

# Влияние отжига на ЭПР-характеристики наноразмерных порошков диоксида циркония с разным составом примесей

© И.П. Быков, А.Б. Брик\*, Н.Н. Багмут\*, А.М. Калиниченко\*, В.В. Бевз\*, В.Г. Верещак\*\*, Л. Ястрабик\*\*\*

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

\* Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. Н.П. Семеновко Национальной академии наук Украины, Киев, Украина

\*\* Украинский химико-технологический университет, Днепропетровск, Украина

\*\*\* Институт физики Академии наук Чехии, Прага, Чехия

E-mail: bykov@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 7 октября 2008 г.)

Методом электронного парамагнитного резонанса исследованы четыре группы наноразмерных порошков диоксида циркония: номинально чистые порошки  $ZrO_2$  (первая группа), образцы диоксида циркония с примесями  $Y_2O_3$  и  $Sc_2O_3$  (вторая группа), образцы с разным количеством  $Cr_2O_3$  (третья группа), а также образцы, в которых одновременно присутствовали  $Y_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  (четвертая группа). Изучено влияние отжига на сигналы ЭПР от ионов  $Zr^{3+}$  (первая и вторая группы образцов) и ионов  $Cr^{5+}$  (третья и четвертая группы образцов). Установлено, что, хотя радиоспектроскопические характеристики ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  близки, влияние отжига на сигналы ЭПР этих ионов существенно разное. Отжиг в интервале температур 200–900°С ведет к монотонному увеличению количества ионов  $Zr^{3+}$ . При этом температура отжига, при которой появляются сигналы ЭПР от ионов  $Zr^{3+}$ , для образцов с разным составом примесей является неодинаковой. В отличие от ионов  $Zr^{3+}$  кривые отжига сигналов ЭПР, обусловленных ионами  $Cr^{5+}$ , имеют экстремум при  $T = 500–600^\circ\text{C}$ .

PACS: 73.22.-f, 76.30.-v, 81.07.-b

## 1. Введение

Диоксид циркония  $ZrO_2$  является одним из материалов, который находит широкое применение в науке и технике. На его основе изготавливают различные технические устройства, в том числе работающие при высоких температурах [1]. Диоксид циркония используется при изготовлении топливных ячеек, которые преобразуют химическую энергию в электрическую [2]. При нагревании диоксид циркония претерпевает ряд фазовых переходов, что затрудняет его применение как высокотемпературного материала. Для стабилизации кристаллической решетки  $ZrO_2$  используют различные примесистабilizаторы [3–5], которые препятствуют фазовым превращениям и улучшают характеристики изделий, изготовленных на основе диоксида циркония. Изучению структуры и свойств диоксида циркония посвящено большое количество исследований [1,3,6], вместе с тем многие вопросы, связанные со свойствами наноразмерных порошков  $ZrO_2$ , и в том числе механизмы стабилизации кристаллической решетки примесными ионами, остаются изученными недостаточно.

Одним из методов, позволяющих получать детальную информацию о локальных свойствах наноразмерных частиц  $ZrO_2$ , является электронный парамагнитный резонанс (ЭПР). Исследованиями диоксида циркония методом ЭПР посвящено значительное число работ [7–14]. Наиболее интересными парамагнитными центрами в  $ZrO_2$  являются ионы  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$ . Радиоспектроскопические

и другие характеристики ионов  $Zr^{3+}$  описаны в работах [7–9], а ионов  $Cr^{5+}$  — в [10–14]. Несмотря на большое количество исследований, механизмы формирования парамагнитных центров, связанных с ионами  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  в структуре  $ZrO_2$ , изучены недостаточно. Малоизученными остаются особенности ЭПР-характеристик порошков диоксида циркония, обусловленные размерами наночастиц, а также изменения этих характеристик при нагревании образцов.

Целью настоящей работы является изучение механизмов формирования парамагнитных центров, обусловленных ионами  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$ , а также влияния состава наночастиц на процессы термогенерации указанных парамагнитных центров в структуре  $ZrO_2$ .

