

К.В. Кравчик, О.В. Пашкова, О.І. В'юнов, А.Г. Білоус

ВПЛИВ ОКСИДУ ЗАЛІЗА (III) НА СТУПІНЬ СТАБІЛІЗАЦІЇ Y-ZrO<sub>2</sub>

Методом рентгенофазового аналізу та мессбауерівської спектроскопії досліджено вплив оксиду заліза на ступінь стабілізації оксиду цирконію, стабілізованого ітрієм (Y-ZrO<sub>2</sub>). Показано, що оксид заліза є стабілізатором кубічної кристалічної структури Y-ZrO<sub>2</sub>.

Система ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> має велике практичне значення, оскільки на її основі можуть бути розроблені тверді електроліти з провідністю по кисню [1—3]. Зменшення значення середнього катіонного радіуса при частковому заміщенні йонів Y<sup>3+</sup> на менший за розміром йон Fe<sup>3+</sup> ( $r_{\text{к.ч.6}} \text{ Y}^{3+} = 0.892 \text{ \AA}$ ,  $r_{\text{к.ч.6}} \text{ Fe}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$  [4]) зазвичай створює більш сприятливі умови для транспорту йонів O<sup>2-</sup> [5, 6]. При цьому значно знижується температура спікання кераміки [7, 8].

Однією з проблем при розробці твердих електролітів є отримання кубічної структури повністю стабілізованого (відсутність моноклінної фази *m*-ZrO<sub>2</sub>) діоксиду цирконію *c*-ZrO<sub>2</sub> з кристалічною ґраткою типу флюориту (CaF<sub>2</sub>), яка забезпечила б стабільність електрофізичних властивостей. Структура повинна бути стійкою до зовнішнього впливу — температури, тиску та різних активних газових і рідких середовищ [9]. Успішне вирішення цієї задачі пов'язане з недостатньо чіткими уявленнями на сьогоднішній день про механізми стабілізації та дестабілізації високотемпературних модифікацій ZrO<sub>2</sub>. Тому дослідження поліморфізму і структурних особливостей систем на основі ZrO<sub>2</sub> у залежності від умов термообробки та хімічного складу є актуальними.

Дана робота є продовженням наших досліджень [10] оксидів [1 - (x+y)]ZrO<sub>2</sub>•xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•yFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в області складів, що відповідають x+y=0.03±0.08. В роботі [10] вивчено поліморфний склад діоксиду цирконію в залежності від хімічного складу та умов термообробки, а також, методом мессбауерівської спектроскопії, — тонку структуру тетрагональних твердих розчинів (*t*-ZrO<sub>2</sub>). При високих температурах кубічний твердий розчин (ТР) володіє більш високими енергією активації йонної провідності й електропровідністю, ніж тетрагональний ТР [11]. Тому дослідження тонкої структури кубічних ТР (*c*-ZrO<sub>2</sub>) викликають певний інтерес. У бінарній системі ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повна стабілізація *c*-ZrO<sub>2</sub> реалізується при вмісті Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ 8—9 % мол. [12]. Згідно з [10], в системі ZrO<sub>2</sub>—Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> повна стабілізація фаз *c*-ZrO<sub>2</sub> і *t*-ZrO<sub>2</sub>

спостерігається при загальному вмісті легуючих оксидів Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, рівному 8 % мол. Враховуючи ці результати, кристалізацію однофазного *c*-ZrO<sub>2</sub> можна очікувати при вмісті Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> у кількості 10—12 % мол.

У зв'язку з цим метою даної роботи є вивчення структурних особливостей кубічних твердих розчинів на основі системи 0.9ZrO<sub>2</sub>•(0.1-x)Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Досліджували порошкоподібні зразки складаних оксидів, що відповідають складам (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1-x</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x = 0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04 та 0.05). Оксиди отримували відпалюванням системи гідроксидів ZrO(OH)<sub>2</sub>, Y(OH)<sub>3</sub> і FeOOH, що були осажені з концентрованих розчинів ZrOCl<sub>2</sub>, Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> і Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> розчином аміаку. Отримані ксерогелі відпалювали в камерній печі в інтервалі температур 1223—1623 К з точністю ± 1 К.

