

УДК 537.312:621.315.592.4

Г.І. Клим

Науково-виробниче підприємство "Карат",
Національний університет "Львівська політехніка"

ЕФЕКТИ МОНОЛІТИЗАЦІЇ СТРУКТУРИ ТЕРМОЧУТЛИВОЇ КЕРАМІКИ $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

© Клим Г.І., 2010

H.I. Klym

MONOLITHIZATION STRUCTURAL EFFECTS IN THERMOSENSITIVE $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ CERAMICS

© Klym H.I., 2010

Вивчено особливості структури нової технологічно-модифікованої напівпровідникової кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ для сенсорів температури методом позитронної анігільційної спектроскопії. Встановлено, що вміст додаткової фази NiO поблизу меж зерен має вирішальне значення в процесах монолітизації структури кераміки і відображається в інтенсивності компонент анігільційного спектра. Виявлений ефект зумовлений значною кількістю енергії, термічно переданої досліджуваній кераміці під час спікання.

Ключові слова: шпінельна кераміка, монолітизація, мікроструктура, межі зерен.

The structural features of new semiconducting transition-metal manganite $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ceramics for temperature sensors with improved functional reliability are studied with positron annihilation lifetime spectroscopy. It is established that the amount of additional NiO phase in these ceramics extracted during sintering play a decisive role. This effect is well revealed only in ceramics having a character fine-grain microstructure, while the monolithization of ceramics caused by great amount of transferred thermal energy reveals an opposite influence.

Keywords: spinel ceramics, monolithization, microstructure, positron annihilation.

Вступ

Напівпровідникова кераміка з терморезисторними властивостями на основі оксидів перехідних металів Cu, Ni та Co вважається одним з перспективних матеріалів для сенсорів температури [1, 2]. Роботи над одержанням такої кераміки розпочав Б.Т. Коломієць, а згодом продовжив Й.Т. Шефтель [1]. У цій школі здійснено комплексне дослідження фазового складу та електричних властивостей напівпровідників у потрійних оксидних системах Cu – Co– Mn, Cu – Ni – Mn та Ni – Co – Mn. Встановлена можливість формування в цих системах за відповідних режимів термічного синтезу фази змінного катіонного складу – твердих розчинів зі структурою кубічної шпінелі з широкими областями гомогенності [3, 4] тощо.

Роботи над одержанням та дослідженням оксиманганітної шпінельної кераміки різного фазового складу тривалий час проводять і в Науково-виробничому підприємстві «Карат». Більшість з них зосереджувалася на проблемі функціональної стабільності та надійності кераміки [5–7]. Як зазначалося в роботах [8–10], для уникнення негативного впливу ефектів деградації в електрокераміці з терморезисторними властивостями, необхідно використовувати методи її хімічної модифікації. Ці додаткові компоненти, зменшують теплоактивовані процеси старіння. У результаті хімічно-модифікована кераміка характеризується кращою стабільністю.

Наші попередні дослідження також показали, що кількість додаткових фаз, а також їхній розподіл в об'ємі кераміки залежить і від температурно-часових режимів її спікання [10, 11]. Зменшення вмісту додаткової фази NiO в кераміці неочікувано призводило до зниження процесів термічного старіння кераміки.

Мета роботи

Мета цієї роботи – дослідити особливості структури нової технологічно модифікованої кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$ та процеси монолітизації її структури з використанням позитронної анігільційної спектроскопії, методу добре апробованого під час дослідження діелектричної кераміки MgAl_2O_4 , та вивчення процесів вологопоглинання в ній.

Методика експерименту

Дослідження проводились для чотирьох партій зразків термочутливої шпінельної кераміки $\text{Cu}_{0,1}\text{Ni}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{Mn}_{1,9}\text{O}_4$, які відрізнялися температурно-часовими режимами одержання (табл. 1).

Таблиця 1

Температурно-часові режими одержання та термічної обробки кераміки $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$

Партія № 1		Партія № 2		Партія № 3		Партія № 4	
$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{хв.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{хв.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{хв.}$	$T, ^\circ\text{C}$	$t, \text{хв.}$
600	350	600	350	600	350	600	350
1040	493	920	454	1200	545	1300	578
1040	673	920	934	1200	605	1300	638
850	1015	1200	1025	850	1235	850	908
25	1115	1200	1095	100	1295	25	1015
		920	1176	100	1350		
		25	1250				

Використані режими відповідають різній кількості термічної енергії, яка передається кераміці під час спікання (табл. 2). Числове значення цієї енергії визначене як площа під температурно-часовою кривою, розміщеною над горизонтальною лінією, яка відповідає температурі утворення однофазної шпінельної кераміки (рис. 1).

