

Міністерство освіти та науки України
Національний університет "Києво-Могилянська академія"
Факультет природничих наук
Кафедра фізико-математичних наук

Кваліфікаційна робота
освітній ступінь - бакалавр

**на тему: "ОПТИЧНІ ТА СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ ТА
КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ЛЕГОВАНОГО ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ"**

Виконала
студентка 4 року навчання
спеціальності 104 Фізика та астрономія
Хрипко Марина Іванівна
Науковий керівник
кандидат фізико-математичних наук
Хоменкова Лариса Юріївна,
старший науковий співробітник
Інституту фізики напівпровідників
ім.В.Є.Лашкарьова НАН України
Рецензент д.ф.-м.н. Н.О.Корсунська
Кваліфікаційна робота захищена
з оцінкою 95 "відмінно"
Секретар ЕК Г.В.Оводенко
2 червня 2021 р.

Київ – 2021

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ.....	5
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОРОШКІВ.....	9
2.1. ГІДРОТЕРМАЛЬНИЙ	9
2.2. ЗОЛЬ-ГЕЛЬ	9
2.3. СУМІСНОГО ОСАДЖЕННЯ.....	10
РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	11
3.1. ДИФРАКЦІЯ РЕНТГЕНІВСЬКИХ ПРОМЕНІВ.....	11
3.2. СПЕКТРИ ОПТИЧНОГО ПОГЛИНАННЯ	13
3.3. КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЯННЯ СВІТЛА.....	13
РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ.....	15
4.1. СИНТЕЗ НЕЛЕГОВАНИХ ТА ЛЕГОВАНИХ Y НАНОПОРОШКІВ НА ОСНОВІ ZrO_2	15
4.2. СИНТЕЗ КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ZrO_2	17
РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ZrO_2.....	18
5.1. ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ	18
5.2. СТРУКТУРНІ ВЛАСТИВОСТІ	21
ВИСНОВКИ	30
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	31

ВСТУП

Один з оксидів металів, до яких прикута увага дослідників, є оксид цирконію, ZrO_2 . Його унікальні властивості, а саме: поліморфізм; хімічна, механічна та термічна стабільність; твердість; амфотерна природа; висока іонна провідність; висока діелектрична стала; каталітична активність; висока розчинність домішок, - зумовлюють його широке застосування. Зокрема, нанопорошки, тонкі плівки та кераміка оксиду цирконію, легованого різними типами домішок, є перспективними матеріалами сучасної мікроелектроніки та сенсоріки, альтернативної енергетики, тощо.

У діапазоні нанорозмірних частинок значний вплив має величина наночастинок на властивості матеріалів. Особливо даний ефект проявляється в матеріалах та наноелектронних пристроях, принаймні менше десяти нанометрів. Також значний вплив розмірів частинок значно проявляється в каталітичних реакціях. Більшість робіт, що стосуються розміру наночастинок, публікуються в сфері біології, медицини чи екології. Значно менше досліджень для технічного використання, де вивчається вплив розмірів наночастинок на структурні та функціональні властивості матеріалів [1], що і досліджуватиметься в даній роботі, завдяки зміні кількості домішки, температури та часу відпалу під час синтезу.

У світі більшу увагу приділяють матеріалам на основі оксиду цинку та його твердих розчинів, ніж оксиду цирконію. Наразі, оксид цирконію, легований одночасно декількома домішками виготовляють у Японії (компанія Tosoh, DKKK), США (Praxair, Strem), Merck та ін. В той же час, в Україні порошки оксидів металів виготовляються в поодиноких лабораторіях. Що і зумовлює актуальність даної роботи.

У роботі було синтезовані зразки, вміст ітрію в яких змінювався в межах від 5 до 20 мол.%, та відпал проводився за температури $T = 500 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$

протягом двох годин на повітрі. Було досліджено оптичні та структурні властивості зразків за допомогою вимірювання спектрів оптичного поглинання в ультрафіолетовому - видимому діапазоні, комбінаційного розсіювання світла, а також дифракції рентгенівських променів. Отримана інформація була проаналізована та одержані результати було порівняно з результатами попередніх досліджень.

РОЗДІЛ 1. ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ ТА ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ

Оксид цирконію - це безбарвний кристал, в природі зустрічається у вигляді мінералу бадделеїту, чи в поєднанні з оксидом кремнію ($ZrO_2 \times SiO_2$). Для нього характерна висока термостійкість, низька теплопровідність (2 Вт/(м·К)), висока температура плавлення (2715°C) та абразивні властивості [2, 3].

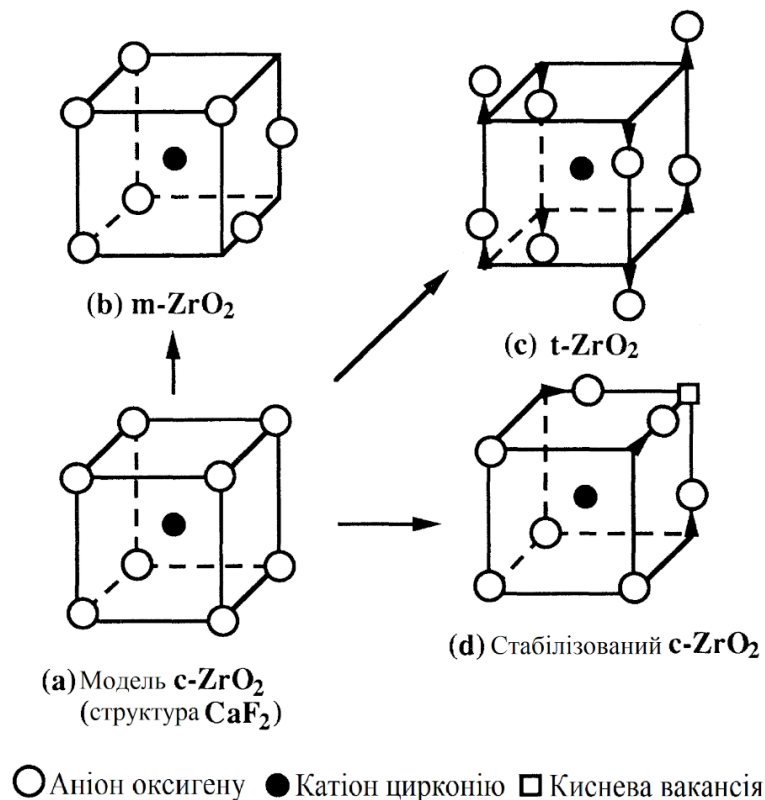


Рис.1.1 (а) Схематична кристалічна структура флюориту і (b) - (d) три відповідні поліморфні будови в ZrO₂. (b) - моноклінна (m-ZrO₂), (c) - тетрагональна (t-ZrO₂), (d) - кубічна (c-ZrO₂) [4].

ZrO₂ може мати моноклінну, тетрагональну та кубічну кристалічну структуру як зображено на рис.1.1.

Переходи між кристалічними структурами можна здійснювати завдяки нагріванню. За кімнатної температури, стабільною є моноклінна структура. Перехід від моноклінної до тетрагональної фази відбувається за температури 1170°C; в межах від 2370°C до 2715°C оксид цирконію знаходиться в кубічній фазі. При охолодженні спостерігається зворотній перехід до моноклінної фази. Тому для його пригнічення до оксиду цирконію додають стабілізуючі домішки. Зокрема це ітрій, кальцій, магній чи мідь або відповідні оксиди (Y_2O_3 , CaO, MgO, тощо). Легування призводить до утворення кисневих вакансій, які викликають трансформацію моноклінної фази в тетрагональну або кубічну і стабілізують їх за кімнатної температури [3, 5].

Зазначимо, що нелегований оксид цирконію може мати тетрагональну або кубічну структуру, стабільну за кімнатної температури, але якщо цей оксид є нанопорошком. Вважається, що основним чинником такої стабілізації є велика площа зовнішньої поверхні, що зазвичай спостерігається для порошоків розміром частинок менших за 10 нм. Зазвичай такі порошки отримують гідротермальним синтезом, золь-гель методом або осадженням. Проте, осадження рідко використовується для одержання легованих порошоків. У якості домішки, що стабілізує тетрагональну чи кубічну фазу ZrO_2 , використовують ітрій. В цьому випадку на тип кристалічної структури ZrO_2 впливає як розмір кристалітів, так і вміст ітрію.

