

PACS numbers: 71.70.Jp, 73.20.Mf, 73.22.Lp, 76.30.-v, 77.84.Bw, 81.05.Je, 81.07.Wx

Радиоспектроскопические исследования наноразмерных порошков диоксида циркония

И. П. Быков, А. Б. Брик*, В. В. Бевз*, Т.Е. Константинова**,
И. А. Яцишин**

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,
ул. Кржижановского, 3,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

**Институт геохимии, минералогии и рудообразования НАН Украины,
просп. Акад. Палладина, 34,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

***Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,
ул. Розы Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

Методами электронного парамагнитного и протонного магнитного резонансов исследованы наноразмерные порошки ZrO_2 с разным содержанием примесей. Основное внимание уделено сигналам ЭПР от ионов Zr^{3+} (образцы без примесей хрома), ионов Cr^{5+} (образцы с примесью хрома), а также сигналам от поляронов, локализованных на поверхности наночастиц. Обнаружен и изучен ряд новых эффектов, имеющих как фундаментальное, так и прикладное значение. Установлено, что, хотя радиоспектроскопические характеристики ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} близки, влияние отжига на их ЭПР-сигналы существенно разное. Отжиг в интервале температур 200–900°C ведет к монотонному увеличению количества ионов Zr^{3+} . Температура отжига, при которой появляются сигналы ЭПР от ионов Zr^{3+} , для образцов с разным составом примесей является неодинаковой. Кривые отжига сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} , имеют экстремум при $T = 500–600^\circ C$. При этом температура, при которой появляются сигналы от ионов Cr^{5+} , а также скорость уменьшения этих сигналов при $T > 600^\circ C$ зависят от количества примесей в исследованных образцах. Проанализировано влияние вакансий кислорода, гидроксильных групп, диффузии примесей, а также фазовых превращений в ZrO_2 на ЭПР-характеристики ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} . С помощью ЭПР ионов Cr^{5+} обнаружен эффект, связанный с влиянием иттрия на внутренние механические напряжения, которые возникают в наноразмерных частицах ZrO_2 . Показано, что ионы Cr^{5+} могут быть использованы в качестве маркеров, несущих информацию о механических напряжениях в структуре диоксида циркония. Установлено, что под действием рентгеновского облучения имеет ме-

сто радиационно-стимулированное окисление ионов хрома ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$). Отжиг образцов в атмосфере водорода при $T > 250^\circ\text{C}$ приводит к существенному уменьшению количества ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{5+} . Однако последующий отжиг этих образцов в атмосфере воздуха ведет к росту количества ионов Cr^{5+} . Отжиг в водороде приводит также к появлению сигнала ЭПР от поляронов, связанных с электропроводящими областями, которые формируются на поверхности наночастиц. Проведено обсуждение механизмов и физической сущности перечисленных эффектов. Показано, что полученные результаты могут быть использованы для оптимизации технологий синтеза, а также для тестирования материалов и технических изделий, изготовленных на основе диоксида циркония.

Методами электронного парамагнетного і протонного магнетного резонансів досліджено нанорозмірні порошки ZrO_2 із різним складом домішок. Основну увагу приділено сигналам ЕПР від йонів Zr^{3+} (зразки без домішок хрому), йонів Cr^{5+} (зразки з домішками хрому), а також сигналам від поляронів, локалізованих на поверхні наночастинок. Знайдено та вивчено ряд нових ефектів, які мають як фундаментальне, так і прикладне значення. Встановлено, що, хоча радіоспектроскопічні характеристики йонів Zr^{3+} та Cr^{5+} подібні, вплив відпалювання на їх ЕПР-сигнали істотно різний. Відпалювання в інтервалі температур $200\text{--}900^\circ\text{C}$ призводить до монотонного збільшення кількості йонів Zr^{3+} . Температура відпалювання, за якої з'являються сигнали ЕПР від йонів Zr^{3+} , для зразків з різним складом домішок є неоднаковою. Криві відпалювання сигналів ЕПР, зумовлених йонами Cr^{5+} , мають екстремум при $T = 500\text{--}600^\circ\text{C}$. При цьому температура, за якої з'являються сигнали від йонів Cr^{5+} , а також швидкість зменшення цих сигналів при $T > 600^\circ\text{C}$ залежать від кількості домішок у досліджених зразках. Проаналізовано вплив вакансій кисню, гідроксильних груп, дифузії домішок, а також фазових перетворень у ZrO_2 на ЕПР-характеристики йонів Zr^{3+} та Cr^{5+} . За допомогою ЕПР йонів Cr^{5+} знайдено ефект, пов'язаний із впливом ігрю на внутрішні механічні напруження, які виникають у нанорозмірних частинках ZrO_2 . Показано, що йони Cr^{5+} можуть бути використані в якості маркерів, що несуть інформацію про механічні напруження у структурі діоксиду цирконію. Встановлено, що під впливом Рентгенового опромінення має місце радіаційно-стимульоване окиснення йонів хрому ($\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$). Відпалювання зразків в атмосфері водню при $T > 250^\circ\text{C}$ призводить до істотного зменшення кількості йонів хрому у зарядовому стані Cr^{5+} . Але наступне відпалювання цих зразків в атмосфері повітря призводить до зростання кількості йонів Cr^{5+} . Відпалювання у водні призводить також до появи сигналу ЕПР від поляронів, пов'язаних з електропровідними областями, які формуються на поверхні наночастинок. Обговорено механізми та фізичну сутність зазначених ефектів. Показано, що одержані результати можуть бути використані для оптимізації технологій синтезу, а також тестування матеріалів і технічних виробів, виготовлених на основі діоксиду цирконію.

Electron paramagnetic resonance and proton magnetic resonance are used for investigation of nanoscale ZrO_2 powders with different impurities. Prominence is given to EPR signals from Zr^{3+} ions (samples without chromium impurities), Cr^{5+} ions (samples with chromium impurities), and signals from

polarons, which are localized on surface of nanoscale particles. A number of new effects, which have both fundamental and applied importance, are studied. Although spectroscopic characteristics of Zr^{3+} and Cr^{5+} ions are similar, influence of annealing on EPR signals of these ions is different. An annealing in the temperature range of 200–900°C leads to monotonic increase of Zr^{3+} -ions number. Annealing temperature, which corresponds to appearance of the EPR Zr^{3+} signals, for samples with different impurities is different. Annealing curves of EPR signals caused by Cr^{5+} ions have an extremum in temperature range of 500–600°C. Temperature of Cr^{5+} ion signals appearance and rate of decrease of these signals for $T > 600^\circ C$ depend on amount of the impurities in the samples under investigation. Impacts of oxygen vacancies, hydroxyl group, impurity diffusion, and phase transformations in ZrO_2 on EPR characteristics of Zr^{3+} and Cr^{5+} ions are analyzed. Effect caused by yttrium influence on internal mechanical stresses in zirconia nanoparticles is discovered. As shown, the Cr^{5+} ions can be used as markers providing information on mechanical stresses in zirconia structure. As revealed, the X-ray irradiation leads to oxidation of chromium ions ($Cr^{3+} \rightarrow Cr^{5+}$). An annealing of samples in hydrogen at $T > 250^\circ C$ leads to essential decrease of chromium-ion number in Cr^{5+} charge state. However, subsequent annealing of these samples in air leads to increase of Cr^{5+} -ions number. An annealing in hydrogen leads to appearance of EPR signals caused by polarons associated with electroconductive areas, which form on surface of nanoparticles. Mechanisms and physical nature of mentioned effects are discussed. As shown, the obtained results can be used for optimization of synthesis technologies and testing of materials and products fabricated on the base of zirconia.

Ключевые слова: радиоспектроскопия, наноразмерные порошки, поверхность, точечные дефекты, диоксид циркония.

(Получено 13 марта 2009 г.; оконч. вариант — 14 мая 2009 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Известно, что диоксид циркония ZrO_2 благодаря его высоким температурным и механическим характеристикам широко используется для решения многих технических проблем [1, 2]. Наноразмерные порошки ZrO_2 используются при изготовлении технических изделий, работающих при высоких температурах [3-6], в том числе топливных ячеек, позволяющих преобразовывать тепловую энергию в электрическую [2]. Свойства технических изделий, изготовленных из наноразмерных порошков ZrO_2 , существенно зависят от состава и количества примесей. 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, 7, 8], которые препятствуют фазовым превращениям и улучшают характеристики изделий, изготовленных на

основе диоксида циркония. Изучению структуры и свойств наноразмерных порошков ZrO_2 , а также влиянию примесей на их характеристики посвящено большое количество исследований [4, 7–9], вместе с тем многие вопросы, связанные со свойствами диоксида циркония остаются изученными недостаточно.

