

На правах рукописи

ВОЛКОВА ТАТЬЯНА ВИКТОРОВНА

**ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ЛОКАЛЬНОЙ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ НА ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ
 $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$**

01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Саранск – 2018

Работа выполнена на кафедре общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник НИЛ Оптической спектроскопии лазерных материалов Института физики и химии ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»
Рябочкина Полина Анатольевна

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЛ Магнитной радиоспектроскопии и квантовой электроники им. С.А. Альтшулера Института физики ФГАОУ ВО «Казанский (Приволжский) федеральный университет»
Семашко Вадим Владимирович

кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник НИЛ Спектроскопии дефектных структур ФГБУН Института физики твердого тела РАН
Бурмистров Илья Николаевич

Ведущая организация: ФГБУН Институт спектроскопии РАН

Защита диссертации состоится 10 октября 2018 г. в 14 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.166.01 при Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского по адресу: 603950, г. Нижний Новгород, проспект Гагарина, д. 23, корп. 3.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского и на сайте diss.unn.ru/843.

Автореферат разослан «__» _____ 201_ г.

Ученый секретарь
диссертационного совета:
Кандидат физико-математических наук

Марычев Михаил Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность и степень разработанности темы исследования

Монокристаллы на основе диоксида циркония с кубической структурой впервые были получены в конце 1960-х гг. в ФИАН СССР методом направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере» и получили название «фианиты» [1]. Они представляют собой твердые растворы диоксида циркония и различных оксидов: оксидов магния, кальция, стронция, скандия, бария, лантана, иттрия и редкоземельных элементов. Введение стабилизирующих оксидов в процессе синтеза кристаллов ZrO_2 позволяет предотвратить характерные для него фазовые переходы, которые приводят к разрушению данного материала в цикле нагрева и охлаждения.

Позднее тем же методом из расплава были получены монокристаллы частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСЦ), характеризующиеся тетрагональной структурой, в которых концентрации оксида-стабилизатора были ниже, чем концентрации, требуемые для образования кубических твердых растворов на основе ZrO_2 .

Наличие уникальных физико-химических свойств обеспечило широкие перспективы практического применения кристаллов стабилизированного и частично стабилизированного диоксида циркония [2], а также необходимость их дальнейших исследований с целью получения материалов с заданными свойствами.

Уже более ста лет назад было предложено использовать материалы на основе диоксида циркония в качестве твердых электролитов с кислород-ионной проводимостью. Данное свойство обусловлено наличием в кристаллической структуре твердых растворов на основе диоксида циркония кислородных вакансий, которые образуются в процессе частичного гетеровалентного замещения ионов циркония с валентностью $4+$ ионами стабилизирующего оксида меньшей валентности $2+$ или $3+$ [2]. Наличие кислородных вакансий и их расположение в кристаллической структуре кристаллов на основе диоксида циркония определяет многие физические свойства данных материалов, в том числе значительным образом влияет на их ионную проводимость [3].

В настоящее время применение материалов на основе диоксида циркония в качестве твердого электролита для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) связано с необходимостью решения целого ряда научных и технологических проблем, таких как получение материалов с повышенной проводимостью в диапазоне средних температур ($500-700^\circ\text{C}$), а также повышение стабильности электрофизических характеристик твердого электролита при рабочих температурах в течение длительного времени.

В соответствие с этим, выявление различных факторов таких, как фазовый состав и локальная кристаллическая структура, влияющих на величину кислород-ионной проводимости твердых растворов на основе диоксида циркония, является актуальной темой исследования.

Несмотря на значительное количество оригинальных научных работ и обзоров, посвященных исследованию фазового состава твердых растворов на основе диоксида циркония, актуальной остается задача определения фазового состава твердых растворов, соответствующих переходной области между кристаллами с тетрагональной и кубической структурами. Особую актуальность имеет выявление влияния фазового состава данных твердых растворов на их ионную проводимость.

Широко распространённым методом изучения локальной кристаллической структуры является метод оптической спектроскопии с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда.

В настоящее время в научной литературе представлены работы по изучению особенностей локальной кристаллической структуры твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ на основе диоксида циркония с наиболее распространенным стабилизирующим оксидом Y_2O_3 [3-5]. Однако в данных работах в качестве объектов исследования выступали либо поликристаллические образцы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_{0.5}\text{-Eu}_{0.5}$ [3-5], либо монокристаллы отдельных составов, которые были получены различными методами, включая методы кристаллизации из расплава с использованием светового нагрева [4, 5] и направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере» [5].

При этом в доступных нам литературных источниках не было обнаружено работ по выявлению особенностей локальной структуры монокристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидом гадолиния, при изменении Gd_2O_3 в широком диапазоне концентраций, полученных с использованием технологии направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере». Кроме того, отсутствуют работы по исследованию влияния дефектных комплексов с участием кислородных вакансий, образованных в кристаллах диоксида циркония, стабилизированных Gd_2O_3 , на ионную проводимость данных материалов.

В соответствии с этим, **целью** настоящей диссертационной работы являлось исследование особенностей фазового состава, локальной кристаллической структуры монокристаллов твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} - \text{Y, Gd}$), и их влияния на ионную проводимость данных материалов.

Для достижения поставленной цели ставились и решались следующие **задачи**:

1. выявление особенностей структуры твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} - \text{Y, Gd}$) методом ПЭМ;

2. исследование фазового состава кристаллов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd$) при изменении концентрации оксида-стабилизатора в широком диапазоне значений (2.7–38 мол.% Y_2O_3 ; 2.7–33 мол.% Gd_2O_3);

3. выявление особенностей локальной структуры кристаллов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd$) с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда;

4. исследование зависимости ионной проводимости от концентрации стабилизирующего оксида (Y_2O_3 ; Gd_2O_3) в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd$);

5. выявление взаимосвязи между фазовым составом, локальной кристаллической структурой твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd$) и ионной проводимостью данных материалов.

Научная новизна

1. Выполнены комплексные исследования фазового состава и локальной структуры кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидами иттрия и гадолиния в широком диапазоне составов от 2,7 до 38 мол.% R_2O_3 (где $R - Y, Gd$) и установлено их влияние на транспортные характеристики кристаллов этих твердых растворов.

2. Непосредственно на ориентированных кристаллах диоксида циркония, частично стабилизированных оксидом гадолиния, с концентрацией 2.7 и 3.6 мол.% Gd_2O_3 , методом рентгеновской дифракции установлено присутствие трансформируемой t и нетрансформируемой t' тетрагональных фаз и определены параметры их кристаллической структуры.

3. Показано наличие двойниковой структуры, образующейся при переходе высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную фазу, в кристаллах ZrO_2 с содержанием 8 мол.% Gd_2O_3 , при их исследовании методами просвечивающей электронной микроскопии, электронографии и спектроскопии комбинационного рассеяния света. Установлено, что при таком же содержании оксида иттрия в кристаллах ZrO_2 -8 мол.% Y_2O_3 отсутствует двойниковая структура, а структура кристаллов соответствует структуре t'' -фазы.

4. Установлено, что локальная структура твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3-Eu_2O_3$ ($R - Y, Gd$) определяется, главным образом, концентрацией стабилизирующих оксидов Y_2O_3 или Gd_2O_3 и практически не зависит от вида стабилизирующего оксида.