Таке легування субвалентними домішками призводить до виникнення кисневих вакансій, необхідних для компенсації заряду домішки. Кількість кисневих вакансій є важливим параметром, який відповідає за стабілізують тетрагональної та кубічної фази. Разом з цим він контролює іонну провідність цирконію, що є важливим для використання оксиду цирконію для створення кисневих датчиків та паливних комірок [2].

Крім цього матеріали на основі оксиду цирконію активно використовуються в різних галузях. Зокрема для створення

термолюмінесцентних ультрафіолетових дозиметрів, маркування біологічних об'єктів, каталізаторів тощо. У кожному випадку використовуються різні властивості оксиду цирконію [6].

Найчастіше ZrO_2 використовується в мікроелектроніці як діелектрик альтернативний до оксиду кремнію, а також для створення елементів пам'яті, зокрема, резистивної динамічної пам'яті великої ємності (декілька терабайт). Вважається, що для подальшої мініатюризації таких пристроїв і вдосконалення технології їх виготовлення потрібні додаткові фундаментальні дослідження впливу різних дефектів на кристалічну структуру ZrO_2 та їх взаємодії з домішками з метою контролю струмів витоку.

На основі ZrO_2 виготовляють також каталізатори та пристрої для розщеплення води і отримання водню, твердотільні паливні комірки. Найбільшою провідністю характеризується ZrO_2 з кубічною структурою. Відомо, що легування ZrO_2 субвалентними домішками дозволяє стабілізувати кубічну фазу внаслідок утворення кисневих вакансій. Останні, в свою чергу, зумовлюють високу іонну провідність матеріалу, що є важливим для роботи паливних комірок. Оскільки паливні комірки працюють при високих температурах (600-900 °C) термічна стабільність цієї фази визначає в великій мірі стабільність електроліту паливних комірок. Проте проблема надійної стабілізації кубічної фази досі не вирішена, а причини її трансформації, як і процеси дифузії домішок в таких паливних елементах та їх вплив на стабільність комірок є недостатньо дослідженими.

Разом з цим, матеріали на основі ZrO_2 є перспективними для створення оптичних елементів оскільки мають високий показник заломлення, що зумовлює краще просторове обмеження світла, оптичну прозорість в широкій області спектру, відносно невелику оптичну ширину забороненої зони ($\sim 5,8$ eV) і відносно низьку енергію оптичних фононів (~ 780 cm^{-1}). Вони також демонструють доволі стабільні структурні та люмінесцентні властивості при

високоенергетичному опроміненні, і можуть бути використані для створення детекторів жорсткого випромінювання. Тому вивчення оптичних властивостей цих матеріалів в залежності від вмісту домішок є важливим.

РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ СИНТЕЗУ ПОРОШКІВ

2.1. Гідротермальний

Гідротермальний синтез відбувається в залізній посудині, автоклаві, за високого тиску та температури. В якості розчинника використовують воду, якщо метанол, етанол чи ін., такий метод називають сольвотермальним.

По різні сторони посудини подається різна температура. У ділянці посудини, де підтримується висока температура, речовина розчиняється, де холодна - осідає на затравному кристалі. Після запікається в печі протягом визначеного часу за високих температур.

Головними недоліками подібного синтезу є висока вартість автоклавів і неможливість відслідковувати процес утворення кристалів, проміжних етапів росту. Проте є автоклави з товстого скла, що витримують температури до 300 °C і тиск до 10 бар [7].

2.2. Золь-гель

Метод перетворення розчину прекурсорів в золь, а потім гель.

Золь отримують шляхом гідролізу та конденсації в алкоголятах чи неорганічних солей. В золі фрактальні агрегати зростають до тих пір, поки не утвориться єдиний кластер. Після, золь перетворюють в гель та втрачає рухливість. Після отриманий гель відпалюється.

Перевагою даного методу є можливість створювати складну структуру матеріалу за рахунок гелю. Проте, максимальне покриття лише до 0,5 мкм, що призводить до руйнування при термічному процесі [8].

2.3. Сумісного осадження

Метод сумісного осадження з використання солей дозволяє синтезувати нелегований та легований нанопорошків.

Сумісне осадження полягає у своєчасному перериванні хімічної реакції між компонентами розчину. Найчастіше, своєчасно збільшують водневий показник розчину. Внаслідок чого система переходить від рідкого колоїдного стану до дисперсного.

В якості осадника зазвичай використовують спирт чи аміак. За сталого тиску і температури осад переміщується певний часовий відрізок. Після чого промивається (дистильованою водою), фільтрується та висушується. Після відпалюється за певної температури.

Перевагою даного методу є його доступність. Проте є обмеження у дрібності зерен, адже під час спікання вони злипаються [6].

РОЗДІЛ 3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для дослідження структурних характеристик зразків легованого оксиду цирконію буде використана дифракція рентгенівських променів (ДРП). Для дослідження оптичних властивостей матеріалу будуть застосовані спектри оптичного поглинання в ультрафіолетовому - видимому діапазоні та комбінаційне розсіяння світла. Зазначені методи більш детально будуть розглянуті в даному розділі.

3.1. Дифракція рентгенівських променів

У основі рентгеноструктурного аналізу лежить дифракція рентгенівських променів на тривимірній (кристалічній) ґратці. Даний метод використовується для вивчення структури кристалів, а також для вивчення спектрального складу рентгенівського випромінювання.

Дифракцію на кристалі можна описати як дифракцію на трьох взаємно перпендикулярних накладених одна на одну решітках. З такої дифракційної картини можна визначити періоди і кут.

$$d_1(\cos\alpha - \cos\alpha_0) = \pm m_1\lambda \quad (m_1 = 0, 1, 2, \dots),$$

$$d_2(\cos\beta - \cos\beta_0) = \pm m_2\lambda \quad (m_2 = 0, 1, 2, \dots),$$

$$d_3(\cos\gamma - \cos\gamma_0) = \pm m_3\lambda \quad (m_3 = 0, 1, 2, \dots),$$

де d – період структури; λ – довжина хвилі; m – цілочисельні індекси; $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – кути між падаючим пучком і віссю x, y, z відповідно; а α, β, γ – кут між віссю і напрямом, вздовж якого утворюються дифракційні максимуми.

Рівняння (три) називають формулами Лауе. Варто зазначити - щоб отримати дифракційну картину для рентгенівських променів значення d має бути більшим ніж λ .

Для визначення розміру частинок використовують формулу Шеррера:

$$d = \frac{0,9 \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta},$$

де d – середній розмір області когерентного розсіяння, λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання, β – ширина рефлексу на пів висоті (в радіанах і в одиницях 2θ), θ – кут дифракції (брегівський кут). Картинка

У даному методі буде спостерігатись дифузійне розсіювання рентгенівських промені, яке властиве кристалам з неперіодичною кристалічною ґраткою. Тобто для даного розсіювання не виконується умова Вульфа-Брегга:

$$2 d \sin \vartheta = m\lambda \quad (m = 1, 2, \dots),$$

де d – період ідентичності кристалу, ϑ – кут ковзання.

Наслідком зміни дифракційної картини є зміщення атомів з вузлів кристалічної ґратки, що порушує періодичність кристалу. Використовуючи монохроматичне світло та обертаючи зразок навколо власних осей можна визначити відхилення від основної дифракційної картини, що свідчить про дефекти кристалу. Дифузійне розсіювання може бути зумовлене непружними процесами, комптонівським розсіюванням, а також розсіюванням з порушенням плазмових коливань [9].

3.2. Спектри оптичного поглинання

Поглинання - це міра кількості світла, поглиненого зразком. Вона також відома як оптична щільність, екстинкція або декадні поглинання. Це властивість вимірюється за допомогою спектроскопії, особливо для кількісного аналізу.

Абсорбція розраховується на основі або кількості світла, відбитого або розсіяного зразком, або кількості світла, пропущеного через зразок. Якщо весь світ проходить через зразок, то він не поглинається, тому абсорбція дорівнює нулю, а пропускання - 100%. З іншого боку, якщо через зразок не проходить світло, поглинання нескінченно і відсоток пропускання дорівнює нулю.

Для розрахунку поглинання використовується закон Біра-Ламберта:

$$A = e \cdot b \cdot c,$$

де A - абсорбція (без одиниць виміру, $A = \log_{10} P_0 / P$),
 e - молярна поглинальна здатність в одиницях ($L \text{ моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$),
 b - довжина шляху зразка, зазвичай довжина кювети в сантиметрах,
 c - концентрація речовини в розчині, виражена в (моль/ L) [10].

