



# Defectoscopia catodoluminescentă a cristalelor MgO supuse tratamentului termic

dr. Mihail NAZAROV, UTM

## 1. Introducere

Metoda de defectoscopie catodoluminescentă a fost descrisă mai detaliat în lucrările [1-3].

Metoda de defectoscopie catodoluminescentă este utilizată pentru cercetarea cristalelor MgO, supuse tratamentului termic. A fost elaborată, pe baza studiului proceselor de tratament termic și dopare a materialelor tehnologia care permite schimbarea în limite largi a proprietăților luminescente, optice, mecanice ale cristalelor. La tratamentul termic al MgO în topitură de Al, am reușit, în particular, să-i mărim duritatea de 1.5-2 ori.

MgO este pe larg folosit în ingineria și tehnologia avansată, fiind un material cu rezistență înaltă, care se bucură de un mare interes științific și tehnologic datorită punctului său înalt de topire, rezistenței la atacul chimic, durității înalte și proprietăților dielectrice sporite. Cu toate că procesele de indentare a MgO se studiază mai mult de 20 de ani, unele chestiuni fundamentale mai rămân nerezolvate până în prezent.

Prelucrarea termică în studiul materialelor devine foarte importantă în cazul îmbunătățirii calității și fiabilității materialelor. Prin urmare, este nevoie de mai multe testări experimentale precise, care ar corespunde dezvoltării aspectelor termice ale teoriei defectelor.

S-a constatat că aplicarea sarcinii concentrate (sau a microindentării) asupra unor oxizi generează structuri caracteristice de defecte care pot influența proprietățile CL.

La investigația MEB a cristalelor  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO, CaO și SrO, imaginile CL de pe zonele indentate sunt destul de asemănătoare: benzile de alunecare în regiunile microdeformate ale cristalelor par luminoase. S-a observat, de asemenea, că intensitatea și compoziția spectrală a emisiei CL din oxizi depind de următorii parametri: coordonatele în volumul microindentat, temperatura indentării (sau a tratamentului termic) și timpul iradierii la observare în MEB. Când acești oxizi se iradiază cu electroni de energie moderată (20 keV), ei se afectează până la diferite distrugerii de radiație și imaginile pancromatice ale CL deseori variază cu timpul expunerii la fasciculul electronic, această variație depinzând de curentul fasciculului.

Printre diferiții oxizi, MgO este cel mai stabil la observările MEB, și e preferabil să se utilizeze caracterizarea rapidă a CL cristalelor MgO deformați pentru relevarea unor caracteristici termice ale defectelor structurale. O nouă dezvoltare în procedeele imaginării CL este formarea imaginilor în timp real cu ajutorul memoriei computer de păstrare a primelor patru sau cinci cadre în culori reale, definite CL color.

Procedeele CLC utilizate în conjuncție cu MEB pot asigura informații spectrale și spațiale cu o înaltă rezoluție.

## 2. Pregătirea probelor și procedura experimentală utilizată

Pentru a obține date spațiale și spectrale privind defectele induse la indentare fără a schimba distribuția dislocațiilor, se propune o metodă eficientă de defectoscopie CL, bazată pe combinarea diferitor regimuri de CL în microscopie electronică cu baleiaj și a graficii computerizate [1-4].

Experimentele au fost realizate cu ajutorul microscopului "JSM-50A" și "Stereoscan", utilizându-se de asemenea aparate specializate pentru catodoluminescența color [5].

În scopul depistării microdurității monocristalele MgO se indentau pe planul (001) după metoda lui Vickers. Indentarea se efectua în baza dispozitivului standard PMT-3. Diapazonul sarcinilor pe indenter se schimba de la 25 gf până la 200 gf. În acest diapazon a fost cercetată formarea fisurilor în jurul amprentei, dependența lor de orientarea indenterului față de probă și de sarcină.