Зразки вивчали методами рентгенофазового та повнопрофільного рентгенівського аналізів на дифрактометрі ДРОН-4-07 (CuK<sub>α</sub>-випромінювання, зйомка в дискретному режимі з кроком 0.02° з часом зйомки в кожній точці 10 с). В якості зовнішніх стандартів використовували SiO<sub>2</sub> (стандарт 2θ) та сертифікований стандарт інтенсивності Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [13]. Для рентгенофазового аналізу застосовували базу даних PDF.

Мессбауерівські спектри (МС) зразків отримували на спектрометрі електродинамічного типу, що працює в режимі постійних прискорень, з джерелом γ-квантів <sup>57</sup>Со у матриці Rh. Ізомерні зсуви для спектрів на магнітному діапазоні проводили відносно нітропрусиду натрію. МС обробляли по програмі з використанням методу найменших квадратів.

Результати рентгенофазових досліджень відпалених при температурах 1223, 1473 та 1623 К зразків, що відповідають складу (ZrO<sub>2</sub>)<sub>0.9</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>0.1-x</sub>(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> (x=0.01 ± 0.05), представлені на рис. 1. Основною фазою в досліджуваному інтервалі температур є кубічний діоксид цирконію. Однофазні зразки *c*-ZrO<sub>2</sub> в області температур 1223—1573 К реалізуються в інтервалі x=0 ± 0.02. Зі збільшенням x (≥ 0.03) та температури відпалу зразків від

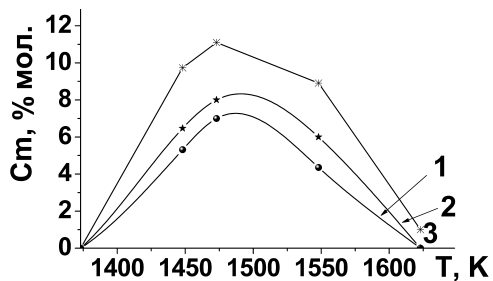


Рис. 1. Температурна залежність вмісту моноклінної модифікації  $ZrO_2$  у зразках  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$  у залежності від кількості  $Fe_2O_3$ ;  $x = 0.03$  (1); 0.04 (2); 0.05 (3).

1223 до 1623 К, крім фази  $c-ZrO_2$ , з'являються фази  $m-ZrO_2$ , а також  $\alpha-Fe_2O_3$ . Тобто в процесі термообробки цих зразків відбуваються процеси дестабілізації  $ZrO_2$  (збільшується кількість  $m-ZrO_2$ ) в області температур  $\sim 1373$ — $1473$  К та стабілізації при температурах вище 1473 К. З метою з'ясування причини процесів стабілізації, що мають місце при підвищенні температури, нами були досліджені МС зразків  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$  та  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$  після термообробки при температурах 1473 та 1623 К (зразки I, II та I', II' відповідно).

На рис. 2 наведені отримані на магнітному

діапазоні МС вказаних вище зразків. МС зразка I представлений суперпозицією секстету магнітного розщеплення та двома дублетами квадрупольного розщеплення, МС зразка II — суперпозицією двох секстетів зееманівського розщеплення та двома дублетами квадрупольного розщеплення. МС зразка I' — уширеним дублетом квадрупольного розщеплення, а МС зразка II' — суперпозицією аналогічного дублету та секстету магнітного розщеплення. На основі порівняння значень параметрів секстетів з опублікованими даними для оксидів заліза [14, 15] та сполук системи Fe—Y—O [16] секстети МС зразків I та II приписані нами резонансному поглинанню йонів  $Fe^{3+}$  у структурах гематиту ( $\alpha-Fe_2O_3$ ) та ортофериту ( $YFeO_3$ ) відповідно (див. рис. 2, а,б).