3.3. Комбінаційне розсіяння світла

Даний метод дослідження перш за все дає інформацію про заборонені переходи в молекулах та можливість визначити просторові ізомери молекул, довжину зав'язків і валентні кути. У кристалах дозволяє визначити коливання кристалічної решітки. Також аналізують молекулярний склад сумішей, котрий не доступний чи надто складний для хімічних методів аналізу.

Явище раманівського розсіювання слід розглядати як непружне зіткнення фотонів з молекулами досліджуваної речовини. У результаті зіткнення фотон

віддає чи поглинає енергію. Поглинута чи віддана енергія рівна двом енергетичним рівням. Фотони які мають меншу частоту (втративші енергію) називають стоксовськими, більшу - антистоксовськими.

За звичайних температур, більшість молекул знаходяться в основному стані, меншість - збудженому. Тому переважають стоксовські супутники. При збільшенні температури, росте кількість збуджених молекул, а значить і кількість антистоксовських супутників [9].

РОЗДІЛ 4. СИНТЕЗ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ

4.1. Синтез нелегованих та легованих Y нанопорошків на основі ZrO_2

Нелеговані нанопорошки та леговані ітрієм (Y) нанопорошки, з різним вмістом домішки, синтезували методом співосадження. При синтезі використовували солі $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ та $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (рис.4.1.1 (a) та (b)).

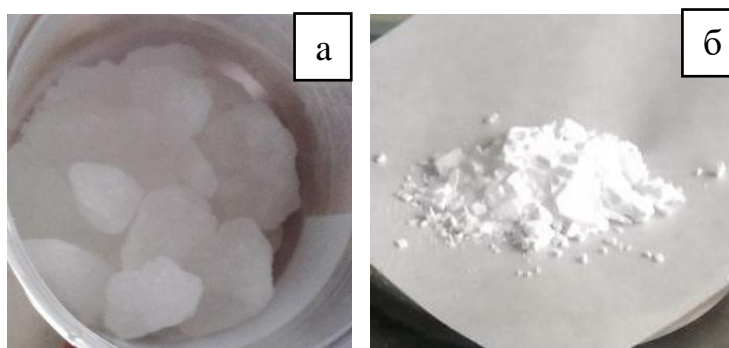


Рис.4.1.1 (a) - $Y(NO_3)_3$, (b) - $ZrO(NO_3)_2$.

У водному розчині компоненти розмішувались протягом 40 – 60 хв, причому розчин розташовувався на магнітній мішалці з підігрівом і нагрівався до температури $60\text{ }^\circ\text{C}$ (рис.4.1.2 (a)).

В ролі осаджувача був використаний 25%-водний розчин аміаку (NH_3), який поступово додавався у розчин солі. Отриману суміш (рис.4.1.2 (b)) висушували на повітрі за температури $70\text{-}80\text{ }^\circ\text{C}$ до стадії утворення гідрогелю., Час висушування залежав від об'єму та кількості речовини і для повного висихання суміші, показаної на рис.4.1.2 було потрібно 48 год. Такий гель не потребував додаткового промивання, і процес висушування за температури $150\text{ }^\circ\text{C}$ проводився у термічній шафі, що призводило до остаточного випаровування аміаку.

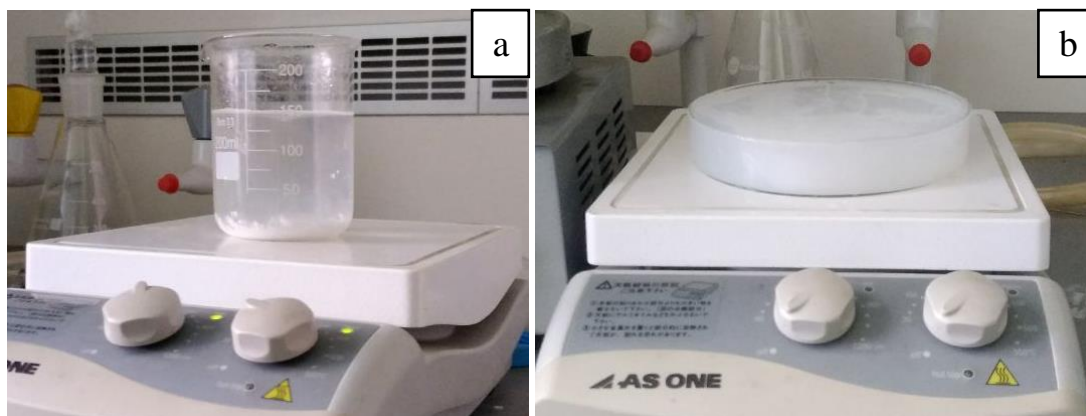


Рис.4.1.2 (а) – водний розчин з $ZrO(NO_3)_2$, (b) - гідрогель.

Одержаний ксерогель відпалювався у печі за температур в діапазоні від $400^{\circ}C$ до $1100^{\circ}C$ (рис.4.1.3). Час кальцинування для кожної партії зразків також був різний, і змінювався в межах 30 хв - 2 год.



Рис.4.1.3 Леговані ітрієм порошки на основі оксиду цирконію ($Y_2O_3 - ZrO_2$ (20 мол%)) синтезовані за різної температури спікання:
(9a) – $400^{\circ}C$, (9b) – $500^{\circ}C$, (9c) – $600^{\circ}C$, (9d) – $700^{\circ}C$.

4.2. Синтез кераміки на основі ZrO_2

Кераміка виготовлялась методом твердофазного спікання. Для виготовлення зразків використовувався гідравлічний прес LCP20 з центру UNIPRESS, ручного управління (рис.4.2.1 (a)).

Прес-форма для зразку складається з 6 окремих паралелепіпедів, які попередньо слід очистити спиртом, щоб уникнути домішок в зразку. В форму засипали порошок та втрамбували (рис.4.2.1 (b)). Після чого форму з порошком та помістили в пресувальний апарат, де зразок пресувався.

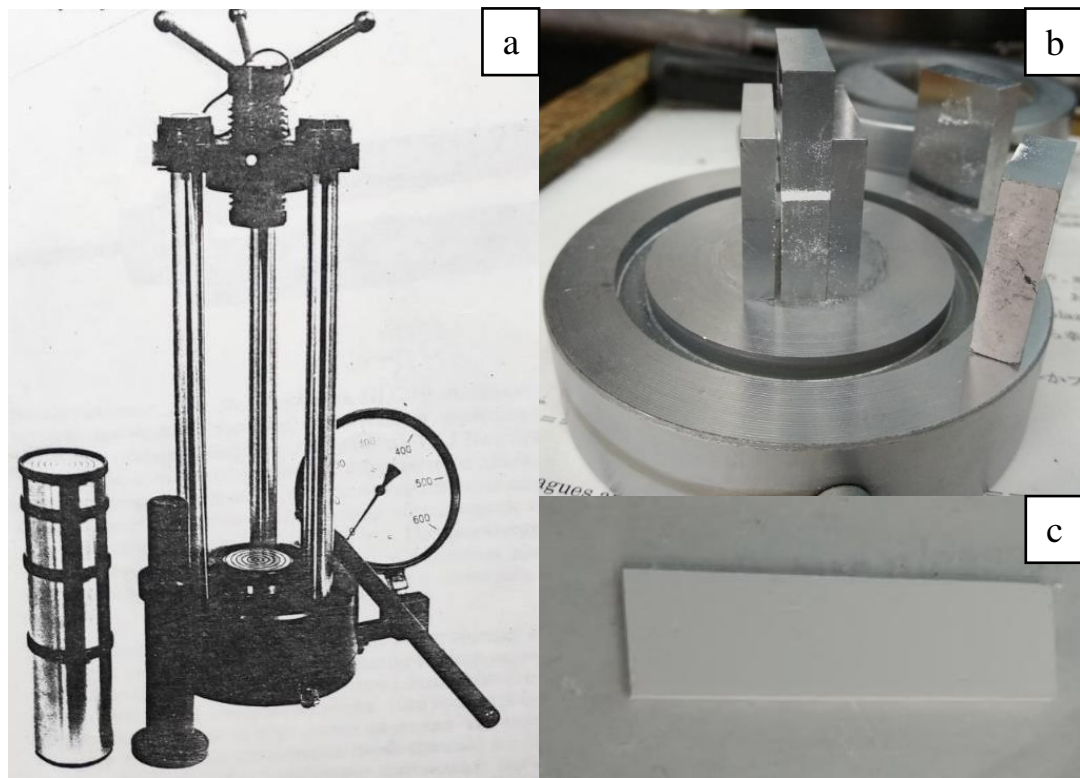


Рис.4.2.1 (a) – гідравлічний прес , (b) – прес-форма, (c) – пресований зразок ZrO_2 .

