

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

Кваліфікаційна робота
освітній ступень - бакалавр

на тему: **«ВПЛИВ ДОМШКИ МІДІ НА СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ ОКСИДУ ЦИРКОНІЮ»**

Виконала студентка 4 року навчання
спеціальності

104 Фізика та астрономія

Маскайкіна Антоніна Ігорівна

Керівник Хоменкова Лариса Юріївна
доктор фізико-математичних наук,
провідний науковий співробітник,
ІФН ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Рецензент Корсунська Н.О.

Кваліфікаційна робота захищена

з оцінкою

Секретар ЕК _____

« ____ » _____ 20 ____ р.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	6
1.1 Структурні властивості діоксиду цирконію	7
1.2 Оптичні властивості діоксиду цирконію	9
РОЗДІЛ 2 ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ МІДДЮ НА СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ	14
РОЗДІЛ 3 МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ	21
3.1 Метод співосадження	21
3.2 Метод змочування	22
РОЗДІЛ 4 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИГОТОВЛЕНИХ ЗРАЗКІВ	23
4.1 Спектри дифузного відбивання	23
4.2 Спектроскопія комбінаційного розсіяння світла	25
4.3 Інфрачервона спектроскопія	28
РОЗДІЛ 5 ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРОШКІВ ZrO_2, ЛЕГОВАНОГО МІДДЮ, ТА КЕРАМІКИ НА ЇХ ОСНОВІ	33
5.1 Синтез порошків методом змочування	33
5.2 Виготовлення кераміки на основі ZrO_2 , легованої та нелегованої міддю	34
5.3 Синтез порошків методом змочування	35
РОЗДІЛ 6 ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ $Cu-ZrO_2$, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЗМОЧУВАННЯ	38
6.1 Вплив вмісту міді та термічних обробок на оптичні властивості зразків	38
6.2 Структурні властивості	41

РОЗДІЛ 7 ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКІВ Cu-ZrO₂, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ СПІВОСАДЖЕННЯ	46
7.1 Оптичні властивості порошків	46
7.2 Структурні властивості порошків	49
ВИСНОВКИ.....	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	54

ВСТУП

У сучасному контексті наукових досліджень та технологічних вирішень, аналіз властивостей матеріалів на основі оксидів металів має визначальне значення для розвитку та впровадження інноваційних рішень у різних галузях промисловості. Оксид цирконію, завдяки своїм характеристикам – міцності, вогнетривкості, високій діелектричній проникності та оптичній прозорості – займає важливе місце серед цих досліджень. Легування матеріалу різними домішками дозволяє отримати покращені структурні та оптичні властивості, що зумовлює розширення його застосування в областях електроніки та каталізу.

Актуальність дослідження полягає у тому, що діоксид цирконію – неорганічна сполука, область застосування якої поширюється на зносостійкі покриття та плівки, паливні елементи. При атмосферному тиску, матеріал існує в трьох поліморфних фазах: моноклінній, тетрагональній та кубічній, залежно від температури. Ці структури стабілізуються при кімнатній температурі за рахунок легування субвалентними домішками, отже проведення аналізу впливу домішок міді на структурні та оптичні характеристики оксиду цирконію, а також їх взаємозв'язку, розширює області його застосування.

Метою дослідження є вивчення впливу домішки міді на оптичні та структурні властивості порошків та кераміки діоксиду цирконію.

Завдання, яке було поставлено: вивчити та проаналізувати літературні джерела та експериментальні дані щодо характеристик легованого та нелегованого діоксиду цирконію, виготовити відповідні зразки та дослідити їх оптичні та структурні властивості, проаналізувати отримані результати та визначити оптимальні концентрації та температури відпалу порошків та кераміки для отримання матеріалів із заданими властивостями.

Об'єктом дослідження є порошки та кераміка на основі оксиду цирконію з різним вмістом домішки міді. Вибір цього об'єкта обумовлений його

потенціалом у створенні матеріалів з покращеними оптичними та каталітичними властивостями.

Предметом дослідження є оптичні та структурні властивості легованого міддю оксиду цирконію. Особлива увага приділяється вивченню впливу концентрації міді та умов виготовлення матеріалу на його оптичні та структурні характеристики.

Для досягнення мети були виготовлені леговані зразки методом змочування та співосадження порошку оксиду цирконію у розчині нітрату міді. Після висушування, порошки пресували та кераміку спікали при 400-1000 °C на повітрі протягом 2 год. Вміст міді в отриманих зразках змінюється в межах від 0.1% до 10 мол.%. Аналіз оптичних властивостей проводився за допомогою методу дифузного відбивання в ультрафіолетовому – видимому діапазоні, а структурних – за допомогою методів комбінаційного розсіяння світла та інфрачервоної спектроскопії. Отримані результати були проаналізовані та порівняні з результатами попередніх досліджень.

Показано, що такі дослідження поглиблюють розуміння процесів легування оксидів та формування матеріалів з новими властивостями. Отримані результати вказують на перспективу подальшого використання оксиду цирконію, легованого субвалентними домішками, а також використання неруйнівних методів для дослідження матеріалів.

РОЗДІЛ І

ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

Діоксид цирконію (ZrO_2) є важливим функціональним і конструкційним матеріалом. Унікальні механічні (висока міцність), оптичні, хімічні (стійкість до корозії), термічні (низька теплопровідність та вогнетривкість) та діелектричні (висока діелектрична проникність) властивості кераміки посилюються та стабілізуються за допомогою легування, і роблять її однією з найбільш технологічно універсальних. Область застосування ZrO_2 розповсюджується на зносостійкі покриття та плівки, паливні елементи, теплозахисні покриття, ювелірні та стоматологічні вироби [1,2]. Хоча ця неорганічна сполука має простий хімічний склад – один іон Zr^{4+} поєднується з двома іонами O^{2-} , але існування багатьох кристалографічних форм зумовлює різноманітне застосування цього оксиду (рис. 1.1), що привертає велику увагу в усьому світі.

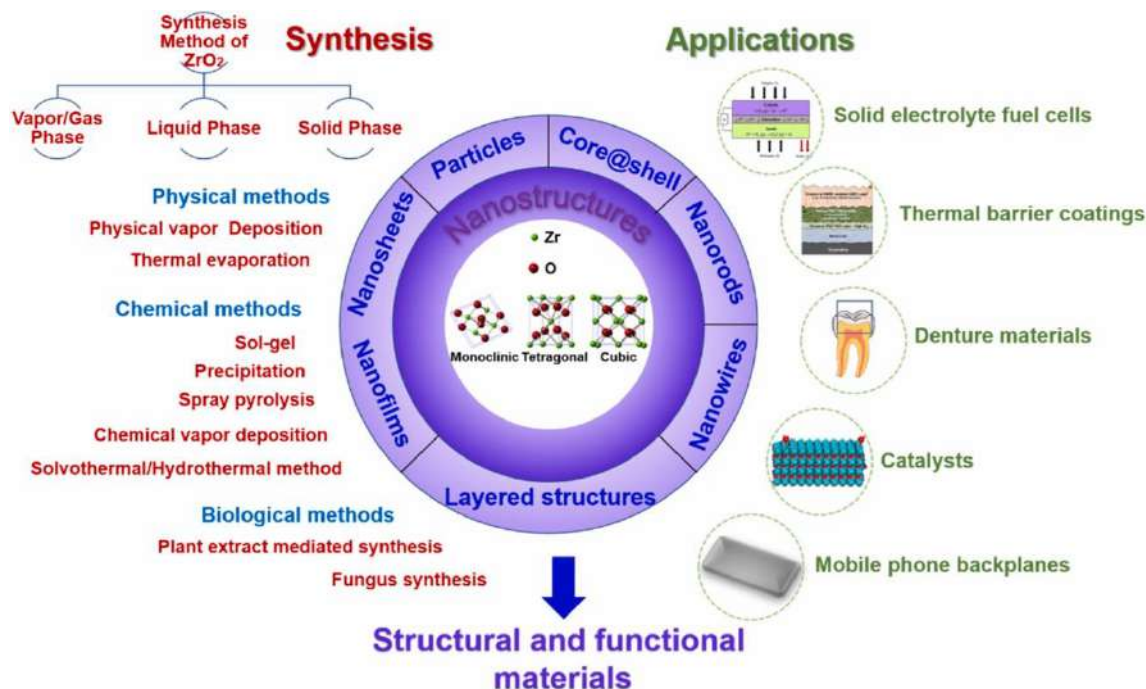


Рис.1.1. Синтез та застосування матеріалів на основі ZrO_2 [2].

1.1 Структурні властивості діоксиду цирконію

При атмосферному тиску, нелегований діоксид цирконію існує в трьох поліморфних фазах, залежно від температури: моноклінній при низьких $T < 1170^\circ\text{C}$, тетрагональній при проміжних $1170^\circ\text{C} < T < 2370^\circ\text{C}$ та кубічній при високих $T > 2370^\circ\text{C}$. Фазова діаграма тиску-температури для чистого діоксиду цирконію (рис. 1.1) описує різні поліморфні стани цього матеріалу [1,4].

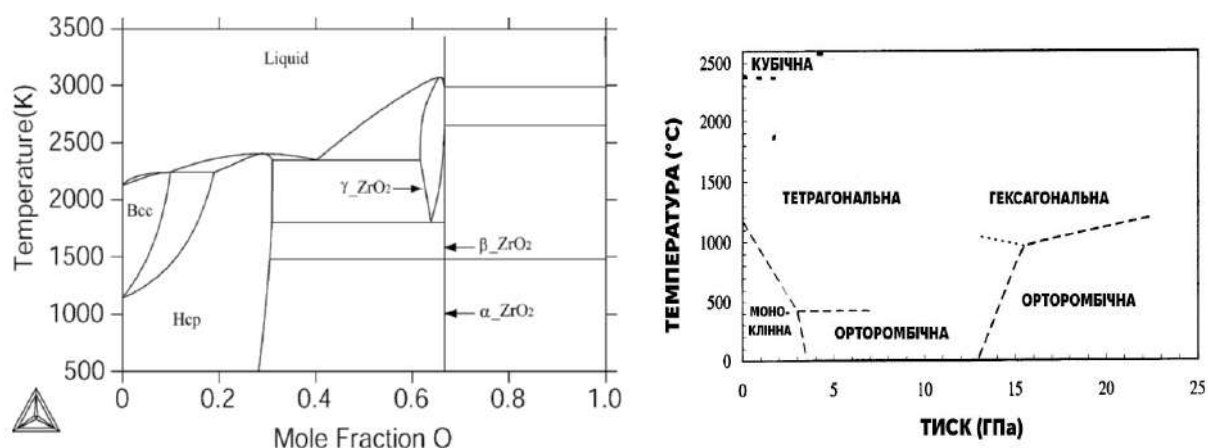


Рис.1.1.1 Фазова діаграма ZrO₂ тиску-температури для ZrO₂ без домішок [4].

Найбільш стабільною за кімнатної температури кристалічною модифікацією ZrO₂ є моноклінна, що має параметрами комірки $a = 5.1454 \text{ \AA}$, $b = 5.2075 \text{ \AA}$, $c = 5.3107 \text{ \AA}$, $\beta = 99.23^\circ$ та густину $\rho = 5.83 \text{ г/см}^3$. Тетрагональна (t) сингонія ($a=5.094 \text{ \AA}$, $c=5.27 \text{ \AA}$, $\rho=5.68\text{-}6.05 \text{ г/см}^3$) та кубічна (c) сингонія ($a = 5.065 \text{ \AA}$, $\rho = 5.80\text{-}6.09 \text{ г/см}^3$) нелегованого ZrO₂ існують лише за надвисоких температур.

В той же час, нано-ZrO₂ (порошки та нанокристалічна кераміка) можуть мати тетрагональну або кубічну структуру за рахунок великої площі поверхні нанокристалів. Однак, при збільшенні розмірів кристалітів, зокрема, в наслідок термічних обробок за високих температур, як кубічна, так і тетрагональна структури можуть трансформуватися у моноклінну. Тому, найбільш дієвим

способом їх стабілізації за кімнатної температури є легування ZrO_2 різними домішками, зокрема, Y^{3+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} та ін. [1]

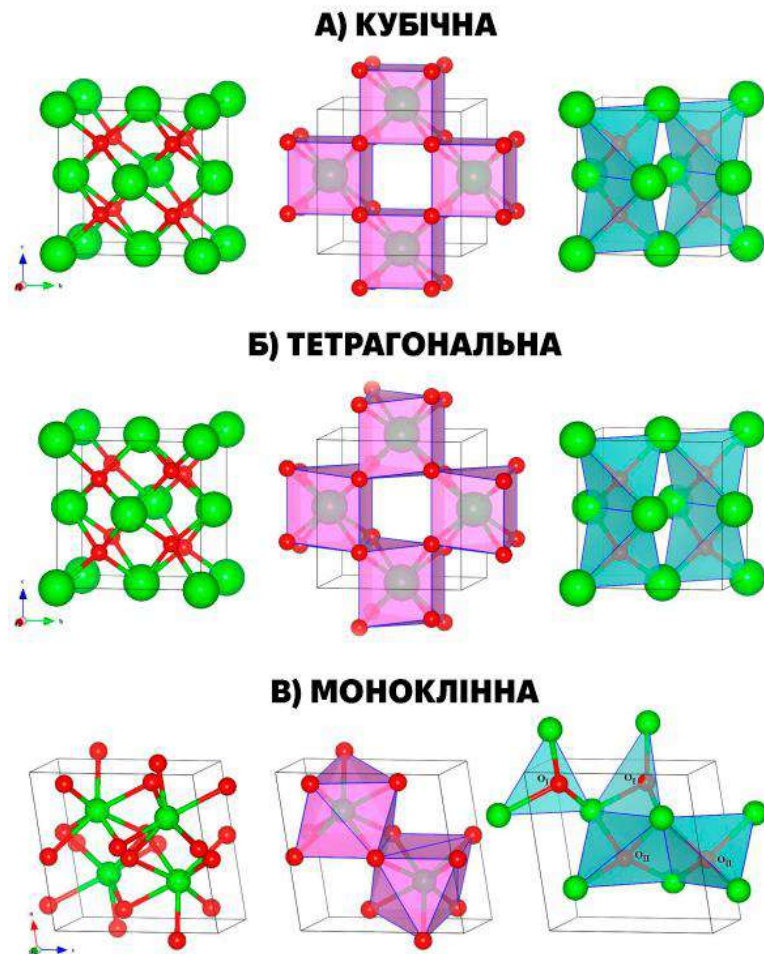


Рис.1.1.2 Кристалічні структури (а) кубічної, (б) тетрагональної, (в) моноклінної фаз ZrO_2 (ліві панелі) разом з координацією катіонів (середні панелі) та розташуванням атомів кисню (праві панелі). Зелена і червона кульки представляють атоми Zr та O , відповідно. [2]

При зниженні температури діоксид цирконію зазнає фазового переходу від кубічної до тетрагональної фази приблизно при $\sim 2300^\circ C$ і від тетрагональної до моноклінної при $\sim 1000^\circ C$. Нестабілізовані матеріали ZrO_2 складно виготовити через явище розтріскування, спричинене тетрагонально-моноклінним фазовим перетворенням, яке є мартенситним із збільшенням об'єму приблизно на 3–5%, тому, якщо зразок охолоджується, проходячи через температуру трансформації,

то модуль Юнга та міцність зменшуються, за рахунок утворення зсувних та об'ємних деформацій у моноклінній фазі. Також, зазначимо, що описане вище фазове перетворення нестабілізованого ZrO_2 супроводжується змінами електропровідності досліджуваного матеріалу [8].

