicznych stanowi całkiem dobre izolatory ciepłe a także elektryczne, to występują takie związki jak AlN czy SiC , które charakteryzują się zbliżoną wartością przewodności cieplnej w porównaniu do metali[4].

Moduł Younga obliczamy ze wzoru:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [\text{Pa}] \quad (1)$$

gdzie:

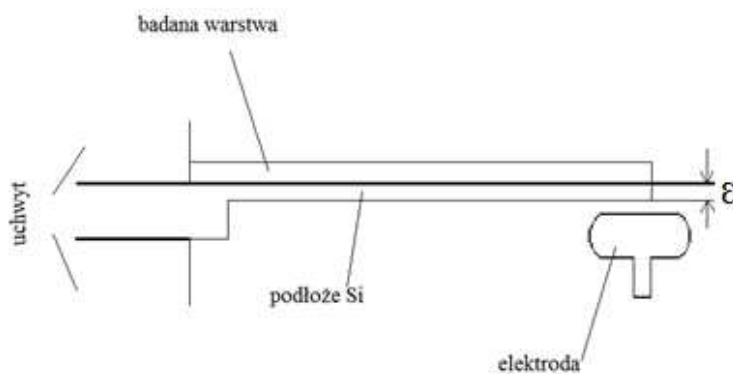
$$\sigma = \frac{F}{S} [\text{Pa}]$$

oraz

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l} \cdot 100\%$$

σ definiowane jest jako naprężenie powstające w wyniku obciążenia siłą $F[\text{N}]$ materiału o przekroju pola $S[\text{mm}^2]$. Natomiast ε jest odkształceniem sprężystym wywołanym naprężeniem σ (wyznaczone na podstawie stosunku zmiany długości Δl do początkowej długości pomiarowej).

W celu wyznaczenia wartości modułu Younga dla nanomateriałów ceramicznych koniecznym jest, aby próbki były w postaci litej, nie mogą być to proszki. Cienką warstwę badanego materiału nakłada się na górną powierzchnię substratu, którym jest wcześniej wypolerowany monokryształ krzemu. Dolna elektroda wykonana jest z aluminium. Elektroda ta wymusza drgania rezonansowe atomów krzemu. Podczas gdy warstwa badanej próbki jest osadzona na warstwie krzemowej następuje zmiana ulega częstotliwość rezonansowa. Aby doszło do wyrównania jej wartości podłącza się odpowiedni potencjał między elektrodą a płytką [3] (Rys. 2).



Rys. 2. Schemat systemu pomiarowego do wyznaczenia modułu Younga

2.2.2. Właściwości mechaniczne- wytrzymałość na ściskanie

Definiuje się jako największą wartość naprężenia, którą wytrzymuje próbka podczas ściskania(2). Wartość liczbową oblicza się ze wzoru:

$$R_c = \frac{F_c}{S} [\text{MPa}] \quad (2)$$

gdzie:

F_c - siła niszcząca próbkę [N]

S -przekrój poprzeczny ściskanej próbki, prostopadły do kierunku działania siły [mm^2]

W trakcie próby ściskania większość pęknięć rozprzestrzenia się stabilnie, co prowadzi do skruszenia się materiału. Zależnie od tego z jakim rodzajem ceramiki mamy do czynienia, badane próbki mogą być suche bądź nasycone wodą, co wpływa na jego wytrzymałość [3].

2.2.3. Właściwości mechaniczne- wytrzymałość na rozciąganie

Definiuje się jako maksymalną wartość naprężenia, która odpowiada maksymalnej wartości siły obciążającej badany materiał w trakcie trwania próby rozciągania (3). W celu obliczenia wartości liczbowej wytrzymałości na rozciąganie korzysta się z wzoru:

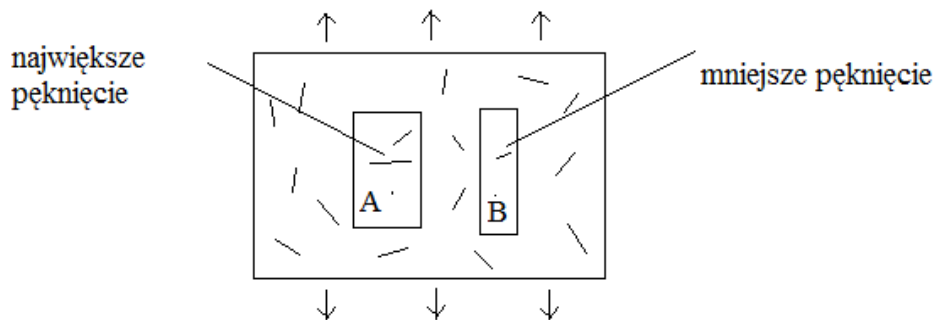
$$R_m = \frac{F_m}{S_0} [\text{MPa}] \quad (3)$$

gdzie:

F_m - maksymalna wartość siły obciążającej [N]

S_0 - pole powierzchni przekroju początkowego próbki [mm^2]

Podczas próby rozciągania materiały ceramiczne odkształcają się tylko sprężysto, nie występują odkształcenia plastyczne. W związku z tym, że materiały charakteryzują się dużą kruchością, już przed osiągnięciem granicy plastyczności następuje kruche pęknięcie. Na rysunku (Rys.3) przedstawiony został blok ceramiczny. Wycięto z niego dwa elementy w kształcie prostokąta różniące się rozmiarami(blok A większy od bloku B). Blok oznaczony symbolem A jest bardziej podatny na zniszczenie niż blok B, ponieważ w swojej strukturze zawiera on większe pęknięcia. Blok A pęknie więc szybciej przy mniejszym naprężeniu, wynika to z faktu iż prawdopodobieństwo tego, że zawiera jedno z większych pęknięć jest większe [3].



Rys.3. Rozkład wielkości wad w dużym bloku ceramicznym i w wyciętych z niego mniejszych elementach.

2.2.4. Właściwości mechaniczne- wytrzymałość na zginanie

Definiuje się jako naprężenie, które określa stosunek niszcącego momentu gnącego do wskaźnika przekroju przy zginaniu(4). Wartość liczbowa momentu gnącego jest zależna od siły działającej na badaną próbkę oraz od odległości pomiędzy podporami. Wskaźnik wytrzymałości jest zależny od rodzaju przekroju próbki.

Oblicza się je zgodnie z wzorem:

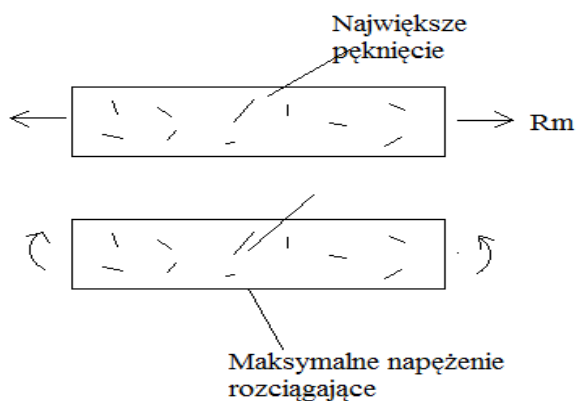
$$R_g = \frac{M_g}{W} [\text{MPa}] \quad (4)$$

gdzie:

M_g - moment gnący [$\text{N} \cdot \text{mm}$]

W -wskaźnik przekroju przy zginaniu [mm^3]

Zgodnie z rysunkiem (Rys. 4) próbka ceramiczna w trakcie określania wytrzymałości na zginanie największe naprężenia rozciągające działają tylko w cienkiej warstwie przypowierzchniowej. Badana próbka ma większą wytrzymałość na zginanie niż na rozciąganie. Wynika to z tego, iż w trakcie rozciągania materiał poddawany jest działaniu naprężenia rozciągającego [3].



Rys.4. Schemat rozciągania(góra) i zginania próbki (dół)

2.2.4 Twardość

W celu wyznaczenia twardości materiału stosuje się metodę Vickersa (Rys. 5). Polega ona na wciskaniu w podłoże odpowiedniego wgłębnika o kształcie diamentowego ostrosłupa. Jego podstawa ma kształt kwadratu, natomiast kąt pomiędzy przeciwległymi ścianami wynosi 136° . Działając odpowiednią siłą (od 1,96 N do 980,7 N) na podłoże badanego materiału uzyskuje się odcisk ostrosłupa. Na jego podstawie możemy określić wartość twardości [3]. W tym celu trzeba dokonać pomiaru przekątnych, a następnie obliczyć ich średnią arytmetyczną. Tak uzyskane dane należy podstawić do wzoru (5) lub (6).

$$HV=0,189 \frac{F}{d^2} \text{ [kg/mm}^2\text{]} \quad (5)$$

Lub

$$HV= \frac{P}{A} = \frac{2P \sin \frac{136^\circ}{2}}{d^2} \quad (6)$$

Gdzie:

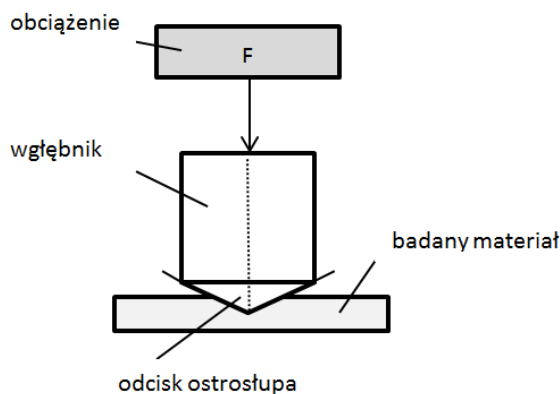
F-siła nacisku [N]

d-średnia arytmetyczna przekątnych [mm]

P-siła obciążająca [N]

Materiały ceramiczne są najbardziej twardymi ciałami stałymi, dlatego że występują w nich silne wiązania kowalencyjne oraz jonowe. Stanowią one duży opór dla zmieniających swoje położenie dyslokacji. W wiązaniu kowalencyjnym różnych atomów zachowują się podobnie do 'strun', które łączą atomy. Wskutek tego, że dyslokacja zmienia swoje położenie, wiązanie kowalencyjne zostaje rozerwane a

następnie utworzone od nowa. W przypadku wiązania jonowego, które ma charakter elektrostatyczny, elektrony walencyjne jednego atomu elektrododatniego zostają przyciągnięte przez drugi atom, ale elektroujemny [3]. Siła działająca między jonami jest wprost proporcjonalna do stosunku kwadratu ładunku elektronu przez odległość między jonami (q^2/r). Współistnienie wiązań jonowych i kowalencyjnych powoduje, że ceramiki należą do najbardziej twardych i odpornych mechanicznie materiałów; najczęściej jednak są kruche. Przykłady różnych typów materiałów ceramicznych przedstawia tabela nr 1.