Порошки пресувались під тиском $P = 4 - 20$ МПа. Розмір отриманого зразка становить $2,5 \times 7,0$ мм, товщина зразку залежала від кількості використаної речовини (рис.4.2.1 (c)). Після пресування, зразок спікався в печі при $T = 1000-1250^\circ\text{C}$ протягом $t = 3$ год на повітрі.

РОЗДІЛ 5. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ НА ОСНОВІ ZrO_2

5.1. Оптичні властивості

Для аналізу оптичних властивостей зразків на основі оксиду цирконію було використано вимірювання спектрів оптичного поглинання в ультрафіолетовому - видимому діапазоні.

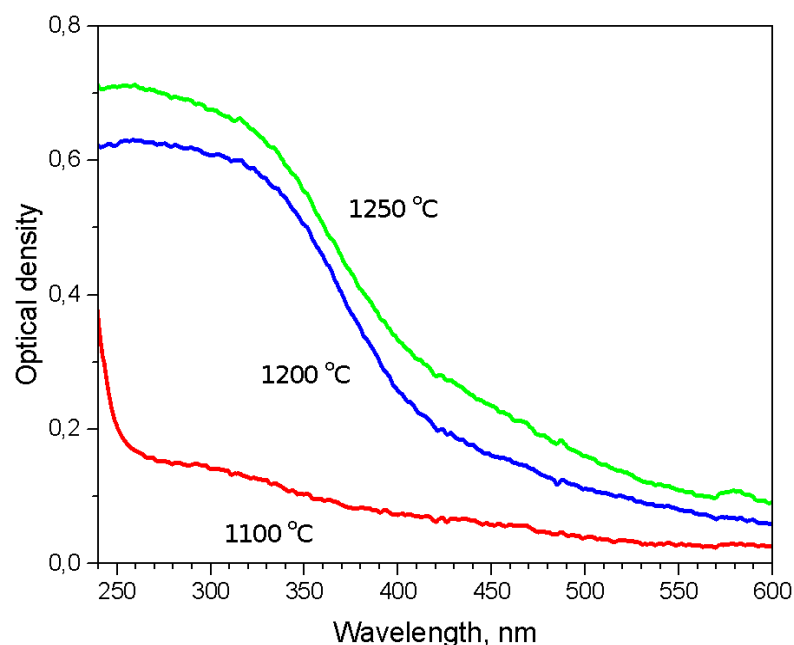


Рис.5.1.1 Спектри дифузного відбивання порошку оксиду цирконію легованого ітрієм, 8мол% ($Y_2O_3-ZrO_2$), за температур спікання 1100 °C, 1200 °C і 1250 °C.

Зразки на основі оксиду цирконію було відпалено на повітрі за температур $T = 600 - 1250$ °C протягом 30 хв – 2 год. Виявилось, що для порошків легованих ітрієм спектри дифузного відбивання практично не змінюються до $T = 1100$ °C.

На рис.5.1.1 зображено спектри оптичного поглинання для порошків легованого ітрієм оксиду цирконію, відпалених за різних температур.

Починаючи з $T = 1200^{\circ}\text{C}$, криві змінюють характер і в області 250-300 нм з'являється додаткова смуга. Для більш детального аналізу даної смуги було виміряно спектри оптичного поглинання чистих оксидів Y_2O_3 і ZrO_2 відпалених за температури 1200°C .

Як можна бачити на рис.5.1.2 подібність спектрів поглинання Y_2O_3 і ZrO_2 є подібними. При цьому внесок смуги 250 - 400 нм є більшим для Y_2O_3 . Разом з цим внесок цієї смуги в спектр $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8мол%) є найменшим.

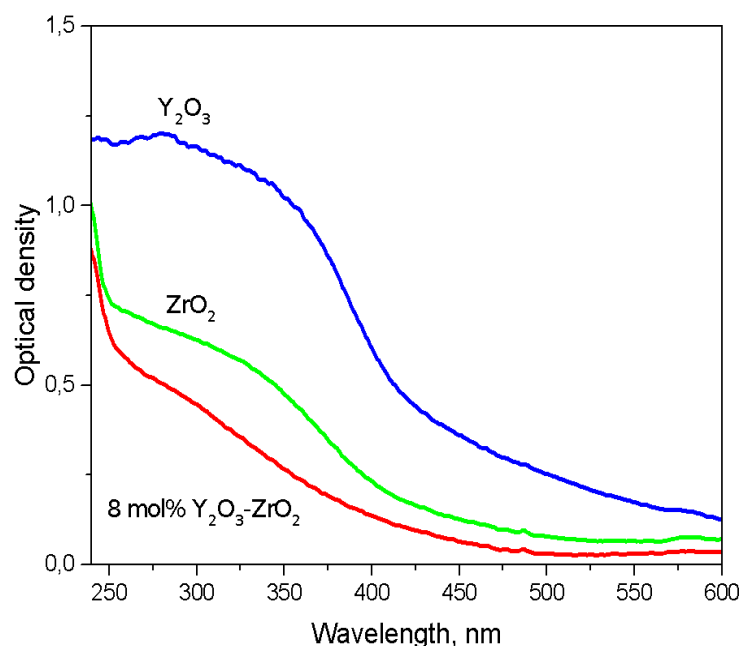


Рис.5.1.2 Спектри оптичного поглинання $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (8моль%), ZrO_2 та Y_2O_3 , за температури відпалу $T = 1200^{\circ}\text{C}$.

Порівнюючи рис.5.1.1 і рис.5.1.2, можна побачити, схожість спектрів легованих зразків відпалених при $T = 1200^{\circ}\text{C}$ та спектру чистого оксиду ітрію. У обох випадках спостерігається смуга при 250 – 400 нм. Тому можна зробити припущення, що при зростанні температури спікання до 1200°C і вище може мати місце розділення фаз оксиду ітрію і оксиду цирконію окремо, і утворення окремо оксиду ітрію і оксиду цирконію.

Аналіз спектрів дифузного відбивання порошків виготовлених методом сумісного осадження показують, що при відпалі $T \leq 600^{\circ}\text{C}$ спектри не

змінюються. Зростання температури відпалу в діапазоні $T = 700 - 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ призводить до появи смуги в області $275 - 350\text{ нм}$. А подальше зростання температури призводить до збільшення інтенсивності цієї смуги та виникнення додаткової смуги в області $350 - 400\text{ нм}$.

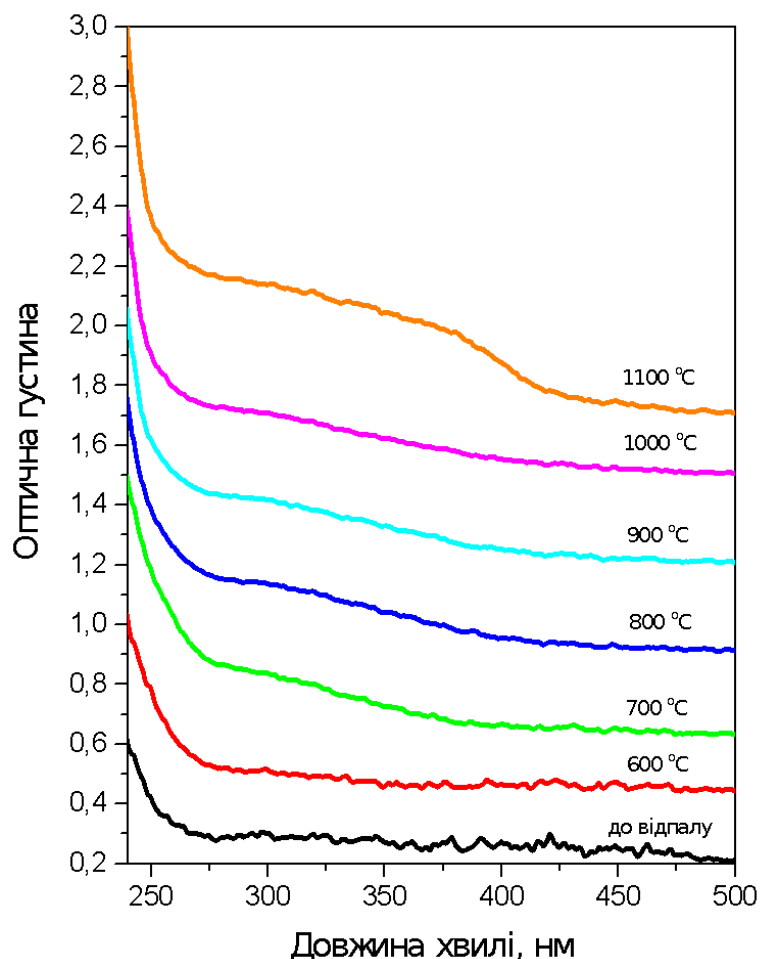


Рис. 5.1.3 Спектри оптичного поглинання порошків нелегованого оксиду цирконію, виготовлених методом сумісного осадження у спиртовому розчині та відпалених за різних температур. Час відпалу $t = 120\text{ хв}$. Криві зсунуті вертикально для зручності.

