ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ "НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ МОРДОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. Н.П. ОГАРЁВА"

На правах рукописи

ЛАРИНА НАТАЛЬЯ АНАТОЛЬЕВНА

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ ТВЁРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ZrO₂-Sc₂O₃, СОЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ ИОНАМИ, НА ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ

1.3.8 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Рябочкина П.А.

Саранск 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР17
1.1. Структура и фазовый состав твёрдых растворов на основе диоксида
циркония
1.2. Особенности локальной структуры твёрдых растворов на основе диоксида
циркония
1.3 Природа ионной проводимости в твёрдых растворах диоксида циркония 42
1.4 Характеристика факторов, влияющих на величину ионной проводимости
твёрдых растворов на основе диоксида циркония 49
1.4.1 Влияние фазового состава на величину ионной проводимости
1.4.2 Влияние размера ионного радиуса стабилизирующего оксида на
величину ионной проводимости 52
1.4.3 Влияние локальной структуры кристаллов на величину ионной
проводимости
1.4.4 Влияние высокотемпературного отжига на величину ионной
проводимости
ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ
ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ 63
2.1 Описание методов получения, термообработки и пробоподготовки
кристаллов ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ и ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ -R ₂ O ₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)63
2.2 Методы исследования фазового состава кристаллов ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ и ZrO ₂ -
Sc ₂ O ₃ -R ₂ O ₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)
2.2.1 Метод рентгеновской дифрактометрии
2.2.2 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света
2.3 Методы исследования структуры кристаллов ZrO_2 - Sc_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3
(где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)71
2.3.1 Метод оптической микроскопии
2.3.2 Метод просвечивающей электронной микроскопии

2.4 Применение методов оптической спектроскопии для исследования 2.4.1Методика регистрации спектров поглощения 73 2.4.22.4.32.5 Описание метода измерения ионной проводимости кристаллов на основе ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ИОННОГО РАДИУСА КАТИОНОВ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ОКСИДОВ НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ 3.1 Влияние ионного радиуса катионов Sc^{3+} , Yb^{3+} и Y^{3+} на локальную структуру 3.2 Влияние ионного радиуса катионов Yb³⁺ и Y³⁺ на ионную проводимость ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ОКСИДА Sc₂O₃ И ВИДА СОЛЕГИРУЮЩЕГО ОКСИДА R₂O₃ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO₂-Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)......94 4.1 Фазовый состав и структура кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃..... 94 4.3 Влияние условий роста на микроструктуру и фазовые превращения в кристаллах твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃ 102 4.4 Фазовый состав и структура кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) 109 4.5 Локальная структура кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R - Y, Yb, Gd, Ce, Tb).....116 4.6 Влияние условий роста на микроструктуру и фазовые превращения в кристаллах твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) ... 119

3

4.7 Взаимосвязь структурных особенностей и величины ионной проводимости
кристаллов твёрдых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (где R – Y, Yb, Gd,
Ce, Tb)
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЛИТЕЛЬНОЙ
ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИОННУЮ
ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO_2 - Sc_2O_3 , ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (R – Y,
Yb, Gd, Ce, Tb)
5.1 Влияние термообработки на структуру и фазовые превращения кристаллов
твёрдых растворов ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ 129
5.2 Влияние термообработки на структуру и фазовые превращения кристаллов
твёрдых растворов ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ -R ₂ O ₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) 132
5.3 Влияние термообработки на ионную проводимость кристаллов твёрдых
растворов ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ и ZrO ₂ -Sc ₂ O ₃ -R ₂ O ₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)139
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

введение

Стабилизированный диоксид циркония является твёрдым раствором диоксида циркония и оксидов II и III групп периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева или элементов редкоземельных (РЗ) металлов. Данный материал отличается уникальными физико-химическими свойствами, что объясняет его широкое применение в различных областях науки и техники [1–3]. Для него характерны высокие значения температуры плавления, прочности, твёрдости, показателя преломления, устойчивость к воздействию агрессивных сред, биологическая совместимость и др. Исключительно важным является наличие в твёрдых растворах диоксида циркония ионной проводимости при высоких температурах. Благодаря этому материалы на основе диоксида циркония широко используются для изготовления кислород-проводящих мембран различных электрохимических устройств, включая твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), газовые сенсоры, датчики парциального давления кислорода и т.д. [3–5]

Ионная проводимость в твёрдых растворах на основе диоксида циркония возникает из-за наличия в их кристаллической структуре кислородных вакансий, которые образуются в результате частичного гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} на ионы оксида меньшей валентности [6]. Вследствие взаимодействия вакансий с катионами стабилизирующего оксида образуются различные типы дефектных комплексов [7–12]. Образование таких комплексов увеличивает энергию активации миграции ионов кислорода и, следовательно, снижает проводимость материала [12, 13]. Вид образующихся комплексов определяется расположением кислородных вакансий относительно катионов циркония и легирующих примесей, т.е. локальной структурой кристаллов. Например, исследования, проведённые в работах [14–16], показывают, что увеличение доли ионов стабилизирующего оксида с вакансией в их ближайшем окружении приведёт к уменьшению ионной проводимости. В свою очередь, на положение кислородной вакансии относительно катионов в решётке влияет как кулоновское взаимодействие катионов и вакансий, так и упругие напряжения, возникающие при введении катионов с ионным радиусом отличным от радиуса иона циркония. Следует заметить, что также на величину ионной проводимости материалов на основе диоксида циркония значительным образом влияет их фазовый состав [14, 17].

Поэтому выявление различных факторов, к которым относятся фазовый состав, локальное окружение и величина ионного радиуса катионов стабилизирующего оксида, значительным образом влияющих на величину кислород-ионной проводимости материалов на основе ZrO₂, является важным и актуальным направлением исследования.

На данный момент в научной литературе представлено множество результатов исследований структуры, фазообразования, механических, оптических и транспортных характеристик твёрдых растворов на основе стабилизированного диоксида циркония [6, 18]. Наиболее изученными являются твёрдые растворы, в которых в качестве стабилизатора используется оксид иттрия (Y₂O₃). Изучению взаимосвязи между фазовым составом, локальной структурой и ионной проводимостью данных систем посвящены работы [14–16].

Среди стабилизирующих примесей диоксида циркония особое место занимает оксид скандия (Sc₂O₃). Исследования, выполненные в работах [10, 19, 20], показали, что материалы твёрдых растворов ZrO_2 -Sc₂O₃ обладают наивысшей ионной проводимостью среди всех твёрдых электролитов на основе диоксида циркония, особенно в высокотемпературном диапазоне (более 700 °C). Это связано с тем, что ионы Sc³⁺ и Zr⁴⁺ характеризуются близкими по значению ионными радиусами 0,087 и 0,084 нм, что обеспечивает снижение внутренних напряжений и, в свою очередь, снижает энергию активации миграции ионов кислорода [21, 22].

Стоит отметить, что ТОТЭ с электролитическими мембранами на основе систем ZrO_2 -Sc₂O₃ показывают наиболее высокие мощностные характеристики, по сравнению с мембранами на основе ZrO_2 -Y₂O₃. Кроме того, они позволяют снизить рабочую температуру топливного элемента, что весьма важно для повышения стабильности, срока службы и надёжности электрохимических устройств. Однако существенным недостатком материалов на основе соединений ZrO_2 -Sc₂O₃ является ухудшение их проводимости в процессе эксплуатации из-за нестабильного фазового состава. Причиной тому является наличие у $ZrO_2-Sc_2O_3$ фазового перехода из кубической фазы в ромбоэдрическую β -фазу ($Sc_2Zr_7O_{17}$) в интервале температур 300–500 °C [23, 24]. Кубическая фаза при фазовом переходе теряет стабильность, поэтому электрические свойства данного твёрдого раствора ухудшаются [25].

Для предотвращения перехода кубической фазы в ромбоэдрическую β -фазу и сохранения высокопроводящей кубической фазы проводят частичную замену оксида скандия в системе ZrO₂-Sc₂O₃ на другие оксиды. В качестве них выступают оксиды редкоземельных (CeO₂, Yb₂O₃, Gd₂O₃, Sm₂O₃) или других металлов (Y₂O₃, Bi₂O₃, Mn₂O₃, Al₂O₃ и др.) [25–38]. Такое солегирование позволяет предотвратить фазовый переход, и, следовательно, исключает высокотемпературную деградацию материала и сохраняет его высокую проводимость.

Представленные на данный момент в научной литературе исследования твёрдых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$, а также систем на их основе, содержащих большее количество компонент, в основном были посвящены изучению их структурных и транспортных свойств. Практически отсутствуют работы, посвящённые исследованию локальной структуры кристаллов и эффекта упорядочения дефектов в случае присутствия солегирующих оксидов в данных твёрдых растворах. Также остаются вопросы по выявлению взаимосвязи локальной структуры этих кристаллов с величиной их ионной проводимости. Кроме того, в научной литературе не было обнаружено работ, в которых проводились комплексные исследования влияния различных факторов, а именно фазового состава, микроструктуры, термообработки, локального окружения и величины ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида на величину ионной проводимости твёрдых растворов на основе диоксида циркония. Выявление влияния названных факторов на величину ионной проводимости имеет большое значение, т.к. это может указать на новые направления дальнейшей оптимизации данных материалов и повышения их проводимости.

На основании вышесказанного **целью** настоящей диссертационной работы являлось выявление влияния фазового состава, локальной структуры, величины радиуса иона легирующей примеси, а также термообработки на ионную проводимость кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃, где R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

 исследование структуры кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb) методами оптической и просвечивающей электронной микроскопии;

2. исследование фазового состава кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb) методами рентгеновской дифракции и спектроскопии KPC;

3. выявление особенностей локальной структуры кристаллов твёрдых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 , ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb) методами оптической спектроскопии;

4. выявление взаимосвязи между структурными особенностями, видом стабилизирующего оксида, радиусом его катиона и величиной ионной проводимости кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb);

 выявление влияния термообработки на фазовый состав, структуру и ионную проводимость кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb).

Научная новизна

1. Методом оптической спектроскопии с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда показано, что относительная доля семикоординированных по кислороду ионов Sc^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Sc_2O_3-Eu_2O_3$ выше по отношению к доле семикоординированных по кислороду ионов Y^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$.

2. В кристаллах твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb) установлена взаимосвязь между величиной ионной проводимости и величиной

радиусов катионов солегирующих оксидов (Yb₂O₃, Y₂O₃). Показано, что наибольшее значение ионной проводимости характерно для кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃-Yb₂O₃.

3. Установлена зависимость процесса фазообразования кристаллов ZrO_2 -(8–11) мол.% Sc_2O_3 и ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Y, Gd, Yb, Ce), полученных методом направленной кристаллизации расплава путём прямого высокочастотного нагрева в «холодном» тигле, от концентрации стабилизирующего оксида Sc_2O_3 , вида солегирующего оксида, а также условий охлаждения различных частей кристалла в процессе его роста.

4. Выявлено, что наличие t''-фазы в кристаллах ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Yb, Tb) и ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Y, Tb, Gd) обеспечивает устойчивость структуры и стабильность величины ионной проводимости при длительной высокотемпературной обработке в воздушной атмосфере.

