

УДК 546.831.4 : 539.26

А.Г.Белоус, К.В.Кравчик, О.З.Янчевский, О.Bohnke, О.И.Вьюнов, V.Gunes

**ВЛИЯНИЕ Fe_2O_3 НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

Исследовано влияние оксида железа на структурные особенности и свойства оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ и скандия $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. В системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ стабилизация высокотемпературного ZrO_2 оксидом железа происходит только в присутствии Y_2O_3 . Показано, что в этой системе образуется ортоферрит иттрия (YFeO_3), изоморфный к $c\text{-ZrO}_2$, который повышает эффективность Y_2O_3 в качестве стабилизатора высокотемпературного ZrO_2 и способствует стабильности структуры высокотемпературного ZrO_2 во времени (за счет уменьшения сегрегации иттрия на границе зерен). В системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, в интервале высоких температур (1420—1810 К) наблюдается дестабилизация структуры типа флюорита в базовом образце ($x=0$) и стабилизация в железо-содержащих образцах ($0.01 \leq x \leq 0.05$). Установлено, что в системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}\{\text{Sc}\}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ионы Fe^{3+} находятся только в октаэдрической координации. Эффективность Sc_2O_3 как стабилизатора $c\text{-ZrO}_2$ в присутствии Fe_2O_3 увеличивается в 1.5–2 раза. Общая проводимость скандийсодержащих образцов на порядок выше по сравнению с иттрийсодержащими образцами. Электронная проводимость в исследуемых образцах в широком интервале парциальных давлений кислорода низкая, что делает их перспективными для использования в электрохимических устройствах.

ВВЕДЕНИЕ. Оксид циркония, стабилизированный в кубической структуре флюорита, характеризуется высокой проводимостью по кислороду. Он представляет значительный научный и практический интерес в связи с возможностью его применения в твердотельных топливных элементах, кислородных датчиках и т.д. [1, 3]. Известно, что оксид циркония при комнатной температуре кристаллизуется в моноклинной сингонии. Л.Паулингом [4] было показано, что граница стабильности структуры типа флюорита ограничена соотношением ионных радиусов металла (R_m) к ионному радиусу кислорода (R_O): $R_m/R_O \geq 0.73$. Кубический ZrO_2 можно получить при увеличении среднего радиуса катиона замещением ионов Zr^{4+} ионами большего ионного радиуса или образованием вакансий в кислородной подрешетке. Для стабилизации кубической фазы оксида циркония часто используют оксид иттрия (Y_2O_3), при котором наблюдается одновременное увеличение среднего радиуса катиона ($r\text{Y}_{\text{к.ч.8}}^{3+} = 1.019 \text{ \AA}$, $r\text{Zr}_{\text{к.ч.8}}^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$) и образование вакансий в подрешетке кислорода. В системе $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ четко видно, как по мере увеличения концентрации Y_2O_3 проис-

ходит переход от моноклинной к тетрагональной и затем, при $\geq 8 \%$ мол. Y_2O_3 , — к кубической структуре [5]. Однако оксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, имеет некоторые недостатки — высокую температуру спекания ($\geq 1870 \text{ K}$) и низкую стабильность во влажной атмосфере [6, 7].

Оксид циркония стабилизируют также оксидом скандия, который характеризуется самой высокой ионной проводимостью среди твердых электролитов на основе ZrO_2 [8]. При этом стабилизация происходит в основном вследствие образования вакансий в кислородной подрешетке, поскольку ионные радиусы циркония и скандия близки ($r\text{Zr}_{\text{к.ч.8}}^{4+} = 0.84 \text{ \AA}$, $r\text{Sc}_{\text{к.ч.8}}^{3+} = 0.87 \text{ \AA}$) и увеличения среднего радиуса катиона практически не происходит. Последнее ослабляет стабильность кубической фазы при повышении температуры, что сопровождается фазовым переходом в области 870—900 К с образованием ромбоэдрической фазы $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$ ($r\text{-ZrO}_2$) [9].

В ряде работ показано, что введение оксида железа в качестве третьего компонента и в систему $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ [10] и в систему $\text{ZrO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ [11] способствует образованию кубической фа-

зы оксида циркония. Однако информация о природе влияния оксида железа на стабилизацию кубической фазы оксида циркония практически отсутствует. Противоречивы литературные данные о влиянии Fe_2O_3 на проводимость оксида циркония. Так, в работах [12, 13] показано, что добавление Fe_2O_3 уменьшает проводимость объема и границ зерен, а в [14] утверждается, что добавление Fe_2O_3 , наоборот, увеличивает проводимость границ зерен. При этом авторы не исследовали электронную проводимость при добавлении оксида железа, что не позволяет корректно судить о влиянии Fe_2O_3 на ионную проводимость стабилизированного оксида циркония.

Цель данной работы — исследование роли оксида железа в стабилизации кубической фазы и проводимости оксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и скандия.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Осадки, отвечающие номинальному составу $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, были получены методом последовательного двухстадийного осаждения из водных растворов солей ZrOCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Sc}(\text{NO}_3)_3$ квалификации х.ч. раствором аммиака NH_4OH ч.д.а. На первой стадии соосаждали $\text{ZrO}(\text{OH})_2$ и FeOOH , затем осаждали $\text{Y}(\text{OH})_3$ или $\text{Sc}(\text{OH})_3$. Осадки $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—Y}(\text{OH})_3\text{—FeOOH}$ и $\text{ZrO}(\text{OH})_2\text{—Sc}(\text{OH})_3\text{—FeOOH}$ отмывали бидистиллированной водой до полного удаления анионов Cl^- , NO_3^- , в завершение промывали этанолом и сушили при $T \leq 330$ К.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре ДРОН 3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр). В качестве внешних стандартов использовали сертифицированные SiO_2 (стандарт 2 θ) и Al_2O_3 (стандарт интенсивности) [15]. Для качественного РФА использовали базу данных JCPDS. Для оценки областей когерентного рассеяния (размера частиц) использовали формулу Шеррера [16]: $D = (0.9\lambda)/(\beta \cos \theta)$, где D — размер кристаллита; λ — длина волны рентгеновского излучения; β — линейное уширение, определяемое по формуле $\beta = (B^2 - b^2)^{0.5}$ (B — общее линейное уширение исследуемой линии дифракционного отражения на полувысоте пика до внесения поправки b ; θ — угол дифракции).

Мёсбауэровские спектры (МС) прокаленных образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}$

$(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ получали при комнатной температуре на спектрометре, работающем в режиме постоянных ускорений, с использованием источника γ -квантов Co^{57} в матрице Rh. Обработывали МС по методу наименьших квадратов с применением программы Univem2. Шкала скоростей откалибрована с помощью нитропрусида натрия. При анализе профилей суммарных МС и их моделировании учитывали данные реставрации функций распределения квадрупольного расщепления (программа DISTRI) [17].

Импедансометрическая спектроскопия была выполнена в частотном диапазоне $1\text{—}5 \cdot 10^6$ Гц, температурном интервале 424—775 К, в атмосфере сухого воздуха (1260 Frequency Response Analyzer и 1296 Dielectric Interface фирмы Solartron). Поскольку электрохимическая система оставалась линейной до 250 мВ даже при высоких температурах, использовали переменное поле 100 мВ. Для создания электродов напыляли слой платины. Образцы имели диаметр 7 мм и толщину 1 мм.

Электронную проводимость определяли с помощью поляризационной техники Хебба–Вагнера [18, 19]. В качестве блокирующего для ионов кислорода применяли платиновый электрод (радиус контакта 120 ± 20 мкм) [20], а обратимого — смесь $\text{Cu}_2\text{O}/\text{CuO}$. Стационарные вольт-амперные характеристики измеряли в интервале температур 770—1020 К в атмосфере сухого N_2 , напряжение изменялось от -880 до $+380$ мВ с шагом 10 мВ.

Система $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Исследуемые образцы системы $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ соответствовали различному содержанию оксида железа ($x = 0, 0.01, 0.015, 0.02, 0.03, 0.04$ и 0.05). На рис. 1 приведены дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.01\text{—}0.05$), отожженных при температурах 1223, 1473 и 1623 К, а в табл. 1 — фазовый состав этих образцов. Основной фазой в исследуемом интервале температур является кубический диоксид циркония со структурой типа флюорита ($c\text{-ZrO}_2$). Тетрагональная фаза ($t\text{-ZrO}_2$) отсутствует, нет дополнительного рефлекса в интервале $2\theta = 73.5\text{—}74^\circ$ (вставка, рис. 1, в) [21].

Однофазные образцы $c\text{-ZrO}_2$ в исследованной области температур (1223–1573 К) наблюдались в интервале $x = 0\text{—}0.02$. С увеличением $x \geq 0.03$ и температуры отжига образцов от 1223 до 1623 К, кроме фазы $c\text{-ZrO}_2$, появились фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

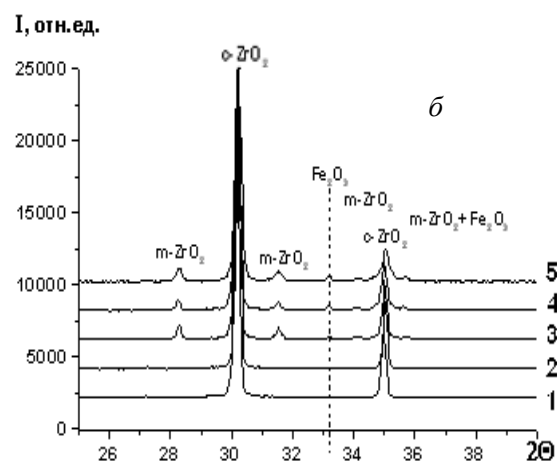
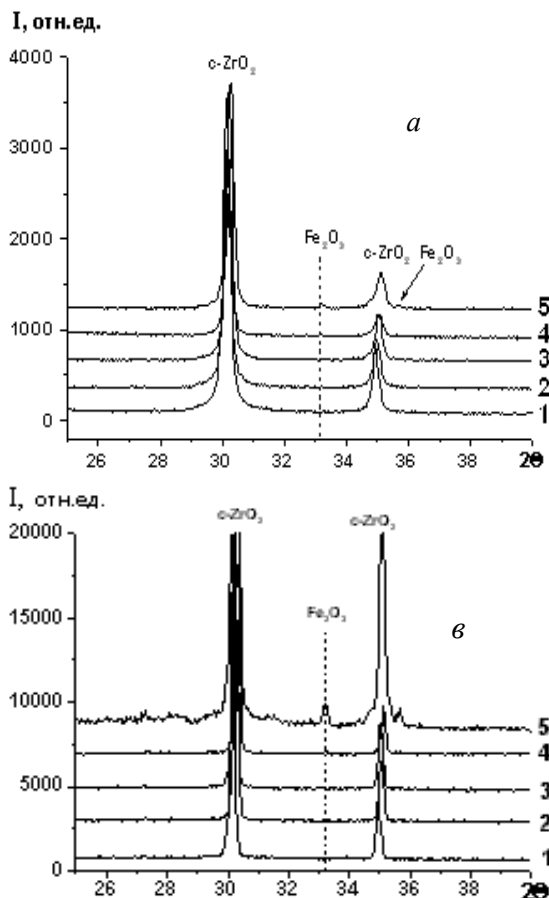


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, отожженных при различных температурах: а — 1223, б — 1473, в — 1623 К. $x = 0.01$ (1), 0.02 (2), 0.03 (3), 0.04 (4), 0.05 (5).

