ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 1, № 1 (1996) с. 90–93

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 1, No 1 (1996) p. 90–93

ТЕРМІЧНА МОДИФІКАЦІЯ КЕРАМІЧНИХ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ МАРҐАНЦЕВИХ КУБІЧНИХ ШПІНЕЛЕЙ

І. Гадзаман[2], П. Ковальський[2], О. Мруз[1], О. Шпотюк[1,3]
[1] *Львівський науково–дослідний інститут матеріалів, Україна, 290031, Львів, вул. Стрийська, 202*
[2] *Дрогобицький державний педагогічний інститут ім. І. Франка, Україна, 293720, Львівська обл., Дрогобич, вул. І. Франка, 24*
[3] *Інститут фізики, Вища педагогічна школа, Польща, 42201, Ченстохова, алея Армії Крайової, 13/15*
(Отримано 29 грудня 1995)

Вивчені власні термоструктурні перетворення в полікристалічних напівпровідниках на основі марґанцевих кубічних шпінелей при температурах 600–1100 К. Методами електрон–зондового мікроаналізу ("Camebax"), Оже–спектроскопії (електронний мікроскоп "Jamp–10S"), рентґеноспектрального мікроаналізу ("Superprobe–733") досліджено термостимульовані процеси дифузії срібла та розкладу шпінелі.

Ключові слова: шпінель, кераміка, терморезистор, дифузія, мікроаналіз, рентґенівські методи.

PACS number(s): 61.72.Qq

Керамічні напівпровідникові матеріали на основі марґанцевих кубічних шпінелей (МКШ) широко використовують у сучасному радіоелектронному приладобудуванні. Вони є базовими функціональними матеріалами для виготовлення різноманітних терморезисторних елементів струмового захисту електроапаратури, болометрів, датчиків температури тощо [1–4].

Незважаючи на те, що фізико–хемічні властивості окремих марґанцевих шпінелей та деяких їхніх композицій сьогодні вивчені досить детально, є чимало проблем стосовно особливостей формування цих напівпровідників. Глибшого з'ясування, зокрема, потребують процеси, які відбуваються на кінцевих стадіях отримання МКШ, в умовах стабілізуючого термовідпалу [1, 5–8, 10].

Як відомо, електофізичні властивості терморезисторної кераміки, насамперед її електропровідність, визначаються, головним чином, наявністю іонів різної валентності одного і того ж металу в еквівалентних позиціях кристалічної ґратки [1, 9]. Вплив стабілізуючого термовідпалу виявляється по-різному залежно від хемічного складу твердого розчину напівпровідникового матеріалу, метастабільного лише при низьких температурах (до 500 К).

Як описано в праці [11], при порівняно низьких температурах (від третини до половини температури плавлення шпінелі) матеріал взаємодіє з ґазовим середовищем по гранях і площинах спайності кристалітів шляхом хемосорбції. При більш високих температурах (більших від половини температури плавлення) можливе поглинання і виділення кисню з ґратки речовини, тобто, виникають дефекти ґратки, які значно сильніше впливають на значення електропровідності шпінелі.

Ці термоструктурні перетворення детально вивчали в мідь–кобальт–марґанцевих і мідь–нікель–марганцевих шпінелях, однак аналогічних відомостей для складніших твердотільних систем типу $(Ni,Co,Mn,Cu)_3O_4$ нема, що суттєво ускладнює можливість їх використання у функціональній електроніці. Зазначимо, що в попередніх працях не брали до уваги термоіндуковані дифузійні процеси, активізація яких, на наш погляд, досить суттєва на межі матеріалу контакту і керамічної матриці МКШ в умовах стабілізуючого термовідпалу.

Ми наведемо результати дослідження особливостей термічної модифікації керамічних елементів складу $Cu_{0.2}Co_{0,8}Ni_{0.4}Mn_{1.6}O_4$. Використовували зразки, підготовлені у формі дисків (діаметр — 6 ± 0.5 мм, висота — 0.6 ± 0.1 мм) з контактними торцевими площадками зі срібла (зразки типу II) і без них (зразки типу I).