Практическое значение

Результаты, полученные в диссертационной работе, могут быть использованы при разработке материалов на основе стабилизированного диоксида циркония для электролитических мембран твердооксидных топливных элементов и других электрохимических устройств.

Методология и методы исследования

Диссертационная работа выполнена с использованием традиционных экспериментальных методов исследования, хорошо зарекомендовавших себя при исследовании кристаллов стабилизированного диоксида циркония.

Методы оптической поляризационной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии использовались для исследования структуры кристаллов; методами рентгеновской дифракции и спектроскопии комбинационного рассеяния света осуществлялись исследования фазового состава кристаллов; методы оптической спектроскопии использовались для выявления особенностей локальной структуры кристаллов; четырёхзондовым методом на переменном токе проводились измерения ионной проводимости кристаллов.

Основные положения диссертации, выносимые на защиту:

1. Относительная доля кислородных вакансий, расположенных в первой координационной сфере катионов Sc^{3+} , Yb^{3+} , Y^{3+} в кристаллах твёрдых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$, $ZrO_2-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3$ увеличивается с уменьшением ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида.

2. Уменьшение величины ионного радиуса катиона солегирующего оксида (Y_2O_3 , Yb_2O_3), расположенного в первой координационной сфере по отношению к кислородной вакансии в твёрдых растворах ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (где R – Y, Yb) приводит к увеличению величины их ионной проводимости. Наибольшее значение ионной проводимости характерно для кристаллов ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 .

3. Наличие *t*"-фазы в кристаллах ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R - Yb, Tb) и ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R - Y, Tb, Gd) приводит к увеличению величины их ионной проводимости в концентрационном ряде кристаллов ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (где R - Y, Gd, Yb, Ce, Tb).

4. Наличие *t*"-фазы обеспечивает устойчивость структуры и стабильность величины ионной проводимости кристаллов ZrO₂-9 мол.% Sc₂O₃-1 мол.% R₂O₃ (где R – Yb, Tb) и ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃-1 мол.% R₂O₃ (где R – Y, Gd, Tb) при длительной высокотемпературной обработке в воздушной атмосфере.

Степень достоверности полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов

Достоверность и обоснованность результатов, представленных в настоящей диссертационной работе, обеспечивается использованием современного научного оборудования, соответствующего мировому уровню, совокупностью апробированных экспериментальных и расчётных методов исследования, а также статистикой полученных экспериментальных данных.

Основные результаты исследований опубликованы в высокорейтинговых российских и зарубежных изданиях и неоднократно обсуждались на научных семинарах и конференциях различного уровня.

Апробация работы

Основные научные мероприятия (конференции, форумы, семинары), где были представлены и обсуждались результаты исследований, включенных в настоящую диссертационную работу: XVII International Feofilov Symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions (2018 г. Екатеринбург); 17-я, 18-я и 19-я Международная научная конференция-школа: «Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение» (2018, 2020, 2022 гг. Саранск); Международный молодёжный научный форум «Ломоносов-2019, -2020, -2021» (2019–2021 гг. Москва); XXII, XXIII, XXIV и XXV научно-практическая конференция молодых учёных, аспирантов и студентов Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва (2018–2022 гг. Саранск); Научная конференция «XLVII, XLVIII, XLIX, L, LI Огарёвские чтения» (2018–2022 гг. Саранск).

По итогам выступления на международном молодёжном научном форуме «ЛОМОНОСОВ-2021» автор диссертационной работы была награждена дипломом за лучший доклад на секции «Физика».

Основные результаты диссертационной работы отражены в **21 научной публикации**, в том числе **11 статьях** [A1–A10], в рецензируемых международными (Web of Science, Scopus) и отечественными базами данных научных журналах, рекомендованных ВАК при Минобрнауки России, и **10 тезисах конференций** [B1–B10]:

[A1] Borik, M.A. Specific Features of the Local Structure and Transport Properties of ZrO_2 – Sc_2O_3 – Y_2O_3 and ZrO_2 – Sc_2O_3 – Yb_2O_3 Crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, I.E. Kuritzyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova // Optics and Spectroscopy. – 2018. – V. 125. – P. 898-902.

[A2] Agarkov, D.A. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution / D.A. Agarkov, M.A. Borik, T.V. Volkova, G.A. Eliseeva, A.V. Kulebyakin, N.A. Larina, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu Tabachkova // Journal of Luminescence. – 2020. – V. 222. – P. 117170-117175. [A3] Borik, M.A. Structure and phase transformations in scandia, yttria, ytterbia and ceria-doped zirconia-based solid solutions during directional melt crystallization / M.A. Borik, M.V. Gerasimov, A.V. Kulebyakin, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, N.Yu Tabachkova // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 844. – P. 156040-156054.

[A4] Kulebyakin, A.V. Structural characteristics of melt-grown $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.01}$ solid solution crystals and their effect on ionic conductivity / A.V. Kulebyakin, M.A. Borik, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, E.A. Skryleva, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova // Journal of Crystal Growth. – 2020. – V. 547. – P. 125808-125814.

[A5] Borik, M.A. Phase Stability and Transport Properties of $(ZrO_2)_{0.91-x}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_x$ Crystals (x = 0-0.01) / M.A. Borik, G.M. Korableva, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova // Crystals. – 2021. – V. 11. – P. 83-91.

[A6] Artemov, S.A. Effect of the ionic radius of stabilizing oxide cation on the local structure and transport properties of zirconia based solid solutions / S.A. Artemov, M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 870. – P. 159396-159404.

[A7] Borik, M.A. Single crystal solid state electrolytes based on yttria, ytterbia and gadolinia doped zirconia / M.A. Borik, D.M. Zaharov, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, N.A. Larina, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Y. Tabachkova, N.V. Andreev, A.S. Chislov // Materials Chemistry and Physics. – 2022. – V. 277. – P. 125499.

[A8] Borik, M.A. Structure and transport characteristics of single crystals of zirconia stabilized by scandia and co-doped with terbium oxide / M.A. Borik, A.S. Chislov, G.M. Korableva, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, N.A. Larina, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova // Solid State Ionics. – 2022. – V. 375. – P. 115836. [A9] Batygov S.Kh., Spectral-luminescence properties of ZrO₂-Sc₂O₃-Tb₂O₃ crystals / S.Kh. Batygov, M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, N.A. Larina, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.V. Sidorova, A.D. Taratynova, N.Yu. Tabachkova // Optics and Spectroscopy. – 2022. – V. 130, No. 1. – P. 86-92.

[A10] Agarkov D., Stability of the Structural and Transport Characteristics of $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_{0.01}$ (R–Yb, Y, Tb, Gd) Electrolytic Membranes to High-Temperature Exposure / D. Agarkov, M. Borik, G. Korableva, A. Kulebyakin, I. Kuritsyna, N. Larina, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, P. Ryabochkina, N. Tabachkova, T.Volkova, D. Zakharov // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 312.

[A11] Agarkov D., Structure and Physical Properties of Ceramic Materials Based on ZrO₂-Sc₂O₃ for SOFC Electrolytic Membranes Obtained from Powders of Melted Solid Solutions with a Similar Composition / D. Agarkov, M. Borik, E. Buzaeva, G. Korableva, A. Kulebyakin, I. Kuritsyna, N. Larina, V. Kyashkin, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, P. Ryabochkina, N. Tabachkova, D. Zakharov // Membranes. – 2023. – V. 13. – P. 717.

[B1] Sakharova, N.A. Phase composition and local crystal structure of solid solutions $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3-Eu_2O_3$ (R-Y, Yb, Gd, Ce) / N.A. Sakharova, P.A. Ryabochkina, T.V. Volkova, M.A. Borik, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, N.Yu. Tabachkova, S.A. Khrushchalina // Book of abstracts of the XVIIth International Feofilov Symposium on Spectroscopy of Crystals Doped with Rare Earth and Transition Metal Ions (IFS2018). Ekaterinburg, Russia. – 2018. – 250 p.

[**B2**] Ларина, Н.А. Фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства твердых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃-Eu₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce) / Н.А. Ларина, Т.В. Волкова, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, С.А. Хрущалина // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 17-й Междунар. науч. конф.-шк. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2018. – С. 94.

[**B3**] Рябочкина, П.А. Особенности фазового состава и локальной кристаллической структуры твердых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃-Eu₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce) / П.А. Рябочкина, Т.В.Волкова, Н.А. Сахарова, М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, С.А. Хрущалина // Сборник трудов X Международной конференции «Фундаментальные проблемы оптики – 2018». – СПб: Университет ИТМО, 2018. – С.74.

[**B4**] Ларина, Н.А. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃-Eu₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce) / Н.А. Ларина // Материалы Международного молодёжного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2019» [Электронный ресурс]. – М: МАКС Пресс, 2019.

[**B5**] Рябочкина, П.А. Влияние локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов на основе диоксида циркония / П.А. Рябочкина, М.А. Борик, Т.В. Волкова, Н.А. Ларина, И.Е. Курицина, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова // Сборник трудов шестой Всероссийской конференции с международным участием "Топливные элементы и энергоустановки на их основе". – Черноголовка: ИФТТ РАН, 2019. – С. 152-153.

[**B6**] Ларина, Н.А. Структура и фазовые превращения в твердых растворах ZrO₂-Sc₂O₃ при направленной кристаллизации из расплава / Н.А. Ларина, М.А. Борик, М.В. Герасимов, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, Н.Ю. Табачкова // Материалы Международного молодёжного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2020». Второе издание: переработанное и дополненное [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2020.

[**B7**] Ларина, Н.А. Фазовые превращения в твердых растворах ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R = Y, Yb, Ce) / М.А. Борик, М.В. Герасимов, А.В. Кулебякин, Н.А. Ларина, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.В. Сидорова, Н.Ю. Табачкова // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 18-й Междунар. науч. конф.-шк. [Электронный ресурс]. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2020. – С. 136.

[**B8**] Ларина, Н.А. Влияние ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида на локальную структуру и ионную проводимость твердых растворов на основе диоксида циркония / Н.А. Ларина, М.А. Борик, Т.В. Волкова, А.В. Кулебя-кин, И.Е. Курицина, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачко-

ва // Материалы Международного молодёжного научного форума «ЛОМОНО-СОВ-2021» [Электронный ресурс]. – М.: МАКС Пресс, 2021.

[**В9**] Ларина, Н.А. Влияние термообработки на структуру и спектральнолюминесцентные свойства кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃-Tb₂O_{3.5} / Н.А. Ларина, Е.Е. Ломонова, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова // Материалы нано-, микро-, оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение : прогр. и материалы 19-й Междунар. науч. конф.-шк., – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2022. – 216 с.

[**B10**] Борик, М.А. Структура и физические свойства керамик, изготовленных методом одноосного прессования порошков из плавленых твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-Eu₂O₃ / М.А. Борик, Е.М. Бузаева, А.В. Кулебякин, B.М. Кяшкин, Н.А. Ларина, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, А.В. Нежданов, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, Е.И. Чернов // Сборник трудов десятой Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» и седьмой школы молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных и электролизных элементов». – Черноголовка: ИФТТ РАН, 2023. – С. 143-144.