## 2. Образцы и методика экспериментов

Исследованные образцы были получены по методике совместного осаждения, описанной в работах [3–5]. Исходные (неотожженные) образцы представляли собой гидроксиды циркония, которые во время отжига (за счет процессов дегидроксиляции) преобразуются в диоксиды циркония [4,11–13]. Размер частиц в исходных образцах равнялся 3–5 нм. Эксперименты выполнены на четырех группах образцов, состав которых был неодинаковым. Первая группа образцов представляла собой номинально чистые порошки  $ZrO_2$ . В шихте, используемой для получения этих образцов, какие-либо специаль-

но введенные примеси отсутствовали. При получении второй группы образцов состав шихты соответствовал формулам  $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$  и  $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Sc_2O_3$ . Состав шихты для третьей группы образцов соответствовал  $ZrO_2 + n \text{ mol.}\% Cr_2O_3$ , где  $n = 0.5, 1.0$  и  $2.0$ , а для четвертой группы —  $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + n \text{ mol.}\% Cr_2O_3$ , где  $n = 0.1, 0.25, 0.5$  и  $1.0$ .

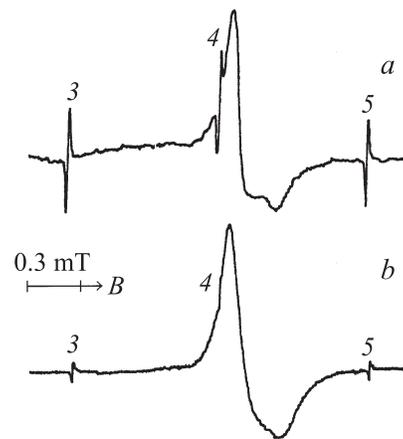
Отжиг образцов производился в трубчатой печи в атмосфере воздуха. Образцы отжигались в керамической лодочке в интервале температур  $100\text{--}900^\circ\text{C}$ . Длительность отжига при каждой температуре равнялась одному часу. Отжиг образцов производился последовательно, т.е. сначала образцы отжигались при более низких температурах (после отжига в этих образцах регистрировались сигналы ЭПР), а затем эти же образцы отжигались при более высоких температурах.

Запись спектров ЭПР производилась с помощью спектрометра РЭ-1306 (Россия, Черногоровка), который работает в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Частота модуляции магнитного поля равнялась  $100 \text{ kHz}$ . Спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре. В качестве эталона использовался порошкообразный образец  $MgO$  с примесью  $Mn^{2+}$ .

### 3. Экспериментальные результаты

В исходных (неотожженных) образцах сигналы ЭПР со значительным соотношением сигнал/шум отсутствуют. Отжиг образцов ведет к появлению в них различных сигналов ЭПР. Наиболее интенсивные сигналы ЭПР в образцах первой и второй групп обусловлены ионами  $Zr^{3+}$ , а в образцах третьей и четвертой групп — ионами  $Cr^{5+}$ . При невысоких температурах отжига ( $T < 400^\circ\text{C}$ ) во многих образцах присутствуют достаточно интенсивные сигналы ЭПР, обусловленные поляронами ( $g$ -фактор  $2.0036 \pm 0.005$ ). Свойства этих сигналов описаны в работах [9,13]. Кроме того, в исследованных образцах можно зафиксировать малоинтенсивные сигналы ЭПР, связанные с ионами  $Cr^{3+}$ , сигналы, обусловленные ионами  $Fe^{3+}$ , а также другие сигналы, происхождение которых требует специальных исследований. В настоящей работе основное внимание уделено сигналами, которые обусловлены ионами  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$ .