5. Показано, что снижение величины ионной проводимости в интервале концентраций стабилизирующих оксидов выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) обусловлено увеличением относительной доли позиций катионов Y^{3+} (Gd^{3+}) с кислородной вакансией в ближайшем кристаллическом окружении, а в интервале концентраций

выше 20 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) уменьшению величины ионной проводимости способствует образование двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении ионов Y^{3+} (Gd^{3+}).

Выявлено, что различие в значениях ионной проводимости для кристаллов ZrO_2 , содержащих 8 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3), обусловлено особенностями их фазового состава.

Практическое значение

Результаты исследований, полученные в настоящей диссертационной работе, могут быть использованы при выборе оптимальных составов твердых растворов на основе диоксида циркония при их применении для изготовления ТОТЭ.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа выполнена с использованием традиционных хорошо зарекомендовавших себя экспериментальных методов исследования. Для исследования особенностей формирования двойниковой структуры в кристаллах частично стабилизированного диоксида циркония применялся метод просвечивающей электронной микроскопии.

Исследования особенностей фазового состава кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 при изменении концентрации оксидов-стабилизаторов в широком диапазоне значений осуществлялось методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света.

С использованием методов оптической спектроскопии были проведены исследования особенностей их локальной кристаллической структуры.

При исследовании ионной проводимости кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 применялась методика, основанная на измерении значений удельного сопротивления в измерительной ячейке с использованием четырехзондового метода.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Кристаллы твердых растворов ZrO_2 -2.7 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 и ZrO_2 -3.6 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 характеризуются наличием двойниковой структуры. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида Gd_2O_3 уменьшаются размеры и изменяется габитус двойников. В кристаллах ZrO_2 -8 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 с кубической структурой присутствуют двойники тетрагональной фазы.

2. Кристаллы диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом гадолиния, с концентрациями оксида-стабилизатора 2.7, 3.6 мол.% Gd_2O_3 характеризуются наличием двух тетрагональных фаз: трансформируемой t и нетрансформируемой t' .

Для кристаллов ZrO_2 -8 мол.% Y_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 характерно наличие нетрансформируемой тетрагональной фазы t'' , в которой ионы кислорода занимают позиции, смещенные относительно соответствующих позиций в кристаллической решетке типа флюорита.

3. С увеличением в твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 концентрации стабилизирующих оксидов Y_2O_3 (Gd_2O_3) выше 8 мол.% возрастает относительная доля оптических центров ионов Eu^{3+} , имеющих кислородную вакансию в первой координационной сфере. Для области концентраций стабилизирующих оксидов Y_2O_3 (Gd_2O_3) выше 16 мол.% характерны оптические центры ионов Eu^{3+} с двумя кислородными вакансиями в ближайшем кристаллическом окружении.

4. Увеличение в твердых растворах ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , ZrO_2 - Gd_2O_3 - Eu_2O_3 относительной доли ионов Y^{3+} (Gd^{3+}), характеризующихся наличием кислородной вакансии в первой координационной сфере данных ионов, способствует уменьшению подвижности ионов кислорода и приводит к снижению величины ионной проводимости в области концентраций выше 12 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3). Дальнейшее уменьшение значений ионной проводимости в интервале концентраций выше 20 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) обусловлено образованием двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении ионов Y^{3+} (Gd^{3+}).

5. Наличие близкой к кубической t'' -фазы в кристаллах ZrO_2 -8 мол.% Y_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 способствует увеличению в них ионной проводимости.

Включения тетрагональной фазы в кристаллах ZrO_2 -8 мол.% Gd_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 приводят к меньшим значениям величины ионной проводимости по сравнению с кристаллами ZrO_2 -8 мол.% Y_2O_3 -0.1 мол.% Eu_2O_3 .

Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов, которые были представлены в настоящей диссертационной работе, обеспечиваются использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню, совокупностью хорошо апробированных экспериментальных и расчетных методов исследования, корректных теоретических представлений при анализе и интерпретации полученных экспериментальных результатов, а также воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Исследования, выполненные в ходе диссертационной работы, опираются на результаты работ, опубликованных по данной тематике ранее и приведенных в списке цитируемой литературы.

Основные результаты и положения настоящей работы представлены в статьях, опубликованных в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях и неоднократно обсуждались на научных семинарах и конференциях.

Личный вклад

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии. Автором лично выполнен обзор имеющихся в настоящее время литературных данных по теме диссертационной работы, осуществлены исследования фазового состава кристаллов на основе диоксида циркония методом комбинационного рассеяния света, проведены исследования спектрально-люминесцентных свойств ионов Eu^{3+} в кристаллах на основе диоксида циркония, а также произведена обработка всех полученных экспериментальных данных.

Синтез исследованных в настоящей диссертационной работе кристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и гадолиния, активированных ионами Eu^{3+} , был осуществлен в лаборатории «Фианит» Института общей физики РАН под руководством д.т.н. Е.Е. Ломоновой.

Исследование структуры и особенностей формирования двойниковой структуры кристаллов ЧСЦ методом просвечивающей электронной микроскопии было осуществлено совместно с к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. (НИТУ «МИСИС», г. Москва). Эксперимент по выявлению фазового анализа кристаллов на основе диоксида циркония методом рентгеновской дифракции был проведен совместно с к.ф.-м.н. Табачковой Н.Ю. (НИТУ «МИСИС», г. Москва) и к.ф.-м.н. Кяшкиным В.М. (МГУ им. Н.П. Огарева, г. Саранск). Измерения ионной проводимости кристаллов на основе диоксида циркония выполнены Курициной И.Е. (ИФТТ РАН, г. Черноголовка).

Постановка цели и задач диссертационного исследования, интерпретация полученных результатов и формулировка выводов осуществлена совместно с научным руководителем.

Апробация работы

Результаты исследований, вошедших в настоящую диссертационную работу, были представлены в виде докладов и обсуждались на следующих **конференциях и семинарах**: XVI International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (2015 г., Санкт-Петербург); 14, 15, 16 Международных научных конференциях-школах «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2015-2017 гг., Саранск); XLV научной конференции «Огаревские чтения» (2016 г., Саранск); XXV Съезде по спектроскопии (2016 г., Троицк); IX Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики» (2016 г., Санкт-Петербург); XX, XXI научно-практической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов (2016, 2017 гг., Саранск); XXIII Международной научной конференции «Оптика и спектроскопия конденсированных сред» (2017 г., Краснодар); XIV Международной конференции «Физика диэлектриков»

(2017 г., Санкт-Петербург); XXI Международной молодежной научной школе «Когерентная оптика и оптическая спектроскопия» (2017 г., Казань), научном семинаре № 165 ИЦЛМТ ИОФ РАН (2018 г., Москва, руководитель семинара – академик Осико В.В.).

Работа по теме диссертации была отмечена дипломом за лучший доклад на секции «Новые функциональные материалы» на 14-й Международной научной конференции-школе «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2015 г.).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (Проект РФФИ_а №16-02-00457).

Результаты исследований, представленных в настоящей диссертационной работе, опубликованы в **13 печатных работах [А1-А13]**, из них **3 статьи [А1-А3]** опубликованы в изданиях, входящих в перечень научных изданий ВАК, рекомендованных для публикации основных результатов диссертаций.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации составляет 167 страниц машинописного текста, включая 60 рисунков, 16 таблиц и библиографию, содержащую 158 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении представлено обоснование актуальности и степени разработанности выбранной темы диссертационного исследования, а также приведены цели и задачи диссертационной работы.

