

PACS: 75.30.Kz, 75.62.-d, 61.46.+w

К.И. Янушкевич¹, О.Ф. Демиденко¹, Т.Е. Константинова²,
И.А. Даниленко²

МАГНЕТИЗМ НАНОПОРОШКОВ ЛЕГИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

¹Донецкий физико-технический институт им А.А. Галкина НАН Украины
83114, г. Донецк, ул. Р. Люксембург, 72

²Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси
220072, г. Минск, ул. П. Бровки, 17

Статья поступила в редакцию 1 августа 2003 года

Исследована магнитная восприимчивость нанопорошков составов (mol.%) $ZrO_2 + 3Y_2O_3$ и $ZrO_2 + 3Y_2O_3 + 2Cr_2O_3 + 0.5Pr_2O_3$. Нанопорошки обоих составов были монофазными, соответствовали тетрагональной модификации и имели примерно одинаковый размер частиц, равный 11–12 нм. Магнитная восприимчивость χ измерялась в поле 8.6 кОе в диапазоне температур 293–1200 К. Обнаружено, что температурная зависимость магнитной восприимчивости сложнолегированного нанопорошка диоксида циркония, содержащего кроме Y ионы Cr и Pr, имеет вид, характерный для парамагнетиков. Для порошка, легированного только Y, обнаруживается зависимость $\chi(T)$, характерная для диамагнетика. Оценка величины магнитного момента образцов с Cr и Pr дает $\sim 0.4\mu_B$. Установлено, что магнитная восприимчивость сложнолегированных образцов имеет максимум в интервале 430–680 К, который, вероятно, связан с парамагнитным вкладом Cr и Pr в суммарную магнитную восприимчивость.

1. Введение

Особенности магнитных свойств наночастиц связаны с дискретностью их электронных и фононных состояний. Для парамагнитных металлов такой особенностью является осцилляционная зависимость магнитной восприимчивости наночастиц от напряженности магнитного поля. Кроме того, по причине малых размеров частиц парамагнетизм Кюри может заметно перекрывать парамагнетизм Паули [1].

Магнитные свойства малых парамагнитных частиц исследованы недостаточно главным образом из-за затруднений измерения слабой магнитной восприимчивости χ образцов даже в присутствии сильных пара- и ферромагнитных примесей [2]. Большая часть работ по изучению магнитных свойств наноматериалов выполнена на металлических материалах, полученных с помощью интенсивной пластической деформации [3]. Так, например, в [4] проведено детальное исследование магнитных свойств нанокристаллической

меди с примесью 0.01 at.% Fe. Обнаружена немонотонная зависимость положительных значений χ с максимумом в области 425–950°C, исчезающая при обратном температурном ходе. Авторы связывают наблюдаемые особенности магнитных свойств меди с изменением магнитного вклада от примеси железа, выделяющейся в виде наночастиц в стыках зерен меди.

Из неметаллических чаще изучают материалы, обладающие ферромагнетизмом, частицы которых при переходе к наноразмеру проявляют супермагнетизм [5]. Диа- либо парамагнитные неметаллы в наноструктурном состоянии мало привлекают внимание исследователей магнетизма. Однако как для магнитных свойств, так и для электропроводности представляет большой интерес проблема изучения влияния магнитных примесей в системах с делокализованными электронами.

Поскольку известно, что структурные изменения и фазовые переходы, как правило, сопровождаются изменениями магнитной восприимчивости [6], настоящая работа посвящена исследованию магнитной восприимчивости в нанопорошках на основе ZrO_2 , стабилизированного 3 mol.% Y_2O_3 и легированного 2 mol.% Cr_2O_3 и 0.5 mol.% Pt_2O_3 , в сравнении с $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$.

Диоксид циркония в последние годы привлекает все большее внимание как материал, обладающий уникальным сочетанием свойств: высокой прочностью, трещино-, износо-, термо- и химической стойкостью, стабильностью к радиационному излучению и нейтронному потоку, ионной проводимостью, сорбционными и каталитическими свойствами, биологической совместимостью и т.д. Этот огромный набор разнородных свойств обуславливает широкое применение данного материала для конструкционного, инструментального и функционального назначения.