1.2 Оптичні властивості діоксиду цирконію

Діоксид цирконію демонструє чудові оптичні властивості, які роблять його дуже корисним у різних сферах застосування. Маючи широку заборонену зону, яка варіюється від $E_g = 5,2$ еВ до $E_g = 5,8$ еВ, ZrO_2 є хорошим ізолятором і залишається прозорим для видимого світла, одночасно ефективно поглинаючи ультрафіолетове (УФ) випромінювання. Його високий показник заломлення, приблизно від 2,1 до 2,2 у видимому спектрі, підвищує його корисність в оптичних покриттях і багатошарових структурах. Прозорість ZrO_2 у видимій та ближній інфрачервоній областях у поєднанні з високим показником заломлення робить його цінним для лінз і оптичних волокон. Здатність ZrO_2 генерувати електронно-діркові пари під ультрафіолетовим випромінюванням робить його придатним для фотокаталітичних застосувань, включаючи очищення навколишнього середовища. Крім того, біосумісність і прозорість ZrO_2 дозволяють використовувати його в медичних пристроях і імплантатах.

Зазвичай, спектри поглинання ZrO_2 демонструють сильне поглинання ультрафіолетового випромінювання з межею поглинання близько 250-300 нм, що відповідає його широкій забороненій зоні, яка варіюється від $E_g = 5,2$ еВ до $E_g = 5,8$ еВ. Приклади спектрів поглинання для нелегованого оксиду цирконію, отриманого золь-гель методом з використанням оксихлориду та оксинітрату цирконію, наведено на рис.1.2.1, а та б, відповідно. Можна бачити наявність інтенсивного максимуму поглинання поблизу 220 нм (рис.1.2.1., а) та 197 нм

(рис.1.2.1, б), а також плече поблизу 270-300 нм. Ці особливості спектрів зумовлені специфічними електронними переходами.

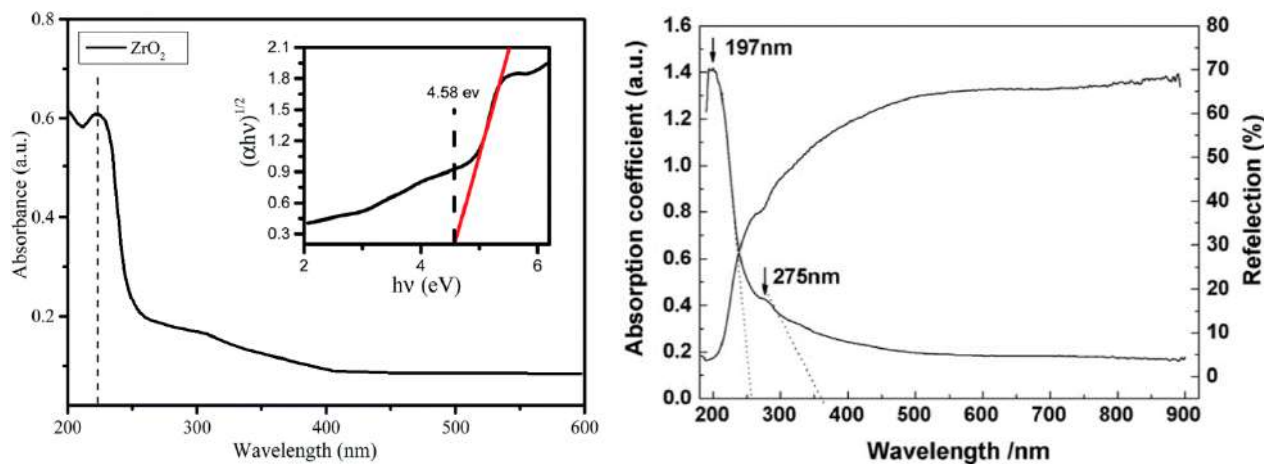


Рис.1.2.1. Спектри оптичного поглинання та відбивання нелегованого оксиду цирконію, отримані золь-гель методом з використанням оксихлориду (а) та оксинітрату (б) цирконію.

На оптичні характеристики ZrO₂ можна впливати за допомогою методу синтезу. Очікується, що для наноструктурованого ZrO₂ спектр поглинання буде змінюватися внаслідок квантоворозмірного ефекту, що зазвичай призводить до зростання E_g . Однак, поверхневі стани та власні дефекти можуть створювати локалізовані стани в межах забороненої зони, змінюючи спектр поглинання.

Спектри дифузного відбивання використовують також для оцінки ширини забороненої зони. Це дозволяє також з'ясувати вплив способу виготовлення на оптичні характеристики матеріалу. Як правило, у порошках оптична ширина зони зменшується як видно з рис. 1.2.1. Відсічки на осі енергії вказують, що $E_g = 4,5-5,0$ eV, що зумовлено наявністю дефектних станів, які можуть утворюватися не тільки за рахунок дефектів матриці, а також внаслідок відхилення атомів цирконію та кисню від стехіометричного.

Про світловипромінювальні властивості ZrO_2 відомо небагато, однак все частіше застосовуються наночастинки діоксиду цирконію у фотонних системах. Відомо їх застосування у головках для читання компакт-дисків [9].

На рис.1.2.2 наведено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) чотирьох зразків наноструктурного ZrO_2 , синтезованих за різних умов діоксиду цирконію, отримані при кімнатній температурі при довжинах хвиль збудження 290 та 300 нм [10]. Спектри ФЛ були отримані в діапазоні довжин хвиль 330-520 нм. Спектри невідпаленого зразка А та зразка Б, відпаленого при 650 °С, при збудженні світлом з довжиною хвилі 290 та 300 нм, показані на рис.1.2.2 (А). Для кожного зразка положення піку та форма смуги залишаються приблизно однаковими для різних збуджень, однак інтенсивність люмінесценції змінюється з довжиною хвилі. Для зразка А піки випромінювання спостерігаються в УФ області спектру при 385 і 387 нм. Піки випромінювання зразка Б утворені при 402 і 404 нм, на межі ультрафіолетової та видимої областей, що відповідають фіолетовому випромінюванню, також вони демонструють підвищену інтенсивність порівняно зі зразком А, що можна пояснити існуванням дефектних станів. Основним джерелом дефектів є кисневі вакансії, які можуть утворюватися як в об'ємі зерен, так і біля їх поверхні. У випадку наноструктурного ZrO_2 , кількість «приповерхневих» вакансій може перевищувати кількість «об'ємних» оскільки нанопорошки мають доволі велику площу поверхні [10].

На рис.1.2.2 (Б) показано спектри випромінювання зразків В і Г. Спектри випромінювання з максимумами при 410 і 414 нм були отримані, коли зразок В збуджувався світлом з довжиною хвилі 290 і 300 нм, відповідно. Інтенсивність ФЛ та положення піку практично співпадають при різних довжинах хвилі збудження, але форма смуги змінюється переважно в області 330-380 нм, що свідчить про наявність ще одної компоненти, яка краще збуджується короткохвильовим світлом. Порівняння спектрів ФЛ для зразка Г показує на збіг максимумів смуг ФЛ, які спостерігаються при 407 і 408 нм, відповідно.

Зсув смуги ФЛ для зразка В, відпаленого при 750 °С, порівняно зі зразком Г, відпаленого при 850 °С, пов'язувався авторами роботи [10] з утворенням поверхневих дефектних станів, зокрема, кисневих вакансій.

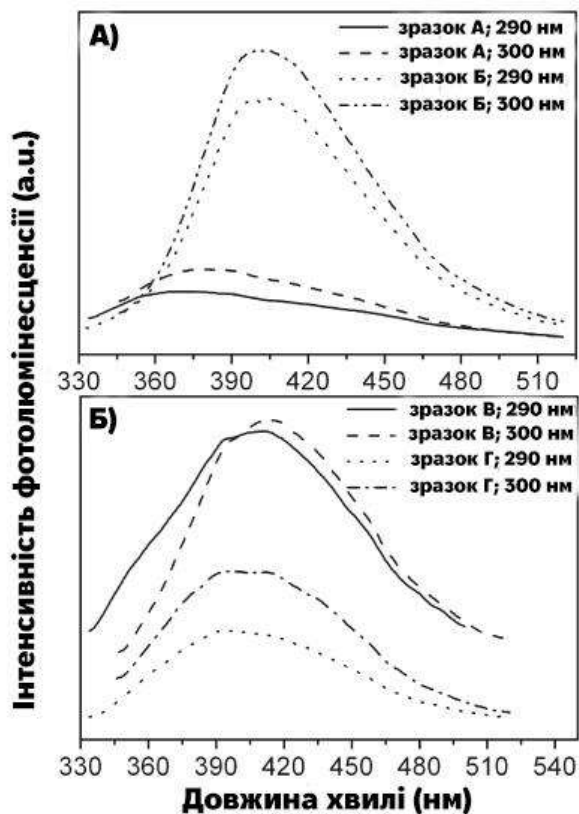


Рис.1.2.2 Спектри фотолюмінесценції зразків А та Б (А) і зразків В та Г (Б), зареєстровані при збудженні світлом з довжиною хвилі 290 та 300 нм, відповідно [10]. Відпал зразків проводився при 650 °С (Б), 750 °С (В) та 850 °С (Г). Спектр ФЛ зразка А відповідає невідпаленому зразку.

Таким чином, можна бачити, що відпал призводить до значної трансформації спектрів ФЛ, які мають складну природу. Внесок кожної з компонент залежить від умов термічних обробок та довжини хвилі збудження. Тому необхідно враховувати структурну трансформацію (зміну розмірів зерен, утворення дефектів, тощо), яка, в свою чергу, призводить до зміни оптичних характеристик нелегованого ZrO_2 . Оскільки більшість застосувань ZrO_2 потребує його легування, то введення домішок також буде впливати на

структурні та оптичні характеристики зразків. Тому встановлення зв'язку між цими характеристиками є важливим. При цьому є бажаним використання неруйнівних та експресних методів дослідження, зокрема, спектроскопії оптичного поглинання та комбінаційного розсіяння світла.

РОЗДІЛ 2

ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ МІДЮ НА СТРУКТУРНІ ТА ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

Відомо, що наноструктурні порошки ZrO_2 є привабливими для використання у каталізі. Проте, їх легування міддю дозволяє суттєво підсилити їх каталітичну активність, не змінюючи практично їх вартість у порівнянні з використанням каталізаторів на основі благородних металів.

Відомо, що у стані Cu^{2+} мідь має іонний радіус $0,72 \text{ \AA}$, який є близьким до іонного радіусу Zr^{4+} ($0,8 \text{ \AA}$). Мідь має вищу металеву активність, ніж цирконій, тому іони міді можуть заміщувати катіони цирконію у ґратці ZrO_2 .

Створення та дослідження властивостей композитів на основі $Cu-ZrO_2$ є актуальним. При цьому є необхідним визначення залежності їхніх властивостей від просторової локалізації міді. Показано, що мідь, присутня на поверхні кристалітів або в їх приповерхневій зоні, відповідає за каталітичну активність композиту, його антибактеріальні властивості, а також сприяє спіканню кераміки. Мідь, локалізована всередині нанокристалів, впливає на їх структурні характеристики і призводить до збільшення кількості вакансій кисню, необхідних для компенсації заряду Cu^{2+} . Зміну кількості кисневих вакансій можна спостерігати за допомогою методу електронного парамагнітного резонансу, а також при вивченні спектрів поглинання світла [5,6].

Зміни у відносних концентраціях фаз із вмістом міді показані на рис. 2.1 для $Cu-ZrO_2$ з вмістом 2–20 мол.% Cu , виготовлених методом співосадження. Співвідношення внеску тетрагональної та кубічної фаз оксиду цирконію змінюється на користь кубічної фази при зростанні концентрації міді. Це свідчить про те, що високі концентрації міді сприяють утворенню та стабілізації кубічного ZrO_2 [7].

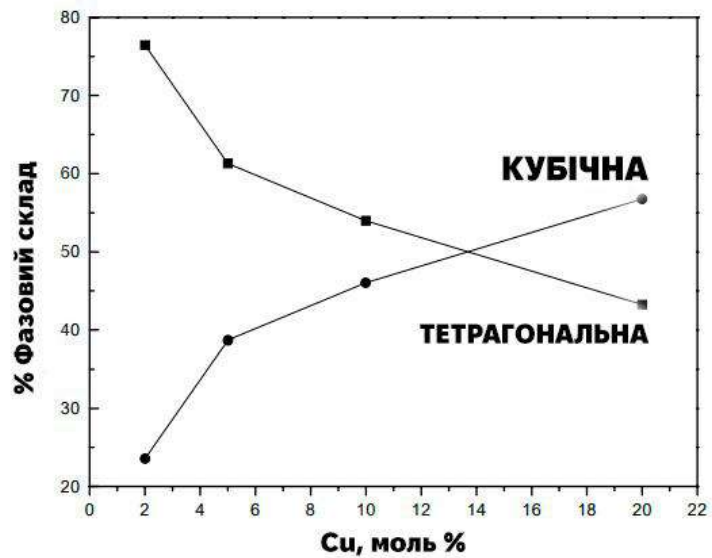


Рис.2.1 Зміна відносної концентрації тетрагональної та кубічної фаз як функція концентрації міді в діоксиду цирконію. (■) Тетрагональна; (●) кубічна [7].

На рис.2.2 показано зміну об'єму елементарної комірки кубічної фази як функцію концентрації міді. Зменшення об'єму комірки при збільшенні концентрації домішки вказує на заміщення міді в решітці діоксиду цирконію [7].

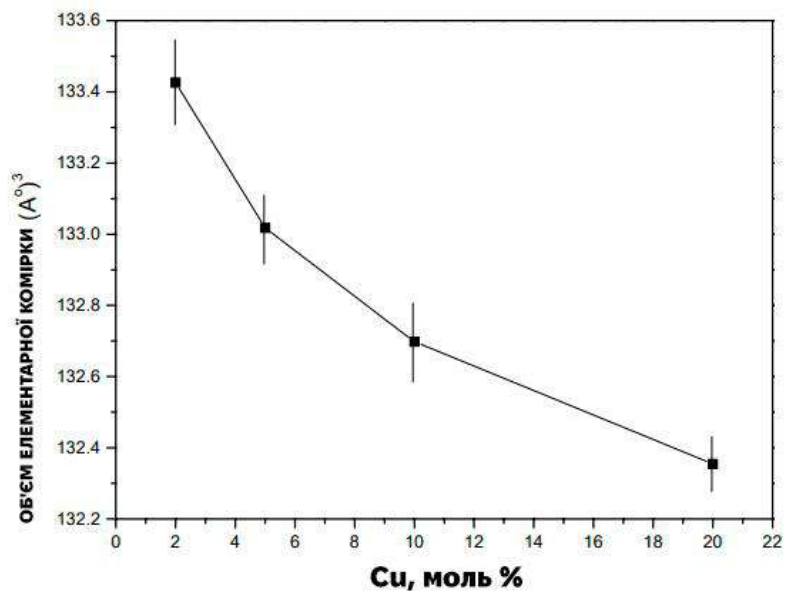


Рис.2.2 Зміна об'єму елементарної комірки кубічної фази залежно від концентрації міді [7].

На рис.2.3 показано зміну розміру кристаліту та відносної кількості кубічної фази при змінному вмісті міді. Згідно із спостереженням, розмір кристалітів кубічної фази зменшується від 26 нм до приблизно 8 нм зі збільшенням вмісту міді від 2 до 20 мол.% відповідно. Таким чином, діоксид цирконію стабілізується в кубічній фазі при меншому розмірі кристалітів і більш високому вмісті міді [7].

