

Влияние иттрия на ЭПР-характеристики ионов хрома в наноразмерных частицах диоксида циркония

© И.П. Быков, А.Б. Брикс*, М.Д. Глинчук, В.В. Бевз*, Т.Е. Константинова**

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича Национальной академии наук Украины, 03680 Киев, Украина

* Институт геохимии, минералогии и рудообразования Национальной академии наук Украины, 03680 Киев, Украина

** Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина Национальной академии наук Украины, 83114 Донецк, Украина

E-mail: bykov@ipms.kiev.ua

(Поступила в Редакцию 5 сентября 2006 г.)

В окончательной редакции 16 ноября 2006 г.)

Методами электронного парамагнитного и протонного магнитного резонансов исследованы образцы гидроксида циркония, которые при отжиге преобразуются в наноразмерные порошки ZrO_2 . Образцы были получены из растворов при составе шихты ($ZrO_2 + 0.5 \text{ mol.}\% Cr_2O_3$) и ($ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 0.5 \text{ mol.}\% Cr_2O_3$). Изучено влияние иттрия на процессы перезарядки ионов хрома при отжиге образцов в интервале температур 100–950°C. Методом ЭПР обнаружен эффект, связанный с существенным влиянием иттрия на внутренние механические напряжения в кристаллической решетке наноразмерных частиц ZrO_2 , которые возникают при нагревании и охлаждении образцов. Установлено, что закономерности влияния иттрия на интегральные (по всему кристаллиту) и локальные (вблизи ионов хрома) искажения кристаллической решетки зависят от температуры нагревания образцов и для разных температур отжига являются неодинаковыми.

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

1. Введение

Известно, что диоксид циркония находит широкое применение при изготовлении различных технических изделий, работающих при высоких температурах, в том числе топливных ячеек, непосредственно преобразующих химическую энергию в электрическую [1,2]. Однако в процессе нагревания кристаллическая решетка ZrO_2 претерпевает ряд фазовых переходов, что порождает в ней внутренние механические напряжения и снижает эксплуатационные характеристики изделий, изготовленных на основе ZrO_2 . Для стабилизации кристаллической структуры диоксида циркония используют иттрий [3,4]. Вместе с тем механизмы влияния иттрия на изменения структуры ZrO_2 в процессе нагревания образцов изучены недостаточно.

Для изучения особенностей структуры наноразмерных частиц ZrO_2 широко используют метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) [5–8]. В работах [6–8] описаны результаты ЭПР-исследований ионов хрома, локализованных в структуре диоксида циркония. Однако в настоящее время вопросы, связанные с местами локализации ионов хрома, с процессами перезарядки ионов хрома при нагревании наноразмерных частиц ZrO_2 , а также с влиянием иттрия на эти процессы, изучены недостаточно. Целью данной работы является изучение процессов перезарядки ионов хрома при отжиге наноразмерных частиц ZrO_2 , а также влияния иттрия на зарядовое состояние ионов хрома и на внутренние механические напряжения, которые возникают при нагревании и охлаждении диоксида циркония.

2. Исследованные объекты и методика эксперимента

Исследованные образцы были синтезированы путем осаждения порошков из жидкой фазы [9,10]. Осадки были промыты в дистиллированной воде и просушены с использованием СВЧ-нагрева. Эксперименты были выполнены с помощью двух образцов, которые обозначены нами как Д-1 и Д-2. Состав шихты образцов Д-1 и Д-2 соответствовал формулам ($ZrO_2 + 0.5 \text{ mol.}\% Cr_2O_3$) и ($ZrO_2 + 3 \text{ mol.}\% Y_2O_3 + 0.5 \text{ mol.}\% Cr_2O_3$). Таким образом, образцы Д-1 и Д-2 имели одинаковое количество примесей хрома, однако образец Д-2 кроме примесей хрома содержал также примеси иттрия. Исходные (неотраженные) образцы являлись гидроксидами циркония и были представлены пористыми агрегатами аморфных высокодисперсных частиц размеров 3–4 нм.

