

значеннях частоти електричного поля. Максимальне значення діелектричної проникності спостерігається при температурі близько 40 °С, що узгоджується з літературними даними [15].

Таким чином, в роботі показана можливість створення сегнетоелектричних-ферромагнітних композицій на основі $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$ і $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$. В цьому випадку електрофізичні властивості плівок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$, нанесених на підкладку $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$, не поступаються плівкам, отриманим фізичними методами (магнетронне напилення). Визначено, що нелінійні властивості, а також магнітні властивості цих матеріалів знаходяться в області кімнатних температур, що має важливе значення для практичного використання.

РЕЗЮМЕ. Показана можливість получения пленок $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ методом трафаретной печати. Проведен сравнительный анализ электрофизических свойств объемных материалов и пленок, образованных на разных подложках (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$). Эти пленки по электрофизическим параметрам не уступают пленкам, полученным физическими методами. Экспериментально доказана возможность влияния свойств подложки на электрофизические свойства пленки.

SUMMARY. It has been shown the possibility to obtain the $\text{La}_{0.775}\text{Sr}_{0.225}\text{MnO}_3$ film using screen printing. Comparative analyses of electrophysical properties of bulk materials and films printed on various substrates (Al_2O_3 , $\text{BaTi}_{0.85}\text{Zr}_{0.11}\text{Sn}_{0.04}\text{O}_3$) has been carried out. It has been shown that electrophysical parameters of films obtained

using screen printing compares well with films obtained using physical methods. It has been demonstrated that it is possible to affect on the electrophysical properties of film due to properties of substrate.

1. *Nogami-G., Maruyama-H., Hongo-K.* // J. Electrochem. Soc. -1993. -**140**. -P. 2370—2373.
2. *Fu S.L., Ho I.C., Chen L.S.* // J. Matter. Sci. -1990. -**25**. -P. 4042—4046.
3. *Chiou B.S., Lin S.T., Duh J.G.* // Ibid. -1988. -**23**. -P. 3889—3893.
4. *Nagai T., Yamazaki A., Uehara M. et al.* // J. Mat. Sci. Lett. -2000. -№ 19. -P. 31.
5. *Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Пашкова Е.В. и др.* // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 212—222.
6. *Wang X.L., Dou S.X., Liu H.K. et al.* // Appl. Phys. Lett. -**73**, № 3. -P. 396—398.
7. *Huang Y-H., Xu Z-G., Yan C-H.* // Solid State Commun. -2000. -**114**. -P. 43—47.
8. *Ghosh B., Brar L.K., Jain H.* // J. Phys. D: Appl. Phys. -2004. -**37**. -P. 1548—1553.
9. *Товстолиткін О.І., Погорілий А.М., Лежненко І.В. та ін.* // Металлофізика і новітні технології. -2003. -**25**, № 2. -С. 147—157.
10. *Petrov A.N., Voronin V.I., Norby T., Kofstad P.* // J. Solid State Chem. -1999. -**143**. -P. 52—57.
11. *Rodriguez-Carvajal J.* An introduction to the program FullProf 2000, Cedex, France. -2001. -P. 54, 55.
12. *Погорельї А.Н., Лежненко І.В., Товстолиткін А.И. и др.* // Тез. IV міжнарод. укр.-рус. сем. "Нанофізика і наноелектроніка". -2003. -С. 23, 24.
13. *Gross R.A., Buchner B., Freitag B.H et al.* // J. Magn. Mat. -2000. -**211**, № 1—3. -P. 150—159.
14. *Hwang H., Cneong S., Ong N., Batlogg B.* // Phys. Rev. Lett. -1996. -**77**, № 10. -P. 2041—2044.
15. *Фрицберг В.Я.* // Изв. АН СССР. Сер. физ.-1970. -**34**, № 12. -С. 2626—2634.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 20.07.2005

УДК 546.831/665:541.18.053

К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус ВПЛИВ МІДІ НА СТУПІНЬ СТАБІЛІЗАЦІЇ Y—ZrO_2

Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм (Y—ZrO_2). Показано, що мідь є стабілізатором кубічної кристалічної структури Y—ZrO_2 .

В останні роки ведеться активний пошук нових комплексних стабілізаторів оксиду цирконію, які б усунули або зменшили дестабілізацію даного матеріалу в часі, знизили його температуру спі-

кання, а також підвищили його кисневу провідність. Оксид міді є перспективною добавкою для зменшення температури спікання ZrO_2 і отримання матеріалу з високою щільністю та низьким

© К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус, 2006

водопоглинанням [1], підвищення кисневої провідності [2] та використання в комплексній системі (CuO—ZrO_2) в якості каталізатору [3]. Також система CuO—ZrO_2 має унікальні суперпластичні властивості, що дозволяє використовувати її як пластичний, тріщиностійкий, хімічностійкий матеріал [4]. Питання впливу оксиду міді на ступінь стабілізації оксиду цирконію не досить добре висвітлені в літературі. Дослідження процесу стабілізації оксиду цирконію було проведено тільки в інтервалі температур 500—600 °С [3]. Також існують розбіжності щодо границі розчинності CuO у кристалічній структурі Y—ZrO_2 [3, 5].