Rys.5. Pomiar twardości Vickersa.

Tab.1. Właściwości wybranych materiałów ceramicznych i szkieł

Materiał	Moduł Younga [GPa]	Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	Wytrzymałość na zginanie [MPa]	Odporność na pękanie [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$]
diament	1050	5000	-	-
SiC	440	2900	450	4
Al ₂ O ₃	400	2800	380	5
sialon	310	3500	950	7
porcelana	70	350	45	1
szkło sodowo-wapniowe	74	1000	50	0,7

3. Cyrkon

3.1. Odkrycie i występowanie

Pierwiastek w postaci minerału został odkryty w 1789 roku przez niemieckiego chemika Martina Heinricha Klaprotha, a następnie wyodrębniony przez Jöns Jacob Berzeliusa w 1824 roku. Dopiero w 1925 roku udało się uzyskać drogą dysocjacji cieplnej jodku cyrkonu czysty oraz plastyczny, metaliczny cyrkon. Produkcję cyrkonu na skalę przemysłową rozpoczęto około 1950 roku. Pierwiastek ten to pospolity składnik wielu skał magmowych, zwłaszcza selenitów.

Najpospolitszym minerałem cyrkonu jest krzemian, $ZrSiO_4$ (też zwany cyrkonem)¹. Cyrkon krystalizuje się w układzie tetragonalnym. Charakterystycznym dla tego układu jest występowanie trzech osi prostopadłych do siebie, dwie z nich są tej samej długości i leżą w jednej płaszczyźnie, trzecia natomiast będąca osią główną jest od nich dłuższa lub krótsza. Bardzo często tworzy kryształy słupkowe, które to są zakończone ścianami podwójnych piramid tetragonalnych [10]. Cyrkon jest minerałem twardym, w skali Mohsa 6,5-7,6, o gęstości 4,55-4,67 g/cm³ i bardzo wysokiej temperaturze topnienia, w porównaniu z wieloma innymi krzemianami (2430°). Stąd jego zastosowania jako domieszka np. w procesach przygotowania pokryć ceramicznych (tzw. emalii).

Krzemian cyrkonu w postaci większych kryształów występuje w pegmatytach (Ural, Norwegia), nierzadki jest w piaskach (Cejlon, Australia, Brazylia). W Polsce występuje na Dolnym Śląsku w postaci drobnych kryształów w próżniach granitu strzegomskiego oraz w pegmatytach granitowych w okolicach Jeleniej Góry, a także w tufach bazaltowych. Jasną i przezroczystą odmianą ale barwy żółtej, pomarańczowej, czerwonej i brunatnej jest hiacynt. Biały cyrkon z Cejlonu, zwany diamentem Matara, jest kamieniem bezbarwnym lub lekko zabarwionym, który ulega odbarwieniu przez silne podgrzanie. Również hiacynty ze Syjamu odbarwia się przez podgrzewanie w atmosferze utleniającej. Bezbarwne cyrkonie są bardzo podobne do diamentów dzięki wysokim współczynnikom załamania światła [5].

W minerałach cyrkonu bardzo często występuje hafn. Jest on podstawową domieszką, którą trudno usunąć, gdyż posiada bardzo podobne właściwości chemiczne. W celu

¹ Taka dwuznaczność nie występuje np. w języku włoskim, gdzie Zr to *zirconio*, $ZrSiO_4$ to *zircono* a ZrO_2 to *zirconia*.

wzmocnienia a także ulepszenia własności cyrkonu często wprowadza się do niego domieszki żelaza, glinu, niklu, miedzi, wapnia, rzadziej natomiast domieszki pierwiastków rzadkich takich jak ceru, niobu, tantalu, uranu bądź toru. W przypadku dwóch ostatnich możliwa jest stopniowa destrukcja struktury oraz zmiana właściwości fizycznych. Dzieje się tak wskutek rozpadu promieniotwórczego domieszek toru i uranu. Rozpad ten jest odpowiedzialny za główne źródło promieniotwórczości skał [13]. Jako minerał trudnotopliwy i twardy, cyrkon $ZrSiO_4$ jest znacznikiem procesów geologicznych – zapadania się i konwekcji w skorupie ziemskiej. Badanie śladowych zawartości uranu, toru i produktów ich rozpadu dostarcza informacji o wieku skał a także całego globu ziemskiego.

Reasumując, zastosowania techniczne i naukowe naturalnych minerałów cyrkonu są liczne; podobne ważne są zastosowania cyrkonu metalicznego i tlenku cyrkonu, czyli cyrkonii, badanej szczegółowo w tej pracy.

3.2. Własności cyrkonu Zr

Cyrkon (Zr, zirconium) to pierwiastek chemiczny o liczbie atomowej 40, masie atomowej 91,22 należący do grupy tytanowców. Nazwa pierwiastka pochodzi od minerału krzemianu o tej samej nazwie cyrkon $ZrSiO_4$ [5]. Można uznać, że czysty metaliczny cyrkon posiada cenne technicznie własności technologiczne jak i fizyczne. Jego przewodność cieplna i elektryczna jest bliska przewodności cieplnej stali nierdzewnej, ma zadowalającą wytrzymałość w wysokich temperaturach oraz kowalność. Jest metalem twardym, którego twardość wynosi 7-8 w 10 stopniowej skali Mohsa. Nie posiada jednoznacznie określonej barwy, zwykle jest ona srebrzystobiała. Barwa cyrkonu zależy od domieszek żelaza i innych pierwiastków. Jego gęstość ma wartość $6,52\text{g/cm}^3$, temperatura wrzenia wynosi około 3650°C natomiast topnienia 1852°C (Tab. 2) [10].

Cyrkon jest minerałem wykazującym dwójłomność światła, jego współczynniki załamania światła są bardzo duże. Dyspersja wynosi 0,08. Ponieważ na dużych przezroczystych kryształach cyrkonu podwójne załamanie światła jest bardzo silne, krawędzie między tylnymi ścianami wydają się podwójne. Cyrkon jest

diamagnetykiem; stop cynku i cyrkonu w temperaturach poniżej 35K staje się ferromagnetyczny. Opór właściwy czystego cyrkonu wynosi $0,41 \cdot 10^{-6} \Omega\text{m}$ i ulega zmniejszeniu wraz ze wzrostem temperatury [10].

Metal ten w zwykłej temperaturze otoczenia jest odporny chemicznie. Jeżeli zostanie on ogrzany staje się aktywny chemicznie, a w temperaturze czerwonego żaru wydzielane są duże ilości ciepła oraz energii na skutek zajścia reakcji z tlenem. Reaguje również z chlorowcami, siarką, azotem, krzemem i węglem. Jest odporny na działanie mocnych kwasów takich jak kwas solny, siarkowy czy azotowy. Wyjątkiem może tu być kwas fluorowodorowy, z którym reakcja nie zachodzi.

W związkach chemicznych cyrkon najczęściej występuje na +4 stopniu utlenienia, zaś jego związki na +2 oraz +3 jednakże wtedy są nietrwałe. Jeżeli chodzi o połączenia sproszkowanego cyrkonu to w temperaturze około 500°C łączy się z tlenem, z którym czasami eksploduje. W temperaturze 1000°C wraz z azotem tworzy azotek ZrN , natomiast w czerwonym żarze wskutek połączenia powstaje wodorek ZrH_2 . W porównaniu do innych stali nierdzewnych oraz stopów cyrkon charakteryzuje się większą odpornością na zjawisko korozji w danym środowisku. Podwyższona odporność na korozję w warunkach kontaktu z gorącymi kwasami o wysokim stężeniu oraz gorącymi ługami jest niewątpliwie unikalną własnością, którą posiada cyrkon. Niestety jednak metal ten ulega korozji w środowisku czystej wody już w temperaturze większej od 380°C , a to ma wpływ na jego kruchość [7]. Można więc uznać, że odporność cyrkonu na zjawisko korozji jest w dużym stopniu uzależniona od jego czystości czyli występujących bądź wprowadzonych do niego domieszek.

Stwierdzono, że nawet setne części procenta domieszek azotu czy też węgla mają istotny wpływ na jego skłonność do korozji. Istnieją jednak dodatki, które potrafią zneutralizować szkodliwy wpływ występujących w danym środowisku zanieczyszczeń. Chcąc uniknąć zbyt szybkiej degradacji materiału można więc wprowadzić niob, dzięki któremu szkodliwe działanie węgla zostanie zneutralizowane, bądź cynę, aby zneutralizować atomy azotu [10].