Tratamentul termic a fost executat atât în condițiile presiunii constante a vaporilor saturați de Al, cât și în topitura de Sb, cu diferite concentrații de Al. Puritya Sb constituia 99.9999%, și a Al - 99.99%. Proportia de Al în topitura de Sb în diferite experiențe constituia  $1.5 \cdot 10^{-2}$ ;  $7.5 \cdot 10^{-1}$  și 17 at %. S-au cercetat cristalele MgO cu puritatea de 99.9%, obținute în laboratorul Cavendish pe lângă Universitatea din Cambridge, precum și probele industriale cu componența necontrolată a impurităților. Cristalele MgO s-au tratat termic la temperatura 1420 K timp de 150 ore. După aceasta, fiolele ce conțineau cristalele erau extrase din cuptor și răsturnate, eliberându-se de topitură. Răcirea până la temperatura ambiantă se petrecea în aer. Apoi probele se extrăgeau din fiole, cercetându-se modificările proprietăților lor mecanice, optice și luminescente în rezultatul tratamentului termic. În scopul acesta au fost

folosite metodele microindentării, catodoluminescenței monocromatice și pancromatice, precum și cercetările roentgen-difracțometrice.

Imaginea CLC pancromatică a indentării MgO, care n-a trecut tratament termic, este indicată în fig. 1. Observați absența luminescenței din jurul amprentei în diapazonul spectral vizibil și CL albastră intensivă din benzile de dislocații. În pofida existenței CL din benzile de dislocații în fig. 1, MgO a rămas intact și nu arată culoarea albastră la lumina zilei. Prin urmare, deformarea

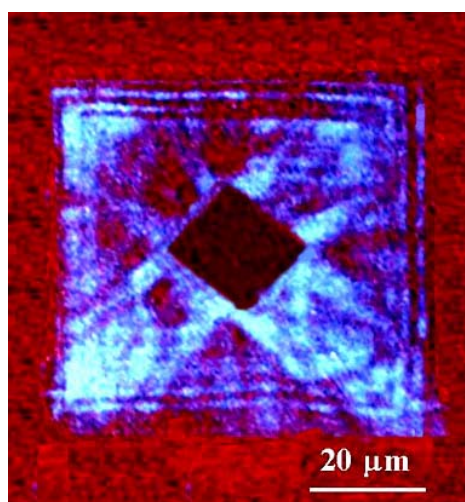


Fig. 1.  
*Amprentă Vickers (P=200 gf) pe planul (100) a MgO la temperatura camerei.*

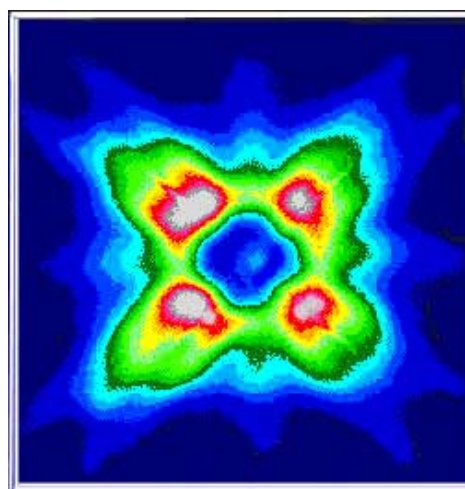


Fig. 2.  
*Imaginea amprentei Vickers într-o topografie de CL simulată pe calculator.*

plastică nu creează centre color (ca F sau F<sup>+</sup>) în MgO. În fig. 2 este prezentată aceeași secvență în regimul de codare digitală a culorilor. Pentru aceasta au fost obținute hărțile de luminescență de intensitate egală, adică fiecărui interval de intensitate  $i$  se atribuia o culoare corespunzătoare. Harta catodoluminescenței adaugă distribuția intensității egale de CL în intervalul larg al spectrului, inclusiv banda ultravioletă și cea infraroșie. Astfel se relevă catodoluminescența din centru. De asemenea poate fi distinsă în mod clar distribuția anizotropă a intensității CL, precum și configurația hărții de CL.