растворов замещения ($rY_{\text{к.ч.6}}^{3+} = 0.892 \text{ \AA}$, $rFe_{\text{к.ч.6}}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$) в катионной подрешетке. По результатам РФА (табл. 1) растворимость Fe_2O_3 в исследуемом интервале составов и температур составляет 2 % мол. при температуре 1473 К и 3 % мол. при 1673 К. Поэтому с целью уточнения механизма и границы растворимости Fe_2O_3 в ZrO_2 были исследованы мёссбауэровские спектры образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}$

и моноклинная фаза оксида циркония ($m\text{-ZrO}_2$) (рис. 1, табл. 1). Температурная зависимость $m\text{-ZrO}_2$ для образцов в интервале $x = 0.03\text{--}0.05$ представлена на рис. 2. В процессе их термообработки происходила дестабилизация ZrO_2 (увеличивалось количество $m\text{-ZrO}_2$) в области температур $\sim 1373\text{--}1473 \text{ K}$, а затем — стабилизация при температурах выше 1473 К.

Концентрационные зависимости параметра элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ образцов, отожженных при температурах 1223, 1473 и 1623 К, соответствуют правилу Вегарда (рис. 3). Это указывает на образование твердых

Т а б л и ц а 1

Фазовый состав образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ в зависимости от химического состава (x) и температуры отжига по результатам РФА

$T_{\text{отж}}, \text{K}$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$	$x=0.04$	$x=0.05$
1223	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (99) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1)	$c\text{-ZrO}_2$ (97.7) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.3)
1373	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (98.7) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.3)	$c\text{-ZrO}_2$ (98.2) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.8)	$c\text{-ZrO}_2$ (94.7) $m\text{-ZrO}_2$ (3.7) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.6)
1473	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (88) $m\text{-ZrO}_2$ (10.3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1.7)	$c\text{-ZrO}_2$ (89) $m\text{-ZrO}_2$ (8.3) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2.7)	$c\text{-ZrO}_2$ (83) $m\text{-ZrO}_2$ (14) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (3)
1673	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (98) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2)	$c\text{-ZrO}_2$ (94) $m\text{-ZrO}_2$ (4) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (2)

П р и м е ч а н и е. В скобках указан количественный состав в %, определенный методом компьютерного оценивания интегральной интенсивности рентгеновских рефлексов соответствующих фаз.

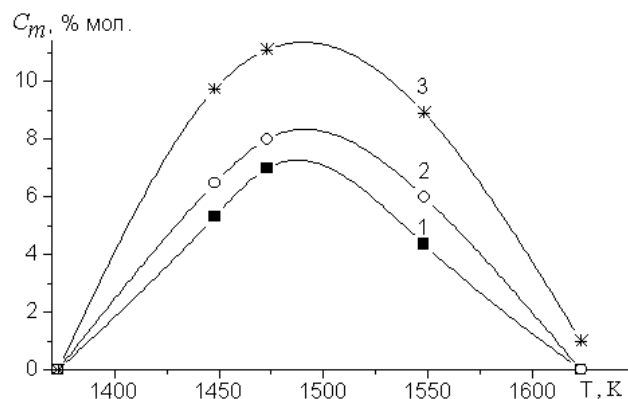


Рис. 2. Температурная зависимость содержания моноклинной модификации ZrO_2 в образцах $(ZrO_2)_{0.9}-(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ от количества Fe_2O_3 : $x = 0.03$ (1); 0.04 (2); 0.05 (3).

Т а б л и ц а 2

Результаты химического анализа образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$, отожженных при температурах 1473 и 1623 К

Оксид	Состав, % мас.			
	$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.08}(Fe_2O_3)_{0.02}$ (I)		$(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (II)	
	заданный	фактический	заданный	фактический
ZrO_2	83.9	83.8 84.0	84.35	84.4 84.3
Y_2O_3	13.7	13.7 13.6	12.0	12.0 12.0
Fe_2O_3	2.4	2.60 2.45	3.65	3.5 3.7

П р и м е ч а н и е. Первая строчка в графе "фактический состав" соответствует образцам, отожженным при 1473, вторая — при 1623 К.

$(Fe_2O_3)_{0.03}$, отожженных при температурах 1473 и 1623 К (образцы I, II и I', II' соответственно). Результаты химического анализа этих образцов (табл. 2) подтвердили соответствие фактического состава заданному (в пределах погрешности анализа).

На рис. 4 показаны мёссбауэровские спектры (МС) указанных выше образцов, полученные в магнитном диапазоне, а в табл. 3 приведены их параметры. МС образца I представлен суперпозицией секстета магнитного расщепления, образца II — суперпозицией двух секстетов зеемановского расщепления и двумя дублетами квад-

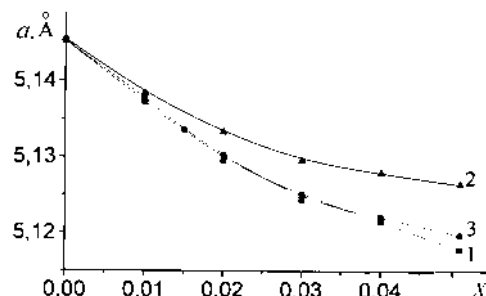


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ от температуры отжига: 1223 (1); 1473 (2); 1623 К (3).

рупольного расщепления, образца I' — уширенным дублетом квадрупольного расщепления, образца II' — суперпозицией аналогичного дублета и секстета магнитного расщепления. На основе сравнения значений параметров секстетов с опубликованными данными для оксидов железа [22, 23] и Fe–Y–O-соединений [24] секстет с величинами $H_{эф} = 510–514$ и 493 кЭ нами приписаны резонансному поглощению ионов Fe^{3+} в структурах гематита ($\alpha-Fe_2O_3$) и ортоферрита ($YFeO_3$) соответственно (рис. 4, табл. 3). Учитывая значительную полуширину линий дублетов МС (рис. 4) и отсутствие признаков их визуального разделения на несколько компонент, нами предпринята попытка математического подхода к анализу низкоразрешенных спектров [25]. Данная операция позволяет путем сужения линий экспериментального спектра обнаружить в

нем визуально неразрешенные линии и тем самым приблизить гипотетическую модель дублетного строения к реальной ситуации. По результатам сужения экспериментального спектра для образцов I и II нами выделены два дублета с близкими значениями изомерных сдвигов (ИС), которые отличались значениями квадрупольных расщеплений (КР). В соответствии с экспериментально установленной зависимостью изомерного сдвига и квадрупольного расщепления для разновалентных и разнокоординированных ионов железа [26] выделены дублеты, приписанные нами резонансному поглощению гамма-квантов

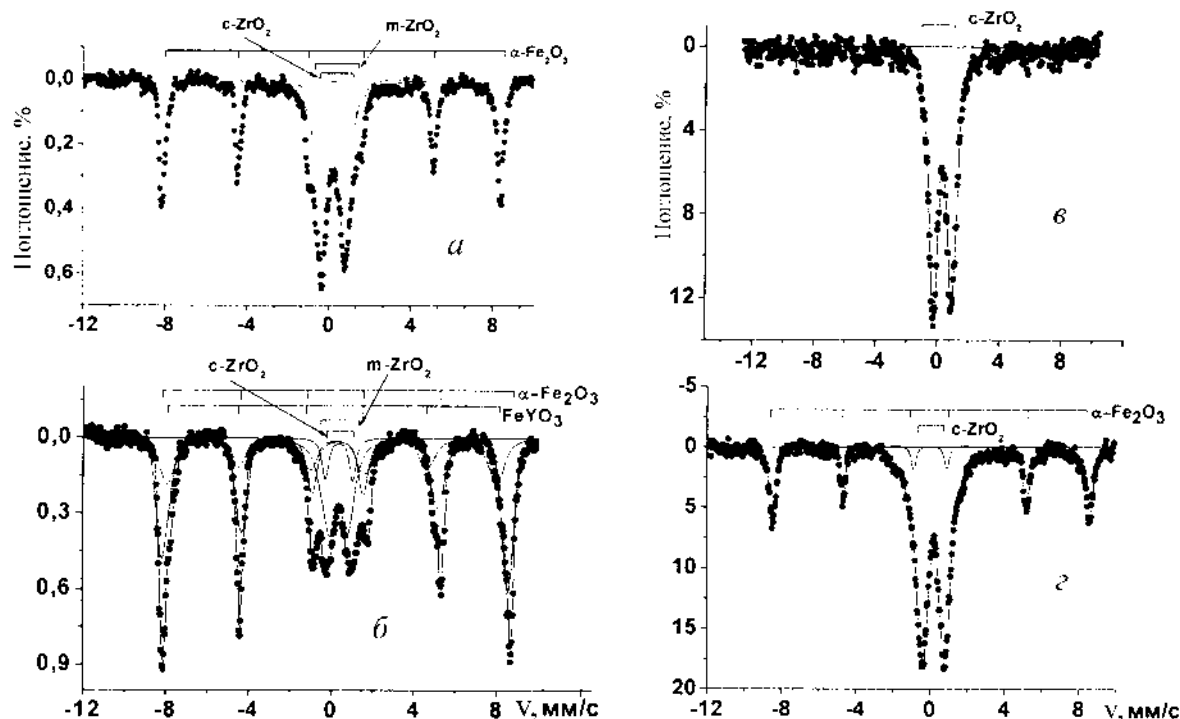


Рис. 4. МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I, II) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I', II'), отожженных при температурах 1473 (I, I') и 1623 К (II, II'), в магнитном диапазоне измерений: а — I; б — II; в — I'; г — II'.

на ядрах высокоспиновых октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} в ZrO_2 .