Таблиця 2

Термічна енергія, передана кераміці $\text{Cu}_{0,4}\text{Co}_{0,4}\text{Ni}_{0,4}\text{Mn}_{1,8}\text{O}_4$ під час спікання

Партія	Вміст фази NiO, %	Максимальна $T_c, ^\circ\text{C}$	Термічно-передана енергія,	
			$^\circ\text{C} \cdot \text{хв}$	в.о.
№ 1	1	1040	175	1,0
№ 2	8	1200	255	1,5
№ 3	10	1200	465	2,7
№ 4	12	1300	465	2,7

Як наслідок, одержані при максимальних температурах спікання T_c 1040, 1200 та 1300 $^\circ\text{C}$ партії зразків температурно-чутливої кераміки відрізнялися вмістом додаткової фази NiO (за даними рентгенівської дифрактометрії [11]): партія № 1 – 1 % NiO, партія № 2 – 8 % NiO, партія № 3 – 10 % NiO, партія № 4 – 12 % NiO.

За результатами мікроструктурних досліджень методом сканувальної електронної спектроскопії, наведених в роботі [11,12], встановлено, що зразки партії № 1 та № 2 мають характерну зернисту структуру із розміром зерен 1–3 мкм та 5–10 мкм, відповідно. Тоді як в зразках партії № 3 структура замонолітнюється (видно лише поодинокі пори розміром 1–3 мкм). У разі збільшення в кераміці вмісту фази NiO до 12 % (зразки партії № 4) її зернисто-порувата структура практично повністю відсутня. На поверхні прослідковується шар виділеної фази NiO товщиною 10 мкм.

Дослідження методом позитронної анігільційної спектроскопії проводили за допомогою спектрометра ORTEC [13], використовуючи як джерело позитронів ізотоп ^{22}Na , розміщений між двома зразками кераміки [14]. Вимірювання здійснювали при температурі навколишнього середовища $20\text{ }^\circ\text{C}$ та відносній вологості $\sim 35\%$ [15]. Одержані спектри часів життя позитронів, опрацьовували двокомпонентною процедурою математичного припасування за допомогою комп'ютерної програми LT [16]. Добре апробований на діелектричній кераміці трикомпонентний розклад у цьому випадку показав високе значення параметра припасування. Це зумовлено тим, що третя компонента спектра, яка в кераміці MgAl_2O_4 відображає процес так званої "pick-off" анігільції $o\text{-Ps}$ в нанопорах [14, 17], не характерна для термочутливої кераміки. Отже, в результаті опрацьовування спектра кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, були одержані числові значення часів життя позитронів (t_1 , та t_2), а також їхні відповідні інтенсивності (I_1 , та I_2).

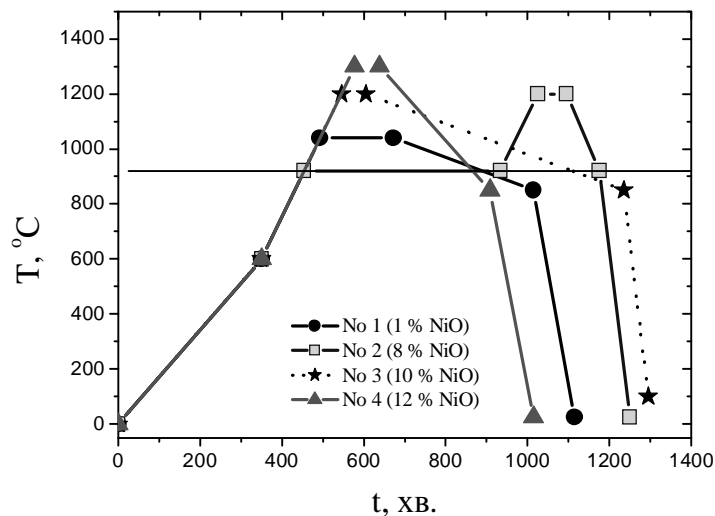


Рис. 1. Температурно-часова крива одержання кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$

Отримані результати та їх обговорення

Як зазначалася в роботах [14–20], параметри захоплення позитронів дефектами в шпінельній кераміці обчислюються з використанням двостадійної моделі:

$$t_{av.} = \frac{t_1 I_1 + t_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (1)$$

$$t_b = \frac{I_1 + I_2}{\frac{I_1}{t_1} + \frac{I_2}{t_2}}, \quad (2)$$

$$k_d = \frac{I_2}{I_1} \left(\frac{1}{t_b} - \frac{1}{t_2} \right), \quad (3)$$

де $t_{av.}$ – середній час життя, котрий відображає переважаюче в матеріалі дефектне середовище; t_b – час життя позитронів, пов'язаний з внутрішніми властивостями матеріалу; k_d – швидкість захоплення позитронів дефектами. Внесок компонент обчислювався як добуток часу життя компоненти на їхню інтенсивність. Крім того, різницю $t_2 - t_b$ трактували як середній розмір дефектів, де захоплюються позитрони, а відношення t_2/t_b – як параметр, що відображає природу об'ємних дефектів.