Початковими компонентами для синтезу кераміки були вуглекислі солі металів. Після помолу та попереднього відпалення (піролізу) солей формували диски зразків потрібної форми шляхом пресування отриманої шихти з домішками органічної зв'язки (полівінілового спирту). Кераміку синтезували за особливим температурним графіком [1] до максимальної температури 1473 К, що забезпечувало формування гомофазної системи зі структурою кубічної шпінелі практично без вмісту непрореагованих окремих оксидів металів. Для отримання зразків типу II срібловмісну провідникову пасту впікали в торці дисків при температурі 1100 К. Наступний стабілізуючий термовідпал вели протягом 15 год при температурах 600–1100 К (з фіксацією через кожні 50 К).

Електропровідність σ для зразків типу II досліджували в кімнатних умовах ($T = 298$ К) компенсаційним методом з використанням чотирипровідної лінії [1].

Фазовий склад матеріалів вивчали на рентґенодифрактометрі ДРОН–0.5 (Fe K_α–випромінювання). Для визначення кількісного хемічного складу зразків обох типів виконували елекронно–зондовий мікроаналіз на приладі "Camebax" по лініях K_α для Mn, Co, Ni, Cu і L_α для Ag. Мікроструктуру матеріалів на протравлених шліфах досліджували візуально на металографічному мікроскопі "Neophot" при збіль-

шенні ×200–400.

Для отримання профільних концентрацій розподілу елементів по глибині досліджуваних керамічних дисків з роздільною здатністю 10^{-4} мкм і просторовим розділенням 50 нм визначали елементний склад методом Оже–спектроскопії на скануючому електронному мікроскопі "Jamp–110S" фірми "Jeol" (Японія). Для цього зразки опромінювали потоком іонів (іонне травлення) енергією 0.5 кеВ при постійному тиску арґону 2×10^{-4} А/см^2, що давало змогу розпилювати керамічний матеріал зі швидкістю 20 нм/хв.

Для ідентифікації субмікронних особливостей структури досліджували розподіл елементів за допомогою рентґеноспектрального мікроаналізатора "Superprobe–733" фірми "Jeol" (Японія) з роздільною здатністю 7 нм (×4000). Киснево–марґанцевий баланс k у МКШ визначали шляхом порівняння інтенсивностей ліній диференціального спектра марґанцю і кисню (Оже–спектроскопія) та інтенсивностей K_α–ліній кисню і марґанцю з урахуванням мертвого часу детектора.

На рис. 1 показана залежність електропровідності зразків типу II від температури стабілізуючого термовідпалу. В області T = 750–850 K спостерігається різкий максимум електропровідності σ, причому значення її зміни становить понад два порядки (від 0.5 до 100 Ом$^{-1}\cdot$м$^{-1}$).

Для виявлення природи спостережуваного ефекту найперше проаналізуємо результати структурно-фазових досліджень спочатку зразків МКШ без срібних електродів (зразки типу I), тобто розглянемо власні термоструктурні перетворення в керамічному матеріалі.

Як видно з мікрофотографій поверхні свіжоприготовлених сколів і зрізів досліджуваних дисків типу I (рис. 2), стабілізуюче термовідпалювання суттєво впливає на їхню мікроструктуру. При температурі 1073 K формується типова структура керамічного матеріалу з яскраво вираженими окремими зернами кристалів, їхніми блоками, міжкристалітними межами, порами. Кристалітні зерна частково руйнуються під час утворення зрізу кераміки (див. рис. 2, в), але в цьому випадку межі між ними виявляються досить чітко. Визначене співвідношення вмісту кисню і марґанцю практично не змінювалося під час переходу від межі до середини кристалів, а також між окремими кристалітами поверхні зразка. Щодо цього виконаний цикл термообробки має справді стабілізуючий характер, необхідний для формування гомофазної системи МКШ.