Тому метою даної роботи було дослідження залежності впливу оксиду міді на стабілізацію Y—ZrO_2 в широкому інтервалі температур при різних концентраціях оксиду ітрію.

Досліджували зразки, що відповідають складу часткової $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (а) та повної $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (б) стабілізації ($x = 0, 0.0025, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05, 1.0$) після термообробки при різних температурах в інтервалі від 600 до 1350 °С.

В якості вихідних солей використовували 2М водні розчини ZrOCl_2 , $\text{Y(NO}_3)_3$ та $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$. Осадження проводили концентрованим водним розчином аміаку. Від маточного розчину осад відмивали дистильованою водою до відсутності у промивних водах іонів Cl^- та NO_3^- . Вихідний порошок гомогенізували з відповідною кількістю $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$.

Рентгенівські дослідження проводили на дифрактометрі ДРОН 4-07 (CuK_α -випромінювання, 40 кВ, 20 мА). Дифрактограми отримували в інтервалі кутів $2\theta = 10—150^\circ$ в дискретному режимі з кроком $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ і експозицією в кожній точці 10 с. Як зовнішній стандарт використовували Al_2O_3 [6]. Для рентгенівського аналізу використовували базу даних PDF-2.

Відомо, що оксид цирконію існує у вигляді наступних модифікацій: низькотемпературних — кубічної (с), тетрагональної (t), моноклінної (m) і високотемпературних — тетрагональної та кубічної, які можуть бути розглянуті як похідні структурного типу CaF_2 [7].

Перші дві модифікації є метастабільними і достатньо легко переходять в стабільний моноклінний оксид цирконію.

Результати рентенофазових досліджень відпалених ($T = 600—1350$ °С) зразків, що відповідають складу часткової $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (а) та повної $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$

(б) стабілізації, представлені на рис. 1. Для обох систем залежності концентрації моноклінної фази (Сm) від температури мають подібний характер. В інтервалі температур 600—800 °С відбувається повна (Сm=0) стабілізація кубічної кристалічної структури оксиду цирконію (с- ZrO_2). При підвищенні температури від 800 до 1100 °С Сm стрімко збільшується, що відповідає дестабілізації кубічної структури, проходить через максимум і починає спадати при $T = 1100$ °С. Повна стабілізація с- ZrO_2 для зразків (а) відбувається при температурі 1300 °С для складу при $x = 0.005$ (рис. 1, а, крива 2). Потрібно відмітити, що для базового складу цієї серії, що не містить оксид міді, повної стабілізації с- ZrO_2 при високих температурах ми не спостерігали (див. рис. 1, а, криві 1 та 2). З приведених результатів можна зробити висновок, що для складів, при яких реалізується часткова стабілізація Y—ZrO_2 , практичне значення можуть мати композиції Y—ZrO_2 , що містять CuO до 1 % (кількість Сm не перевищує ~20 %). Повна стабілізація с- ZrO_2 для зразків (б) відбувається при температурах ≥ 1350 °С для всіх досліджуваних складів ($x = 0.005—0.05$). Отримані залежності вказують, що в процесі термообробки відбуваються складні фізико-

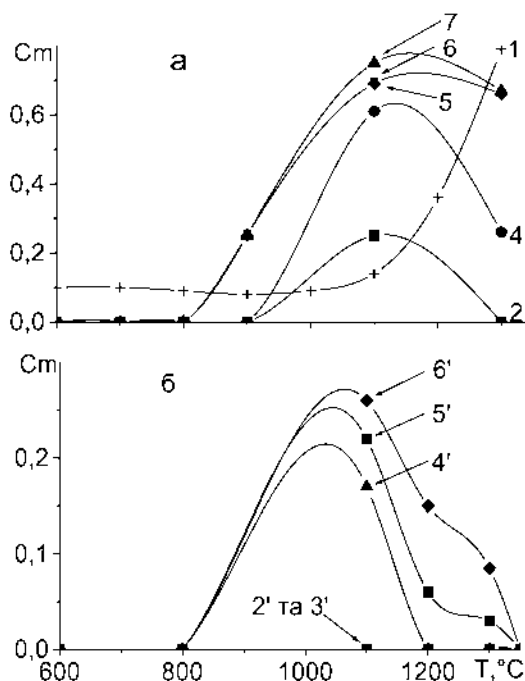


Рис. 1. Залежність концентрації моноклінної фази (Сm) від температури зразків $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (а) та $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.08\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$ (б): $x = 0$ (1); 0.005 (2, 2'); 0.0075 (3'); 0.01 (4, 4'); 0.03 (5, 5'); 0.05 (6, 6'); 0.1 (7).

хімічні процеси, які спричиняють дестабілізацію в температурному інтервалі 800—1100 °С і стабілізацію кубічної кристалічної структури оксиду цирконію в інтервалі температур 1100—1350 °С.