У роботах [17, 18] було показано, що для кераміки зі структурою шпінелі перша компонента анігільційного спектра відображає основні мікроструктурні особливості шпінельної фази, а друга компонента – захопленням позитронів об'ємними дефектами поблизу меж зерен з вмістом на них

виділених додаткових фаз. У випадку термочутливої кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ цією додатковою фазою є NiO. Інтенсивність першої компоненти анігіляційного спектра I_1 відображає вміст основної шпінельної фази, тоді як інтенсивність другої компоненти I_2 – вмісту фази NiO.

Характеристики позитронної анігіляції (параметри припасування, внески компонент та параметри захоплення позитронів дефектами) для чотирьох партій зразків термочутливої кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, наведено в табл. 3.

Таблиця 3

**Характеристики позитронної анігіляції
для досліджуваної партії зразків кераміки $\text{Cu}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{1.8}\text{O}_4$**

Партія	Параметри припасування				Вклад компонент		Параметри захоплення позитронів				
	t_1 , нс	I_1 , в.о.	t_2 , нс	I_2 , в.о.	$t_{av.}^1$, нс	$t_{av.}^2$, нс	$t_{av.}$, нс	t_b , нс	k_d , нс ⁻¹	$\tau_2 - t_b$, нс	τ_2/t_b
№ 1	0,19	0,82	0,38	0,18	0,16	0,07	0,23	0,21	0,48	0,17	1,8
№ 2	0,17	0,79	0,36	0,21	0,14	0,07	0,21	0,19	0,62	0,17	1,9
№ 3	0,20	0,86	0,37	0,14	0,17	0,05	0,22	0,21	0,34	0,16	1,7
№ 4	0,21	0,84	0,37	0,16	0,18	0,06	0,23	0,22	0,33	0,15	1,7

Часи життя t_1 і t_2 для зразків партії № 1 є типовими для манганітної кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$, і становлять 0,19 та 0,38 нс, відповідно. Роль додаткової фази (1 % NiO) в процесі захоплення позитронів найадекватніше відображає швидкість захоплення позитронів дефектами k_d , яка становить 0,48 ns⁻¹.

Кераміка партії № 2 особлива тим, що одержана при 8-годинній витримці при температурі спікання монофазної кераміки (920 °C). Тому шпінельна фаза в ній найдосконаліша, незважаючи на те, що вміст NiO становить 8 %. Така кількість додаткової фази зумовлена процесами додаткового зниження температури спікання на завершальному етапі синтезу від 1200 °C до нижчої температури з швидкістю 100 °C/год. Внаслідок такої процедури час життя першої компоненти t_1 спадає до 0,17 нс, а інтенсивність другої компоненти I_2 зростає у разі незначного збільшення значення t_2 (див. табл. 3). Такі зміни параметрів припасування відображаються в збільшенні швидкості захоплення позитронів дефектами k_d до 0,62 нс⁻¹, тобто майже на 30 %.

При переході до зразків партії № 3 та № 4 істотно зростає кількість енергії, термічно переданої кераміці при спіканні. Це призводить до активізації інтенсивних процесів монолітизації кераміки, що своєю чергою псує ідеальність її шпінельної структури, оскільки додаткова фаза виділяється не тільки на межах зерен, але й по всьому об'єму кераміки [11].

В зразках кераміки партії № 3 вміст додаткової фази NiO збільшується до 10 %, ідеальність шпінельної структури кераміки погіршується і, відповідно, t_1 зростає до 0,20 нс, а швидкість захоплення позитронів знижується до 0,34 нс⁻¹.

Збільшення виділення додаткової фази NiO від 10 до 12 % супроводжується наростанням монолітизації структури кераміки завдяки збільшенню кількості енергії, термічно переданої кераміці під час спікання (в основному при підвищенні T_c від 1200 до 1300 °C). Ідеальність шпінельної структури кераміки погіршується (кераміка вже «перепечена») і, відповідно, t_1 зростає від 0,20 до 0,21 нс, тоді як процес захоплення позитронів об'ємними дефектами практично не змінюється (t_2 та k_d залишаються без змін). Істотних змін в $t_{av.}$ та $(\tau_2 - t_b)$ також не спостерігається, однак можна відзначити деякі закономірні зміни в τ_2/t_b . Так, зокрема, зміна типу центрів захоплення позитронів під час монолітизації кераміки при переході зразків партії № 2 до № 3 та від № 2 до № 4 добре ілюструється різким зниженням цього параметра від 1,9 до 1,7 (тобто на 10 %). Однак у всіх випадках природа центрів захоплення позитронів дефектами є однією і тією самою, а розмір об'ємних дефектів поблизу меж зерен, оцінений за різницею $\tau_2 - t_b$, відповідає одній–двом атомним вакансіям [14].