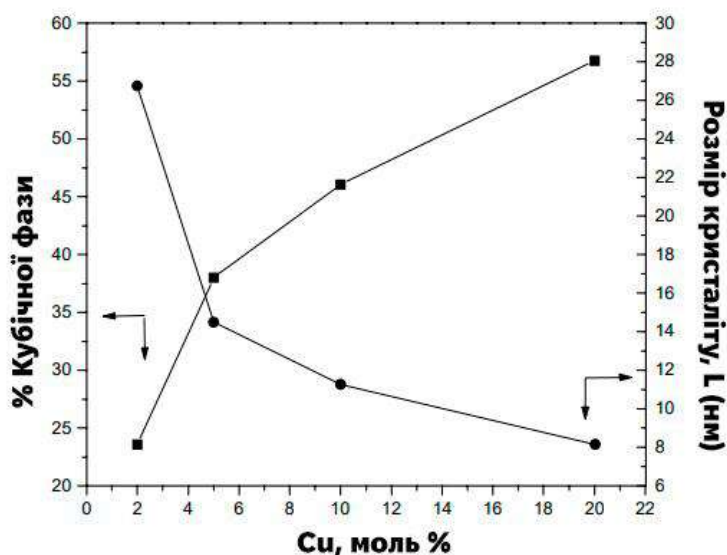


Рис.2.3 Зміна розміру кристаліту та відносного відсотка кубічної фази з різним вмістом міді. (■) Відсоток кубічної фази; (●) розмір кристаліту [7].

Наночастинки ZrO_2 схильні до агломерації під час синтезу. На рис.2.4 зображено мікрофотографії ZrO_2 (рис. 2.4(А)) з агломерованими структурами, розміром приблизно 400–450 нм. Мікрофотографія $Cu-ZrO_2$ (рис. 2.4(Б)) показує, що частинки мають розмір приблизно 22 нм, що відповідає кубічній фазі, отже, легування оксиду цирконію міддю зменшує розмір частинок, як було зазначено вище [3].

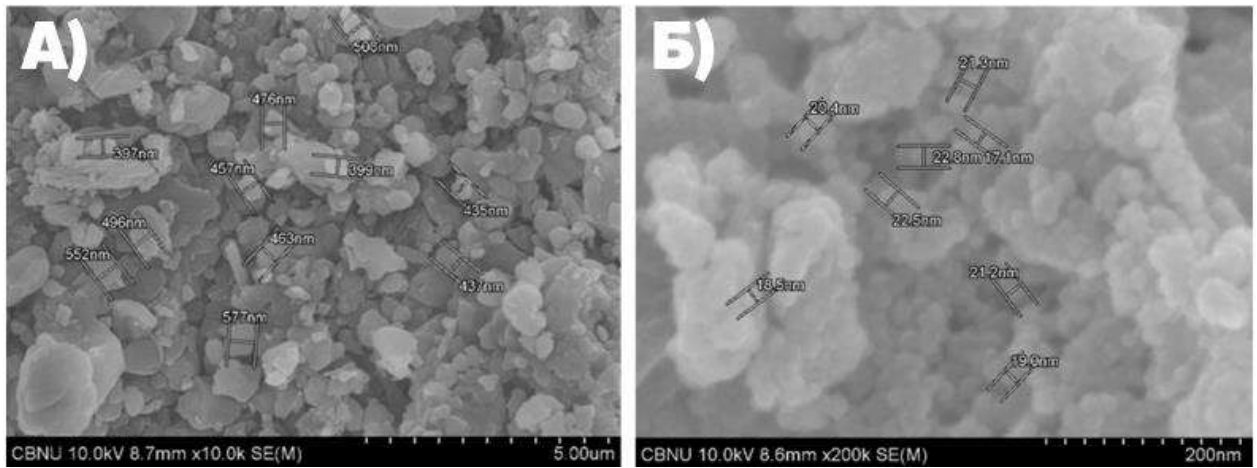


Рис.2.4 Зображення наночастинок ZrO_2 (А) і $Cu-ZrO_2$ (Б) [3].

Згідно з інформацією, зазначеною вище, ZrO_2 містить внутрішні дефекти, такі як вакансії та міжвузлові атоми Zr і O , які безпосередньо впливають на люмінесцентні властивості. Було відзначено, що легований ZrO_2 демонструє покращені характеристики в наноелектронних та оптичних пристроях. На рис.2.5 наведено спектри оптичного поглинання зразків нелегованого (S1) та легovanого міддю ZrO_2 (S2, S3) для різних концентрацій міді [11]. Можна бачити, що легування міддю призводить до значної трансформації спектру поглинання. Дійсно, у нелегованому зразку спостерігалася одна широка смуга поглинання в області 200 – 700 нм з максимумом поблизу 330-340 нм. У спектрах поглинання зразків $Cu-ZrO_2$ реєструються дві, добре відокремлені, смуги з максимумами при 270-280 нм та поблизу 750-800 нм. Аналіз структурних характеристик цих зразків, проведених авторами [11], виявив, що при легуванні міддю значно зменшується середній розмір зерен – від 30.19 нм (S1) до 8.19 (S2) та 7.38 (S3) нм. На думку авторів, це пов'язано з тим, що домішки, які знаходяться на поверхні зерен, перешкоджають зростанню зерен за розмірами в області міжзеренних границь. При цьому вона вказують на виникнення значних напружень, які сприяють виникненню приповерхневих дефектів, що впливають на ширину забороненої зони матеріалу. Аналіз залежності коефіцієнта поглинання (α) від енергії фотону ($h\nu$) як $\alpha h\nu = (h\nu - E_g)^{1/n}$,

де показник n вказує на природу типу оптичного переходу, а саме $n=1/2, 3/2, 2$ та 3 відповідає прямому дозволеному, прямому забороненому, непрямому дозволеному та непрямому-забороненому переходам, відповідно. Отже, оскільки оксид цирконію є прямозонним матеріалом, то екстраполяція лінійної ділянки цієї залежності до осі енергій вказує на величину ширини забороненої зони. На рис.2.5, б-г наведено залежності для $(\alpha h\nu)^2=f(h\nu)$ для зразків S1- S3, які вказують на зростання забороненої зони зразків від $E_g = 3,27$ еВ для нелегованого зразка S1 до $E_g = 3,305$ та $3,352$ еВ для легованих зразків S2 та S3.

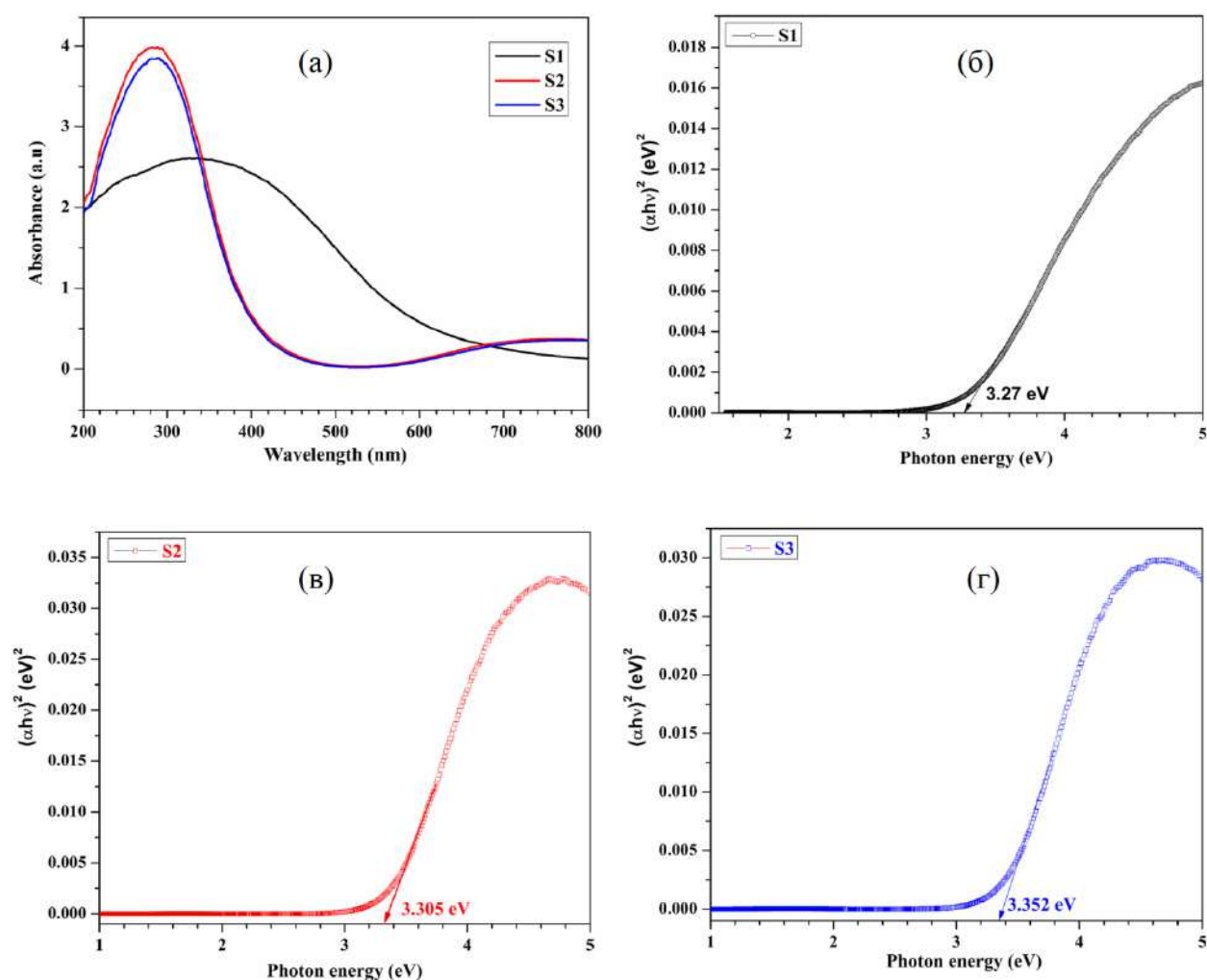


Рис.2.5 Спектри оптичного поглинання нелегованого (S1) та легованих міддю з концентрацією 0,3 ваг.%(S2) та 0,5 ваг.%(S3) зразків ZrO₂ [11].

Порівняння отриманих результатів зі значенням $E_g = 5,0 - 5,8$ еВ для монокристалічного ZrO₂ призводить до висновку про значний вплив

поверхневих дефектних станів на ширину забороненої зони порошків у порівнянні з монокристаллами, тоді як легування порошків міддю сприяє зростанню E_g , зокрема, завдяки зменшенню розмірів зерен та прояву квантоворозмірних ефектів. Додатковим доказом цього спостереження є аналіз спектрів ФЛ, яка, як відомо, є доволі чутливою до появи та трансформації різного роду дефектів, а також до зміни ширини забороненої зони.

На рис.2.6 наведено спектри ФЛ нелегованого (S1) та легованих Cu наночастинок ZrO_2 (S2, S3), зареєстровані при довжині хвилі збудження 350 нм. Можна бачити, що смуга ФЛ має декілька компонент. Зокрема, для зразка S1 їх максимуми спостерігаються при 389 та 437 нм, а для легованих зразків S2 та S3 – при 409 та 468 нм і при 415 та 459 нм, відповідно.

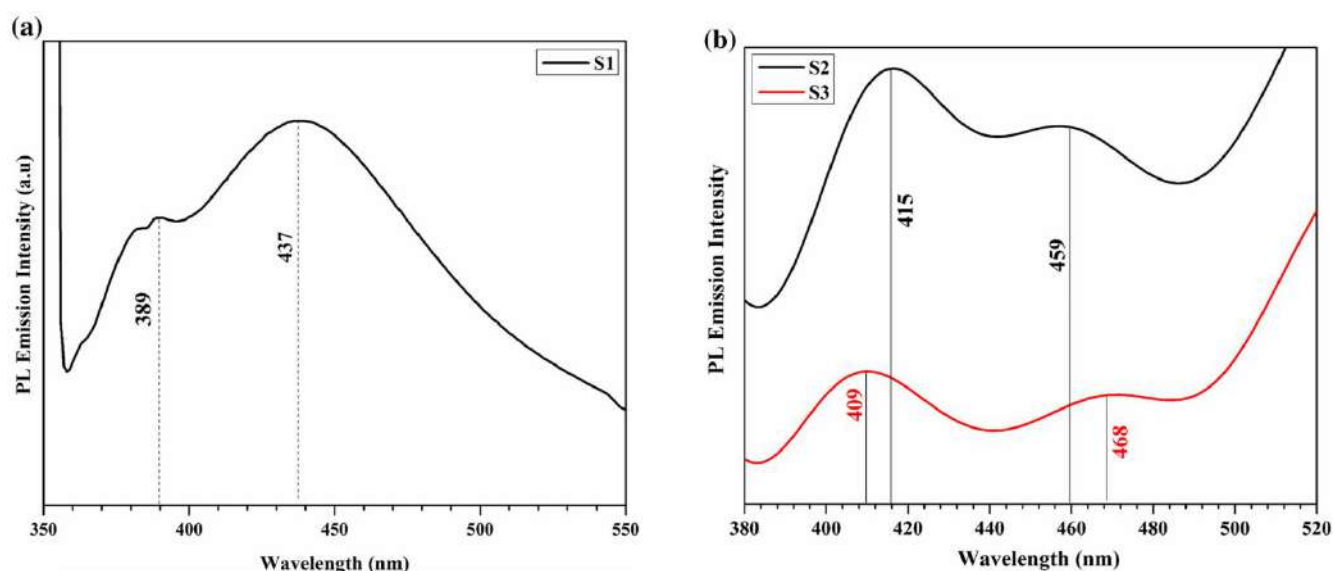


Рис.2.6 Спектри ФЛ нелегованого (А) та легованих міддю нанопорошків ZrO_2 (Б) [11].

У роботі зазначено, що рівень вакансії кисню, іонізованої із зони провідності ZrO_2 (так званий, F-центр), спостерігається при 389 нм, а смуги при 409, 415 і 437 нм відповідають вакансіям цирконію. Ці смуги, зазвичай, пов'язуються з крайовою люмінесценцією внаслідок рекомбінації вільних екситонів. У той же

час, смуги з максимумами при 459 і 468 нм автори відносять до дефектів, чії енергетичні рівні знаходяться в середині забороненої зони ZrO_2 . Автори роботи [11] зазначають, що широка смуга ФЛ нелегованого оксиду цирконію пов'язана з Zr-O комплексами, зв'язаними з власними дефектами. Спектри ФЛ легованих зразків мають меншу напівширину та меншу інтенсивність ФЛ (рис.2.6). Збільшення вмісту міді (зразок S3) призводить до її подальшого зменшення, що пояснюється дифузією Cu^{2+} з об'єму зерен ZrO_2 на їх поверхню, зменшення кількості центрів рекомбінації, зумовлених Cu_{Zr}^{2+} . Однак, це призводить до зростання кількості міді на поверхні зерен, що сприяє підвищенню фото-каталітичної активності порошків, як це показано у роботі [11]. Таким чином, керування вмістом міді та її просторовим розподілом є важливим для отримання високої каталітичної активності матеріалів. Слід також зазначити, що «поверхнева» мідь сприяє також кращому спіканню кераміки та її зміцненню. Таким чином, пошук технологічних умов виготовлення легованих порошків оксиду цирконію, які дозволяють контролювати розмір зерен та просторовий розподіл міді є актуальним для одержання порошків та кераміки з заданими характеристиками.

РОЗДІЛ 3

МЕТОДИ ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

Існують різні методи синтезу наноструктур ZrO_2 , такі як гідротермальний, золь-гель, співосадження та змочування. Нижче наводяться відомості про два основних метода, які були використані у даному дослідженні.

3.1 Метод співосадження

Метод співосадження вважається перспективним з огляду на його переваги щодо простоти та можливості контролю мікроструктури отриманих матеріалів. Однак нанокристалічні порошки, отримані цим методом, мають різні характеристики форми, розміру та дисперсності частинок, залежно від вибраного осаджувача. Найчастіше використовуються гідроксид та бікарбонат амонію [19].

