

УДК: 546.655 + 546.668 : 544.228

**О. М. Лавриненко, О. І. Биков, Ю. М. Батаєв, М. М. Батаєв,
О. А. Корнієнко**

Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України, м. Київ, вул Кржижановського 3, 03142

ВПЛИВ ТЕМПЕРАТУРИ НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Температурна обробка сумішей рідкісноземельних оксидів (РЗО) широко застосовується для створення різних функціональних матеріалів технічного призначення та дає змогу отримати матеріали із наперед заданими властивостями. За допомогою методів рентгенофазового аналізу (РФА) та електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) проведено вивчення процесу структуроутворення при термічній обробці гомогенізованої механохімічним методом подвійної суміші діоксиду церію (5 мол. %) та оксиду ітербію (95 мол %) за температур 120, 1100 та 1500 °С. Встановлено зміну фазового складу і структури кераміки на основі CeO_2 і Yb_2O_3 при збільшенні температури та тривалості прожарювання. В гетерогенному складі зразка, отриманого після термообробки за $T = 1500$ °С впродовж 50 год, доведено наявність впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 . На спектрах ЕПР продемонстровано вплив температурної обробки зразків у діапазоні від 120 до 1500 °С на інтенсивність, форму та положення спектральних ліній, значення g-фактору. Встановлено, що термообробка суміші призводить до зміни спектральних ЕПР характеристик і властивостей оксидів церію та ітербію. На підставі даних ЕПР проведено інтерпретацію фізичних і хімічних змін складових суміші (оксидів РЗЕ в заданому молярному співвідношенні) при її обробці в зазначеному інтервалі температур. Встановлено, що на утворення впорядкованої фази типу перовскиту впливає не тільки підвищення температури, але і тривалість термічної обробки. Показано, що за всіх режимів термообробки зразка домінуючою є кубічна фаза $\text{C-Yb}_2\text{O}_3$.

Ключові слова: діоксид церію, оксид ітербію, механосинтез, наночастинки РЗО, тверді розчини, перовскит, ЕПР

На теперішній час нано- і мікророзмірні структури на основі оксидів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) набувають все більшого попиту при створенні функціональних матеріалів технічного і медико-біологічного призначення [1, 2]. Особливу увагу привертають до себе структури типу перовскиту на основі РЗЕ, які використовуються для отримання фотокаталізаторів, напівпровідників, сенсорів, сонячних елементів тощо [3-5]. Фізико-хімічні властивості матеріалів на основі сполук із структурою типу перовскиту, зокрема, електронна та іонна провідність, значення діелектричної проникності та магнітного моменту значною мірою залежать від будь-яких змін в структурі фаз ABO_3 [6]. Специфічні властивості фаз типу перовскиту можуть бути обумовленими як ідеальною структурою, яка не містить дефектів, так і структурою з дефектами, що виникли внаслідок заміщення катіонів в позиціях А та В [7]. Особливої уваги привертає до себе гетеровалентне заміщення в структурі ABO_3 , в процесі якого компенсація заряду в кристалічній решітці здійснюється за рахунок утворення великої кількості кисневих вакансій, що призводить до формування структури із змішаною електроно-іонною провідністю [8].

Специфіка формування таких структур полягає у виборі відповідних параметрів синтезу, зокрема, співвідношення складових сумішей; температури та тривалості обробки порошків; середовища, в якому проходить формування структур тощо [9]. Зокрема, в роботі [10] було доведено можливість отримання фази типу перовскиту в подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Tm}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) за температури 1250°C в середовищі H_2 , але впорядкування структури перовскиту в присутності кожного доданого до діоксиду церію оксиду лантанноїда потребувало різної тривалості ізотермічної витримки. Вірогідна причина такої відмінності полягала у різниці іонних радіусів рідкісноземельних елементів-допантів. Зокрема, при зменшенні іонного радіусу Ln^{3+} час впорядкування фази CeLnO_3 зменшувався від 652 год. (Tm^{3+}), до 206 год. (Yb^{3+}) та 48 год. (Lu^{3+}). Параметри елементарної комірки структур CeLnO_3 теж залежали від складу доданого до CeO_2 оксиду Ln_2O_3 і становили: в присутності (Tm^{3+}) – $a = 0,6026$ нм, $b = 0,8397$ нм, $c = 0,5823$ нм; (Yb^{3+}) – $a = 0,6006$ нм, $b = 0,8374$ нм, $c = 0,5802$ нм; та, відповідно, (Lu^{3+}) – $a = 0,5996$ нм, $b = 0,8344$ нм, $c = 0,5796$ нм (Lu^{3+}) [10]. Тобто, чітко простежується пряма кореляційна залежність між іонними радіусами допуючого РЗЕ і параметрами елементарної комірки отриманого на його основі перовскиту та часом температурної обробки оксидної суміші.