Порівняння цих результатів з описаними вище показує, що виникнення цієї смуги пов'язано з трансформацією кристалічної структури зразків. Для з'ясування цього питання було проведено дослідження структурних властивостей зразків.

5.2. Структурні властивості

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) кераміки та порошків на основі ZrO_2 демонструють ряд смуг, характерних для різної кристалічної структури зразків. Відповідність смуг структурі будемо визначати з довідникової літератури [11].

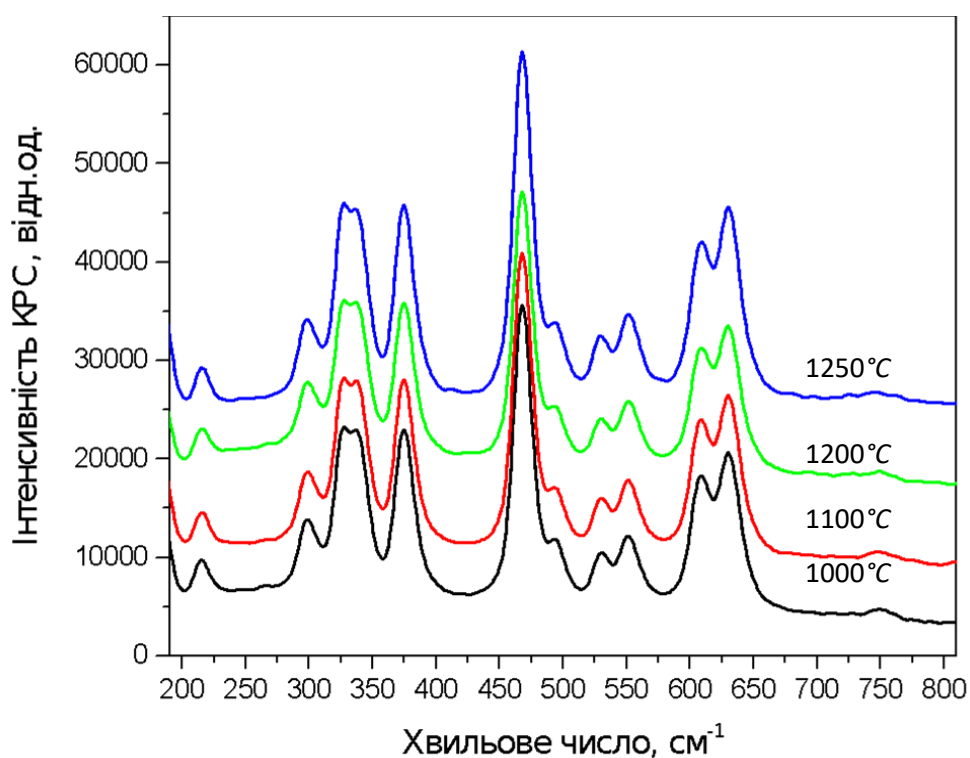


Рис.5.2.1 Спектр комбінаційного розсіювання світла кераміки з комерційних порошків, відпалених за різної температури.

Спектри КРС вимірювались при збудженні світлом з довжиною хвилі 785 нм (рис.5.2.1). Для порівняння одержаних результатів з відомими в літературі використаємо спектр КРС чистого оксиду цирконію з моноклінною кристалічною структурою рис.5.2.2, попередньо синтезований і досліджений в Бостоні факультетом фізики Північно-Східного університету в 1974 році.

На рис.5.2.1. в області $555\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ спостерігається подвійний пік, властивий моноклінній фазі. При її трансформації в тетрагональну фазу спостерігається один пік. Такий самий подвійний пік видно і на рис.5.2.3 для порошоків чистого оксиду цирконію, синтезованих в цій роботі, в межах $555\text{-}650\text{ cm}^{-1}$. В інтервалі $553\text{-}556\text{ cm}^{-1}$ спостерігається наступний подвійний пік (рис.5.2.1, рис.5.2.3), що при трансформації в тетрагональну фазу повністю зникне. Піки поблизу на в 470 cm^{-1} , 375 cm^{-1} , подвійний 330 cm^{-1} , 310 cm^{-1} (рис.5.2.1) мають такі ж значення, як і на рис 5.2.3., що відповідають за моноклінну фазу[11,12].

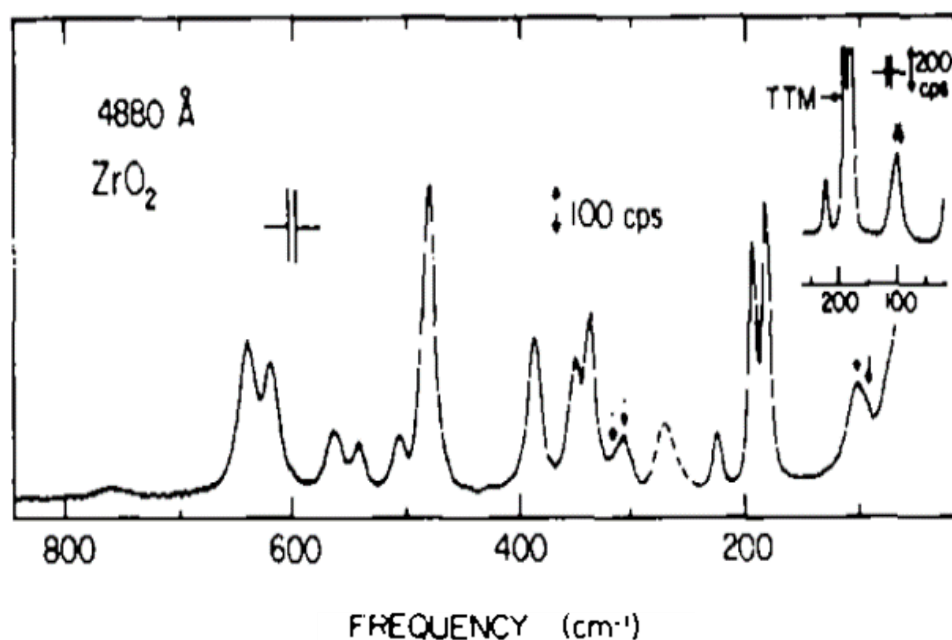


Рис.5.2.2 Раманівський спектр моноклінної структури ZrO_2 за кімнатної температури. Пунктиром позначено лінії, які спостерігаються виключно в порошках [14].

На рис.5.2.3 наведено спектри КРС зразків, відпалених за температур 600°C - 700°C . Можна бачити, що відповідні фононні смуги відсутні в цих сигналах, що пов'язано з інтенсивним релєївським розсіюванням. Тому не можна сказати чи порошок є аморфним чи кристалічним. При відпалі $T = 800^\circ\text{C}$

з'являються піки, що відповідають за моноклінну фазу. Їх мала інтенсивність зумовлена також релєївським розсіюванням.

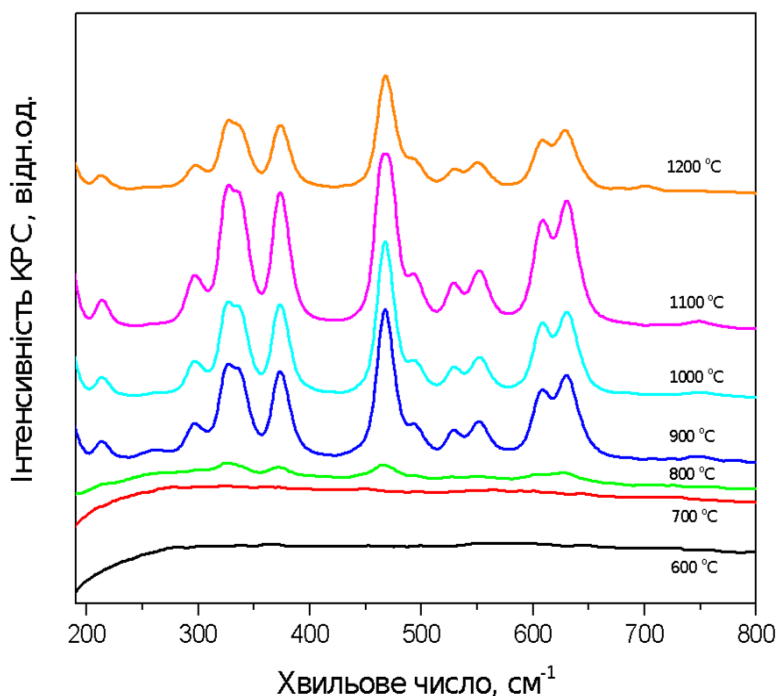


Рис.5.2.3 Спектр комбінаційного розсіювання світла для порошків чистого ZrO_2 за різної температури відпалу.