Tab.2. Własności fizyczno-mechaniczne cyrkonu (Zr)

Parametr	Wartość	Jednostka
Masa atomowa	91,22	
Liczba atomowa	40	
gęstość	6,49	g/cm ³
Temperatura topnienia	1852	°C
Temperatura wrzenia	3650	°C
Moduł sprężystości	97	GPa
Współczynnik rozszerzalności cieplnej	5,8*10 ⁻⁶	1/°C
Współczynnik przewodności cieplnej	23,7	W/m*°C

3.3. Pozyskiwanie

Omawiając cechy metalicznego cyrkonu ważnym jest, iż pozyskiwany on zostaje z rud rozkładanych metodą stapiania działając bezpośrednio kwaśnym siarczanem sodowym bądź rozgrzany do 800°C chlorem. Podczas tego procesu dochodzi do powstania czterochlorku cyrkonu $ZrCl_4$, który rozkłada się w trakcie bezpośredniego działania stopionym magnezem, sodem lub wapniem w atmosferze argonu. Proces prowadzi się w długich retortach. Pionowa retorta składa się z dwóch części. Dolna część jest tygłem ze stali nierdzewnej, w którym umieszczony zostaje magnez. Górna część posiada w środku stalową rurę, której przestrzeń dookoła wypełniona jest sproszkowanym $ZrCl_4$. Następnie spawa się obydwie części i przykręca górną pokrywę. Powstałe wewnątrz ogrzewa się do temperatury 200°C oraz wielokrotnie przepłukuje się argonem. Kolejnym etapem jest umieszczenie retorty w piecu, który posiada dwie strefy temperatury. Dolna część zostaje ogrzana do 850°C. Pary czterochlorku cyrkonu przemieszczają się środkową rurą ku dołowi, gdzie reagują z magnezem. Uzyskuje się warstwę ziarenek cyrkonu zatopionych w ciekłym magnezie pod warstwą chlorku magnezu. Następnie po ochłodzeniu oraz oddzieleniu plaster magnezu z ziarenkami cyrkonu jest destylowany w temperaturze 980°C przez około 30 godzin. Magnez i resztki cyrkonu odparowują, zaś ziarenka cyrkonu spiekają się w gąbkę [5].

3.4. Zastosowanie

Cyrkon znalazł zastosowanie w lampach próżniowych a także w technice jądrowej. Stanowi on materiał osłonowy w reaktorach wodnych (małe pochłanianie wolnych neutronów i wytrzymałość). Na paliwo występujące w samym rdzeniu reaktora składają się z pastylki paliwowe sprasowanego tlenku uranu umieszczonych w rurkach wykonanych ze stopu cyrkonu z niobem lub cyną, które tworzą razem pręt paliwowy o długości około 3 metrów. Pręty paliwowe tworzą wiązki zawierające od stu do kilkuset elementów, nazywane są kasetami paliwowymi. W związku z tym, że w rdzeniu reaktora jednorazowo występuje kilkaset kaset paliwowych, liczba ta zależy od modelu i dostawcy reaktora. Przykładem mogą być reaktory projektowane w Rosji, ich kasety paliwowe mają przekrój sześciokąta, a z kolei w reaktorach projektu zachodniego kasety paliwowe mają przekrój kwadratowy. W reaktorach typu WWER-440 rdzeń zawiera 349 kaset paliwowych zawierających po 126 prętów paliwowych o długości 2860 mm każdy, co daje w sumie prawie 126 kilometrów cyrkonowych rurek. Całość mieści się w zbiorniku reaktora dlatego, iż średnica prętów paliwowych wynosi około jednego centymetra.

Cyrkon stosuje się jako materiał na koszulki paliwowe, ponieważ charakteryzuje się nie tylko słabym pochłanianiem neutronów, odpornością na korozję ale także zadawalającymi własnościami mechanicznymi. W reaktorach wodnych, które pracują w temperaturach niższych, zamiast stopów cyrkonu stosowane są stopy aluminium, a reaktory chłodzone ciekłymi metalami (Na, Pb) posiadają koszulki paliwowe wykonane ze stali chromowo-niklowych. Cyrkon znalazł zastosowanie także w przemyśle metalurgicznym jako dodatek do stali oraz przy produkcji porcelany. Stosuje się go w technice wysokiej próżni jako pułapka wchłaniająca gazy. Jest także składnikiem stopów, które są odporne na występowanie korozji spowodowanej działaniem kwasów.

4. Dwutlenek cyrkonu

Tlenek cyrkonu pozyskiwany zostaje obecnie głównie ze złóż cyrkonu ($ZrSiO_4$) występujących w Australii, południowej Afryce a także z brazylijskich złóż baddeleitu, w których około 96-99% stanowi jednoskośny ZrO_2 . ZrO_2 uzyskuje się go w wyniku reakcji prowadzących do powstania kolejno chlorku, wodorotlenku bądź siarczanu cyrkonu i ostatecznie dwutlenku cyrkonu. Obecnie uznawany jest jako jeden z najbardziej popularnych związków chemicznych stosowanych w ceramice inżynierskiej, ze względu na własności optyczne jest nazywany też „podróbka” diamentu.

4.1. Właściwości fizyczne

Tlenek cyrkonu ma gęstość wynoszącą około $6g/cm^3$. W porównaniu do metali szlachetnych na przykład do złota, którego gęstość wynosi około $19g/cm^3$ można stwierdzić, że jest on stosunkowo lekkim materiałem. Jego współczynnik porowatości ma wartość mniejszą niż 0,1%, co oznacza, że w jego strukturze występuje bardzo niewiele pustych przestrzeni. Można stwierdzić więc, iż ma niespotykane jednolitą strukturę. Niska porowatość w odmianie tetragonalnej świadczy, że tlenek cyrkonu jest materiałem nienasiąkliwym.

Posiada barwę mlecznobiałą, co ze względu na jego zastosowanie w stomatologii uznawane jest za wadę, gdyż powstają ograniczenia jego użycia w przednim łuku zębowym. Z punktu widzenia stomatologii ważną właściwością ZrO_2 jest jego wysoka wytrzymałość na zginanie, wynosząca od 1200MPa do 1400MPa. Po przekroczeniu tej wartości naprężenia materiał ulega zniszczeniu [14].

Moduł Younga, określający elastyczność bądź sztywność materiału dla tlenku cyrkonu wynosi około 200GPa. Jest to wartość podobna do stali. Współczynnik intensywności naprężeń przyjmuje wartość około $10MPa \cdot m^{1/2}$. Wielkość ta określa jak bardzo badany materiał jest odporny na rozprzestrzenianie się pęknięć.

Tlenek cyrkonu charakteryzuje się wysoką odpornością oraz wytrzymałością na złamanie. Obydwie te własności można wyjaśnić w oparciu o zjawisko transformacji wzmacniającej występujące w mikrostrukturze danego materiału. Wspomniane wyżej zjawisko zostało dokładnie scharakteryzowane w 1975 roku [14]. Polega ono na tym, że podczas przemiany struktury tetragonalnej w jednoskośną, pod wpływem

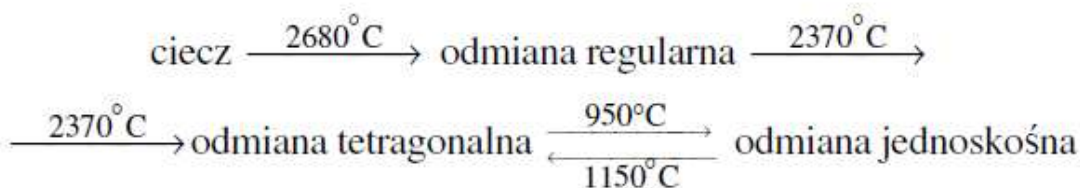
rozprzestrzeniania się pęknięcia w danym miejscu materiału następuje wzrost objętości o 3-5%. W pewnym stopniu ogranicza to sytuację, w której mikropęknięcia będą się powiększać, co przyczynia się do określenia tlenku cyrkonu się go jako materiału samonaprawiającego się. W tabeli (Tab. 3) przedstawiam wartości liczbowe podstawowych właściwości fizycznych ZrO₂.

Tab.3. Właściwości fizyczne ZrO₂[14]

Wielkość fizyczna	wartość
Gęstość	6g/cm ³
Wytrzymałość na zginanie	840-1400MPa
Moduł Younga	200GPa
Współczynnik intensywności naprężeń	9-10MPa/m
porowatość	<0,1%
Rozszerzalność termiczna	11·10 ⁻⁶ K ⁻¹
Przewodnictwo cieplne	2 Wm/K
Twardość wg Vickersa	~13GPa

4.2.Polimorfizm

Dwutlenek cyrkonu może występować w jednej z trzech odmian polimorficznych. Są to układy: jednoskośny, tetragonalny oraz regularny. Z czego w odmianie jednoskośnej i tetragonalnej występuje tylko w warunkach ciśnienia atmosferycznego [11, 12]. Krystalizacja ZrO₂ w symetrii regularnej możliwa jest tylko w warunkach wysokiego ciśnienia. Przejście fazowe z układu jednoskośnego do tetragonalnego występuje w temperaturze 1170°C [16]. Jest ono związane ze zmianą koordynacji atomów cyrkonu z 7 na 8, a także rozerwaniem niektórych wiązań cyrkonowo-tlenowych. W związku z tym, zmianie ulegają stałe sieciowe. Z wartości: a=5,160Å, b=5,232Å, c=5,341Å na wartości: a=5,07Å, c=5,16Å. Przejście do fazy regularnej zachodzi w temperaturze 2285C. Ważnym jest, iż wszystkie wyżej wymienione przemiany są odwracalne[19].