Регистрация спектров ЭПР была выполнена с помощью ЭПР-спектрометра Radiopan (Польша), который работает в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Исследования спектров ЭПР были выполнены в трех разных режимах. В первом образцы отжигались в трубчатой печи в атмосфере воздуха в интервале температур 100–950°C. Длительность отжига составляла 1 h. После отжига образцов их спектры ЭПР регистрировались при комнатной температуре сразу же после охлаждения образцов. Во втором режиме спектры ЭПР этих же образцов регистрировались также при комнатной температуре, однако после выдерживания отожженных образцов в течение нескольких дней при комнатной температуре. В третьем режиме исследуемые образцы нагревались

непосредственно в микроволновом резонаторе. Соответственно температура регистрации спектров ЭПР в этом случае соответствовала температуре нагретых (горячих) образцов. Диапазон возможных температур в этом режиме нагревания образцов составлял 100–500°C. Регистрация сигналов протонного магнитного резонанса (ПМР) была выполнена при комнатной температуре с помощью спектрометра РЯ-2301 (Россия), который работает в непрерывном режиме на частоте 16 МГц. Методом ПМР были исследованы образцы, отожженные на воздухе в интервале температур 100–600°C.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

3.1. Влияние отжига на интенсивность и ширину сигналов ЭПР. В исходных образцах Д-1 и Д-2 имеются только очень слабые сигналы ЭПР, исследование которых из-за небольшого соотношения сигнал-шум затруднительно. Однако после отжига исходных образцов гидроксида циркония в них появляются интенсивные сигналы ЭПР, обусловленные ионами Cr^{5+} [8]. Интенсивность этих сигналов (от пика до пика) будем обозначать как I (Cr). Зависимость интенсивностей сигналов ЭПР I (Cr) от температуры отжига для образцов Д-1 и Д-2 изображена на рис. 1.

Достаточно интенсивные сигналы ЭПР появляются в образцах Д-1 и Д-2 после отжига этих образцов при температурах 120 и 160°C соответственно. Сигналы ЭПР в образцах Д-1 и Д-2, отожженных при $T = 150^\circ\text{C}$, представлены на рис. 2. Поскольку анизотропия сигналов ЭПР, изображенных на рис. 2, невелика, эти сигналы будем характеризовать усредненным g -фактором, который соответствует центру линий. Среднее значение g_{av} для образцов Д-1 и Д-2 равно 1.971 ± 0.002 . Кроме g -фактора, сигналы ЭПР, изображенные на рис. 2, будем характеризовать также с помощью ширины на полувысоте для низкополюевого (ΔB_1) и высокополюевого (ΔB_2)

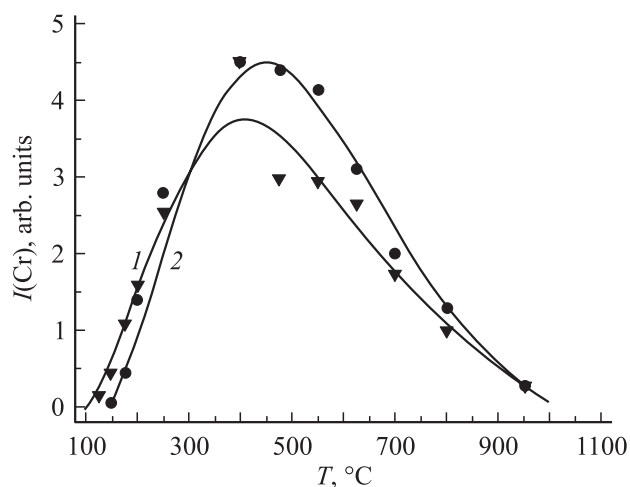


Рис. 1. Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР $I(\text{Cr})$ от температуры отжига образцов Д-1 (1) и Д-2 (2).