Методы радиоспектроскопии, такие как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и ядерный магнитный резонанс (ЯМР) имеют большие потенциальные возможности для изучения локальной структуры и свойств наночастиц. Важно подчеркнуть, что закономерности влияния внешних воздействий на радиоспектроскопические характеристики наноразмерных и крупных (микроны и более) частиц не одинаковы. Свойства примесей в наноразмерных и в крупных частицах существенно отличаются, поскольку на зарядовое состояние и другие характеристики примесей в наночастицах влияют размер и состояние поверхности наночастиц. Для успешного применения методов радиоспектроскопии в решении задач, связанных с совершенствованием технологий синтеза наноматериалов, а также для изучения процессов в наночастицах, необходима разработка новых подходов, учитывающих специфику наносистем.

Исследованиям диоксида циркония методами радиоспектроскопии посвящено значительное число работ [10–17]. Наиболее интересными парамагнитными центрами в ZrO_2 являются ионы Zr^{3+} и Cr^{5+} . Несмотря на большое количество исследований, механизмы формирования этих парамагнитных центров изучены недостаточно. Мало изученными остаются также особенности ЭПР характеристик порошков диоксида циркония, обусловленные размерами наночастиц, и изменения этих характеристик при нагревании и облучении образцов. Это же относится к особенностям механизмов изменения зарядовых состояний примесей в наноразмерных частицах, к механизмам стабилизации кристаллической решетки ZrO_2 примесными ионами и к методикам получения информации о внутренних механических напряжениях. Выполняемые нами исследования нанопорошков диоксида циркония связаны с разработкой новых подходов, основанных на методах радиоспектроскопии, к изучению изменений свойств наноматериалов в процессе их термической обработки и при других внешних воздействиях. Важной особенностью разрабатываемых нами подходов является установление связи между локальными свойствами исследуемых материалов (на уровне примесей и точечных дефектов) и их интегральными характеристиками, которые определяют эксплуатационные характеристики технических изделий.

Целью данной работы является изучение механизмов формирования парамагнитных центров, обусловленных ионами Zr^{3+} и Cr^{5+} , выяснение особенностей изменения зарядового состояния примесей в наночастицах под влиянием внешних воздействий, разработка

новых подходов к получению информации о механизмах стабилизации кристаллической решетки ZrO_2 примесными ионами, а также к изучению внутренних механических напряжений, которые возникают при нагревании и охлаждении наночастиц ZrO_2 .

2. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Исследованные образцы были получены по методике совместного осаждения гидроксидов, которая описана в работах [3, 4, 7, 8]. Исходные (неотожженные) образцы представляли собой гидроксиды циркония и примесных элементов, входящих в состав исходной шихты. Во время отжига (за счет процессов дегидроксиляции) исходные образцы преобразуются в диоксиды циркония, которые могут иметь различную кристаллическую решетку (моноклинная, тетрагональная и кубическая фазы), а также содержать разного рода примеси [3, 4, 11–13]. Примеси могут изоморфно замещать ионы циркония, входить в междоузлия, либо формировать самостоятельные фазы. Размер частиц в исходных образцах равнялся 3–5 нм. Эксперименты выполнены на четырех группах образцов, состав которых был не одинаковым. Первая группа образцов представляла собой нелегированные порошки ZrO_2 . При получении второй группы образцов состав шихты соответствовал формулам ($ZrO_2 + 3$ моль% Y_2O_3), ($ZrO_2 + 8$ моль% Y_2O_3) и ($ZrO_2 + 8$ моль% Sc_2O_3). Состав шихты для третьей группы образцов соответствовал ($ZrO_2 + n$ моль% Cr_2O_3), где $n = 0,5, 1,0$ и $2,0$, а для четвертой группы ($ZrO_2 + 3$ моль% $Y_2O_3 + n$ моль% Cr_2O_3), где $n = 0,1; 0,25; 0,5$ и $1,0$.

Отжиг образцов проводился в трубчатой печи. Температура отжига образцов варьировалась в интервале $100–950^\circ C$, а длительность отжига в интервале $0,5–1$ ч. Отжиг образцов проводился в атмосферах воздуха, кислорода, гелия и водорода. Облучение образцов было выполнено с помощью рентгеновской трубки РУП-120 (напряжение катода 100 кВ, ток 2 мА). Длительность облучения составляла 30 мин и 1 ч. При этом дозы облучения были равны примерно 100 и 200 Гр соответственно.

Регистрация спектров ЭПР была выполнена с помощью спектрометров *Radiopan SE/X-2543* (Польша) и РЭ-1306 (Россия), которые работают в трехсантиметровом диапазоне длин волн. Для сопоставления интенсивности сигналов ЭПР в разных образцах спектры исследуемых образцов регистрировались одновременно со спектром эталонного образца, в качестве которого использовался $MgO:Mn^{2+}$. Спектр ЭПР ионов Mn^{2+} в эталонном образце состоит из шести линий. При этом 3-я, 4-я и 5-я линии этого спектра, которые присутствуют на рисунках в данной статье, характеризуются значениями g -фактора 2,0336, 1,9812 и 1,9302 соответственно. Регистрация сигналов протонного магнитного резонанса (ПМР) была выполнена

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. Зависимости потерь массы и сигналов ПМР от температуры отжига

Потери массы исходных (неотожженных) образцов от температуры отжига изучены для двух характерных образцов, состав шихты которых соответствовал формулам $ZrO_2 + 0,5$ моль% Cr_2O_3 (образец 1) и $ZrO_2 + 3$ моль% $Y_2O_3 + 0,5\%$ Cr_2O_3 (образец 2). Зависимости массы этих образцов от температуры отжига приведены на рис. 1. Анализ кривых, представленных на этом рисунке, показывает, что образцы 1 и 2 при прогреве теряют 30,4 и 32,4% массы соответственно.

Спектры ПМР исходных образцов 1 и 2 представлены одиночными узкими линиями, для которых ширина между точками максимальной крутизны равна $0,1 \pm 0,01$ мТл. Прогрев образцов в течение часа при $T = 100^\circ C$ приводит к существенному уменьшению интенсивностей этих линий. Однако после отжига при $T = 100^\circ C$ узкие линии все еще остаются доминирующими в спектрах ПМР исследованных образцов. Значительные изменения формы сигналов ПМР происходят для образцов, прогретых при температурах 125–150°C. После отжига в этом интервале температур описанные выше узкие линии практически исчезают и спектры ПМР содержат только ли-

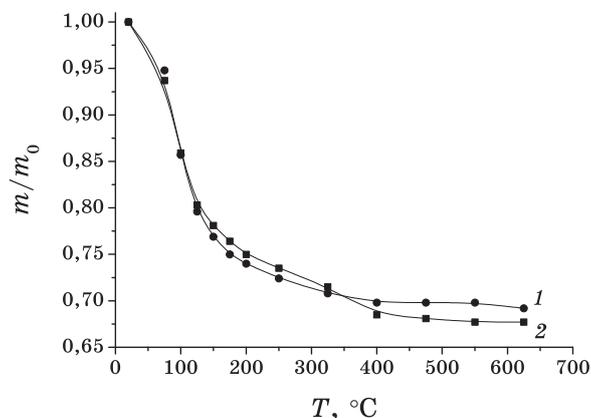


Рис. 1. Зависимости массы образцов $m(T)/m_0$ от температуры отжига. Кривые 1 и 2 относятся к образцам 1 и 2 соответственно. Величина m_0 соответствует массе исходных образцов.

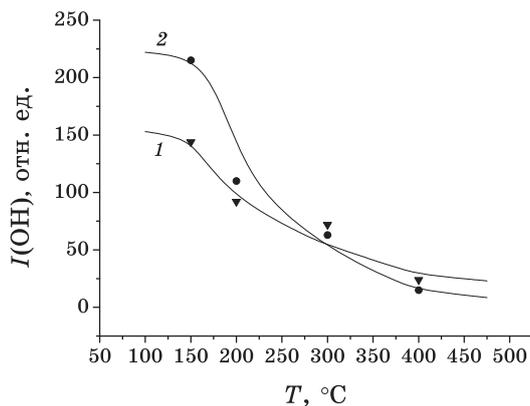


Рис. 2. Зависимости сигналов ПМР $I(OH)$, обусловленных гидроксильными группами, от температуры отжига образцов. Зависимости 1 и 2 относятся к образцам 1 и 2 соответственно. По оси ординат отложены интенсивности сигналов ПМР в относительных единицах.

нии, ширина которых равна $\Delta B = 0,22 \pm 0,02$ мТл. Интенсивность этих широких линий монотонно убывает при дальнейшем повышении температуры отжига. Зависимости интенсивностей широких линий ПМР, которые мы будем обозначать как $I(OH)$, от температуры отжига образцов представлены на рис. 2.

На основании данных о ширине сигналов ПМР, а также данных о температурной стабильности узкой и широкой линий можно сделать следующие выводы. Узкая линия в спектрах ПМР обусловлена молекулами воды H_2O , адсорбированными на поверхности частиц, а широкая линия обусловлена гидроксильными группами OH , которые локализованы в кристаллической структуре исследованных образцов. Сопоставляя данные о потерях массы образцов, которые соответствуют исчезновению узкого сигнала ПМР, можно определить количество адсорбированной воды в образцах 1 и 2. Из данных эксперимента следует, что исходные образцы 1 и 2 содержат примерно 22 и 20% адсорбированной воды.