Неприемлемость для Fe^{3+} восьмеричной координации, которая присуща базовому катиону Zr^{4+} , связана не только с меньшим ионным радиусом Fe^{3+} ($r_{\text{Fe}^{3+}}^{\text{к.ч.6,hs}} = 0.645 \text{ \AA}$ [27]) по сравнению с ионным Zr^{4+} радиусом ($r_{\text{Zr}^{4+}}^{\text{к.ч.6,hs}} = 0.72 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr}^{4+}}^{\text{к.ч.8,hs}} = 0.84 \text{ \AA}$ [27]) и Y^{3+} ($r_{\text{Y}^{3+}}^{\text{к.ч.6,hs}} = 0.892 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}}^{\text{к.ч.8,hs}} = 1.015 \text{ \AA}$ [27]), но и со стремлением кристаллической решетки к электро-нейтральности. Нейтрализация отрицательного заряда решетки при замещении $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{Y}^{3+}$, $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow 2\text{Fe}^{3+}$ или $2\text{Zr}^{4+} \rightarrow \text{Y}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ обеспечивается удалением одного иона O^{2-} из состава анионного полиэдра. Уменьшение межатомных расстояний в кислородном полиэдре при частичном замещении ионов Y^{3+} на Fe^{3+} усиливает электростатическое отталкивание ионов кислорода [28], что способствует образованию октаэдрической координации ионов Fe^{3+} . Параметры парамагнитных дублетов близки к представленным в работе [29], в которой аналогичный дублет связан с ионами Fe^{3+} , растворенными в ZrO_2 . Присутствие

двух дублетов на МС образцов I и II (рис. 4) можно объяснить наличием нескольких железо-содержащих фаз в составе исследованной системы или нескольких структурно-неэквивалентных позиций резонансных ионов, отличающихся катионным и анионным окружением. На основе анализа параметров МС (табл. 3) и результатов РФА (рис. 1, б, в; табл. 1) мы пришли к выводу, что парамагнитные дублеты относятся к модификациям ZrO_2 . Так, по данным РФА (табл. 1) образец, который содержит 3 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.03$), характеризуется присутствием двух модификаций ZrO_2 (c- ZrO_2 и m- ZrO_2) после отжига при температуре 1473 К и 100 % c- ZrO_2 — после отжига при температуре 1623 К. По результатам МС, указанным модификациям ZrO_2 соответствуют дублеты ионов Fe^{3+} (табл. 3, образцы II и II'). Аналогичное отнесение дублетов, очевидно, будет справедливым и для образцов, содержащих 2 % мол. Fe_2O_3 ($x=0.02$), как следствие близости параметров соответствующих дублетов МС образцов I–II и I'–II' (табл. 3). Отсутствие на дифрактограммах образца I ($x=0.02$) рефлексов фазы m- ZrO_2 (рис. 1, б; табл. 1) может

Т а б л и ц а 3

Параметры МС ионов Fe^{3+} , полученных в магнитном диапазоне измерений образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (II), отожженных при различных температурах

Образец	$T_{\text{отж}}, \text{ K}$	Фаза	$H_{\text{кЭ}}^{\text{эф.}}$	ИС	КР	Г	S, %
				мм/с			
I	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.64	0.21	0.27	39.2
		$m\text{-ZrO}_2$	0	0.70	1.77	0.55	10.2
		$c\text{-ZrO}_2$	0	0.63	1.10	0.63	50.6
I'	1623	$c\text{-ZrO}_2$	0	0.60	1.17	0.65	100.0
II	1473	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	514	0.64	0.21	0.31	45.0
		YFeO_3	493	0.53	0.04	0.45	27.6
		$m\text{-ZrO}_2$	0	0.66	1.58	0.38	5.6
II'	1623	$c\text{-ZrO}_2$	0	0.65	0.97	0.63	21.8
		$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	510	0.61	0.20	0.36	29.0
		$c\text{-ZrO}_2$	0	0.63	1.18	0.67	71.0

П р и м е ч а н и я. $H_{\text{эф}}$ — эффективное магнитное поле; ИС — изомерный сдвиг нитропрусида натрия; КР — квадрупольные расщепления; Г — ширина линии поглощения на половине высоты; S — относительная площадь компоненты. Погрешности измерений ИС, КР и Г — ± 0.04 мм/с, $H_{\text{эф}}$ — ± 5 кЭ, S — ≤ 10 %.

быть связано с ее малым количеством или с рентгеноаморфным состоянием, вызванным большой дисперсностью и дефектностью структуры по сравнению с образцом II ($x = 0.03$). На последнее указывают более высокие значения КР и Г соответствующего дублета (табл. 3). Отсутствие на дифрактограммах образца II рефлексов фазы YFeO_3 , очевидно, объясняется ее малым количеством (рис. 1, б).

Для повышения разрешающей способности метода и выявления запрещенных компонент уширенных дублетов нами получены МС образцов ($T = 1623$ К) в парамагнитном диапазоне измерений (образцы I', II'). Спектры приведены на рис. 5. Процедура математического разделения линий, которые являются суммой нескольких компонент, отличающихся друг от друга на величину $> \Gamma$ (дублеты спектров образцов I' и II') относится к классу некорректных задач, не имеющих однозначного решения [30]. Критерий достоверности разделения таких спектров — соответствие результатов физическому смыслу и удовлетворительные значения параметров корреляции. Для приближения модели дублетного строения

спектра к реальному и выявления визуально нераспределенных линий мы применили математические методы сужения линий [25] (рис. 6) и анализа функций распределения изомерного сдвига (программа DISTR1) [31]. Результаты указывают на необходимость разделения суммарных дублетов обоих спектров на три разноинтенсивных дублета. Разделение спектров с применением метода наименьших квадратов показано на рис. 5; параметры распределенных компонент этих спектров приведены в табл. 4. Суммарный МС образца I' (рис. 5, а) разделен на три дублета квадрупольного расщепления с близкими значениями ИС и различными значениями КР. Параметры всех дублетов характерны для высокоспиновых ионов Fe^{3+} в октаэдрической координации.

Существенное различие в КР дублетов связано с разной степенью искажения координационного окружения резонансных ионов Fe^{3+} . Увеличение искажения координационного полиэдра вызывает возрастание градиентов электрических полей на ядрах резонансных ионов и соответствующий рост значений КР. МС образца II' (рис. 5, б) представлен тремя дублетами Fe^{3+} , характеризующимися близкими значениями параметров соответствующих дублетов в спектре I' (табл. 4). Это указывает на единую природу линий поглощения в спектрах обоих образцов.

Дублет 4 интенсивностью 5.4 % отвечает составу внутренних 3-й и 4-й линий секстета магнитного расщепления Fe^{3+} в структуре гематита. Известно, что при соотношении интенсивности линий секстета гематита 3:2:1 : 1:2:3, вклад 3-й и 4-й линий составляет шестую часть площади секстета. Тогда при площади внутренних линий 5.4 % общая площадь всех линий секстета гематита будет в шесть раз больше — 32.4 %, что близко к значению, которое получено при обработке МС этого же образца, измеряемому в магнитном диапазоне (табл. 3; образец II'; $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ — 29 %). То есть соотношение концентраций Fe^{3+} в структурах магнитной и парамагнитной фаз по данным различных измерений близко и находится в

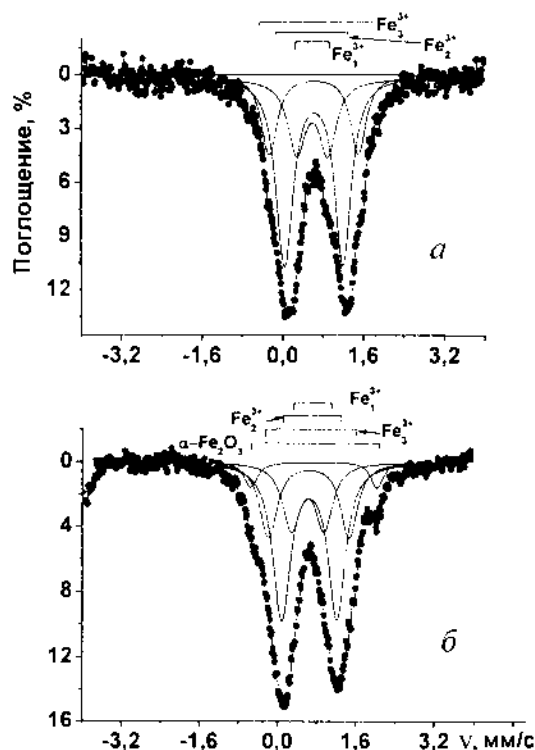


Рис. 5. МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I') (a) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (II') (б), отожженных при температуре 1623 К, полученные в парамагнитном диапазоне измерений.

пределах погрешности метода. Расчет площади всех компонентов (S_0), проведенный по отношению к шестилинейному спектру гематита, представлен в табл. 4.

Как следует из результатов РФА (табл. 1) и МС, полученных в магнитном диапазоне (табл. 3, образцы I' и II'), парамагнитная фаза (ТР на основе ZrO_2) представлена одной фазой $c\text{-ZrO}_2$. Поэтому целесообразно связать многодублетность МС, полученных на парамагнитном диапазоне, с влиянием ближнего катионного окружения ионов Fe^{3+} и (или) с наличием в структуре областей преимущественной локализации ионов Fe^{3+} , то есть с кластерным характером распределения железа в ТР на основе ZrO_2 . Появление кластеров Fe^{3+} было показано авторами [32] при исследовании бинарной системы $\text{ZrO}_2\text{—Fe}_2\text{O}_3$ методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Как следует из табл. 3 (образец II), ионы Fe^{3+} растворяются как в $c\text{-ZrO}_2$, так и в $m\text{-ZrO}_2$.

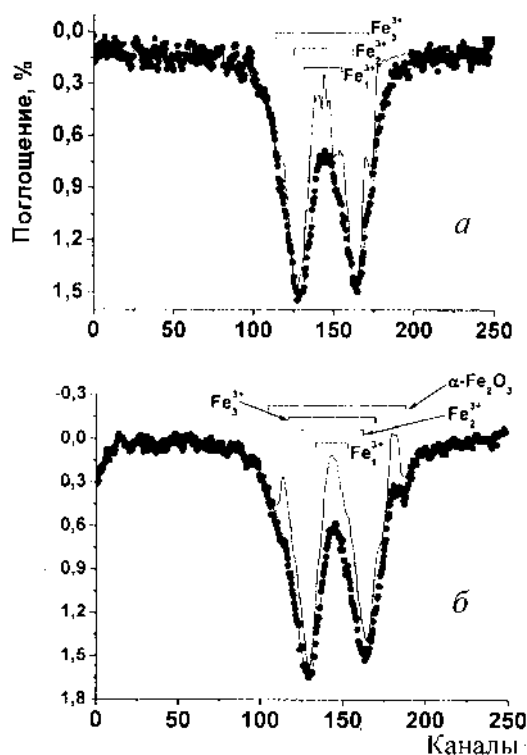


Рис. 6. Результаты обработки МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I') (a) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (II') (б), отожженных при температуре 1623 К, методом сужения линий [18].