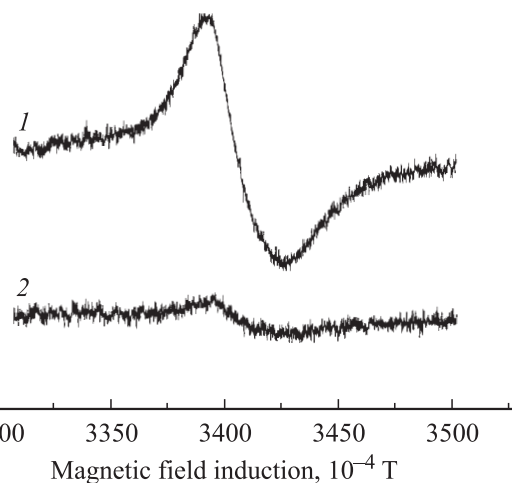


Рис. 2. Вид сигналов ЭПР в образцах Д-1 (1) и Д-2 (2), отожженных при 150°C .

пиков. Для сигналов, изображенных на рис. 2, ширины этих пиков равны $\Delta B_1(1) \approx \Delta B_1(2) \approx (25 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ T}$ и $\Delta B_2(1) \approx \Delta B_2(2) \approx (35 \pm 1) \cdot 10^{-4} \text{ T}$ (цифры (1) и (2) указывают, что данные относятся к образцам Д-1 и Д-2 соответственно). В интервале температур отжига 120–250°C имеет место монотонное увеличение интенсивностей сигналов I (Cr). При этом в образце с иттрием сигнал ЭПР менее интенсивен, чем в образце без иттрия (рис. 1 и 2). Ширина и форма сигналов ЭПР в температурном интервале 120–250°C изменяются слабо и для образцов Д-1 и Д-2 являются примерно одинаковыми.

Таким образом, при низких температурах отжига (120–250°C) влияние ионов иттрия на ЭПР ионов Cr^{5+} сводится к следующему. Ионы иттрия увеличивают энергию активации процессов, ведущих к формированию сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} . Соответственно в образце Д-2 сигналы ЭПР появляются при более высоких температурах отжига. Однако в этом температурном интервале ионы иттрия не оказывают существенного влияния на ширину и форму сигналов ЭПР, т.е. механизмы уширения сигналов ЭПР в этом интервале температур не связаны с ионами иттрия.

При увеличении температуры отжига $T > 300^\circ\text{C}$ ширины и форма сигналов ЭПР в образцах без иттрия (Д-1) и с иттрием (Д-2) становятся неодинаковыми, т.е. ионы иттрия начинают влиять на механизмы уширения сигналов ЭПР. Изменения ширины низкополюевого и высокополюевого пиков сигналов ЭПР в образцах Д-1 и Д-2, связанные с температурой и режимами нагревания и охлаждения образцов, приведены в таблице.

При температурах отжига $T > 300^\circ\text{C}$ нами обнаружен эффект, связанный с влиянием иттрия на внутренние напряжения, которые возникают при охлаждении наночастиц. Если сигналы ЭПР зарегистрировать сразу после охлаждения образцов, то ширины линий оказываются существенно уширенными. При этом в образце с иттрием (Д-2) это уширение намного меньше, чем в образце без

Изменения ширины низкополюсового ΔB_1 и высокополюсового ΔB_2 пиков сигналов ЭПР при разных режимах нагревания и охлаждения образцов

Компонента	Ширины пиков для разных режимов регистрации спектров, 10^{-4} Т					
	175°C (I, R, H)	460°C (H)	625°C (I)	625°C (R)	950°C (I)	950°C (R)
	1	2	3	4	5	6
$\Delta B_1(1)$	25 ± 1	13 ± 1	43 ± 2	16 ± 1	60 ± 2	25 ± 1
$\Delta B_1(2)$	24 ± 1	12 ± 1	27 ± 2	13 ± 1	33 ± 2	18 ± 1
$\Delta B_2(1)$	36 ± 1	41 ± 1	56 ± 2	31 ± 1	81 ± 2	51 ± 1
$\Delta B_2(2)$	35 ± 1	40 ± 1	43 ± 2	34 ± 1	59 ± 2	39 ± 1

Примечание. Буквы *I, R, H* в скобках указывают режимы регистрации сигналов ЭПР. Режимы *I* и *R* соответствуют регистрации спектров при комнатной температуре сразу после охлаждения образцов и через несколько дней (после релаксации внутренних напряжений). При режиме *H* спектры ЭПР регистрируются для горячих образцов, нагретых в микроволновом резонаторе.