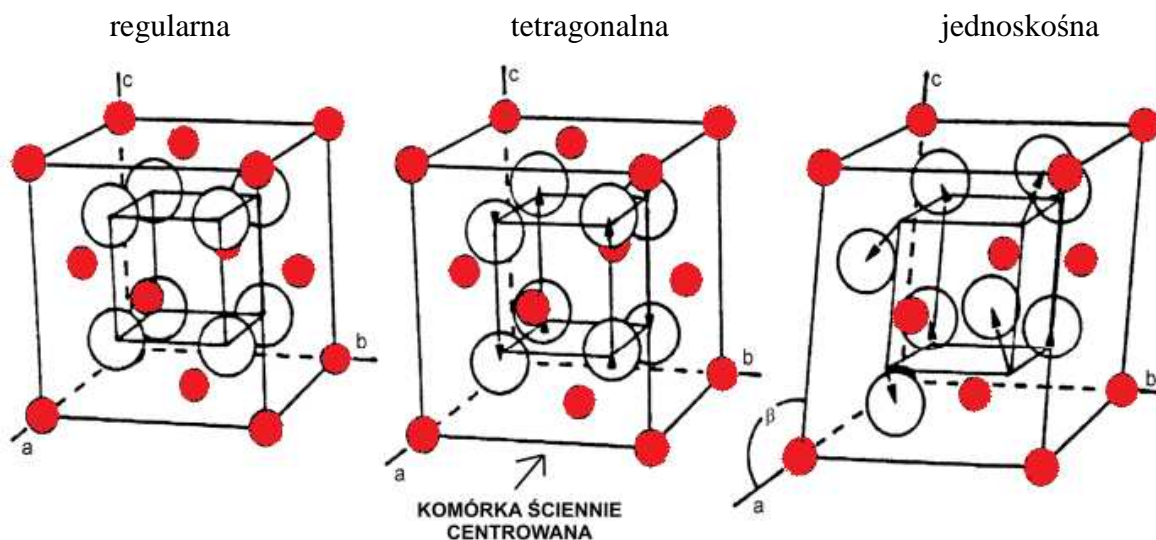
Stosuj\u0105c odpowiednie techniki syntezy pewnej grupie naukowc\u00f3w[14] uda\u0142o si\u0119 uzyska\u0107 ZrO_2 o czystej fazie regularnej. Prowadzili oni syntez\u0119 w obecno\u015bci poliakrylamidu w temperaturze pokojowej. Okaza\u0142o si\u0119, i\u017c do temperatury 800°C faza regularna by\u0142a stabilna. Podczas gdy zwi\u0119kszo no temperatur\u0119 do 900°C \u015brednica ziaren zwi\u0119kszy\u0142a si\u0119 z 10nm do 15nm, a faz\u0105 dominuj\u0105c\u0105 nie by\u0142a ju\u017c faza regularna tylko tetragonalna. Dalsze zwi\u0119kszenie temperatury do 1000°C spowodowa\u0142o znaczc\u0105cy wzrost \u015brednicy ziaren ZrO_2 (ok.40 nm) i przej\u015bciu do fazy jednosko\u015bnej. W przedstawionym wy\u017cej przyk\u0142adzie mo\u017cna wi\u0119c dostrzec przekroczenie dw\u00f3ch \u015brednic krystalicznych [16]:

faza regularna \rightarrow faza tetragonalna

faza tetragonalna \rightarrow faza jednosko\u015bna

Temperatury, w kt\u00f3rych nast\u0105pi\u0142y przej\u015bcia fazowe r\u00f3\u017ani\u0105 si\u0119 mi\u0119dzy sob\u0105 pod wzgl\u0119dem wyst\u0119puj\u0105cych r\u00f3\u017cnic w obj\u0119to\u015bciach, a tak\u017ce w ilo\u015bciach element\u00f3w symetrii w danej fazie krystalicznej [16].

Na rysunku (Rys.6.) przedstawiam ksza\u0142t kom\u00f3rki elementarnej w danej strukturze krystalograficznej, gdzie atomy cyrkonu zosta\u0142y zaznaczonej kolorem czerwonym. Natomiast w tabeli (Tab.4.) podstawowe dane krystalograficzne ZrO_2 .



Rys.6. Ksza\u0142t kom\u00f3rki elementarnej odmian polimorficznych dwutlenku cyrkonu[11].

Tab.4. Parametry sieciowe oraz gęstość dla odmian polimorficznych ZrO₂ występujących pod ciśnieniem atmosferycznym[11].

Układ krystalograficzny	Parametry sieciowe				Gęstość[g/cm ³]
	a	b	c	β	
jednoskośny	0,5145	0,5208	0,5311	99,23°	5,68
tetragonalny	0,364	-	0,527	-	6,10
regularny	0,5065	-	-	-	6,20

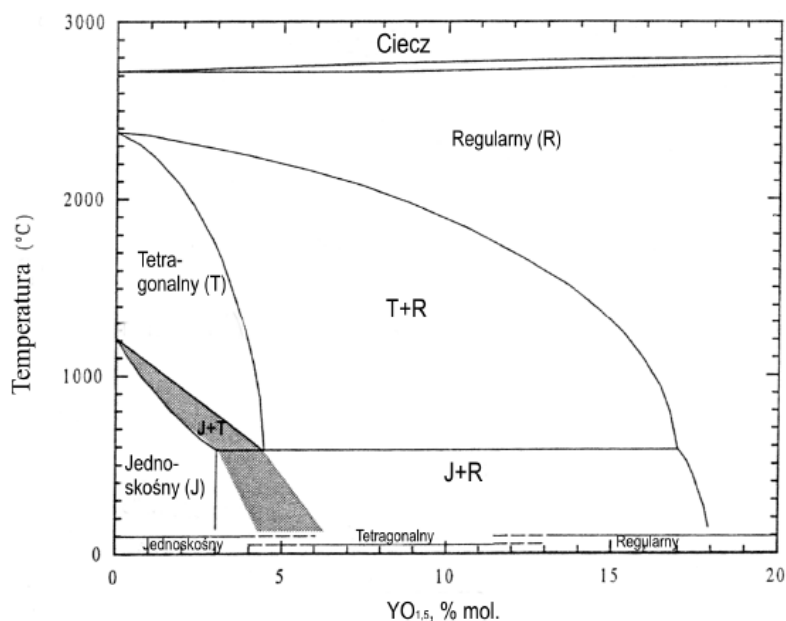
4.3. Typy tworzyw dwutlenku cyrkonu

Ze względu na stopień stabilizacji tlenkiem itru Y₂O₃ materiały wykonane z ZrO₂ możemy podzielić na:

-YSZ(ang.yttrium stabilized zirconia) czyli całkowicie stabilizowany dwutlenek cyrkonu. Zawiera on od 6% do 10% mol. Y₂O₃. Tworzywo to ma strukturę regularną, wykazującą dość wysokie przewodnictwo jonowe dla wysokich temperatur. Jednakże charakteryzuje się niską wytrzymałością mechaniczną, a także nie jest odporny na szoki termiczne. W temperaturach rzędu 900-1000°C jego właściwości ulegają pogorszeniu[11],[20].

-PSZ (ang.partially stabilized zirconia) czyli częściowo stabilizowany dwutlenek cyrkonu. Zawiera on od 4% do 5% mol. Y₂O₃. Jest to tworzywo składające się zarówno z fazy tetragonalnej jak i regularnej. Uznawany jest za materiał o dobrej wytrzymałości mechanicznej[20].

-TZP (ang. tetragonal zirconia polycrystal) czyli tetragonalne polikryształy dwutlenku cyrkonu. Zawartość Y₂O₃ wynosi już tylko od 1% do 3%mol. Tworzywo składa się z ziaren o strukturze tetragonalnej. Decyduje to o jego bardzo dobrych właściwościach. Jego odporność na zginanie przekracza 1GPa, na złamanie natomiast 4-6MPa·m⁻². Ze względu na swoje niesamowite właściwości określany jest jako stal ceramiczna [11, 20].



Rys.7. Wykres równowagi fazowej w układzie YO_{1.5}-ZrO₂ pod ciśnieniem atmosferycznym[11].

4.4. Metoda hydrotermalna

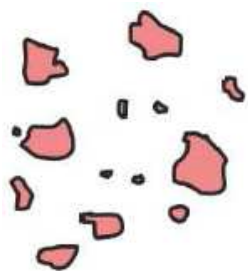
Metoda hydrotermalna znalazła zastosowanie w wielu dziedzinach nauki takich jak optoelektronika, elektronika, ceramika a także medycyna. Uznawana jest za jedną z najważniejszych metod służących do wytwarzania współczesnych materiałów. Określenie „hydrotermalny” zostało użyte po raz pierwszy przez geologa sir Rodericka Murchisona [15], Zastosował ten termin do opisu jaki wpływ na proces powstawania skał i minerałów ma działanie wody w podwyższonych warunkach temperatury a także ciśnienia. W ogólności jest to metoda mająca na celu krystalizację materiału i polega na reakcji chemicznej w obecności rozpuszczalnika pod wpływem wysokiej temperatury i ciśnienia [16].

Rozwój metody hydrotermalnej, a dokładniej użycie jej do syntezy materiałów i ich dokładną charakterystykę przypisuje się na lata 90-te XX wieku. Wcześniej stosowano tą metodę, ale nie można było dokładnie obserwować procesu wzrostu krystalitów, co uniemożliwiało poznanie bardziej precyzyjnego opisu mechanizmu procesu i zachodzących podczas niego reakcji chemicznych. Znacznym przełomem w tej dziedzinie okazało się połączenie reaktorów hydrotermalnych z metodami pomiarowymi np. spektroskopia Ramana, mikroskopia elektronowa czy dyfrakcja rentgenowska. Użycie tak zaawansowanych technik pomiarowych pozwoliło na

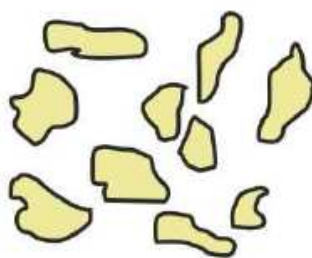
obserwację procesów zarodkowania, wzrostu kryształów a także na dokładną analizę wytwarzanych materiałów. W związku z tym opracowano precyzyjne sposoby wzrostu kryształu, których rozmiar, właściwości i morfologię można było dokładnie zaplanować. Oprócz wyżej wymienionych korzyści równie ważna jest też możliwość kontroli kształtu (Rys. 7). Szczególnie ma to znaczenie w przypadku wzrostu tlenków metali rzędu nanometrów, np. ZnO, ZrO₂, TiO₂, CuO i innych [13, 15].