После удаления адсорбированной воды узкий сигнал ПМР, как уже было отмечено выше, исчезает. Дальнейший прогрев ведет к потере массы образцов и к уменьшению интенсивности широких сигналов ПМР за счет удаления гидроксильных групп, связанных с кристаллической структурой образцов. Как видно из рис. 2, образец 2 содержит намного больше гидроксильных групп, чем образец 1. Из данных эксперимента следует, что примерно 10 и 15% массы образцов 1 и 2 (после удаления адсорбированной воды) приходится на гидроксильные группы. Соответственно можно сделать вывод, что иттрий, который содержится в образце 2, способствует увеличению вклада гидроксильных групп в массу исходных образцов. Из

приведенных выше экспериментальных данных можно сделать выводы, что рассматриваемые образцы (до удаления гидроксильных групп) в основном представляют собой смесь гидроксидов циркония $ZrO(OH)_2$ и $Zr(OH)_4$, кроме того, в исследованных образцах, возможно, присутствует аморфный ZrO_2 .

Следует отметить, что хотя основная масса гидроксильных групп уходит из образцов при отжиге в интервале температур $150\text{--}500^\circ\text{C}$, вместе с тем, небольшое количество гидроксильных групп (1–3%) имеет высокую температурную стабильность и остается в структуре образцов вплоть до $T \approx 1000^\circ\text{C}$. Отметим также, что для образца, который одновременно содержит примеси иттрия и хрома, при температуре отжига вблизи 300°C имеются существенные аномалии (рис. 1, 2). Эти аномалии обусловлены, очевидно, наличием в образцах разных фаз, в которых характеристики гидроксильных групп являются неодинаковыми.

3.2. Общая характеристика сигналов ЭПР в исследованных образцах

В исходных (неотожженных) образцах гидроксида 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 (не содержащих примесей хрома) обусловлены ионами Zr^{3+} , а в образцах третьей и четвертой групп (содержащих примеси хрома) ионами Cr^{5+} . При невысоких температурах отжига ($T < 400^\circ\text{C}$) во многих образцах

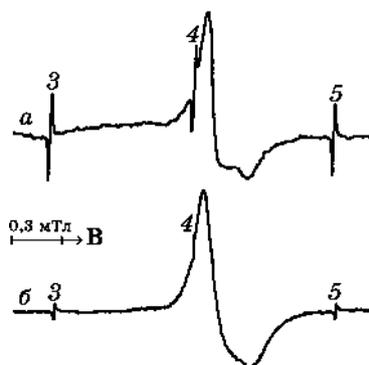


Рис. 3. Вид сигналов ЭПР, обусловленных ионами Zr^{3+} и Cr^{5+} . Спектр *a* обусловлен ионами Zr^{3+} в образце ($ZrO_2 + 8$ мол. % Y_2O_3), отожженном при 900°C , а спектр *б* ионами Cr^{5+} в образце ($ZrO_2 + 3$ мол. % $Y_2O_3 + 0,1$ мол. % Cr_2O_3), отожженном при 400°C . Цифры 3, 4 и 5 указывают соответствующие линии секстета от ионов Mn^{2+} в эталонном образце. Стрелкой указано направление увеличения индукции магнитного поля *B*.

присутствуют достаточно интенсивные сигналы ЭПР, обусловленные поляронами (g -фактор — $2,0036 \pm 0,005$). Описание свойств этих сигналов можно найти в работах [12, 14–17].

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 имеет некоторые различия. На рисунке 3 представлены характерные сигналы ЭПР, обусловленные ионами Zr^{3+} и Cr^{5+} . Исходя из формы спектров, приведенных на рис. 3, 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 $g_{\perp} = 1,977 \pm 0,001$. 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+} и Zr^{3+} , зависит от температуры отжига образцов, а также от количества и состава примесей. Факторы, которые влияют на ширину и форму сигналов ЭПР в наноразмерных образцах ZrO_2 , описаны в работах [14–17]. Количественные измерения изменений компонент g -тензора, которые имеют место при отжиге и спекании наночастиц, оказываются затруднительными, поскольку, во-первых, мы имеем дело с порошкообразными образцами и, во-вторых, линии ЭПР в исследованных образцах имеют достаточно большую ширину. Вместе с тем, исходя из положения и формы, полученных нами сигналов ЭПР, можно сделать выводы, что изменения локального окружения, которые имеют место при отжиге образцов, не приводят к сильным изменениям главных значений g -тензора исследуемых парамагнитных центров. Однако внутренние механические напряжения, которые возникают при нагревании и охлаждении образцов, могут существенно влиять на ширину и форму исследуемых сигналов.

Кроме указанных выше сигналов ЭПР, в исследованных образцах можно зарегистрировать также и другие сигналы. Среди таких сигналов отметим мало интенсивные сигналы ЭПР, связанные с ионами Cr^{3+} и сигналы, обусловленные ионами Fe^{3+} . Свойства перечисленных сигналов требуют специальных исследований и в данной статье рассматриваться не будут.

3.3. Влияние отжига на интенсивности сигналов, обусловленных ионами Zr^{3+} и Cr^{5+}

Несмотря на близость радиоспектроскопических характеристик сигналов ЭПР, обусловленных ионами Zr^{3+} и Cr^{5+} , зависимости интенсивностей этих сигналов от температуры отжига являются существенно неодинаковыми. Соответствующие кривые отжига для ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} представлены на рис. 4 и 5. Как видно из рис. 4, при

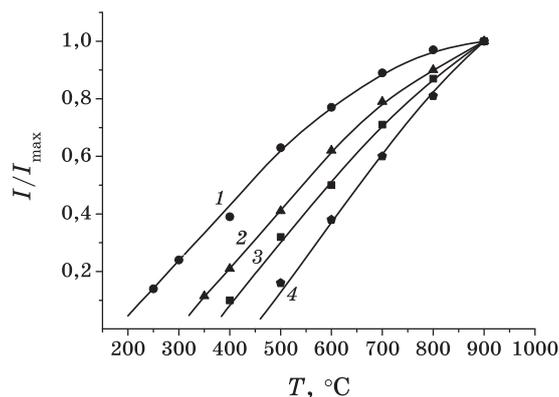


Рис. 4. Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР ионов Zr^{3+} от температуры отжига. Кривые 1–4 относятся к нелегированному образцу ZrO_2 и образцам, шихта которых содержит 3 мол. % Y_2O_3 , 8 мол. % Y_2O_3 и 8 мол. % Sc_2O_3 соответственно. Интенсивности сигнала I нормированы на максимальное значение соответствующего сигнала I_{max} .

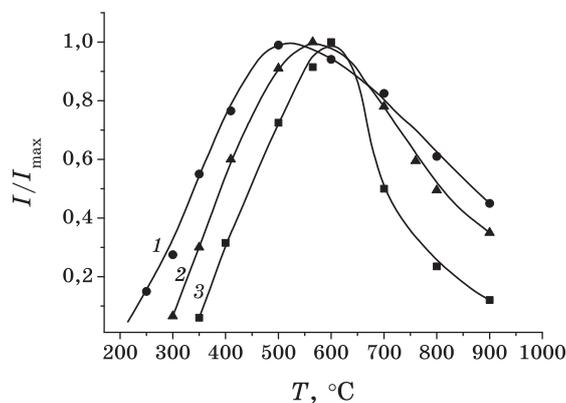


Рис. 5. Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР ионов Cr^{5+} от температуры отжига. Кривые 1–3 относятся к образцам, шихта которых содержит n мол. % Cr_2O_3 , где $n = 0,5, 1,0$ и $2,0$.