иттрия (Д-1). Затем, после хранения образцов в течение нескольких дней при комнатной температуре, ширины сигналов ЭПР уменьшаются до постоянных величин. Цифры в столбце 3 таблицы иллюстрируют уширение сигналов ЭПР, зарегистрированных сразу после охлаждения образцов от $T = 625^\circ\text{C}$ до комнатной температуры, а в столбце 4 — эффект сужения этих сигналов после релаксации внутренних напряжений, связанных с охлаждением образца. Как видно из этих цифр, при регистрации сигналов сразу после охлаждения образцов (предварительно нагретых до $T = 625^\circ\text{C}$) иттрий сужает обе компоненты, ΔB_1 и ΔB_2 , однако после релаксации внутренних напряжений, связанных с нагреванием и охлаждением образцов, иттрий ширину компоненты ΔB_1 уменьшает, а ширину компоненты ΔB_2 увеличивает.

Вид сигналов ЭПР, зарегистрированных в образцах Д-1 и Д-2 через три дня после отжига этих образцов при $T = 625^\circ\text{C}$, представлен на рис. 3. Из формы сигналов

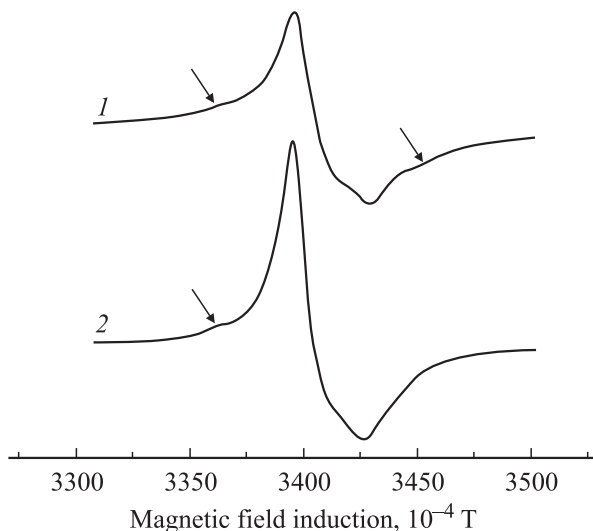


Рис. 3. Сигналы ЭПР, зарегистрированные в образцах Д-1 (1) и Д-2 (2) через три дня после отжига этих образцов при $T = 625^\circ\text{C}$. Стрелки указывают линии сверхтонкой структуры, обусловленные изотопом ^{53}Cr .

ЭПР, представленных на рис. 3, следует, что эти сигналы обусловлены парамагнитными центрами, g -тензор которых близок к аксиальному. Эффективные значения g -фактора, соответствующие низкополюсовому и высокополюсовому пикам сигналов, для образцов с иттрием и без иттрия примерно одинаковы: $g_1 = 1.978 \pm 0.001$ и $g_2 \approx 1.960 \pm 0.001$ соответственно. Отметим, что для образцов, отожженных при $T = 625^\circ\text{C}$, величина $(2g_1 + g_2)/3$ примерно равна величине g_{av} , которая определена выше для образцов, отожженных при низких температурах. Таким образом, можно считать, что определенные нами величины g_1 и g_2 примерно соответствуют g_{\perp} и g_{\parallel} , т.е. перпендикулярной и параллельной компонентам g -тензора.