Для більш детального порівняння спектрів при переході від моноклінної до тетрагональної фази, використаємо дані спільних досліджень Бостонського Північно-Східного університету фізичного факультету та Вашингтонської військово-морської дослідницької лабораторії.

На рис.5.2.4 наведено зміну спектрів КРС чистого ZrO_2 при підвищенні температури вимірювання від 23 °C до 1238 °C. Симетрії смуг комбінаційного розсіювання відповідають різним фазам. Для моноклінної фази з 18 дозволених раманівських мод, 16 спостерігаються при низьких температурах. Смуги виявляють звичайні ангармонічні ефекти по ходу підвищення температури. Відбувається розширення, піки зливаються, і в цілому спостерігається невелике зсув спектрів КРС в бік менших частот. Тетрагональна структура демонструє всі 6 раманівських мод, передбачених теорією груп. Для визначення відносного внеску моноклінної та тетрагональної фаз було використано відношення

інтенсивності смуг КРС моноклінної фази при $\omega = 177 \text{ cm}^{-1}$ і тетрагональної при $\omega = 260 \text{ cm}^{-1}$ (позначені * і Δ , рис. 1) [15].

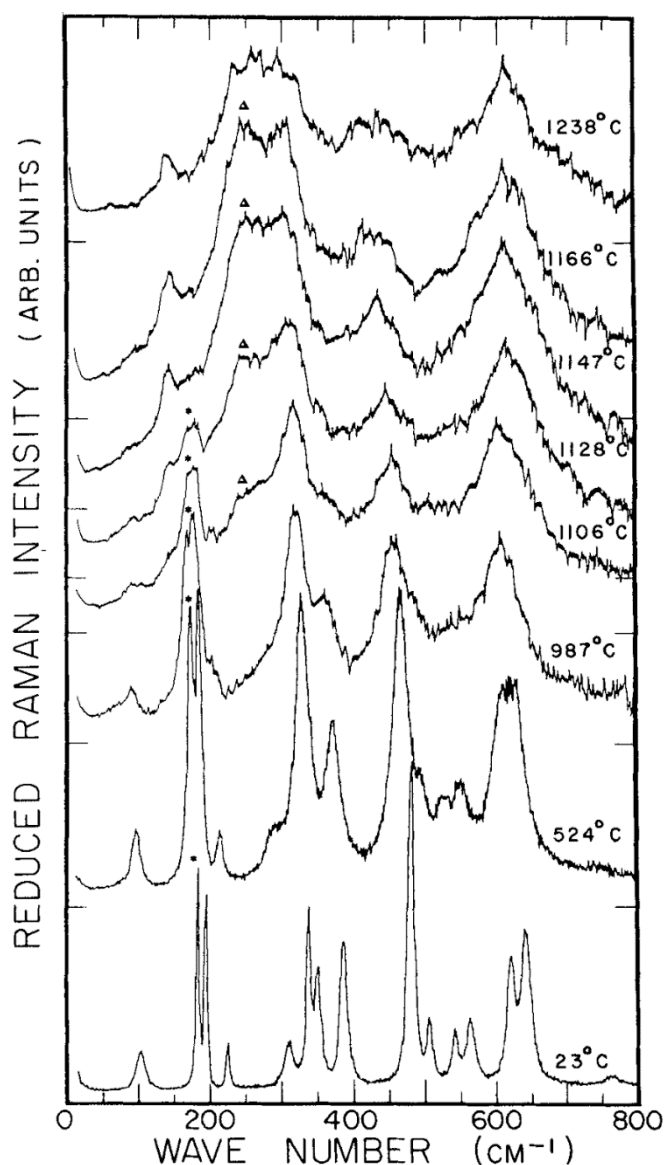


Рис.5.2.4 Спектр КРС чистого ZrO_2 , як функція температури, при нагріванні від 23°C до 1238°C . Виникнення тетрагональної структури почалося при $T = 1070^\circ\text{C}$ і завершилося при $T = 1150^\circ\text{C}$. Моноклінна смуга при 177 cm^{-1} (*) і тетрагональна смуга - 260 cm^{-1} (Δ) були визначені експериментально.

Порівняння наших результатів з літературними даними вказує на те, що зразки відпалені за температури вище 700°C мають моноклінну структуру. Однак, для з'ясування типу кристалічної структури зразків відпалених за

менших температур потребують досліджень іншими методами, оскільки метод КРС виявився неінформативним для них. Тому в роботі було використано метод рентгенівської дифракції.

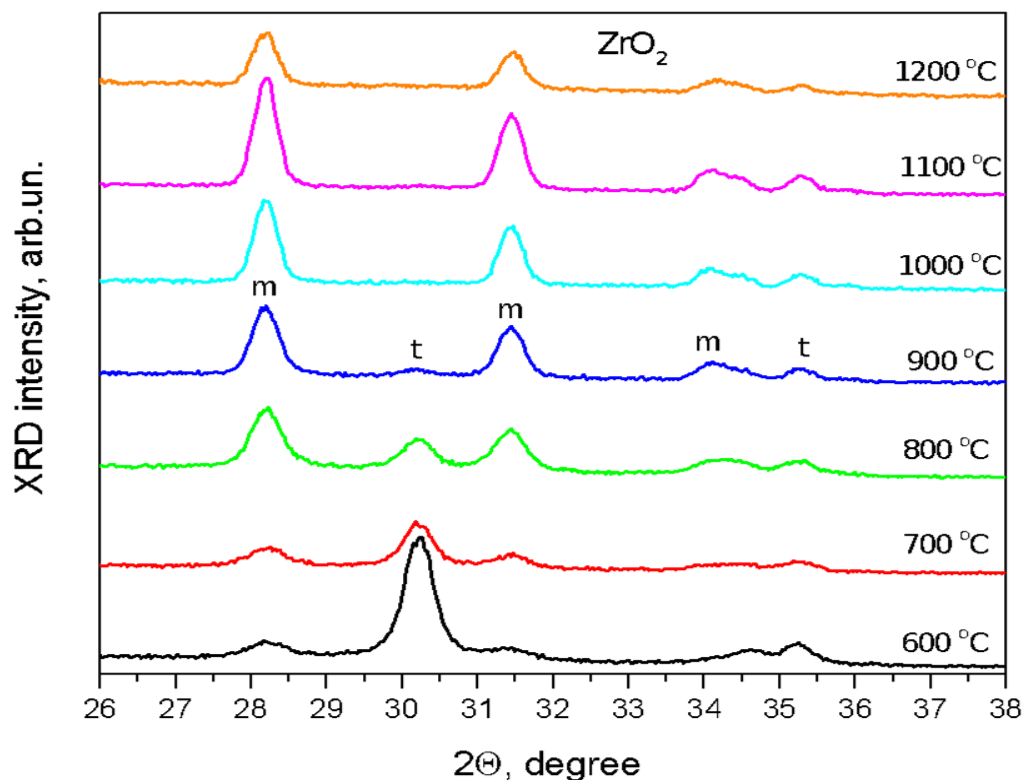


Рис.5.2.5 Дифракція рентгенівських променів порошку чистого ZrO_2 при значеннях температури відпалу в межах значень $600^{\circ}C$ - $1200^{\circ}C$, для 2θ від 26° до 38° . m – моноклінна, t – тетрагональна структура.

На дифрактограмах порошків на основі оксиду цирконію спостерігаються ряд піків, які відповідають різним кристалічним фазам: моноклінній, тетрагональній та кубічній. Відповідність піків фазам визначається за допомогою порівняння з довідниковими дифрактограмами. Даний метод використовується не лише для ідентифікації виду кристалічної ґратки, а й для оцінки складу зразка.