Однак при більш низькотемпературному відпалі (800 K) мікроструктура кераміки суттєво змінюється (див. рис. 2, б, г). Міжкристалітні межі руйнуються, замиваються і частково зливаються з самими кристалітами. Тому виявити окремі кристалітні блоки досить важко. Можна припустити, що в області меж кристалітів керамічний матеріал розкладається на окремі компоненти, наприклад оксиди металів. На підставі аналізу фазових діаграм системи MnO–CoO–O_2, NiO–MnO–O_2 і CuO–MnO–O_2 [1, 12], а також беручи до уваги співвідношення між початковими шпінелями $MnCo_2O_4$, $CuMn_2O_4$ та $NiMn_2O_4$ в зразках досліджуваної кераміки, доходимо висновку, що основними продуктами розпаду повинні бути марґанцеві оксиди Mn_3O_4 і Mn_2O_3. Отже, треба очікувати зниження коефіцієнта киснево–марґанцевого балансу k на міжкристалітних межах зразків МШК, відпалених при 800 K (для $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ni_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ k = 2.5, Mn_3O_4 — k = 1.3 і Mn_2O_3 — k = 1.5). Це підтверджено експериментально. Зокрема, виявлено, що під час переходу від середини до межі зруйнованого кристалітного зерна параметр k зменшується майже на 25%.

Описані термоструктурні перетворення повинні приводити до зменшення електропровідності досліджуваних зразків, що явно суперечить результатам, показаним на рис. 1. Це означає, що при термовідпалі зразків типу II відбуваються інші процеси, які спричинюють протилежні зміни їхніх електрофізичних параметрів.

На рис. 3 зображено мікрофотографії типових ділянок поверхні зрізів зразків МКШ типу II, термооброблених при 800 (б) і 1073 K (а). Якщо після високотемпературного відпалювання структура кераміки не змінюється порівняно зі зразками I типу (див. рис. 2, в), то після більш низькотемпературного відпалювання (800 K) можна спостерігати не лише зруйновані мікрокристалітні межі, як і на рис. 2, г, але й цілі ділянки сріблясто–білого кольору у вигляді наскрізних "стежок". Методом рентґенофазного аналізу визначено наявність у зразках типу II оксиду срібла Ag_2O, а також слідів $AgMn_2O_4$ і $AgMnO_4$. Процеси термостимульованої дифузії срібла з контактних площадок у матеріал кераміки при 800 K ідентифіковано також шляхом профільних досліджень концентраційних залежностей компонентів на електронно–зондовому мікроаналізаторі "Camebax". Оже–спектроскопічний аналіз шліфів зразків типу II у вторинних електронах кисню і

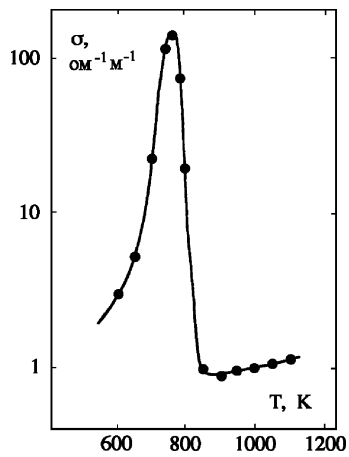

Рис. 1. Залежність електропровідності досліджуваних зразків кераміки типу II від температури стабілізуючого термовідпалювання.