Proces hydrotermalny składa się z dwóch zasadniczych etapów. W pierwszym z nich należy przygotować tak zwaną mieszaninę reakcyjną. Jest to roztwór zawierający różne związki chemiczne takie jak domieszki, prekursory, które wpływają na przebieg zachodzących reakcji chemicznych. Odpowiednio dobrane proporcje składników są kluczowym elementem do uzyskania pożądaných próbek. Mając tak przygotowaną mieszaninę reakcyjną umieszczamy ją w reaktorze hydrotermalnym. W nim zapoczątkowany zostaje drugi etap procesu czyli wzrost nanostruktur. Następuje to wskutek podgrzania mieszaniny i zachodzących w trakcie reakcji chemicznych. Zależnie od parametrów procesu (temperatura, czas, ciśnienie) jak i od przygotowanej mieszaniny reakcyjnej stosowanie metody hydrotermalnej umożliwia otrzymanie różnych nanostruktur [15].

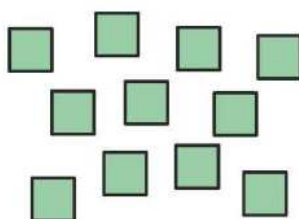
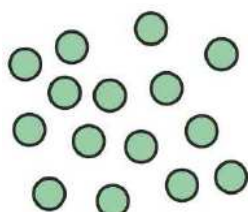
materiały naturalne



spiekanie/wypalanie/inne metody

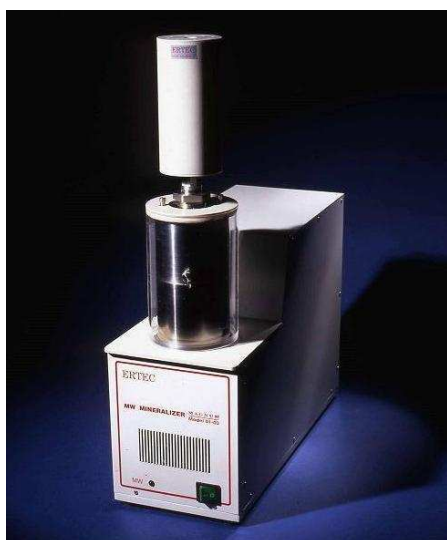


Metoda hydrotermalna



Rys.7a. Morfologia i dyspersja rozmiarów dla różnych metod wytwarzania nanoproszków[15].

Zależnie od tego w jakim celu wytwarzane są nanoproszki, a także parametrów zachodzących procesów stworzono różne typy reaktorów hydrotermalnych [15]. Próbki ZrO_2 wykorzystane podczas wykonania pomiarów czasów życia pozytonów zostały wytworzone na Politechnice Wrocławskiej przy użyciu reaktora hydrotermalnego wspomaganego mikrofalowo (Rys. 8). Reaktor mikrofalowy pozwala na precyzyjniejsze kontrolowanie przebiegu reakcji.



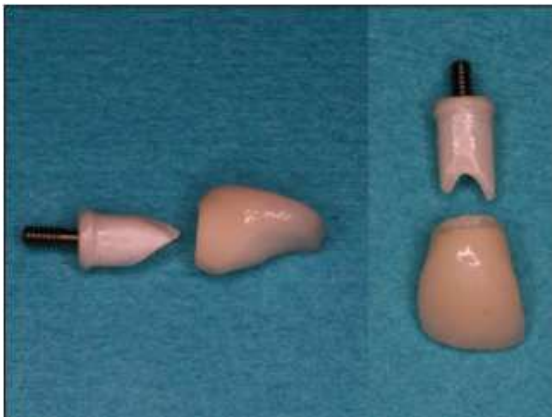
Rys.(8). Reaktor hydrotermalny wspomagany mikrofalowo

Użycie metody hydrotermalnej wspomaganej mikrofalami w porównaniu do klasycznej metody umożliwia w krótszym czasie otrzymanie czystszych produktów. Procesy krystalizacji zachodzą podczas nagrzewania mieszaniny. Dzięki temu, że jest on krótszy można uzyskać nanomateriały o wąskich rozkładach wielkości cząstek, kontrolować rozmiar a także morfologię ziarna. W metodzie tej nie wykorzystuje się tradycyjnego stalowego reaktora. W zamian zastosowany został teflonowy reaktor, który jest umieszczony w specjalnej głowicy metalowej chłodzonej dodatkowym systemem. Teflon umożliwia przejście mikrofal do przestrzeni reakcyjnej. Dzięki takiemu rozwiązaniu zostaje wyeliminowany problem zanieczyszczenia substancjami metalicznymi pochodzącymi od stosowanych grzałek gotowych produktów. Jako, że podstawową cechą tej metody są mikrofałe, jego źródło stanowi falowód zainstalowany poza obszarem reakcyjnym [15].

4.5. Zastosowania ZrO₂

Dwutlenek cyrkonu należący do grupy materiałów inżynierskich znalazł zastosowanie w wielu dziedzinach. Może być stosowany zarówno w stomatologii, jubilerstwie jak i w życiu codziennym jako różnego typu narzędzie tnące.

Pierwsze doniesienia o stosowaniu materiałów ceramicznych w protetyce stomatologicznej miały miejsce na przełomie XIX i XX wieku. Początkowo na konstrukcje metaliczne napalano ceramikę, a wraz z rozwojem materiałowznawstwa nastąpił rozwój ceramiki tlenkowej. Zanim zaczęto stosować ZrO₂ w celu wykonania podbudowy wykorzystywano aluminę (Al₂O₃). Wspomniane wcześniej podbudowy formowano w różny sposób. Pomimo że uzyskiwane produkty były dalekie od doskonałości uznawano je za alternatywę dla pierwotnych konstrukcji z użyciem metali. Dopiero na koniec lat 90-tych przypisuje się znaczący rozwój ceramiki z zastosowaniem tlenku cyrkonu. Jego właściwości fizyczne okazały się być nieporównywalnie lepsze od stosowanej dotychczas aluminy. ZrO₂ jest mniej twardy, posiada mniejsze przewodnictwo cieplne, większą odporność na pękanie, zginanie a także lepsze właściwości optyczne. Obecnie proces wykonania koron ceramicznych na podbudowie z tlenku cyrkonu (Rys. 9) uznaje się za bardzo dobrą i funkcjonalną metodę. Technologia na bazie tlenku cyrkonu okazała się być ważnym elementem dla rozwoju stomatologii [22].



Rys.9. Łącznik z tlenku cyrkonu i korona cementowana na podbudowie z tlenku cyrkonu.

W jubilerstwie ZrO_2 znany jest przede wszystkim pod nazwą cyrkonia. Dzięki swoim niespotykanym właściwościom uznawany jest za doskonałą imitację diamentu. Bez wykonania dokładnej analizy nie jesteśmy w stanie określić czy mamy do czynienia z prawdziwym diamentem. Syntezowana cyrkonia posiada w swojej strukturze mniej zanieczyszczeń, jej krawędzie są ostro zakończone, ma mniejszą twardość i gorzej przewodzi ciepło. Są to główne cechy dzięki którym możemy odróżnić te dwa kamienie. Cyrkonie stosowane są we wszelkich dostępnych rodzajach biżuterii (pierścionki, kolczyki, bransoletki itp.). Ich kształt zależy od wykonanego szlif, zwykle jest to jednak szlif brylantowy (Rys.10.). Charakteryzuje się on ściśle określonymi parametrami, takimi jak ilość i kształt szlifowanych fasetek (powierzchni). W szlifie brylantowym nie może być to mniej niż 57 powierzchni.



Rys.10. Cyrkonie o szlifie brylantowym.

5. Anihilacja pozytonów

5.1. Odkrycie pozytonu

Za odkrywcę pozytonu uznaje się Andersona. Właśnie on pierwszy raz zaobserwował go w komorze mgłowej w 1932 roku. Jednakże jego teoretyczne własności zostały przewidziane już cztery lata wcześniej przez P.A.M. Diraca, którego relatywistyczne równanie ruchu elektronu przewidywało dwa rozwiązania. Mogłaby to być cząstka o ujemnej masie lub elektron o dodatnim ładunku.

Praktyczne wykorzystanie pozytonów do badań materiałowych zapoczątkowali Beringer oraz Montgomery, dokonując pomiarów kątowych korelacji kwantów gamma emitowanych w wyniku procesu anihilacji pozytonów. Miało to miejsce tylko 10 lat po publikacji Diraca. Następnie w 1950 roku grupa badawcza pod kierunkiem włoskiego naukowca De Benedetti wykonała badania dające teoretyczne podstawy do wyznaczenia średniej wartości pędu pary pozyton-elektron. Następnie na przełomie lat 60 i 70-tych odkryto, iż pozyton wykazuje oddziaływania nie tylko z elektronami, ale również z defektami w strukturze krystalicznej. W związku z tym, nastąpił wzrost zainteresowania w tej dziedzinie, co przyczyniło się stosowania coraz nowszych technik pomiarowych [1].

