

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

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

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

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

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

Заключение

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

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

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

А.Г. Масловская

МОДЕЛИРОВАНИЕ КООРДИНАТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ПИРОКОЭФФИЦИЕНТА СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛОВ МЕТОДОМ РЕГУЛЯРИЗАЦИИ ПО ТИХОНОВУ

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

Введение

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

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

Постановка обратной задачи пироэффекта

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

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

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

Решение задачи теплопроводности при воздействии на

образец одиночного теплового импульса с учетом линейности потока тепла на границе позволяет определить одномерное распределение температуры по толщине кристалла с течением времени $T(x, t)$. Линейные модели решения задач Коши для уравнений параболического типа дают выражение для $T(x, t)$ в виде интеграла от функции источника [5]:

$$T(x, t) = \int_0^t q(\tau) G(x, t - \tau) d\tau, \quad (2)$$

где $G(x, t) = \frac{1}{2\sqrt{\pi a^2 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right)$ – функция источника; a^2 – коэффициент температуропроводности кристалла; $q(\tau)$ – распределение теплового потока.

При подстановке (2) в формулу (1) окончательная формула решения обратной задачи пирозффекта примет вид [6]:

$$I(t) = \frac{S}{d} \int_0^d \gamma(x) \frac{q}{2\sqrt{\pi a^2 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right) dx. \quad (3)$$

Впервые выражение для определения распределения поляризованности в виде интегрального уравнения для пиронапряжения было предложено в работе [3]. Интегральное уравнение (3) является интегральным уравнением Фредгольма I рода и относится к классу некорректных задач. Одним из распространенных и привлекательных в алгоритмическом плане методов решения некорректных задач является метод регуляризации Тихонова [7]. В литературе представлены и другие подходы к восстановлению профиля поляризованности кристалла. Например, в [5] изложены основные концепции восстановления профиля пироккоэффициента методом тепловых волн, получено аппроксимирующее выражение для определения эффективного значения пироккоэффициента по глубине сегнетоэлектрического кристалла на основе анализа пиротоклика в условиях прямоугольной модуляции теплового потока с использованием цифровых методов обработки сигналов.

Решение интегрального уравнения методом регуляризации

Рассмотрим интегральное уравнение Фредгольма I-го рода с гладким ядром $K(x, t)$, записанное в операторном виде:

$$Au = \int_a^b K(x, t) \gamma(x) dx = f(t), \quad t \in [c, d], \quad (4)$$

где $K(x, t) = \frac{q}{2\sqrt{\pi a^2 t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4a^2 t}\right) \in C([c, d] \times [a, b])$ – ядро интегрального уравнения; $f(t) \in L_2[c, d]$ – правая часть интегрального уравнения (L_2 – пространство квадратично суммируемых функций).

Пусть A, A_h – линейные ограниченные операторы, где A_h – аппроксимирующий интегральный оператор, соответствующий ядру $K_h(t, x)$; $h \geq 0$ – погрешность аппроксимации, т.е. $\|A - A_h\|_{W_2^1 \rightarrow L_2} \leq h$. Предположим, что из априорных соображений известно, что $\gamma(x)$ – кусочно-гладкая. Построим приближенное решение, принадлежащее $W_2^1[a, b]$, по заданному набору данных $\{A_h, f_\delta, \eta\}$, $\eta = (\delta, h)$, где $\delta > 0$ – погрешность задания правой части уравнения (4), т.е. $\|f - f_\delta\| \leq \delta$. В соответствии с методом регуляризации [7] введем в рассмотрение сглаживающий функционал $M^\alpha = \|A_h \gamma - f_\delta\|_{L_2}^2 + \alpha \|\gamma\|_{W_2^1}^2$.

$$M^\alpha = \int_a^b \left(\int_c^d K_h(t, x) \gamma(x) dx - f_\delta \right)^2 dt + \alpha \int_a^b (\gamma^2(x) + (\gamma'(x))^2) dx,$$

где $\alpha > 0$ – параметр регуляризации.

Построим конечномерную аппроксимацию функционала $M^\alpha[\gamma]$, используя квадратурные формулы, для чего введем равномерные сетки по x и по s с шагами $h_x = (b-a)/n$, $h_s = (d-c)/m$; $s_j = a + (j-1)h_s$, $x_i = c + (i-1)h_x$.