Т а б л и ц а 4

Параметры МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.02}$ (I') и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (II'), отожженных при 1673 К, в парамагнитном диапазоне измерений

Ион, фаза	ИС	КР	Г	S	S ₀
	мм/с			%	
Образец I'					
Fe ₁ ³⁺	0.60	0.61	0.41	21.4	—
Fe ₂ ³⁺	0.64	1.16	0.41	57.1	—
Fe ₃ ³⁺	0.63	1.74	0.42	21.5	—
Образец II'					
α-Fe ₂ O ₃	0.75	2.55	0.22	5.4	32.4
Fe ₁ ³⁺	0.61	0.64	0.41	16.6	11.9
Fe ₂ ³⁺	0.64	1.12	0.47	56.6	40.4
Fe ₃ ³⁺	0.64	1.67	0.43	21.4	15.3

П р и м е ч а н и я. Обозначения те же, что и в табл. 3; S_0 — относительная площадь компоненты, рассчитанная по отношению к шестилинейному спектру гематита.

Учитывая количественное содержание полиморфных модификаций ZrO_2 (табл. 1) и содержание в них ионов Fe^{3+} (S в табл. 3), легко рассчитать изоморфную емкость этих модификаций. Последняя при температуре отжига 1473 К в $m-ZrO_2$ приблизительно в 2 раза больше, чем в $c-ZrO_2$. Это подтверждают результаты работы [33], в которой при исследовании бинарной системы $ZrO_2-Fe_2O_3$ на дифрактограммах образцов, отожженных при 1773 К и содержащих Fe_2O_3 до 10 % мол., показано присутствие только линий $m-ZrO_2$, а при увеличении количества $Fe_2O_3 > 10$ % мол., кроме рефлексов $m-ZrO_2$, появляются рефлексы фазы $\alpha-Fe_2O_3$. На основании этих результатов и исследований, проведенных нами ранее [10], можно утверждать, что Fe_2O_3 ограниченно растворяется в кристаллической решетке ZrO_2 , но стабилизатором его высокотемпературных модификаций не является.

Однако в тройной системе $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ Fe_2O_3 способствует стабилизации ZrO_2 , существенно увеличивая эффективность Y_2O_3 в качестве стабилизатора высокотемпературного ZrO_2 . Это хорошо видно при сравнении полиморфных превращений в процессе термообработки прекурсоров одной природы (гидроксидов) в бинарной $ZrO_2-Y_2O_3$ [34] и тройной $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ [10] системах. Так, в бинарной системе, содержащей 2 % мол. Y_2O_3 , стабилизация высокотемпературных модификаций не наблюдается [34], а в тройной системе, содержащей 2 % мол. Y_2O_3 и 2 % мол. Fe_2O_3 , имеет место частичная стабилизация ZrO_2 с содержанием $m-ZrO_2$ не более 4–5 % мол. [10]. Причем, как это видно из табл. 1 и результатов [10], Fe_2O_3 способствует стабилизации $c-ZrO_2$. Как следует из табл. 4, вклад парамагнитных компонентов в площадь суммарного спектра составляет 67.6 % от введенного количества Fe_2O_3 . Предельная растворимость Fe_2O_3 в разрезе $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ при содержании Y_2O_3 7 % мол. составляет 2–2.1 % мол. С увеличением содержания Y_2O_3 до 10 % мол. растворимость Fe_2O_3 в ZrO_2 возрастает до 4 % мол. [35]. Таким образом, растворимость Fe_2O_3 в кристаллической решетке ZrO_2 увеличивается с ростом содержания Y_2O_3 .

Тот факт, что Fe_2O_3 является стабилизатором ZrO_2 только в присутствии Y_2O_3 , наводит

на мысль о стерическом факторе (факторе толерантности), при котором обеспечивается стабилизация высокотемпературных модификаций, или об образовании стабилизирующего соединения $Y-Fe-O$. Авторы [28, 36] считают, что решающую роль в механизме стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 играет уменьшение электростатического отталкивания между ионами кислорода за счет гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} ионами большего размера (Y^{3+} , Ca^{2+} , Ce^{2+}), что приводит к увеличению периода кристаллической решетки. Однако это не согласуется с нашими результатами. С увеличением степени замещения ионов Y^{3+} на Fe^{3+} параметр кристаллической решетки ZrO_2 уменьшается (рис. 3) при сохранении фазы $c-ZrO_2$ (рис. 1, табл. 1). Нами проведен анализ влияния стерического фактора на полиморфное состояние при комнатной температуре ТР на основе системы $ZrO_2-Y_2O_3$ (для расчетов согласно [27]). Так, $m-ZrO_2$ образуется при среднем ионном радиусе катионов $\bar{r} = 0.84-0.85$ Å; $t-ZrO_2$ — при $\bar{r} = 0.857-0.86$ Å; $c-ZrO_2$ — при $\bar{r} \geq 0.87$ Å. Для исследуемой системы $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ со структурой $c-ZrO_2$ $\bar{r}$ изменяется в пределах 0.837–0.860, что характерно для $m-ZrO_2$ и $t-ZrO_2$, но не $c-ZrO_2$.

Наряду с несомненным влиянием размерного фактора на стабилизацию высокотемпературного ZrO_2 очевидно также влияние и других факторов. Мы считаем, что стабилизация $c-ZrO_2$ в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Fe_2O_3$ может быть обусловлена образованием химического соединения, изоморфного к $c-ZrO_2$. Согласно исследованиям [37, 38], в бинарной системе $Y_2O_3-Fe_2O_3$ при термообработке ксерогелей (гидроксидов и алкогелятов) установлено образование двух соединений — ортоферрита $YFeO_3$ со структурой искаженного перовскита и феррограната $Y_3Fe_5O_{12}$. Идентификация фазы ортоферрита $YFeO_3$ на МС образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$, отожженных при 1473 К, и ее отсутствие на МС этих же образцов, отожженных при 1623 К, указывает на растворимость $YFeO_3$ в $c-ZrO_2$ (рис. 4, табл. 3). Известны две модификации $YFeO_3$. По данным работы [39], $YFeO_3$ с гексагональной элементарной ячейкой ($a = 3.511$ Å; $c = 11.72$ Å; $V = 125.12$ Å³; $Z = 2$ с углом YYY , равным 60°) образуется при термообработке ксерогелей в интервале 993

—1073 К, а с повышением температуры до 1153—1203 К гексагональная ячейка трансформируется в орторомбическую ($a = 5.280 \text{ \AA}$; $b = 5.592 \text{ \AA}$; $c = 7.602 \text{ \AA}$; $V = 224.76 \text{ \AA}^3$; $Z = 4$). Согласно [40], при высоких температурах перовскит может переходить в кубическую модификацию, причем ромбоэдрическая фаза является промежуточной между ромбической и кубической. Известно [41], что гранецентрированная кубическая решетка (типа CaF_2) имеет примитивный параллелепипед повторяемости в форме острого ромбоэдра с углом 60° . Учитывая изложенное выше и близкие размеры объемов кристаллической решетки $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 3) и $h\text{-YFeO}_3$, можно с уверенностью утверждать об их изоморфизме. В связи с этим три неэквивалентных положения ионов Fe^{3+} (табл. 4) с большей вероятностью можно связать с различным катионным и анионным окружением не только во второй, но и в первой координационной сфере, что вызывает различные локальные искажения кислородных октаэдров.

Из анализа результатов (табл. 1, 3 и рис. 2) следует, что гексагональный YFeO_3 может образовывать твердые растворы с ZrO_2 уже при сравнительно низких температурах (при температурах образования $h\text{-YFeO}_3$), и это способствует образованию широкой температурной области существования $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 1, табл. 1) [10]. Дестабилизация $c\text{-ZrO}_2$ в образцах, содержащих $\geq 3 \text{ \%}$ мол. Fe_2O_3 (рис. 2) в интервале температур 1373—1473 К, вероятно, обусловлена сегрегацией несвязанных ионов Y^{3+} и Fe^{3+} к границе зерна [40], а стабилизация при температурах выше 1473 К — с растворением YFeO_3 в кристаллической решетке $c\text{-ZrO}_2$, образующегося на границе зерен. Это согласуется с изменением параметра элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ в зависимости от температуры (рис. 3).

Для подтверждения наших предположений относительно стабилизации высокотемпературной фазы диоксида циркония ферритом иттрия YFeO_3 методом твердофазных реакций отдельно синтезировали соединение YFeO_3 и исследовали его влияние на кристаллохимические особенности системы $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{YFeO}_3)_{0.06}$ по сравнению с системой $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$. В обоих твердых растворах концентрация стабилизирующих примесей была равна 0.1 % мол., однако в случае системы $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{YFeO}_3)_{0.06}$ ионы иттрия были замещены на ионы железа.

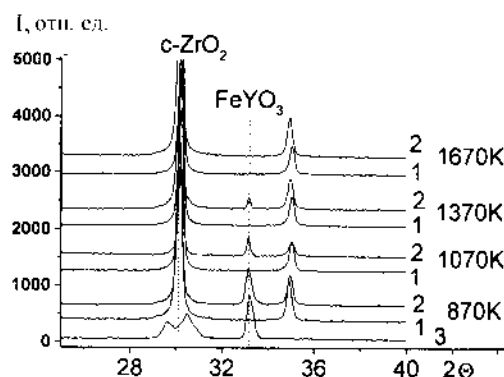


Рис. 7. Дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ (1) и $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.04}(\text{YFeO}_3)_{0.06}$ (2), отожженных при различных температурах, а также FeYO_3 (3).

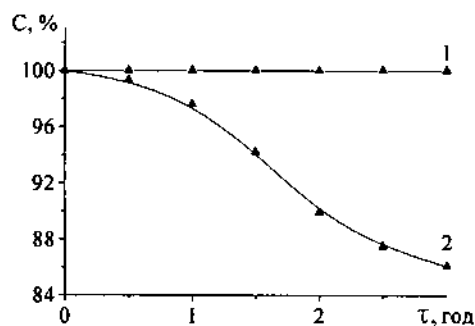


Рис. 8. Содержание кубической фазы в порошковых образцах $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (1) и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (2) в зависимости от времени.

Результаты РФА, представленные на рис. 7, показали, что YFeO_3 образует твердый раствор с $c\text{-ZrO}_2$, причем его растворимость возрастает при повышении температуры.

В работе [41] установлено, что при хранении образцов стабилизированного иттрием диоксида циркония происходит деградация структуры, обусловленная переходом $c\text{-ZrO}_2$ и $t\text{-ZrO}_2$ в $m\text{-ZrO}_2$. Рентгенографические исследования образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, хранившихся на воздухе в течение трех лет, показали, что их фазовый состав не изменился (рис. 8).

Стабильность структуры железосодержащих ТР со структурой тетрагонально искаженного флюорита при длительном хранении доказана методом МС в работе [10]. Это свидетельствует о том, что частичное замещение ионов Y^{3+} на Fe^{3+} способствует стабильности структуры высокотемпературного ZrO_2 во времени. Авторы [42] деградации структуры стабилизированного иттри-

ем диоксида циркония связывают с мартенситным переходом $t\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$, обусловленным адсорбцией воды. Стабильность структуры высокотемпературного ZrO_2 в железосодержащих системах, вероятно, можно объяснить уменьшением ее гидрофильности, обусловленной образованием соединения YFeO_3 .