Noi presupunem că reacția CL în zona indentată poate fi interpretată, luând în considerație că deteriorarea mecanică și cea de radiație a suprafeței și a interiorului cristalelor, adică tensiunea mecanică aplicată, generează defecte structurale caracteristice, care pot fi pe urmă distruse cu ajutorul radiației la observările MEB, ceea ce generează concentrații mari a defectelor de tipul centrelor F.

### 3. Modificarea proprietăților superficiale ale cristalelor MgO sub influența tratamentului termic în mediile cu Al

Inițial a fost studiată dependența microdurității de sarcină, deoarece în sursele științifice au loc informații contradictorii asupra acestei probleme. Nu este clar într-o măsură oarecare dacă acest parametru este caracteristica substanței, microduritatea fiind constantă la orice sarcini. Sau valorile acesteia depind de un șir de factori și de aceea trebuie să se indice condițiile în care au avut loc calculările.

În fig. 3 este arătată dependența lungimii diagonalelor amprentei ( $d$ ) de sarcină ( $p$ ) pentru proba-etalon, înainte de tratamentul termic. Valoarea în fiecare punct e o valoare medie a fiecărui 6 măsurări. Cu ajutorul prelucrării computerizate au fost analizate dependențele obținute și s-a aflat aproximarea optimă:  $d = 1.556 \sqrt{P}$ . Conform formulei lui Vickers iese:  $H = 1.85 \cdot p/d^2 = \text{const} = 766 \text{ kg/mm}^2$ . Astfel

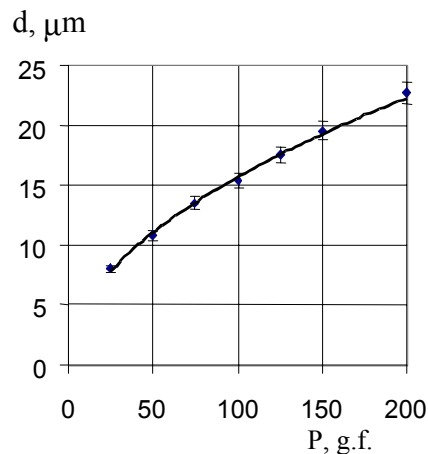


Fig. 3.

**Dependența diagonalelor amprentei ale piramidei lui Vickers de valoarea sarcinii pe indentor la suprafața (100) a MgO.**

măsurările noastre demonstrează că în diapazonul indicat de sarcini microduritatea rămâne constantă în limitele dispersiunii statistice ale datelor. Aceasta este o concluzie importantă și în viitor se va folosi, de exemplu, la realizarea măsurărilor microdurității în jurul marginii probei, unde este necesară utilizarea sarcinilor mici. În afară de aceasta, valoarea numerică obținută pentru proba inițială se va putea compara cu microduritatea după tratamentul termic.

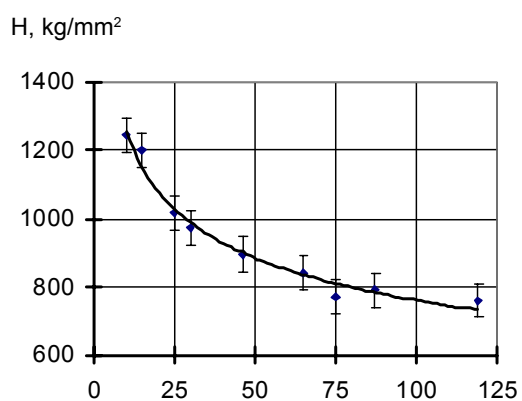
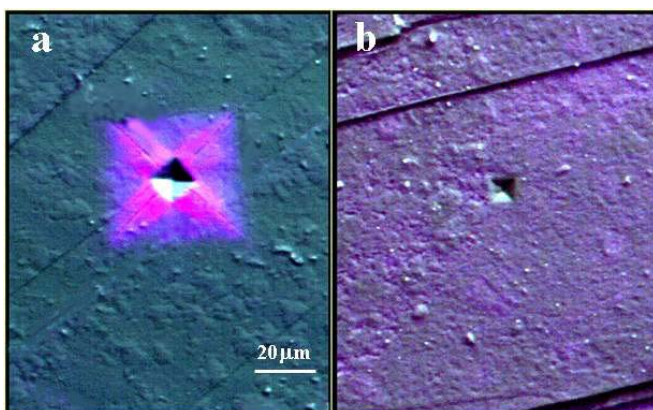