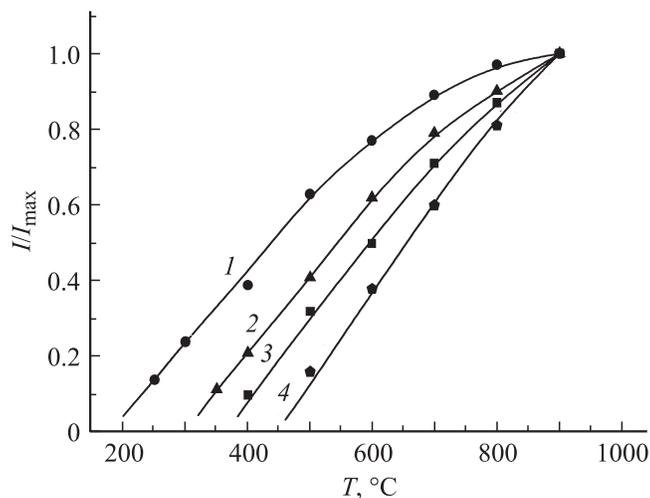
Ширина и форма сигналов ЭПР от ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  в образцах, отожженных при разных температурах, а также в образцах с разным составом примесей несколько различаются. На рис. 1 представлены характерные сигналы ЭПР, обусловленные ионами  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$ . Исходя из формы спектров, приведенных на рис. 1, можно считать, что эти сигналы описываются аксиальным  $g$ -тензором. Значения  $g$ -тензора для ионов  $Zr^{3+}$  оказываются равными  $g_{\parallel} = 1.959 \pm 0.001$  и  $g_{\perp} = 1.978 \pm 0.001$ , а для ионов  $Cr^{5+}$  соответственно  $g_{\parallel} = 1.958 \pm 0.001$  и



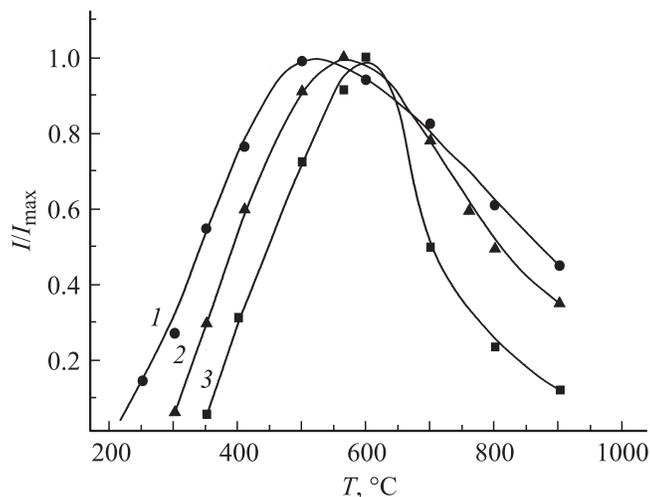
**Рис. 1.** Вид сигналов ЭПР, обусловленных ионами  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$ . Спектр *a* обусловлен ионами  $Zr^{3+}$  в образце  $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ , отожженном при  $900^\circ\text{C}$ , спектр *b* — ионами  $Cr^{5+}$  в образце  $ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 0.1 \text{ mol.}\% Cr_2O_3$ , отожженном при  $400^\circ\text{C}$ . Цифры 3–5 указывают соответствующие линии секстета от ионов  $Mn^{2+}$  в эталонном образце.

$g_{\perp} = 1.977 \pm 0.001$ . Таким образом, для порошкообразных образцов (в пределах точности опыта) значения компонент  $g$ -тензора для ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  оказываются почти одинаковыми. Ширина и форма сигналов, обусловленных ионами  $Cr^{5+}$ , зависят от температуры отжига образцов, а также от количества и состава примесей. Факторы, которые влияют на ширину и форму сигналов ЭПР от ионов  $Cr^{5+}$  в наноразмерных образцах  $ZrO_2$ , описаны в работах [11–14]. Количественные измерения изменений величины компонент  $g$ -тензора, которые имеют место при отжиге и спекании наночастиц, оказываются затруднительными, поскольку мы имеем дело с порошкообразными образцами и, кроме того, линии ЭПР имеют достаточно большую ширину. Однако исходя из положения и формы полученных нами сигналов ЭПР, а также на основании результатов работ [11–14] можно сделать вывод, что изменения локального окружения, которые имеют место при отжиге образцов, не приводят к сильным изменениям  $g$ -тензора исследуемых парамагнитных центров. Вместе с тем внутренние механические напряжения, которые возникают при нагревании и охлаждении образцов, могут существенно влиять на разброс значений  $g$ -факторов и соответственно на ширину и форму исследуемых сигналов [11–13].