Результаты исследования SEM и EDS (рис.

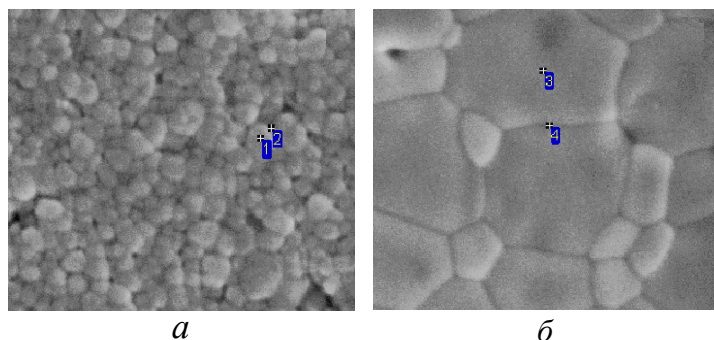


Рис. 9. Микрофотографии SEM порошковых образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.07}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.03}$ (а) и $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ (б). Номера на микрофотографиях показывают точки, в которых проведен SEM-EDS анализ.

Т а б л и ц а 5

Фазовый состав (в % мас.) образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ после термообработки длительностью 2 ч

$T, \text{ K}$	$x=0$	$x=0.01$	$x=0.02$	$x=0.03$	$x=0.04$	$x=0.05$
870	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)
1070	$c\text{-ZrO}_2$ (72) $m\text{-ZrO}_2$ (28)	$c\text{-ZrO}_2$ (73) $m\text{-ZrO}_2$ (27)	$c\text{-ZrO}_2$ (73) $m\text{-ZrO}_2$ (27)	$c\text{-ZrO}_2$ (52) $m\text{-ZrO}_2$ (48)	$c\text{-ZrO}_2$ (77) $m\text{-ZrO}_2$ (23)	$c\text{-ZrO}_2$ (86) $m\text{-ZrO}_2$ (14)
1170	$c\text{-ZrO}_2$ (70) $m\text{-ZrO}_2$ (30)	$c\text{-ZrO}_2$ (70) $m\text{-ZrO}_2$ (30)	$c\text{-ZrO}_2$ (60) $m\text{-ZrO}_2$ (40)	$c\text{-ZrO}_2$ (40) $m\text{-ZrO}_2$ (60)	$c\text{-ZrO}_2$ (76) $m\text{-ZrO}_2$ (24)	$c\text{-ZrO}_2$ (62) $m\text{-ZrO}_2$ (38)
1270	$c\text{-ZrO}_2$ (65) $m\text{-ZrO}_2$ (35)	$c\text{-ZrO}_2$ (66) $m\text{-ZrO}_2$ (34)	$c\text{-ZrO}_2$ (59.5) $m\text{-ZrO}_2$ (40.5)	$c\text{-ZrO}_2$ (35) $m\text{-ZrO}_2$ (65)	$c\text{-ZrO}_2$ (55) $m\text{-ZrO}_2$ (45)	$c\text{-ZrO}_2$ (36) $m\text{-ZrO}_2$ (64)
1420	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (44) $m\text{-ZrO}_2$ (45) $r\text{-ZrO}_2$ (11)	$c\text{-ZrO}_2$ (50) $m\text{-ZrO}_2$ (43) $r\text{-ZrO}_2$ (7)	$c\text{-ZrO}_2$ (50) $m\text{-ZrO}_2$ (43) $r\text{-ZrO}_2$ (6)	$c\text{-ZrO}_2$ (23) $m\text{-ZrO}_2$ (72) $r\text{-ZrO}_2$ (4.5) Fe_2O_3 (0.5)	$c\text{-ZrO}_2$ (48) $m\text{-ZrO}_2$ (46) $r\text{-ZrO}_2$ (5) Fe_2O_3 (1)
1670	$c\text{-ZrO}_2$ (39) $m\text{-ZrO}_2$ (15) $r\text{-ZrO}_2$ (46)	$c\text{-ZrO}_2$ (65) $m\text{-ZrO}_2$ (28) $r\text{-ZrO}_2$ (7)	$c\text{-ZrO}_2$ (84) $m\text{-ZrO}_2$ (14) $r\text{-ZrO}_2$ (2)	$c\text{-ZrO}_2$ (88) $m\text{-ZrO}_2$ (12)	$c\text{-ZrO}_2$ (87) $m\text{-ZrO}_2$ (13)	$c\text{-ZrO}_2$ (83) $m\text{-ZrO}_2$ (16) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1)
1810	$c\text{-ZrO}_2$ (36) $r\text{-ZrO}_2$ (59) $m\text{-ZrO}_2$ (5)	$c\text{-ZrO}_2$ (92) $r\text{-ZrO}_2$ (6) $m\text{-ZrO}_2$ (2)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c\text{-ZrO}_2$ (100)	$c^*\text{-ZrO}_2$

П р и м е ч а н и я. c — Кубическая пр.гр. $Fm\bar{3}m$; c^* — кубическая пр.гр. $Fm\bar{3}m$ с проявлением ромбоэдрических ($R3m$) искажений; m — моноклинная пр.гр. $P2_1/c$; r — ромбоэдрическая пр.гр. $R3m$ (структура типа $\text{Sc}_2\text{Zr}_5\text{O}_{13}$).

9) подтверждают, что повышение стабилизации Y-ZrO_2 при добавлении Fe_2O_3 происходит за счет уменьшения сегрегации иттрия на границе зерен.

Система $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. Согласно правилу Оствальда [43], при переходе из аморфного в кристаллическое состояние в первую очередь должна образовываться кубическая модификация $c\text{-ZrO}_2$. Это подтверждают дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, прокаленных при 870 K, все рефлексы которых относятся к $c\text{-ZrO}_2$ (табл. 5).

Рассчитанные при этом средние размеры частиц для $0 \leq x \leq 0.05$ составляли 22—25 нм. Как следует из табл. 5, при увеличении температуры термообработки образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ выше 870 K наблюдается процесс дестабилизации метастабильного (низкотемпературного) $c\text{-ZrO}_2$: $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow m\text{-ZrO}_2$. С дальнейшим повышением температуры ($T > 1270 \text{ K}$) наблюдается переход $c\text{-ZrO}_2 \rightarrow r\text{-ZrO}_2$. Дестабилизация $c\text{-ZrO}_2$ обусловлена уве-

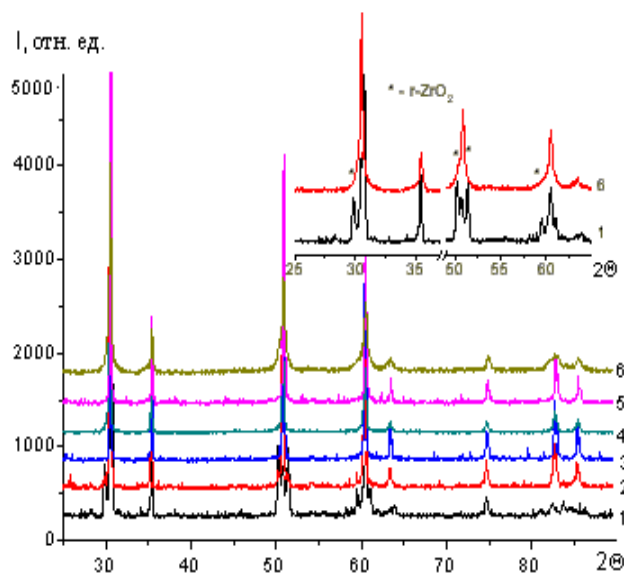


Рис. 10. Дифрактограммы образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, прокаленных при 1810 К; $x = 0$ (1); 0.01 (2); 0.02 (3); 0.03 (4); 0.04 (5); 0.05 (6). На вставке — уширение рефлексов фазы $c\text{-ZrO}_2$ образца с $x = 0.05$.

личением размера частиц, сегрегацией оксидов в объеме и на границе зерна и возникновением вследствие этого напряжений в кристаллической решетке [44]. Появление фазы гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) в образцах с $x=0.03\text{--}0.05$ в интервале температур 1420—1670 К (табл. 5) можно объяснить сегрегацией $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ на границах зерна, а исчезновение при 1810 К — растворением гематита в $c\text{-ZrO}_2$ [45]. Высокотемпературная стабилизация $c\text{-ZrO}_2$ происходит при температурах выше 1270—1420 К, когда усиливаются диффузионные и релаксационные процессы. Полная высокотемпературная стабилизация $c\text{-ZrO}_2$ в исследуемой системе наблюдается при $T \geq 1810$ К в интервале $x = 0.02\text{--}0.04$ (табл. 5, рис. 10).

Фиксируемое при $x = 0.05$ асимметричное уширение рентгеновских рефлексов фазы $c\text{-ZrO}_2$, близких к основным рефлексам $r\text{-ZrO}_2$, может свидетельствовать о достижении пределов устойчивости кубической структуры в исследуемой системе. Полученные результаты согласуются с данными работы [11].

Из табл. 5 видно существенное различие в ходе процессов дестабилизации и стабилизации $c\text{-ZrO}_2$ в базовом ($x = 0$) и железосодержащих ($x > 0$) образцах. Наглядно это показано на рис. 11. Для базового образца, прокаленного при тем-

пературе 1420 К, наблюдается 100 % стабилизация $c\text{-ZrO}_2$. Однако с увеличением температуры прокалики в интервале 1420—1810 К проходит повторная дестабилизация. При этом, кроме фаз $c\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-ZrO}_2$, появляется ромбоэдрическая фаза $r\text{-ZrO}_2$ (β -фаза $\text{Sc}_2\text{Zr}_7\text{O}_{17}$). Для железосодержащих образцов при $0.02 \leq x \leq 0.04$ в интервале температур 1270—1810 К происходит полная стабилизация $c\text{-ZrO}_2$ (рис. 10, 11, табл. 5).

Линейное уменьшение объема элементарной ячейки $c\text{-ZrO}_2$ в области гомогенности (рис. 12) согласуется с правилом Вегарда ($r\text{Sc}_{\text{к.ч.6,hs}}^{3+} = 0.745 \text{ \AA} >> r\text{Fe}_{\text{к.ч.6,hs}}^{3+} = 0.645 \text{ \AA}$ [46]) и указывает на образование твердого раствора замещения.