Присутність двох дублетів на МС зразків I та II (рис. 2, а,б) можна пояснити наявністю кількох залізовмісних фаз у складі дослідженої системи або кількох структурно-нееквівалентних позицій резонансних йонів, що відрізняються катіонним та аніонним оточенням. На основі аналізу параметрів МС та результатів РФА ми дійшли висновку, що парамагнітні дублети  $Fe_1^{3+}$  та  $Fe_2^{3+}$  відносяться до модифікацій  $ZrO_2$ . Так, за даними РФА (рис. 1), зразок, що містить 3 % мол.  $Fe_2O_3$  ( $x=0.03$ ), характеризується присутністю двох

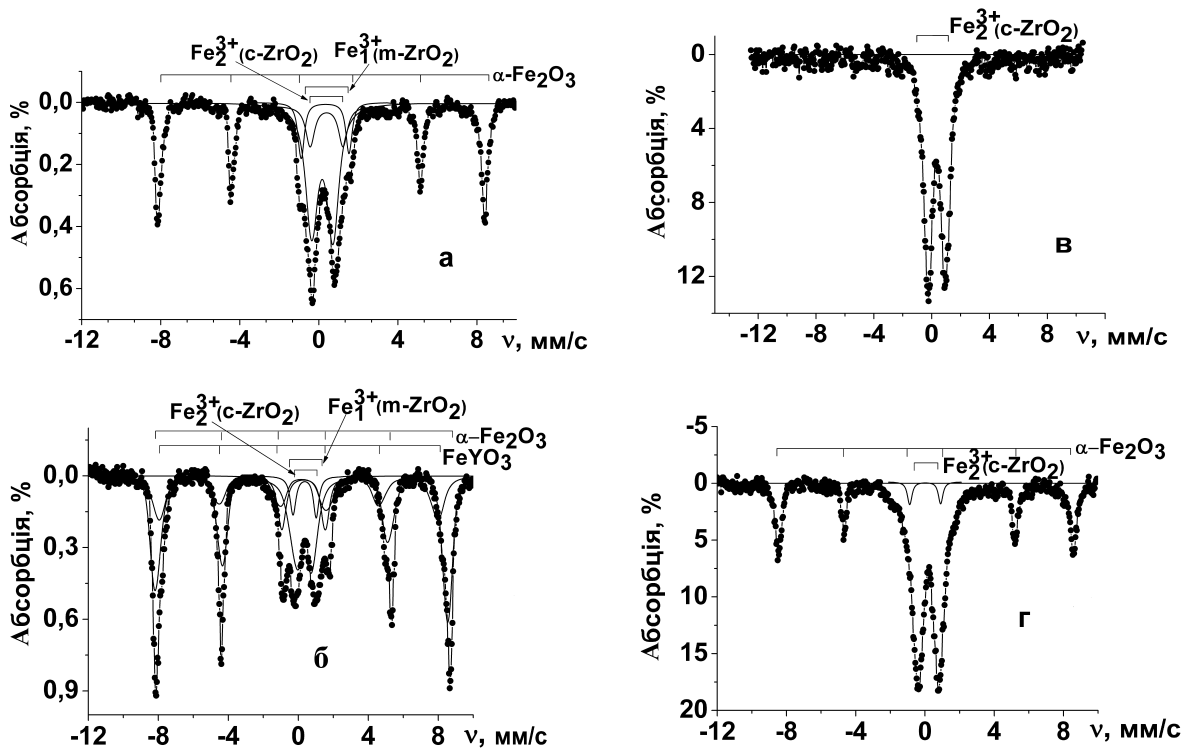


Рис. 2. МС зразків I (а), II (б), I' (в) і II' (г), отримані на магнітному діапазоні вимірювань.