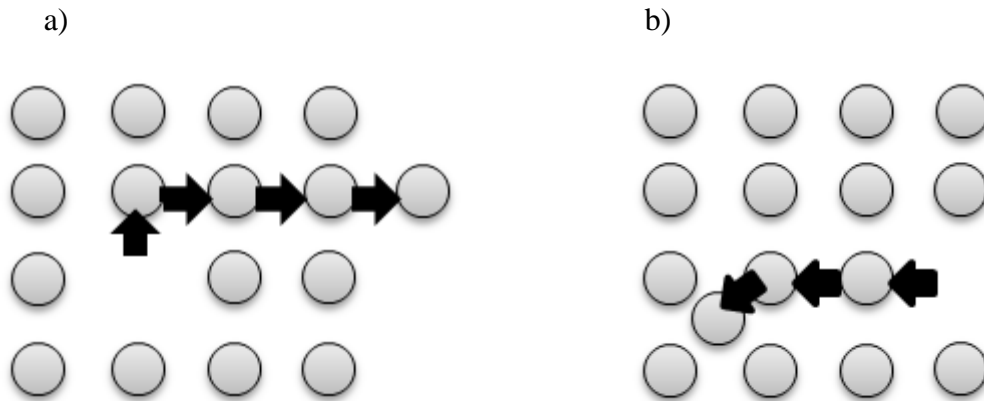
5.2. Defekty struktury krystalicznej

Pojęciem defektu określane są wszelkie lokalne zaburzenia występujące w strukturze sieci krystalicznej na poziomie atomowym. Z pewnym stopniem niedoskonałości mamy do czynienia we wszystkich rzeczywistych kryształach. Poziom zdefektowania danego materiału wpływa na jego własności (np. wytrzymałość, przewodnictwo elektryczne). Defekty struktury krystalicznej dzielimy na:

- punktowe
- liniowe
- powierzchniowe

Defekty punktowe określane też jako zerowymiarowe są to zaburzenia strukturalne odpowiadające za szybkość dyfuzji atomów w sieci krystalicznej [1]. Wakanse stanowią podstawowy i najczęściej występujący rodzaj defektu punktowego. Są to luki (brak atomu), które wpływają na odkształcenia a także powodują zmniejszenie gęstości w kryształach. Powstają one wskutek drgania sieci (amplituda wzrasta z temperaturą) powodujące, że dana liczba atomów zmienia swoje położenie równowagi. Do defektów

punktowych zaliczane są także atomy domieszkowe występujące w położeniu międzywęzłowym bądź w pozycji węzłowej. Defektem Schottkie'go nazywamy defekt, na który składają się wakanse kationowe i anionowe, natomiast defekt Frenkla posiada wakanse kationową oraz kation w położeniu międzywęzłowym [4] (Rys.10).

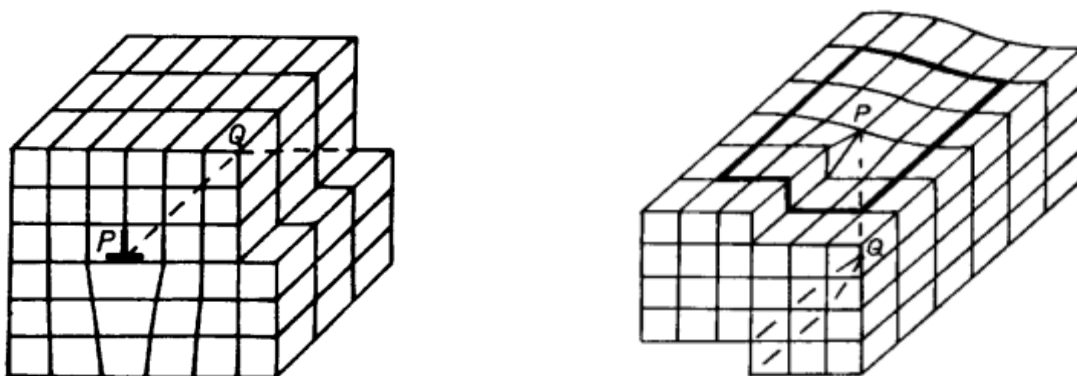


Rys.10. Mechanizm tworzenia defektów punktowych sieci krystalicznej:

- a) Defekt Schottkie'go
- b) Defekt Frenkla

Defekty liniowe nazywane również jednowymiarowymi są to niedoskonałości struktury krystalicznej, których wymiary w dwóch kierunkach odpowiadają kilku odległościom międzyatomowym, w trzecim kierunku zaś jest wymiar większej części bądź nawet całego kryształu[1]. Do defektów liniowych zaliczamy dyslokację krawędziową, śrubową oraz mieszaną (Rys.11). W dyslokacji krawędziowej wektor zaburzenia (Burgersa) jest prostopadły do linii dyslokacji natomiast w dyslokacji śrubowej biegnie on w kierunku równoległym.

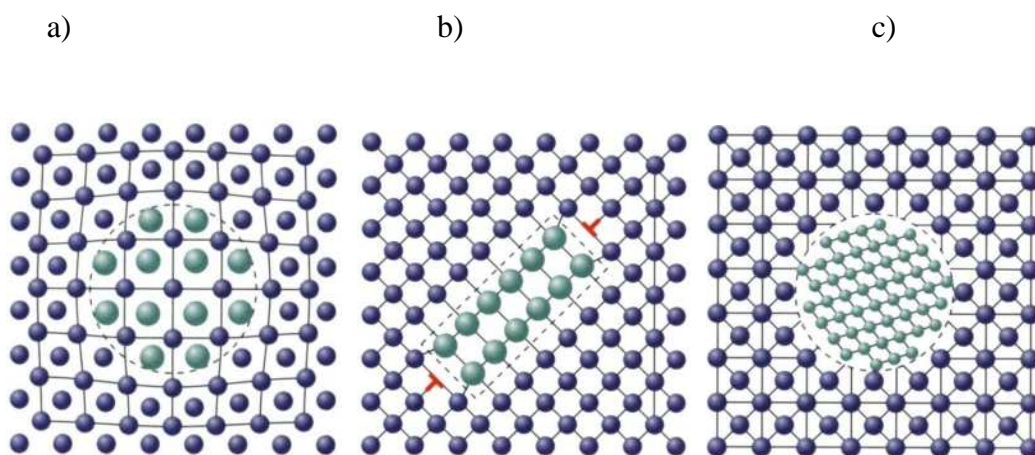
- a) dyslokacja krawędziowa
- b) dyslokacja śrubowa



Rys.11. Schemat dyslokacji: a) krawędziowej, b) śrubowej [18]

Defekty powierzchniowe określane są również jako defekty dwuwymiarowe[1]. Tworzą je granice ziaren, czyli obszary niedopasowania pomiędzy ziarnami w danym materiale polikrystalicznym. Zaliczamy do nich granicę międzyfazową oraz powierzchnię swobodną, która stanowi rozdzielenie między ciałem stałym a próżnią bądź gazem. Wśród granic międzyfazowych wyróżniamy (Rys. 12):

- granice koherentne: nie występują nieprawidłowości na granicy fazowej
- granice półkoherentne: występuje część węzłów wspólnych
- granice niekoherentne: występuje duża liczba zaburzeń w prawidłowym rozmieszczeniu atomów



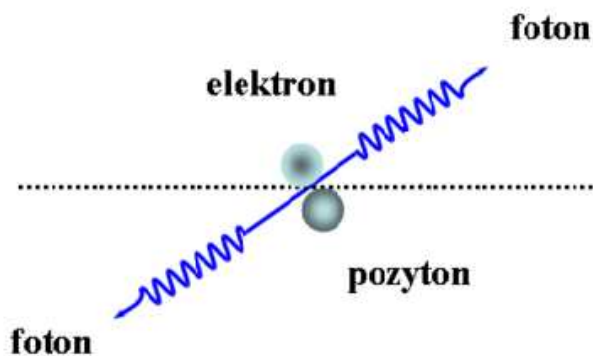
Rys.12. Schemat granic międzyfazowych: a)koherentnej, b)półkoherentnej, c) niekoherentnej [17]

Pozytony zostają najsilniej pułapkowane w defektach, w których występuje niedobór dodatnich jonów. W związku z tym, iż centrum defektu nie ma elektronów to czas życia pozytonów wzrasta. Pozytony mogą oddziaływać z różnego typu defektami, więc zlokalizowanie w nich pozytonów daje trzy ważne tego skutki:

- koncentrację defektów w strukturze można określić ze stosunku pozytonów, które są pułapkowane do pozytonów swobodnych; daje to możliwość określenia wartości energii powstawania wakansów
- charakterystyka anihilacji pozytonów takich jak czas życia umożliwia odzwierciedlenie własności defektów, dzięki temu można uzyskać cenne informacje na temat budowy wewnętrznej struktury elektronowej
- istnieje możliwość oszacowania rozmiarów wakansów, poprzez zastosowanie charakterystyki anihilacji [9].

5.3. Charakterystyka procesu anihilacji

Pozytonem nazywamy trwałą antycząstkę elektronu, którego źródłem jest radioaktywny izotop sodu ^{22}Na . Proces anihilacji zostaje zapoczątkowany w momencie, gdy obie cząstki spotkają się, a ich masa w wyniku oddziaływania zamieniana jest na promieniowanie elektromagnetyczne. Powstają dwa kwanty gamma o energii 511 keV (Rys. 12). Proces ten zachodzi z prawdopodobieństwem 99,7%. Możliwe są również procesy, podczas których powstaje jeden, trzy bądź większa ilość kwantów gamma, jednakże zachodzą one z bardzo małym prawdopodobieństwem i nie wykorzystuje się ich do badań materiałowych. Zgodnie z zasadą zachowania momentu pędu i parzystości istnieje możliwość powstania trzech, pięciu kwantów pod warunkiem, że spiny ich cząstek są w stosunku do siebie równoległe, gdy spiny są antyrównoległe mogą powstać dwa (lub bardzo rzadko cztery) kwanty. Przekrój czynny dla procesu, w którym biorą udział dwa kwanty gamma jest blisko 371 razy większy od przekroju z udziałem trzech kwantów gamma. Szybkość procesu anihilacji zachodzącej z czterema kwantami ma wartość tylko $(1,30 \pm 0,42) \cdot 10^{-6}$ szybkości anihilacji dla dwóch kwantów gamma. W związku z tym, aż 99,7% wszystkich procesów stanowią anihilacje przy udziale dwóch kwantów gamma. W przypadku, kiedy sumaryczny pęd anihilującej pary wynosi zero, każdy z kwantów gamma posiada dokładnie określoną wartość energii, która wynosi $(510,995 \pm 0,0012)$ keV [1].