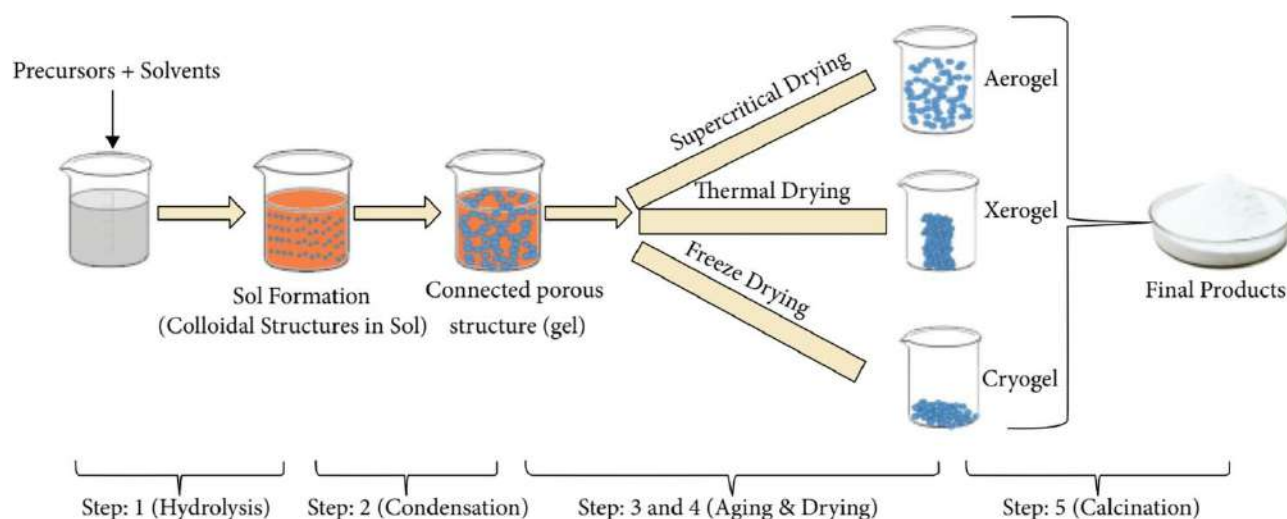


Рис. 3.1.1. Етапи виготовлення порошків методом осадження

Сумісне осадження полягає у перериванні хімічної реакції між компонентами розчину. Під час виготовлення зразків, прекурсори розчиняють в дистильованій воді, після чого додають до розчину для осадження, інтенсивно перемішуючи магнітною мішалкою при кімнатній температурі до утворення білого осаду. Згодом осад відфільтровують, промивають дистильованою водою та сушать, щоб далі піддати термічній обробці при різних температурах для кристалізації частинок.

3.2 Метод змочування

Метод змочування для легування має свої переваги, оскільки використовує вже синтезований оксид цирконію. Легуючу речовину розчиняють у дистильованій воді, що дозволяє точно контролювати її концентрацію для досягнення потрібних властивостей. Потім до отриманого розчину додають порошок оксиду цирконію, нагрівають до 50-60 °C і перемішують протягом декількох годин за допомогою магнітної мішалки. Після цього підвищують температуру до 90 °C і випаровують воду при постійному перемішуванні протягом 24-48 годин. Після отримання осаду, його додатково висушують при 150 °C, щоб видалити залишки молекул води. Отриманий матеріал відпалюють за більш високих температур, що досягти легування об'єму зерен за рахунок дифузії домішки з його поверхні.

РОЗДІЛ 4

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИГОТОВЛЕНИХ ЗРАЗКІВ

Оптичні властивості зразків легованого міддю та нелегованого оксиду цирконію було досліджено за допомогою методів оптичного поглинання, спектроскопії комбінаційного розсіювання, а також інфрачервоної спектроскопії, які є неруйнівними методами.

4.1 Спектри дифузного відбивання

Спектроскопія дифузного відбивання в ультрафіолетовому, видимому та ближньому інфрачервоному діапазонах є найбільш універсальною спектроскопічною технікою. Вона вказує на розподіл інтенсивності світла, яке розсіюється від поверхні. Дифузне відбивання відбувається тоді, коли поверхня не має рівномірної мікроструктури, що спричиняє розсіювання світла. У спектрі співвідношення світла, розсіяного нескінченно товстим шаром, і світла, розсіяного ідеальним непоглинаючим еталонним зразком, вимірюється як функція довжини хвилі [13].

Однак її основним недоліком є те, що спектри складні і зазвичай охоплюють кілька широких смуг, що перекриваються.



Рис.4.1.1 Приклади дзеркального та дифузного відбивання [15].

Основна концепція волоконно-оптичного спектрометра для вимірювання спектру дифузного відбиття в стаціонарному режимі від певного середовища полягає в тому, щоб спочатку виміряти широкосмуговий сигнал із спектральною роздільною здатністю після того, як світло пройде через це середовище. Воно взаємодіє з середовищем за допомогою оптичних волокон, які знаходяться у контакті з середовищем. В проведених дослідженнях вимірювання проводилось за допомогою спектрометра BLACK-Comet-SR, зонду R600-8-UVVIS-SR та ксенонової лампи, як джерела світла. Світло від лампи потрапляє на поверхню досліджуваного зразка за допомогою оптоволоконного кабелю. Відбите від поверхні зразка світло реєструється спектрометром за допомогою програми SpectraWiz. Важливим є дотримання однакової відстані від зразку до детектора задля забезпечення мінімальної похибки вимірювань [14].

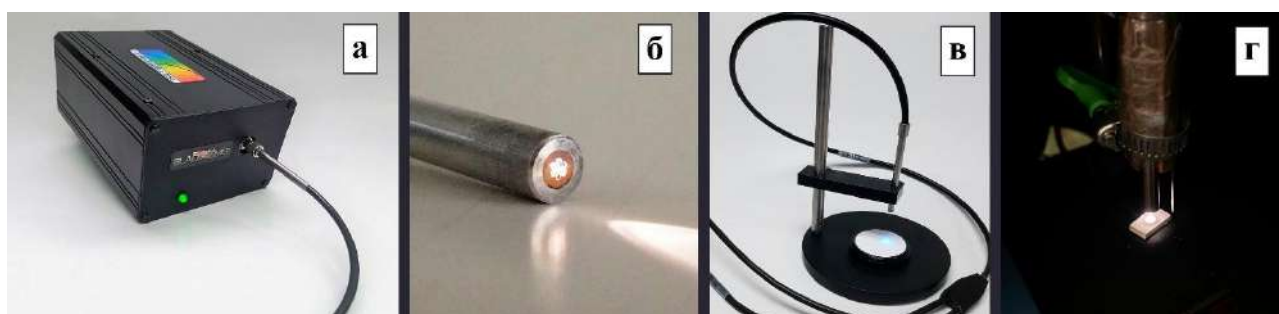


Рис.4.1.2 (а) – спектрометр BLACK-Comet-SR, (б) – зонд R600-8-UVVIS-SR, що складається з 7 датчиків, розташованих навколо одного з волоконми діаметром 600 мкм, (в) – установка із зондом, що направлений на стандарт, (г) – вимірювання спектру дифузного відбивання зразку $ZrO_2-5\%CuO$.

Спектри оптичного поглинання, що використовуються в роботі для аналізу оптичних властивостей оксиду цирконію, було отримано за допомогою перетворення Кубелки–Мунка спектрів дифузного відбивання:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S}, \quad (4.1)$$

де R_{∞} - коефіцієнт відбиття ідеально білого стандартного зразка, K і S – коефіцієнти поглинання та розсіювання відповідно. Спектри зображуються на рисунку як $F(R_{\infty})$ від довжини хвилі в ультрафіолетовій області спектру [12].

Розрахунок величини поглинання базується на кількості світла, яке або відбивається або розсіюється зразком, або на кількості світла, що проходить через нього. Якщо все світло проходить через зразок і не поглинається, то абсорбція дорівнює нулю, а пропускання - 100%. У протилежному випадку, якщо світло не проходить через зразок, абсорбція стає нескінченною, а відсоток пропускання - нуль.

4.2 Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла

Спектроскопія комбінаційного розсіювання світла – неруйнівна експериментальна техніка дослідження коливальних та структурних властивостей матеріалів, що базується на явищі розсіювання світла молекулами. Вона використовує молекулярні вібрації, а не електронні переходи для визначення складу та структури речовини. Важливою проблемою, до якої застосовується цей метод, є ідентифікація структур, що існують або співіснують у досліджуваних зразках.

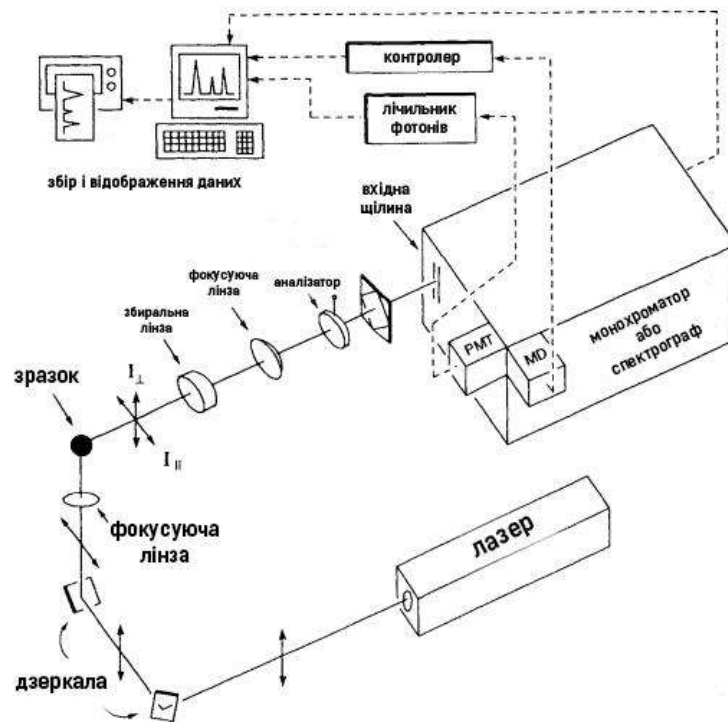


Рис.4.2.1 Схематичне зображення основних компонентів спектрометра [16].

Спектри комбінаційного розсіяння світла для порошку ZrO_2 відпаленого при різних температурах, зображено на рис. 4.2.2. При $650^\circ C$ основні смуги знаходяться при $176, 188, 471 \text{ см}^{-1}$, при $750^\circ C$ смуги з'являються при $178, 188, 332, 346, 379, 474, 612, 637 \text{ см}^{-1}$, що стають чітко вираженими при підвищенні температури відпалу до $850^\circ C$. Ці смуги відносяться до моноклінної фази не легованого діоксиду цирконію, тож можна зробити висновок, про моноклінну фазу досліджуваних зразків, причому слідів тетрагональної фази не спостерігалось [17].

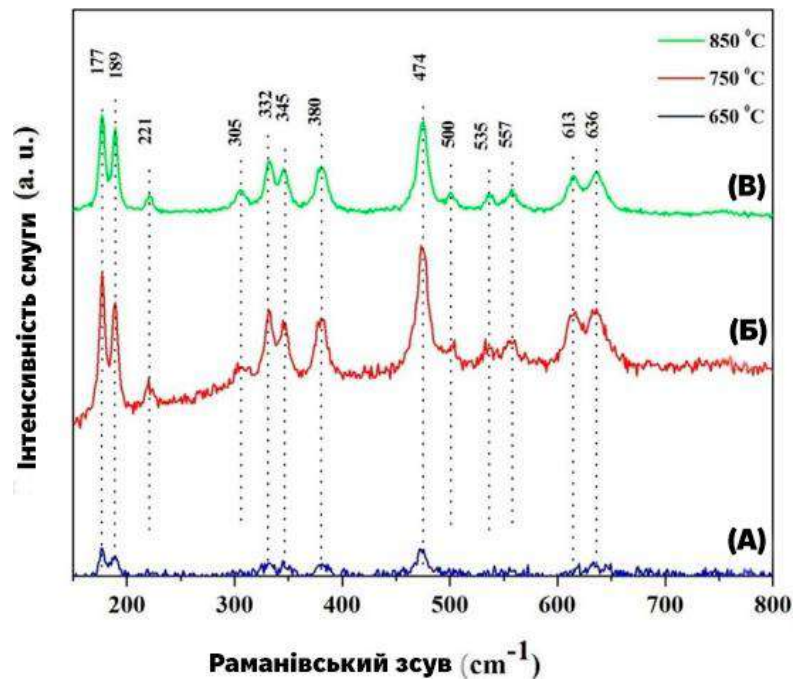


Рис. 4.2.2 Спектри комбінаційного розсіяння світла для зразків ZrO_2 , відпалених за температури $650^\circ C$ (А), $750^\circ C$ (Б), $850^\circ C$ (Г) [17].

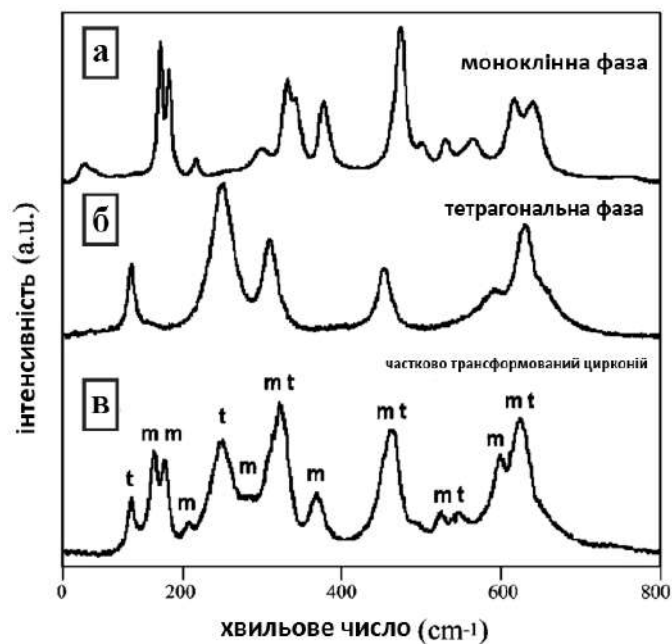


Рис.4.2.3 Спектри комбінаційного розсіювання моноклінної (а) та тетрагональної (б) фаз діоксиду цирконію. Спектр (в) ілюструє область, що зазнала часткового перетворення з тетрагональної структури в моноклінну. Тетрагональна та моноклінна смуги позначаються відповідно t та m [22].

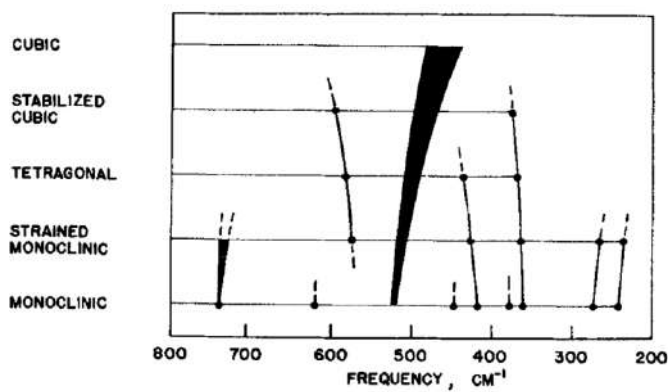


Table I. Raman Frequencies of Zirconia Polymorphs (cm⁻¹)

Metastable cubic	Stabilized cubic	Tetragonal	Monoclinic
490 w,b	625 m,b	640 s	638 m
	480 w,b	615 ?	617 m
	360 w,b	561 w	559 w
	250 w,b	536 w	538 w
	150 w,b	473 s	502 w
		380 m	476 s
		332 m	382 m
		263 s	348 m
		223 w	337 m
		189 s	307 w
		179 s	223 w
		148 s	192 s
			180 s
			104 m

NOTE: w=weak, m=medium, s=strong, and b=broad.

Рис.4.2.4 Частоти фононів різних фаз ZrO₂. Широкими смугами позначено області, в яких спектральне положення смуги коливань може варіюватися в залежності від історії порошків та способу їх виготовлення. Основні положення коливальних мод зазначені у таблиці I. Адаптовано з [22].