модифікацій  $ZrO_2$  ( $c$ - $ZrO_2$  та  $m$ - $ZrO_2$ ) після термообробки при 1473 К та 100 %  $c$ - $ZrO_2$  — після термообробки при 1623 К. За результатами МС вказаним модифікаціям  $ZrO_2$  відповідають дублети  $Fe_2^{3+}$  та  $Fe_1^{3+}$  відповідно (рис. 2, *в,з*; зразки II та II'). Аналогічне віднесення дублетів, очевидно, буде справедливим і для зразків, що містять 2 % мол.  $Fe_2O_3$  ( $x=0.02$ ). Відсутність на дифрактограмах зразка I ( $x=0.02$ ) рефлексів фази  $m$ - $ZrO_2$  (рис. 1) може бути пов'язане з малою кількістю або з рентгеноаморфним станом, що викликаний великою дисперсністю та дефектністю структури у порівнянні зі зразком II ( $x=0.03$ ). Відсутність на дифрактограмах зразка II рефлексів фази  $YFeO_3$ , очевидно, пояснюється її малою кількістю.

Як впливає з результатів МС зразка II, йони  $Fe^{3+}$  розчиняються як в  $c$ - $ZrO_2$ , так і в  $m$ - $ZrO_2$ . На підставі цих результатів та наших раніше проведених досліджень [10] можна стверджувати, що  $Fe_2O_3$  обмежено розчиняється в  $ZrO_2$ , але не є стабілізатором його високотемпературних модифікацій.

Проте у потрійній системі  $ZrO_2$ — $Y_2O_3$ — $Fe_2O_3$   $Fe_2O_3$  сприяє стабілізації  $ZrO_2$ , істотно збільшуючи ефективність  $Y_2O_3$  як стабілізатора високотемпературного  $ZrO_2$ . Це добре видно при порівнянні поліморфних перетворень у процесі термообробки прекурсорів однієї природи (гідроксидів) у бінарній  $ZrO_2$ — $Y_2O_3$  [17] і потрійній  $ZrO_2$ — $Y_2O_3$ — $Fe_2O_3$  [10] системах. Той факт, що  $Fe_2O_3$  є стабілізатором  $ZrO_2$  тільки в присутності  $Y_2O_3$ , наводить на думку про стабілізацію високотемпературних модифікацій за рахунок утворення стабілізуючої сполуки  $Y$ — $Fe$ — $O$ . Ми вважаємо, що стабілізація  $c$ - $ZrO_2$  у системі  $ZrO_2$ — $Y_2O_3$ — $Fe_2O_3$  може бути обумовлена утворенням хімічної сполуки, ізоморфної до  $c$ - $ZrO_2$ . У бінарній системі  $Y_2O_3$ — $Fe_2O_3$  при термообробці ксерогелів (гідроксидів та алкоголятів) встановлено утворення двох сполук — ортофериту  $YFeO_3$  зі структурою деформованого перовскиту та ферогранату  $Y_3Fe_5O_{12}$  [18, 19]. Ідентифікація фази ортофериту  $YFeO_3$  на МС зразків  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$  після термообробки при 1473 К та її відсутність на МС цих же зразків після термообробки при 1623 К вказує на розчинність  $YFeO_3$  у  $c$ - $ZrO_2$  (рис. 2, *б,з*). За даними досліджень [19], гексагональна елементарна комірка  $YFeO_3$  ( $a=3.511$ ;  $c=11.72$ ;  $V=125.12$ ;  $Z=2$ ) легко трансформується в ромбоєдричну того ж об'єму з кутом  $Y$ — $Y$ — $Y$ , рівним  $60^\circ$ ). Відомо [20], що гранецентрована кубічна ґратка (типу  $CaF_2$ ) має примітивний паралелепіпед повторюваності

у формі гострого ромбоєдра з кутом  $60^\circ$ . З огляду на викладене вище та близькі розміри об'ємів кристалічної ґратки  $c$ - $ZrO_2$  та  $H$ - $YFeO_3$  можна з упевненістю сказати про їхній ізоморфізм.