Водночас, подальші дослідження свідчать про існування фази типу перовскиту в системі $\text{CeO}_2\text{-Lu}_2\text{O}_3$ при 1100°C , але, в цьому випадку, принципової ролі набувають окисно-відновні умови проведення синтезу: суто окисні або відновні (вакуум чи атмосфера водню) [11]. Вірогідно, що для суміші оксидів церію і лютецію із співвідношенням складових 50:50 різниця іонних радіусів Ce^{4+} та Lu^{3+} сприятлива для впорядкування кисневих вакансій компенсаційної природи. В цілому, утворення фази типу перовскиту в подвійних системах $\text{CeO}_2\text{-Ln}_2\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Dy} - \text{Lu}$) залежить від температури, середовища та тривалості ізотермічної витримки.

Разом з тим, для іншої пари оксидів CeO_2 та Yb_2O_3 існування фази CeYbO_3 , в атмосфері повітря, виглядає сумнівним, або потребує значно більшого часу для гомогенізації суміші та перебудови кристалічної решітки оксидів в єдину структур типу перовскиту. При дослідженні фазових рівноваг в подвійній системі $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ в діапазоні температур від 600 до 1500°C та широкому інтервалі співвідношень вмісту оксидів церію та ітербію, формування структури CeYbO_3 виявлено не було [12]. З наведених даних випливає, що утворення впорядкованої фази типу перовскиту в рівноважних умовах не відбувається.

Мета дослідження – вивчення фазових перетворень і поверхневих магнітних властивостей (магнітної структури) кераміки, отриманої в системі $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ залежно від умов її термічної обробки.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Для синтезу зразків використовували промислові оксиди церію та ітербію у співвідношенні 5 мол.% CeO_2 до 95 мол.% Yb_2O_3 , з вмістом основного компоненту 99,99 %, які змішували протягом години в шаровому млині з додаванням етилового спирту, випаровували, пресували в таблетки діаметром 5 мм під тиском 13,3 МПа та прожарювали за температур 1100 та 1500°C протягом 10 та 50 год..

Визначення фазового складу отриманих зразків проводили методом порошкової рентгенографії (рентгенофазового аналізу) на пристрої ДРОН-3 з випромінюванням мідного аноду (CuK_α). Шаг сканування складав 0,05-0,1 град, експозиція – 4 с, діапазон кутів 2θ – від 15 до 90°. Зйомку зразків проводили за стандартної температури. Періоди кристалічних ґраток розраховували за методом найменших квадратів з використанням програми LATTEC з похибкою не нижче 0,0001 нм для кубічної фази. Для визначення фазового складу було використано базу даних Міжнародного комітету порошкових стандартів (*JSPDS International Center for Diffraction Data 1999*). Дослідження магнітної структури отриманих наноматеріалів на основі оксидів CeO_2 та Yb_2O_3 здійснювали на мікроскопічному рівні методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) [13]. Експериментальні ЕПР вимірювання проводили за допомогою спектрометра Radiopan 2547 SE/X, обладнаного резонансною порожниною TE. Для вимірювання температурних залежностей в діапазоні від 77 до 300 К застосовували модуль криостату рідкого азоту [14].

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Згідно даних рентгенофазового аналізу, при впровадженні механосинтезу у вихідних зразках, які висушували за температури 120 °С, чітко простежується наявність двох фаз: кубічна гранецентрована решітка діоксиду церію F-CeO₂ (PDF № 81-0792), просторова група *Fm3m*, та об'ємноцентрована кубічна решітка оксиду ітербію C-Yb₂O₃ (PDF № 87-2374), просторова група *Ia-3*. Отримані дані свідчать про те, що за таких умов взаємодія між вихідними компонентами не відбувається. При прожарюванні зразка за T = 1100 °С впродовж 10 год. інтенсивність рефлексів кубічної ГЦ решітки зменшується, що свідчить про утворення гетерогенного складу, основу якого складає твердий розчин на основі кубічної C-модифікації оксиду ітербію з незначними слідами іншої кубічної фази F-CeO₂ (рис. 1а). При підвищенні температури обробки до 1500 °С (10 год.) спостерігається утворення лише кубічних твердих розчинів C-Yb₂O₃ (рис. 1б). Отриманий результат підтверджує викладене вище припущення про те, що для впорядкування фази типу перовскиту з перебудовою кристалічної решітки оксидної фази, необхідно триваліша термічна обробка. Згідно даних РФА, прожарювання зразка (50 год.) за температури 1500 °С призводить до утворення гетерогенної суміші. Аналіз даних вказує на те, що новоутворені рефлекси на дифрактограмі (рис. 1в) відповідають впорядкованій фазі CeYbO₃, яка кристалізується в структурі типу перовскиту з ромбічним викривленням. Отже, в зазначених умовах зареєстроване утворення гетерогенної суміші C-Yb₂O₃ та CeYbO₃.