Первая глава представляет собой обзор имеющихся в настоящее время литературных данных, которые посвящены исследованию структуры и свойств кристаллов на основе диоксида циркония.

В параграфе 1.1 обсуждаются особенности кристаллической структуры твердых растворов на основе диоксида циркония, а также особенности их фазового состава в зависимости от концентрации вводимого оксида-стабилизатора.

В параграфе 1.2 рассмотрены имеющиеся на данный момент работы, посвященные исследованию локальной кристаллической структуры твердых растворов на основе диоксида циркония.

В параграфе 1.3 представлены данные об ионной проводимости кристаллических материалов на основе диоксида циркония, а также рассмотрены факторы, влияющие на ионную проводимость данных материалов.

Вторая глава посвящена характеристике объектов исследования, а также описанию методов исследования структуры, фазового состава, спектрально-люминесцентных характеристик и транспортных свойств кристаллов на основе диоксида циркония.

В третьей главе приводятся результаты исследования структуры и фазового состава твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ с различной концентрацией оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 , а также результаты их сравнительного анализа.

В параграфе 3.1 представлены результаты исследования структуры твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ с различной концентрацией оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 методом просвечивающей электронной микроскопии.

Выявлено, что кристаллы $0.1Eu_2O_3-2.7 YSZ$, $0.1Eu_2O_3-3.6 YSZ$, $0.1Eu_2O_3-2.7 GdSZ$, $0.1Eu_2O_3-3.6 GdSZ$ характеризуются наличием развитой двойниковой структуры. Для кристаллов ZrO_2 с содержанием оксида-стабилизатора 8 мол.% Gd_2O_3 выявлено наличие двойников тетрагональной фазы.

Для кристаллов ZrO_2 с концентрацией выше 8 мол.% для Y_2O_3 и выше 12 мол.% для Gd_2O_3 , соответственно, двойниковая структура не наблюдается, для них характерно наличие лишь отдельных дислокаций.

В параграфе 3.2 приведены результаты исследования фазового состава твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ с различной концентрацией оксида-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 , полученные методами рентгеновской дифракции, спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и электронографии.

С использованием метода рентгеновской дифракции и спектроскопии КРС (рисунок 1) выявлено, что кристаллы $0.1Eu_2O_3-2.7 YSZ$, $0.1Eu_2O_3-3.6 YSZ$, $0.1Eu_2O_3-2.7 GdSZ$, $0.1Eu_2O_3-3.6 GdSZ$ характеризуются тетрагональной структурой. Анализ дифрактограмм данных кристаллов свидетельствует о наличии в них двух тетрагональных фаз – трансформируемой t и нетрансформируемой t' , отличающихся параметром тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$).

Результаты, полученные методом рентгеновской дифракции для кристаллов ZrO_2 в области концентраций 8-38 мол.% Y_2O_3 (8-33 мол.% Gd_2O_3), свидетельствуют о том, что они характеризуются кубической кристаллической структурой.

Однако методами электронографии и спектроскопии КРС (рисунок 1) в кристалле $0.1Eu_2O_3-8 YSZ$ выявлено наличие тетрагональной нетрансформируемой фазы t'' , близкой к кубической и характеризующейся смещением ионов кислорода относительно соответствующих положений в структуре флюорита.

Анализ дифрактограммы кристалла ZrO_2 с концентрацией 8 мол.% Gd_2O_3 свидетельствуют о том, что его структура соответствует кубической, но линия дифрактограммы, характерная для кубической фазы, является ассиметричной. Полученная для кристалла $0.1Eu_2O_3-8 GdSZ$ электронограмма и спектр КРС, представленный на рисунке 1, свидетельствуют о том, что наблюдаемая на дифрактограмме асимметрия связана с наличием в нем включений тетрагональной фазы.

Особенности спектров КРС, выявленные для кристаллов $0.5Eu_2O_3-38 YSZ$ и $0.1Eu_2O_3-33 GdSZ$, по сравнению со спектрами КРС для кубических твердых растворов на основе диоксида циркония обусловлены наличием в них эффекта частичного упорядочения структуры по кислородным вакансиям, который в большей степени проявляется для кристаллов $0.1Eu_2O_3-33 GdSZ$ (рисунок 1).

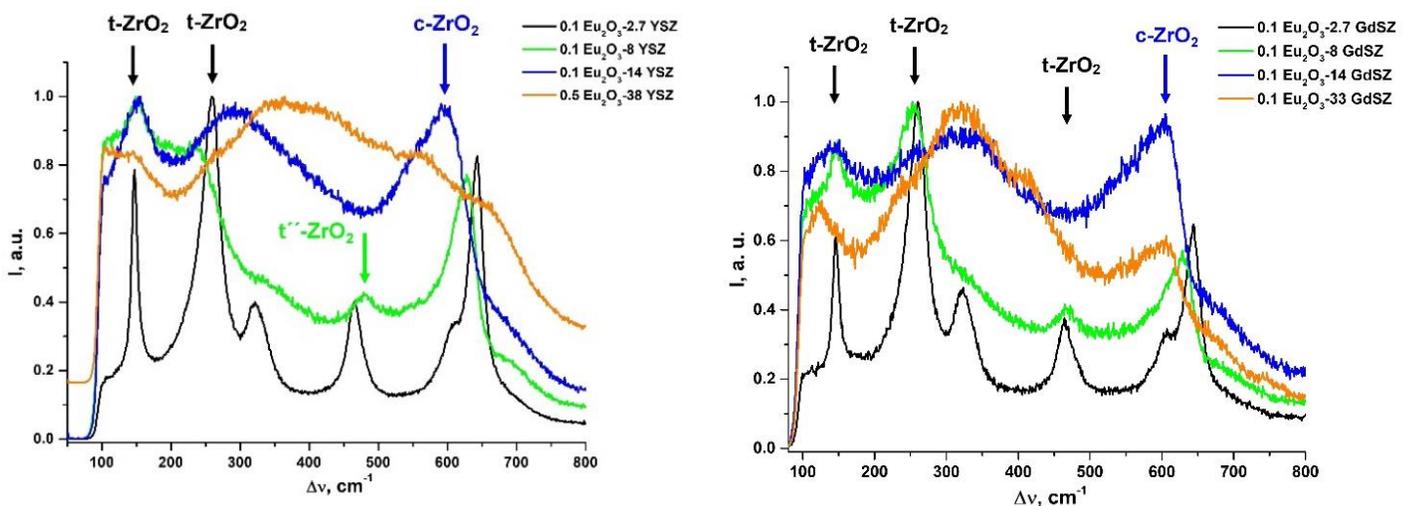


Рисунок 1 – Спектры КРС кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$, $T = 300 K$, $\lambda_{возб}=633 nm$.

Четвертая глава посвящена результатам исследования локальной структуры кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда.

В параграфе 4.1 представлены результаты исследования особенностей формирования различных оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ при вариации концентрации оксида-стабилизатора Y_2O_3 .

На рисунках 2, 3 представлены спектры люминесценции кристаллов ZrO_2 с концентрацией стабилизирующего оксида 2.7, 3.6, 8.0, 14, 38 мол.% Y_2O_3 , зарегистрированные для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ и $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровни 5L_6 ($\lambda_{возб}=351 nm$) и 5D_1 ($\lambda_{возб}=532 nm$) при $T=77 K$, соответственно.