Наиболее узкие сигналы ЭПР можно зарегистрировать в образцах, которые были отожжены в интервале температур $400\text{--}700^\circ\text{C}$, а затем находились в течение нескольких дней при комнатной температуре. Для таких образцов кроме основного сигнала, связанного с изотопами хрома, не имеющими магнитных ядер, удастся зарегистрировать также сигналы, обусловленные сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом ядра изотопа ^{53}Cr (распространенность изотопа 9.5%, ядерный спин $3/2$). Для исследованных нами образцов удастся зарегистрировать только те компоненты сверхтонкой структуры (СТС), которые соответствуют проекциям ядерного спина на магнитное поле $+3/2$ и $-3/2$. Эти компоненты на рис. 3 указаны стрелками. Отметим, что низкополюсовую компоненту СТС удастся зафиксировать в образцах как с иттрием, так и без иттрия. При этом в образце с иттрием (Д-2) низкополюсовая компонента СТС более выражена, чем в образце без иттрия (Д-1), поскольку иттрий сужает низкополюсовый пик сигнала ЭПР. Однако высокополюсовую компоненту СТС удастся зафиксировать только в образце без иттрия, поскольку иттрий уширяет высокополюсовый пик сигнала ЭПР. Если предположить, что в наших образцах сверхтонкое взаимодействие электрона с ядерным моментом близко к изотропному, то для константы сверхтонкого взаимодействия можно получить $A \approx 20 \cdot 10^{-4}$ Т.

Наиболее интенсивные сигналы ЭПР соответствуют температурам отжига 450–550°C (рис. 1). Отжиг при более высоких температурах ведет к уменьшению сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} . После отжига при $T = 950^\circ\text{C}$ сигналы ЭПР более чем на порядок слабее, чем в экстремуме кривых, представленных на рис. 1. Однако даже после отжига при $T = 950^\circ\text{C}$ соотношение сигнал–шум является еще вполне достаточным для детальных исследований сигналов ЭПР.

При охлаждении образцов, нагретых в интервале температур 800–950°C, внутренние напряжения в кристаллической решетке ZrO_2 увеличиваются, а описанный выше эффект влияния иттрия на ширину сигналов ЭПР модифицируется (см. таблицу). При регистрации сигналов сразу после охлаждения нагретых образцов иттрий сужает как низкополевой, так и высокополевой пики сигнала ЭПР. При регистрации сигналов через несколько дней после охлаждения (после релаксации внутренних напряжений, связанных с нагреванием и охлаждением образцов) сигналы ЭПР сужаются как в образцах с иттрием, так и в образцах без иттрия. Однако в рассматриваемом температурном интервале, в отличие от температурного интервала 250–700°C, после релаксации нестабильных искажений иттрий сужает как низкополевой, так и высокополевой пики сигнала ЭПР. Поскольку ширина сигналов ЭПР в образцах, отожженных при высоких температурах (800–900°C), больше, чем в образцах, отожженных при 450–600°C, то регистрация пиков СТС в образцах, отожженных при 800–900°C, становится невозможной.

Из представленных экспериментальных данных следует, что в разных температурных интервалах механизмы влияния отжига на количество парамагнитных ионов Cr^{5+} , а также закономерности влияния иттрия на характеристики (интенсивность и ширину) сигналов ЭПР являются неодинаковыми.

3.2. Механизмы термогенерации и распада ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{5+} . Как было указано ранее, исходные (неотожженные) образцы представлены в основном гидроксидами циркония. Соответственно в этих образцах можно зарегистрировать сигналы ПМР, которые обусловлены гидроксильными группами. Интенсивность этих сигналов будем обозначать как $I(\text{OH})$. В образцах Д-1 и Д-2 они имеют ширину $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$ Т. Для выяснения механизма процессов, которые ведут к появлению в отожженных образцах парамагнитных ионов Cr^{5+} , нами изучена зависимость сигналов ПМР, обусловленных гидроксильными группами, от температуры отжига образцов. Соответствующие зависимости представлены на рис. 4. Установлено, что после удаления адсорбированной воды сигнал $I(\text{OH})$ в образце Д-2 примерно в полтора раза интенсивнее, чем в образце Д-1. Затем, по мере нагревания образцов Д-1 и Д-2, сигналы $I(\text{OH})$ уменьшаются (рис. 4) и одновременно происходит уменьшение массы образцов. При температурах отжига $T > 450^\circ\text{C}$ масса образцов практически не изменяется, а сигналы ПМР в таких образцах отсутствуют.