За рис.5.2.5, зразки за ZrO_2 температури відпалу $600^{\circ}C$ - $700^{\circ}C$ мають дифракційні максимуми при $2\theta \sim 30.3^{\circ}$ і 35.2° , що відповідають тетрагональній фазі. Пік при $2\theta \sim 34.1^{\circ}$, що відходить від $2\theta \sim 35.2^{\circ}$ вказує на моноклінну. Найчіткіше вирізняється пік при $2\theta \sim 30.3^{\circ}$, який стрімко спадає при збільшенні

температури, і повністю зникає, починаючи з температури відпалу 1000 °С. При $2\theta \sim 28.2^\circ, 31.5^\circ$ поступово зростають зі збільшенням температури і відповідають за моноклінну фазу. З рис.5.2.6 видно два піки $2\theta \sim 73.2^\circ$ і 74.5° , які вказують на тетрагональну фазу, якщо ж спостерігається один пік при 74° , це може бути ознакою кубічної фази, а також частинок з тетрагональною структурою малих розмірів. Асиметричний пік при $2\theta \sim 75.2^\circ$, а також піки $2\theta \sim 71$ і 72.4 вказують на моноклінну фазу. Відповідно в цих значеннях 2θ , три інтенсивні піки будуть відповідати за моноклінну структуру, два – тетрагональну і один - кубічну.

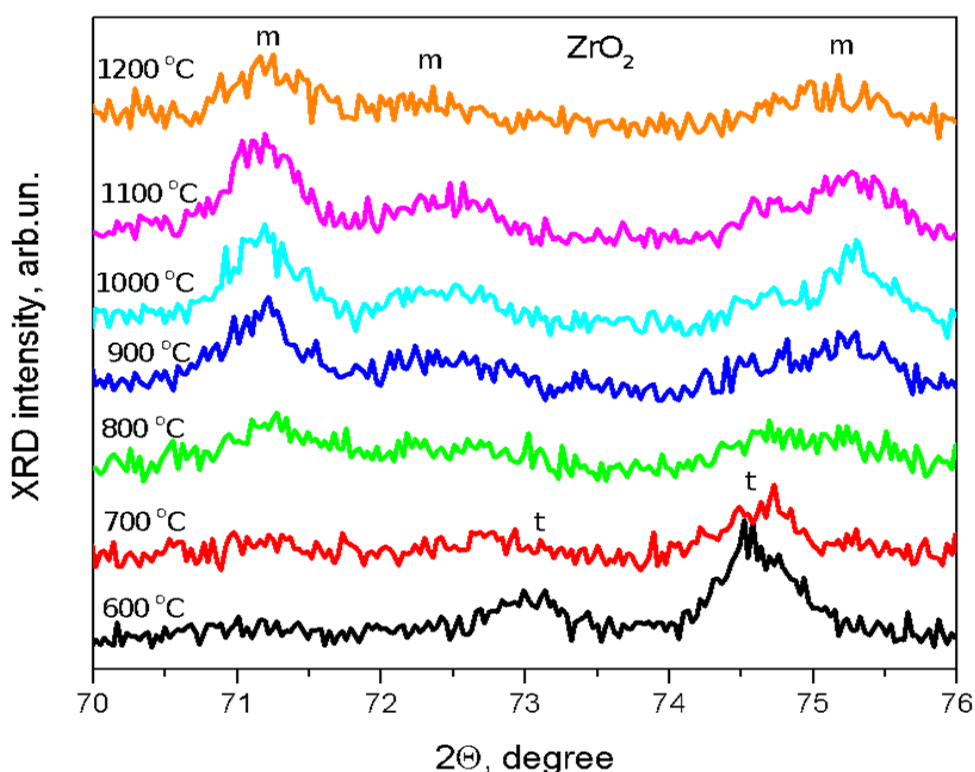


Рис.5.2.6 Дифракція рентгенівських променів порошку чистого ZrO_2 при значеннях температури відпалу в межах значень 600°C - 1200°C , для 2θ від 70° до 76° . m – моноклінна, t – тетрагональна структура [16..19].

Для порівняння звернемось до дифрактограм досліджених іншими лабораторіями.

Розглянемо дифракцію рентгенівських променів для трьох типів зразків:

- Тип А, зразки якого містять 13 мол.% - $Y_2O_3-ZrO_2$, кальцинованого при $T = 1150^\circ C$ протягом 10 год.;
- Тип В, зразки якого містять - 7,5 мол% - $Y_2O_3-ZrO_2$, прожарений при $T = 1150^\circ C$ - 10 год.;
- Тип С, зразки якого містять - ZrO_2 , осаджений при $pH = 13,5$, відпалений при $T = 500^\circ C$ протягом 200 год.

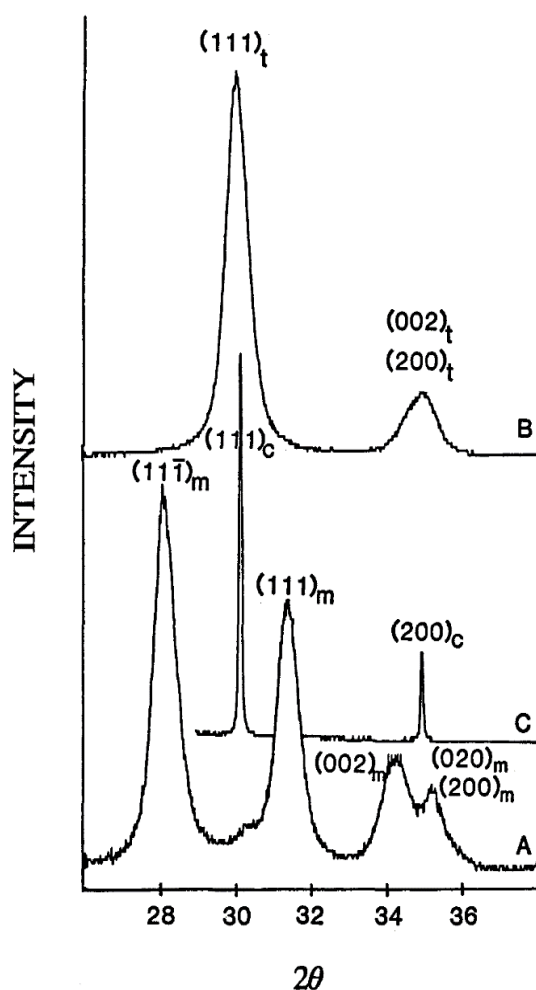


Рис.5.2.7 Рентгенівські дифракційні картини з використанням синхротронного джерела. (А) - $m-ZrO_2$, (В) - $t-ZrO_2$, (С) - $c-ZrO_2$.

Типова рентгенограма зразка чистого моноклінного ($> 95\%$) оксиду цирконію, представлена на рис. 5.2.7 (А), а для тетрагональної форми ZrO_2 показана на рис. 5.2.7 (В). Очевидно, що ці рентгенограми чітко відрізняють тетрагональну і кубічну структури від моноклінної форми. Однак рентгенограми

(111) кубічного цирконію, стабілізованого ітрієм в кількості 13 мол % (рис. 5.2.7 (C)), і тетрагонального цирконію (рис. 5.2.7 (B)) в основному збігаються, і тому їх складно розрізнити за рентгенограмами.

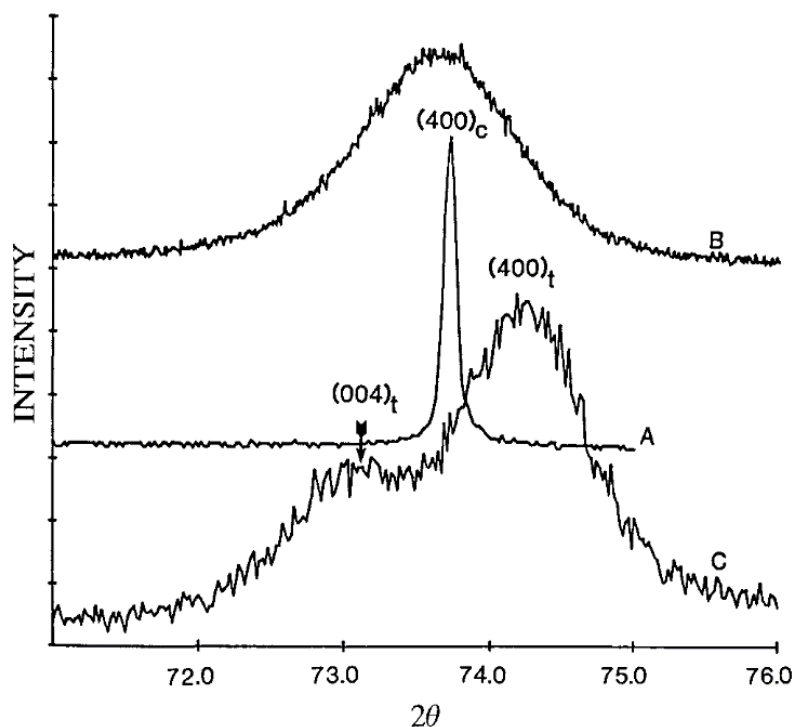


Рис. 5.2.8 Рентгенівська дифракційна картина для зразків А, В і С в 2θ області $71-76^\circ$. Криві (А), (В) і (С) відносяться до зразків А, В і С, відповідно.