увеличении температуры отжига интенсивность сигнала ЭПР, обусловленного ионами Zr^{3+} , монотонно возрастает. Вместе с тем, температура $T(Zr)$, при которой появляются соответствующие сигналы ЭПР, существенно зависит от состава исследуемых образцов. Для нелегированных образцов ZrO_2 и образцов с примесями ($ZrO_2 + 3$ мол. % Y_2O_3), ($ZrO_2 + 8$ мол. % Y_2O_3), ($ZrO_2 + 8$ мол. % 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. 5) 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 $500-600^\circ C$ 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 ($ZrO_2 + 0,5$ мол. % Cr_2O_3), ($ZrO_2 + 1$ мол. % Cr_2O_3) и ($ZrO_2 + 2$ мол. % Cr_2O_3), приближенно равна 200 , 250 и $300^\circ C$ соответственно. Кроме того, согласно рис. 5, при температурах отжига $T > T_{max}$ скорость уменьшения интенсивности сигналов ЭПР от ионов Cr^{5+} 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 скорости уменьшения сигналов 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 слабовыраженный экстремум в области $T \approx 250-300^\circ C$. На рисунке 6 приведен характерный вид кривых отжига для образцов четвертой группы, состав шихты которых соответствует формуле ($ZrO_2 + 3$ мол. % $Y_2O_3 + n$ мол. % Cr_2O_3), где $n = 0, 1, 0,25, 0,5$ и $1,0$. Наличие дополнительного экстремума на кривых отжига (рис. 6) коррелирует с отмеченными ранее

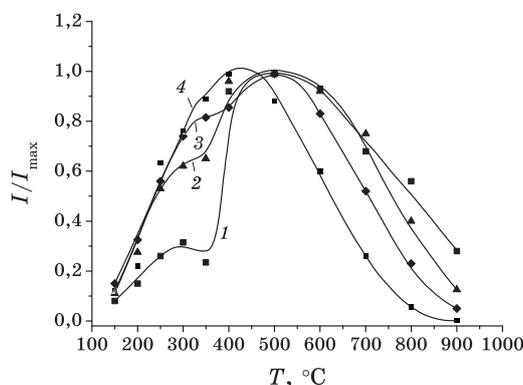


Рис. 6. Зависимости интенсивностей сигналов ЭПР ионов Cr^{5+} от температуры отжига в образце, шихта которого соответствует ($ZrO_2 + 3$ мол. % $Y_2O_3 + n$ мол. % Cr_2O_3), где $n = 0, 1, 0,25, 0,5$ и $1,0$.

аномалиями, которые связаны с потерей гидроксильных групп в образцах, имеющих одновременно примеси иттрия и хрома (рис. 1).

3.4. Механизмы формирования центров, связанных с ионами Zr^{3+} и Cr^{5+}

Важным различием 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+} обусловлено следующим. Поскольку мы имеем дело с порошкообразными образцами, то из-за анизотропии эти сигналы существенно уширены, что ведет к уменьшению их пиковой интенсивности. Уменьшению интенсивности сигналов от ионов Cr^{3+} способствует также то, что поскольку спин ионов Cr^{3+} больше $S = 1/2$, то взаимодействие ионов Cr^{3+} с электрическими полями дефектов является существенным, при этом наличие дисторсий в локальном окружении ионов хрома, ведет к дополнительному уширению линий ЭПР [14–16].

Электронные конфигурации ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} соответствуют $4d^1$ и $3d^1$. Поскольку электронный спин для рассматриваемых ионов равен $S = 1/2$, то это снижает влияние электрических полей, обусловленных дефектами структуры, на их сигналы ЭПР. Схожесть электронных конфигураций ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} позволяет понять близость величин главных значений g -тензоров этих ионов. Сигналы ЭПР от Zr^{3+} обусловлены не примесями, а ионами, которые формируют кристаллическую решетку, поэтому можно предположить, что эти сигналы, кроме образцов первой и второй групп, присутствуют также в образцах третьей и четвертой группы. Вместе с тем, на основании данных, представленных на рис. 4–6, можно сделать вывод, что в образцах, шихта которых содержит Cr_2O_3 , сигналы ЭПР от ионов Cr^{5+} намного интенсивнее, чем от ионов Zr^{3+} .

Качественное различие кривых отжига, представленных на рис. 4 и 5, указывает, что механизмы формирования ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} в наноразмерных частицах ZrO_2 являются существенно неодинаковыми. В работах [14–16] механизм термогенерации ионов Cr^{5+} в интервале температур $150–500^\circ C$ был связан с процессами дегидроксиляции исходных образцов гидроксида циркония. При нагревании гидроксида циркония теряют гидроксильные группы и переходят в диоксид циркония:



Предполагается, что в процессе перестройки аморфного ZrO_2 в кристаллический, связанного 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 Cr^{5+} можно описать схемой:



Подтверждением рассматриваемого механизма является тот факт, что рост сигналов ЭПР от ионов Cr^{5+} имеет место в том же интервале температур (150–500°C), в котором происходит потеря образцами гидроксильных групп. Одновременное наличие аномалий (в районе 300°C) на кривых, связанных с потерей гидроксильных групп (рис. 1), и на кривых термогенерации ионов Cr^{5+} (рис. 6), также подтверждает верность предложенного нами механизма.

При температурах отжига вблизи 500°C интенсивность сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} , является максимальной (рис. 5). При этой температуре отжига, очевидно, имеется максимальное количество анионных вакансий, образованных в процессе дегидроксиляции, а удельная поверхность частиц еще остается достаточно 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. 5, 6). Очевидно, что при $T > 500^\circ C$ имеет место отжиг вакансий, продуцированных дегидроксиляцией, обратный захват ионами Cr^{5+} электронов и переход этих ионов в более низкое зарядовое состояние. Если предположить, что ионы Cr^{5+} локализованы вблизи поверхности наночастиц, то уменьшение сигналов ЭПР, которое имеет место при $T > 500^\circ C$, можно также связать с уменьшением удельной поверхности частиц за счет их спекания. С учетом рассмотренного механизма и на основании данных, представленных на рис. 5, можно сделать вывод, что энергия активации процессов дегидроксиляции (и, соответственно, температура $T(Cr)$, которая характеризует появление ионов Cr^{5+}) увеличивается при увеличении в шихте Cr_2O_3 и Y_2O_3 . Поскольку примеси Y^{3+} и Cr^{3+} , замещающие ионы Zr^{4+} , очевидно, способствуют образованию вакансий кислорода, то можно предположить, что вакансии кислорода тормозят термостимулированные процессы изменения структуры гидроксидов циркония и, соответственно повышают энергию активации процессов, ведущих к формированию ионов Cr^{5+} .

Сопоставление хода кривых отжига, представленных на рис. 4 и 5, показывает, что механизмы формирования парамагнитных ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} качественно отличается. Поскольку основная масса

ионов циркония в исследованных образцах находится в зарядовом состоянии Zr^{4+} , то появление ионов Zr^{3+} , очевидно, обусловлено тем, что в процессе отжига ионы 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 ионов Cr^{5+} происходит за счет потери электронов предцентрами (ионами Cr^{3+}), а ионов Zr^{3+} , наоборот, за счет захвата электронов предцентрами (ионами Zr^{4+}).

Для реализации схемы (3) необходимо выполнение нескольких условий. Во-первых, в образце должны быть некие дефекты структуры (поставщики электронов), которые могут передавать электроны ионам циркония. Во-вторых, в структуре наночастиц должны быть особые ионы Zr^{4+} (приемщики электронов), которые, благодаря наличию в ближнем окружении каких-либо дефектов, оказываются способными захватывать электроны.

Поставщиками электронов могут быть либо вакансии кислорода, захватившие один или два электрона, либо ионы кислорода O^{2-} . При высоких температурах отжига наличие вакансий кислорода с локализованными в них электронами представляется маловероятным. Ионы 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 Zr^{4+} на ион с меньшим положительным зарядом (например, Y^{3+} или Sc^{3+}).

В качестве приемщиков электронов могут выступать только те ионы 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 Zr^{3+} требует наличия в структуре образца дефектов двух типов, которые играют роль, как поставщиков, так и приемщиков электронов. Важной особенностью исследованных образцов диоксида циркония является то, что поставщики и приемщики электронов в этом материале могут формироваться не только при образовании наночастиц, но и в процессе их отжига за счет перехода ионов в междоузлия.

Таким образом, в рамках рассмотренного механизма, для формирования парамагнитных центров Zr^{3+} не требуется каких-либо особых требований к составу образцов, поскольку смещения ионов из узлов и соответственно образование вакансий при нагревании образцов являются универсальными для любой кристаллической решет-

ки. Однако формирование парамагнитных центров на собственных катионах, формирующих кристаллическую решетку, является скорее исключением, чем правилом. В природных образцах диоксида циркония (минерал бадделеит), имеющих микронные и более размеры, процессы, описанные в данной статье, не приводят к образованию парамагнитных центров, связанных с ионами Zr^{3+} . Очевидно, что для формирования стабильных парамагнитных центров на собственных ионах (катионах) кристаллической решетки нужны дополнительные условия. Можно предположить, что важную роль в стабилизации парамагнитных центров на собственных катионах решетки играет поверхность наночастиц.

Таким образом, можно сделать вывод, что рассмотренный механизм формирования парамагнитных центров является характерным для частиц, размер которых находится в диапазоне нанометров.

3.5. Влияние примесей на преобразования структуры наночастиц

Известно, что для стабилизации кристаллической решетки диоксида циркония используются примесные ионы-стабилизаторы [3, 4, 7, 8]. ЭПР ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} может быть использован для выяснения механизмов указанной стабилизации и для оптимизации соответствующих технологий. При росте наноразмерных частиц диоксида циркония в кристаллической решетке этих материалов могут формироваться вакансии кислорода, которые мы будем называть ростовыми вакансиями. В связи с необходимостью компенсации электрического заряда, в исследуемых образцах, кроме вакансий кислорода, 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 Y^{3+} , Cr^{3+} , Sc^{3+} , стимулирует формирование в этих образцах ростовых вакансий кислорода. Перечисленные выше примеси изменяют свойства кристаллической решетки ZrO_2 . Эти изменения, очевидно, обусловлены тем, что примеси препятствуют перемещениям ионов, формирующих кристаллическую решетку, и соответственно препятствуют изменениям симметрии кристаллической решетки.