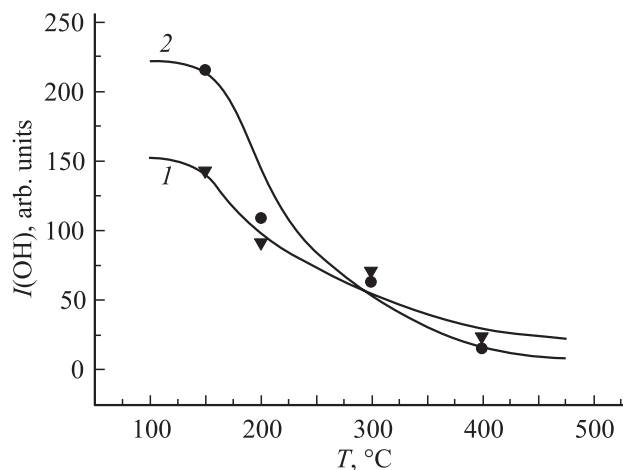
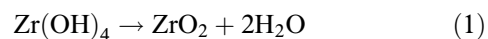
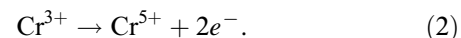


Рис. 4. Зависимость интенсивностей сигналов ПМР, обусловленных гидроксильными группами, от температуры отжига образцов Д-1 (1) и Д-2 (2).

Важно подчеркнуть, что процессы термогенерации сигналов ЭПР (рис. 1) и процессы дегидроксиляции образцов (рис. 4) имеют место в одном и том же интервале температур (100–450°C). На этом основании можно предположить, что эти процессы взаимосвязаны. Мы считаем, что процессы дегидроксиляции образцов



сопровождаются перезарядкой ионов хрома в соответствии со схемой



Электроны ($2e^-$), которые теряют ионы Cr^{3+} в процессе дегидроксиляции, захватываются вакансиями, образующимися при потере кристаллической решеткой гидроксильных групп. Поскольку исследуемые нами образцы являются порошками, сигналы ЭПР от ионов Cr^{3+} из-за большой анизотропии сигналов, очевидно, уширены настолько, что их невозможно наблюдать.

При температурах отжига 400–450°C интенсивность сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} , максимальна (рис. 1), так как при этих температурах, очевидно, имеется максимальное количество вакансий, образованных в процессе дегидроксиляции, а удельная поверхность частиц еще остается высокой. При дальнейшем увеличении температуры отжига количество ионов хрома, которые находятся в зарядовом состоянии Cr^{5+} , уменьшается, что ведет к уменьшению интенсивности сигналов ЭПР (рис. 1). Очевидно, что при $T > 450^\circ\text{C}$ имеют место отжиг вакансий, продуцированных дегидроксиляцией, обратный захват ионами Cr^{5+} электронов, переход этих ионов в более низкое зарядовое состояние и соответственно уменьшение интенсивности сигналов, обусловленных ионами Cr^{5+} . Если предположить, что ионы Cr^{5+} локализованы вблизи поверхности наночастиц, то уменьшение сигналов ЭПР, которое имеет

место при $T > 450^\circ\text{C}$, можно связать с уменьшением удельной поверхности частиц за счет их спекания.

3.3. Влияние иттрия на внутренние механические напряжения, связанные с нагреванием и охлаждением образцов. Ионы Cr^{5+} , которые могут быть зарегистрированы методом ЭПР, оказываются удобными маркерами, с помощью которых можно изучать внутренние механические напряжения, возникающие при нагревании и охлаждении образцов. Индикатором внутренних напряжений кристаллической решетки может служить ширина сигналов ЭПР, на которую могут влиять как интегральные (хаотические) несовершенства кристаллической решетки, так и локальные искажения, связанные дисторсиями вблизи парамагнитного центра. Можно предположить, что влияние хаотических искажений на пики сигналов ЭПР, соответствующих g_{\parallel} и g_{\perp} , должно быть примерно одинаковым, в то время как влияние локальных искажений (вблизи ионов Cr^{5+}) на эти пики должно быть разным.