Натомість, при дослідженні фазових рівноваг подвійної системи CeO₂-Yb₂O₃, із застосуванням хімічного синтезу вихідних оксидів, було встановлено відсутність впорядкованої фази типу перовскиту [15]. Можливо припустити, що для отримання даної фази необхідно використовувати вихідний матеріал нанометрового розміру, який в даному контексті, характеризується зміною фізико-хімічних властивостей. Зокрема, при зменшенні розміру нанокристалів CeO_{2-x} на їх поверхні відбувається відновлення частини катіонів Ce⁴⁺ з утворенням катіонів Ce³⁺. Як відомо, параметри елементарних комірок більшості речовин зменшуються вна-

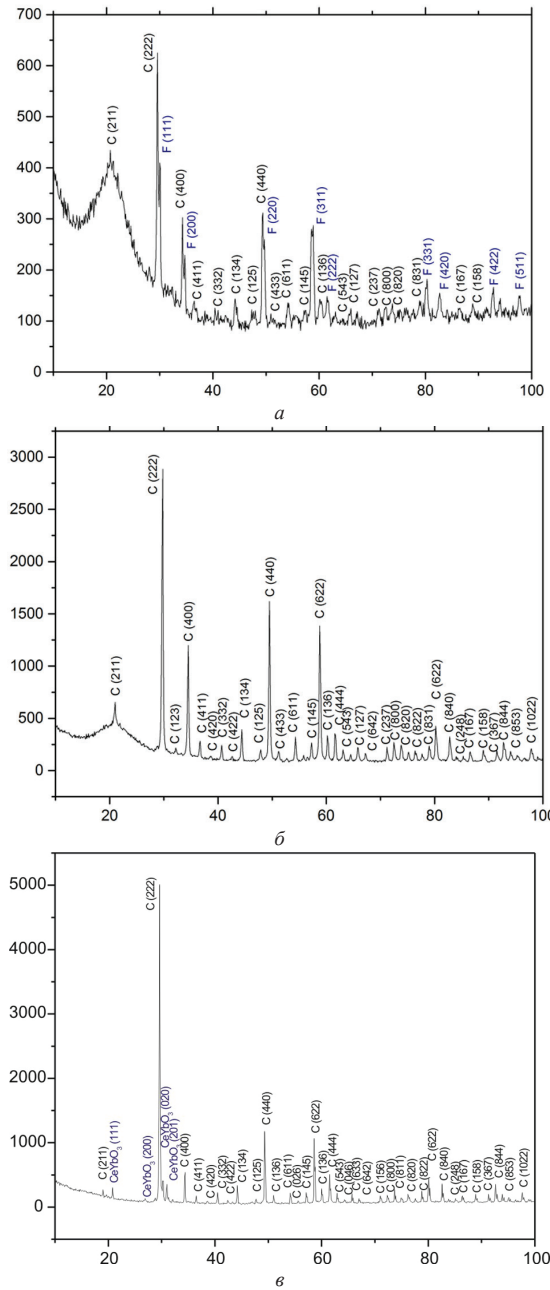


Рис. 1. Дифрактограми зразків кераміки (5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3), отриманої після проведення термообробки: а – $T = 1100$ °C, 10 год.; б – $T = 1500$ °C, 10 год.; в – $T = 1500$ °C, 50 год.

Fig. 1. XRD-patterns of the ceramic samples (5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3) obtained after heat treatment at: а – $T = 1100$ °C, 10 h; б – $T = 1500$ °C, 10 h; в – $T = 1500$ °C, 50 h.

слідок збільшення поверхневого натягу [16]. Водночас, для деяких оксидних сполук, зокрема, CeO_2 , параметр елементарної комірки збільшується при зменшенні розміру частинок. Даний факт обумовлений зменшенням ступеня окиснення катіонів внаслідок видалення частини кисню на поверхню та утворення кисневих вакансій, і, як наслідок, часткового або повного відновлення Ce^{4+} до Ce^{3+} . Таке положення було підтверджено в ході проведеного нами дослідження. Встановлено, що для складу зразка, який містить 5 мол. % CeO_2 і 95 мол. % Yb_2O_3 , параметр елементарної комірки кубічних твердих розчинів С-типу, отриманих хімічним методом, становить $a = 1,0438$ нм [12], а для зразка, отриманого методом механосинтезу параметр елементарної комірки дещо збільшується і дорівнює $a = 1,0447$ нм.