Личный вклад

Основные результаты, представленные в настоящей диссертационной работе, были получены автором лично, либо при непосредственном его участии.

Автором лично выполнен анализ литературных данных по теме исследования, проведены исследования локальной структуры кристаллов методами оптической спектроскопии и фазового состава кристаллов методом комбинационного рассеяния света. Также автором лично выполнена обработка всех экспериментальных данных.

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

Кристаллы твёрдых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 , где R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb, были выращены в Федеральном исследовательском центре «Институт

общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (лаборатория «Фианит», руководитель д.т.н. Е.Е. Ломонова). Эксперименты по изучению микроструктуры методом оптической микроскопии проведены автором совместно с к.ф.-м.н. М.В. Герасимовым (МГУ им. Н.П. Огарёва). Анализ фазового состава кристаллов методом рентгеновской дифракции и структуры методом просвечивающей электронной микроскопии, были выполнены совместно с к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой и к.ф.-м.н. Ф.О. Миловичем (НИТУ МИСИС). Измерения ионной проводимости кристаллов выполнены И.Е. Курицыной (ИФТТ РАН).

Структура и объём диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Общий объём диссертации составляет 166 страниц машинописного текста, включая 76 рисунков, 14 таблиц и библиографию, содержащую 213 наименований.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Структура и фазовый состав твёрдых растворов на основе диоксида циркония

Из-за фазовых переходов, происходящих при охлаждении чистого диоксида циркония (ZrO₂) от температуры плавления (~2680 °C) до комнатной температуры, практическое применение данного материала весьма ограничено [39–41]. В интервале от температуры плавления до 2370 °C для ZrO₂ характерна кубическая модификация, при T ~2370 °C происходит фазовое превращение в тетрагональную, а при T ~1170 °C в моноклинную. Таким образом, при нормальном атмосферном давлении диоксид циркония существует в трёх кристаллографических модификациях: моноклинной (*m*-ZrO₂), тетрагональной (*t*-ZrO₂) и кубической (*c*-ZrO₂). Характерные для данных модификаций элементарные ячейки представлены на рисунке 1.1.



Рисунок 1.1 – Кристаллические структуры трёх различных модификаций ZrO₂: кубическая (а), тетрагональная (b) и моноклинная (c) [42].

Переходы между названными модификациями диоксида циркония являются взаимно обратимыми, т.е. носят мартенситный характер, и структурные превращения происходят при определённых температурах: c-ZrO₂ \leftarrow 2370 °C \rightarrow t-ZrO₂ \leftarrow 1170 °C \rightarrow m-ZrO₂. В настоящее время структура фаз диоксида циркония и механизмы его фазовых переходов достаточно хорошо изучены в модельных и экспериментальных исследованиях [39–51].

Высокотемпературная кубическая фаза ZrO_2 со структурой типа флюорита (CaF₂) характеризуется идеальной восьмикратной координацией атома циркония. Пространственная группа этой структуры – *Fm3m*, где атомы циркония расположены в положениях 0, 0, 0, а атомы кислорода – в положениях ¹/₄, ¹/₄, ¹/₄ соответственно [45]. Структура типа флюорита представляет собой кубическую плотнейшую упаковку катионов (Zr^{4+}), в которой анионы (O^{2-}) заполняют все тетраэдрические пустоты. Координационное число кислорода составляет 4. Значение параметра кристаллической решётки *a* ≈ 5,07 Å [41].

Кубическо-тетрагональный фазовый переход ($c \rightarrow t$) происходит в результате искажения кислородной подрешётки при её удлинении вдоль направления <001> (оси c) из-за смещения атомов кислорода попеременно вверх или вниз. В тетрагональной модификации (t-ZrO₂) каждый атом циркония координирован восемью атомами кислорода, четырьмя на расстоянии 2,455 Å и четырьмя на расстоянии 2,065 Å [40]. Кристаллическая структура соответствует пространственной группе $P4_2/nmc$ [46]. Значения параметров кристаллической решётки составляют a = b = 5,085 Å, c = 5,166 Å [47].

Путём сдвиговой деформации всей элементарной ячейки и существенного изменения объёма и параметров кристаллической решётки, тетрагональная фаза диоксида циркония претерпевает превращение в моноклинную фазу (*m*-ZrO₂). При этом каждый атом циркония взаимодействует с семью атомами кислорода, образуя связи с длинами от 2,04 до 2,26 Å с вариацией валентных углов O–Zr–O. Атомы кислорода расположены в двух параллельных плоскостях (100), между которыми находятся слои атомов циркония [48]. Пространственная группа кристаллической структуры моноклинной фазы $P2_1/c$. Параметры элементарной ячейки, приведённые в разных литературных источниках, несколько отличаются и соответствуют диапазону значений: a = 5,145-5,169 Å, b = 5,2075-5,232 Å, c = 5,3107-5,341 Å [39, 45, 49–51].

Кроме трёх фаз *m*-, *t*- и *c*-ZrO₂, существующих при низком давлении, при давлениях выше \sim 3 ГПа существуют две орторомбические фазы ZrO₂, которые обозначаются как OI и OII [52–54]. Превращение моноклинной фазы ZrO₂ в фазу

ОІ происходит в интервале значений давления от 3 до 11 ГПа, а второй переход с образованием фазы ОІІ происходит при Р ~22 ГПа. При этом, координационное число Zr^{4+} может увеличиться с 7 до 9.

Полиморфные превращения диоксида циркония обусловлены несоответствием его кристаллической структуры критерию устойчивости. Согласно первому правилу Полинга [55], различные типы координационных полиэдров определяются отношением радиусов катиона и аниона R_c/R_a . Для устойчивой структуры флюорита с координационным числом 8 соотношение R_c/R_a должно быть больше 0,732. Меньшее значение отношения радиусов R_c/R_a приведёт к меньшему координационному числу. Для кубической структуры ZrO_2 при комнатной температуре соотношение ионных радиусов Zr^{4+} и O^{2-} составляет 0,62 [55]. При этом ионы O^{2-} находятся в «стеснённом» положении и решётка *с*-ZrO₂ искажена октаэдрически (как структура TiO₂). Причиной этого является кулоновское взаимодействие между анионами и катионами. Следовательно, существование устойчивых кубической и тетрагональной модификаций ZrO₂ во всём интервале температур и давлений невозможно.

Снятие внутренних напряжений решётки возможно путём введения легирующих примесей. В свою очередь, это приводит к стабилизации модификаций диоксида циркония в ограниченном температурном диапазоне. Стабилизация структуры может быть осуществлена двумя различными механизмами:

а) созданием кислородных вакансий в анионной подрешётке путём замещения Zr^{4+} ионами меньшей валентности, но большими по размеру ионными радиусами (Mg²⁺, Ca²⁺, Y³⁺, R³⁺ – РЗ элементы) [18, 56, 57],

б) искажением катионной подрешётки за счёт её расширения (при введении четырёхвалентных ионов большего размера, чем Zr^{4+} , таких как Ce^{4+}), либо создания прочной связи катион-кислород (при введении четырёхвалентных ионов меньшего размера, чем Zr^{4+} , таких как Ge^{4+}) [58].

Наиболее эффективным из них является механизм стабилизации с образованием кислородных вакансий. При этом ионы легирующего оксида встраиваются в катионный узел решётки на место ионов Zr⁴⁺. Схематичное изображение стабилизации структуры путём введения трёхвалентных ионов показано на рисунке 1.2.



с наличием кислородных вакансий [59].

В качестве стабилизаторов используются оксиды, которые структурно схожи с диоксидом циркония, такие как MgO, CaO, Sc₂O₃, Y₂O₃ или оксиды металлов из ряда лантаноидов. При их введении образуются устойчивые твёрдые растворы замещения ZrO₂-MO (M – щелочноземельный ион) или ZrO₂-R₂O₃ (R – Y³⁺, Sc³⁺ или P3 ион) [41, 60]. В зависимости от концентрации стабилизирующего оксида выделяют два типа данных твёрдых растворов: «частично стабилизированный», который характеризуется тетрагональной кристаллической структурой или комбинацией кубической и тетрагональной фаз, и «полностью стабилизированный», характеризующийся однофазной кубической структурой [39, 41].

Как показал анализ литературных данных, оптимальная стабилизация структуры диоксида циркония достигается при введении в неё ионов с радиусами близкими к радиусам ионов циркония ($R_{Zr} \approx 0,84$ Å), поскольку это вызывает наименьшее внутреннее напряжение в кристаллической решётке [61]. Размеры ионных радиусов некоторых элементов по Шеннону (координационное число по кислороду равно 8) представлены в таблице 1.1.

Катион	Ионный радиус, Å	Катион	Ионный радиус, Å
Zr^{4+}	0,84	Gd^{3+}	1,053
Hf^{4+}	0,83	Ce ³⁺	1,143
Y^{3+}	1,019	Ce^{4+}	0,97
Sc ³⁺	0,87	Tb ³⁺	1,04
Yb ³⁺	0,985	Tb^{4+}	0,88
		Eu ³⁺	1,07

Таблица 1.1 – Эффективные ионные радиусы некоторых элементов по Шеннону (КЧ = 8) [62]

В соответствие с этим, ион скандия с радиусом $R_{Sc} \approx 0,87$ Å является наиболее эффективным ионом-стабилизатором, чем ион иттрия с $R_Y \approx 1,019$ Å. Однако существуют определённые проблемы со стабилизацией кубических твёрдых растворов на основе ZrO_2 - Sc_2O_3 , поскольку данные соединения с точки зрения фазового состава и наличия фазовых переходов являются более сложными материалами, по сравнению с ZrO_2 - Y_2O_3 . Твёрдые растворы ZrO_2 - Y_2O_3 , с кубической структурой существуют в достаточно широком диапазоне концентраций (от 8 до 33 мол.%) Y_2O_3 [18, 63], а кубические твёрдые растворы ZrO_2 - Sc_2O_3 по данным различных источников [20, 23, 64–69] существуют только в узком диапазоне концентраций от 8 до 12 мол.%.

Фазовая диаграмма системы ZrO_2 - Sc_2O_3 изучалась в работах [20, 23, 64–69], но границы существования тех или иных фаз также различаются у различных авторов и определены лишь приблизительно. Это связано с наличием в данной системе метастабильных фаз и, соответственно, зависимостью фазового состава от метода и условий синтеза материала. На рисунке 1.3 представлены диаграммы состояния системы ZrO_2 - Sc_2O_3 , полученные авторами работ [23, 66], которые существенно отличаются друг от друга, особенно в области концентраций 9 мол.% Sc_2O_3 .



Рисунок 1.3 – Диаграммы состояния ZrO₂-Sc₂O₃; a – [66]; b – [23].