Використання неруйнівного методу КРС для дослідження зразків дозволяє отримати детальну інформацію про структурну трансформацію оксиду цирконію, а також спостерігати дестабілізацію кубічної та тетрагональної структури, не пошкоджуючи зразки механічно. Подібні результати дозволяє отримати і спектроскопія інфрачервоного поглинання [23].

4.3 Інфрачервона спектроскопія.

Інфрачервона спектроскопія – один із найефективніших методів неруйнівного аналізу, що використовується для виявлення зміни кристалічних фаз досліджуваних зразків. Інфрачервоні спектри більш чутливі, ніж спектри рентгенівської дифракції щодо невеликих змін кристалічної решітки ZrO₂. Піки в ІЧ-спектрі відповідають збудженням коливальних мод молекул у зразку і, таким чином, пов'язані з різними хімічними зв'язками та функціональними групами, присутніми в молекулах.

Молекулярне поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області спектра сприяє переходам між обертальним і коливальним рівнями енергії основного (найнижчого) електронного енергетичного стану.

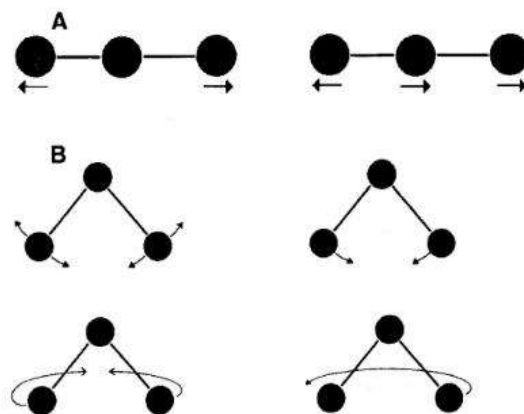


Рис.4.3.1 Типи молекулярних коливань: А – розтягуючі, В – згинальні [20].

Принцип дії типового дисперсійного інфрачервоного спектрометра (рис. 4.5) заснований на проходженні випромінювання від поліхроматичного джерела через кювету зі зразком, та потраплянні на монохроматор, яким може бути призма або дифракційна ґратка. Після чого інфрачервоне випромінення, розкладене в спектр, проходить через щілину та детектор зчитує інтенсивність сигналу. За рахунок повороту призми чи ґратки досягається прохід по всьому спектральному діапазону, тобто в щілину по черзі потрапляє випромінювання з різними довжинами хвиль, що дозволяє записати спектр [21].

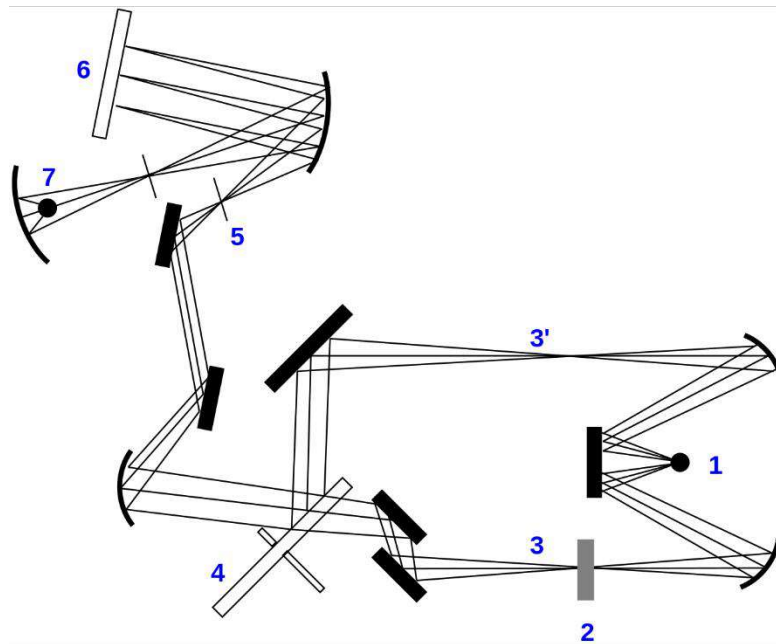


Рис.4.3.2 Оптична схема двопроменевого дисперсійного ІЧ спектрометра: 1 — джерело, 2 — зразок, 3 — промінь, що проходить через зразок, 3' — промінь порівняння, 4 — дзеркало зі секторами, 5 — щілини, 6 — ґратка, 7 — детектор [21].

Слід зазначити, що при дослідженні порошків, плівок та кераміки використовуються різні конфігурації цього методу та відповідні приладдя. Зокрема, порошки, як правило, змішують з порошком KBr, виготовляють таблетки та вимірюють спектри пропускання подібно тому, як це відбувається для плівок. З іншого боку, коливальні спектри порошків та непрозорої кераміки можна досліджувати у конфігурації дифузного відбивання.

Нижче наведено приклади спектрів отриманих в обох конфігураціях для порошків нелегованого та легovanого оксиду цирконію. Порівняння спектрів ІЧ пропускання та відбивання вказує на їх схожість. Оскільки у літературі, зазвичай, зустрічається більше інформації щодо спектрів пропускання, саме подібність спектрів відбивання та пропускання для одного і того ж матеріалу дозволяє використовувати літературні дані по спектрам ІЧ пропускання для аналізу і спектрів відбивання.

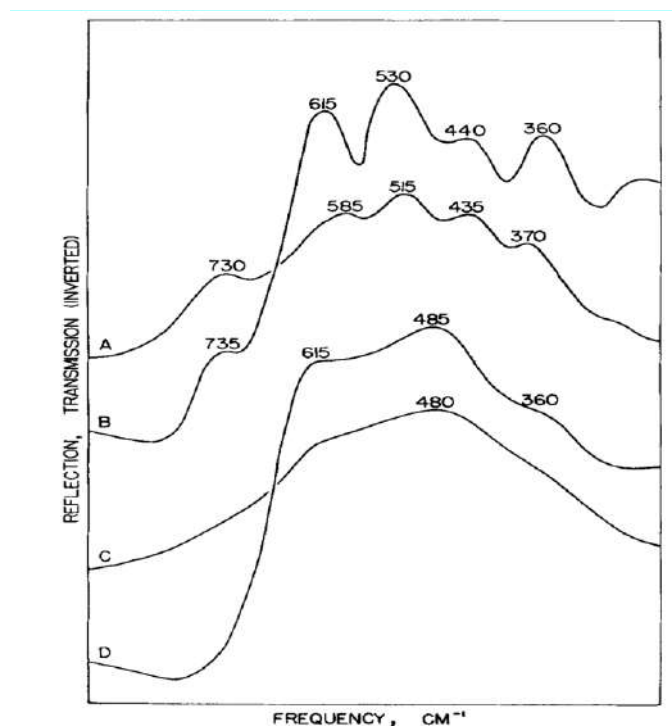


Рис.4.3.3 Спектри відбивання діоксиду цирконію та відповідні спектри пропускання порошку. (А) Відбиття від комерційного ZrO_2 стабілізованого MgO , (В) пропускання того самого матеріалу у вигляді порошку, (С) відбиття від 6 мол.% $Y_2 O_3$ -стабілізованого кубічного ZrO_2 , і (D) пропускання того самого подрібненого матеріалу. Шкали ординат зміщені для наочності [23].

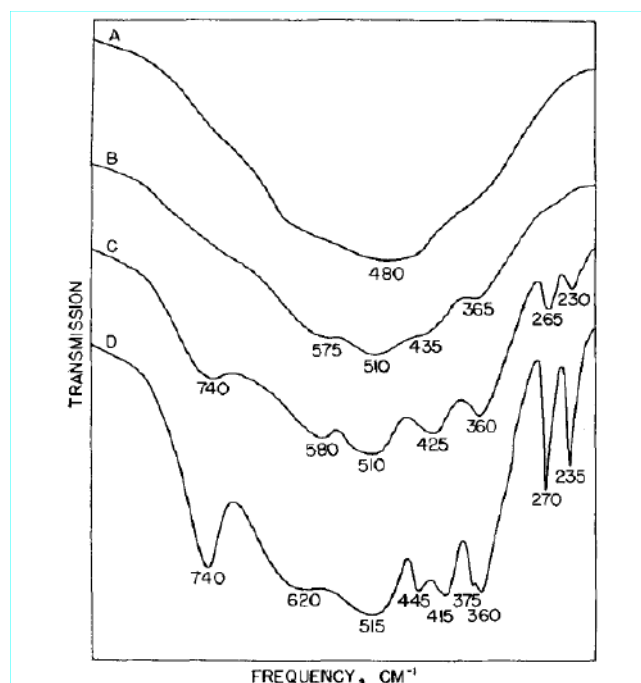


Рис.4.3.4 Спектри пропускання порошку діоксиду цирконію. (А) 6,5 моль% $Y_2 O_3$ -стабілізованого кубічного ZrO_2 , (В) 3 моль% $Y_2 O_3$ -стабілізованого тетрагонального ZrO_2 , (С) напружена моноклінна фаза, отримана шляхом

нагрівання метастабільної кубічної фази протягом 24 годин при 766°C, і (D) не деформований моноклінний комерційний зразок.

На положення максимумів впливає легування домішками, оскільки на енергетичні характеристики впливають маса іонів, довжина зв'язку та величина кута між зв'язками. У випадку оксиду цирконію легування катіонами з більшим атомним номером буде призводити до зсуву положення піку у низькоенергетичний бік. Однак, легування також сприяє стабілізації тетрагональної та кубічної фаз, що віддзеркалюється у зменшенні кількості різних коливань. Ці фактори потрібно приймати до уваги при аналізі ІЧ спектрів.

РОЗДІЛ 5

ВИГОТОВЛЕННЯ ПОРОШКІВ ZrO_2 , ЛЕГОВАНОГО МІДІЮ, ТА КЕРАМІКИ НА ЇХ ОСНОВІ

5.1 Синтез порошків методом змочування.

Для того, щоб отримати порошки з контрольованою часткою легуючої речовини, використовувався метод змочування. Процес синтезу полягає в отриманні розчину металевих солей. Нітрат міді $Cu(NO_3)_2$ було розчинено у дистильованій воді, до отриманого розчину додали промисловий порошок ZrO_2 та перемішували, нагріваючи до $60^\circ C$, протягом двох годин за допомогою магнітної мішалки задля забезпечення рівномірного розподілу домішок на поверхні зерен.



Рис.5.1.1 (а) розчин нітрату міді у дистильованій воді, (б) розчин після додавання до нього порошку діоксиду цирконію, (в) вигляд матеріалу після випаровування води, (г) порошок після висушування та перетирання.

Після перемішування, нагрівання до 90 °С та витримування протягом 8 годин вода випаровувалася, а отриманий матеріал (рис.5.1.1., в) висушували протяго 4 годин при 150 оС, охолоджували та перетирали, щоб отримати порошок (рис.5.1.1.г). Подальший відпал порошоків проводився у муфельній печі на повітрі протягом $t=2$ год за температур 400, 600, 800 та 1000 °С. Відпал порошоків та кераміки проводився одночасно (рис.5.1.2.)

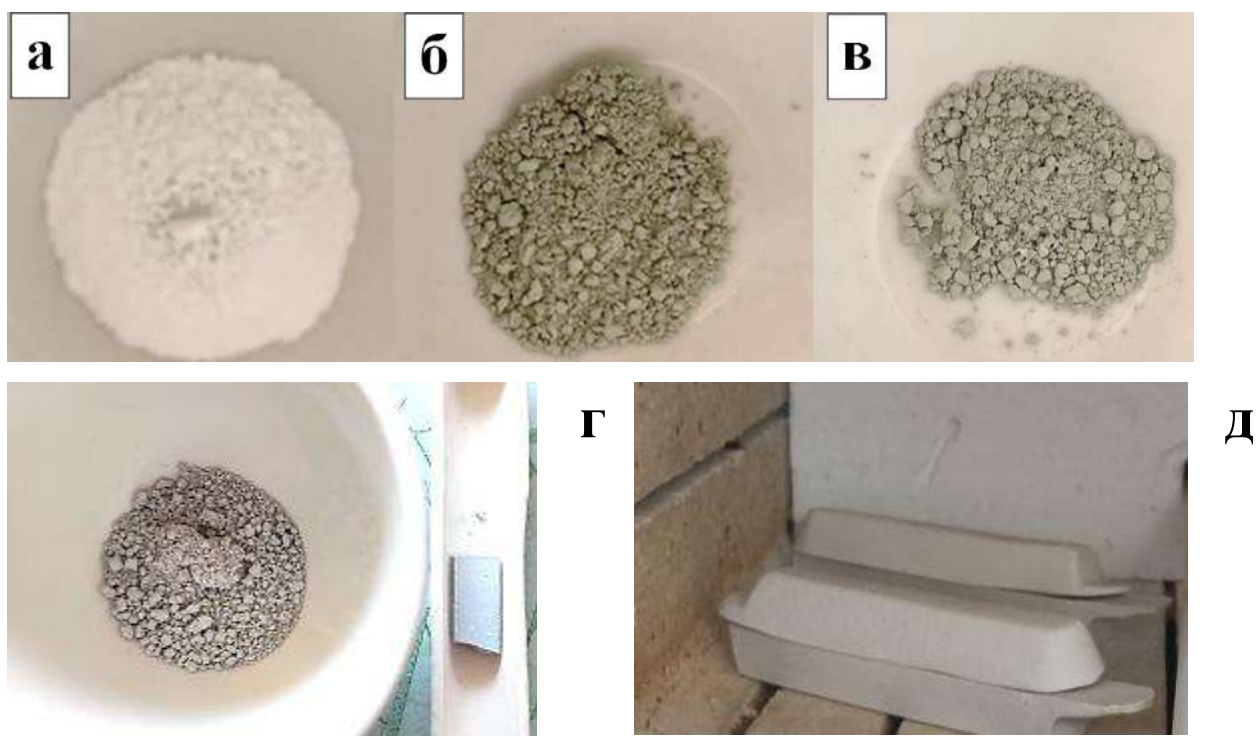


Рис.5.1.2 Порошки на основі оксиду цирконію, нелегований (а) та легований міддю (б-г), відпалені за температури 800°С (а-в) та 1000 (г). Вміст міді становив 5 мол.% (б) та 10 мол.% (в,г). На рисунку (д) зображено розташування зразків у печі при відпалі.

5.2 Виготовлення кераміки на основі ZrO_2 , легованої та нелегованої міддю.

Порошки було спресовано за допомогою гідравлічного пресу, під тиском $P = 10 \frac{\text{кг}}{\text{см}^2}$, для утворення керамічних зразків оксиду цирконію, розмірами $2,5 \times 7,0$ мм та товщиною 2,0 мм, що спікались в печі за температури $T = 600-1000^\circ\text{C}$ протягом $t = 2$ год.

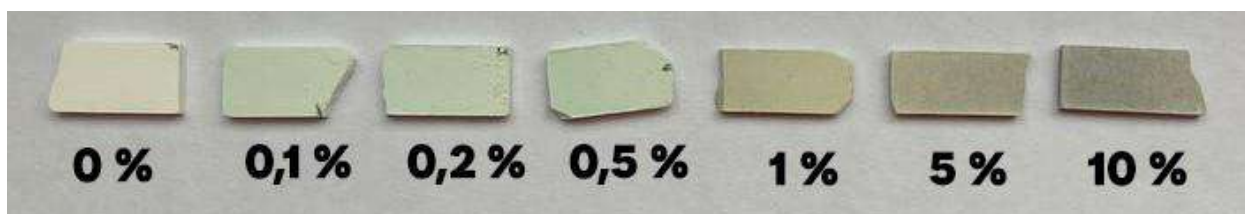


Рис.5.2.1 Зразки легованої міддю та нелегованої кераміки на основі ZrO_2 , синтезовані за температури $T = 1000^\circ\text{C}$, з вмістом домішки відповідно від 0% до 10%.