Таким чином, показано, що на відміну від рівноважних умов, за яких було отримано однофазний зразок твердого розчину С-типу [12], при впровадженні механосинтезу та прожарюванні суміші нанорозмірних оксидів церію та ітербію за температури 1500°C протягом 50 год. спостерігалось утворення гетерогенної суміші, до складу якої увійшли тверді розчини С- Yb_2O_3 та впорядкована фаза типу перовскиту CeYbO_3 . Беручи до уваги факт, що наявність фази перовскиту у складі кераміки встановлено лише після 50 год. прожарювання суміші оксидів церію та ітербію за $T = 1500^\circ\text{C}$, можна стверджувати, що для упорядкування структури зразка з отриманням фази перовскиту необхідно проведення довготривалої термічної обробки. Утворення незначної кількості впорядкованої фази типу перовскиту в даному складі зразка обумовлено тим, що стехіометричний склад даної сполуки відповідає співвідношенню 50 % CeO_2 – 50 % Yb_2O_3 , якого не було задано у вихідній суміші 5 % CeO_2 – 95 % Yb_2O_3 , відповідно.

Наявність в структури кераміки на основі оксидів церію та ітербію у співвідношенні оксидів РЗЕ 5 мол.% : 95 мол.% впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 було доведено за допомогою ЕПР дослідження.

Залежності інтенсивності спектрів поглинання ЕПР наноматеріалу, до складу якого входить 5 мол. % CeO_2 і 95 мол. % Yb_2O_3 , від режиму його термічної обробки, наведено на рис. 2. Результати вимірювання свідчать про суттєвий вплив температури обробки на спектроскопічні характеристики керамічного матеріалу.

Зокрема, в ЕПР спектрі вихідного зразка, зневодненого при $T = 120^\circ\text{C}$ без подальшого прожарювання, наявні лінії на 1508 і 3502 G, які характеризують індивідуальні оксиди CeO_2 та Yb_2O_3 з g-фактором 3,893 та 2,025, відповідно, між якими не відбувається жодної структурної взаємодії.

В зразку, який пройшов термічну обробку за $T = 1100^\circ\text{C}$, проявилися зміни інтенсивності та ширини спектральної лінії оксиду Yb_2O_3 , які відповідають появі в спектрі ЕПР лінії катіона Yb^{3+} при незмінних характеристиках стану оксиду церію на 1550 G.

В зразку після термообробки за $T = 1500^\circ\text{C}$ в спектрі ЕПР Yb_2O_3 наявні G лінії: 3911, 4196, 4456, 5084, 5495 і 5854 з відповідними значеннями g-фактору 1,72, 1,611, 1,522, 1,354, 1,254 і 1,188. Отримані результати вказують на наявність кількох фаз. Встановлено, що структура отриманого за $T = 1500^\circ\text{C}$ (50 год.) наноматеріалу складається із структурних елементів кубічної та ромбічної сингоній. Лінії на 2,96, 1,279, 1,17 відповідають ромбічній фазі. На підставі даних рентгенофазового аналізу ромбічну фазу було охарактеризовано як впорядковану структуру

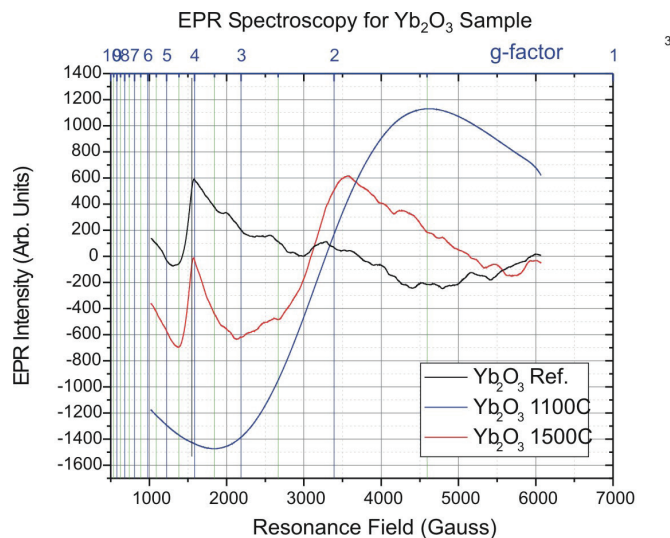


Рис. 2. Лінії поглинання ЕПР зразків складу 5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3 після термообробки за температур: 120, 1100, 1500 °С.