Легирование диоксида циркония элементами-стабилизаторами, например иттрием, существенно влияет на температуры фазовых переходов и при определенных концентрациях может обеспечить стабилизацию высокотемпературных фаз: тетрагональной (при содержании $< 6 \text{ mol.}\% Y_2O_3$) и кубической ($> 6 \text{ mol.}\% Y_2O_3$). Влияние третьих компонент на фоне основного стабилизатора исследовано только в одиночных работах, в частности в [7], связанной с процессами роста зерна в керамике.

Авторами данной статьи ранее изучалось влияние Sr и Pr на размер зерна в керамике, а также с помощью ЭПР исследовалась роль Sr в процессах изменения вакансионной подсистемы при нагреве ZrO_2 [8]. Влияние сегрегации примесей на ионную проводимость тетрагонального диоксида циркония изучалось в [9], однако физическая природа влияния третьих элементов на свойства ZrO_2 далеко не выяснена.

Особенно большой интерес в последние годы вызывает диоксид циркония в связи с созданием топливных элементов с твердотельным оксидным электролитом (solid oxide fuel cell – SOFC) [10,11]. В SOFC стабилизированный диоксид циркония используется как хороший ионный проводник в качестве электролита, а также участвует в проводимости и каталитических реакциях на аноде и катоде. В связи с этим представляет интерес исследование физических свойств, чувствительных к присутствию примесей.

2. Экспериментальные методы

Порошки диоксида циркония получены в Донецком физико-техническом институте НАН Украины методом совместного осаждения растворов оксинитрата циркония, иттрия, хрома и празеодима [9]. В качестве осадителя использовали раствор аммиака. Для предотвращения образования жестких агломератов применяли микроволновой нагрев (2.45 Hz), ультразвуковое диспергирование и обработку импульсным магнитным полем продуктов совместного осаждения. Прокаливание гидроксидов осуществляли при 700°C в течение 2 h. Размер частиц (область когерентного рассеяния) и фазовый состав определяли методами рентгеноструктурного анализа и трансмиссионной электронной микроскопии.

Измерения магнитной восприимчивости χ и намагниченности μ проводили на установке, созданной в лаборатории физики магнитных материалов Института физики твердого тела и полупроводников Национальной академии наук Беларуси. Восприимчивость определяли путем измерения пондеромоторной силы, действующей на исследуемый образец в градиентном магнитном поле. Для этого образец на кварцевом подвесе помещали в термостате между полюсами электромагнита. Термостат позволял изменять температуру в диапазоне 80–1300 K. Низкие температуры достигались продувкой паров кипящего азота, высокие – нагревом в среде аргона. Поле на образце составляло 8.6 kOe, а градиент – 1600 Gs/cm. Форма полюсных наконечников электромагнита рассчитывалась по методике, предложенной в работе [12], и обеспечивала постоянство пондеромоторной силы на размерах образца. Силу на образец со стороны магнитного поля определяли электронными прецизионными аналитическими весами Sartorius BP 310 S с допустимым весом нагрузки 310 g и ценой деления 0.001 g. Калибровку установки при измерении намагниченности проводили по образцу никеля, а при измерении магнитной восприимчивости – по соли Мора. Чувствительность установки является столь высокой, что позволяет изучать восприимчивость парамагнетиков и антиферромагнетиков при массе образцов 1 g и 2–3 g соответственно.

3. Результаты

Результаты экспериментов показали, что для наноразмерных порошков легированного диоксида циркония составов $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ и $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 2 \text{ mol.}\% Cr_2O_3 + 0.5 \text{ mol.}\% Pr_2O_3$ во всем исследуемом интервале температур (293–1200 K) магнитная восприимчивость χ положительна по знаку (рис. 1,а), что характерно для парамагнетиков