Несмотря на близость радиоспектроскопических характеристик сигналов, обусловленных ионами  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$ , зависимости интенсивностей этих сигналов от температуры отжига образцов являются существенно не одинаковыми. Соответствующие кривые отжига для ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  представлены на рис. 2 и 3. Как видно из рис. 2, при увеличении температуры отжига интенсивность сигнала ЭПР, обусловленного ионами  $Zr^{3+}$ , монотонно возрастает. Вместе с тем температура  $T$  ( $Zr$ ), при которой появляются соответствующие сигналы ЭПР,



**Рис. 2.** Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР ионов  $Zr^{3+}$  от температуры отжига. Кривые относятся к номинально чистому образцу  $ZrO_2$  (1) и образцам, шихта которых содержит 3 mol.%  $Y_2O_3$  (2), 8 mol.%  $Y_2O_3$  (3) и 8 mol.%  $Sc_2O_3$  (4). Интенсивности сигналов  $I$  нормированы на максимальное значение соответствующего сигнала  $I_{max}$ .



**Рис. 3.** Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР ионов  $Cr^{5+}$  от температуры отжига. Кривые относятся к образцам, шихта которых содержит  $n$  mol.%  $Cr_2O_3$ , где  $n = 0.5$  (1), 1.0 (2) и 2.0 (3). Интенсивности сигналов  $I$  нормированы на максимальное значение соответствующего сигнала  $I_{max}$ .

существенно зависит от состава исследуемых образцов. Для номинально чистых образцов  $ZrO_2$  и образцов с примесями ( $ZrO_2 + 3$  mol.%  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 + 8$  mol.%  $Y_2O_3$ ,  $ZrO_2 + 8$  mol.%  $Sc_2O_3$ ) величина  $T$  (Zr) оказывается равной примерно 200, 350, 400 и 500 °C соответственно. Таким образом, энергия активации процессов, связанных с генерацией ионов  $Zr^{3+}$ , существенно зависит от состава и количества примесей в исследованных образцах.

Для ионов  $Cr^{5+}$  зависимости интенсивности сигналов ЭПР от температуры отжига (рис. 3) качественно отличаются от соответствующих зависимостей для

ионов  $Zr^{3+}$ . Кривые отжига для ионов  $Cr^{5+}$  представляют собой кривые с экстремумом. При этом для образцов третьей группы температура отжига, соответствующая экстремуму кривых отжига  $T_{max}$ , лежит в интервале 500–600 °C и сдвигается в область более высоких температур при повышении количества  $Cr_2O_3$  в шихте исследуемых образцов. Температура отжига  $T$  (Cr), при которой появляются сигналы ЭПР от ионов  $Cr^{5+}$ , для образцов  $ZrO_2 + 0.5$  mol.%  $Cr_2O_3$ ,  $ZrO_2 + 1$  mol.%  $Cr_2O_3$  и  $ZrO_2 + 2$  mol.%  $Cr_2O_3$  приблизительно равна 200, 250 и 300 °C соответственно. Кроме того, согласно рис. 3, при температурах отжига  $T > T_{max}$  крутизна кривых отжига увеличивается с ростом в шихте количества  $Cr_2O_3$ .

Кривые отжига сигналов ЭПР от ионов  $Cr^{5+}$  в образцах четвертой группы подобны кривым отжига для образцов третьей группы. Закономерности влияния примесей на эти кривые также являются подобными. Это относится к температурам  $T$  (Cr) и  $T_{max}$ , а также к крутизне кривых отжига при температурах отжига  $T > T_{max}$ . Вместе с тем в отличие от образцов третьей группы при наличии в шихте одновременно  $Y_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  кривые отжига сигналов ЭПР, обусловленных ионами  $Cr^{5+}$ , имеют дополнительный слабый экстремум в области  $T \approx 250$ –300 °C. Отметим, что вид кривых отжига для образцов четвертой группы подобен виду кривой отжига, приведенной в работе [14] для образца  $ZrO_2 + 3$  mol.%  $Y_2O_3 + 0.5$  mol.%  $Cr_2O_3$ .