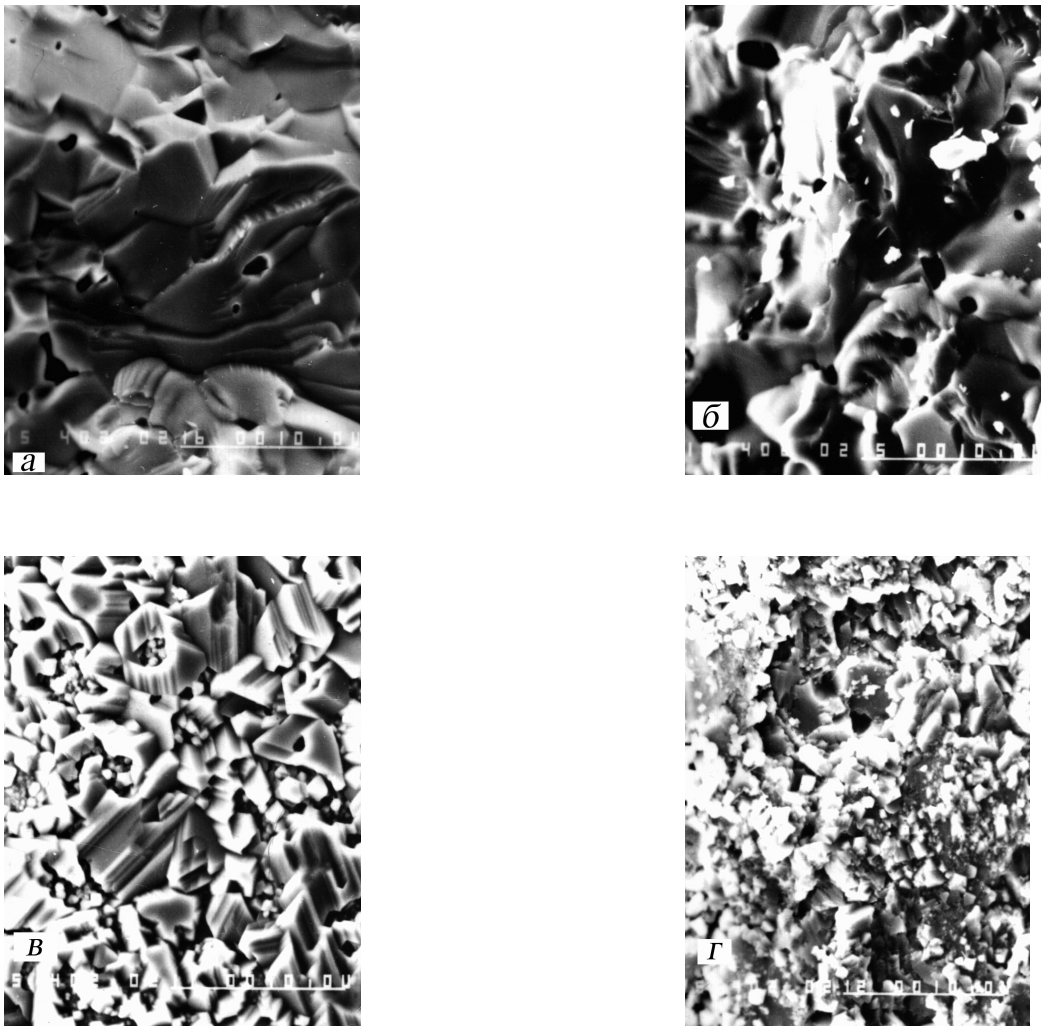

Рис. 2. Мікрофотографії (×4000) сколів (а, б) і зразків кераміки типу I після термостабілізуючих відпалювань при 800 (б, г) і 1073 K (а, в).

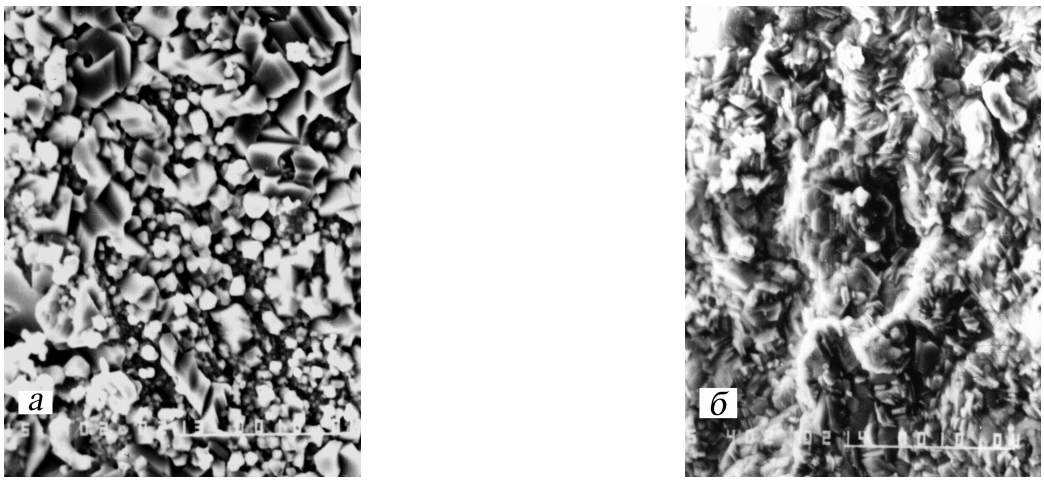

Рис. 3. Мікрофотографії (×4000) зрізів зразків кераміки типу II після термовідпалювань при 800 (б) і 1073 K (а).