На основании РФА для мёссбауэровских исследований был выбран образец $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ с $x = 0.04$, который подвергали термообработке в течение 2 ч при 1670 и 1810 К. Первый образец состоял из фаз $c\text{-ZrO}_2$ и $m\text{-}$

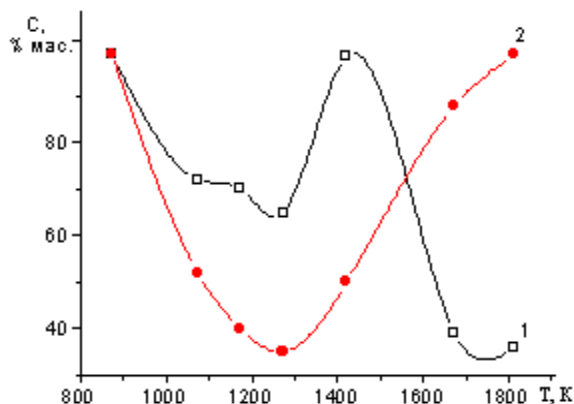


Рис. 11. Зависимости содержания кубической фазы ($c\text{-ZrO}_2$) в образцах $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ от температуры термообработки, $x=0$ (1), 0.02 (2).

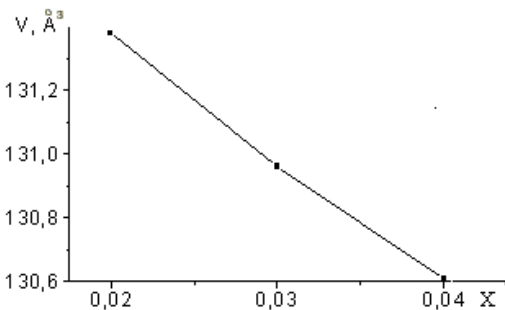


Рис. 12. Концентрационная зависимость объема элементарной ячейки стабилизированных образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$; $T = 1810$ К.

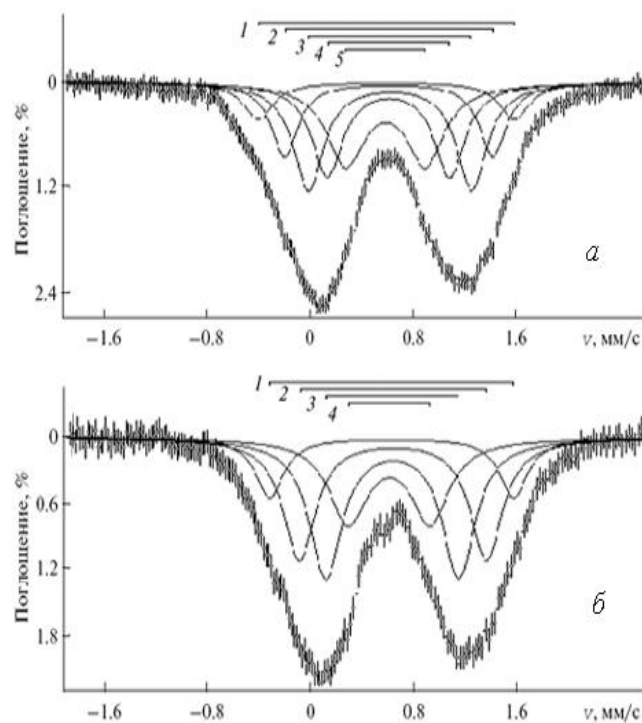


Рис. 13. Мёссбауэровские спектры поглощения образца $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.04}$ после термообработки при 1670 (а) и 1810 К (б).

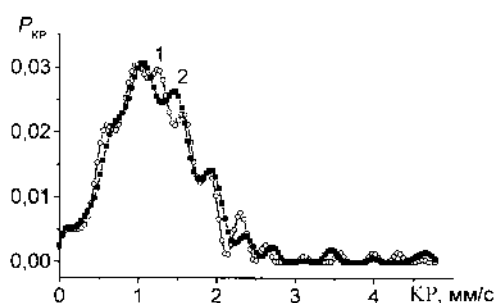


Рис. 14. Функции распределения вероятности ($P_{\text{кр}}$) квадрупольного расщепления мёссбауэровских спектров поглощения образца $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.04}$ после термообработки при 1670 (1) и 1810 К (2).

ZrO_2 , а второй содержал только фазу $c\text{-ZrO}_2$. МС этих образцов приведены на рис. 13.

Сравнительный анализ структуры функций распределения квадрупольного расщепления суммарных МС образцов $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.06}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0.04}$ показал возможность их аппроксимации с помощью пяти и четырех разноинтенсивных дублетов соответственно (рис. 13). Результаты реставра-

ции функций квадрупольного расщепления МС представлены на рис. 14. Параметры составляющих квадрупольных дублетов приведены в табл. 6. Все выделенные дублеты характеризуются близкими значениями изомерного сдвига δ и изменяющимися в широком диапазоне значениями квадрупольного расщепления Δ . В соответствии с экспериментально установленной зависимостью δ и Δ от степени окисления ионов железа и их координации [45] выделенные дублеты связаны нами с резонансным поглощением гамма-квантов на ядрах высокоспиновых октаэдрически координированных ионов Fe^{3+} . Параметры дублетов близки к наблюдаемым в работах [29, 32], в которых дублеты связываются с ионами Fe^{3+} , растворенными в кубическом ZrO_2 . Наличие в МС четырех–пяти дублетов квадрупольного расщепления может быть объяснено присутствием в составе исследуемого вещества железосодержащих фаз разного состава с суммарным числом неэквивалентных позиций резонансного иона, равным 4 и 5; влиянием на резонансный ион Fe^{3+} изменений химического состава второй координационной сферы в пределах одной или нескольких структур; наличием различных комбинаций структурообразующих катионов Zr^{4+} , Sc^{3+} , Fe^{3+} (проявлением кластеринга).

В работе [47] установлено, что при термообработке смеси оксидов скандия и железа в соотношении $\text{Fe}^{3+}/\text{Sc}^{3+} \leq 1$ образуются твердые растворы замещения $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$. Методами электронной и нейтронной дифракции показано, что ScFeO_3 характеризуется кубической структурой типа биксбита на основе Sc_2O_3 (пр.гр. Ia_3). Кристаллическая структура ScFeO_3 может быть представлена как производная от флюоритоподобной (CaF_2), где координация Ca^{2+} понижается с 8 до 6 для катиона M^{3+} в структуре биксбита [9]. При этом две незанятые позиции O^{2-} вызывают слабую деформацию кубической структуры типа CaF_2 .

На рис. 15 приведено схематическое расположение двух неэквивалентных позиций (8b) и (24d) в структуре биксбита. Согласно нейтронографическим исследованиям [47], ионы Sc^{3+} и Fe^{3+} могут занимать статистически как позиции 8b, так и 24d. Результаты указанных выше исследований дают нам основание представить твердый раствор в исследуемой системе в виде

Т а б л и ц а 6

Параметры мёссбауэровских спектров образцов
(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.06}(Fe₂O₃)_{0.04}

Образец	Ион	δ	Δ	Γ	S, %
		мм/с			
N1, 1670 K	Fe ₁ ³⁺	0.61	1.99	0.29	9.1
	Fe ₂ ³⁺	0.53	1.61	0.26	16.4
	Fe ₃ ³⁺	0.64	1.26	0.29	26.6
	Fe ₄ ³⁺	0.62	0.94	0.29	23.6
	Fe ₅ ³⁺	0.60	0.61	0.36	24.3
N2, 1810 K	Fe ₁ ³⁺	0.63	1.90	0.27	12.9
	Fe ₂ ³⁺	0.64	1.45	0.31	29.6
	Fe ₃ ³⁺	0.64	1.03	0.31	34.2
	Fe ₄ ³⁺	0.61	0.63	0.36	23.3

П р и м е ч а н и я. δ — изомерный сдвиг относительно нитропрусида натрия; Δ — квадрупольное расщепление; Γ — полуширина линии поглощения; S — относительная площадь компонентов. Ошибки измерений δ , Δ , Γ — 0.04 мм/с; S — 5 %.

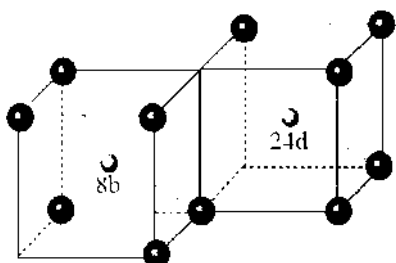


Рис. 15. Схематическое изображение ScFeO₃, описываемого в структуре типа биксбита, с двумя неэквивалентными позициями (8b и 24d) катионов Sc³⁺ и Fe³⁺ [47].

(ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.102-x}(ScFeO₃)_{2x} и связать четыре дублета в МС однофазного c-ZrO₂ с двумя неэквивалентными кристаллографическими позициями ионов Fe³⁺. При этом каждый из ионов Fe³⁺ может иметь по два неэквивалентных окружения в ближайшей катионной сфере. Дополнительный (пятый) дублет образца 1, вероятно, связан с резонансным поглощением Fe³⁺ в структуре фазы M-ZrO₂, концентрация которой, по данным РФА, составляет около 13 %. Из табл. 5 и 6 видно, что локальные искажения Fe-содержащих октаэдров не сказываются на макроструктуре высокотемпературного c-ZrO₂, полу-

ченного при 1810 K в области $0.02 \leq x \leq 0.04$.

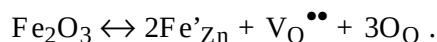
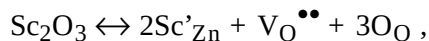
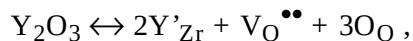
На сегодняшний день нет четкого представления о механизмах стабилизации и дестабилизации высокотемпературных модификаций диоксида циркония. Большинство исследователей считает, что решающая роль в механизме стабилизации ZrO₂ связана с уменьшением электростатического отталкивания между ионами кислорода в анионных полиэдрах [48]. Это достигается путем гетеровалентного замещения ионов Zr⁴⁺ на ионы с большим ионным радиусом и меньшей степенью окисления (Ca²⁺, Mg²⁺, Y³⁺, Ln³⁺), что приводит к увеличению параметра кристаллической решетки и стабилизации структуры типа флюорита. Однако в бинарной системе ZrO₂—Sc₂O₃ при замещении ионов Zr⁴⁺ на ионы Sc³⁺ происходит уменьшение параметров кристаллической решетки стабилизированного ZrO₂ [49]. Согласно ЯМР-исследованиям, ионы Sc³⁺ занимают позиции с к.ч. 8 (0.87 Å) и к.ч. 6 (0.745 Å) поровну со средним радиусом 0.8075 Å [50]. Такое распределение ионов Sc³⁺, вероятно, вызывает низкую стабильность кубической фазы: c-ZrO₂ → m-ZrO₂; c-ZrO₂ → r-ZrO₂. В (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10-x}(Fe₂O₃)_x замещение ионов Sc³⁺ (0.075 Å) на ионы Fe³⁺ (0.645 Å) также приводит к дальнейшему снижению параметров элементарной ячейки, что должно способствовать образованию нестабильного c-ZrO₂. Однако в области $x = 0.02$ — 0.04 c-ZrO₂ стабилен (рис. 12, табл. 5). Очевидно, стабильность структуры типа флюорита в тройной системе связана с образованием ScFeO₃, растворенного в c-ZrO₂. Роль железа проявляется в связывании ионов скандия и создании ближайшего октаэдрического кислородного окружения. Таким образом, введение Fe₂O₃ повышает эффективность Sc₂O₃ как стабилизатора (для стабилизации c-ZrO₂ становится достаточно 6–7 % мол. Sc₂O₃ вместо 10–15 % мол.) [51]. Образование ScFeO₃ не позволяет Sc₂O₃ сегрегировать к границе зерна и вызывать деградацию высокотемпературной фазы c-ZrO₂.