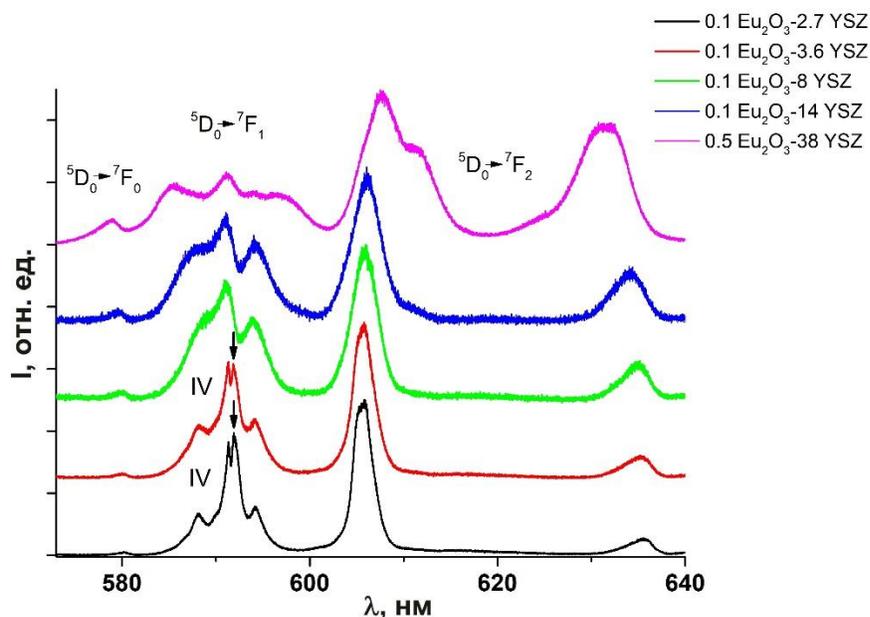


Рисунок 2 – Спектры люминесценции для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5L_6 ($\lambda_{\text{возб}}=351$ нм) при $T=77$ К: 2.7, 3.6, 8.0, 14, 38 мол.% Y_2O_3 .

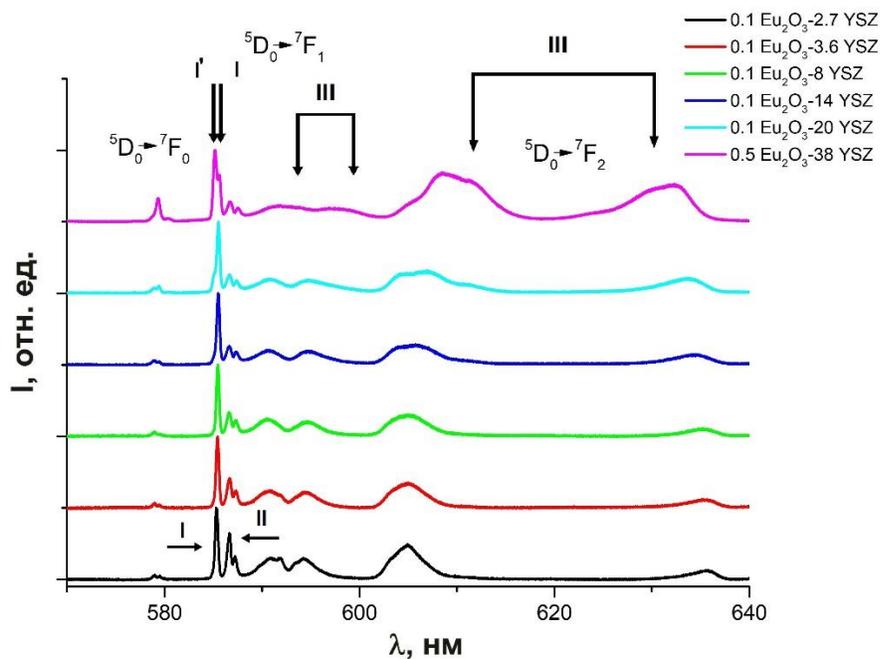


Рисунок 3 – Спектры люминесценции для кристаллов ZrO_2 - Y_2O_3 - Eu_2O_3 , обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{\text{возб}}=532$ нм) при $T=77$ К: 2.7, 3.6, 8.0, 14, 20, 38 мол.% Y_2O_3 .

Принимая во внимание результаты, полученные ранее в работах [3-5], а также из анализа спектров люминесценции, зарегистрированных для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровни 5D_1 и 5L_6 при $T=300$ К и

$T=77$ К излучением с $\lambda_{\text{возб}}=532, 527$ нм и 351 нм для концентрационного ряда твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y} (\text{Y}_2\text{O}_3)_x (\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ ($x=0.027-0.38$; $y=0.001; 0.005$), были выявлены следующие особенности локального окружения ионов Eu^{3+} в зависимости от изменения концентрации Y_2O_3 данных структурах.

В области концентраций Y_2O_3 2.7 мол. % и 3.6 мол. % доминирующими позициями для ионов Eu^{3+} являются позиции, в которых ион Eu^{3+} расположен в центре восьмивершинника с симметрией локального окружения близкой к D_{2d} (центры типа IV – рисунок 2), а также восьмикоординированные позиции ионов Eu^{3+} , имеющие вакансию во второй координационной сфере, с симметрией локального окружения C_1 (центры типа II – рисунок 3).

С увеличением концентрации стабилизирующего оксида выше 8 мол.% Y_2O_3 возрастает относительная интенсивность линий, относящихся к оптическим центрам ионов Eu^{3+} , в которых ионы Eu^{3+} окружены семью ионами кислорода (центры типа I – рисунок 3), относительно интенсивности спектральных линий, соответствующих оптическим центрам типа II.

В области концентраций оксида-стабилизатора 20, 30, 38 мол.% в спектрах люминесценции наблюдаются дополнительные линии, соответствующие оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа III, которые имеют две кислородные вакансии в диагональных позициях на грани кубической кристаллической решетки. Позиции ионов Eu^{3+} в центрах типа III аналогичны позициям ионов Y^{3+} с точечной симметрией C_2 в структуре Y_2O_3 (дефекты Y_2O_3 -типа) (центры типа III – рисунок 3).

Линии, характерные для указанных выше оптических центров ионов Eu^{3+} , на рисунках 2, 3 показаны стрелками.

Из анализа спектров люминесценции для переходов $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (рисунок 3) и $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ (рисунок 4) ионов Eu^{3+} для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с концентрацией Y_2O_3 выше 16 мол.% выявлены оптические центры ионов Eu^{3+} , характеризующиеся семикоординированным кислородным окружением с наличием кислородной вакансии как в первой, так и в ближайшей к ней координационных сферах (центры типа I' – рисунок 4).