Рассмотрим сначала влияние иттрия на образцы, отожженные в интервале температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$. Для образцов Д-1 и Д-2 искажения кристаллической решетки, связанные с нагреванием и охлаждением образцов, можно разделить на стабильные и нестабильные. Нестабильные искажения проявляются при регистрации сигналов ЭПР сразу после охлаждения образцов. Они релаксируют при комнатной температуре в течение нескольких дней, что приводит к сужению сигналов ЭПР (таблица). Поскольку нестабильные искажения уширяют пики сигналов ЭПР, которые соответствуют как g_{\perp} , так и g_{\parallel} (таблица), можно предположить, что такие искажения связаны с хаотическими смещениями ионов из узлов решетки. Согласно данным экспериментов (таблица), при регистрации спектров сразу после охлаждения образцов ширины как низкополюсового (ΔB_1), так и высокополюсового (ΔB_2) пика сигналов ЭПР в образце с иттрием намного меньше, чем в образце без иттрия. Таким образом, иттрий уменьшает указанные хаотические смещения ионов и соответственно уменьшает нестабильные искажения кристаллической решетки, которые возникают сразу после охлаждения образцов.

После релаксации нестабильных искажений (и соответственно сужения сигналов ЭПР) можно делать выводы о влиянии иттрия на стабильные искажения. Согласно результатам эксперимента, при нагревании образцов в интервале температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$ влияние иттрия на стабильные искажения является более сложным, чем на нестабильные. После релаксации нестабильных искажений иттрий уменьшает ширину низкополюсового пика ΔB_1 , однако ширина высокополюсового пика ΔB_2 в образце с иттрием превосходит эту величину в образце без иттрия (столбец 4 в таблице). Из этих данных следует, что иттрий увеличивает стабильные локальные искажения кристаллической решетки вблизи ионов Cr^{5+} . Поскольку после охлаждения образцов, нагретых в интервале температур $300\text{--}700^\circ\text{C}$, иттрий увеличивает стабильные локальные искажения вблизи ионов Cr^{5+} ; следовательно,

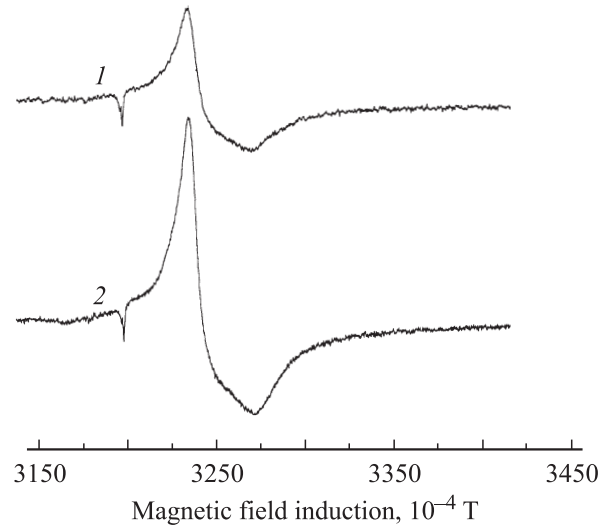


Рис. 5. Вид спектров ЭПР в образцах Д-1 (1) и Д-2 (2), нагретых в микроволновом резонаторе до $T = 460^\circ\text{C}$. Сигнал в низкополюсовой части спектра обусловлен держателем образцов и играет роль эталонного сигнала.

в кристаллической решетке ZrO_2 ионы хрома и иттрия являются пространственно ассоциированными.

Для выяснения механизма возникновения внутренних напряжений в кристаллической решетке ZrO_2 и влияния иттрия на эти искажения мы провели исследования спектров ЭПР ионов Cr^{5+} в горячих образцах, т.е. в образцах, нагретых непосредственно в микроволновом резонаторе. Спектры ЭПР при такой методике нагревания образцов представлены на рис. 5. Из этих спектров следует, что ширины ΔB_1 и ΔB_2 для горячих образцов Д-1 и Д-2, нагретых в резонаторе до 460°C , различаются незначительно (столбец 2 в таблице). На основе этих данных можно сделать выводы, что для горячих образцов Д-1 и Д-2 различия во внутренних напряжениях кристаллической решетки невелики и соответственно в горячих образцах иттрий не оказывает существенного влияния на искажения кристаллической решетки. Таким образом, различия ширины сигналов, имеющиеся в образцах Д-1 и Д-2 после их охлаждения до комнатной температуры, обусловлены влиянием иттрия на искажения кристаллической решетки, которые возникают сугубо при охлаждении образцов.