Существующие диаграммы состояния свидетельствуют о том, что в области концентраций до 2 мол.% Sc_2O_3 при комнатной температуре в данной системе образуется только моноклинная фаза, в области концентраций от 2 до 5 мол.% Sc_2O_3 образуются две фазы — моноклинная и тетрагональная. Однофазная область в диапазоне концентраций от 5 до 8 мол.% Sc_2O_3 соответствует твёрдым растворам диоксида циркония с тетрагональной кристаллической решёткой (*t*- или *t'*-фаза).

Концентрация оксида скандия, которая необходима для полной стабилизации кубической фазы при комнатной температуре, в соответствии с данными различных источников, составляет приблизительно 8–9 мол.%. Однако, в соответствии с результатами [23], в данной области концентраций может формироваться тетрагональная *t*"-фаза.

Метастабильные фазы t' и t", как и t-фаза ZrO₂, характеризуются пространственной симметрией P4₂/nmc, однако параметры решётки отличаются. Соотношение $c/a\sqrt{2}$ для t'-фазы составляет $\leq 1,010$, когда для t-фазы это соотношение значительно больше [23]. t"-фаза имеет такие же параметры решётки, как у кубической (a = b = c), но кубическая симметрия в ней нарушается из-за смещения атомов кислорода вдоль оси с [23]. В диапазоне концентраций 9–15 мол.% Sc₂O₃ при комнатной температуре в твёрдых растворах ZrO₂-Sc₂O₃ наряду с кубической фазой образуется упорядоченная β -фаза (Sc₂Zr₇O₁₇). Она представляет собой ромбоэдрически искажённую структуру типа флюорита (рисунок 1.4). Её кристаллическая структура соответствует пространственной группе $R\bar{3}m$. [24, 64].



Рисунок 1.4 – Элементарная ячейка ромбоэдрической и псевдокубической фаз ZrO₂-Sc₂O₃ [70].

Векторы псевдокубической элементарной ячейки (\vec{a}_c) связаны с векторами ромбоэдрической элементарной ячейки (\vec{a}_{rh}) следующим соотношением:

$$\begin{bmatrix} \vec{a}_c \\ \vec{b}_c \\ \vec{c}_c \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} \vec{a}_{rh} \\ \vec{b}_{rh} \\ \vec{c}_{rh} \end{bmatrix}.$$
 (1.1) [70]

При этом параметры псевдокубической элементарной ячейки связаны с параметрами ромбоэдрической элементарной ячейки соотношениями:

$$a_c = a_{rh}\sqrt{3 - 2\cos\alpha_{rh}},$$
 (1.2) [70]

$$\alpha_c = \arccos\left(\frac{2\cos\alpha_{rh}-1}{3-2\cos\alpha_{rh}}\right). \tag{1.3} [70]$$

При концентрациях стабилизирующего оксида Sc₂O₃ выше 13 мол.% в системе ZrO₂-Sc₂O₃ начинают формироваться ромбоэдрические γ - и δ -фазы, для которых характерны структуры Sc₂Zr₅O₁₃ и Sc₄Zr₃O₁₂ соответственно [66]. Они также описываются пространственной группой $R\overline{3}m$ и представляют собой искажённые структуры флюорита.

Стабильность кубической фазы в твёрдых растворах ZrO₂-Sc₂O₃ зависит от

температуры. При повышении температуры, ромбоэдрическая β -фаза переходит в кубическую по мартенситному типу. В диапазоне концентраций Sc₂O₃ от 8 до 12 мол.% основной является кубическая фаза. Однако она нестабильна при температурах ниже 650 °C. В работе [22] показана обратимость фазового перехода кубической фазы в ромбоэдрическую фазу для твёрдых растворов ZrO₂-(11–13) мол.% Sc₂O₃. Для порошков состава ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃, полученных зольгель методом, данный переход происходит при T = 1000 °C [68].

Кроме концентрации легирующей примеси и температуры на фазовый состав керамических материалов влияет также способ изготовления и обработки прекурсоров. Результаты работ [68, 71] свидетельствуют о том, что керамика ZrO_2 -5 мол.% Sc_2O_3 , изготовленная методом распылительного пиролиза с последующим спеканием при 1500 °C в течение 2 часов, содержала 60 % кубической фазы и 40 % тетрагональной фазы. При этом керамика аналогичного состава из порошков, полученных золь-гель методом и спечённая при 1700 °C в течение 5 часов, содержала только 11 % кубической фазы. Авторы работ [68] также установили наличие только кубической фазы в порошках ZrO_2 -8 мол.% Sc_2O_3 , полученных золь-гель методом, в то время, как в порошках того же состава, полученных твердофазной реакцией при 1700 °C, были обнаружены моноклинная и флюоритоподобные фазы [72].

Кроме исследований, посвящённых выявлению влияния различных стабилизирующих оксидов на фазообразование в твёрдых растворах на основе диоксида циркония, некоторые исследования [20, 73] также выявили влияние легирования оксидами редкоземельных элементов на параметры кристаллической решётки. На рисунке 1.5 представлены зависимости параметра решётки кубической фазы твёрдых растворов систем ZrO_2 - M_2O_3 , где $M - Sc^{3+}$, Yb^{3+} , Y^{3+} , Sm^{3+} , Gd^{3+} при T = 300 K от концентрации легирующей примеси (а) и размера ионного радиуса катиона M^{3+} (b), полученные авторами работы [20].



Рисунок 1.5 – Зависимости параметра решётки ZrO₂-M₂O₃, где M – Sc³⁺, Yb³⁺, Y³⁺, Sm³⁺ и Gd³⁺ от концентрации M₂O₃ (а) и от размера ионного радиуса катиона M³⁺ при концентрациях 10, 15, 20, 25 мол.% M₂O₃ (b) [20].

Как видно из рисунка 1.5 (а), параметр решётки кубической фазы в стабилизированном диоксиде циркония увеличивается с увеличением концентрации оксидов Yb₂O₃, Y₂O₃, Gd₂O₃ и Sm₂O₃. Противоположная тенденция характерна при увеличении концентрации оксида Sc₂O₃. Данный факт обусловлен большей разницей ионных радиусов иона Zr⁴⁺ и ионов Yb³⁺, Y³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺ по сравнению с ионом Sc³⁺. Аналогичные результаты были получены авторами работы [73].

Согласно результатам, представленным в работах [20, 74], в твёрдых растворах со структурой флюорита также существует линейная зависимость между параметром кубической решётки и величиной ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида. Из рисунка 1.5 (b) видно, что чем больше разница между ионными радиусами M^{3+} и Zr^{4+} в $ZrO_2-M_2O_3$, тем больше параметр. Такая зависимость связана с большей упругой деформацией кристаллической решётки при введении в неё катионов с большим ионным радиусом.

Для ромбоэдрических и тетрагональных кристаллических материалов ZrO₂-Sc₂O₃ характерно наличие доменно-двойниковой структуры. Образование двойников происходит в результате снятия упругих напряжений при фазовых переходах из кубической фазы в тетрагональную или ромбоэдрическую фазу. ПЭМ

25

изображения и соответствующие электронограммы, характерные для керамик 8–10 мол.% ZrO₂-Sc₂O₃, представлены на рисунке 1.6 [75, 76].



Рисунок 1.6 – ПЭМ изображения структуры: (a) – тетрагональной фазы в керамике 8 мол.% ZrO₂-Sc₂O₃, (b) – кубической фазы в керамике 9 мол.% ZrO₂-Sc₂O₃ [75], (c) – ромбоэдрической фазы в керамике 10 мол.% ZrO₂-Sc₂O₃ [76].

Изображения на рисунке 1.6 демонстрируют, что с увеличением содержания Sc₂O₃ происходит увеличение размеров двойников, однако их морфология изменяется немонотонно. Для кубических кристаллов 9 мол.% ZrO₂-Sc₂O₃ доменно-двойниковой структуры не наблюдается.

Одним из эффективных способов получения стабильной кубической фазы в системе ZrO_2 - Sc_2O_3 в широком интервале температур является введение дополнительных оксидов редкоземельных (R_2O_3) или переходных металлов (MO): CeO₂, Y_2O_3 , Yb_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Ho_2O_3 , La_2O_3 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Fe₂O₃, Bi_2O_3 , HfO₂, Ga₂O₃ и Mn₂O₃ [75–87]. С точки зрения фазового состава и особенностей структуры наиболее исследованными являются поликристаллические материалы с содержанием 10 мол.% стабилизирующего оксида скандия и 1 мол.% легирующей добавки.

Для обозначения составов данных твёрдых растворов используются различ-

ные условные обозначения. В научной литературе наиболее распространены xScyRSZ или yRxScSZ, где x – концентрация Sc_2O_3 в мол.%, y – концентрация R_2O_3 (или MO) в мол.%. Аббревиатура SZ обозначает стабилизированный диоксид циркония (*Stabilized Zirconia*).

Стоит отметить, что совместное легирование диоксида циркония оксидом скандия и солегирующим оксидом не всегда приводит к образованию однофазного твёрдого раствора с кубической структурой. Авторами работы [84] были исследованы керамические образцы твёрдых растворов ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 (10ScSZ), солегированных оксидами элементов лантаноидного ряда La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu и элементами Y и Sc с концентрацией 1 мол.%. Данная керамика была изготовлена методом одноосного прессования и спекания на воздухе при 1450 °C в течение 3 часов из порошков, полученных методом твердофазной реакции. Полученные авторами рентгенограммы, свидетельствовали о том, что образцы, легированные оксидами La, Ce, Pr, Nd, Sm и Eu имели однофазную кубическую структуру. Образцы, легированные оксидами Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu и Sc содержали только ромбоэдрическую β -фазу. Образцы, легированные оксидами элементов Gd и Tb характеризовались наличием как ромбоэдрической (β -модификация), так и кубической фаз.

Анализ литературных данных показал, что наиболее часто используемым солегирующим оксидом в ZrO_2 - Sc_2O_3 является оксид церия (CeO₂). В работе [85] исследовали поликристаллическую керамику с концентрацией оксида скандия от 5 до 11 мол.% и концентрацией оксида церия 1 мол.%. Полная стабилизация кубической фазы при комнатной температуре была получена в образцах 9Sc1CeSZ и 11Sc1CeSZ. Авторы работы [28] также исследовали керамику 9Sc1CeSZ и сравнивали её структурные свойства со свойствами керамик 9Sc1CaSZ и 9Sc1GdSZ. Все исследованные образцы были кубическими и не проявляли кубическо-ромбоэдрического фазового перехода. В более ранней работе [86] был исследован фазовый состав керамических образцов 10ScSZ, солегированных 1, 5 и 10 мол.% СеO₂ с помощью спектроскопии КРС. Данные образцы при комнатной температуре содержали кубическую фазу и тетрагональную t'-фазу. Увеличение концентра-

ции оксида церия в 10ScSZ способствовало уменьшению содержания тетрагональной фазы.