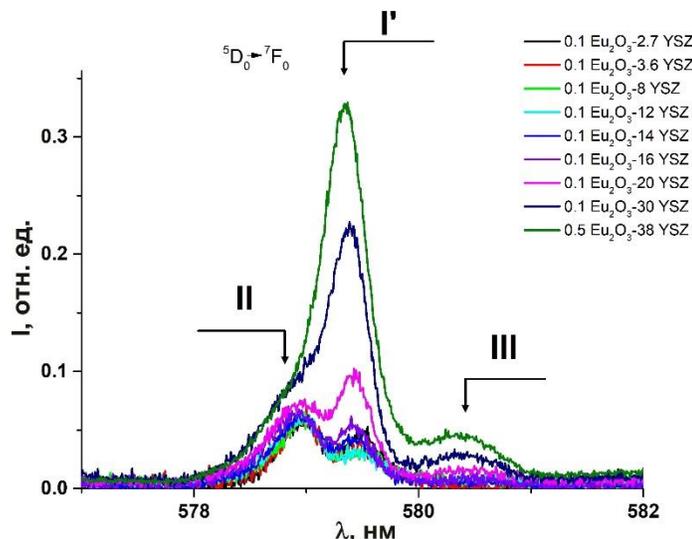


Рисунок 4 – Спектры люминесценции для кристаллов $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$ для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{\text{возб}}=532$ нм) при $T=77$ К.

Представленные в параграфе 4.1 результаты сравнительного анализа значений отношения интегральных интенсивностей для сверхчувствительного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и магнитодипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu^{3+} (таблица 1), а также «эффективного» времени жизни уровня 5D_0 ионов Eu^{3+} для кристаллов $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$ с различными значениями концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 свидетельствует об увеличении относительной доли низкосимметричных оптических центров ионов Eu^{3+} с увеличением концентрации Y_2O_3 .

Таблица 1. Значения отношений интегральных интенсивностей для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu^{3+} для кристаллов $ZrO_2\text{-}Y_2O_3\text{-}Eu_2O_3$

Кристалл	Отношение интегральных интенсивностей для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	
	$\lambda_{\text{возб}}=532$ нм	
	$T=300$ К	$T=77$ К
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7YSZ	1.1	0.9
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6YSZ	1.1	0.9
0.1Eu ₂ O ₃ -8YSZ	1.1	0.9
0.1Eu ₂ O ₃ -12YSZ	1.3	1.1
0.1Eu ₂ O ₃ -14YSZ	1.3	1.2
0.1Eu ₂ O ₃ -16YSZ	1.4	1.1
0.1Eu ₂ O ₃ -20YSZ	1.6	1.5
0.1Eu ₂ O ₃ -30YSZ	2.1	2.0
0.5Eu ₂ O ₃ -38YSZ	2.7	3.3

В параграфе 4.2 приведены результаты исследования особенностей формирования различных оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при вариации концентрации оксида-стабилизатора Gd_2O_3 .

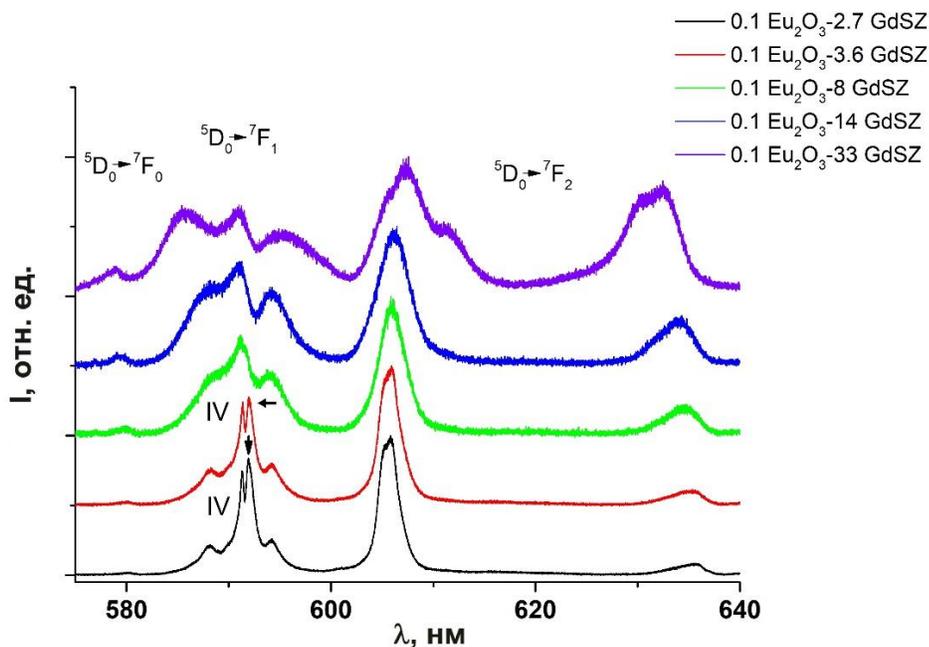


Рисунок 5 – Спектры люминесценции для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, обусловленные переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень ${}^5\text{L}_6$ ($\lambda_{\text{возб}}=351$ нм) при $T=77$ К: 2.7, 3.6, 8.0, 14, 33 мол.% Gd_2O_3 .

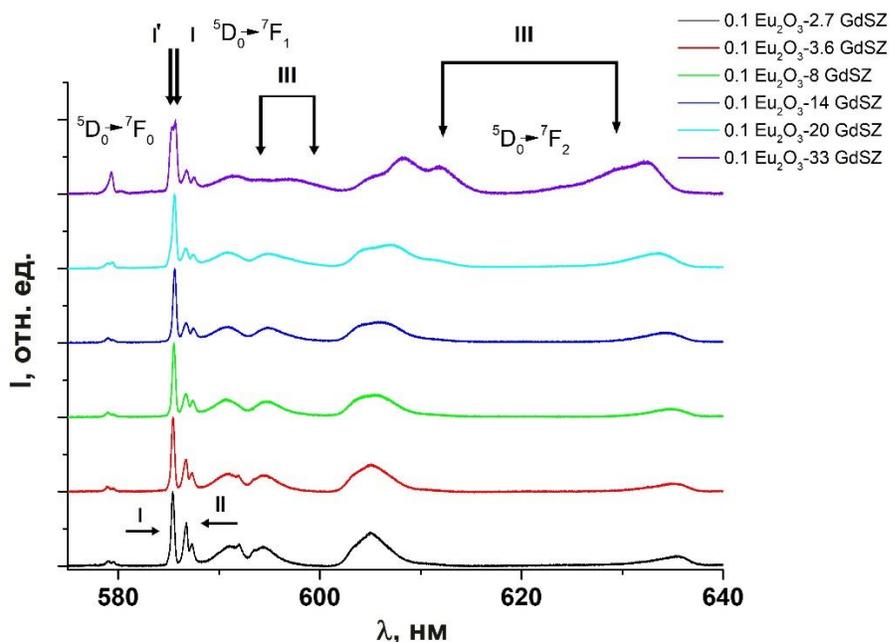


Рисунок 6 – Спектры люминесценции для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$, обусловленные переходами ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ и ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень ${}^5\text{D}_1$ ($\lambda_{\text{возб}}=532$ нм) при $T=77$ К: 2.7, 3.6, 8.0, 14, 20, 33 мол.% Gd_2O_3 .

Анализ спектров люминесценции, зарегистрированных для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровни 5D_1 и 5L_6 при $T=300$ К и $T=77$ К излучением с $\lambda_{\text{возб}}=532, 527$ нм и 351 нм для концентрационного ряда твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x(\text{Eu}_2\text{O}_3)_y$ ($x=0.027-0.33$; $y=0.001$), свидетельствуют о том, что локальная структура кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ формируется аналогичным образом по отношению к кристаллам $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$.

Параграф 4.3 посвящен результатам сравнительного анализа локального окружения ионов Eu^{3+} в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ при вариации концентрации оксидов-стабилизатора Y_2O_3 и Gd_2O_3 , соответственно.