Fig. 2. EPR absorption lines of samples containing 5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3 that were obtained after heat treatment at the temperatures: 120, 1100, 1500 °C.

типу перовскиту. Зазначені лінії знаходяться на шкалі резонансного поля в ЕПР спектрі на 2120, 5378 і 5921 G. Лінії ЕПР на 1,611, 1,254, 1,279, 1,188 також відповідають ромбічній фазі $CeYbO_3$. Дані лінії знаходяться в ЕПР спектрі на 4196, 5495, 5378 і 5854 G на шкалі резонансного поля. Ітербій (III) в кристалах $CeYbO_3$ знаходиться в формі катіонів, локалізованих у вузлах решітки.

Також в керамічному матеріалі після термообробки 1500 °С, проявилися спектральні лінії на 1508, 3502 і 5495 G. Інтенсивність лінії на 1508 G максимальна та співвідноситься з появою в спектральних характеристиках зразка катіона Ce^{3+} . Даний факт вказує на частковий перехід катіону Ce^{4+} в катіон Ce^{3+} .

Кубічному твердому розчину С-типу відповідають лінії із значенням g-фактору 2,030 та 3,891. Інтенсивні лінії з даним g-фактором домінують в спектрах зразків, отриманих за всіх умов термообробки і знаходяться в спектрі на 1592 і 3250 G на шкалі резонансного поля. В даному випадку катіон Yb^{3+} відіграє роль головного іону в кристалічній структурі зразка.

Залежність інтенсивності експериментальних ліній ЕПР, виміряних для вихідного та прожарених зразків, повністю відповідає теоретичній моделі Лоренца (рис. 3, 4). Характерні параметри спектрів зразків (ширина, центр ваги спектра та форма ліній ЕПР) до та після прожарювання оксидної суміші, демонструють зміни в рамках *Найтовського Зсуву*. Висота ліній та площі під кривими зразків свідчать про лінійне зростання структурної перебудови під впливом температури, що супроводжується збільшенням кількості магнітних доменів.

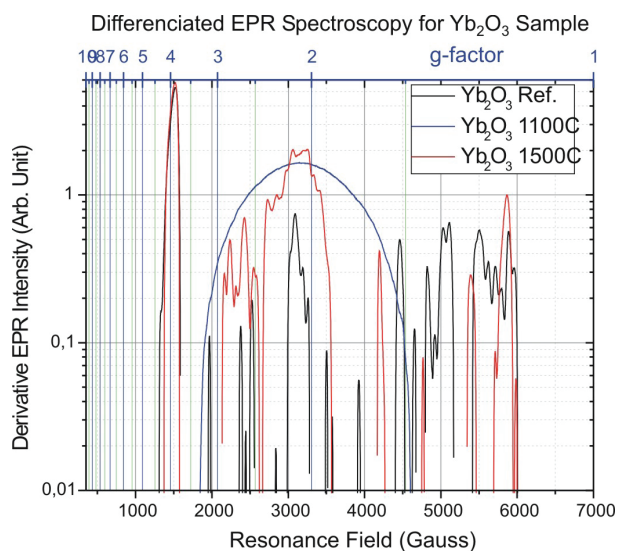


Рис. 3. Похідні від спектроскопічних ліній ЕПР зразків складу 5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3 та їх спектральні характеристики після обробки за температур: 120, 1100, 1500 °С.

Fig. 3. Derivatives from spectroscopic EPR lines of samples containing 5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3 and their widest characteristics after heat treatment at the temperatures: 120, 1100, 1500 °C.