Наряду с CeO₂ оксиды иттрия (Y₂O₃) и иттербия (Yb₂O₃) также довольно часто выступают в качестве солегирующих оксидов для стабилизации кубической фазы в твёрдых растворах ZrO₂-Sc₂O₃. Авторы работы [25] одни из самых первых изучили фазовый состав трёхкомпонентных систем ZrO₂-Sc₂O₃-Y₂O₃. Они исследовали компакты составов ZrO₂-(11–х) мол.% Sc₂O₃-х мол.% Y₂O₃ (x = 1–11), полученные методом изостатического прессования и спекания при 1600 °C в течение 16 часов из порошков, изготовленных методом твердофазной реакции. Все образцы, легированные Y₂O₃, при охлаждении до комнатной температуры характеризовались кубической структурой. Позже в работе [87] было показано, что солегирование ScSZ оксидом иттрия не совсем эффективно для подавления фазового перехода из кубической в ромбоэдрическую β-фазу. Керамика 10Sc1YSZ, изготовленная методом изостатического прессования и спекания при 1650 °C в течение 4 часов, содержала при комнатной температуре более 20 мол.% ромбоэдрической β-фазы, в то время как для керамики 10Sc1CeSZ, полученной тем же способом, это значение составляло 10 мол.%.

Эффективным солегирующим оксидом для ZrO_2 - Sc_2O_3 , является Yb_2O_3 . Образцы керамики 9Sc1YbSZ, полученные из нанокристаллических порошков прессованием и спеканием при 1300 °C в течение 2 часов, имели однофазную кубическую структуру [31]. Исследование керамических образцов системы ZrO_2 -(11– x) мол.% Sc_2O_3 -x мол.% Yb_2O_3 (x = 0–11) показало, что кубическая фаза в них стабилизируется при x > 1 [33]. В работе [78] выполнено подробное исследование влияния солегирования 1 мол.% Yb_2O_3 на метастабильные тетрагональные фазы, присутствующие в твёрдых растворах ZrO_2 - Sc_2O_3 в диапазоне концентраций 8– 9 мол.% Sc_2O_3 . Методами рентгеновской дифракции (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и из анализа спектров комбинационного рассеяния света авторами было выявлено наличие метастабильной t'-фазы в керамике ZrO_2 -8 мол.% Sc_2O_3 .

В работе [76] описано влияние солегирующего оксида гадолиния (Gd₂O₃) на фазовый состав ZrO₂-Sc₂O₃-Gd₂O₃. Образцы керамик 9Sc1GdSZ содержали только кубическую фазу, что подтверждается результатами рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии.

Таким образом, из анализа литературных данных следует, что структура и фазовый состав твёрдых растворов на основе диоксида циркония существенно зависят от концентрации стабилизирующего оксида и соотношения размеров ионных радиусов катиона стабилизирующего оксида и Zr^{4+} . Наиболее близким значением ионного радиуса к радиусу Zr^{4+} обладают ионы Sc^{3+} , поэтому Sc_2O_3 является эффективным оксидом-стабилизатором. Однако существуют определённые проблемы при стабилизации кубических твёрдых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 , поскольку они существуют только в узком диапазоне концентраций (8–12 мол.% Sc_2O_3). Тем не менее, кубические твёрдые растворы на основе ZrO_2 - Sc_2O_3 можно получить путём дополнительного введения оксидов редкоземельных (R_2O_3) или переходных металлов (M_2O_3). Однако фазовые превращения в данных системах изучены в меньшей степени.

1.2. Особенности локальной структуры твёрдых растворов на основе диоксида циркония

В параграфе 1.1 отмечалось, что наиболее эффективным механизмом стабилизации структуры кристаллов на основе диоксида циркония является замещение ионов циркония (Zr⁴⁺) на ионы стабилизирующего оксида с меньшей валентностью (M²⁺, R³⁺) с образованием кислородных вакансий. Данный процесс можно описать следующими уравнениями для дефектов в обозначениях Крегера – Винка [88]:

$$\mathrm{MO} \to \mathrm{M}_{\mathrm{Zr}}^{\prime\prime} + \mathrm{O}_{\mathrm{O}}^{\times} + \mathrm{V}_{\mathrm{O}}^{\bullet\bullet}, \qquad (1.4)$$

$$R_2 O_3 \to 2R'_{Zr} + 3O_0^{\times} + V_0^{\bullet \bullet},$$
 (1.5)

где M''_{Zr} , R'_{Zr} – ионы с меньшей валентностью, которые встраиваются в катионную позицию (вместо ионов Zr^{4+}); 0_0^{\times} – ионы кислорода на анионных позициях, имеющие нейтральный заряд; $V_0^{\bullet\bullet}$ – кислородные вакансии с зарядом +2, компенси-

рующим заряд иона-стабилизатора.

Как можно заметить из уравнений 1.4 и 1.5, образование одной кислородной вакансии требует введения либо одного двухвалентного иона с эффективным зарядом –2, либо двух трёхвалентных ионов, у каждого из которых эффективный заряд составляет –1. Таким образом, число кислородных вакансий линейно зависит от концентрации ионов стабилизирующей примеси согласно условиям электронейтральности для двухвалентных и трёхвалентных ионов:

$$[V_0^{\bullet\bullet}] = [M_{Zr}''], \tag{1.6}$$

$$[V_0^{\bullet\bullet}] = 2[R'_{Zr}]. \tag{1.7}$$

Однако за счёт кулоновских и упругих сил притяжения между отрицательно заряженными дефектами замещения (M''_{Zr} или R'_{Zr}) и положительно заряженными кислородными вакансиями ($V_0^{\bullet\bullet}$) возможно образование ассоциатов дефектов ($M''_{Zr}V_0^{\bullet\bullet}$)^{*x*} или ($R'_{Zr}V_0^{\bullet\bullet}$)[•][7, 11, 12, 89–91]. Кроме того, могут формироваться и ассоциаты вакансий с ионами Zr^{4+} , а именно ($Zr_{Zr}^{x}V_0^{\bullet\bullet}$)^{••}, что подтверждается результатами работ по исследованию локальной структуры твёрдых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 методом EXAFS [92–94].

Таким образом, кислородные вакансии могут располагаться в анионной подрешётке в разных позициях, имея ионы примеси в ближайшем (NN – *Nearest Neighbors*) или следующем ближайшем (NNN – *Next Nearest Neighbors*) окружении. Схематичное изображение возможных позиций кислородной вакансии в структуре стабилизированного диоксида циркония представлено на рисунке 1.7.



Рисунок 1.7 – Схематичное изображение структуры стабилизированного диоксида

циркония с кислородной вакансией (a) – в ближайшем окружении (NN) и (b) – в следующем ближайшем окружении (NNN) ионов стабилизирующей примеси [95].

На данный момент в научном сообществе существует две противоречивые точки зрения на предмет того, какая позиция для анионной вакансии является наиболее предпочтительной к положению по отношению к катионам R^{3+} и Zr^{4+} в $ZrO_2-R_2O_3$. Кроме того, нет единого мнения и о факторах, влияющих на данное положение.

Изначально предполагали, что кислородные вакансии преимущественно занимают положение в одной из ближайших позиций иона кислорода рядом с катионом легирующей примеси \mathbb{R}^{3+} (NN) [12]. Данный факт объяснялся электростатическими взаимодействиями между катионами и вакансией. Однако, по мнению авторов работ [96, 97], анионная вакансия относительно иона \mathbb{R}^{3+} будет в основном располагаться во второй координационной сфере (NNN), поскольку иону циркония энергетически выгодней занять позицию с вакансией в ближайшем окружении.

Стоит отметить, что на положение кислородных вакансий в стабилизированном диоксиде циркония со структурой флюорита также влияет величина ионного радиуса стабилизирующей примеси относительно радиуса иона матрицы изза возникающих упругих взаимодействий в решётке. Авторы работ [98, 99], используя различные методы моделирования структуры ZrO_2 -R₂O₃, показали, что катионы примеси с большими радиусами, чем у Zr^{4+} , преимущественно имеют вакансию в NNN положении, а катионы примеси «малого размера» – в позициях NN. Таким образом, для «крупных» катионов в основном характерна 8-кратная координация ионами кислорода в решётке, а для «малых» – 7-кратная координация. Данный факт коррелирует с результатами, полученными экспериментальными методами исследования локальной атомной структуры (EXAFS, XAS, дифракция нейтронов, ЯМР) [56, 93, 100–106].

Следовательно, положение кислородных вакансий относительно катионов в решётке определяется как кулоновским взаимодействием ионов R^{3+} , Zr^{4+} и вакансий, так и упругими напряжениями, возникающими при введении катионов с ионными радиусами отличными от радиуса ионов Zr^{4+} .

Результаты расчётов энергии образования ассоциатов вакансий, проведённых авторами работы [107], также согласуется с результатами экспериментальных работ [56, 93, 100–106] и работ по моделированию [98, 99]. Кроме того, авторы [107] отмечают, что по отношению к ионам Sc^{3+} с радиусом близким к радиусу иона Zr^{4+} вакансии не имеют предпочтения занять определённую позицию в структуре ZrO_2 - Sc_2O_3 , то есть они равновероятно формируются как в NN, так и в NNN позициях.

Авторы работ [108–111] также пришли к аналогичному выводу. С помощью моделирования структуры методом молекулярной динамики в [108] показано, что для вакансии по кислороду в соединениях Zr_{0.8}Sc_{0.2}O_{1.9} вероятность занять позицию в первой координационной сфере к ионам Zr⁴⁺ и Sc³⁺ является одинаковой. Вероятность занять вторую координационную сферу у этих ионов в данном соединении также отличается незначительно. Кроме того, такая тенденция локализации вакансий в системе ZrO₂-Sc₂O₃ сохраняется при увеличении концентрации оксида скандия [109]. В соединениях Zr_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9} у вакансии значительно выше вероятность занять позицию в ближайшем окружении Zr⁴⁺, чем Y³⁺. Однако с увеличением концентрации оксида иттрия вероятность нахождения вакансии в NN позиции иона Y³⁺ увеличивается [109]. Также об этом свидетельствуют и результаты, полученные методом ЯМР, в работе [105]. Авторами было выявлено, что для ZrO_2 - Y_2O_3 с концентрацией оксида иттрия более 10 мол.% катионы Y^{3+} имеют координационные числа от 6 до 8. Соответственно, для ZrO₂-Y₂O₃ с концентрацией Y₂O₃ менее 10 мол.% катионы Y³⁺ предпочтительно характеризуются координационным числом 8 [56].

В [110, 111] была исследована дефектная структура систем $ZrO_2-Sc_2O_3$ с концентрацией 4–18 мол.% Sc_2O_3 , $ZrO_2-Y_2O_3$ с концентрацией 6–25 мол.% Y_2O_3 и $ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3$ с концентрацией 2 мол.% Y_2O_3 и 9,11 мол.% Sc_2O_3 . Из анализа функций радиального распределения пар ионов Zr-O, Y–O, а также вычисления координационных чисел катионов и энергий связи дефектов в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ авторы данных работ выявили аналогичное распределение вакансий относительно катионов Zr^{4+} и Y³⁺, как и авторы работ [108, 109]. Однако они отмечают, что в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ вакансии по отношению к ионам Sc^{3+} имеют небольшое пред-

почтение находиться в NN позиции, чем в NNN позиции.