## 4. Обсуждение результатов

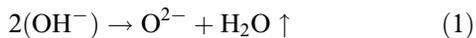
4.1. Механизмы формирования парамагнитных центров. Важным отличием сигналов ЭПР от ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  является то, что ионы циркония являются основными ионами, формирующими кристаллическую решетку образцов, а ионы хрома являются примесными ионами. В исследованных образцах основная масса ионов циркония находится в непарамагнитном зарядовом состоянии  $Zr^{4+}$ , а большинство ионов хрома, очевидно, в зарядовом состоянии  $Cr^{3+}$ , которое является парамагнитным (электронный спин 3/2). Отсутствие в исследованных образцах интенсивных сигналов ЭПР, обусловленных ионами  $Cr^{3+}$ , согласно работам [10,12–14], связано с тем, что из-за анизотропии эти сигналы существенно уширены, поскольку мы имеем дело с порошкообразными образцами. Уменьшению интенсивности сигналов от ионов  $Cr^{3+}$  способствует также то, что из-за взаимодействия ионов  $Cr^{3+}$  с электрическими полями дефектов и наличия существенных дисторсий в локальном окружении ионов хрома имеет место дополнительное уширение линий ЭПР [12–14].

Электронные конфигурации ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  соответствуют  $4d^1$  и  $3d^1$ . Поскольку электронный спин для рассматриваемых ионов равен 1/2, это снижает влияние электрических полей, обусловленных дефектами структуры, на сигналы ЭПР этих ионов. Схожесть электронных конфигураций ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  позволяет понять

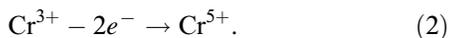
близость величин главных значений  $g$ -тензоров этих ионов. Хотя ядра изотопов  $^{91}\text{Zr}$  (распространенность 11.23%) и  $^{53}\text{Cr}$  (распространенность 9.54%) обладают магнитным моментом (спины ядер равны 5/2 и 3/2 соответственно), регистрация сигналов ЭПР, связанных с магнитными изотопами, для порошкообразных образцов оказывается затруднительной. Это обусловлено, очевидно, как большой шириной сигналов ЭПР, так и анизотропией сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с магнитными ядрами.

Сигналы ЭПР от ионов  $\text{Zr}^{3+}$  не связаны с примесями, поэтому можно предположить, что эти сигналы кроме образцов первой и второй групп присутствуют также в образцах третьей и четвертой групп. Вместе с тем на основании данных, представленных на рис. 1–3, можно сделать вывод, что в образцах, шихта которых содержит  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , сигналы ЭПР от ионов  $\text{Cr}^{5+}$  намного интенсивнее, чем от ионов  $\text{Zr}^{3+}$ .

Качественное различие кривых отжига, представленных на рис. 2 и 3, указывает на то, что механизмы формирования ионов  $\text{Zr}^{3+}$   $\text{Cr}^{5+}$  в наноразмерных частицах  $\text{ZrO}_2$  являются существенно не одинаковыми. В работах [11,13] механизм термогенерации ионов  $\text{Cr}^{5+}$  в интервале температур 150–500°C был связан с процессами дегидроксиляции исходных образцов гидроксида циркония  $\text{Zr}(\text{OH})_4$  или  $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ . При нагревании гидроксиды циркония теряют воду



и переходят в диоксид циркония  $\text{ZrO}_2$ . Предполагается [11,13], что в процессе перестройки кристаллической решетки, связанной с потерей гидроксильных групп, на поверхности наночастиц образуются анионные вакансии, которые захватывают электроны от ионов хрома. Соответственно предполагается, что процессы дегидроксиляции способствуют переходу ионов хрома в более высокое зарядовое состояние. В рамках этой модели образование парамагнитных центров  $\text{Cr}^{5+}$  можно описать схемой

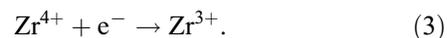


Подтверждением рассматриваемого механизма является тот факт, что рост сигналов ЭПР от ионов  $\text{Cr}^{5+}$  имеет место в том же интервале температур, в котором происходит потеря образцами гидроксильных групп [11,13]. Следует отметить, что, согласно данным протонного магнитного резонанса, хотя основная масса гидроксильных групп уходит из образцов при отжиге в интервале температур 150–500°C [11,13], небольшое количество гидроксильных групп (1–3%) имеет высокую температурную стабильность и остается в структуре образцов вплоть до  $T \approx 1000^\circ\text{C}$ .