Ионная и электронная проводимость оксида циркония, стабилизированного иттрием и скандием. На рис. 16 представлены типичные импедансные диаграммы (диаграммы Nyquist) для образца (ZrO₂)_{0.9}(Sc₂O₃)_{0.07}(Fe₂O₃)_{0.03} при температурах 625, 650 и 675 K, полученные в атмосфере воздуха. На рисунке также приведена эквивалентная

схема замещения, которая включает: L – индуктивность проводов, CPE_{elect} – поляризацию электродов на низкой частоте, R_b и R_{gb} – сопротивление зерен и границ зерен. Диаграммы характеризуются двумя четкими полукольцами и одной кривой при низкой частоте. Высоко-частотные полукольца описывают движение заряженных частиц в зерне керамики ($C_g \approx 10^{-10}$ F), а полукольца на средней частоте соответствуют проводимости границ зерен ($C_{gb} \approx 10^{-8}$ F). Низкочастотная кривая связана с поляризацией электродов ($C_{elect} \approx 10^{-5}$ F). Величина C_g и C_{gb} не меняется в исследуемом интервале температур, в то время как C_{elect} растет с повышением температуры. Этот результат подтверждает, что первые две емкости относятся к поляризации в материале, а последняя — к поляризации интерфейса материал/электрод.

На рис. 17 показана общая проводимость (проводимость зерен + проводимость границ зерен) для образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (нижняя кривая) и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ (верхняя кривая). Из приведенных данных следует, что общая проводимость скандийсодержащих образцов на порядок выше по сравнению с иттрийсодержащими образцами. Энергия активации движения носителей заряда определена из зависимости Аррениуса $\sigma = (\sigma_0/T) \cdot \exp(-E_a/RT)$.

Область энергии активации находится в интервале 0.10–1.14 эВ, что хорошо согласуется с движением ионов O^{2-} . Известно, что кислородная проводимость осуществляется за счет наличия в кристаллической решетке оксида циркония вакансий по кислороду, поэтому их присутствие для систем $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ можно описать следующими квазихимическими уравнениями:



Как показали исследования, замещение $Fe^{3+} \rightarrow Zr^{4+}$ уменьшает проводимость зерен почти на порядок и увеличивает энергию активации. Это связано с уменьшением объема элементарной ячейки [45, 52].

Измерение электронной проводимости осуществлялось для образцов $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}$

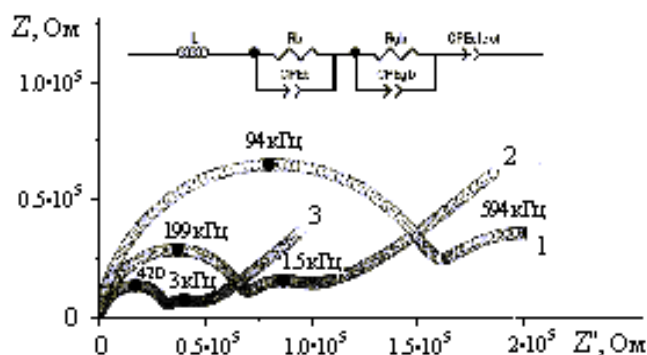


Рис. 16. Импедансная диаграмма образца $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ в сухом воздухе при различных температурах: 1 – 625, 2 – 650, 3 – 675 °C. На вставке — эквивалентная схема для расчета теоретической кривой, соответствующей экспериментальным данным.

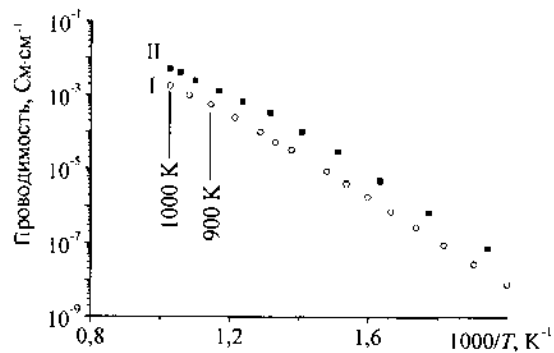


Рис. 17. Температурная зависимость общей проводимости керамических образцов систем $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (I) и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ (II).

$(Fe_2O_3)_{0.03}$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$, Hebb–Wagner поляризационным методом с использованием платиновых блокирующих микроэлектродов. На основе проведенных измерений были получены качественные вольт-амперные кривые ($I-U$) с учетом того, что носители заряда O^{2-} полностью заблокированы при инкапсулированных Pt микроконтактах. Утечки кислорода через стекло привели бы к частичному деблокирующему характеру платиновых электродов и, следовательно, к увеличению регистрируемого тока. Этот факт был проверен перед электрохимическими измерениями образцов в N_2 и на воздухе (20 % O_2) при 1020 K. Кривые $I-U$ подобны в широкой области активности кислорода (a_{O_2}), значит микроэлектроды являются блокирующими ионными электродами. Электрон-

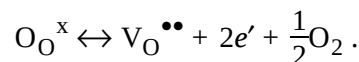
ная проводимость была рассчитана с использованием экспериментальных кривых $I-U$ из уравнения:

$$\sigma_e(a_{O_2}) = \frac{1}{2\pi r} \frac{dI}{dU},$$

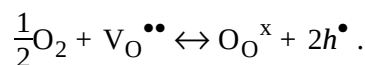
где r — радиус платиновых электродов (предполагалось, что микроэлектроды имеют сферическую форму).

На рис. 18 представлены результаты электронной проводимости, полученные для образца III при различных температурах — 900 и 1000 К. Следует отметить, что все зависимости характеризовались участком с очень низкой ($\approx 10^5$ См·см⁻¹), неизменной проводимостью в широкой области кислородной активности ($a_{O_2} = P_{O_2}/1.013$ Бар). В области очень низких активностей кислорода наблюдался рост электронной проводимости, что, очевидно, связано с возникновением n -типа проводимости. Так, известно, что электрические свойства твердых электролитов на основе диоксида циркония, легированные оксидом церия, существенно зависят от парциального давления кислорода. Когда диоксид циркония находится в восстановительной атмосфере (например, низком пар-

циальном давлении кислорода), может возникать следующее равновесие твердое тело—газ:



При низкой кислородной активности приведенное выше равновесие смещается вправо с образованием кислородных вакансий и электронов. При высоких a_{O_2} , более 1, электронная проводимость также увеличивается, но за счет образования p -типа проводимости, что может быть представлено следующим квазихимическим уравнением:



Как показали исследования, электронная проводимость в изучаемых образцах низкая в широком интервале парциальных давлений кислорода. Следует отметить, что для практического использования электронная проводимость кислородных проводников в области рабочих температур не должна превышать 1 %. Полученные данные позволяют определить область a_{O_2} , где они могут быть использованы.

ВЫВОДЫ. При исследовании влияния оксида железа на структурные особенности и свойства стабилизированного оксида циркония оксидами иттрия и скандия $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, выявлен ряд интересных закономерностей. Найдено, что Fe_2O_3 растворяется в ZrO_2 , но стабилизатором его высокотемпературных фаз не является.

В случае системы $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$ стабилизация высокотемпературного ZrO_2 происходит только при одновременном содержании оксидов Y_2O_3 и Fe_2O_3 . Установлено, что предельная растворимость Fe_2O_3 в исследуемом разрезе тройной системы составляет 2 % мол. Идентифицированы три неэквивалентных положения ионов Fe^{3+} , отличающихся катионным и анионным окружением. Частичное замещение ионов Y^{3+} на Fe^{3+} повышает эффективность Y_2O_3 в качестве стабилизатора высокотемпературного ZrO_2 и стабильность структуры во времени вследствие образования ортоферрита иттрия ($YFeO_3$), изоморфного к c - ZrO_2 , и уменьшения сегрегации иттрия на границе зерен.

В образцах $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.1-x}(Fe_2O_3)_x$, где $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, в интервале вы-

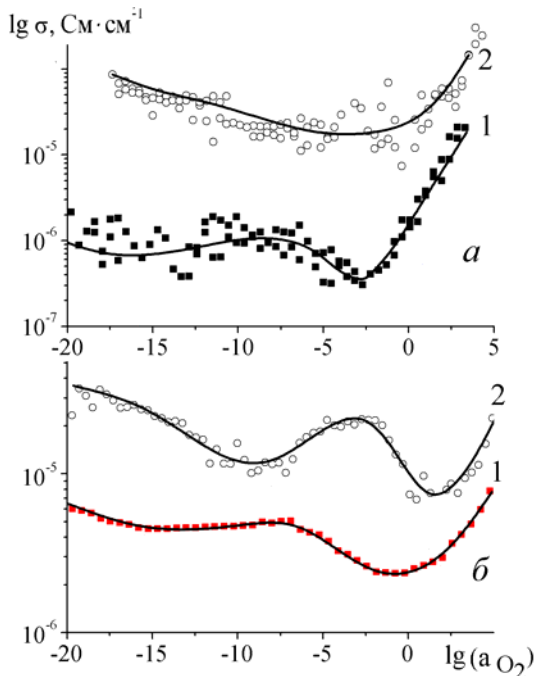


Рис. 18. Зависимость электронной проводимости керамических образцов систем $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Fe_2O_3)_{0.03}$ (а) и $(ZrO_2)_{0.9}(Y_2O_3)_{0.07}(Sc_2O_3)_{0.03}$ (б) от активности кислорода при 900 (1) и 1000 К (2).

соких температур (1420—1810 К) наблюдается дестабилизация структуры типа флюорита в базовом образце ($x=0$) и стабилизация в железосодержащих образцах ($0.01 \leq x \leq 0.05$). Оксид железа (III) растворяется в $c\text{-ZrO}_2$ совместно с оксидом скандия в виде кубического твердого раствора $\text{Sc}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$ со структурой биксита, изоморфного $c\text{-ZrO}_2$. Твердый раствор можно представить в виде $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10-2x}(\text{ScFeO}_3)_{2x}$ с растворимостью Fe_2O_3 в структуре $c\text{-ZrO}_2$ до 5 % мол. Данные мессбауэровских спектров свидетельствуют о наличии двух неэквивалентных кристаллографических позиций ионов Fe^{3+} в структуре $c\text{-ZrO}_2$, каждая из которых может иметь по два неэквивалентных окружения в ближайшей катионной сфере. В системе $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ ионы Fe^{3+} находятся только в октаэдрической координации. Эффективность Sc_2O_3 как стабилизатора $c\text{-ZrO}_2$ в присутствии Fe_2O_3 увеличивается в 1.5—2 раза. Повышение устойчивости высокотемпературной кубической модификации диоксида циркония объясняется влиянием ScFeO_3 , растворенного в $c\text{-ZrO}_2$.