Rys.12. Kierunek emisji dwóch anihilujących kwantów gamma w układzie środka masy.

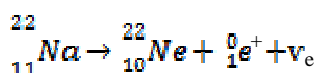
Istnieje kilka metod, za pomocą których badany jest proces anihilacji pozytonów, zaliczamy do nich:

- wyznaczenie średniego czasu życia pozytonów
- analizę rozkładu kątownego kwantów gamma

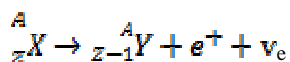
- określenie poszerzenia dopplerowskiego linii gamma o energii 511keV
- określenie stosunku natężeń anihilacji trójkwantowej do dwukwantowej

Biorąc pod uwagę fakt, iż celem niniejszej pracy było wyznaczenie czasu życia pozytonów w ZrO₂ przejdę do omówienia tylko pierwszej z wymienionych wyżej metod.

Czasem życia pozytonu nazywamy czas pomiędzy wyemitowaniem pozytonu ze źródła a jego anihilacją. Stanowiący źródło izotop sodu ²²Na, a ściślej mówiąc jego jądro, rozpada się emitując prawie jednocześnie pozyton oraz kwant gamma o energii 1275keV, który jest określany jako sygnał narodzin pozytonu. Przebieg rozpadu promieniotwórczego β⁺ przedstawia poniższy schemat[21]:

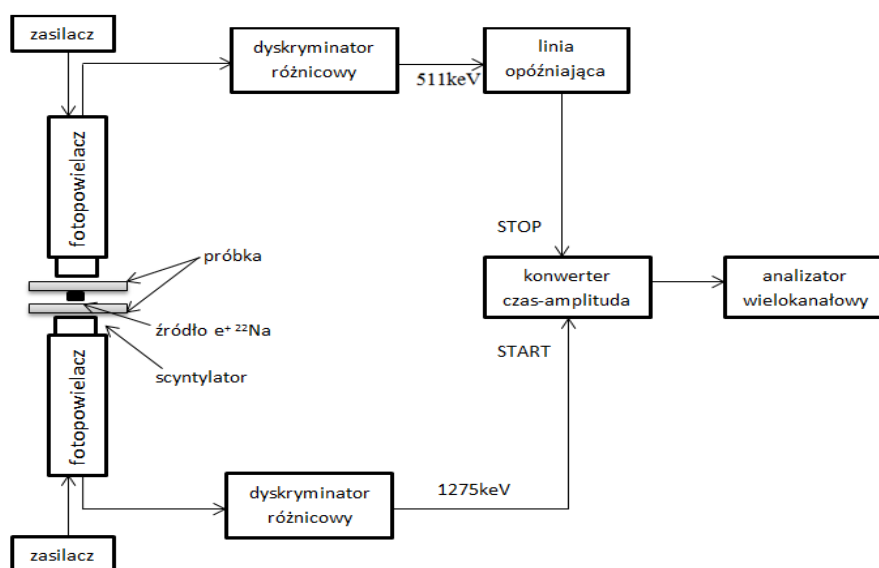


Rozpad β⁺ polega na tym, że z jądra atomu emitowany jest pozyton i następuje zamiana protonu w elektron. W wyniku tego rozpadu liczba masowa nie ulega zmianie, natomiast liczba atomowa i liczba neutronów wzrasta o jeden[21]. W ogólności rozpad promieniotwórczy β⁺ można przedstawić jako:



Pozyton zostaje wyemitowany ze źródła, które stanowi izotop sodu ²²Na. Powstające dwa kwanty gamma o różnych energiach są rejestrowane w sondach scyntylicyjnych. Za scyntylatorami znajdują się fotopowielacze. Jeżeli kwanty gamma zostaną zarejestrowane to na wyjściu fotopowielaczy pojawiają się impulsy elektryczne. Ich amplituda jest proporcjonalna do kwantów energii w odstępie czasu takim samym jak czas życia pozytonów. Kolejny element aparatury stanowią dyskryminatory różnicowe. Rolą każdego z nich jest wyprodukowanie impulsu, który nie będzie zależał od minimalnych zmian amplitudy pochodzących od impulsów z wyjścia fotopowielaczy. Ich zadaniem jest także, aby impuls ten pojawiał się tylko w tym momencie, w którym amplituda wchodzącego sygnału będzie zawierała się w ustalonych granicach. Ustawiając odpowiednie granice rejestracji impulsów, można zapisywać tylko te kwanty gamma, które informują nas o narodzinach i anihilacji pozytonu. Są to odpowiednio kwanty o energii 1275 keV oraz 511 keV. Następnym etapem jest przejście otrzymanych impulsów do konwertera czas-amplituda. W przyrządzie tym

zostaje wytworzony taki sygnał, aby amplituda była proporcjonalna do odstępu czasu pomiędzy impulsami, które wchodzi na wejścia start (kwant gamma o energii 1275keV) oraz stop(kwant gamma o energii 511keV). Zarejestrowane impulsy docierają do analizatora wielokanałowego (Rys.13). Tu otrzymuje się widmo czasowe, w którym liczba zliczeń odpowiada ilości aktów anihilacji, natomiast kolejne kanały są następującymi po sobie odcinkami czasowymi [1, 23].



Rys.13. Schemat aparatury

5.3. Sposób wytworzenia próbek ZrO_2

Badane w niniejszej pracy próbki zostały wyprodukowane za pośrednictwem Uniwersytetu Warszawskiego. Uzyskano je w przeprowadzonym mikrofalowo procesie hydrotermalnym. Roztworem prekursorowym był $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ o 99,5% czystości w destylowanej wodzie o pH 10, dostosowanym przez dodanie 1 M NaOH. Czas syntezy wyniósł pół godziny, w ciśnieniu 6 MPa w reaktorze firmy ERTEC w 280°C . Otrzymane osady zostały przefiltrowane, oczyszczone w destylowanej wodzie, wysuszone w 90°C przez 24 godziny i rozdrobnione. Otrzymane proszki były hartowane kolejno w 700°C , 800°C , 900°C w tempie 15 stopni na minutę i trzymane w tej samej temperaturze przez pół godziny. Celem powyższych czynności było otrzymanie odpowiedniej fazy krystaliczności i odpowiedniej wielkości (rozmiaru)

ziarna. W ciśnieniu o wartości 130 MPa utworzono kulki o średnicy 1 cm. Temperatura 700°C została uznana za optymalną z punktu widzenia rozmiaru ziarna i struktury kryształu, który po wychłodzeniu pozostaje mieszką faz tetragonalnych i monokrystalicznych. Temperatury 800°C użyto w celu otrzymania monokrystalicznego nanoproszku ZrO₂. Właściwości fizyczne otrzymanych próbek nanostruktur przedstawiają rozmiar ziarna od 23 do 33 nm i wielkości powierzchni od 36 do 12 m²/g po hartowaniu w temp odpowiednio 700-900°C. Serie próbek były później hartowane przez 20 min w atmosferze tlenowo-nitrogenowej z różną zawartością tlenu (O₂) – (2,6%; 14,8%; 21%)

5.4. Otrzymane wyniki

Pomiary czasów życia pozytonów zostały wykonane dla trzech próbek. Każda z nich posiadała taki sam skład chemiczny, lecz różniły się temperaturą spiekania. Odpowiednio:

-próbka 1: temperatura 700°C

-próbka 2: temperatura 800°C

-próbka 3: temperatura 900°C

Czasy życia zostały wygenerowane za pomocą programu komputerowego LT 92 autorstwa prof. J. Kansego (Uniwersytet Śląski). Widma uzyskuje się poprzez dopasowanie krzywej doświadczalnej do krzywej teoretycznej, zakładając określone tło, rozdzielczość czasową aparatury (180-190 ps), procent anihilacji pozytonów w źródle.

Dzięki programowi można dokonać analizy otrzymanych widm, określając składowe czasu życia, a więc możliwy jest do określenia stopień zdefektowania badanego materiału. W przeprowadzonych badaniach dla wszystkich trzech próbek wyznaczono dwie składowe czasu życia pozytonu (trzecia składowa miała stosunkowo dużą wartość ok. 30ns więc została pominięta w analizie wyników) oraz ich intensywności.

Dla każdej z próbek wykonano serię prób w celu uzyskania najlepszego dopasowania krzywej doświadczalnej. Czasy pomiaru zmieniano do 24 do 72 godzin. W tabelach [Tab. 5], [Tab. 6.], [Tab. 7] zamieszczam 10 najlepszych dopasowań, które udało mi się uzyskać wraz z wartościami czasów życia i ich intensywnością.

Tab.5. Wyniki dla próbki nr 1

ZrO₂ 700°C		
χ^2 dopasowania	natężenie [%]	czas życia[ns]
1,0770	50,40	0,384
	49,80	0,183
1,0439	50,78	0,383
	49,22	0,182
1,0376	50,70	0,383
	49,30	0,182
1,0312	50,62	0,384
	49,38	0,182
1,0163	50,40	0,384
	49,60	0,183
1,0089	50,80	0,383
	49,20	0,181
1,0074	50,80	0,383
	49,20	0,181
1,0036	50,70	0,384
	49,30	0,182
1,0021	50,71	0,384
	49,29	0,182
1,0005	50,70	0,384
	49,30	0,182

Najlepsze dopasowanie krzywej eksperymentalnej dało wartość wariancji 1,0005.

Czasy życia pozytonów wynoszą odpowiednio: $\tau_1=0,384$ ns, $\tau_2=0,182$ ns.