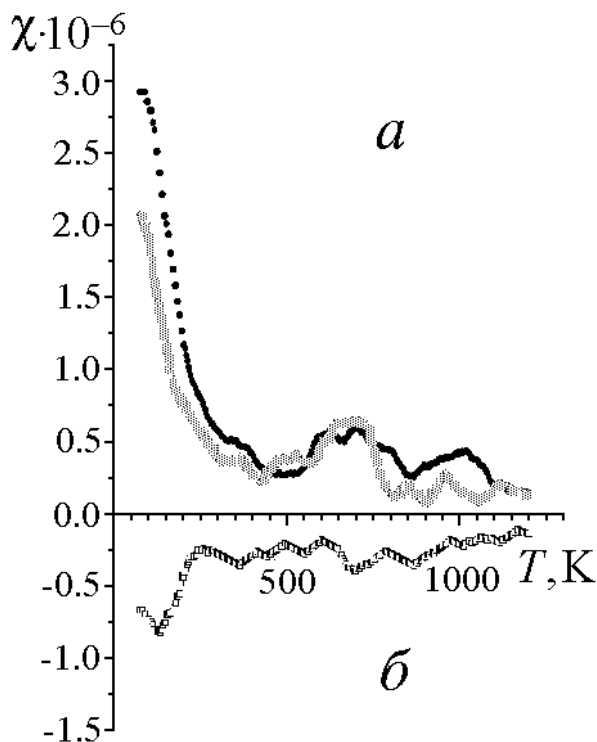


Рис. 1. Температурная зависимость магнитной восприимчивости $\chi = f(T)$ наноразмерных порошков составов (mol.%) $ZrO_2 + 3Y_2O_3 + 2Cr_2O_3 + 0.5Pr_2O_3$ (a) и $ZrO_2 + 3Y_2O_3$ (б) в магнитном поле 8.6 кОе при нагреве (\square , \blacksquare) и охлаждении (\blacksquare)

[13–15]. Порошок был монофазным, кристаллическая решетка соответствовала тетрагональной модификации и, согласно данным рентгеноструктурного анализа по оценке областей когерентного рассеяния, частицы имели средний размер ~ 11 nm. Методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что порошки имеют малый ($\pm 10\text{--}15\%$) разброс по размерам и ассоциированы в виде рыхлых пористых агрегатов. Учитывая, что изучаемый порошок является оксидом, сопоставим величины магнитной восприимчивости из температурной зависимости $\chi = f(T)$ исследуемого состава со значениями восприимчивости чистых переходных металлов циркония и иттрия. В работе [13, с. 167, табл. 11] для циркония $\chi \cdot 10^6 = 8.40$, а для иттрия $\chi \cdot 10^6 = 8.17$. Следовательно, можно говорить о значениях магнитной восприимчивости нанопорошка при комнатной температуре, меньших, как минимум на порядок, по отношению к поликристаллическим порошкам. Это согласуется с представлениями о магнитных характеристиках наноматериалов [16].

Анализируя кривую зависимости $\chi = f(T)$, представленную на рис. 1, a, на фоне характерного для парамагнетика уменьшения магнитной восприимчивости с повышением температуры можно наблюдать аномальное возрастание парамагнитной восприимчивости в интервале температур 430–680 К.

Для определения величины эффективного магнитного момента полученная зависимость была построена в координатах $1/\chi = f(T)$ (рис. 2).

Анализ этой зависимости показывает, что закон Кюри для магнитной восприимчивости исследуемого состава выполняется лишь в узком интервале температур 77–200 К. В этом интервале величина эффективного магнитного момента может быть определена из выражения

$$\mu_{\text{eff}} = 2.83(MC)^{1/2} \mu_B, \quad (1)$$

где M – молекулярный вес состава; C – постоянная Кюри, которую опреде-

ляют, используя тангенс угла наклона прямолинейного участка зависимости $1/\chi = f(T)$ к оси температур (см. вставку на рис. 2):

$$\operatorname{tg} \alpha = \Delta(1/\chi) / \Delta T = 1/C. \quad (2)$$

Эксперимент дает значение постоянной Кюри $C = 151 \cdot 10^{-6}$. Молекулярный вес исследуемого состава $M = 127.5$, тогда согласно (1) $\mu_{\text{eff}} \approx 0.4 \mu_B$.