Выявлено, что доминирующий тип оптических центров ионов Eu^{3+} в твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ определяется концентрацией оксида-стабилизатора и практически не зависит от вида (Y_2O_3 , Gd_2O_3) стабилизирующего оксида. Исключением является тот факт, что в спектрах люминесценции для кристаллов ZrO_2 в области концентраций $20-33$ мол.% Gd_2O_3 в отличие от спектров люминесценции для кристаллов ZrO_2 в области концентраций $20-38$ мол.% Y_2O_3 спектральные линии, соответствующие оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа III (наличие двух вакансий кислорода вдоль диагонали грани кристаллической решетки), проявляются наиболее отчетливо. Данный факт коррелирует с тем, что структурирование спектров КРС для кристаллов $0.1\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-33GdSZ}$, связанное с эффектом упорядочения структуры по кислородным вакансиям, в этих кристаллах проявляется в большей степени по сравнению с кристаллами $0.5\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-38YSZ}$.

В параграфе 4.3 представлены результаты количественной оценки относительной доли основных видов оптических центров ионов Eu^{3+} в твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с различными значениями Y_2O_3 и Gd_2O_3 , выявленных нами методом оптической спектроскопии. Для этого применялась методика, основанная на сравнении расчетных и определенных методом рентгеновской дифракции экспериментальных значений параметра кристаллической решетки (d) этих кристаллов.

Расчет d выполнялся по формуле (1):

$$d = A \left[R_{\text{Zr}} + R_o + \frac{\sum P_k m_k \Delta R_k}{100 + \sum_{k=1}^n m_k (P_k - 1)} \right], \quad (1) [6]$$

где $A=2.31$, R_{Zr} и R_o – радиусы ионов циркония и кислорода, P_k – количество ионов каждого из стабилизирующих элементов в молекуле оксида, m_k – количество k -го стабилизирующего оксида, выраженное в мол. %, ΔR_k – разность радиусов k -го стабилизирующего элемента и циркония, n – количество стабилизирующих добавок.

При расчете значений параметра решетки d по формуле (1) учитывались два различных случая:

1) учитывались относительные доли восьми-, семи- и шестикоординированных катионных позиций для случая равновероятного распределения (распределение Бернулли) кислородных вакансий по узлам кристаллической решетки;

2) учитывались относительные доли восьми-, семи- и шестикоординированных катионных позиций для случая неравновероятного распределения кислородных вакансий, основанного на термодинамической модели, предложенной в работе [8], с использованием распределения Больцмана.

Соответствующие результаты, полученные для описанных выше случаев 1), 2), приведены на рисунке 7 (кривые 1, 2).

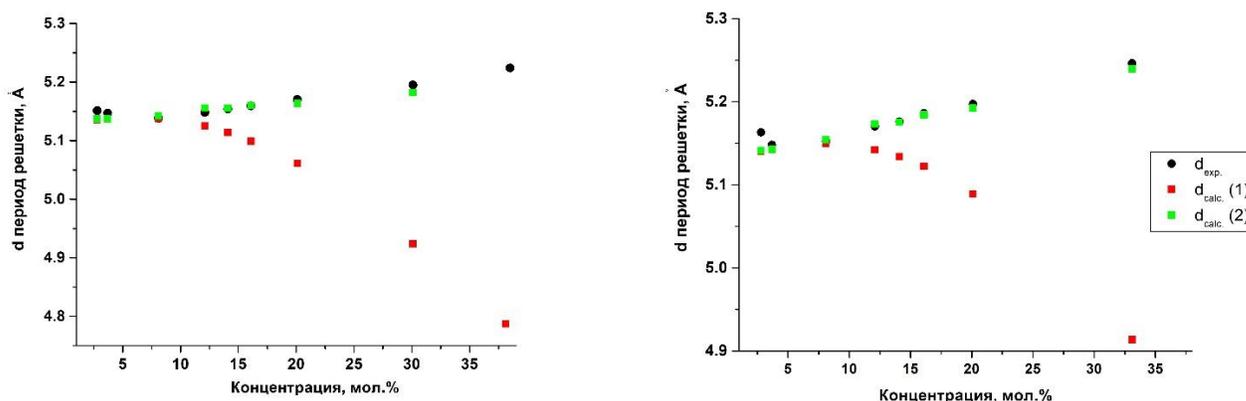


Рисунок 7 – Зависимости значений параметра кристаллической решетки d , полученные экспериментально и рассчитанные для случаев 1), 2) для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$.

Наилучшее соответствие экспериментальных и расчетных данных наблюдается для значений параметра решетки кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$, для случая неравновероятного распределения кислородных вакансий по узлам кристаллической решетки. Соответствующие данному случаю относительные доли для восьми-, семи- и шестикоординированных позиций катионов (Y^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+}) представлены в таблице 2.

Таблица 2. Значения относительных долей восьми-, семи-, шестикоординированных позиций катионов (Y^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+}) для случая неравновероятного распределения кислородных вакансий

Кристалл $ZrO_2-R_2O_3-Eu_2O_3$, где R – Y, Gd	Расчет для случая (2)			
	α_8	α_7	α_6	α_7/α_8
0.1Eu ₂ O ₃ -2.7 R ₂ O ₃	0.9	0.1	0.0	0.1
0.1Eu ₂ O ₃ -3.6 R ₂ O ₃	0.9	0.1	0.0	0.1
0.1Eu ₂ O ₃ -8 R ₂ O ₃	0.7	0.3	0.0	0.4
0.1Eu ₂ O ₃ -12 R ₂ O ₃	0.6	0.3	0.1	0.5

0.1Eu ₂ O ₃ -14 R ₂ O ₃	0.6	0.3	0.1	0.5
0.1Eu ₂ O ₃ -16 R ₂ O ₃	0.5	0.4	0.1	0.8
0.1Eu ₂ O ₃ -20 R ₂ O ₃	0.4	0.4	0.2	1.0
0.1Eu ₂ O ₃ -30 R ₂ O ₃	0.3	0.5	0.2	1.7
0.1Eu ₂ O ₃ -33 R ₂ O ₃	0.3	0.5	0.2	1.7

Представленные в параграфах 4.1, 4.2, 4.3 результаты по изучению особенностей формирования локальной кристаллической структуры концентрационных рядов кристаллов (ZrO₂)_{1-x-y} (Y₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-0.38; y=0.001, 0.005) и (ZrO₂)_{1-x-y} (Gd₂O₃)_x (Eu₂O₃)_y (x=0.027-0.33; y=0.001) позволяет заключить, что в области концентраций выше 8 мол.% стабилизирующего оксида Y₂O₃ (Gd₂O₃) возрастает относительная доля катионных позиций, имеющих вакансию кислорода в ближайшем кристаллическом окружении. В области концентраций выше 16 мол.% возрастает относительная доля катионных позиций, имеющих две вакансии кислорода в ближайшем кристаллическом окружении.

В пятой главе приведены результаты исследования транспортных свойств кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ и показана их взаимосвязь с особенностями фазового состава и локальной кристаллической структуры данных кристаллов.

Параграф 5.1 посвящен обсуждению результатов исследования ионной проводимости кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃, а также в данном параграфе приведены результаты их сравнительного анализа.