Оскільки кераміку на основі ZrO_2 спікають за високих температур ($T = 1100-1600^\circ\text{C}$), а при її охолодженні може відбуватися поліморфний $m-t$ перехід (при $T = 1000-1200^\circ\text{C}$, що суттєво (до 5%) змінює об'єм зразків), це може спричинити розтріскування зразків. Щоб запобігти цьому, а також покращити механічні властивості кераміки, до порошоків, крім домішок, що стабілізують кубічну/тетрагональну фази ZrO_2 , виробники додають також алюміній, кремній, тощо (не більше 1 ат. %). Незважаючи на те, що їх вміст є набагато меншим за вміст «стабілізуючих» домішок, вони також сприяють стабілізації структури, але таке «додаткове» легування може також впливати на оптичні та люмінесцентні властивості кераміки на основі легованого ZrO_2 .

5.3 Синтез порошоків методом змочування.

Нелеговані порошки ZrO_2 було одержано методом хімічного осадження з використанням оксинітрату цирконію $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у якості як вихідної

сировини. Зазначимо, що використання нітратів дозволяє мінімізувати внесок вуглецю та/або хлору в склад порошків, які, зазвичай, виявляються у складі порошків, виготовлених з карбонатної або хлоридної сировини. Оксинітрат цирконію, розчинений у дистильованій воді, перемішували за допомогою магнітної мішалки з підігрівом протягом 40–60 хв за температури 60 °С. Для отримання порошків, легованих міддю, у цей розчин додавався нітрат міді ($\text{CuNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) так, щоб у фінальному порошку отримати вміст міді 0,1–8,0 мол. %. В ролі осаджувача було використано 25%-водний розчин аміаку (NH_3), який поступово додавався у розчин до досягнення $\text{pH}=11$.



А



Б

Рис. 5.3.2 (А) розчин оксинітрату цирконію та нітрату міді у дистильованій воді, (Б) отримання ксерогелю (просушування гідрогелю)

Отриманий осад промивали поступово у дистильованій воді та етанолі, після чого висушували на повітрі за температури $T = 70\text{--}80$ °С до стадії утворення гідрогелю протягом 24 годин. Після цього проводилася додаткова термічна обробка за температури $T = 150$ °С протягом 24 годин у термічній шафі з метою видалення залишкової води та ОН-груп.

Одержаний ксерогель відпалювався у повітрі в муфельній печі за температур в діапазоні від 400 до 1000 °С з кроком 200 °С. Час кальцинування для кожної партії зразків становив 2 години.



Рис. 5.3.2 Порошки на основі оксиду цирконію, леговані міддю з вмістом 0,1 мол.% (№ 21), 1 мол.% (№12), 5 мол.% (№ 15) та 8 мол.% (№18), до відпалу (№21 та № 18) та після відпалу при 600 °С (позначені додатково «а») та 800 (позначені додатково «в»).

РОЗДІЛ 6

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКІВ ТА КЕРАМІКИ Cu-ZrO₂, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ ЗМОЧУВАННЯ

6.1 Вплив вмісту міді та термічних обробок на оптичні властивості зразків

На рис. 6.1.1 зображено спектри оптичного поглинання кераміки легованого міддю діоксиду цирконію, виготовленого методом змочування та відпаленого за температури 1000 °С. Вміст міді змінювався від 0.1 до 10 мол.%. Порівняння спектрів поглинання показує, що збільшення концентрації легуючої речовини призводить до зсуву максимуму смуги поглинання в ультрафіолетову область. При цьому з'являється додаткова смуга поглинання в області 600-850 нм, що зростає за інтенсивністю при збільшенні вмісту міді до 5% та 10%. Форма смуги свідчить про присутність міді у приповерхневій області або на поверхні кристалітів.

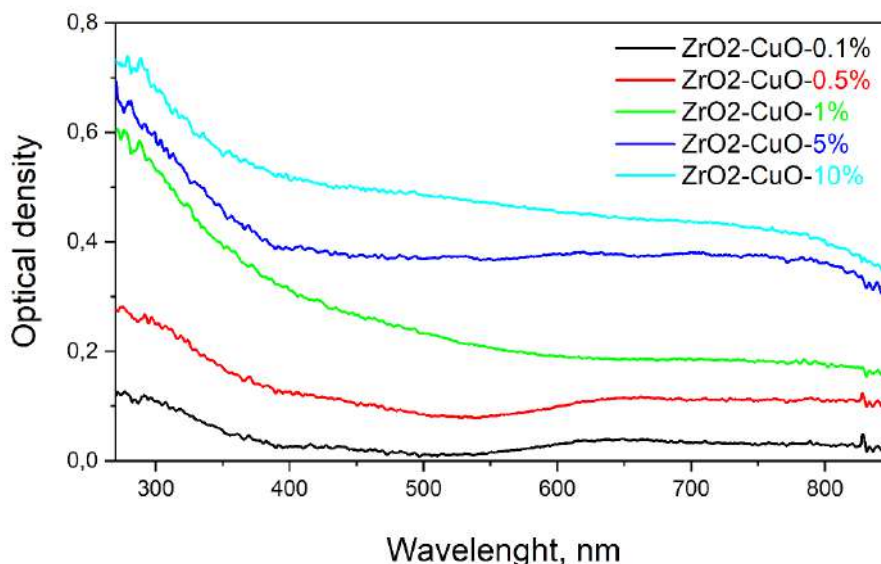


Рис. 6.1.1 Спектри оптичного поглинання ZrO₂-0.1%CuO, ZrO₂-0.5%CuO, ZrO₂-1%CuO, ZrO₂-5%CuO, ZrO₂-10%CuO відпаленого за температури 1000°C, криві зсунуто вертикально.

На рис. 6.1.2 зображено спектри оптичного поглинання кераміки легованого міддю діоксиду цирконію, з вмістом легуючої речовини 1% (А) та 10% (Б), виготовленого методом змочування та відпаленого за температури 400-1000°C. Порівняння спектрів демонструє, що, при збільшенні температури відпалу та частки легуючої речовини, амплітуда смуги, пов'язана із вмістом міді, значно зростає. При цьому, смуга, пов'язана з діоксидом цирконію, також зростає за інтенсивністю, що свідчить про виникнення додаткових кисневих вакансій.

Можна бачити, відпал при 1000°C суттєво змінює форму спектру, у зразку із вмістом CuO – 10% спостерігається широка смуга з краєм поглинання поблизу 900 нм, яке супроводжується пліщею до 400 нм з подальшим зростанням амплітуди поглинання. Схожа, але менш виражена тенденція спостерігається й у зразків кераміки із вмістом міді 1%. Отже, за однакового вмісту домішки, при збільшенні температури відпалу, інтенсивність смуг зростає і супроводжується зростанням коефіцієнту поглинання. Форма спектру притаманна зразкам, в яких поверхня зерен оксиду цирконію вкрита шаром кристалізованого оксиду міді.

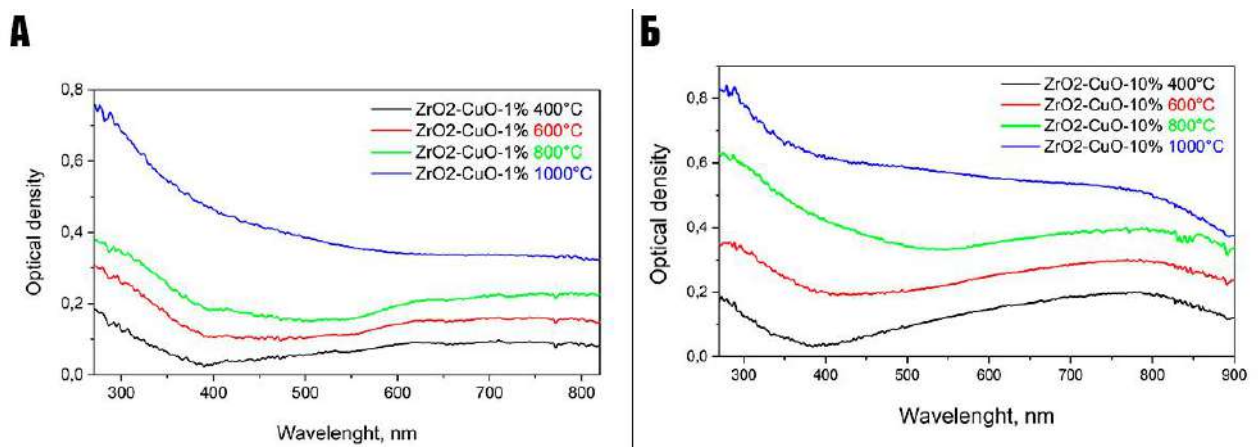


Рис. 6.1.2 Спектри оптичного поглинання $ZrO_2-1\%CuO$ (А), $ZrO_2-10\%CuO$ (Б), відпаленого в діапазоні температур 400-1000°C, криві зсунуто вертикально.

На рис. 6.1.3 зображено спектри оптичного поглинання легованого міддю діоксиду цирконію, з вмістом легуючої речовини 1%, у вигляді кераміки (А) та порошку (Б), виготовлених методом змочування та відпалених за температури 400-1000°C. Спостерігаємо, що зразки порошоків мають схожі залежності оптичного поглинання від довжини хвилі.

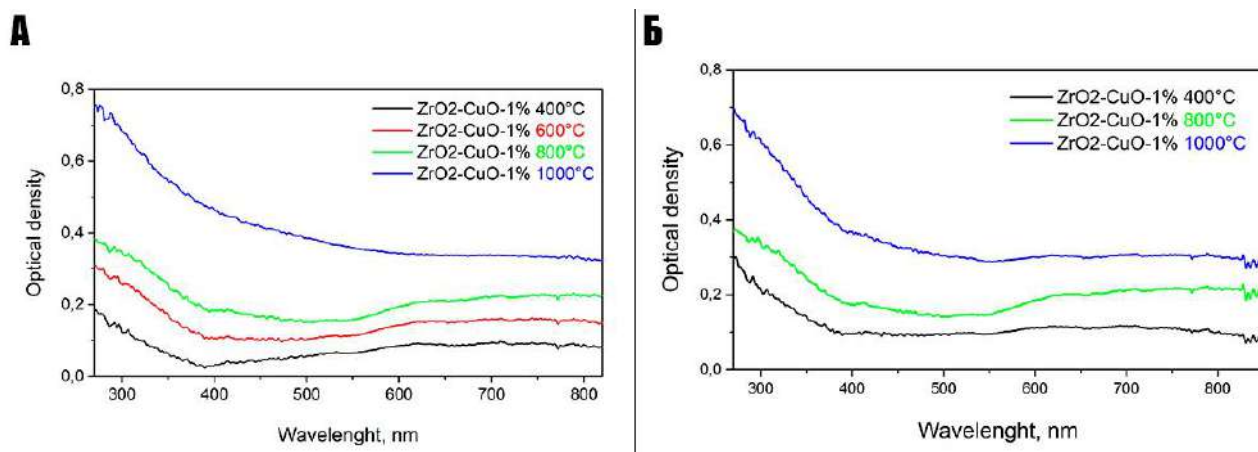


Рис. 6.1.3 Спектри оптичного поглинання ZrO₂-1%CuO (А) кераміки, (Б) порошку, відпаленого в діапазоні температур 400-1000°C, криві зсуно вертикально.

Таким чином, аналіз спектрів оптичного поглинання порошоків, отриманих методом змочування, та кераміки на їх основі показує, що збільшення вмісту міді призводить до уширення смуги поглинання в УФ області, що зумовлено збільшенням вмісту кисневих вакансій, а також значного внеску смуги, зумовленої формуванням дисперсного CuO на поверхні зерен, що виражається у зростанні інтенсивності видимої смуги в області 600-800 нм. Трансформація цієї смуги у зразках з вмістом міді 10 мол.%, відпалених при 1000 °C, свідчить про формування оксиду міді на поверхні зерен, тоді як значне зменшення інтенсивності цієї смуги у зразках з вмістом міді 1 мол.% свідчить на користь дифузії міді в об'єм зерен при формуванні кераміки.

6.2 Структурні властивості.

Спектри комбінаційного розсіяння світла для керамічних зразків ZrO_2 з вмістом домішки міді 10%, на рис. 6.2.1, вимірювались при збудженні світлом з довжиною хвилі 457 нм. Загальний аналіз спектрів КРС вказує на основний внесок у структуру зразків моноклінної фази. Дійсно, присутність дублетів при 180 та 192 cm^{-1} , 337 та 348 cm^{-1} , 538 та 559 cm^{-1} і при 617 та 638 cm^{-1} разом з значним внеском максимуму поблизу 475 cm^{-1} є ознаками основного внеску цієї фази у структуру порошків. Співвідношення інтенсивностей цих фононів практично не змінюється з температурою відпалу. Подібна поведінка спектрів спостерігалася і для порошків, легованих міддю методом змочування. В той же час, детальний аналіз ділянок спектру КРС, що відповідають області фононів, притаманних іншим фазам, виявило присутність фононних смуг меншої інтенсивності в області 130-150 cm^{-1} та 240-280 cm^{-1} (рис.6.2.2). Всі ці смуги є характерними для тетрагональної фази оксиду цирконію. Їх менша інтенсивність може бути зумовлена незначною кількістю зерен тетрагональною структурою, а також меншими силами осциляторів, ніж у фононів моноклінної фази. Тому можна зробити припущення, що значний внесок моноклінної фази зумовлений структурними властивостями комерційного порошку оксиду цирконію, використаному у даному дослідженні. Дослідження методом скануючої мікроскопії показало, що середній розмір зерен сягає 180-200 нм. При цьому спостерігаються зерна з розмірами до 20 нм, кількість яких є набагато меншою. В процесі легування міддю методом змочування, дифузія домішок в об'єм великих зерен може бути недостатньою (неповністю легований об'єм зерна внаслідок кінцевого джерела міді або недостатнього часу відпалу, а також внаслідок утворення оксиду міді на поверхні зерен) на відміну від малих зерен. Тому, основний внесок у структуру зразків зумовлений моноклінною фазою за будь-якої температури відпалу [17].

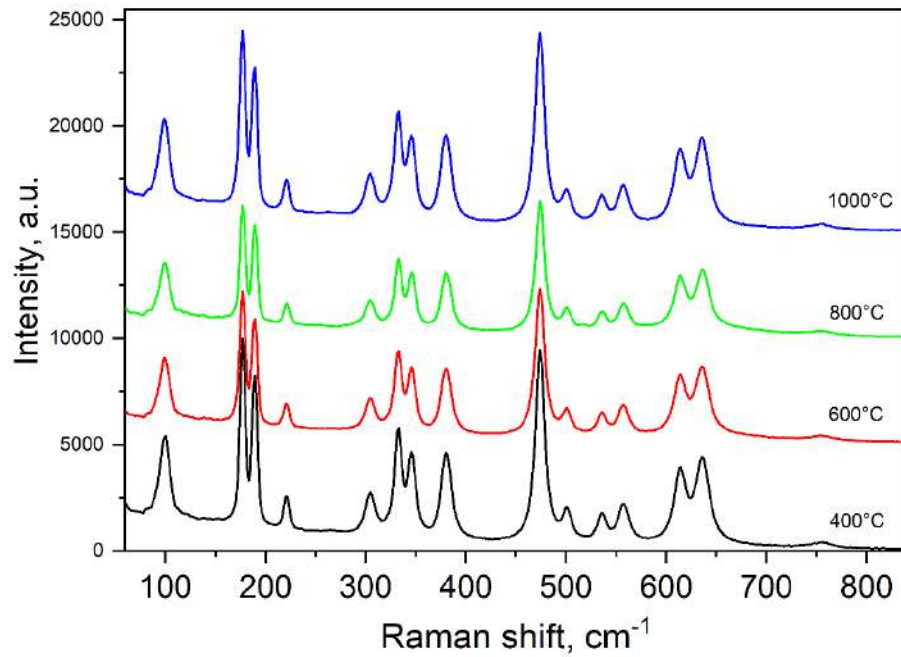


Рис.6.2.1 Спектри КРС кераміки $ZrO_2-10\%CuO$, відпаленої за різних температур.