З аналізу результатів РФА та МС випливає, що гексагональний  $YFeO_3$  може утворювати тверді розчини з  $ZrO_2$  уже при порівняно низьких температурах (при температурах утворення  $H$ - $YFeO_3$ ), що сприяє виникненню широкої області  $c$ - $ZrO_2$  (рис. 1) [10]. Дестабілізація  $c$ - $ZrO_2$  у зразках, що містять  $\geq 3$  % мол.  $Fe_2O_3$  (рис. 1), в інтервалі температур 1373—1473 К, імовірно, обумовлена сегрегацією йонів  $Y^{3+}$  й  $Fe^{3+}$  до границі зерна [20], а стабілізація при температурах вище 1473 К — з розчиненням  $YFeO_3$ , що утворюється на границі зерен у  $c$ - $ZrO_2$ . На наш погляд, утворення зв'язку  $Y$ — $Fe$  з більшим ступенем ковалентності у порівнянні зі зв'язком  $Y$ — $O$  може бути перешкодою сегрегації  $Y_2O_3$  до границі зерна а, отже, фазового переходу типу  $c$ - $ZrO_2 \rightarrow t$ - $ZrO_2 \rightarrow m$ - $ZrO_2$ .

Таким чином, у даній роботі було вивчено вплив оксиду заліза на поліморфний склад і тонку структуру кубічних твердих розчинів у системі  $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ . Відмічено, що  $Fe_2O_3$  розчиняється у  $ZrO_2$ , але не є стабілізатором його високотемпературних фаз. Показано, що часткове заміщення йонів  $Y^{3+}$  на  $Fe^{3+}$  підвищує ефективність  $Y_2O_3$  як стабілізатора високотемпературного  $ZrO_2$  і стабільність структури в часі внаслідок утворення ортофериту ітрію ( $YFeO_3$ ), ізоморфного до  $c$ - $ZrO_2$ .

**РЕЗЮМЕ.** Методом рентгенофазового аналізу и мессбауэровской спектроскопии исследовано влияние оксида железа на степень стабилизации оксида циркония, стабилизированного иттрием ( $Y$ - $ZrO_2$ ). Показано, что оксид железа является стабилизатором кубической кристаллической структуры  $Y$ - $ZrO_2$ .

**SUMMARY.** The effect of iron oxide on the stabilization degree of yttrium-stabilized zirconium dioxide ( $Y$ - $ZrO_2$ ) has been investigated using X-ray powder diffraction and Mossbauer spectroscopy. It has been shown that iron oxide stabilizes cubic modification of crystal structure of  $Y$ - $ZrO_2$ .

1. Караваев Ю.Н., Бурмакин Е.И. // Неорган. материалы. -1996. -**32**, № 1. -С. 66—70.
2. Matsui N., Takigawa H. // Solid State Ionics. -1990. -**40**, № 41. -P. 926—928.
3. Караваев Ю.Н., Мартеньянова З.С., Зырянов В.Г. // Неорган. материалы. -1995. -**31**, № 7. -С. 937—941.
4. Shannon R.D., Prewitt C.T. Acta Crystallogr., Sect. B. -1969. -**25**. -P. 925—946.

5. *Stafford R.J., Rothman S.J., Roubort J.L.* // Solid State Ionic. -1989. -**37**. -P. 67—72.
6. *Badwal S.P.S.* // Ibid. -1992. -**52**. -P. 23—32.
7. *Boutz M.M.R., Winnubst A.J.A., Hartgers F., Burggraaf A.J.* // J. Mater. Sci. -1994. -**29**. -P. 5374—5382.
8. *Shu J.L., Yen T.S., Schubert H.* // Ibid. -1997. -**32**. -P. 1341—1346.
9. *Алексеевко В.И., Волкова Г.К.* // Журн. техн. фізики. -2000. -**70**. -Вып. 9. -С. 57—62.
10. *Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I., Ivanitskii V.P.* // J. Mater. Sci. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
11. *Караваев Ю.Н., Бурмакин Е.И.* // Электрохимия. -1992. -**28**, № 10. -С. 1484—1489.
12. *Scott H.G.* // J. Mater. Sci. -1975. -**10**. -P. 1527.
13. *Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction.* -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standards and Technology, 1991. -P. 1—4.
14. *Yu Zhou, Ting-Chuan Lei* // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -**74**, № 3. -P. 633—640.
15. *Kistner O.C., Sunyar A.W.* // Phys. Rev. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
16. *Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L.* // Ibid. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
17. *Русаков В.С.* // Изв. РАН. Сер. Физ. -1999. -**6**, № 7.-С. 1389, 1390.
18. *Белоус А.Г., Пашкова Е.В., Макаренко А.Н., Хоменко Б.С.* // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 52—55.
19. *Matsui N., Takigawa M.* // Solid State Ionics. -1990. -**40**, № 41. -P. 926—928.
20. *Лукачина Е.П., Стеценко В.И.* // Неорган. материалы. -1978. -**14**, № 1. -С. 102—105.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 28.11.2007