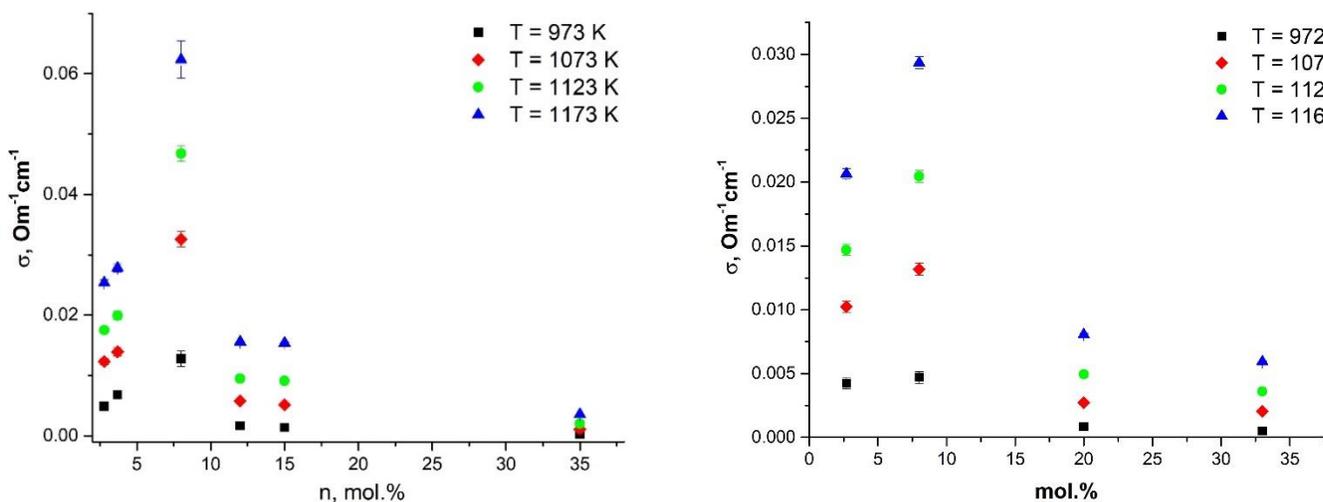


Рисунок 8 – Зависимости ионной проводимости от концентрации оксида-стабилизатора Y₂O₃ (Gd₂O₃) для кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ при температурах 973 К, 1073 К, 1123 К, 1173 К.

В параграфе 5.2 представлены результаты исследования взаимосвязи транспортных свойств кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$, $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ с фазовым составом и особенностями локальной структуры данных кристаллов.

Из рисунка 8 видно, что тетрагональные кристаллы ZrO_2 с концентрацией оксида-стабилизатора 2.7 и 3.6 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) характеризуются малыми значениями величины ионной проводимости, поскольку содержат относительно небольшое количество кислородных вакансий. При этом наличие границ двойников для кристаллов ZrO_2 с концентрацией оксида-стабилизатора от 2.7 до 3.6 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3), о чем свидетельствуют полученные в настоящей работе результаты ПЭМ, не влияет на значения ионной проводимости данных материалов.

В области оксида-стабилизатора 8 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) для кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ наблюдается максимальное значение ионной проводимости. Данный факт может быть обусловлен достаточным количеством активных кислородных вакансий в данных структурах. При этом для кристалла $0.1Eu_2O_3-8 YSZ$ увеличению величины ионной проводимости способствует наличие близкой к кубической высокопроводящей тетрагональной нетрансформируемой фазы t'' , характеризующейся небольшим смещением ионов кислорода относительно их положения в структуре флюорита, что способствует увеличению их подвижности в силу уменьшения энергии, необходимой для выхода из анионного узла. Для кристаллов $ZrO_2-8.0$ мол.% $Gd_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 характерны меньшие значения ионной проводимости по сравнению с кристаллами $ZrO_2-8.0$ мол.% $Y_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 , что обусловлено присутствием в кристаллах $ZrO_2-8.0$ мол.% $Gd_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 тетрагональной фазы, которая появляется в результате фазового перехода высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную. Свидетельством этого является наличие двойниковой структуры, возникающей для релаксации напряжений при фазовом переходе.

Снижение значений ионной проводимости в области концентраций оксида-стабилизатора выше 8 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3) в твердых растворах $ZrO_2-R_2O_3$, где $R - Y, Gd$ (рисунок 8) обусловлено изменением их локальной кристаллической структуры. С увеличением концентрации стабилизирующего оксида Y_2O_3 (Gd_2O_3) выше 8 мол.% наблюдается увеличение относительной доли позиций ионов Y^{3+} (Gd^{3+}) с кислородной вакансией в ближайшем кристаллическом окружении, что препятствует перемещению ионов кислорода.

В области концентраций стабилизирующего оксида Y_2O_3 (Gd_2O_3) выше 16 мол.% в кристаллической структуре твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ возрастает количество катионных позиций с двумя кислородными вакансиями в первой координационной сфере – дефектов Y_2O_3 -типа, а также количество позиций катионов, имеющих вакансию как в первой, так и в ближайшей к ней координационных сферах. Наличие таких дефектов ответственно за снижение подвижности ионов кислорода и

уменьшение величины ионной проводимости в диапазоне концентраций оксида-стабилизатора выше 16 мол.% Y_2O_3 (Gd_2O_3).

В заключении приводятся основные выводы и результаты диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ:

1) Выявлены особенности структуры твердых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ ($R - Y, Gd$), которые заключаются в следующем. В кристаллах с концентрациями стабилизирующих оксидов до 8 мол.% имеет место двойниковая структура. При увеличении концентрации стабилизирующего оксида уменьшаются размеры и изменяется габитус двойников.

В кристаллах ZrO_2-8 мол.% $Gd_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 , характеризующихся кубической структурой по данным рентгенодифракционного анализа, выявлено наличие двойниковой структуры. В кристаллах ZrO_2-8 мол.% $Y_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 двойниковая структура отсутствует, выявлены отдельные дислокации.

2) Исследование фазового состава кристаллов $ZrO_2-2.7, 3.6$ мол.% $Y_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 показало наличие двух тетрагональных фаз: трансформируемой t и нетрансформируемой t' с параметрами тетрагональности $c/\sqrt{2}a$ равными 1.016 (t), 1.006 (t') и 1.014 (t), 1.005 (t'); 1.016 (t), 1.005 (t') и 1.016 (t), 1.004 (t') для Gd_2O_3 и Y_2O_3 , соответственно. Установлено, что при концентрации стабилизирующего оксида иттрия от 12 до 38 мол.% и оксида гадолиния от 12 до 33 мол.% кристаллы имеют кубическую структуру типа флюорита.

В кристаллах $ZrO_2-8.0$ мол.% $Gd_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 обнаружено присутствие тетрагональной фазы. При этом кристаллы $ZrO_2-8.0$ мол.% $Y_2O_3-0.1$ мол.% Eu_2O_3 характеризуются фазой t'' , которая отличается от кубической тем, что ионы кислорода в ней смещены относительно характерных позиций в кристаллической решетке типа флюорита.