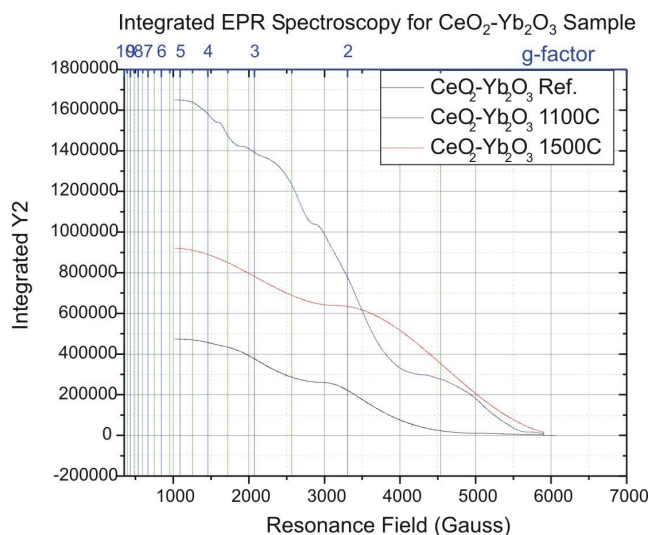


Рис. 4. Інтегровані лінії спектрів ЕПР зразків 5 мол. % CeO_2 – 95 мол. % Yb_2O_3 , залежно від температури термічної обробки, та їх відповідність теоретичній моделі Лоренца.

Fig. 4. Integrated lines of EPR spectra of the samples (5 mol. % CeO_2 – 95 mol. % Yb_2O_3) depending on the duration of heat treatment; their correspondence to theoretical Lorentz model.

ВИСНОВОК

Дослідження структуроутворення в подвійній системі діоксиду церію (5 мол. %) та оксиду ітербію (95 мол. %) за температур 120, 1100 та 1500 °C було проведене при комбінванні рентгенофазового аналізу та електронного парамагнітного резонансу. Отримані дані свідчать про зміну фазового складу і структури кераміки на основі CeO_2 і Yb_2O_3 під впливом температурної обробки вихідної суміші. Встановлення факту формування впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 при тривалій обробці за $T = 1500$ °C вихідної суміші нанопорошків CeO_2 і Yb_2O_3 виглядає важливим як з наукової, так і з практичної точки зору. Подальші дослідження мають бути спрямовані на вивчення стехіометричного складу впорядкованої фази типу перовскиту CeYbO_3 , меж концентраційного та температурного інтервалів її існування.

Робота виконана за підтримки МОН України проект № М/120-2019.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Giese E.C. Rare earth elements: Therapeutic and diagnostic applications in modern medicine 2: 2018. <https://doi.org/10.15761/CMR.1000139>
2. He L., Su Y., Lanhong J., Shi S. Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review. // J. Rare Earths. – 2015. – Vol. 33, N 8. – P. 791–799. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60486-5](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60486-5)
3. Huang Y., Liu J., Deng Y., Qian Y., Jia X., Ma M., Yang C., Liu K., Wang Z., Qu Sh., Wang Z. The application of perovskite materials in solar water splitting // J. Semicond. – 2020. – Vol. 41 – 011701. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011701>,
4. Вильданова М.Ф., Никольская А.Б., Козлов С.С., Карягина О.К., Ларина Л.Л., Шевалевский О.И., Альмяшева О.В., Гусаров В.В. Наноструктуры на основе системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ для перовскитных солнечных элементов // ДАН. – 2019. – Т. 484, № 6. – С. 712–715.
5. He J., Sunarso J., Zhu Y., Zhong Y., Miao J., Zhou W., Shao Z. High-performance non-enzymatic perovskite sensor for hydrogen peroxide and glucose electrochemical detection // Sens. Actuators B: Chem. – 2017. – Vol. 244. – P. 482-491. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.012>
6. Зеленько М.А., Неділько С.А., Дегтярьова К.В. Топопрвідні оксидні матеріали на основі 3d-металів та рідкісноземельних елементів // Фізика і хімія твердого тіла. – 2013. – Т. 14, № 1. – С. 108-114.
7. Pena M., Fierro J.L.G. Chemical structures and performances of perovskite oxides // Chem. Rev. – 2001. – Vol. 101. – P. 1981–2017.
8. Magnone E.A. Systematic Literature Review on BSCF-Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications // J. Fuel Cell Sci. Technol. – 2010. – N 6 (7). – 064001-064012
9. Mao Y., Zhou H., Wong S. S. Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide // Mater. Matters. – 2010. – Vol. 5,2, 50.
10. Ito K., Tezuka K., Hinatsu Y. Preparation, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat on Interlathanide Perovskites ABO_3 (A=La-Nd, B = Dy – Lu) // J. Solid State Chem. – 2001. – Vol. 157. – P. 173-179.
11. Malecka Malgorzata A., Burkhardt U., Kaczorowski D., Schmidt Marcus P., Goran D., Kepin'ski L. Structure and phase stability of nanocrystalline $\text{Ce}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{2-x/2-3/8}$ (Ln = Yb, Lu) in oxidizing and reducing atmosphere // J. Nanopart. Res. – 2009. – Vol. 11. – P. 2113 – 2124.
12. Andrievskaya E.R, Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Bykov A.I. Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600° C // J. Eur. Ceram. Soc. – 2019. – Vol. 39, N 9. – P. 2930-2935. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021>
13. Farle M. Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers // Reports on Progress in Physics. – 1998. – Vol. 61, N 7. – P. 755-826. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/7/001>
14. Spektrometer EPR SE/X 2547, Manual, Radiopan. – 2016.
15. Корніснко О.А. Взаємодія оксидів церію та ітербію при 1100 °C // Вісник Дніпропетровського університету. Серія Хімія. – 2016. – Т. 24, № 2. – С. 94–101. <https://doi.org/10.15421/081613>
16. Sun C., Xue D. Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2013. – Vol. 15, N 3-4. – P. 14414-14419.