С учетом рассмотренного механизма формирования ионов  $\text{Cr}^{5+}$  и на основании данных, представленных на рис. 3, можно сделать вывод, что энергия активации процессов дегидроксиляции (и соответственно температура  $T$  ( $\text{Cr}$ ), которая характеризует появление ионов  $\text{Cr}^{5+}$ )

увеличивается при увеличении в шихте концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , а также  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Поскольку примеси  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , замещающие ионы  $\text{Zr}^{4+}$ , способствуют образованию вакансий кислорода, можно предположить, что вакансии кислорода тормозят термостимулированные процессы изменения структуры гидроксидов циркония.

Сопоставление хода кривых отжига, представленных на рис. 2 и 3, показывает, что механизм формирования парамагнитных центров  $\text{Zr}^{3+}$  качественно отличается от механизма формирования ионов  $\text{Cr}^{5+}$ . Поскольку ионы циркония в исследованных образцах находятся в зарядовом состоянии  $\text{Zr}^{4+}$ , появление ионов  $\text{Zr}^{3+}$ , очевидно, обусловлено тем, что в процессе отжига образцов ионы  $\text{Zr}^{4+}$  захватывают электрон и переходят в парамагнитное состояние в соответствии со схемой



Отметим, что процессы формирования парамагнитных центров по схемам (2) и (3) являются качественно противоположными. Формирование парамагнитных центров  $\text{Cr}^{5+}$  происходит за счет потери электронов предцентрами (ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ), а центров  $\text{Zr}^{3+}$ , наоборот, за счет захвата электронов предцентрами (ионами  $\text{Zr}^{4+}$ ).

Для реализации схемы (3) необходимо выполнение нескольких условий. Во-первых, в образце должны быть некие дефекты структуры (поставщики электронов), которые могут передать электрон ионам циркония. Во-вторых, в структуре наночастиц должны быть особые ионы  $\text{Zr}^{4+}$  (реципиенты электронов), которые благодаря наличию в ближнем окружении каких-либо дефектов оказываются способными захватывать электроны. Поставщиками электронов, фигурирующих в схеме (3), могут быть либо вакансии кислорода, захватывающие один или два электрона, либо ионы кислорода  $\text{O}^{2-}$ . При высоких температурах отжига наличие вакансий кислорода с локализованными в них электронами представляется маловероятным. Ионы  $\text{O}^{2-}$  могут быть поставщиками электронов только в том случае, если в катионных узлах, расположенных вблизи этих ионов, имеется дефицит положительного заряда. Дефицит положительного заряда в катионных узлах может быть обусловлен либо отсутствием (вакансией) иона циркония, либо замещением иона  $\text{Zr}^{4+}$  на ион с меньшим положительным зарядом (например,  $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{Sc}^{3+}$ ). В качестве реципиентов электронов могут выступать только те ионы  $\text{Zr}^{4+}$ , в ближнем окружении которых имеются анионные узлы с дефицитом отрицательного заряда. Такой дефицит отрицательного заряда может быть обусловлен вакансиями кислорода. Таким образом, в рамках рассматриваемой модели механизм формирования парамагнитных центров  $\text{Zr}^{3+}$  требует наличия в структуре образца как поставщиков, так и реципиентов электронов. Важной особенностью наноразмерных частиц диоксида циркония является то, что поставщики и приемщики электронов в этом материале могут формироваться не только при образовании (росте) наночастиц, но и в процессе их отжига за

счет термодинамически обусловленного перехода ионов в междоузлия. Отметим, что, поскольку процессы формирования термодинамически обусловленных вакансий являются универсальными, а формирование парамагнитных центров на собственных ионах решетки является скорее исключением, чем правилом, для формирования стабильных парамагнитных центров нужны, очевидно, дополнительные условия. Можно предположить, что важную роль в стабилизации изученных парамагнитных центров, а также вакансий вблизи этих центров играет поверхность наночастиц.