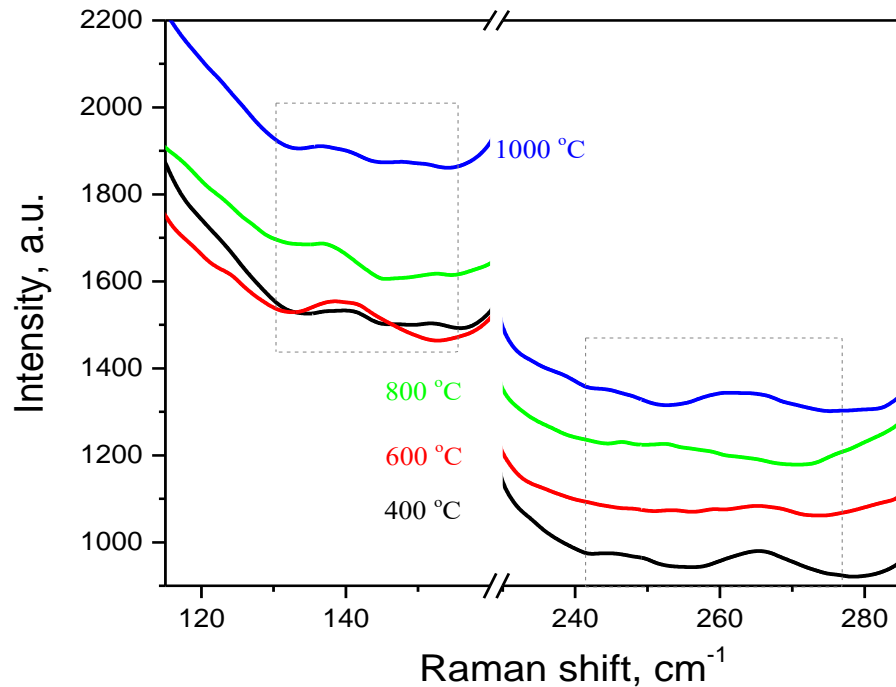


Рис.6.2.2 Спектр комбінаційного розсіяння світла кераміки $ZrO_2-10\%CuO$, відпалених за різної температури, в області 115-285 cm^{-1} .

Слід також зазначити, що у кераміці при відпалі за температури $T=800^{\circ}\text{C}$ і вище, з'являється додатковий максимум невеликої інтенсивності при $517\text{-}520\text{ см}^{-1}$. Аналіз літературних даних вказує на те, що цей максимум може бути зумовлений оксидом міді (II), який може формуватися на поверхні зерен за високих температур відпалу. Однак, цей максимум зникає при підвищенні температури обробки до $T=1000^{\circ}\text{C}$, що може бути ознакою внеску міді у спікання кераміки, або трансформацією окису міді (II) в інший оксид міді. Слід зазначити, що ця смуга спостерігається також у порошках, з яких було виготовлено кераміку, відпалених як при 800°C , так і при 1000°C , що може свідчити на користь утворення окису міді на поверхні зерен, на що вказують спектри поглинання (рис.6.1.2).

Для отримання додаткової інформації про трансформації структури зразків, їх було досліджено методом ІЧ відбивання. Спектри ІЧ відбивання в області $400\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ для зразків кераміки оксиду цирконію з різним вмістом міді (від 0,1 до 10 мол.%) відпалених за різних температур. Надалі основні результати будуть наведені та порівняні.

На рис. 6.2.3 показано зміни у спектрах ІЧ відбивання для кераміки, відпаленої при $T=1000^{\circ}\text{C}$. Можна бачити, що незалежно від вмісту міді, найбільш інтенсивні смуги спостерігаються при $410, 480$ та 570 см^{-1} . Внесок смуг коливань в області $680\text{-}800\text{ см}^{-1}$ є також помітним, зокрема, спостерігаються смуги з максимумами поблизу 690 та 770 см^{-1} . Однак при збільшенні вмісту міді до 1 мол.% з'являється смуга при 720 см^{-1} і зростає за інтенсивністю при збільшенні вмісту міді до 10 мол.% (рис.6.2.3). Разом з цим зростає коефіцієнт відбивання в області $400\text{-}600\text{ см}^{-1}$, що може бути пов'язано з кращим спіканням кераміки та зменшенню внеску розсіяння у спектр зразків.

Порівняння спектрів ІЧ відбивання, а саме - кількості смуг та положення максимумів, з даними роботи [23], вказує на те, що основний внесок у структуру зразків, відпалених при 1000 °С, дає моноклінна фаза.

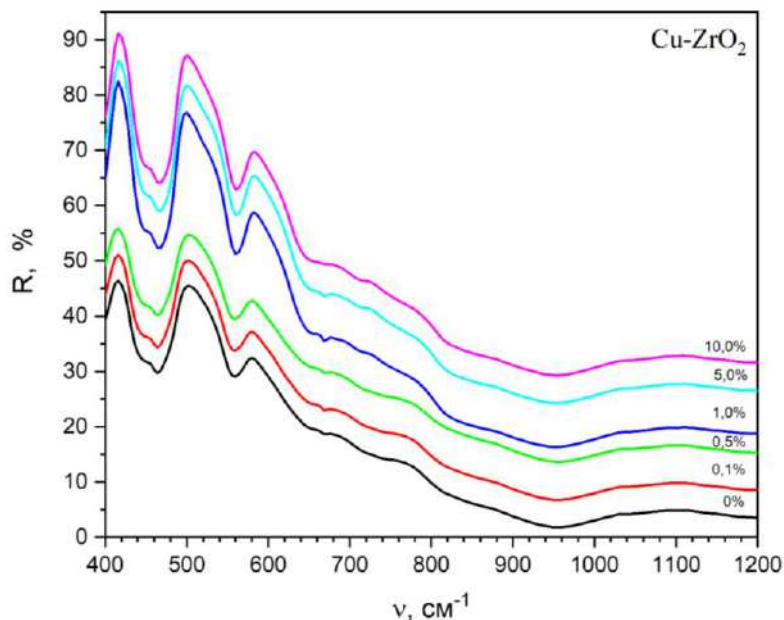


Рис.6.2.3 Спектр ІЧ відбивання кераміки ZrO₂-0.1%CuO, ZrO₂-0.5%CuO, ZrO₂-1%CuO, ZrO₂-5%CuO, ZrO₂-10%CuO відпаленого за температури 1000°С, криві зсунуто вертикально.

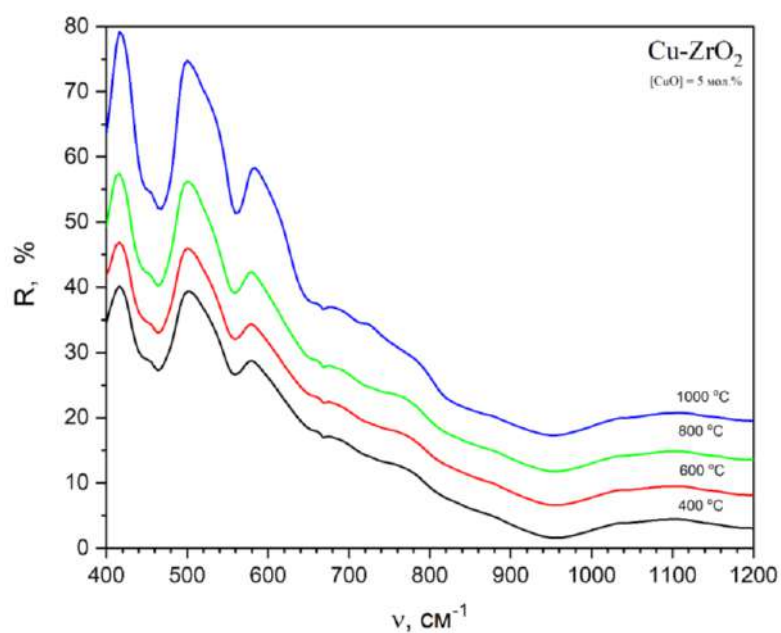


Рис.6.2.4 Спектр ІЧ відбивання кераміки ZrO₂-5%CuO, відпаленої за температур в діапазоні 400-1000 °С. Криві зсунуті по вертикалі для зручності.

На рис. 6.2.4 зображено спектри інфрачервоного випромінювання легованої міддю кераміки діоксиду цирконію, з вмістом легуючої речовини 5 мол.%, виготовленої методом змочування та відпаленої за температури 400-1000°C. Можна бачити, що спектри ІЧ відбивання зразків відпалених при 400-800 °C, є подібними між собою, тоді як відпал при 1000 °C призводить до появи додаткової смуги при 720 см^{-1} та зростанню смуги при 770 см^{-1} . Отже, зі збільшенням температури відпалу, зростає інтенсивність спектральних ліній, відповідно до тенденцій, що спостерігались у спектрах КРС цих зразків.

РОЗДІЛ 7

ДОСЛІДЖЕННЯ ПОРОШКІВ Cu-ZrO₂, ОТРИМАНИХ МЕТОДОМ СПІВОСАДЖЕННЯ

7.1 Оптичні властивості порошків

Спектри поглинання легованих міддю порошків, отриманих методом співосадження, демонструють дві основні смуги поглинання в УФ та видимій області спектру (рис. 7.1.1), які подібні тим, що спостерігалися у зразках, отриманих методом змочування (рис. 6.1.1-6.1.3). У вихідних порошках, як легованих, так і нелегованих міддю, максимум УФ смуги реєструється поблизу ~300 нм.

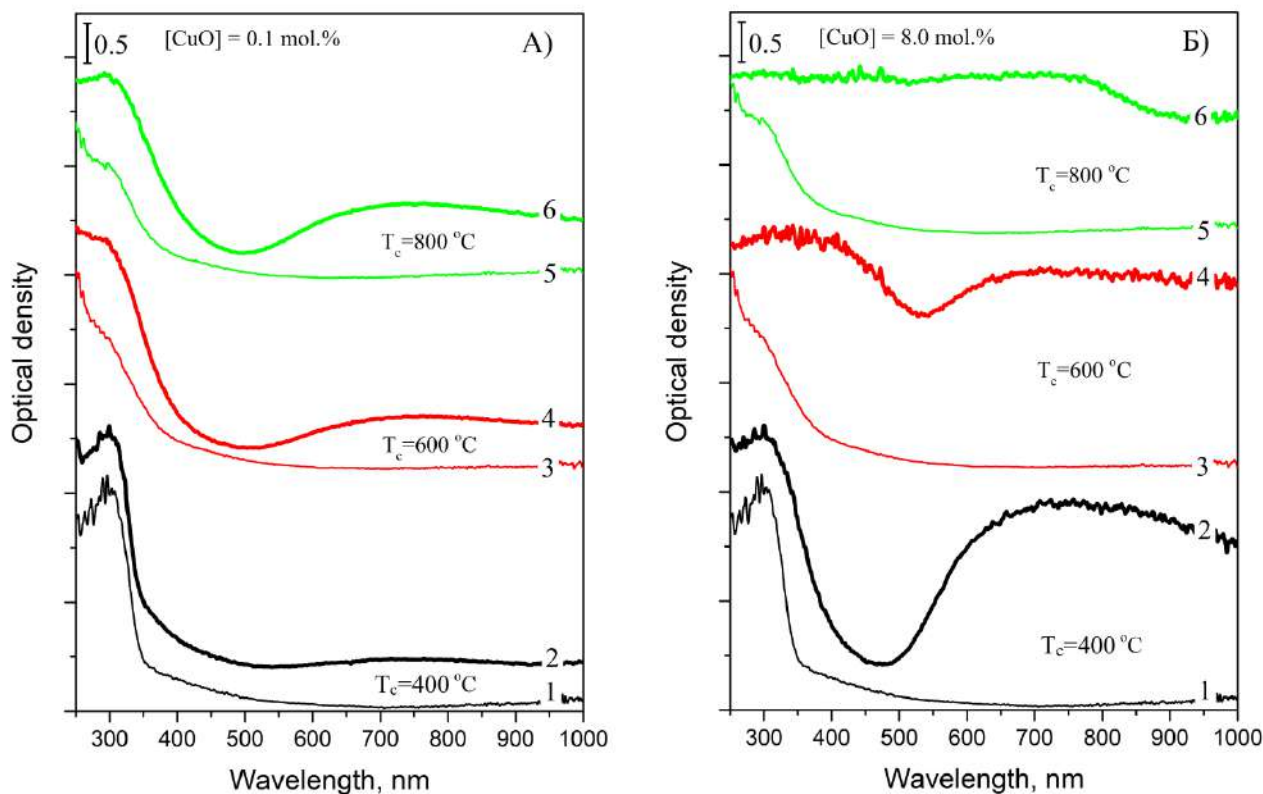


Рис. 7.1.1. Спектри оптичного поглинання зразків ZrO₂ (криві 1,3,5) та Cu-ZrO₂ (криві 2,4,6) з вмістом міді 0,1 мол.% (А) та 8,0 мол.% (Б), відпалених при

400 °C (1,2), 600 °C (3,4) та 800 °C (5,6). Всі криві зсунуті по вертикалі для зручності.

Легування міддю призводить до незначного розширення цієї смуги в довгохвильовий бік, що може бути викликано появою додаткових кисневих вакансій у ґратці ZrO_2 , необхідних для компенсації заряду легуючої домішки Cu_{Zr}^{2+} . Кальцинування порошоків при 600 °C також спричиняє подальше уширення УФ-смуги, а також зміщення положення її піку до 380 нм (рис. 7.1,б). Чим більший вміст Cu, тим більш вираженим є цей зсув. На користь цього висновку свідчить порівняння спектрів поглинання зразків нелегованих та легуваних зразків (рис. 7.1.2).

Крім УФ смуги, у спектрі відбивання легуваних порошоків спостерігається смуга поглинання в області 500-1000 нм. При збільшенні вмісту міді ця смуга зростає за інтенсивністю. Отже її можна віднести, подібно спостереженням порошоків, виготовлених методом змочування, до $d-d$ переходів іонів Cu^{2+} . Ці іони можуть розташовуватися як в істинному октаедричному, так і в «тетрагонально-зміненому» октаедричному оточенні і бути асоційованими з дисперсним CuO на поверхні зерна або з атомами заміщення Cu_{Zr}^{2+} , розташованими в приповерхневій області зерен.

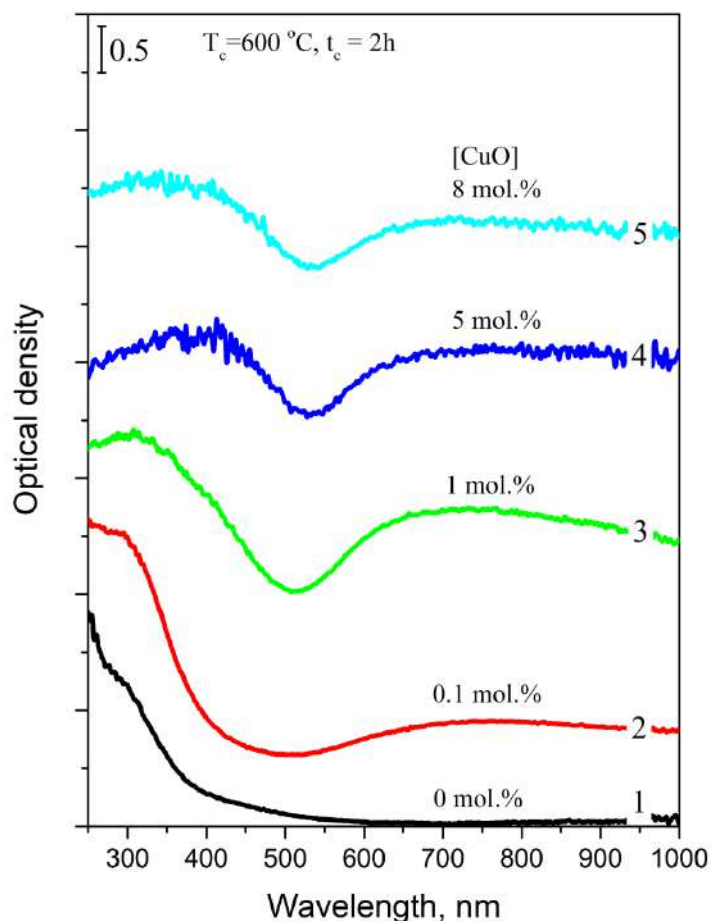


Рис. 7.1.2. Порівняння спектрів оптичного поглинання зразків ZrO_2 (крива 1) та $Cu-ZrO_2$ (криві 2-5) з вмістом міді 0,1 (крива 2), 1,0 (крива 3), 5,0 (крива 4) та 8,0 мол.% (крива 5), відпалених при 600 °C. Всі криві зсунуті по вертикалі для зручності.