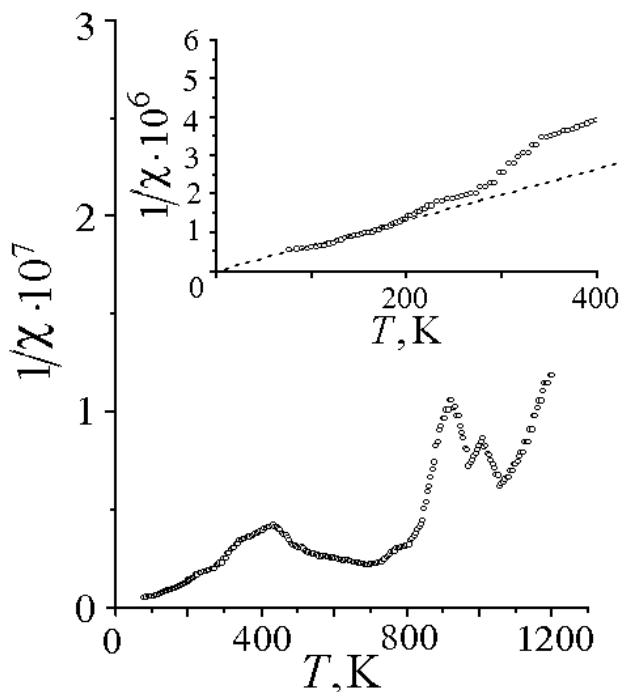


Рис. 2. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости $1/\chi = f(T)$ наноразмерного порошка композита $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ в магнитном поле 8.6 kOe

Аномалия магнитной восприимчивости наблюдается в том же температурном интервале и при охлаждении порошка. Характер изменения магнитной восприимчивости от температуры для порошков $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ приведен на рис. 1,б. Образцы нанопорошков диоксида циркония, легированные только иттрием, в отличие от легированных хромом и празеодимом, обнаруживают зависимость, типичную для диэлектриков. Средний размер частиц составлял $\sim 12 \text{ nm}$, морфология подобна порошкам с Cr и Pr.

С целью сопоставления полученных результатов для нанопорошков были исследованы образцы измельченной керамики с размером зерна $0.5\text{--}0.7 \mu\text{m}$, спеченной из нанопорошков, указанных выше, а также порошков, в которых содержится либо хром ($ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 2 \text{ mol.}\% Cr_2O_3$), либо празеодим ($ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 0.5 \text{ mol.}\% Pr_2O_3$). Вид кривых, полученных для измельченных керамических порошков, подобен тому, что наблюдался для исходных нанопорошков. Присутствие Cr и Pr в относительно малых (2 и 0.5 mol.% соответственно) количествах обеспечивает парамагнетизм как при одновременном, так и при раздельном легировании этими элементами.

Появление парамагнитных свойств в диамагнитном тетрагональном нанокристаллическом диоксиде циркония при легировании Cr и Pr можно свя-

зать с парамагнитным вкладом этих легирующих элементов в суммарную магнитную восприимчивость. Что касается аномального пика возрастания магнитной восприимчивости в сложнолегированных порошках, то можно предположить, что в этом интервале наблюдается фазовый переход, природу которого предстоит выяснить.

Порошки диоксида циркония, стабилизированные 3 mol.% Y, при получении их химическими методами кристаллизуются сразу в высокотемпературной тетрагональной модификации, которая при нагреве сохраняется вплоть до температур спекания. Отсутствие фазовых превращений при нагреве, связанных со сменой кристаллической решетки, в исследуемых порошках подтверждается данными дифференциально-термического анализа. Следовательно, наблюдаемый пик в области температур 420–680 К нельзя объяснить фазовым переходом из тетрагональной модификации в моноклинную или кубическую.

Из общих соображений и анализа литературных данных можно предположить, что наблюдаемая аномалия может быть связана с обратимым изменением валентности хрома или празеодима в этом интервале температур. Такое изменение, в свою очередь, может привести к фазовому переходу высокий спин–низкий спин, наблюдаемому в сложных оксидных системах [17]. Вероятность высказанных предположений будет выяснена с помощью дальнейших экспериментов с привлечением других физических методов исследования.