Данные, представленные на рис. 4, показывают, что в нелегированных 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+} приводит к росту температуры $T(\text{Zr})$, 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. 4) 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 $T(\text{Zr})$ для образцов содержащих примеси стабилизаторы, что может быть индикатором процессов преобразования кристаллической решетки исследованных образцов.

Увеличение количества ионов Zr^{3+} с ростом температуры отжига (рис. 4) можно пояснить ростом количества термодинамически стимулированных вакансий. Высокие температуры отжига могут стимулировать также диффузию ионов Y или Sc в кристаллическую решетку наночастиц ZrO_2 с их поверхности. При этом увеличение в решетке количества 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 термостимулированные фазовые переходы и метастабильные состояния, которые возникают при нагревании и охлаждении наночастиц, а также увеличение размеров и уменьшения удельной поверхности частиц.

В рамках рассмотренных моделей можно предположить, что кривые термогенерации ионов Zr^{3+} , которые представлены на рис. 4, при дальнейшем повышении температуры отжига, должны иметь экстремум, который для образцов с разным содержанием примесей-стабилизаторов будет не одинаковым.

Из данных, представленных на рис. 5 следует, что кроме влияния на процессы формирования ионов Zr^{3+} , ионы-стабилизаторы повышают также энергию активации процессов, ведущих к образованию ионов Cr^{5+} (левый участок кривых на рис. 5), а также ускоряют процессы уменьшения зарядового состояния ионов хрома при высоких температурах отжига (правый участок кривых на рис. 5). Исследование процессов генерации и распада парамагнитных центров в наноразмерных частицах диоксида циркония позволяет выяснять механизмы стабилизации кристаллической решетки диоксида циркония ионами-стабилизаторами.

3.6. Влияние иттрия на внутренние механические напряжения

Известно, что внутренние механические напряжения, которые возникают при нагревании и охлаждении материалов, изготовленных на основе диоксида циркония, существенно влияют на их эксплуатационные характеристики. 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 ZrO_2 . Индикатором внутренних напряжений кристаллической решетки может служить ширина сигналов ЭПР. При этом оказывается целесообразным раздельно определять влияние искажений на ширину низкополювого пика ΔB_1 , который соответствует компоненте g тензора g_{\perp} , и высокополювого пика ΔB_2 , который соответствует компоненте g тензора g_{\parallel} . На ширину сигналов ЭПР могут влиять как интегральные несовершенства кристаллической решетки, так и локальные искажения, которые связаны с дисторсиями вблизи парамагнитного центра.

Влияние механических напряжений на ширины сигналов ЭПР мы проводили при трех режимах регистрации спектров. При первом и втором режимах регистрация спектров проводилась (при комнатной температуре) соответственно сразу после охлаждения и через несколько дней после охлаждения образцов. При третьем режиме регистрация спектров проводилась для горячих образцов нагретых непосредственно в микроволновом резонаторе. Соответственно температура регистрации спектров ЭПР в этом случае соот-

ТАБЛИЦА. Изменения ширины низкополювого ΔB_1 и высокополювого ΔB_2 пиков сигналов ЭПР при разных режимах нагревания и охлаждения. Состав образцов 1 и 2 соответствует формулам ($ZrO_2 + 3$ мол.% Cr_2O_3) и ($ZrO_2 + 3$ мол.% $Y_2O_3 + 0,5$ мол.% Cr_2O_3).

| Пики сигналов и образцы | Ширины пиков (10^{-4} Т) для разных режимов регистрации спектров | | | | | |
|----------------------------|--|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| | 175°C (I, R, H) | 460°C (H) | 625°C (I) | 625°C (R) | 950°C (I) | 950°C (R) |
| $\Delta B_1(1)$ | 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 двое суток (после релаксации внутренних напряжений). При режиме H спектры ЭПР регистрируются для горячих образцов, нагретых в микроволновом резонаторе.

ветствовала температуре нагретых (горячих) образцов. Диапазон возможных температур при этом режиме нагревания образцов составлял 100–500°C. В таблице приведены результаты экспериментальных исследований для двух образцов, состав шихты которых соответствовал $ZrO_2 + 0,5$ мол. % Cr_2O_3 (образец 1) и $ZrO_2 + 3$ мол. % $Y_2O_3 + 0,5$ мол. % Cr_2O_3 (образец 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. Эти искажения при комнатной температуре релаксируют в течение нескольких дней, что приводит к сужению сигналов ЭПР (таблица 1). Поскольку нестабильные искажения уширяют пики сигналов ЭПР, которые соответствуют как g_{\perp} , так и g_{\parallel} (табл. 1), то можно предположить, что нестабильные искажения связаны с хаотическими смещениями ионов из узлов решетки. После релаксации нестабильных искажений (и соответственно сужения сигналов ЭПР), можно делать выводы о стабильных искажениях.

При низких температурах отжига (120–250°C) 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 ионы иттрия начинают влиять на уширения сигналов ЭПР. При температурах отжига $T > 300^\circ C$ нами обнаружен эффект, связанный с влиянием иттрия на внутренние напряжения, которые возникают при охлаждении наночастиц. Этот эффект проиллюстрирован на рис. 7 и 8. Если сигналы ЭПР зарегистрировать сразу после охлаждения образцов, то эти сигналы оказываются существенно

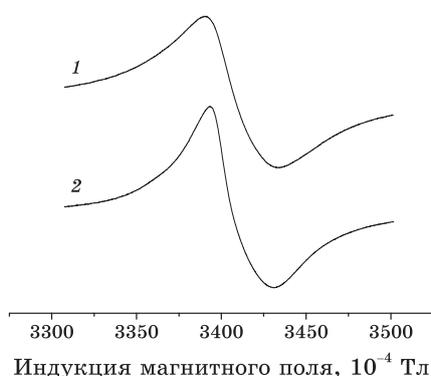


Рис. 7. Вид сигналов ЭПР от ионов Cr^{5+} , зарегистрированных непосредственно после охлаждения образцов, нагретых до 625°C. Спектры 1 и 2 соответствуют образцам, не содержащим (1) и содержащим (2) примеси иттрия.

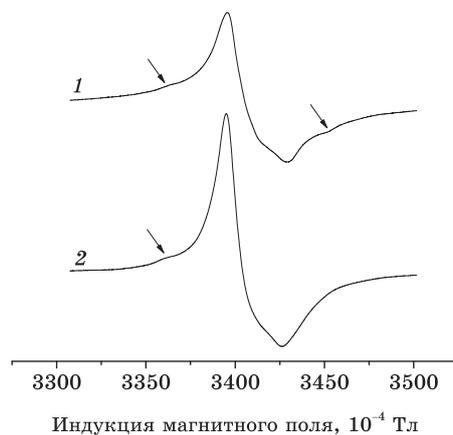


Рис. 8. Вид сигналов ЭПР от ионов Cr^{5+} , зарегистрированных через двое суток после охлаждения образцов, нагретых до $625^{\circ}C$. Спектры 1 и 2 соответствуют образцам не содержащим (1) и содержащим (2) примеси иттрия.

уширенными (рис. 7). При этом в образце без иттрия уширение сигналов намного больше, чем в образце с иттрием. Затем, после хранения образцов в течение нескольких дней при комнатной температуре, ширины сигналов ЭПР уменьшаются до постоянных величин, но в образцах с иттрием и без иттрия остаются разными. Цифры в колонке 3 табл. иллюстрируют уширение сигналов ЭПР, зарегистрированных сразу после охлаждения образцов от $T = 625^{\circ}C$ до комнатной температуры, а в колонке 4 — эффект сужения этих сигналов после релаксации нестабильных напряжений. Как видно из этих цифр, при регистрации сигналов сразу после охлаждения образцов (предварительно нагретых до $T = 625^{\circ}C$) иттрий сужает обе компоненты ΔB_1 и ΔB_2 , однако после релаксации внутренних напряжений иттрий ширину компоненты ΔB_1 уменьшает, а компоненты ΔB_2 увеличивает. Поскольку после охлаждения образцов, нагретых в интервале температур $300-700^{\circ}C$, иттрий увеличивает стабильные локальные искажения вблизи ионов Cr^{5+} , то можно предположить, что в кристаллической решетке ZrO_2 ионы хрома и иттрия являются пространственно ассоциированными.