Стаття надійшла до редакції 21.07.2020

**Е. Н. Лавриненко, А. И. Быков, Ю. Н. Батаев, Н. Н. Батаев,
О. А. Корниенко**

Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича
Национальной академии наук Украины, г. Киев, ул. Кржижановского, 3, 03142

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Температурная обработка смесей редкоземельных оксидов (РЗО) широко применяется для создания различных функциональных материалов технического назначения и позволяет получить материалы с заранее заданными свойствами. При помощи методов рентгенофазового анализа (РФА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) проведено исследование процесса структурообразования при термической обработке гомогенизированной механохимическим методом двойной смеси диоксида церия (5 мол.%) и оксида иттербия (95 мол.%) при температурах 120, 1100 и 1500 °С. Установлено изменение фазового состава и структуры керамики на основе CeO_2 и Yb_2O_3 при увеличении температуры и продолжительности прокаливания. В гетерогенном составе образца полученного после термообработки при $T = 1500$ °С в течение 50 ч, доказано наличие упорядоченной фазы типа перовскита CeYbO_3 . На спектрах ЭПР прослеживается влияние температурной обработки образцов в диапазоне от 120 до 1500 °С на интенсивность, форму и положение спектральных линий, значение g-фактора. Установлено, что термообработка смеси приводит к изменению спектральных ЭПР характеристик и свойств оксидов церия и иттербия. На основании данных ЭПР проведена интерпретация физических и химических изменений составляющих смеси (оксидов РЗЭ в заданном молярном соотношении) при ее обработке в указанном интервале температур. Установлено, что на образование упорядоченной фазы типа перовскита влияет не только повышение температуры, но и продолжительность термической обработки. Показано, что при всех режимах термообработки образца доминирует кубическая фаза $\text{C-Yb}_2\text{O}_3$.

Ключевые слова: диоксид церия, оксид иттербия, механосинтез, наночастицы РЗО, твердые растворы, перовскит, ЭПР

**О. М. Lavrynenko, O. I. Bykov, Y. M. Bataiev, M. M. Bataiev,
O. A. Kornienko**

Frantsevych Institute for Problems of Material Science of NAS of Ukraine, 3
Krzhyzhanovskii Str., Kyiv 142, Ukraine, 03142

INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE FORMATION OF STRUCTURES IN THE $\text{CeO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ SYSTEM

The heat treatment of mixtures of rare-earth oxides (REO) has been widely used to create various functional materials for technical purposes and it allows to get varies materials with predetermined properties. The process of the structure formation of a homogenized via mechanochemical method of double mixture of cerium dioxide (5 mol. %) and ytterbium oxide (95 mol. %) by application of heat treatment at temperatures 120, 1100 and 1500 °C was studied using of X-ray diffraction data (XRD) and electronic paramagnetic resonance (EPR). It was found the increase in temperature and duration of calcinations leads to change of the phase composition and structure of ceramics based on CeO_2 and Yb_2O_3 . Namely, XRD data show the presence of two separate phases such as ceria dioxide and ytterbium oxide when the initial mixture was heated at 120 °C. The heterogeneous solid solution based on C-modification of ytterbium oxide with admixture of another cubic F- CeO_2 phase was obtained when the sample

was sintered during 10 h at 1100 °C. The increase in temperature up to 1500 °C within 10 h led to the formation of the cubic C - Yb_2O_3 solid solution. The presence of an ordered phase likes $CeYbO_5$ perovskite was proved in the heterogeneous composition of the sample obtained after heat treatment at $T = 1500$ °C for 50 h. The EPR spectra show the influence of the temperature treatment of samples in the range from 120 to 1500 °C on the intensity, shape and position of the spectral lines, and the value of the g -factor. The spectral EPR characteristics and properties of cerium and ytterbium oxides are changed when the mixture heat treatment. Based on the EPR data, an interpretation of the physical and chemical changes in the constituents of the REE oxide mixture in a given molar ratio was carried out during its processing in the indicated temperature range. The formation of an ordered phase likes perovskite is affected not only by an increase in temperature, but also by the duration of the heat treatment. It is shown the cubic C - Yb_2O_3 phase is dominated under all heat treatment modes.