Tab.6. Wyniki dla próbki nr 2

ZrO₂ 800°C		
χ^2 dopasowania	natężenie [%]	czas życia[ns]
1,0199	47,30	0,378
	52,70	0,182
1,0142	47,70	0,379
	52,83	0,182
1,0080	46,90	0,379
	53,10	0,182
1,0018	46,70	0,380
	53,30	0,183
1,0046	46,80	0,380
	52,20	0,183
1,0105	46,90	0,379
	53,10	0,182
1,0010	46,80	0,380
	53,20	0,182
1,0002	46,88	0,379
	53,12	0,182
1,0012	46,90	0,379
	53,10	0,182
1,0006	46,90	0,380
	53,10	0,182

Najlepsze dopasowanie krzywej eksperymentalnej dają wartość wariancji 1,0002. Czasy życia pozytonów wynoszą odpowiednio: $\tau_1=0,379$ ns, $\tau_2=0,182$ ns.

Tab.7. Wyniki dla próbki nr 3

ZrO₂ 900°C		
χ^2 dopasowania	natężenie [%]	czas życia[ns]
1,0849	42,70	0,375
	57,30	0,175
1,0798	42,66	0,375
	57,34	0,175
1,0730	42,60	0,375
	57,40	0,175
1,0612	42,67	0,375
	57,33	0,175
1,0274	43,00	0,374
	57,00	0,174
1,0222	43,00	0,375
	57,00	0,174
1,0109	42,83	0,375
	57,17	0,174
1,0058	42,80	0,375
	57,20	0,174
1,0004	42,60	0,376
	57,40	0,175
1,0007	42,59	0,376
	57,41	0,175

Najlepsze dopasowanie krzywej eksperymentalnej uzyskano dla wartości 1,0004. Czasy życia pozytonów wynoszą odpowiednio: $\tau_1=0,376$ ns, $\tau_2=0,175$ ns.

Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z badaniami innych laboratoriów zagranicznych [24] oraz poprzednimi badaniami podobnych materiałów na UMK [25].

Tab. 8. Podsumowanie uzyskanych wyników

próbka	temperatura[°C]	χ^2	natężenie [%]	czas życia[ns]
1	700	1,0005	50,70	0,384
			49,30	0,182
2	800	1,0002	46,88	0,379
			53,12	0,182
3	900	1,0004	42,60	0,376
			57,40	0,175

Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, że wraz z wzrostem temperatury maleje wartość obydwóch składowych czasu życia pozytonów. Składowa τ_1 ulega zmniejszeniu o około 8 ps w porównaniu do próbki pierwszej, natomiast składowa τ_2 dla próbek 1 i 2 ma taką samą wartość. Zmianie ulega tylko składowa dla trzeciej próbki jest mniejsza o ok. 7 ps. Porównując intensywności można zauważyć, że im większa temperatura, zmniejsza się intensywność składowej τ_1 natomiast zwiększa się intensywność dla składowej τ_2 .

5.5. Wnioski

Na podstawie wykonanych badań można udowodnić, iż pomiar czasu życia pozytonów metodą PALS (spektroskopia czasów życia pozytonów) pozwala na określenie różnicy, w jakim stopniu zdefektowany jest dany materiał o nieuporządkowanej strukturze. Składowa τ_1 odpowiada za swobodną anihilację pozytonów, a także za anihilację z elektronami, które występują w defektach punktowych typu wakans. Za występowanie defektów objętościowych, które pojawiają się przy granicach pomiędzy poszczególnymi ziarnami, granicach dyslokacji jak również większych skupisk wakansów odpowiedzialna jest składowa τ_2 . Zarówno składową τ_1 jak i składową τ_2 uzyskano dla wszystkich trzech próbek, więc można stwierdzić materiał z ZrO_2 posiada pewne defekty i nieregularności w swojej strukturze.

Wygrzewanie próbek w wyższych temperaturach powoduje zmniejszanie się intensywności drugiej składowej czasu życia, co można by jakościowo określić jako zmniejszanie się liczby defektów. Jednocześnie nie najlepsze wariacje dopasowania wskazywałyby na istnienie jeszcze trzeciej składowej czasu życia, np. rzędu pojedynczych ns. Niestety, dość niska intensywność źródła pozytonów (1-2 zliczenia koincydencji na sekundę) nie pozwalają na ściśle określenie takiej składowej.

Bez wątplenia, jak to również badano w pracy [25] wygrzewanie w wyższej temperaturze poprawia własności defektowe, a przez to i optyczne nanostrukturalnego ZrO_2 . Dla ściślejszej korelacji niezbędne byłyby badania fotoluminescencji.

6. Podsumowanie

Nanostrukturalny związek dwutlenku cyrkonu jest niewątpliwie interesującym materiałem w rozwoju współczesnych, nowoczesnych technologii. Najnowsze doniesienia na temat jego właściwości oraz zastosowań budzą nadzieję, na jeszcze większe zainteresowanie tym materiałem ceramicznym, co przyczynia się do dalszego rozwoju badań w kierunku poznawania jego niesamowitych własności.

Metoda pomiaru czasów życia pozytonów umożliwia w znacznym stopniu na identyfikację materiałów pod kątem ich budowy strukturalnej, a także o występujących w nich defektach. Dokładnie wykonana analiza pozwala na lepsze, bardziej precyzyjne wykorzystanie uzyskanych informacji w praktycznym zastosowaniu. Otrzymane przeze mnie wyniki są zgodne z danymi literaturowymi, co potwierdza fakt, iż pomiary czasów życia pozytonów w ZrO_2 mają sens fizyczny. Daje to możliwość dalszego badania tego materiału i poznawania jego budowy strukturalnej także przy zastosowaniu innych metod.

Skorelowanie różnych metod diagnostycznych ułatwi uzyskanie materiałów o określonych własnościach, do konkretnych zastosowań inżynierskich.

7. Literatura

- [1] J. Dryzek, *Wstęp do spektroskopii anihilacji pozytonów w ciele stałym*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków, 1997
- [2] J. Dryzek, *Charakterystyki procesu anihilacji pozytonów w fazie skondensowanej*, Wydawnictwo Uniwersytetu Jagiellońskiego, Kraków
- [3] M. Jurczyk, J. Jakubowicz, *Nanomateriały ceramiczne*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2004
- [4] M. Blicharski, *Wstęp do inżynierii materiałowej*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 2001
- [5] W. Blaschke, *Surowce mineralne świata*, Wydawnictwo Geologiczne, Warszawa 1982
- [6] R. Pampuch, *Materiały ceramiczne*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1988
- [7] K. Tubielewicz, W. Błaszczuk, R. Melechow, *Technologiczne właściwości cyrkonu*, Wydawnictwo Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 2001
- [8] T. Szucki, *Inżynieria materiałowa*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa 2002
- [9] A. Oleś, *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998
- [10] K. Maślankiewicz, *Kamienie szlachetne*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1983
- [11] *Badania nad kompozytami ziarnistymi dwutlenku cyrkonu z wtrąceniami TiB₂*, N. Moskała, Kraków 2010
- [12] *Metoda modelowania zjawisk termosprężystych w warstwowych powłokach ceramicznych*, D. Derlukiewicz, Wrocław 2006
- [13] *Synteza i zbadanie własności optycznych i elektrycznych nanokrystalicznych materiałów BaTiO₃ domieszkowanych jonami ziem rzadkich*, R. Pązik, Wrocław 2008
- [14] *Tlenek cyrkonu – właściwości fizyczne i zastosowanie kliniczne*, K. Lisek, P. Okoński, E. Mierzwińska-Nastalska, Warszawa 2009
- [15] *Hydrotermalna technologia otrzymywania nanostłupków ZnO*, B. Witkowski, Warszawa 2013

- [16] *Technologia otrzymywania nanokrystalicznego tlenku cyrkonu domieszkowanego jonami pierwiastków ziem rzadkich*, J. Kaszewski, Szczecin 2012
- [17] <http://mech.pg.edu.pl/documents/14057592/14057638/119.pdf> Strona Wydziału Mechanicznego Politechniki Gdańskiej
- [18] http://www.im.mif.pg.gda.pl/download/materialy_dydaktyczne/PIM_04_Defekty_struktury.pdf Strona Politechniki Gdańskiej
- [19] *Procesy zachodzące w toku spiekania tworzyw o składzie techiometrycznym ZrO_2 domieszkowanych tlenkiem cynku*, M. Adamiec, Wydawnictwa Przemysłu Maszynowego WEMA, Warszawa 1977
- [20] *Modyfikacja tetragonalnej odmiany cyrkonii stabilizowanej tlenkiem itru z przeznaczeniem na elektrolity do ogniw paliwowych typu IT-SOFC*, K. Obal, T. Brylewski, Z. Pędzich, *Materiały Ceramiczne*, nr 65, 2013, 352-360
- [21] <http://www.if.pw.edu.pl/~pluta/pl/dyd/mtj/w2013/zrodla1.pdf> Strona Wydziału Fizyki Politechniki Warszawskiej
- [22] *Zastosowanie tlenku cyrkonu w protetyce stomatologicznej*, P. Stendera, P. Grochowski, Warszawa 2012
- [23] *Spektroskopia czasów życia pozytonów jako narzędzie badań stopnia zdefektowania materiałów o strukturze nieuporządkowanej*, E. Golis, *Materiały Ceramiczne*, nr 64, 2012, str.177-180
- [24] *Positron lifetimes in zirconia-based nanomaterials*, I. Prochazka, J. Čížek, J. Kuriplach, O. Melikhova, T. E. Konstantinova, I. A. Danilenko (2008) *Acta Phys Pol A* 113;5:1495–1499
- [25] *Positron-annihilation and photoluminescence studiem of nanostructured ZrO_2* , J. D. Fidelus, A. Karbowski, S. Mariazzi, R. S. Brusa, G. Karwasz, *Nukleonika* 55 (2010) 85