Наиболее узкие сигналы ЭПР можно зарегистрировать в образцах, которые были отожжены в интервале температур $400-700^{\circ}C$, а затем находились в течение нескольких дней при комнатной температуре. Для таких образцов, кроме основного сигнала, связанного с изотопами хрома, которые не имеют 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 компонен-

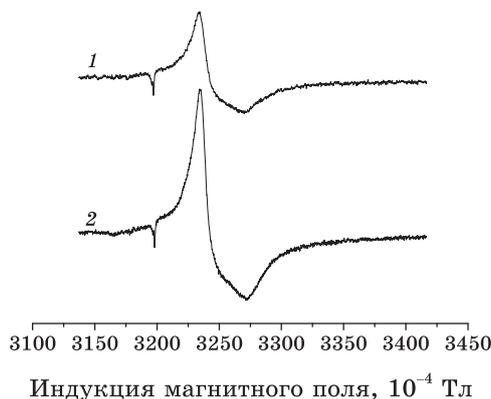


Рис. 9. Вид сигналов ЭПР от ионов Cr^{5+} , нагретых в микроволновом резонаторе до 460°C . Спектры 1 и 2 соответствуют образцам состава $\text{ZrO}_2 + 0,5$ мол. % Cr_2O_3 и $\text{ZrO}_2 + 3$ мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3 + 0,5$ мол. % Cr_2O_3 .

ты сверхтонкой структуры (СТС), которые соответствуют проекциям ядерного спина на магнитное поле $+3/2$ и $-3/2$. Эти компоненты на рис. 8 указаны стрелками. Отметим, что низкополевую компоненту сверхтонкой структуры удастся зафиксировать в образцах как с иттрием, так и без иттрия. При этом в образце с иттрием низкополевая компонента СТС более выражена, чем в образце без иттрия, поскольку иттрий сужает низкополевой пик сигнала ЭПР. Однако высокополевую компоненту СТС удастся зафиксировать только в образце без иттрия, поскольку иттрий уширяет высокополевой пик сигнала ЭПР.

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. 9. Из этих спектров следует, что ширины ΔB_1 и ΔB_2 для горячих образцов 1 и 2, нагретых в резонаторе до 460°C , различаются незначительно (колонка 2 в таблице). На основании этих данных можно сделать выводы, что для горячих образцов 1 и 2 различия во внутренних напряжениях кристаллической решетки являются небольшими и иттрий не оказывает существенного влияния на искажения решетки. Таким образом, различия ширины сигналов, имеющиеся в образцах 1 и 2 после их охлаждения до комнатной температуры, обусловлены влиянием иттрия на искажения 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 два раза интенсивнее, чем в образце без иттрия (см. рис. 9). Отсюда следует, что для горячих образцов иттрий существенно влияет на зарядовое со-

стояние ионов хрома.

При охлаждении образцов, нагретых в интервале температур $800\text{--}950^\circ\text{C}$, внутренние напряжения в кристаллической решетке ZrO_2 увеличиваются, а описанный выше эффект влияния иттрия на ширину сигналов ЭПР модифицируется (см. табл. 1). При регистрации сигналов сразу после охлаждения нагретых образцов (первый режим) иттрий сужает (как и при $T = 625^\circ\text{C}$) и низкополевой и высокополевой пики сигнала ЭПР. При регистрации сигналов через несколько дней (второй режим), т.е. после релаксации внутренних напряжений, сигналы ЭПР сужаются. Однако, в отличие от температурного интервала $250\text{--}700^\circ\text{C}$, в рассматриваемом интервале, после релаксации нестабильных искажений иттрий сужает как низкополевой, так и высокополевой пики сигнала ЭПР. Сопоставление данных, представленных в колонках 3, 4 таблицы, с данными в колонках 5 и 6 позволяет сделать выводы, что при увеличении температур отжига увеличиваются как нестабильные, так и стабильные искажения кристаллической решетки.

Представленные результаты показывают, что ионы Cr^{5+} могут быть использованы как чувствительные маркеры, которые с помощью ЭПР позволяют получать информацию о внутренних механических напряжениях в кристаллической решетке диоксида циркония, а также о влиянии ионов-стабилизаторов на эти искажения.

3.7. Влияние рентгеновского облучения

Зарядовое состояние примесных ионов в наноразмерных частицах может быть достаточно легко (по сравнению с крупными частицами) изменено с помощью различных внешних воздействий. Одним из таких воздействий является рентгеновское излучение. Нами проведено изучение влияния рентгеновского облучения на интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} . Эти исследования выполнены на образцах, которые предварительно (до рентгеновского облучения) были отожжены при разных значениях температуры. Результаты экспериментов представлены на рис. 10. По оси ординат на этом рисунке отложено отношение интенсивности сигнала ЭПР в облученном образце (I_γ) к интенсивности сигнала в этом же образце до облучения (I_0). Ось абсцисс на рис. 10 указывает температуру, при которой были отожжены исследуемые образцы перед их облучением рентгеновскими лучами. Как видно из рис. 10, облучение увеличивает интенсивности сигналов ЭПР только тех образцов, которые были отожжены при достаточно низких температурах ($T < 300^\circ\text{C}$). При этом увеличение дозы облучения ведет примерно к пропорциональному росту интенсивности сигнала. Для образцов, отожженных при $T > 300^\circ\text{C}$, облучение (при использованных нами дозах) не оказывает существенного влияния на интенсивности сигналов ЭПР.

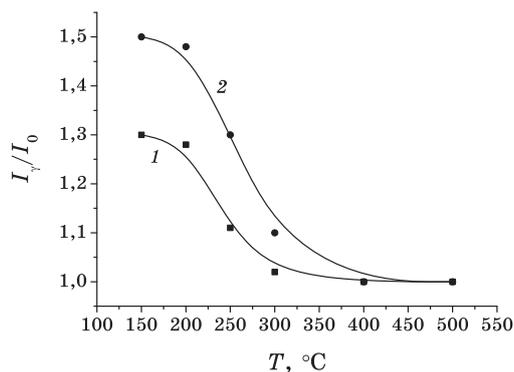


Рис. 10. Влияние облучения на интенсивности сигналов ЭПР для образцов, предварительно отожженных при разных значениях температуры. Величины I_γ и I_0 соответствуют интенсивностям сигнала ЭПР в облученном образце и в этом же образце до облучения. Время облучения для кривых 1 и 2 равно 30 мин и 1 ч соответственно.

На основании данных, представленных на рис. 10, можно сделать вывод, что в образцах, отожженных при $T < 300^\circ\text{C}$, под действием рентгеновского излучения имеет место радиационно-стимулированное окисление ионов хрома. Поскольку основная масса ионов хрома в исследованных образцах находится в зарядовом состоянии Cr^{3+} , а сигналы ЭПР обусловлены ионами Cr^{5+} , то из экспериментальных данных следует, что под действием облучения имеет место преобразование $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$. При этом изменение зарядового состояния ионов хрома, вероятно, происходит в несколько этапов, т.е. включает в себя промежуточные зарядовые состояния. В образцах, отожженных при $T > 300^\circ\text{C}$, влияние рентгеновского облучения на зарядовое состояние ионов хрома уменьшается (рис. 10). Это может быть обусловлено следующими факторами. При увеличении температуры отжига в исследованных образцах уменьшается (из-за процессов дегидроксиляции) количество гидроксильных групп и удельная поверхность частиц. С учетом сказанного и на основании данных, представленных на рис. 10, можно заключить, что перечисленные два фактора уменьшают эффективность радиационно-стимулированного окисления ионов хрома. Соответственно, преобразование $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{5+}$ под действием облучения наиболее эффективно происходит для тех ионов, в ближнем окружении которых имеются гидроксильные группы.

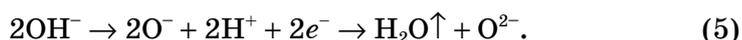
Механизм радиационно-стимулированного окисления ионов хрома можно пояснить с помощью схемы:



Гамма-кванты (γ) ионизируют гидроксильные группы, при этом вторичные электроны (e^-), фигурирующие в схеме (4) в основном рекомбинируют с ионами O^- , которые затем могут захватывать также и протоны (H^+). В результате этих преобразований могут вновь формироваться гидроксильные группы. Однако, если ионы O^- оказываются пространственно ассоциированными с ионами Cr^{n+} ($n = 3, 4$), то они окисляют ионы хрома и переводят их в более высокое зарядовое состояние. В конечном счете, благодаря рентгеновскому облучению часть ионов Cr^{3+} переходит в зарядовое состояние Cr^{5+} , что и ведет к увеличению интенсивности соответствующего сигнала ЭПР. Вторичные электроны, фигурирующие в схеме (4), могут также захватываться протонами ($H^+ + e^- \rightarrow H^0$) и удаляться из образца в виде атомарного водорода H^0 . Кроме того, очевидно, возможны и другие варианты локализации вторичных электронов и протонов, фигурирующих в схеме (4).

На основании данных эксперимента можно предположить, что описанное выше преобразование $Cr^{3+} \rightarrow Cr^{5+}$ наиболее эффективно происходит для тех ионов, которые локализованы вблизи поверхности наночастиц. Различного рода электронно-дырочные ловушки, связанные с поверхностью, очевидно, способствуют связыванию как вторичных электронов (e^-), так и протонов (H^+), образованных в соответствии со схемой (4). Эти факторы увеличивают вероятность процессов радиационно-стимулированного окисления ионами кислорода близлежащих ионов хрома.