4.2. Влияние примесей на формирование парамагнитных центров. Известно [1,4,9], что при образовании (росте) наноразмерных частиц диоксида циркония в кристаллической решетке этих материалов может формироваться значительное количество вакансий кислорода, которые мы будем называть ростовыми вакансиями. В связи с необходимой компенсацией электрического заряда в исследуемых образцах формируются также ростовые вакансии ионов циркония. Как было уже отмечено выше, в наночастицах  $ZrO_2$  всегда имеются также термодинамически обусловленные вакансии кислорода и циркония, связанные с переходом этих ионов в междоузлия под влиянием тепловых колебаний решетки. Такие вакансии мы будем называть термодинамическими. Замещение в структуре исследованных образцов ионов  $Zr^{4+}$  примесными ионами с меньшим зарядом, в том числе ионами  $Cr^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Sc^{3+}$ , стимулирует формирование в этих образцах ростовых вакансий кислорода. Известно, что перечисленные выше примеси стабилизируют кристаллическую решетку  $ZrO_2$ . Стабилизация решетки обусловлена тем, что примесные ионы-стабилизаторы препятствуют перемещениям ионов, формирующих кристаллическую решетку, и соответственно препятствуют изменениям симметрии кристаллической решетки при нагревании и охлаждении образцов [1,3,11].

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что в номинально чистых образцах  $ZrO_2$  процессы перезарядки ионов  $Zr^{4+}$  в соответствии со схемой (3) и формирование парамагнитных центров  $Zr^{3+}$  происходят при более низких температурах, чем в образцах с примесями. Увеличение количества  $Y_2O_3$ , а также замена ионов  $Y^{3+}$  на ионы  $Sc^{3+}$  приводят к росту температуры  $T(Zr)$ , при которой имеет место образование парамагнитных центров  $Zr^{3+}$ . На основании этих данных можно предположить, что ионы-стабилизаторы повышают энергию активации процессов, которые приводят к образованию ионов  $Zr^{3+}$ .

В начале кривых отжига (рис. 2) формирование ионов  $Zr^{3+}$  происходит, очевидно, благодаря наличию ростовых вакансий (которые достаточно легко диффундируют), а при более высоких температурах также благодаря образованию термодинамических вакансий. Наличие ионов-стабилизаторов, очевидно, тормозит диффузию ростовых вакансий, а также повышает энергию активации процессов, ведущих к образованию термодинамических

вакансий. Эти факторы приводят к повышению температуры  $T(Zr)$  для образцов, содержащих примеси-стабилизаторы.

Увеличение количества ионов  $Zr^{3+}$  с ростом температуры отжига (рис. 2) можно пояснить ростом количества термодинамически стимулированных вакансий в связи с повышением температуры. Высокие температуры отжига могут стимулировать также диффузию ионов  $Y$  и  $Sc$  в кристаллическую решетку наночастиц  $ZrO_2$  с поверхности. При этом увеличение в решетке примесей  $Y$  и  $Sc$ , с одной стороны, ведет к формированию в решетке дополнительных вакансий кислорода, а с другой стороны, затрудняет формирование термодинамических вакансий. Перечисленные выше факторы делают процессы термогенерации ионов  $Zr^{3+}$  сложной функцией не только химического состава наночастиц, но и режимов отжига и охлаждения. Важную роль при этом могут играть также фазовые переходы и метастабильные состояния, которые возникают при нагревании и охлаждении наночастиц. Отметим, что ионы-стабилизаторы кроме влияния на формирование ионов  $Zr^{3+}$  повышают также энергию активации процессов, ведущих к образованию ионов  $Cr^{5+}$ .