Полученные результаты свидетельствуют также о больших возможностях методики определения магнитной восприимчивости в широком диапазоне температур для изучения влияния легирования диоксида циркония на физические свойства этого перспективного в практическом отношении материала.

1. А.И. Гусев, А.А. Ремпель, Нанокристаллические материалы, Наука, Москва (2001).
2. Ю.И. Петров, Кластеры и малые частицы, Наука, Москва (1986).
3. Р.А. Андриевский, А.М. Глезер, ФММ **89**, № 1, 91 (2000).
4. А.А. Ремпель, А.И. Гусев, С.З. Назарова, ДАН СССР **347**, 750 (1996).
5. D. Vollath, D.V. Szabo, R.D. Taylor, Nanostuct. Mater. **6**, 941 (1995).
6. Э.А. Завадский, В.М. Ицук, Метастабильные состояния в сегнетоэлектриках, Наукова думка, Киев (1987).
7. Shyh-Lung Hwang, I-Wei Chen, J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3269 (1990).
8. Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.В. Горох, Г.К. Волкова, Огнеупоры и техническая керамика № 3, 12 (2001).
9. Т.Е. Konstantinova, I.A. Danilenko, G.K. Volkova, A.A. Dobrikov, V.V. Tokiy, S.V. Gorban, CIMTEC, 10th Int. Ceramic Congress, Florence, July 14–18 (2002), p. 5.
10. E. Djurado, F. Boulch, L. Dassemond, Electrochem. Soc. Preceed., PV 2003-07, 160 (2003).
11. I.A. Danilenko, T.E. Konstantinova, N.P. Pilipenko, A.A. Dobrikov, 9th CIMTEX World Ceramic Congress, Part A, Vincellini (ed.), Techna Srl. (1999), p. 305.
12. M. Garber, W.G. Henry, H.G. Hoeve, Can. J. Phys. **38**, 1595 (1960).
13. С.В. Вонсовский, Магнетизм, Наука, Москва (1971).
14. Ч. Куммель, Введение в физику твердого тела, Физматгиз, Москва (1962).
15. С. Тикадзуми, Физика ферромагнетизма, Ч. 1. Магнитные свойства вещества,

Мир, Москва (1983).

16. *Проблемы нанокристаллических материалов*, Сборник научных трудов, В.В. Устинов, Н.И. Носкова (ред.), УрО РАН, Екатеринбург (2002).
17. *C.N.R. Rao, J. Gopalakrishnan*, New directions in Solid State Chemistry, Cambridge University Press (1986).

K.I. Yanushkevich, O.F. Demidenko, T.E. Konstantinova, Y.A. Danilenko

MAGNETISM OF DOPED ZIRCONIA NANOPOWDERS

Magnetic susceptibility of $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ and $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 2 \text{ mol.}\% Cr_2O_3 + 0.5 \text{ mol.}\% Pr_2O_3$ nanopowders was investigated. Both compositions were monophase, corresponded to tetragonal modification and had approximately alike size of particles equal to 11–12 nm. Magnetic susceptibility χ was measured in the magnetic field of 8.6 kOe within the range of temperatures 293–1200 K. It has been revealed that temperature dependence of χ for complex doped zirconia's powders, containing Cr and Pr ions, except from Y ones, has the paramagnetic form. For the powder doped only with Y the temperature dependence of χ has the diamagnetic form. Evaluation of magnetic moment of samples with Cr and Pr gives $p_m \sim 0.4\mu_B$. It was found that magnetic susceptibility of complex doped samples has a maximum in the interval 430–680 K, it is probably connected with the paramagnetic contribution of Cr and Pr to total magnetic susceptibility.

Fig. 1. Temperature dependence of magnetic susceptibility $\chi = f(T)$ for nanosize powders of $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 2 \text{ mol.}\% Cr_2O_3 + 0.5 \text{ mol.}\% Pr_2O_3$ (a) and $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ (á) compositions in magnetic field of 8.6 kOe under heating (□, ▨) and cooling (■)

Fig. 2. Temperature dependence of inverse magnetic susceptibility $1/\chi = f(T)$ for nanosize powder of $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ composite in magnetic field of 8.6 kOe