Таким чином, необхідно відшукати інші шляхи для розрізнення між тетрагональною і кубічною фазами. Наприклад, дослідження зразків методом рентгенівської дифракції в області кутів $2\theta = 100-135^\circ$ дозволяє відрізнити кубічну структуру оксиду цирконію від тетрагональної.

Для зразка А (400) кубічний пік дуже гострий з розрахунковим розміром кристалітів близько 96 нм. Для зразка В профіль дуже широкий, і асиметрія цього профілю говорить про те, що матеріал може складатися з суміші тетрагональної та кубічної фаз. Однак в зразку С можна чітко спостерігати (004) і (400) тетрагональні дублети.

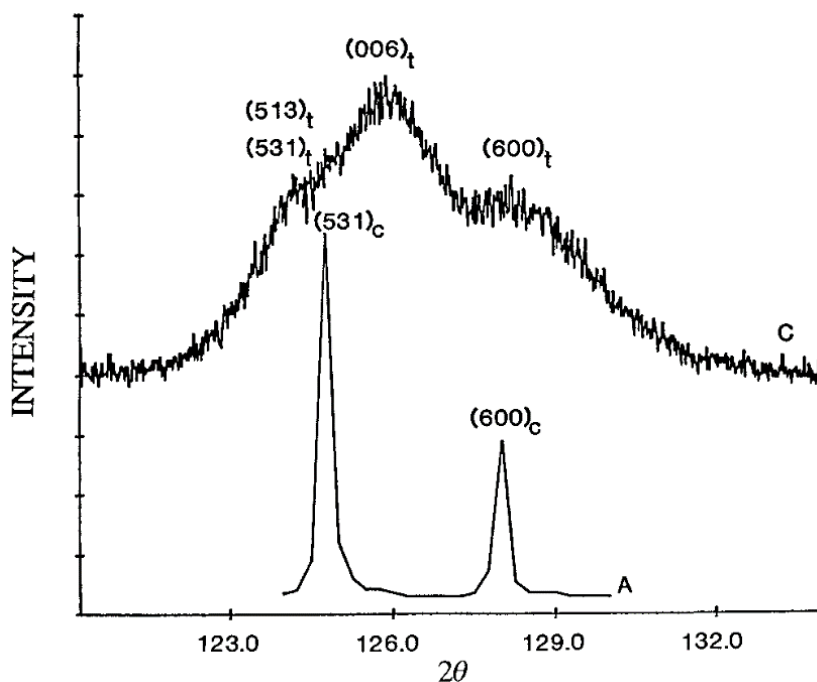


Рис. 5.2.9 Рентгенівська дифракційна для зразків А і С
для 2θ в області 120-134 °.

Помітно, що додавання ітрію до оксиду цирконію змінило параметри ґратки для зразків А і В. Область високих кутів від 120-134 ° показана на рис.5.2.9 Тут спостерігається (600) кубічний пік для зразка А, для зразка С (006) і (600) спостерігаються тетрагональні дублети.

На підставі наведених вище результатів рентгеноструктурного аналізу, можна розрахувати розмір кристалітів за допомогою формули Шеррера [18].

ВИСНОВКИ

Виготовлено порошки оксиду цирконію, нелегованого та легованого ітрієм методом осадження та показано, що порошки відпалені за температур 600-700°C мають переважно тетрагональну структуру.

Порівняння структурних та оптичних властивостей порошоків та кераміки показали їх подібність, що дозволяє проводити їх дослідження за допомогою більшої кількості методів.

Виявлено, що відпал за температури 1200°C порошоків нелегованих та легованих ітрієм (8мол% $Y_2O_3-ZrO_2$) призводить до появи широкої смуги в спектрі оптичного поглинання, що може бути зумовлено виникненням додаткових вакансій кисню та/або процесом розділу фаз.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Konstantinova, T.; Danilenko, I.; Varyukhin, V. Effects of surface and interface in oxide nanoparticle system. In: *Nanomaterials Imaging Techniques, Surface Studies, and Applications*. Springer, New York, NY, 2013. p. 135-144.
- [2] Wang, S. F., et al. Transparent ceramics: Processing, materials and applications. *Progress in Solid State Chemistry*, 2013, 41.1-2: 20-54.
- [3] Mihai, Laurenta Lelia, et al. In vitro study of the effectiveness to fractures of the aesthetic fixed restorations achieved from zirconium and alumina. *Revista de Chimie*, 2014, 65: 725-9.
- [4] Li, Ping; Chen, I.-Wei; Penner-Hahn, James E. X-ray-absorption studies of zirconia polymorphs. I. Characteristic local structures. *Physical Review B*, 1993, 48.14: 10063.
- [5] Christel, P., et al. Mechanical properties and short-term in vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *Journal of biomedical materials research*, 1989, 23.1: 45-61.
- [6] Корсунська, Н. О., et al. Структурні, оптичні та електрон-фононні властивості легованих широкозонних оксидів. 2018.
- [7] Kumhar, |. (2019, March 22). Hydrothermal Synthesis Method For Nanoparticle. Retrieved November 30, 2020, from <https://www.antslab.in/hydrothermal-synthesis-method/>
- [8] Бушкова, В. С.; Остафійчук, Б. К.; Копаєв, О. В. Особливості синтезу складних оксидних систем з використанням ЗГА-методу. *Фізика і хімія твердого тіла*, 2014, 15, № 1: 182-185.

[9] Савельев, И. В. Курс общей физики, том III. Оптика, атомная физика, физика атомного ядра и элементарных частиц. М., Изд., "Наука". Глав. ред. физ.-мат. лит., 1973.

[10] Anne Marie Helmenstine, P. D. (n.d.). What Does Absorbance Mean in Chemistry? ThoughtCo. <https://www.thoughtco.com/definition-of-absorbance-604351>.

[11] Powder Diffraction Files, Cards No. 000-07-343, 010-82-1242, 000-30-1468, 000-60-0504, Database Edition, International Centre for Diffraction Data (ICDD). – Newton Square, USA, 2005. – PA 19073-3273.

[12] Fidelus, Janusz D., et al. Advanced nanocrystalline ZrO₂ for optical oxygen sensors. In: SENSORS, 2009 IEEE. IEEE, 2009. p. 1268-1272.

[13] Gazzoli, Delia; Mattei, Giorgio; Valigi, Mario. Raman and X-ray investigations of the incorporation of Ca²⁺ and Cd²⁺ in the ZrO₂ structure. Journal of Raman Spectroscopy: An International Journal for Original Work in all Aspects of Raman Spectroscopy, Including Higher Order Processes, and also Brillouin and Rayleigh Scattering, 2007, 38.7: 824-831.

[14] Anastassakis, E.; Papanicolaou, B.; Asher, I. M. Lattice dynamics and light scattering in hafnia and zirconia. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1975, 36.7-8: 667-676.

[15] Perry, C. H.; Liu, D.-W.; Ingel, Robert P. Phase characterization of partially stabilized zirconia by Raman spectroscopy. Journal of the American Ceramic Society, 1985, 68.8: C-184-C-187.

[16] Powder Diffraction Files, Cards No. 000-07-343, 010-82-1242, 000-30-1468, 000-60-0504, Database Edition, International Centre for Diffraction Data (ICDD). – Newton Square, USA, 2005. – PA 19073-3273.

[17] Garvie, Ronald C.; Hannink, R. H.; Pascoe, R. T. Ceramic steel?. In: Sintering Key Papers. Springer, Dordrecht, 1990. p. 253-257.

[18] Srinivasan, Ram, et al. Identification of tetragonal and cubic structures of zirconia using synchrotron x-radiation source. *Journal of materials research*, 1991, 6.6: 1287-1292.

[19] Benedetti, Alvise; Fagherazzi, Giuliano; Pinna, Francesco. Preparation and structural characterization of ultrafine zirconia powders. *Journal of the American Ceramic Society*, 1989, 72.3: 467-469.