Общая проводимость скандийсодержащих образцов почти на порядок выше по сравнению с иттрийсодержащими образцами. Энергия активации находится в интервале 0.10—1.14 эВ, что хорошо согласуется с движением ионов O^{2-} . Замещение $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ снижает проводимость зерен почти на порядок и увеличивает энергию активации, что связано с уменьшением объема элементарной ячейки. Электронная проводимость в исследуемых образцах в широком интервале парциальных давлений кислорода низкая, что делает их перспективными для использования в электрохимических устройствах.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив оксиду заліза на структурні особливості та властивості оксиду цирконію, стабілізованого оксидами ітрію $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ та скандію $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$. У системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ стабілізація високотемпературного ZrO_2 оксидом заліза відбувається тільки в присутності Y_2O_3 . Показано, що в цій системі утворюється ортоферит ітрію (YFeO_3), ізоморфний до $c\text{-ZrO}_2$, який підвищує ефективність Y_2O_3 як стабілізатора високотемпературного ZrO_2 та сприяє стабільності структури високотемпературного ZrO_2 в часі (за рахунок зменшення сегрегації ітрію на границі зерен). У системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$, де $x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$, в інтервалі високих температур (1420—1810 К) спосте-

рігається дестабілізація структури типу флюориту в базовому зразку ($x=0$) і стабілізація в залізовмісних зразках ($0.01 \leq x \leq 0.05$). Встановлено, що в системі $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}\{\text{Sc}\}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ іони Fe^{3+} знаходяться тільки в октаедричній координації. Ефективність Sc_2O_3 як стабілізатора $c\text{-ZrO}_2$ у присутності Fe_2O_3 збільшується в 1.5—2 рази. Загальна провідність скандієвмісних зразків на порядок вище порівняно з іттрієвмісними зразками. Електронна провідність у досліджуваних зразках у широкому інтервалі парціальних тисків кисню низька, що робить їх перспективними для використання в електрохімічних пристроях.

SUMMARY. The effect of iron oxide on the structural features and properties of zirconium oxide stabilized by yttrium $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ and scandium $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ has been investigated. In $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ system, stabilization of high-temperature ZrO_2 by iron oxide occurs in the presence of Y_2O_3 only. In this system, yttrium orthoferrite (YFeO_3) isomorphic to the $c\text{-ZrO}_2$ has been shown to form, that results in higher efficiency of Y_2O_3 stabilizing high-temperature ZrO_2 , and provides time stability of the structure due to suppressed yttrium segregation at grain boundaries. In $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ system ($x = 0, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$), at high temperatures (1420—1810 K) the fluorite-type structure of the base sample ($x = 0$) is destabilized, whereas it is stabilized in iron-containing samples ($0.01 \leq x \leq 0.05$). It has been determined that in $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}\{\text{Sc}\}_2\text{O}_3)_{0.1-x}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_x$ system Fe^{3+} ions are located in octahedral coordinated positions only. In the presence of Fe_2O_3 , the efficiency of Sc_2O_3 as a stabilizer of $c\text{-ZrO}_2$ increases by 1.5—2 times. The total conductivity of scandium-containing samples is by an order of magnitude higher comparing with that of yttrium-containing samples. Studied samples demonstrate low electronic conductivity over the wide range of partial oxygen pressures, which makes them promising for the applications in electrochemical devices.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kawamura K., Watanabe K., Hiramatsu T. et al. // Solid State Ionics. -2001. -**144**. -P. 11—18.
2. Lee J.H., Kim J., Kim S.W. et al. // Ibid. -2004. -**166**. -P. 45—52.
3. Belous A.G., Kravchyk K.V., Pashkova E.V. et al. // Chem. Mater. -2007. -**19**. -P. 5179—5184.
4. Паулинг Л. Природа химической связи. -М.: Госхимиздат, 1947.
5. Белянкин Д.С., Лапин В.В., Торопов Н.А. Физические системы силикатной технологии. -М.: Промстройиздат, 1954.
6. Ran S., Winnubst L., Wiratha W. et al. // J. Amer. Ceram. Soc. -2006. -**89**. -P. 151—155.
7. Yoshimura M., Noma T., Kawabata K. et al. // J.

- Mater. Sci. Lett. -1987. -**6**. -P. 465—467.
8. Ishihara T., Matsuda H., Takita Y. // J. Amer. Ceram. Soc. -1994. -**116**. -P. 3801—3804.
 9. Hirano M., Oda T., Ukai K. et al. // Solid State Ionics. -2003. -**158**. -P. 215—223.
 10. Belous A.G., Pashkova E.V., V'yunov O.I. et al. // J. Mater. Sci. -2005. -**40**. -P. 5273—5280.
 11. Неймин А.Д., Караваев Ю.Н., Пальгусев С.Ф. // Тр. Ин-та электрохимии. -1974. -**21**. -С. 132—141.
 12. Verkerk M.J., Winnubst A.J.A., Burggraaf A.J. // J. Mater. Sci. -1982. -**17**. -P. 3113—3122.
 13. Verkerk M.J., Middelhuys B.J., Burggraaf A.J. // Solid State Ionics. -1982. -**6**. -P. 159—170.
 14. Foschini C.R., Souza D.P., Filho P.I. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. -2001. -**21**. -P. 1143—1150.
 15. Certificate of Analysis: Standard Reference Material 1976, Instrument Sensitivity Standard for X-Ray Powder Diffraction. -Gaithersburg: Natl. Inst. of Standard and Technology, 1991. -P. 1—4.
 16. Patterson A.L. // Phys. Rev. -1939. -**56**, № 10. -P. 978—982.
 17. Русаков В.С. // Изв. РАН. Сер. физ. 1999. -**63**, № 7. -С. 1389—1396.
 18. Hebb M.H. // J. Chem. Phys. -1952. -**20**, № 1. -P. 185—190.
 19. Wagner J.B., Wagner C. // J. Chem. Phys. -1957. -**26**, № 6. -P. 1597—1600.
 20. Lubke S., Wiemhofer H.D. // Solid State Ionics. -1999. -**117**. -P. 229—243.
 21. Zhou Yu., Lei T. // J. Amer. Ceram. Soc. -1991. -**74**, № 3. -P. 633—640.
 22. Kistner O.C., Sunyar A.W. // Phys. Rev. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
 23. Shirane G., Cox D.E., Ruby S.L. // Ibid. -1962. -**125**, № 4. -P. 1158—1165.
 24. Eibschutz M., Shtrikman S., Treves D. et al. // Ibid. -1967. -**156**, № 2. -P. 562—577.
 25. Новиков Г.В. Деп. ВИНТИ N4112-Б87, 1987.
 26. Bancroft G.M.F., Maddoc A.G., Burus R.G. // Geochim. cosmochim. Acta. -1970. -**37**, № 1. -P. 2219—2246.
 27. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. B. -1969. -**25**. -P. 925—946.
 28. Ольховик Г.А., Наумов И.И., Великохатный Н.Н. // Неорган. материалы. -1993. -**29**, № 5. -С. 636—640.
 29. Berry F.I., Loretto M.H., Smith M.R. // J. Solid State Chem. -1989. -**83**, № 1. -P. 91—99.
 30. Тихонов Ф.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некорректных задач. -М.: Наука, 1979.
 31. Русаков В.С. // Изв. РАН. Сер. физ. -1999. -**6**, № 7. -С. 1389—1390.
 32. Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С. и др. // Неорган. материалы. -2000. -**36**, № 4. -С. 447—451.
 33. Неймин А.Д., Котляр А.Г., Пальгусев С.Ф. и др. // Тр. Ин-та электрохимии УФАН СССР. -1969. -**12**. -С. 92—113.
 34. Белоус А.Г., Пащикова Е.В., Макаренко А.Н. и др. // Неорган. материалы. -1997. -**33**, № 1. -С. 52—55.
 35. Matsui N., Takigawa H. // Solid State Ionics. -1990. -**40**, № 41. -P. 926—928.
 36. Стрелков К.К., Сумин В.И., Плинер С.Ю. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Трансформационное упрочнение огнеупорных материалов: Учеб. пособие. -Свердловск: Урал. политехн. ин-т им. С.М.Кирова, 1989.
 37. Лукачина Е.П., Стеценко В.И., Ермоленко И.В. // Неорган. материалы. -1978. -**14**, № 1. -С. 102—105.
 38. Yamaguchi Q., Takimura H., Yamashita M. // J. Electrochem. Soc. -1991. -**138**. -P. 1492—1494.
 39. Keth M.L., Roy R. // Amer. Miner. -1954. -**39**. -P. 1—6.
 40. Бокый Т.Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
 41. Белоус А.Г., Макаренко А.Н., Пащикова Е.В. и др. // Неорган. материалы. -1999. -**35**, № 11. -С. 1341—1343.
 42. Алексеев В.И., Волкова Г.К. // Журн. техн. физики. -2000. -**70**, № 9. -С. 57—62.
 43. Nowick A.S. // Comments Solid State Phys. -1970. -**2**, № 5. -P. 155—160.
 44. Ridruejo A., Pastor J.Y., Lorca J. // J. Amer. Ceram. Soc. -2005. -**88**, № 11. -P. 3125—3130.
 45. Belous A.G., Pashkova E.V., Kravchik K.V. et al. // J. Phys. Chem. -2008. -**112**, № 10. -P. 3914—3919.
 46. Shannon R.D. // Acta Crystallogr., Sect. A. -1976. -**32**. -P. 751—767.
 47. Breard Y., Fjellvag H., Hauback B. // Solid State Commun. -2011. -**151**. -P. 223—226.
 48. Minh N.Q. // J. Amer. Cer. Soc. -1993. -**76**, № 3. -P. 563—588.
 49. Abdala P.M., Craievich A.F., Fantini M.C.A. et al. // J. Phys. Chem. -2009. -**113**. -P. 18661—18666.
 50. Kim N., Hsieh C.H., Stebbins J.F. // Chem. Mater. -2006. -**18**. -P. 3855—3859.
 51. Striker D.W., Carlson W.G. // J. Amer. Ceram. Soc. -1965. -**48**, № 6. -P. 286—289.
 52. Янчевский О.З., Пащикова Е.В., Иваницкий В.П. и др. // Неорган. материалы. -2012. -**48**, № 6. -С. 700—705.

Институт общей и неорганической химии
им. В.И.Вернадского НАН Украины, Киев
Institut des Molecules et Materiaux du Mans,
Le Mans, France
Universite du Maine, Le Mans, France

Поступила 31.05.2012