При высоких концентрациях стабилизирующей примеси (более 9 мол.%) или при длительном отжиге в структуре стабилизированного диоксида циркония формируются сложные ассоциаты дефектов или более сложные агрегированные кластеры [7, 12, 112–114]. Данный процесс энергетически выгоден для структуры ZrO_2 - R_2O_3 , так как минимизирует напряжения в решётке, обусловленные разницей между ионными радиусами R^{3+} и Zr^{4+} . Количество и размер кластеров увеличивается с увеличением концентрации стабилизирующей примеси или времени отжига [90, 113]. Модели характерные для локальных структур вокруг кислородных вакансий в ZrO_2 - R_2O_3 представлены на рисунке 1.8.

Как видно из рисунка 1.8, модель А представляет собой ассоциацию 8 вакансий с ионами Zr^{4+} в NN позициях. Для моделей B, C и D характерна одна изолированная кислородная вакансия с различным ближайшим окружением. Модель B не содержит ионов R^{3+} , а только четыре иона Zr^{4+} . Данные дефектные комплексы обозначаются как Zr-V₀-Zr. B модели C вакансия взаимодействует с одним ионом R^{3+} и тремя Zr^{4+} , а в модели D с двумя ионами R^{3+} и двумя ионами Zr^{4+} , обозначаемые как R-V₀-Zr и R-V₀-R, соответственно.



Рисунок 1.8 – Модели локальных структур вокруг кислородных вакансий в системе ZrO_2 - R_2O_3 : (•) – R^{3+} , (\circ) – Zr^{4+} , (\Box) – вакансия [7].

Упорядочение вакансий при более высокой концентрации стабилизирующего оксида может осуществляться вдоль трёх направлений <100>, <110> и <111>. При ассоциации двух вакансий вдоль <100> образуются два катионных узла с координационным числом, равным 6 и четыре катионных узла с координационным числом, равным 7 (рисунок 1.8, модели Е и F). Для ассоциаций двух вакансий вдоль направлений <110> или <111> характерны один катионный узел с KЧ = 6 и шесть катионных узлов с KЧ = 7. Модель G (рисунок 1.8) содержит множество кислородных вакансий, расположенных вдоль направления <100> и все ионы R³⁺ имеют КЧ, равное 6.

Авторы как экспериментальных [12, 115], так и расчётных работ [99, 108] полагают, что кислородные вакансии в структуре ZrO_2 -9 мол.% Y_2O_3 выстраиваются вдоль направления <111> и преимущественно располагаются парами, разделёнными катионом. Включения данных пар вакансий и наличие релаксационного поля вокруг них смещает фрагменты решётки флюорита. При дальнейшем увеличении концентрации стабилизирующего оксида данные пары вакансий упорядочиваются в мотивы вдоль направления <112>, образуя агрегаты [12]. Ближний порядок в них напоминает дальний порядок кристаллической структуры упорядоченного соединения $Zr_3Y_4O_{12}$, характеризующегося пространственной группой ромбоэдрической фазы $R\overline{3}$.

Стоит отметить, что размер ионного радиуса стабилизирующей примеси также определяет, какой тип сложных ассоциатов преимущественно формируется в структуре $ZrO_2-R_2O_3$ [56]. В случае, когда катионы примеси имеют больший радиус, чем у Zr^{4+} , образуются преимущественно ассоциаты $Zr-V_0-Zr$ (модель В, рисунок 1.8). А в случае, когда катионы примеси имеют меньший радиус, чем у Zr^{4+} – ассоциаты $R-V_0-R$ (модель D, рисунок 1.8). Трёхвалентные катионы примесей, чьи ионные радиусы близки к радиусу ионов Zr^{4+} , будут конкурировать с Zr^{4+} за вакансии. Наиболее вероятно, что в таком случае будут формироваться преимущественно ассоциаты типа $R-V_0-Zr$ (модель С, рисунок 1.8). Используя данные модели, авторы работы [56] также рассчитывали долю ионов Zr^{4+} в семи- и восьмикоординированных позициях. Они выявили, что при одинаковой концентрации стабилизирующей примеси доля ионов Zr⁴⁺, окружённых семью ионами кислорода, будет в два раза больше в случае добавки «крупных» ионов-стабилизаторов, чем в случае добавки «мелких» ионов-стабилизаторов.

Среди имеющихся в настоящее время экспериментальных методов, позволяющих исследовать локальное окружение введённой примеси, эффективно применяется метод оптической спектроскопии с использованием малого количества РЗ ионов в качестве спектроскопического зонда. Из всех РЗ элементов с этой целью наиболее широко используются ионы Eu³⁺ [116–119].

Для ионов Eu³⁺ характерны легко интерпретируемый спектр люминесценции, обусловленный относительно простой структурой энергетических уровней частично заполненной 4f^N-оболочки и интенсивная люминесценция в видимой области спектра. На рисунке 1.9 приведена диаграмма уровней энергий электронов 4f⁶-оболочки иона Eu³⁺, отображающая положение мультиплетов ⁵D_J и ⁷F_J, соответствующих уровней и подуровней [120].



Рисунок 1.9 – Диаграмма энергетических уровней для 4f⁶ конфигурации иона Eu³⁺ [120].

Как видно из диаграммы, представленной на рисунке 1.9, основному состоянию ионов Eu^{3+} соответствует невырожденный уровень ${}^{7}F_{0}$. Другие уровни под влиянием кристаллического поля могут расщепляться на подуровни. Спектр люминесценции ионов Eu^{3+} , обусловленный оптическими переходами между термами ${}^{5}D_{0}$ и ${}^{7}F_{J}$ (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6), имеет линии в красной части видимого диапазона спектра. Кроме того, для ионов Eu^{3+} также характерно излучение с более высокоэнергетических ${}^{5}D_{J}$ уровней, а именно ${}^{5}D_{1}$, ${}^{5}D_{2}$ и ${}^{5}D_{3}$, соответствующее жёлтой и оранжевой областям видимого диапазона спектра.

Для РЗ ионов оптические переходы между энергетическими термами происходят в соответствии с правилами отбора по квантовым числам и чётности [121]. Согласно правилу отбора по чётности (правилу Лапорта), для свободного РЗ иона электродипольные переходы между уровнями $4f^N$ -конфигурации запрещены вследствие инверсионной сферической симметрии [122]. Такие переходы между уровнями с одинаковой чётностью проявляются только в виде магнитодипольных или электроквадрупольных переходов.

Если РЗ ион поместить в кристаллическую матрицу, то запрет по чётности снимается, вследствие «подмешивания» к 4f-состояниям состояний с противоположной чётностью (5d). Под «действием» кристаллического поля происходит расщепление его энергетических уровней. Величина этого расщепления будет зависеть от симметрии РЗ иона, и соответствовать одной из точечных групп симметрий кристаллического поля. Следовательно, возникают новые правила отбора, определённые авторами работ [123, 124]:

1) для электродипольных переходов:

$$\Delta J \le 6, \Delta J = 2, 4, 6 (J или J' = 0); \Delta L \le 6; \Delta S = 0;$$

2) для магнитодипольных переходов:

$$\Delta J = 0, \pm 1;$$
 $\Delta L = 0;$ $\Delta S = 0$

3) для электроквадрупольных переходов:

$$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2; \qquad \Delta L = 0, \pm 1, \pm 2; \quad \Delta S = 0.$$

Согласно данным правилам отбора, в оптических спектрах будут появляться дополнительные линии, которые относятся к переходам, запрещённым для сво-
бодного иона РЗ элемента. Переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, как и в случае свободного иона, разрешён только в магнитодипольном приближении (МД). Его интенсивность практически не зависит от окружения РЗ иона. Переход ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ является запрещённым и интенсивность линии для данного перехода очень мала по сравнению с интенсивностью линий для разрешённых переходов. Если для данного перехода в спектре люминесценции присутствует более одной линии, то такое расщепление указывает на существование нескольких различных положений (оптических центров) ионов Eu³⁺ в кристаллической решётке. Если симметрия локального окружения довольно высокая, то в характерном спектре люминесценции не будет линий для данного перехода. При переходе ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ для ионов Eu^{3+} запрет снимается, что делает указанный переход разрешённым в электродипольном приближении (ЭД). Кроме того, он является сверхчувствительным, так как удовлетворяет условию $\Delta J = 0, \pm 2$ [125]. Расщепление и интенсивность данного перехода непосредственно связаны и очень чувствительны к изменениям в ближайшем окружении РЗ иона. Таблица 1.2 [126] содержит информацию о различных типах переходов ${}^{5}D_{J} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ ионов Eu^{3+} и их характере излучения.

Таблица 1.2 – Типы ${}^{5}D_{J} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ переходов ионов Eu $^{3+}$ и характер их излучения [126]

	Нижний терм						
Верхний терм	${}^{7}F_{0}$	${}^{7}F_{1}$	${}^{7}F_{2}$	${}^{7}F_{3}$	$^{7}F_{4}$	${}^{7}F_{5}$	${}^{7}F_{6}$
${}^{5}D_{0}$		МД	ЭД		ЭД		ЭД
${}^{5}D_{1}$	МД	ЭД>>МД	МД>>ЭД	ЭД	ЭД	ЭД	ЭД
$^{5}D_{2}$	ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД	ЭД	ЭД	ЭД
⁵ D ₃	ЭД	ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД	МД, ЭД	ЭД	ЭД

Таким образом, анализ соотношения интенсивностей линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, а также числа штарковских компонент уровней ${}^{7}F_{0-3}$ ионов Eu $^{3+}$ позволяет выявить симметрию локального окружения ионов Eu $^{3+}$ в матрице кристалла [127, 128].

Следует заметить, что на данный момент в научной литературе отсутствуют публикации с результатами исследований особенностей локальной структуры твёрдых растворов ZrO_2 - R_2O_3 (где R – Sc, Yb), проведённых с использованием методов оптической спектроскопии. Исследованию данных особенностей в структурно близких твёрдых растворах ZrO_2 - R_2O_3 (где R – Y, Eu, Gd) и HfO_2-Eu₂O₃ с использованием ионов Eu³⁺ в качестве оптического зонда посвящены работы [14, 129–139].

В работах [133, 134, 137, 138] представлены спектры люминесценции твёрдых растворов ZrO₂-Eu₂O₃ с различной концентрацией Eu₂O₃, полученных при использовании метода неселективного возбуждения УФ излучением, в основном, на уровень ⁵L₆ и последующей безызлучательной релаксацией на уровни ⁵D_J. Данный метод приводит к совместному возбуждению всех оптических центров Eu³⁺ в кристаллической структуре. Спектры люминесценции твёрдых растворов ZrO₂-Eu₂O₃ с моноклинной структурой существенно отличаются от спектров люминесценции твёрдых растворов ZrO₂-Eu₂O₃ с тетрагональной и кубической структурами. Они характеризуются интенсивной полосой для ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ перехода с максимумом в области 615 нм, тогда как максимум интенсивности линии для данного перехода в тетрагональных и кубических твёрдых растворах ZrO₂-Eu₂O₃ наблюдается в области 606 нм. Авторами данных работ также выявлено, что в моноклинной фазе Eu³⁺ занимает позицию с низкой локальной симметрией (C_1 , C_2 или C_8), в тетрагональной фазе характеризуется локальной симметрией D_{2d} или C_{2v} , а в кубической – O_h .