Key words: cerium dioxide, ytterbium oxide, mechanosynthesis, REO nanoparticles, solid solutions, perovskite, EPR.

REFERENCES

1. Giese E.C. *Rare earth elements: Therapeutic and diagnostic applications in modern medicine 2*: 2018. <https://doi.org/10.15761/CMR.1000139>
2. He L., Su Y., Lanhong J., Shi S. *Recent advances of cerium oxide nanoparticles in synthesis, luminescence and biomedical studies: a review*. *J. Rare Earths*, 2015, vol., 33, no 8, pp. 791–799. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(14\)60486-5](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(14)60486-5)
3. Huang Y., Liu J., Deng Y., Qian Y., Jia X., Ma M. Yang C., Liu K., Wang Z., Qu Sh., Wang Z. *The application of perovskite materials in solar water splitting*. *J. Semicond.*, 2020, vol. 41, 011701. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/41/1/011701>.
4. Vildanova M.F., Nikolskaya A.B., Kozlov S.S., Karyagina O.K., Larina L.L., Shevaleevskiy O.I., Almyasheva O.V., Gusarov V.V. *Nanostruktury na osnove sistemy ZrO_2 - Y_2O_3 dlya perovskitnykh solnechnykh elementov*. *DAN*, 2019, vol. 484, no 6, pp. 712–715. (in Russian)
5. He J., Sunarso J., Zhu Y., Zhong Y., Miao J., Zhou W., Shao Z. *High-performance non-enzymatic perovskite sensor for hydrogen peroxide and glucose electrochemical detection*. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2017, vol. 244, pp. 482–491. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2017.01.012>
6. Zelenko M.A., Nedilko S.A., Dehtiarova K.V. *Tokoprovodni oksydni materialy na osnovi 3d-metaliv ta ridkiszozemelnykh elementiv*. *Fizyka i khimiia tverdoho tila*, 2013, vol. 14, no 1, pp. 108–114. (in Ukrainian)
7. Pena M., Fierro J.L.G. *Chemical structures and performances of perovskite oxides*. *Chem. Rev.*, 2001, vol. 101, pp. 1981–2017.
8. Magnone E.A. *Systematic Literature Review on BSCF-Based Cathodes for Solid Oxide Fuel Cell Applications*. *J. Fuel Cell Sci. Technol.*, 2010, no 6 (7), pp. 064001–064012.
9. Mao Y., Zhou H., Wong S.S. *Synthesis, Properties, and Applications of Perovskite-Phase Metal Oxide*. *Mater. Matters*, 2010, vol. 5.2, 50.
10. Ito K., Tezuka K., Hinatsu Y. *Preparation, Magnetic Susceptibility, and Specific Heat on Interlanthanide Perovskites ABO_3 ($A = La-Nd$, $B = Dy - Lu$)*. *J. Solid State Chem.*, 2001, vol. 157, pp. 173–179.
11. Małeczka Małgorzata A., Burkhardt U., Kaczorowski D., Schmidt Marcus P., Goran D., Kepin'ski L. *Structure and phase stability of nanocrystalline $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-x/2-\delta}$ ($Ln = Yb, Lu$) in oxidizing and reducing atmosphere*. *J. Nanopart. Res.*, 2009, vol. 11, pp. 2113 – 2124.
12. Andrievskaya E.R., Kornienko O.A., Sameljuk A.V., Bykov A.I. *Interaction of ceria and ytterbia in air within temperature range 1500–600° C*. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2019, vol. 39, no 9, pp. 2930–2935. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.03.021>
13. Farle M. *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*. *Rep. Prog. Phys.*, 1998, vol. 61, no 7, pp. 755–826. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/61/7/001>
14. *Spektrometer EPR SE/X 2547*, Manual, Radiopan. 2016.
15. Korniienko O.A. *Vzaiemodiiia oksydiv tseriiu ta iterbiu pry 1100 °S*. *Visnyk Dnipropetrovskoho universytetu. Seriya Khimiia*, 2016, vol. 24, no 2, pp. 94–101. <https://doi.org/10.15421/081613> (in Ukrainian)
16. Sun C., Xue D. *Size-dependent oxygen storage ability of nano-sized ceria*. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, vol. 15, no 3–4, pp. 14414–14419.