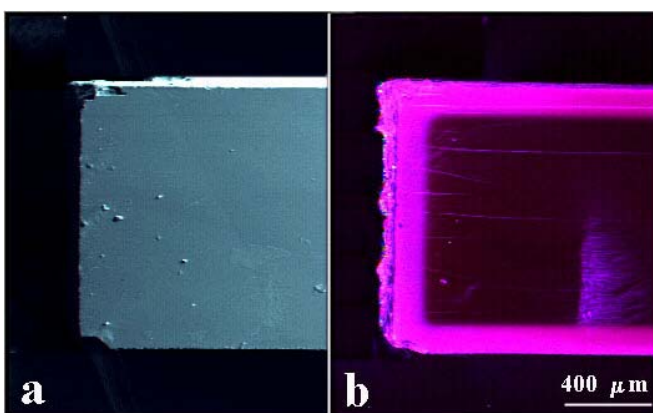
Fig. 4.

**Dependența microdurității de coordonata planului clivat în regiunea difuziei Al. Originea sistemului de coordonate se află la suprafața cu axa X îndreptată în interiorul cristalului.**

În fig. 5 sunt prezentate imaginile electron-microscopice în regimurile îmbinate de catodoluminescență și electronii secundari ai rozetelor de indentare, obținute cu ajutorul sarcinii uniforme  $P=200$  gf pe suprafața cristalului înainte de tratamentul termic (a) și după acesta (b). Pentru toate rozetele obținute la indentarea cristalelor, în urma tratamentului termic cu concentrația mare de Al ( $>10^{-2}$  at%), au fost stabilite următoarele caracteristici: 1) cu mult mai mică mărimea amprentei, din care urmează că microdurețea cristalului după aplicarea tratamentului termic se mărește (de exemplu, pentru datele indicate mai sus, valoarea numerică H este de  $1360$  kg/mm<sup>2</sup>, ceea ce întrece



**Fig. 5.**  
*Imaginile de microscopie electronică ale rozetelor amprentelor pe planul (100) a MgO în regimul mixt de CL și electroni secundari înainte (a) și după (b) tratamentul termic. Indentarea s-a efectuat cu sarcina  $P=200$  gf la temperatura  $T=300$  K. Tratamentul a durat 150 ore la temperatura  $T=1420$  K în topitură de Sb impurificată cu  $7.5 \times 10^{-1}$  at% Al.*



**Fig. 6.**  
*Secțiunea cristalului MgO tratată termic în topitura de Al în regimul electroni reflectați elastic (a) și în regimul CLC (b)*

de două ori microdurețea cristalului inițial); 2) absența microcrăpăturilor în jurul amprentei; 3) absența completă a luminescenței în regiunea de indentare. Situații analogice au fost observate și în alte condiții de tratament termic. Dacă, eventual, concentrația de Al în topitură este mică ( $<10^{-2}$  at%), fenomenul descris nu se observă și transformările principale ale proprietăților mecanice, optice și luminescente nu se depistează.