3) Установлено, что локальное окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ ($C_{Y_2O_3} = 2.7 - 38$ мол.%) и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ ($C_{Gd_2O_3} = 2.7 - 33$ мол.%), формируемое с участием кислородных вакансий по кислороду, определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит от вида стабилизирующего оксида (Y_2O_3, Gd_2O_3). Относительная доля позиций ионов Eu^{3+} (Y^{3+}, Gd^{3+}), в которых кислородная вакансия находится в ближайшей координационной сфере, возрастает при концентрациях стабилизирующего оксида (Y_2O_3, Gd_2O_3) выше 8 мол.%. Для твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Gd_2O_3-Eu_2O_3$ в области концентраций выше 16 мол.% стабилизирующего оксида (Y_2O_3, Gd_2O_3) наблюдаются шестикоординированные позиции ионов Eu^{3+} (Y^{3+}, Gd^{3+}) с наличием двух кислородных вакансий в ближайшей координационной сфере, расположенных вдоль диагонали на грани кубической кристаллической ячейки, аналогичные по локальному окружению

позициям ионов Eu^{3+} в кристаллах полупрозрачных оксидов (Y_2O_3 , Gd_2O_3), а также позиции катионов, характеризующиеся наличием вакансии как в первой, так и в ближайшей к ней координационных сферах.

Исследование особенностей локальной структуры кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} - \text{Y}$, Gd) с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда, а также спектроскопии КРС для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-38 мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-0.5 мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-33 мол.}\% \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ позволило выявить эффект частичного упорядочения по кислородным вакансиям.

4) Показано, что фазовый состав и локальная кристаллическая структура влияют на ионную проводимость твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} - \text{Y}$, Gd). Установлено, что наличие фазы t'' в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ способствует увеличению величины ионной проводимости, а увеличение относительной доли позиций ионов Y^{3+} (Gd^{3+}) с кислородной вакансией в первой координационной сфере снижает подвижность ионов кислорода, что приводит к уменьшению величины ионной проводимости в области концентраций выше 12 мол. % Y_2O_3 (Gd_2O_3). В области концентраций выше 20 мол. % Y_2O_3 (Gd_2O_3) снижению значений ионной проводимости способствует образование двух анионных вакансий в ближайшем кристаллическом окружении катиона.

5) Максимальное значение проводимости при содержании оксидов иттрия и гадолиния при 8 мол. % обусловлено, как преобладанием вакансий кислорода во второй координационной сфере, так и фазовым составом, характерным для t'' -фазы, обнаруженной в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$. Меньшие значения величины ионной проводимости для кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.}\% \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ по сравнению с $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ обусловлены тем, что в кристаллах $\text{ZrO}_2\text{-8.0 мол.}\% \text{Gd}_2\text{O}_3\text{-0.1 мол.}\% \text{Eu}_2\text{O}_3$ присутствует тетрагональная фаза, появляющаяся в результате фазового перехода высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную, свидетельством чего является наличие двойниковой структуры, возникающей для релаксации напряжений при фазовом переходе.

Публикации по теме диссертационного исследования:

[A1] Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin // Optics and spectroscopy. – 2017. – V. 122. – P. 580-587.

[A2] Borik, M.A. The impact of structural changes in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solution crystals grown by directional crystallization of the melt on their transport characteristics / M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova // Material letters. – 2017. – V. 205. – P. 186-189.

[A3] Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin, V.M. Kyashkin // Journal of luminescence. – 2018. – V. 200. – P. 66-73.

[A4] Volkova, T.V. Optical spectroscopy of rare-earth ions (Nd^{3+} , Eu^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) in crystals based on dioxide zirconia / T.V. Volkova, M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin // XVI International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. Book of abstracts. Saint Petersburg. – 2015. – P. 184.

[A5] Волкова, Т.В. Особенности структуры и спектрально-люминесцентных свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония, легированных ионами Eu^{3+} / Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин, Д.В. Мягков // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»: сб. тр. 14-й Международной научной конференции-школы. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. С. 91.

[A6] Волкова, Т.В. Оптические центры ионов Eu^{3+} в кристаллах диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, с тетрагональной и кубической структурой / Т.В. Волкова, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин, Н.Ю. Табачкова // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»: сб. тр. 15-й Международной научной конференции-школы. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. С. 97.

[A7] Волкова, Т.В. Спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в тетрагональных и кубических твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ / Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин // XXV Съезд по спектроскопии: сб. тезисов. – Москва: МПГУ, 2016. С. 214-215.

[A8] Волкова, Т.В. Спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ / Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин // Сборник трудов IX Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2016». – СПб: Университет ИТМО, 2016. С. 68.

[A9] Волкова, Т.В. Влияние дефектных комплексов с участием кислородных вакансий на физические свойства кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ / Т.В. Волкова, П.А. Рябочкина, М.А. Борик, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017): Материалы XIV Международной конференции. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017. С. 85-86.

[A10] Рябочкина, П.А. Спектрально-люминесцентные свойства ионов Eu^{3+} в кристаллах диоксида циркония частично стабилизированного и стабилизированного оксидами иттрия и гадолиния / П.А. Рябочкина, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, А.Н. Чабушкин // Физика диэлектриков (Диэлектрики-2017): Материалы XIV Международной конференции. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А.И. Герцена, 2017. С. 129-130.

[A11] Борик, М.А. Спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ с тетрагональной и кубической структурами / М.А. Борик, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин // Оптика и спектроскопия конденсированных сред: материалы XXIII Международной научной конференции (под науч. ред. В.А. Исаева, А.В. Лебедева). – Краснодар: Кубанский гос. ун-т, 2017. С. 258-261.

[A12] Жеряков, Д.В. Исследование локальной структуры кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ / Д.В. Жеряков, Т.В. Волкова, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, А.Н. Чабушкин // «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение»: сб. тр. 16-й Международной научной конференции-школы. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. С. 105.

[A13] Рябочкина, П.А. Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ / П.А. Рябочкина, Т.В. Волкова, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, В.М. Кяшкин, А.Н. Чабушкин // Когерентная оптика и оптическая спектроскопия: XXI Международная молодежная научная школа: сб. статей. – Казань: Издательство «ФЭН» АН РТ, 2017. С. 61-64.

Список цитируемой литературы

1. Татаринцев В.М., Александров В.И., Осико В.В., Прохоров А.М. Новый метод получения тугоплавких монокристаллов и плавящихся керамических материалов // Вестник РАН. Научные обзоры и сообщения. – 1973. – № 12. – С. 29-39.

2. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. – М.: Наука. – 2004. – 369 с.

3. Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. Relationship between local structures and ionic conductivity in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ studied by site-selective spectroscopy // Physical Review B. – 1991. – V. 44. – P. 9214–9222.

4. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site Selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias // Journal of Solid State Chemistry. – 1984. – V. 54. – P. 179–192.

5. Воронько Ю.К., Зуфаров М.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н., Цымбал Л.И. Спектроскопия и строение активаторных центров Eu^{3+} в частично стабилизированных

диоксидах циркония и гафния // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33. № 4. – С. 452–464.

6. Александров В.И., Вальяно Г.Е., Лукин Б.В., Осико В.В., Раутборт А.Е., Татаринцев В.М., Филатова В.Н. Структура монокристаллов стабилизированной двуокиси циркония // Неорганические материалы. – 1976. – Т.12. – С. 273-277.

7. Воронько Ю.К., Горбачев А.В., Соболев А.А. Комбинационное рассеяние света и строение кубических твердых растворов на основе диоксида циркония и гафния // Физика твердого тела. – 1995. – Т. 37. – С. 1939-1952.

8. Осико В.В. Термодинамика оптических центров в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-TR}^{3+}$ // Физика твердого тела. – 1965. – Т. 7. – С. 1294-1302.