## 5. Заключение

На основании экспериментальных исследований, описанных в настоящей работе, можно сделать выводы, что с помощью ЭПР ионов  $Zr^{3+}$  и  $Cr^{5+}$  можно получать детальную информацию о процессах, протекающих при нагревании наноразмерных частиц диоксида циркония. Эта информация может быть использована для выяснения механизмов стабилизации кристаллической решетки  $ZrO_2$  с помощью разного рода примесей и соответственно для создания материалов с заранее заданными свойствами. Параметром, который может быть использован для определения стабильности кристаллической решетки, может быть температура  $T(Zr)$ , при которой начинают эффективно генерироваться парамагнитные центры  $Zr^{3+}$ . Информация об изменениях структуры наночастиц диоксида циркония в процессе их отжига и охлаждения может быть использована для оптимизации технологий создания материалов, работающих при высоких температурах.

При нагревании наночастиц  $ZrO_2$  имеют место разные процессы, в том числе спекание и укрупнение частиц, переход аморфных областей в кристаллические, диффузия и самодиффузия ионов. Поэтому для эффективного решения прикладных задач, связанных с материалами на основе наночастиц  $ZrO_2$ , перечисленные выше процессы необходимо исследовать с помощью рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и других методов. Интегральная информация, полученная с помощью этих методов, важна для построения моделей, основанных на локальной информации, полученной с помощью метода ЭПР.

В заключение подчеркнем также следующее. Описанные выше процессы, связанные с образованием парамагнитных центров  $Zr^{3+}$  при нагревании наночастиц диоксида циркония, являются достаточно универсальными. Однако в природных образцах диоксида циркония (минерал бадделейт), имеющих микронные и более размеры, процессы, описанные в настоящей работе, не приводят к образованию парамагнитных центров. На этом основании можно сделать вывод, что рассмотренные выше процессы образования стабильных парамагнитных центров характерны лишь для наноразмерных систем, свойства которых существенно определяются поверхностью наночастиц.

## Список литературы

- [1] Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Планер. Высокотемпературные материалы из диоксида циркония. *Металлургия*, М. (1985). 136 с.
- [2] В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин. *Электрохимия* **39**, 9, 1027 (2003).
- [3] А.Г. Белоус, Е.В. Пашкова, А.Н. Макаренко. В сб.: *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* / Под ред. А.П. Шпака. Академперіодика, Киев (2003). Т. 1. В. 1. С. 85.
- [4] Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.В. Горох, Г.К. Волкова. *Огнеупоры и техн. керамика* **3**, 12 (2001).
- [5] Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, В.В. Токий, Г.К. Волкова, В.А. Глазунова, Н.В. Токий, Н.П. Пилипенко, А.С. Дорошкевич. В сб.: *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии* / Под ред. А.П. Шпака. Академперіодика, Киев (2004). Т. 2. В. 2. С. 609.
- [6] X. Bokhimi, A. Morales, A. Garsia-Ruiz, T.D. Xiao, H. Chen, P.R. Strutt. *J. Solid. State Chem.* **142**, 409 (1999).
- [7] А.М. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, A.V. Ragulya, V.P. Klimenko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko. *Ferroelectrics* **298**, 289 (2004).
- [8] H. Liu, L. Feng, X. Zhaug, Q. Xue. *J. Phys. Chem.* **99**, 332 (1995).
- [9] А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова. *Наноструктурное материаловедение* **1**, 91 (2005).
- [10] E.A. Zhilinskaya, V.N. Lazukin, I.V. Chepeleva, V.V. Osiko. *Phys. Status Solidi B* **98**, 419 (1980).
- [11] А.Б. Брик, И.П. Быков, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко. *Наноструктурное материаловедение* **1**, 67 (2006).
- [12] А.Б. Брик, И.П. Быков, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко. *Наноструктурное материаловедение* **1**, 66 (2007).
- [13] И.П. Быков, А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова. *ФГТ* **49**, 1189 (2007).
- [14] И.П. Быков, А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз, Е.А. Калиниченко, Т.Е. Константинова. *ФГТ* **50**, 2214 (2008).