Fenomenele descrise și modificările proprietăților fizice au fost observate pe suprafața probei. Pentru investigarea naturii și a mecanismului fenomenelor indicate este necesar să se cerceteze de asemenea modificările proprietăților în volumul cristalului. În acest scop au fost făcute clivări perpendiculare pe suprafața studiată, efectuându-se măsurările microdureții în interiorul cristalului. În fig. 6 este demonstrat planul clivat al probei supuse tratamentului termic în regim de catodoluminescență. Pe câmpul întunecos al planului clivat, ușor luminescent e vizibil clar domeniul luminescenței în rezultatul perimetrului probei, corespunzător difuziei Al în interiorul cristalului. Adâncimea medie a pătrunderii Al este în jur de 130 mmm. În interiorul probei microdurețea, după calculele noastre statistice, s-a dovedit a fi constantă. Valoarea sa medie este apropiată de valoarea cristalului neprelucrat:  $H=(760 \pm 20)$  kg/mm<sup>2</sup>. În regiunea de difuzie a Al are loc o creștere exponențială a microdureții la apropierea spre suprafață (fig. 4). Valorile acesteia lângă suprafață devin apropiate măsurărilor pe planul (100) (fig. 5(b)). Fisurile din jurul



amprentelor, începând cu valoarea  $H \geq 1000 \text{ kg/mm}^2$ , dispar. Prin urmare, în rezultatul tratamentului termic, fenomenele termice de modificare a proprietăților mecanice și luminescente au, de regulă, un caracter superficial și nu pătrund în interiorul cristalului decât la adâncimea difuziei  $\approx 120\text{-}140 \text{ mmm}$ .

#### 4. Concluzii

1. S-a demonstrat că în rezultatul tratamentului termic se schimbă în mod esențial proprietățile mecanice, optice și luminescente ale MgO:Al. Aceste variații poartă un caracter superficial și sunt esențiale numai în sectorul difuziei luminescenței de Al, adică într-un strat cu grosimea »» 130 mmm. Benzile în apropiere de 320 și 480 nm, observate în spectrele de catodoluminescență a probelor inițiale, se măresc mult după tratamentul termic al cristalelor în vapori și în topitura de Al. Se presupune că aceste majorări pot fi condiționate de prezența impurităților necontrolate de Al în cristalele MgO.
2. A fost propus un nou procedeu de tratare a oxidului de magneziu. La tratarea termică a MgO la temperatura de 1100-1300°C în topitură de stibiu, care conține de la 0.1 până la 20% at de aluminiu, are loc completarea

vacanțelor de magneziu și oxigen cu aluminiu, ceea ce mărește microduratea oxidului de magneziu de 1.5-2 ori.

#### REFERINȚE

1. M. Nazarov. Defectosopia catodoluminescentă. Intellectus. 1999, nr.1, p.44-48.
2. M.V. Nazarov, T.A. Nazarova. Cathodoluminescence and Computer Graphics in Materials Science. /Scanning, 1994, V.16, p.11-17.
3. M.V. Nazarov, T.A. Nazarova. Cathodoluminescence defectoscopy European / Microscopy and Analysis, January 1995, p.21-23.
4. T.A.Nazarova, M.V.Nazarov. Analysis of cathodoluminescence from indented MgO crystals subjected to thermal environments. /Philosophical Magazine A, - 1996, V.74, Nr. 5, p. 1311-1318.
5. G.V. Saporin, S.K. Obyden. Colour display of video information in scanning electron microscopy: Principles and applications to physics, geology, soil science, biology and medicine. /Scanning, 1988, V.10, p. 87-106.

#### SUMMARY

*MgO crystals indented by the Vickers hardness indenter have been studied by cathodoluminescence and spectroscopic methods using a scanning electron microscope. After annealing in the aluminum vapor or melt at 1420 K for 150 h, changes in the mechanical, optical and luminescence properties of the crystals were observed. The changes were observed in both the region of the indent rosette and non-indented region in which Al diffusion occurred. An increase in the microhardness and changes in the luminescence properties were suggested to be related first of all to the presence of aluminum impurities in the MgO crystals.*