Обозначая $u(s_j) = u_j$, $f(x_i) = f_i$, $k(x_i, s_j) = a_{ij}$, используем квадратурную формулу прямоугольников для вычисления интегралов и аппроксимируя производную конечной разностью $\gamma'(s) = \frac{\gamma_{j+1} - \gamma_j}{h_s}$. Таким образом, конечномерная аппроксимация функционала имеет вид

$$M^\alpha(\gamma_i) = h_x \sum_{i=1}^n \left(\sum_{j=1}^m h_s a_{ij} \gamma_j - f_i \right)^2 + \alpha h_s \sum_{j=1}^m [\gamma_j^2 + \gamma_j'^2] h_x. \quad (5)$$

Используя необходимое условие минимума функционала

$$\frac{\partial M^\alpha[\gamma_j]}{\partial \gamma_k} = h_x \sum_{i=1}^n \left(h_s \sum_{i=1}^n a_{ij} \gamma_i - f_i \right) 2h_s a_{jk} + \alpha h_s \left[2\gamma_k + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \frac{\gamma_j - \gamma_{j+1}}{h_s^2} (\delta_{j+1k} - \delta_{jk}) \right] = 0,$$

приходим к линейной алгебраической системе с симметричной матрицей

$$B^\alpha \gamma = F, \quad (6)$$

где

$$B = \{b_{ik}\}, b_{ik} = h_x h_s \sum_{j=1}^m a_{ij} a_{jk}, F = \{f_k\}, f_k = h_x \sum_{j=1}^m f_j a_{jk}, C = E + C_1,$$

$$C_1 = \begin{pmatrix} \frac{1}{h_x^2} & -\frac{1}{h_x^2} & 0 & \dots & 0 \\ -\frac{1}{h_x^2} & \frac{2}{h_x^2} & -\frac{1}{h_x^2} & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & -\frac{1}{h_x^2} \\ \dots & \dots & \dots & -\frac{1}{h_x^2} & \frac{1}{h_x^2} \end{pmatrix}.$$

Система линейных уравнений (6) может быть решена численно. При этом следует учитывать, что матрица системы является симметричной и положительно определенной.

Реализация экстремальной задачи о минимизации функционала $M^\alpha[\gamma]$ требует решения уравнения Эйлера:

$$A^* A \gamma_\eta + \alpha L \gamma = A f_\delta, \quad (7)$$

где A^* – сопряженный оператор, сопряженный оператору A ; L – стабилизатор n -го порядка.

Согласно принципу обобщенной невязки выберем параметр регуляризации α :

$$\rho(\alpha) = \|A_h u_\eta^\alpha - f_\delta\|^2 - (\delta + h \|u_\eta^\alpha\|)^2 - \mu^2(f_\delta, A_h) = 0, \quad (8)$$

где $\mu(f_\delta, A_h) = \inf_{u \in D} \|A_h u - f_\delta\|$ – мера несовместности уравнения с приближенными данными.

При этом если выполнено условие $\|f_\delta\|^2 \geq \delta^2 + \mu^2(f_\delta, A_h)$, то уравнение имеет один положительный ко-

рень, который выбирается в качестве параметра регуляризации в методе А.Н. Тихонова. Для отыскания корня уравнения была использована модификация метода хорд. Построение конечномерной аппроксимации функционала $M^\alpha[\gamma]$ и применение квадратурных формул Ньютона-Котеса позволяет получить приближенное решение задачи (6-8).

Моделирование распределения поляризованности сегнетоэлектрического кристалла ТГС

Моделирование профиля распределения пироккоэффициента проводилось для экспериментальных зависимостей пиротокликов, полученных в нелинейном режиме [6].

Соответствующие наборы экспериментальных точек $I(t)$ были аппроксимированы кубическим сплайном. На рис. 1 представлена серия пиротокликов сегнетоэлектрического кристалла ТГС в окрестности температуры фазового перехода. Временные зависимости пиротоков получены экспериментально, методом динамического пирозффекта [6, 8]. В эксперименте использовался импульсный нагрев поверхностных слоев прямоугольно-модулированным потоком тепла. Расчет распределения поляризованности проводился для кристалла толщиной 1 мм с учетом теплового воздействия, вызванного в каждом случае одиночным тепловым импульсом. Последнее условие необходимо для применения модели в постановке (1-2).

Модель реализована в ППП Matlab [9]. На рис. 2 представлены результаты моделирования распределения пироккоэффициента для экспериментальных

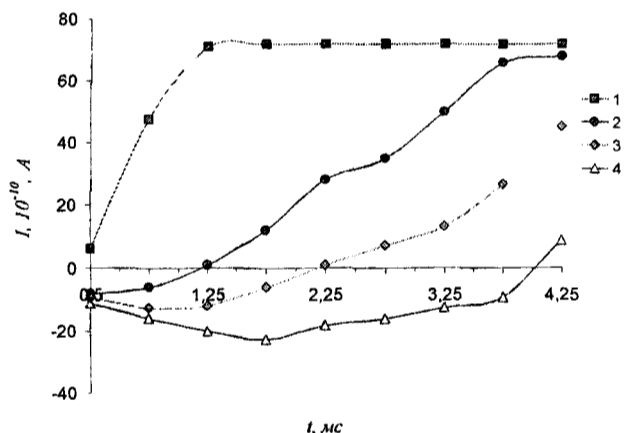


Рис. 1. Эволюция пиротокликов кристалла ТГС в интервале температур ΔT [7]:

1 – $T = 39.3^\circ\text{C}$; 2 – $T = 39.9^\circ\text{C}$; 3 – $T = 40.4^\circ\text{C}$; 4 – $T = 40.6^\circ\text{C}$.