Важно отметить, что в спектрах люминесценции твёрдых растворов HfO_2 -Eu₂O₃ и ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃, зарегистрированных при неселективном возбуждении, в зависимости от фазового состава наблюдаются аналогичные изменения [14, 129, 135, 136].

В исследованиях, проведённых в ряде работ [14, 129–132] с использованием метода селективной лазерной спектроскопии при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{0}$ или ${}^{5}D_{1}$ для твёрдых растворов на основе диоксида циркония было выявлено несколько типов оптических центров ионов Eu³⁺.

Авторы работы [129] проводили анализ спектров люминесценции ионов Eu^{3+} в поликристаллах твёрдых растворов $Zr_{1-x}Ln_xO_{2-0,5x}$, (Ln = Y+Eu, x = 0,04–0,99). Соответственно, в данных твёрдых растворах в зависимости от содержания стабилизирующего оксида Y_2O_3 они выявили наличие трёх типов оптических центров ионов Eu^{3+} , которые отличаются расположением кислородных вакансий в ближайших координационных сферах ионов европия.

Первый тип центра (I) соответствует иону Eu³⁺, который имеет одну кислородную вакансию и находится в окружении кислородного семивершинника (CN7). Точечная симметрия такого оптического центра тригональная ($C_{3\nu}$). Для центра типа II характерно отсутствие кислородной вакансии в первой координационной сфере, но присутствие во второй (CN8). Локальная симметрия данного центра соответствует C_1 . Оптический центр III типа отличается наличием двух кислородных вакансий в ближайшем окружении (CN6). Точечная симметрия такого оптического центра может быть как C_{3i} , так и C_2 . Схематически описанные центры изображены на рисунке 1.10.



Рисунок 1.10 – Оптические центры ионов Eu³⁺ в зависимости от их ближайшего окружения: а – III тип центров (CN6); b – I тип центров (CN7); c – II тип центров (CN8) [129].

В работе [14] представлены спектры люминесценции поликристаллических образцов составов ZrO_2 -х мол.% Y_2O_3 -1 мол.% Eu_2O_3 (где x = 9; 19) при низкой температуре (T = 15 K). В результате анализа данных спектров авторами также было выявлено три типа оптических центров ионов Eu^{3+} (A, B, C), которые соответствовали оптическим центрам, идентифицированным в работе [129].

В работе [130] при возбуждении на уровень ⁵D₀ ионов Eu³⁺ были исследованы спектрально-люминесцентные характеристики ионов Eu³⁺ в тетрагональных твёрдых растворах ZrO₂-х мол.% R₂O₃ (где x = 0,1, 1, 2, 4, 6, 8, 10; R – Y, Eu). Авторами данной работы было выявлено четыре типа оптических центров ионов Eu³⁺, три из которых соответствовали оптическим центрам, идентифицированным в работах [14, 129]. Четвёртый тип представлял собой высокосимметричный тип центра с симметрией локального окружения D_{2d} .

Авторами работ [131, 132, 139–141] использовались методы оптической спектроскопии для исследования локальной структуры монокристаллов твёрдых растворов ZrO₂-R₂O₃ (где R – Y, Gd), активированные ионами Eu³⁺ в широком диапазоне концентраций стабилизирующих оксидов (~3–40 мол.%). Из характерных для данных кристаллов спектров люминесценции, представленных на рисунке 1.11, были идентифицированы четыре основных типа активаторных центров, аналогичных по строению оптическим центрам, выявленных в работе [129] (рисунок 1.12).



Рисунок 1.11 – Спектры люминесценции (a) – кристаллов ZrO₂-х мол.% Y₂O₃ (x = 4, 8, 16, 20, 38) и (b) – кристаллов ZrO₂-х мол.% Gd₂O₃ (x = 4, 8, 16, 20, 33), активированных ионами Eu³⁺, при возбуждении на уровень ⁵D₁ ($\lambda_{возб.} = 532$ нм) при T = 300 K [140].



Рисунок 1.12 – Модели активаторных центров ионов Eu³⁺, выявленных в монокристаллах твёрдых растворов ZrO₂-R₂O₃ (где R – Y, Gd): а – восьмивершинник, b – семивершинник, c, d – шестивершинник [141].

В работах [131, 132, 139–141] было показано, что при низких концентрациях стабилизирующего оксида в кристаллической структуре преобладают оптические центры ионов Eu³⁺ типа II. Однако с увеличением концентрации стабилизирующей примеси выше 10 мол.% доля оптических центров типа I, где ионы Eu³⁺ находятся в семикоординированных позициях, увеличивается. При увеличении стабилизирующего оксида более 16 мол.% формируются оптические центры типа III.

Таким образом, анализ литературных данных, выполненный в настоящей работе, показал, что наиболее подробно локальная структура исследована для систем ZrO_2 - Y_2O_3 . В меньшей степени исследования касаются твёрдых растворов на основе ZrO_2 - Sc_2O_3 , и данные исследования в основном основаны на теоретических моделях. Изучение особенностей локальной структуры твёрдых растворов диоксида циркония с различными РЗ ионами также проведено в недостаточной мере. И практически отсутствуют исследования, в которых твёрдый раствор диоксида циркония содержит несколько стабилизирующих оксидов с разными ионными радиусами катионов.

Метод оптической спектроскопии представляет большой потенциал для исследования локальной структуры твёрдых растворов на основе диоксида циркония, легированных РЗ ионами. Этот метод обеспечивает достоверную и надёжную информацию с высокой степенью воспроизводимости. Следовательно, исследование локальной структуры твёрдых растворов ZrO₂-R₂O₃ (R – Sc, Yb) и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – P3 ион) с использованием метода оптической спектроскопии представляет большой интерес для научного сообщества. 1.3 Природа ионной проводимости в твёрдых растворах диоксида циркония

Твёрдые растворы на основе стабилизированного диоксида циркония (ZrO₂) имеют ряд полезных для практических применений оптических, электрических, термических, прочностных и других свойств. Данные материалы являются диэлектриками с широкой запрещённой зоной. Согласно теоретическим расчётам для кубических твёрдых растворов её величина равна 5,7 эВ [142], а значение, определённое экспериментально оптическими методами, составляет 5,2–5,8 эВ [143].

Исключительно важным является то, что при повышенных температурах (выше 1000 °C) данные материалы проводят электрический ток. Наличие низкой электронной и высокой ионной проводимости (>0,1 Om^{-1} , при T = 1500 K) делает твёрдые растворы на основе ZrO₂ преимущественно ионными проводниками [144], которые представляют значительный интерес для разработки электролитических мембран для средне- (600–800 °C) и высокотемпературных твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) (800–1000 °C).

В научной литературе представлено значительное количество обзорных статей и монографий, посвящённых вопросам изготовления и свойств твёрдых электролитов на основе диоксида циркония [145–149]. Со временем было разработано множество электролитных материалов, и наиболее распространенным среди них является диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия (ZrO₂-Y₂O₃ или YSZ).

Впервые наличие кислородно-ионной проводимости в ZrO₂-Y₂O₃ было выявлено в 1890-х годах В.Г. Нернстом [150]. В 1937 г. авторы работы [151] сконструировали первый твердооксидный топливный элемент с использованием данного электролита.

К настоящему времени материалы на основе ZrO_2 - Y_2O_3 достаточно хорошо изучены. Для них характерны высокая химическая и термическая стабильность, низкая электронная проводимость в широком диапазоне парциального давления кислорода (1–10⁻²³ атм.) и хорошие механические свойства, однако они в основ-

ном используются в высокотемпературных (~1000 °C) электрохимических устройствах [149]. Данный материал имеет ионную проводимость порядка 0,13–0,18 См·см⁻¹ при 1000 °C, но при температуре 800 °C его ионная проводимость уменьшается до 0,052 См·см⁻¹. По этой причине в настоящее время большее внимание уделяется разработке материалов электролита, которые характеризуются высокой проводимостью при температурах ниже 800 °C.

Твёрдые растворы диоксида циркония, стабилизированные оксидом скандия (Sc_2O_3) , являются хорошими претендентами на роль электролита в температурном диапазоне (800 – 1000 °C) [147, 149, 152]. Как видно из таблицы 1.3 в данном диапазоне температур они имеют наиболее высокие значения ионной проводимости по сравнению с другими системами на основе диоксида циркония. Для данных материалов также присуща высокая механическая и химическая стабильность и совместимость с другими составляющими ТОТЭ.

Таблица 1.3 – Значения ионной проводимости твёрдых электролитов ZrO₂-х мол.%R₂O₃ с различными типами катионов (R³⁺) стабилизирующего оксида

		Ионная проводимость σ (См/см)		
Тип	Концентрация	при T = 1000 °C	при T = 800 °C	
катиона (R ³⁺)	оксида х (мол.%)	при 1 – 1000 С		
Y	3	0,058	0,018	
Y	8	0,130–0,180	0,052	
Sc	8	0,300	0,120	
Yb	8	0,110–0,200	0,070	

Электрический ток (перенос заряда) в циркониевых электролитах возникает за счёт движения ионов кислорода в кристаллической решётке. Это движение является результатом термически активированного «прыжка» иона кислорода, перемещающегося от одного узла кристаллической решётки к соседнему узлу через ребро тетраэдра между двумя катионами. Чтобы инициировать движение ионов кислорода, кристалл должен содержать незанятые узлы (дефекты), эквивалентные тем, которые занимают ионы кислорода решётки – вакансии по кислороду. Большое количество таких «прыжков» приводит к диффузии (миграции) ионов кислорода по всему объёму образца. Схематично прыжковый механизм проводимости в твёрдых растворах ZrO₂-Y₂O₃ показан на рисунке 1.13.

Термическое воздействие, необходимое для активации прыжков, представляет собой процесс, при котором кислородная вакансия, под влиянием теплового движения, приобретает достаточную энергию для преодоления энергетического барьера между узлами анионной подрешётки и обмена местами с ионом кислорода. Энергия, необходимая для осуществления процесса миграции от одного узла к незанятому эквивалентному узлу, должна быть порядка 1 эВ [153].



Рисунок 1.13 – Схематичное изображение прыжкового механизма ионной проводимости в твёрдых растворах ZrO₂-Y₂O₃ [59].

Температурная зависимость электропроводности *σ* легированных оксидов типа флюорита эмпирически выражается уравнением Аррениуса:

$$\sigma T = A \exp(-\frac{E_a}{kT}), \qquad (1.8) [154]$$

где *А* – предэкспоненциальная постоянная, *E_a* – энергия активации электропроводности, *k* – постоянная Больцмана, *T* – абсолютная температура.

По причине экспоненциальной зависимости энергия активации является наиболее важным фактором, влияющим на величину ионной проводимости данных материалов. В общем виде, энергия активации может быть выражена как

$$E_a = \Delta H_m + \frac{n}{2} \Delta H_a, \qquad (1.9) [74]$$

где n = 1 для примесей двухвалентных ионов и n = 2 для примесей трёхвалентных ионов.