Висновки

Отже, за допомогою методу позитронної анігіляційної спектроскопії вивчено процеси монолітизації структури технологічно модифікованої напівпровідникової термочутливої шпінельної кераміки $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$. Показано, що в межах двокомпонентного розкладу анігіляційного спектра інтенсивності першої I_1 та другої I_2 компонент корелюють з вмістом основної шпінельної та додаткової фази NiO поблизу меж зерен, відповідно. Змінами швидкості захоплення позитронів дефектами k_d найадекватніше описують еволюцію структури кераміки та ефекти її монолітизації, що відповідають різній кількості термічної енергії, переданій кераміці під час спікання.

Автор вдячна І.В. Гадзаману (Дрогобицький державний університет імені Івана Франка) за надані зразки кераміки та А. Інграму (Опольський технічний університет, Польща) за допомогу у постановці досліджень методом позитронної анігіляційної спектроскопії.

1. Hosseini M. – *Ceramics International*. – 2000. – **26**. – P. 245–249.
2. Moure C., Tartaj J., Gil V., Pena O., Duran P. – *J. Europ. Ceram. Soc.* – 2005. – **25**. – P. 2661–2664.
3. Шефтель И.Т., Заславский А.И., Курлина Е.В., Текстер-Проскуракова Г.Н. – *ФТТ*. – 1959. – **1**, № 2. – С. 227–241.
4. Шефтель И.Т., Заславский А.И., Курлина Е.В., Текстер-Проскуракова Г.Н. – *ФТТ*. – 1961. – **3**, № 9. – С. 2712–2725.
5. Balitska V.O., Shpotyuk O.I., Vakiv M.M. – *Ukrainian J. of Physical Optics*. – 2000. – **1**. – P. 107–110.
6. Balitska V.O., Butkievich B., Shpotyuk O.I., Vakiv M.M. – *Microelectronics Reliability*. – 2002. – **42**. – P. 2003–2007.
7. Balitska V., Shpotyuk O., Vakiv M. – *Inżynieria Materiałowa*. – 2001. – **123**, No 4. – P. 189–192.
8. Metz R, Brieu M, Legros R, Rousset A. – *Colloque de Physique*. – 1990. – **51**. – P. 1003–1008.
9. Castelan P., Bui A., Loubiere A., Rousset A., Legros R. – *Sensors and Actuators A*. – 1992. – **33**. – P. 119–122.
10. Klym H., Balitska V., Shpotyuk O., Vakiv M. – *Chemia i Ochrona Srodowiska*. – 2005. – **10**. – P. 33–43.
11. Balitska B., Hadzaman I., Klym H., Shpotyuk O. – *Visnyk Lviv Univ.: Ser. Physic.* – 2009. – **43**. – P. 192–198.
12. Balitska V., Hadzaman I., Klym H., Shpotyuk O. *Select. Proc. XIV Intern. Sem. on Phys. and Chem of Solids*. – 2008, P. 206–211.
13. Krause-Rehberg R, Leipner H.S. *Positron Annihilation in Semiconductors. Defect Studies*. – Springer-Verlag, 1999.
14. Balitska V., Filipecki J., Ingram A., Shpotyuk O. *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2007. – **4**, No 3. – P. 1317–1320.
15. Klym H., Ingram A., Shpotyuk O., Filipecki J., Hadzaman I. *Phys. Stat. Sol. (c)*. – 2007. – **4**, No 3. – P. 715–718.
16. Kansy J. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*. – 1996. – **374**. – P. 235–244.
17. Клим Г.І., Ваків М.М. // *Вісник Нац. ун-ту "Львівська Політехніка". Сер. Електроніка*. – **592**, 2007. – С. 110–114.
18. Klym H., Ingram A. – *Journal of Physics: Conf. Ser.* – **79**. – 2007. – P. 012014–1–6.
19. Klym H., Balitska V., Shpotyuk O., Ingram A. – *Archives of Materials Science*. – 2006. – **27**, No 4. – P. 177–187.
20. Shpotyuk O., Ingram A., Klym H., Vakiv M., Filipecki J. – *J. Europ. Ceram. Soc.* – 25. – 2005. – P. 2981–2984.