Отметим, что для горячих образцов, нагретых в резонаторе до $T = 460^\circ\text{C}$, сигнал ЭПР в образце с иттрием примерно в 2 раза интенсивнее, чем в образце без иттрия (рис. 5). Таким образом, в образцах Д-1 и Д-2 соотношение интенсивностей сигналов ЭПР для горячих (рис. 5) и охлажденных (до комнатной температуры) образцов (рис. 3) является существенно разным. Очевидно, в горячих образцах, иттрий существенно влияет на зарядовое состояние ионов хрома. Однако эффекты, связанные с изменением зарядового состояния ионов хрома в горячих образцах, требуют целенаправленных исследований и в этой статье обсуждаться не будут.

Сопоставление данных, представленных в столбцах 4 и 5 в таблице с данными в столбцах 5 и 6 позволяет сделать выводы, что при увеличении температуры отжига образцов увеличиваются как нестационарные, так и стационарные искажения кристаллической решетки. При этом характер влияния иттрия на искажения кристаллической решетки после охлаждения образцов, нагретых до 625 и 950°C, неодинаков. После нагрева до 950°C и релаксации нестабильных искажений иттрий уменьшает не только величину ΔB_1 , но и величину ΔB_2 (в соответствующей ситуации после нагрева образца до 625°C иттрий уменьшал величину ΔB_1 , а величину ΔB_2 увеличивал). На основании этих данных можно сделать вывод, что после нагрева до 950°C интегральные хаотические искажения кристаллической решетки (в противоположность тому, что было после отжига при 625°C) существенно доминируют над локальными искажениями.

4. Заключение

Представленные в данной статье результаты показывают, что характеристики сигналов ЭПР ионов хрома в наноразмерных частицах диоксида циркония существенно зависят от наличия в кристаллической решетке этих частиц ионов иттрия, которые вводят в ZrO_2 для стабилизации его структуры. Полученные результаты позволяют использовать ионы хрома в качестве маркеров, несущих информацию о свойствах наноразмерных частиц диоксида циркония, а также об изменениях этих свойств при разного рода внешних воздействиях на наночастицы.

Результаты, полученные в данной работе, могут быть использованы для решения прикладных задач, связанных с технологиями синтеза наноразмерных частиц ZrO_2 , а также с изготовлением технических устройств на основе этого материала. ЭПР-исследования влияния количества и типа разного рода примесей на внутренние напряжения в кристаллической решетке ZrO_2 позволяют оптимизировать технологии синтеза этого важного для техники материала. ЭПР ионов хрома позволяет определять внутренние напряжения, которые возникают при нагревании технических изделий, изготовленных на основе ZrO_2 , что открывает новые возможности для прогноза и улучшения эксплуатационных характеристик этих изделий.

Список литературы

- [1] Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. *Металлургия*, М. (1985). 136 с.
- [2] В.С. Багоцкий, Н.В. Осетрова, А.М. Скундин. *Электрохимия* **39**, 1027 (2003).
- [3] Х. Янагида. Тонкая техническая керамика. *Металлургия*, М. (1986). 278 с.

- [4] 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.
- [5] H. Liu, L. Feng, X. Zhaug, Q. Xue. *J. Phys. Chem.* **99**, 332 (1995).
- [6] E.A. Zhilinskaya, V.N. Lazukin, I.V. Chepeleva, V.V. Osiko. *Phys. Stat. Sol. (b)* **98**, 419 (1980).
- [7] A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, A.V. Ragulya, V.P. Klimenko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko. *Ferroelectrics* **298**, 289 (2004).
- [8] А.Б. Брик, М.Д. Глинчук, И.П. Быков, В.В. Бевз, Т.Е. Константинова. *Наноструктурное материаловедение* **1**, 99 (2005).
- [9] Т.Е. Константинова, И.А. Даниленко, А.В. Горох, Г.К. Волкова. *Огнеупоры и техническая керамика* **3**, 12 (2001).
- [10] 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.