Описанные выше процессы радиационно-стимулированной перезарядки ионов хрома подобны процессам, которые протекают при термостимулированной дегидроксиляции гидроксидов циркония [14, 15]. Процессы в соответствии со схемой (4) следует рассматривать как сопутствующие радиационно-стимулированной дегидроксиляции гидроксидов циркония. Радиационно-стимулированную дегидроксиляцию гидроксидов циркония и, соответственно, их преобразование в диоксиды циркония можно пояснить с помощью схемы:



Процессы в соответствии со схемой (5) могут быть стимулированы как нагревом образцов, так и ионизирующим облучением. В наших экспериментах дозы облучения (примерно 200 Гр) являются малыми. При таких дозах рентгеновского облучения дегидроксиляция имеет место в основном вблизи ионов хрома, а существенной дегидроксиляции образца в целом не происходит. Вместе с тем, проведенные эксперименты указывают на принципиальную возможность процессов радиационно-стимулированной дегидроксиляции, а также на возможность использования ЭПР для изучения этих процессов

в наноразмерных порошках диоксида циркония.

Отметим, что описанные результаты, связанные с перезарядкой примесей в наноразмерных частицах ZrO_2 , имеют место и для других примесных ионов, локализованных в различных наноразмерных системах. Например, ионы Mn^{2+} , локализованные в наноразмерных частицах $CaCO_3$, CaO и MgO , а также ионы Cr^{3+} , локализованные в наночастицах CaO и MgO , достаточно легко меняют свое зарядовое состояние под влиянием отжига и облучения, в то время как в крупных (микронных) частицах рассматриваемые эффекты перезарядки примесных ионов отсутствует [17]. Относительно легкая (по сравнению с крупными частицами) перезарядка примесных ионов в наночастицах обусловлена влиянием электрического состояния поверхности и является одним из фундаментальных свойств наносистем.

3.8. Влияние отжига в разных атмосферах на зарядовое состояние ионов хрома

Отжиг образцов в разных атмосферах позволяет выяснять механизмы формирования и перезарядки примесных ионов, а также механизмы функционирования технических устройств, изготовленных на основе диоксида циркония. Зависимости интенсивности сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} , от температуры отжига исходных образцов в атмосфере воздуха представлены на рис. 5, 6. При отжиге образцов в атмосферах гелия и кислорода качественных изменений хода кривых, представленных на рис. 5, 6, не происходит. Однако при отжиге образцов в атмосфере водорода закономерности появления и исчезновения сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} , существенно отличаются от закономерностей, которые имеют место при отжиге этих же образцов в атмосферах воздуха. Влияние водорода на сигналы ЭПР существенно зависит как от температуры предварительного (в атмосфере воздуха) прогрева образцов, так и от температуры отжига в атмосфере водорода.

На рисунках 11 и 12 проиллюстрированы изменения сигналов ЭПР, которые имеют место при разных режимах отжига образцов. Как видно из рис. 11, отжиг исходного образца при $T = 250^\circ C$ в атмосфере воздуха продуцирует в нем интенсивные сигналы ЭПР, обусловленные ионами Cr^{5+} (спектр 1). Последующий отжиг этого же образца при $T = 400^\circ C$ в атмосфере водорода почти полностью подавляет сигнал ЭПР от ионов Cr^{5+} (спектр 2). Отметим, что после рассматриваемого отжига в атмосфере водорода между 3-й и 4-й линиями эталонного образца ($MgO:Mn^{2+}$) появляется сигнал от поверхностных центров (поляронов), который на рис. 11 обозначен стрелкой. Следующий отжиг (после отжига в водороде) исследуемого образца в атмосфере воздуха при $T = 400^\circ C$ в значительной степени восстанавливает сигнал ЭПР, обусловленный ионами Cr^{5+} (спектр 3). О соот-

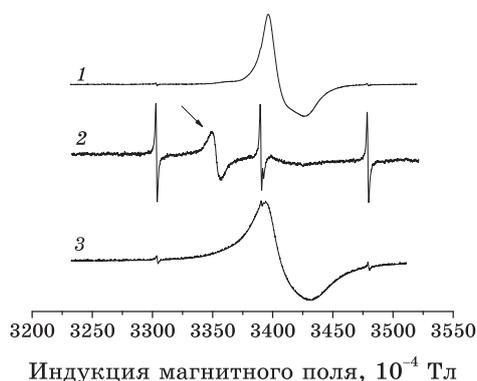


Рис. 11. Вид сигнала ЭПР в одном и том же образце после следующих обработок: 1 — отжиг в течение 1 ч в атмосфере воздуха при $T = 250^\circ\text{C}$; 2 — последующий отжиг в течение 1 ч в атмосфере водорода при $T = 400^\circ\text{C}$; 3 — последующий отжиг в течение 0,5 ч в атмосфере воздуха при $T = 400^\circ\text{C}$. Кроме сигналов, обусловленных исследуемым образцом, на спектрах имеются сигналы, обусловленные 3-й, 4-й и 5-й линиями секстета от ионов Mn^{2+} в MgO .

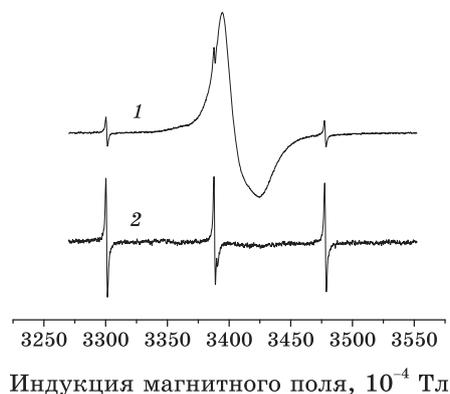


Рис. 12. Вид сигналов ЭПР в двух разных образцах после их отжига в течение 1 ч в атмосфере водорода при разных температурах. Температура отжига образцов для спектров 1 и 2 равна 250 и 650°C соответственно. На спектре 2 присутствуют только сигналы от эталонного образца $MgO:Mn^{2+}$.

ношениях интенсивностей сигналов ЭПР после разных режимов отжига можно судить по отношению исследуемых сигналов к сигналам эталонного образца $MgO:Mn^{2+}$, который был постоянно вмонтирован в микроволновый резонатор.

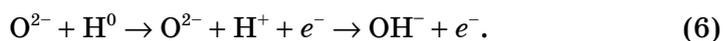
Сравнивая сигналы от ионов Cr^{5+} , представленные на рис. 11 и 12, с сигналами эталонного образца, легко видеть, что сигнал, продуцируемый отжигом при $T = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере воздуха (рис. 11),

намного интенсивнее, чем сигнал, продуцируемый при $T = 250^\circ\text{C}$ в атмосфере водорода (рис. 12). Отжиг исходного образца в атмосфере водорода при $T = 650^\circ\text{C}$ (спектр 2 на рис. 12) вообще не продуцирует в нем сигналы ЭПР, обусловленные ионами Cr^{5+} . При этом еще раз отметим, что отжиг образцов в атмосфере воздуха при $T = 650^\circ\text{C}$ продуцирует в них очень интенсивные сигналы.

Из изложенных экспериментальных данных следует, что при отжиге исходных образцов в атмосфере водорода имеет место конкуренция двух процессов. Первый процесс связан с термогенерацией ионов Cr^{5+} (за счет дегидроксиляции), а второй процесс, наоборот, с уменьшением количества ионов Cr^{5+} (за счет восстановления ионов Cr^{5+} благодаря водороду). При температуре отжига 250°C (спектр 1 на рис. 12) доминирует первый, а при 650°C (спектр 2 на рис. 12) второй процесс. Благодаря доминированию второго процесса сигнал ЭПР от ионов Cr^{5+} в образце, отожженном в водороде при 650°C (рис. 12), отсутствует.

Процессы, ведущие к описанным выше изменениям зарядового состояния ионов хрома, состоят, очевидно, в следующем. При отжиге в атмосфере водорода атомы H^0 диффундируют в кристаллическую решетку диоксида циркония. Состояние атомарного водорода в кристаллической решетке является неустойчивым. В конечном счете, электрон атома водорода захватывается какой-либо ловушкой, а протон H^+ может локализоваться вблизи ионов кислорода. При этом возможно формирование гидроксильных групп. Одной из эффективных ловушек электронов, оторванных от атомарного водорода, являются примесные ионы Cr^{5+} . При захвате электронов имеет место восстановление ионов хрома до более низкого зарядового состояния (например, до состояния Cr^{3+}) и уменьшение интенсивностей сигналов ЭПР, обусловленных ионами Cr^{5+} . Последующий отжиг рассматриваемых образцов в атмосфере воздуха ведет к захвату протонами электронов и к удалению атомарного водорода из кристаллической решетки. Поскольку поставщиками электронов при этом являются также и ионы Cr^{3+} , то количество ионов хрома в зарядовом состоянии Cr^{5+} увеличивается, что и ведет к росту интенсивности соответствующих сигналов ЭПР.