срібла свідчить про те, що матеріал контакту, тобто металічне срібло, дифундує по ділянках термозруйнованих міжкристалітних меж і практично не проникає у глибину гомофазної МКШ, сформованої при високотемпературному відпалюванні.

Отже, причиною аномального зростання електропровідності кераміки $Cu_{0.2}Co_{0.8}Ni_{0.4}Mn_{1.6}O_4$ під час термовідпалювання в області 800 K є взаємопов'язані процеси розкладу шпінелі по межах міжкристалітних зерен (очевидно, з утворенням оксидів металів, найперше марґанцю) і дифузії на цих ділянках металічного срібла з наступним частковим утворенням оксидів типу Ag_2O, $AgMn_2O_4$ і $AgMnO_4$. Ми не заперечуємо можливості переведення при низькотемпературному відпалюванні частини катіонів у стан більш високої валентності, як це характерно для безмарґанцевих шпінелей [1], але відповідні експериментальні підтвердження отримати не вдалося.

[1] И. Т. Шефтель, *Терморезисторы* (Наука, Москва, 1973).

[2] Ю. В. Зайцев, В. С. Громов, Т. С. Григораш, *Полупроводниковые термоэлектрические преобразователи* (Радио и связь, Москва, 1985).

[3] В. Хейванг, У. Биркхольц, Р. Айнцингер, *Аморфные и поликристаллические полупроводники* (Мир, Москва, 1987).

[4] S. Baliga, A. L. Jain, Mater. Lett. **9**, 180 (1990).

[5] T. Yokoyma, T. Meguro, T. Sasamoto, S. Yamada, Y. Abe, N. Torikai, J. Ceram. Soc. Jap. **96**, 985 (1988).

[6] A. Rousset, A. Lagrange, M. Brieu, J. J. Couderc, R. Legros, J. Phys. Soc. **3**, 833 (1993).

[7] T. Meguro, T. Yokoyma, K. Shiraishi, Y. Abe, N. Torikai, J. Ceram. Soc. Jap. **96**, 338 (1988).

[8] F. Colestani–Fard, S. Azimi, J. Mater. Sci. **22**, 2847 (1987).

[9] B. Gillot, M. Kharroubi, R. Metz, R. Legros, A. Roussrt, Solid State Ionics **44**, 275 (1991).

[10] T. Yokoyma, T. Meguro et al., J. Ceram. Soc. Jap. **98**, 601 (1990).

[11] М. В. Рождественская, В. А. Мокиевский, Кристаллография **6**, 903 (1966).

[12] Ю. В. Голиков, Неорганические материалы **24**, 1145 (1988).

THERMAL MODIFICATION OF CERAMIC COMPOSITES BASED ON MANGANESE–CONTAINING CUBE SPINELS

I. Hadzaman[2], P. Kovalsky[2], O. Mrooz[1], O. Shpotyuk[1,3]

[1] *Lviv Scientific Research Institute of Materials, 202 Stryiska Str., Lviv UA–290031, Ukraine*

[2] *Drohobych State Pedagogical Institute, 24 I. Franko Str., Drohobych UA–293720, Lviv Region, Ukraine*

[3] *Physics Institute, Pedagogical University, 13/15 Armii Krajowej Al., Częstochowa PL–42201, Poland*

Using the methods of electron–sonde microanalysis, X–ray diffraction, optical and Auger–spectrometry the nature of thermal stimulated diffusion of silver in ceramic composites based on manganese–containing cube spinels was studied. Phase compositions and microstructure of these materials were investigated.