зависимостей пиротокликов, приведенных на рис. 1. Форма кривых $\gamma(x)$ подтверждает наличие слоя с инверсной поляризацией и его увеличение с ростом температуры.

При реализации модели проводился контроль невязок полученного решения и параметра эффективной погрешности, учитывающей уровни ошибки измерений и дискретизации. Вычислительный эксперимент позволил определить оптимальные в каждом случае параметры моделирования: коэффициент регуляризации ($\alpha \approx 10^{-16}$) и вычисленное по относительной ошибке число экспериментальных точек ($N \approx 20$). Адекватность математической модели устанавливалась по тестированию программы на ряде примеров, для которых известны аналитические решения, а также относительно решения обратной задачи пирозффекта в линейном режиме.

Представленные результаты позволяют определить толщину переходного слоя кристалла, а также температуру

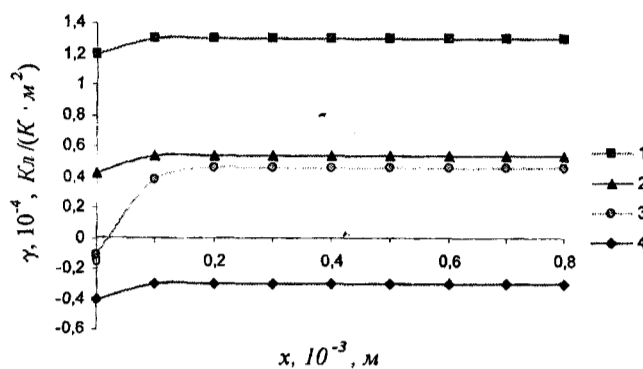


Рис. 2. Восстановленный методом регуляризации профиль пироккоэффициента ($0.5\text{ms} \leq t \leq 4.25\text{ms}$).

(рис. 3), при которой происходит инверсия поляризованности.

Таким образом, экспериментальные зависимости пиротокликов и расчет температурного поля в образце по-

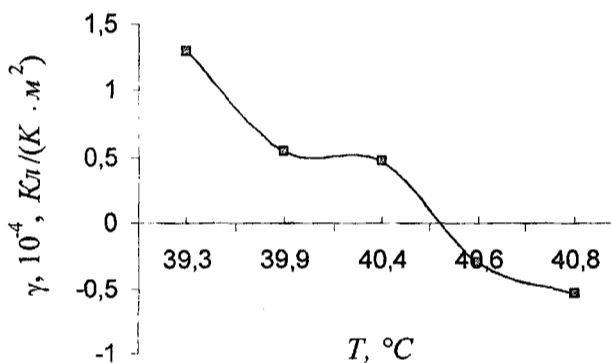


Рис. 3. График зависимости пироккоэффициента от температуры.

зволяют провести моделирование распределения поляризованности по толщине кристалла. Полученная задача в постановке интегрального уравнения Фредгольма I рода допускает численное решение методом регуляризации по Тихонову.

1. Струков Б.А., Леванюк А.П. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах. – М.: Наука, 1995.
2. Новик В.К., Гаврилова Н.Д. Низкотемпературное пирозлектричество // ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 6. – С. 961-978.
3. Бездетный Н.М., Зейналлы А.Х., Хуторский В.Е. Исследование распределения поляризации в сегнетоэлектриках методом динамического пирозффекта // Известия РАН. – 1984. – Т. 48, № 1. – С. 200-203.
4. Малышкина О.В., Мовчикова А.А., Suchanek G. Новый метод определения координатных зависимостей пиротока в сегнетоэлектрических материалах // ФТТ. – 2007. – Т. 49, №11. – С. 2045-2048.
5. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. – М.: Наука, 1964.
6. Кушнарев П.И., Масловская А.Г., Согр А.А. Моделирование пиротоклика в окрестности фазового перехода // Информатика и системы управления. – 2004. – Т 2, № 1. – С. 57-64.
7. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. – М.: Наука, 1979.
8. Kushnarev P.I., Baryshnikov S.V. Studies of ferroelectric crystals TGS surface layers inverse polarization // Перспективные материалы: Спец. выпуск. – 2007. – С. 381-384.
9. Масловская А.Г., Кушнарев П.И. Программа моделирования координатных зависимостей пироккоэффициента сегнетоэлектрических кристаллов методом регуляризации по Тихонову // Свидетельство об официальной регистрации программы для ЭВМ № 2009610969 (Российская Федерация).