Представленные выше экспериментальные данные можно интерпретировать в рамках модели, которая предполагает следующее. В случае отжига в атмосфере водорода исходных образцов гидроксида циркония водород тормозит процессы дегидроксиляции, а в случае отжига в атмосфере водорода предварительно отожженных образцов водород стимулирует процессы регидроксиляции, т.е. стимулирует переход диоксида циркония в гидроксид циркония. Переход диоксида циркония в гидроксид циркония можно пояснить с помощью схемы:



Согласно схеме (6), протоны, присоединяясь к ионам кислорода, формируют гидроксильные группы, понижая зарядовое состояние анионных позиций. При этом зарядовая нейтральность кристалла сохраняется за счет электронов, которые локализуются на различных дефектах структуры, в том числе на примесных ионах Cr^{5+} . Отметим, что наиболее детальная информация о состоянии водорода (протонов) в диоксиде циркония, а также о преобразовании оксидов в гидроксиды может быть получена методом ядерного магнитного резонанса. Представленные в данном разделе результаты могут представлять большой интерес для изучения процессов в топливных ячейках, которые используют в своей работе водород.

3.9. Сигналы, связанные с поверхностью наночастиц

Как уже было отмечено выше, отжиг образцов в атмосфере водорода стимулирует появление сигнала ЭПР от поляронов, который отмечен на рис. 11 стрелкой. Для этого сигнала g -фактор равен $2,0033 \pm \pm 0,005$, а ширина линии варьируется в интервале $(2-5) \cdot 10^{-4}$ Т. Спектроскопические и динамические характеристики рассматриваемого сигнала подобны характеристикам сигналов ЭПР, обусловленных наличием наноразмерных электропроводящих областей в различных материалах, в том числе в отожженных биоминералах и в легированном полианилине [17]. Наиболее важными особенностями рассматриваемого сигнала в диоксиде циркония, а также аналогичных сигналов в биоминералах и легированном полианилине, является то, что при увеличении концентрации парамагнитных центров имеет место обменное сужение резонансной линии, а при повышении мощности микроволнового поля сигнал приобретает дайсоновскую форму, которая характерна для электронов проводимости в металлах.

На основании указанных экспериментальных результатов, можно сделать вывод, что отжиг наноразмерных частиц диоксида циркония в атмосфере водорода ведет к формированию на поверхности этих частиц областей с высокой электропроводностью. Появление электропроводящих областей можно пояснить с помощью такой модели. Благодаря отжигу диоксида циркония в атмосфере водорода на поверхности наночастиц протекают процессы регидроксиляции в соответствии со схемой (6), то есть на поверхности наночастиц происходит формирование гидроксильных групп. Поскольку связь с решеткой образовавшихся гидроксильных групп является более слабой, чем ионов O^{2-} , то при высокой температуре имеет место потеря гидроксильных групп. В результате этих двух процессов на

поверхности наночастиц формируются металлизированные области, которые обладают высокой электропроводностью. Наличие электропроводящих областей ведет к появлению специфического сигнала ЭПР, обусловленного неспаренными носителями заряда, локализованными в этих областях. Поскольку в полианилине и в отожженных биоминералах такими носителями заряда являются поляроны [14], то можно предположить, что в наноразмерных частицах диоксида циркония электропроводность и рассматриваемые сигналы ЭПР тоже обусловлены поляронами. Хотя природа электропроводящих областей в указанных образцах не одинакова, но характеристики сигналов ЭПР, связанных с поляронами в этих материалах, являются подобными. Исследование свойств рассматриваемых ЭПР сигналов в разных материалах может быть полезным для объяснения свойств наночастиц ZrO_2 . Информация о появлении и свойствах электропроводящих нанообластей может играть важную роль при практических использованиях диоксида циркония.

4. ВЫВОДЫ

Результаты, полученные в данной работе, имеют большое значение для решения фундаментальных проблем, связанных с изучением особенностей процессов, которые протекают в наноразмерных системах. Кроме того, эти результаты 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, в том числе топливных ячеек. С помощью ЭПР ионов Zr^{3+} и Cr^{5+} можно получать детальную информацию о процессах преобразования структуры наночастиц, протекающих при нагревании и охлаждении 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 наперед заданными свойствами. Параметром, который может быть использован для определения стабильности кристаллической решетки, является температура $T(Zr)$ при которой начинают эффективно продуцироваться парамагнитные центры Zr^{3+} . Парамагнитные ионы Cr^{5+} могут быть использованы в качестве маркеров для получения информации о внутренних напряжениях, которые возникают в диоксиде циркония и существенно влияют на эксплуатационные характеристики технических изделий, изготовленных на основе этого материала.

Результаты работы показывают, что для наноразмерных систем существует ряд специфических эффектов, которые могут быть зарегистрированы и изучены методом ЭПР. Описанные выше процессы, связанные с формированием парамагнитных центров Zr^{3+} и с образо-

ванием стабильных парамагнитных центров на основных катионах, которые формируют кристаллическую решетку, реализуются только для наночастиц. К специфике наносистем относится также способность примесных ионов относительно легко изменять свое зарядовое состояние под влиянием внешних воздействий и появление сигналов ЭПР от поляронов, связанных с электропроводящими областями. Благодаря сигналам от поляронов, ЭПР, будучи бесконтактным методом, может быть использован для изучения механизмов электропроводности материалов и технических устройств, изготовленных на основе наночастиц диоксида циркония.

Представленные в данной работе результаты, демонстрируют возможности методов радиоспектроскопии в изучении свойств наночастиц ZrO_2 . Вместе с тем широкий круг информации о процессах в наносистемах (спекание частиц, переход аморфных областей в кристаллические, фазовые переходы и т.д.) могут быть наиболее эффективно изучены только с помощью электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и других методов. Для дальнейшего прогресса в изучении свойств наночастиц диоксида циркония необходимы комплексные исследования одних и тех же образцов разными методами, а также разработка строгих теоретических моделей, описывающих полученные экспериментальные результаты.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. С. Рутман, Ю. С. Торопов, С. Ю. Плинер, *Высокотемпературные материалы из диоксида циркония* (Москва: Металлургия: 1985).
2. В. С. Багоцкий, Н. В. Осетрова, А. М. Скундин, *Электрохимия*, **39**, № 9: 1027 (2003).
3. Т.Е. Константинова, И. А. Даниленко, А. В. Горох, Г. К. Волкова, *Огнеупоры и техническая керамика*, № 3: 12 (2001).
4. Т.Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, В. А. Глазунова, *Наука та інновації*, **1**, № 3: 76 (2005).
5. Г. Я. Акимов, Г. А. Маринин, В. Ю. Каменева, *ФТТ*, **46**, вып. 2: 251 (2004).
6. С. В. Azzoni, A. Paleari, and F. Scardina, *J. Materials Science*, **25** (1993).
7. А. Г. Белоус, Е. В. Пашкова, А. Н. Макаренко, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **1**, вып. 1: 85 (2003).
8. Т.Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, Г. К. Волкова, В. А. Глазунова, Н. В. Токий, Н. П. Пилипенко, А. С. Дорошкевич, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнології*, **2**, вып. 2: 609 (2004).
9. X. Bokhimi, A. Morales, A. Garsia-Ruiz et al., *J.l of Solid State Chemistry*, **142**: 409 (1999).
10. А. М. Slipenyuk, M. D. Glinchuk, I. P. Bykov, A. V. Ragulya, V. P. Klimenko, T. E. Konstantinova, and I. A. Danilenko, *Ferroelectrics*, **298**: 289 (2004).
11. H. Liu, L. Feng, X. Z. Haug, and Q. Xue, *J. Phys. Chem.*, **99**: 332 (1995).

12. А. Б. Брик, М. Д. Глинчук, И. П. Быков, В. В. Бевз, Т.Е. Константинова, *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 91 (2005).
13. E. A. Zhilinskaya, V. N. Lazukin, I. V. Chepeleva, and V. V. Osiko, *Phys. Status Solidi (b)*, **98**: 419 (1980).
14. А. Б. Брик, И. П. Быков, М. Д. Глинчук, В. В. Бевз, Т.Е. Константинова, И. А. Даниленко, *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 67 (2006).
15. А. Б. Брик, И. П. Быков, М. Д. Глинчук, В. В. Бевз, Т.Е. Константинова, И. А. Даниленко, *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 66 (2007).
16. И. П. Быков, А. Б. Брик, М. Д. Глинчук, В. В. Бевз, Т.Е. Константинова, *ФТТ*, **49**, вып. 7: 1189 (2007).
17. И. П. Быков, А. Б. Брик, М. Д. Глинчук, В. В. Бевз, Е. А. Калиниченко, Т.Е. Константинова, *ФТТ*, **50**, вып. 12: 2214 (2008).