Спектри поглинання всіх легованих Cu порошоків, відпалених при 600 °C (рис. 7.1.2) і порошоків з низьким вмістом Cu (0,1 мол.%), відпалених при 800 °C є подібними. Це дозволяє припустити, що порошки з низьким вмістом Cu містять зерна, вкриті дисперсним Cu_xO . Отже, такі порошки можуть бути привабливими для використання у каталізі. Аналіз структурних властивостей цих порошоків проводився за допомогою методів КРС та ІЧ відбивання.

7.2 Структурні властивості порошків

На рис.7.1.2 наведено спектр КРС та ІЧ відбивання, отримані для легованих зразків з вмістом міді 1,0 мол.%, 5,0 мол.% та 8 мол.%, відпалених при 600 та 800 °С. Порівняння цих спектрів з відповідними спектрами, отриманими для порошків, виготовлених методом змочування, показує, що метод співосадження дозволяє отримати порошки з тетрагональною структурою при вмісті міді 8 мол.% (рис.7.2.1, крива 3). При меншому вмісті міді (криві 1,2) та/або вищій температурі кальцинування (крива 4) у порошках присутні як тетрагональна, так і моноклінна фази. Більш того, для порошків з вмістом міді 5 та 8 мол.%, відпалених при 800 °С моноклінна фаза утворюється у більшій мірі. Таку поведінку порошків можна пояснити тим, що при кальцинуванні легованих порошків мають місце такі процеси: 1) дифузія домішок міді з поверхні зерен в їх об'єм; 2) формування оксиду міді на поверхні зерен та можлива його кристалізація; 3) спікання та зростання зерен за розмірами внаслідок недостатньої кількості легуючої речовини. Якщо при кальцинуванні переважають два останніх процеси, можна очікувати утворення моноклінної фази оксиду цирконію, вкритою окисом міді. На користь цього припущення свідчить порівняння форми спектру оптичного поглинання та спектрів КРС порошків з 8 мол.% міді, кальцинованого при 800 °С. Аналіз порошків за допомогою методу ІЧ відбивання також узгоджується з таким припущенням. Дійсно, порошках з вмістом міді 8 мол.%, кальциновані при 600 °С, демонструють спектр ІЧ відбивання, який притаманний тетрагональному оксиду цирконію [23]. В той же час, кальцинування при 800 °С, яке, як очікувалося, мало б сприяти швидкій дифузії домішки міді в об'єм зерен, навпаки призводить до утворення моноклінної структури. Це є можливим лише при умові утворення окису міді на поверхні зерен, що і перешкоджає стабілізації тетрагональної фази ZrO_2 .

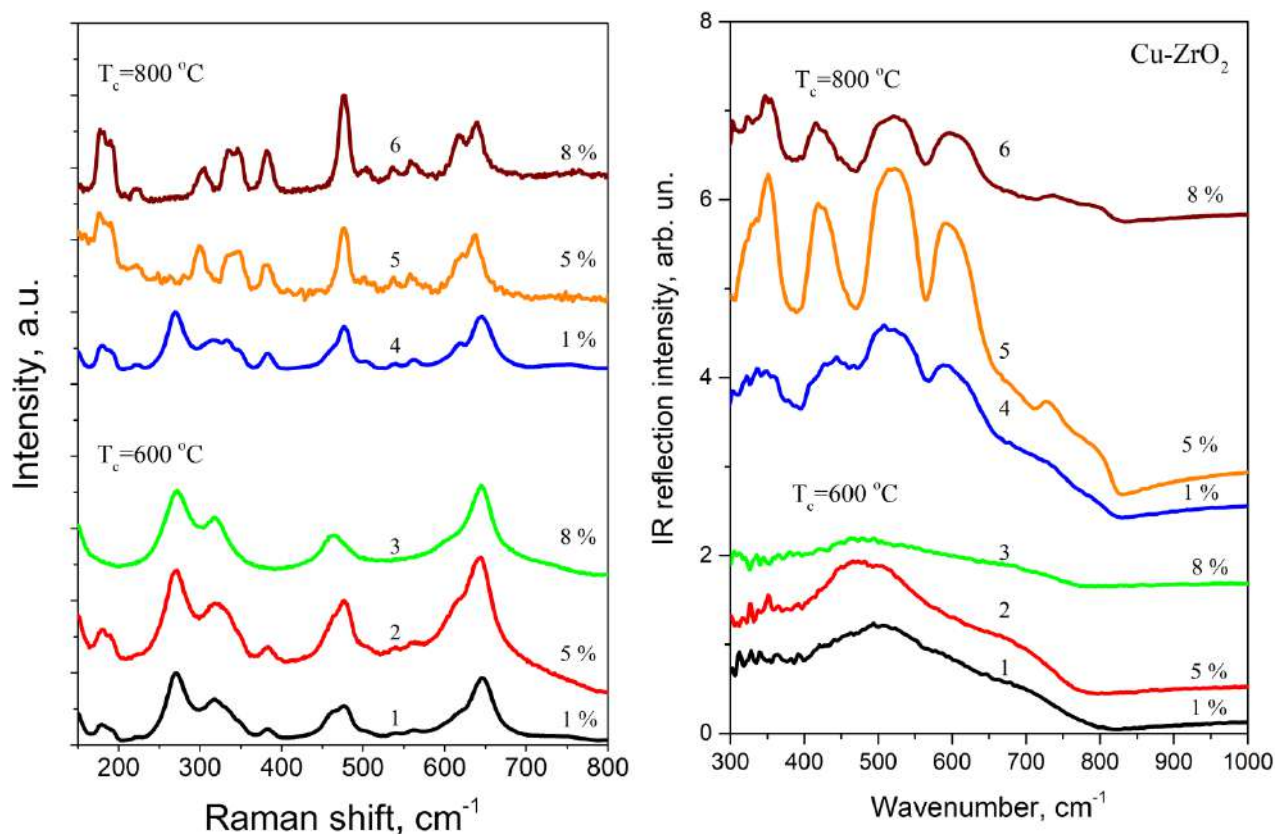


Рис. 7.2.1 Порівняння спектрів КРС (ліва панель) та ІЧ відбивання (права панель) порошків Cu-ZrO₂ з вмістом міді 1,0 (криві 1, 4), 5,0 (криві 2, 5) та 8,0 мол.% (криві 3, 6), відпалених при 600 °C (криві 1-3) та 800 °C (криві 4-6). Всі криві зсунуті по вертикалі для зручності.

При аналізі спектрів ІЧ відбивання можна також помітити, що високочастотний мінімум відбивання спостерігається при 790-800 см⁻¹ для порошків, що мають переважно тетрагональну фазу і при 820-840 см⁻¹ для тих, що відповідають моноклінному ZrO₂. Отже, наявність такої ознаки може бути використана для експресного аналізу типу кристалічної ґратки порошків.

Підсумовуючи результати дослідження порошків методами КРС та ІЧ відбивання, можна зробити висновок, що оптимальною температурою кальцинування, за якій є можливим отримання порошків Cu-ZrO₂ з тетрагональною структурою зерен, вкритих поверхневими комплексами міді, є

600 °C при вмісті міді не менше 8 мол.%. Відпал за більших температур призводить до утворення моноклінної фази та кристалізації CuO.

ВИСНОВКИ

В даній роботі досліджено вплив домішки міді на оптичні та структурні властивості порошків та кераміки Cu-ZrO_2 . Порошки було виготовлено методами змочування та співсадження з використанням оксинітрату цирконію та нітрату міді. Кальцинування порошків проводилося при $400\text{ }^\circ\text{C}$, а додаткові відпали порошків та кераміки на їх основі – при $600\text{-}1000\text{ }^\circ\text{C}$ на повітрі протягом 2 год. Вміст міді в отриманих зразках змінювався в межах від 0.1% до $10.0\text{ мол.}\%$.

Було визначено, що легування міддю призводить до утворення кисневих вакансій у зернах ZrO_2 за рахунок дифузії міді з їх поверхні в об'єм зерен. Виявилося, що порошки Cu-ZrO_2 з вмістом міді $8\text{ мол.}\%$, відпалені при $600\text{ }^\circ\text{C}$ протягом 2 годин, демонструють утворення тетрагональних зерен, вкритих поверхневими комплексами, що містять мідь. Відпал за більших температур призводить до утворення моноклінної фази, внесок якої зростає при відпалі при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ і супроводжується утворенням кристалічного CuO . Останній, в свою чергу, сприяє спіканню кераміки.

Оптичні та структурні властивості порошків та кераміки в залежності від вмісту міді та режимів термічної обробки було досліджено за допомогою методу дифузного відбивання, комбінаційного розсіяння світла та інфрачервоної спектроскопії. Показано, що спектральне положення високочастотного мінімуму відбивання є характерним для кожної кристалічної фази, що може бути використано для експресного аналізу структурних властивостей порошків. Зокрема, цей мінімум спостерігався при $790\text{-}800\text{ см}^{-1}$ для тетрагональної фази і при $820\text{-}840\text{ см}^{-1}$ для моноклінного ZrO_2 .

Показано, що нанопорошки Cu-ZrO_2 з вмістом міді $8\text{ мол.}\%$, отримані методом співсадження, містять зерна з тетрагональною структурою, поверхня яких вкрита комплексами міді, що може бути привабливим для застосування у

каталізі. Для легованих порошків, отриманих методом змочування, встановлено утворення тетрагональної фази при вмісті міді 10 мол.% і показано, що її внесок залежить від розмірів зерен у вихідному ZrO_2 . Продемонстровано роль домішки міді у спіканні кераміки. Отримані результати вказують на перспективу подальшого використання оксиду цирконію, легованого субвалентними домішками.

Поєднання спектроскопії інфрачервоного відбивання з методами комбінаційного розсіювання світла дозволяє розпізнати внесок різних кристалічних структур у матеріалах зі змішаної кристалічною будовою. Запропонований у цій роботі підхід з використанням неруйнівних методів може бути використаний для експрес-моніторингу властивостей порошків легованого різними домішками та прогнозування їх каталітичних властивостей.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- [1] Lim, Chek Hai, et al. "Composition, processing, and properties of biphasic zirconia bioceramics: Relationship to competing strength and optical properties." *Ceramics International* 48.12 (2022): 17095-17103.
- [2] Zhang, Yan, et al. "A comparison study of the structural and mechanical properties of cubic, tetragonal, monoclinic, and three orthorhombic phases of ZrO₂." *Journal of Alloys and Compounds* 749 (2018): 283-292.
- [3] Khan, Summaiyya, et al. "Synthesis and application of Cu-doped nickel and zirconium oxide nanoparticles as *Brucella abortus* electrochemical device development." *Sensor Letters* 16.4 (2018): 267-276.
- [4] Kisi, Erich H., and C. J. Howard. "Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation." *Key Engineering Materials* 153 (1998): 1-36.
- [5] Yao, Nian-Qi, et al. "Structural, optical, and electrical properties of Cu-doped ZrO₂ films prepared by magnetron co-sputtering." *Chinese Physics B* 26.10 (2017): 106801.
- [6] Korsunska, N., et al. "The peculiarities of light absorption and light emission in Cu-doped Y-stabilized ZrO₂ nanopowders." *Applied Nanoscience* 9.5 (2019): 965-973.
- [7] Bhagwat, Mahesh, et al. "Rietveld refinement study of nanocrystalline copper doped zirconia." *Materials research bulletin* 38.13 (2003): 1713-1724.
- [8] Bocanegra-Bernal, M. H., and S. Díaz De La Torre. "Phase transitions in zirconium dioxide and related materials for high performance engineering ceramics." *Journal of materials science* 37 (2002): 4947-4971.
- [9] Mikhailov, M. M., and A. S. Verevkin. "Optical properties and radiation stability of thermal control coatings based on doped zirconium dioxide powders." *Journal of materials research* 19.2 (2004): 535-541.

[10] Kumari, Latha, et al. "Controlled hydrothermal synthesis of zirconium oxide nanostructures and their optical properties." *Crystal Growth and Design* 9.9 (2009): 3874-3880.

[11] Arjun, A., et al. "Study of copper doped zirconium dioxide nanoparticles synthesized via sol-gel technique for photocatalytic applications." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* 30 (2020): 4989-4998.

[12] Ranjan Sahu, H., and G. Ranga Rao. "Characterization of combustion synthesized zirconia powder by UV-vis, IR and other techniques." *Bulletin of Materials Science* 23 (2000): 349-354.

[13] Weckhuysen, Bert M., and Robert A. Schoonheydt. "Recent progress in diffuse reflectance spectroscopy of supported metal oxide catalysts." *Catalysis Today* 49.4 (1999): 441-451.

[14] Vishwanath, Karthik, et al. "Portable, fiber-based, diffuse reflection spectroscopy (DRS) systems for estimating tissue optical properties." *Applied spectroscopy* 65.2 (2011): 206-215.

[15] Willey, R. R. "Fourier transform infrared spectrophotometer for transmittance and diffuse reflectance measurements." *Applied Spectroscopy* 30.6 (1976): 593-601.

[16] Ferraro, John R. *Introductory raman spectroscopy*. Elsevier, 2003.

[17] Waghmare, M. A., et al. "Influence of annealing temperature on the structural and optical properties of nanocrystalline zirconium oxide." *Materials Science in Semiconductor Processing* 72 (2017): 122-127.

[18] Vahidshad, Y., et al. "Structural and morphology of nanopowders copper-stabilized zirconia." *Surface Review and Letters* 16.04 (2009): 569-577.

[19] Huang, Zhangyi, et al. "The effects of precipitants on co-precipitation synthesis of yttria-stabilized zirconia nanocrystalline powders." *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 90 (2019): 359-368.

[20] Ismail, Ashraf A., Frederick R. van de Voort, and Jacqueline Sedman. "Fourier transform infrared spectroscopy: principles and applications." *Techniques and instrumentation in analytical chemistry*. Vol. 18. Elsevier, 1997. 93-139.

[21]https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%86%D0%BD%D1%84%D1%80%D0%B0%D1%87%D0%B5%D1%80%D0%B2%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D0%B9_%D1%81%D0%BF%D0%B5%D0%BA%D1%82%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80

[22] Pezzotti, Giuseppe, and Alessandro A. Porporati. "Raman spectroscopic analysis of phase-transformation and stress patterns in zirconia hip joints." *Journal of biomedical optics* 9.2 (2004): 372-384.

[23] Phillippi, C. M., and K. S. Mazdidasni. "Infrared and Raman spectra of zirconia polymorphs." *Journal of the American Ceramic Society* 54.5 (1971): 254-258.

[24] Perry, C. H., et al. "Phonons and phase transitions in zirconia." *Journal of Raman spectroscopy* 21.9 (1990): 577-584.