Перетворення $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ при температурі 1100 °С, очевидно, викликане зменшенням кількості Y_2O_3 в структурі Y—ZrO_2 у зв'язку з взаємодією розплавленого Cu_2O з Y_2O_3 ($T=1059$ °С) і утворенням легкоплавкої фази $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ [8]. Крім того, протікання хімічних реакцій призводить до виникнення напружень у кристалічній ґратці [9], що також може бути однією з причин, що викликають дестабілізацію кубічної кристалічної структури ZrO_2 . Автори [3] вказують на те, що йони Cu^{2+} при концентрації міді до 2 % заміщують йони Zr^{4+} в кубічній структурі Y—ZrO_2 , а решта йонів Cu^{2+} може входити в кристалічну ґратку в міжвузля. Це також не протирічить нашим результатам. Очевидно, що йони Cu^+ більшого розміру в порівнянні з Cu^{2+} ($R_{\text{Cu}^+}^{\text{к.ч.б}} = 0.93 \text{ \AA}$, $R_{\text{Cu}^{2+}}^{\text{к.ч.б}} = 0.73 \text{ \AA}$), находячись в міжвузлях, створюють сильні напруження в кристалічній ґратці, що викликає перетворення $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$ в інтервалі температур 800—1100 °С (рис. 1). На основі сказаного вище можна зробити висновок, що оксид двовалентної міді може сприяти стабілізації Y—ZrO_2 , а одновалентної — дестабілізації. Так, максимальна кількість Sm утворюється при $T=1030$ °С. Саме при цій температурі завершується перехід оксиду двохвалентної міді в одновалентну. Очевидно, що подальша стабілізація Y—ZrO_2 (1100—1350 °С) відбувається за рахунок переходу $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$. Це підтверджує температурні залежності параметрів кубічної кристалічної структури від концентрації міді, представлені на рис. 2.

Зміна параметра a для приведених складів в інтервалі температур 800—1350 °С, що характеризується максимумом при температурі 1100 °С, пов'язана з переходами $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$ та $\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ в інтервалах 800—1100 °С і 1100—1350 °С відповідно.

Тобто ступінь окиснення йону міді в даній системі є не завжди стійкою величиною, що викликано близькими енергетичними характеристиками підрівнів, на яких розміщуються ns та $(n-1)d$ -електрони [10].

Таким чином, показано, що стабілізація оксиду цирконію в системі Y—ZrO_2 при додаванні

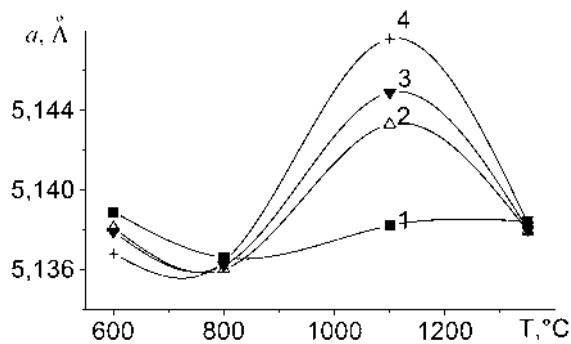


Рис. 2. Залежність параметрів кристалічної ґратки від температури для системи $(1-x)(0.97\text{ZrO}_2 \cdot 0.03\text{Y}_2\text{O}_3) \cdot x\text{CuO}$, $x=0$ (1); 0.0075 (2); 0.01 (3); 0.03 (4).

міді залежить від напружень у кристалічній ґратці та ступеня окиснення йонів міді.

РЕЗЮМЕ. Методом рентгенофазового аналізу досліджено вплив міді на ступінь стабілізації оксида цирконія, стабілізованого іттриєм (Y—ZrO_2). Показано, що мідь являється стабілізатором кубічної кристалічної структури Y—ZrO_2 .

SUMMARY. The effect of copper on the stabilization degree of yttrium-stabilized zirconium dioxide (Y—ZrO_2) has been investigated using X-ray powder diffraction. It has been shown that copper stabilizes cubic modification of crystal structure of Y—ZrO_2 .

1. Янагіда Х. Тонкая химическая керамика. -М.: Металлургия. 1986.
2. Sakka Y. // J. Amer. Ceram. Soc. -2001. -**84**, № 9. -P. 2129—2131.
3. Dongare M.K., Dongare A.M., Tare V.B. // Solid State Ionics. -2002. -№ 152, 153. -P. 455—462.
4. Hwang C.J. // J. Amer. Ceram. Soc. -1990. -№. 73. -P. 1626—1632.
5. Котляр А.Г. // Неорган. материалы. -1970. -**7**, № 3. -С. 532—536.
6. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
7. Воронков А.А., Шумяцкая И.Г., Патенко Ю.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов. -М.: Наука, 1978. -С. 41—53.
8. Seidensticker J.R. // J. Amer. Ceram. Soc. -1996. -**79**, -№ 2. -P. 401—406.
9. Вест А. Химия твердого тела. -М.: Мир, 1988.
10. Мартыненко Л.И., Спицын В.И. Неорганическая химия. -М. Изд. Моск. ун-та, 1994.

Надійшла 20.07.2005

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