УДК 546.882/883

**О.В. Крамаренко, О.В. Овчар**

### **ВПЛИВ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СИСТЕМ $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$ ТА $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$ ЗІ СТРУКТУРОЮ ПЕРОВСКІТУ**

Досліджено процес утворення бар'єрів кобальт ніобату зі структурою перовскіту, розглянуто можливі шляхи оптимізації умов твердофазного синтезу. Вивчено фазовий склад нестехіометричних систем  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$  та  $\text{Ba}_{3+3x}\text{CoNb}_2\text{O}_9$  та визначено вплив додаткових фаз на мікроструктуру та електрофізичні властивості. Встановлено, що в сполуках при  $x = -0.07—0$  формується фаза  $\text{Ba}_5\text{Nb}_4\text{O}_{15}$  і значення добротності підвищується. У системі  $\text{Ba}_3\text{Co}_{1+x}\text{Nb}_2\text{O}_9$  при  $x < 0$  виявлена присутність фази зі структурою тетрагональної вольфрамової бронзи  $\text{Ba}_6\text{CoNb}_9\text{O}_{30}$ , при якій добротність різко знижується.

З постійним розвитком систем комунікації і доступністю засобів зв'язку виникла необхідність у поліпшенні захисту переданої інформації. Для ефективної роботи необхідно шукати рішення для розробки нових матеріалів, які б зробили використання дорогих систем зв'язку більш доступним, але при цьому не поступались рівнем діелектричних характеристик. Таких як високі значення діелектричної проникності ( $\epsilon \gg 1$ ), низькі діелектричні втрати в мікрохвильовому діапазоні (високі значення електричної добротності  $Q$ , часто використовуються як добуток на частоту  $Q \cdot f$ ) і задовільні значення температурної стабільності ( $\tau_\epsilon = \pm 5$  ppm/K).

Матеріали на основі складних танталвмісних перовскітів  $\text{Ba}(\text{A}^{2+}_{1/3}\text{B}^{5+}_{2/3})\text{O}_3$  ( $\text{A}^{2+} = \text{Mg}, \text{Co}, \text{Zn}$ ;  $\text{B}^{5+} = \text{Ta}$ ) завдяки своїм низьким діелектричним втратам у санти- і міліметровому діапазо-

ні широко використовуються як основа для виробництва багатьох функціональних матеріалів, зокрема НВЧ-діелектриків, релаксорів та сегнетоелектриків [1].

Однак висока вартість вихідних реагентів, зокрема оксиду танталу, а також проведення процесів одержання матеріалів при екстремально високих температурах синтезу та відпалу протягом тривалого часу значно звужує їхнє застосування [3].

Значний науковий і практичний інтерес представляють перовскитні сполуки на основі ніобію та кобальту, оскільки вони можуть мати достатньо високий рівень необхідних електрофізичних параметрів, щоб успішно застосовуватися в НВЧ-техніці [2, 3].

В той же час існує проблема низької повторюваності результатів, тому отримання однофаз-

© О.В. Крамаренко, О.В. Овчар, 2008