Стоит отметить, что величина E_a , как и электропроводность, в материалах на основе ZrO₂ изменяется в зависимости от температуры [20, 155–157]. Её можно определить из величины тангенса угла наклона на графике зависимости $\ln(\sigma T)$ от T^{-1} , который представляют в виде двух линейных участков, пересекающихся в некоторой точке – критической температуре. Ниже этой точки происходит объединение подвижных кислородных вакансий с катионом легирующей примеси в ассоциаты, а выше неё кислородные вакансии являются подвижными. Значение данной критической температуры зависит от вида и концентрации легирующего оксида. На рисунке 1.14 показана температурная зависимость проводимости монокристалла ZrO₂-8,95 мол.% Y₂O₃ в координатах Аррениуса.



Рисунок 1.14 – Зависимость проводимости монокристалла ZrO₂-8,95 мол.%Y₂O₃ от температуры в координатах Аррениуса; 0,76 и 1,14 эВ – энергии активации проводимости в диапазоне высоких и низких температур [158].

Нелинейность температурной зависимости проводимости в стабилизированном диоксиде циркония обусловлена различным вкладом ΔH_m и ΔH_a в энергию активации в диапазоне низких и высоких температур [10, 34, 159]. В высокотемпературном диапазоне энергия активации определяется в основном энтальпией миграции, а вклад энтальпии ассоциации ничтожно мал. Это связано с тем, что при повышении температуры происходит диссоциация дефектных комплексов $(V_0^{\bullet\bullet} - R'_{Zr})$. При низких температурах энтальпия ассоциации дефектных комплексов наряду с энтальпией миграции ионов кислорода вносит существенный вклад в энергию активации ионной проводимости стабилизированного диоксида циркония, поскольку в данном случае требуется дополнительная энергия для высвобождения вакансий из кластеров для участия в процессе переноса.

Предэкспоненциальный фактор *A* в уравнении (1.8) включает в себя и другие факторы, влияющие на величину ионной проводимости. Их рассмотрение в рамках классической теории электропроводности для оксидных кристаллов со структурой флюорита описано в работах [154, 160].

В общем случае ионная проводимость данных кристаллов σ может быть рассчитана как произведение концентрации n_i и подвижности носителей заряда μ_i с их зарядом q_i :

$$\sigma = \sum_{i} q_i n_i \mu_i. \tag{1.10} [161]$$

Так как кислородно-ионная проводимость осуществляется посредством кислородных вакансий, то можно записать:

$$\sigma_V = \mathcal{C}_V q_V \mu_V, \tag{1.11}$$

где C_V – количество кислородных вакансий в единице объёма (см³).

Соотношение Нернста – Эйнштейна связывает подвижность кислородных вакансий с их коэффициентом диффузии *D*:

$$\mu = qB = \frac{qD}{kT},\tag{1.12}$$

где B – абсолютная подвижность. Коэффициент диффузии можно выразить через свободную энергию движения ΔG_m , необходимую для прыжка иона:

$$D = D_0 \exp(-\frac{\Delta G_m}{kT}).$$
 (1.13) [162]

Свободная энергия движения в свою очередь может быть выражена как:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m, \qquad (1.14) [162]$$

где ΔS_m и ΔH_m – изменение энтропии и энтальпии в результате переноса ионов кислорода соответственно (энтропия и энтальпия миграции).

Следовательно, *D* можно определить по формуле:

$$D = \alpha^2 \nu_0 \exp(\frac{\Delta S_m}{k}) \exp(-\frac{\Delta H_m}{kT}), \qquad (1.15) [154]$$

где *α* – расстояние «прыжка» вакансии (половина параметра решётки), *v*₀ – соответствующая частота колебаний решётки.

Так как C_V , представляется следующим образом:

$$C_V = [V_0^{\bullet\bullet}] \{ 1 - [V_0^{\bullet\bullet}] \} N_0, \qquad (1.16) [154]$$

где N_0 – количество кислородных центров на единицу объёма и $[V_0^{\bullet\bullet}]$ – концентрация подвижных кислородных вакансий, непосредственно участвующих в переносе заряда, то объединение уравнений 1.8, 1.11–1.16, даёт следующие выражения:

$$\sigma T = A'[V_0^{\bullet\bullet}]\{1 - [V_0^{\bullet\bullet}]\}\exp(-\frac{\Delta H_m}{kT}), \qquad (1.17)$$

$$A' = \left(\frac{q_V^2}{k}\right) \alpha^2 \nu_0 N_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k}\right).$$
(1.18)

Уравнение (1.17), показывает, что проводимость кислородно-ионных проводников, таких как стабилизированный диоксид циркония, увеличивается с увеличением доли подвижных кислородных вакансий.

При постоянной подвижности носителей заряда, согласно условию электронейтральности (1.7), увеличение концентрации легирующей примеси в данных материалах приведёт к появлению большего количества вакансий в решётке. Это, в свою очередь, должно привести к линейному увеличению проводимости. Однако концентрационная зависимость проводимости стабилизированного диоксида циркония имеет достаточно сложный характер. Она достигает максимума при определённой концентрации легирующей примеси, за которым следует уменьшение проводимости при дальнейшем увеличении степени легирования. Пример такого поведения зависимости ионной проводимости от концентрации различных видов стабилизирующего оксида показан на рисунке 1.15.

Авторы работ [163, 10] исследовали данные зависимости для систем ZrO₂-R₂O₃, где R – Sc, Yb, Er, Y, Dy, Gd, Nd, La или Ca. Результаты работ [164, 165] свидетельствуют о том, что подобная зависимость ионной проводимости от легирующей примеси характерна и для других соединений с флюоритовой структурой, например диоксида церия или диоксида висмута.



Рисунок 1.15 – Концентрационная зависимость электропроводности диоксида циркония, стабилизированного различными оксидами: (a) – при 800 °C [163]; (b) – при 1000 °C (х – концентрация Ln₂O₃ в мол.%) [10].

Также стоит отметить, что максимум на концентрационных зависимостях электропроводности возникает при гораздо более низкой концентрации стабилизирующей примеси, чем $[V_0^{\bullet\bullet}] = 0,5$, как предполагает уравнение 1.17, то есть когда половина узлов кислородной подрешётки свободна [166]. Кроме того, положение максимума проводимости варьируется в зависимости от типа стабилизирующего оксида. Например, для диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (ZrO₂-Y₂O₃), максимум проводимости наблюдается при $[V_0^{\bullet\bullet}] \sim 0,04$, что более чем в десять раз меньше значения согласно уравнению 1.17 [166]. В случае диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия (ZrO₂-Sc₂O₃), максимальная проводимость характерна при $[V_0^{\bullet\bullet}] \sim 0,06$ [166].

Вопросы о природе возникновения максимума на концентрационной зависимости электропроводности данных материалов и причины его появления при такой низкой концентрации вакансий до сих пор дискутируются в научном сообществе. Это связано с тем, что доля подвижных кислородных вакансий в данных проводниках зависит от множества факторов. К ним, в первую очередь, относят упорядочение вакансий (образование кластеров), на которое могут влиять взаимодействия дефектов (вакансия-вакансия, вакансия-катион и катион-катион) [61, 156, 167–169], а также соотношение размера ионного радиуса катиона примеси и катиона решётки [170]. В поликристаллических материалах подвижность кислородных вакансий также определяется микроструктурой соединения. Влияние оказывает размер зёрен и границ, наличие пор, трещин и примесей в материале. Более подробно характеристика факторов, влияющих на величину ионной проводимости твёрдых растворов на основе диоксида циркония, будет рассмотрена в параграфе 1.4.

1.4 Характеристика факторов, влияющих на величину ионной проводимости твёрдых растворов на основе диоксида циркония

Анализ литературных данных показал, что величина кислородно-ионной проводимости твёрдых растворов на основе диоксида циркония зависит от целого ряда факторов: концентрации стабилизирующего оксида, фазового состава, температуры, атмосферного давления, положения кислородных вакансий относительно катионов (локальной структуры кристалла), упорядочения вакансий и образования кластеров, радиуса ионов стабилизирующего оксида, высокотемпературного отжига. В поликристаллах также существенное влияние оказывает микроструктура материала. Их роль, как правило, рассматривается с точки зрения влияния на концентрацию подвижных носителей заряда и энергию активации проводимости. Стоит заметить, что среди указанных выше факторов сложно выделить один доминирующий.

1.4.1 Влияние фазового состава на величину ионной проводимости

Ранее в параграфе 1.3 были представлены концентрационные зависимости электропроводности систем ZrO₂-M₂O₃ (рисунок 1.15), имеющие максимум при

определённой концентрации. Самая высокая ионная проводимость диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия (ZrO₂-Y₂O₃), характерна для концентрации оксида иттрия примерно 8 мол.%, что является низкоконцентрационной границей стабильности кубической фазы [61, 163].

В диоксиде циркония, стабилизированном оксидом скандия ($ZrO_2-Sc_2O_3$) кубическая фаза также является наиболее высокопроводящей фазой, однако максимум проводимости характерен для различных концентраций Sc_2O_3 и зависит от температуры (рисунок 1.16).



Рисунок 1.16 – Зависимости ионной проводимости при различных температурах (200–800 °C, шаг 50 °C) от концентрации оксида Sc₂O₃ в поликристаллах ZrO₂-Sc₂O₃ [171].

Как видно из рисунка 1.16, в температурном интервале 650–800 °C самое высокое значение проводимости показывают составы ZrO_2 -(10–11) мол.% Sc_2O_3 , а для температур ниже 600 °C – ZrO_2 -8 мол.% Sc_2O_3 . Данный факт обусловлен наличием фазового перехода в данных системах из кубической в ромбоэдрическую фазу ($c \rightarrow \beta$) в области 550–600 °C, где наблюдается резкое снижение ионной проводимости для составов ZrO_2 -(10–11) мол.% Sc_2O_3 . Соответственно, ромбоэдрическая β -фаза является низкопроводящей. Также резкое снижение ионной проводимости наблюдается и в области моноклинной фазы.

Наличие фазового перехода $c \rightarrow \beta$ в области 550–600 °C отображается в виде «скачка» на графике зависимости $\log(\sigma T)$ от 1000/*T*. Это видно из рисунка 1.17, на котором такая зависимость представлена для керамического материала ZrO₂-11 мол.% Sc₂O₃.



Рисунок 1.17 – Температурные зависимости проводимости керамических материалов ZrO₂-11 мол.% Sc₂O₃ и ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃-1 мол.% Y₂O₃ в координатах Аррениуса [25].

На данном рисунке также приведён график температурной зависимости для солегированного образца ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃-1 мол.% Y₂O₃. Видно, что в присутствии 1 мол.% Y₂O₃ на кривой проводимости резкий скачок отсутствует, что объясняется в данном случае стабилизацией кубической фазы.

Помимо оксида иттрия для стабилизации кубической структуры и сохранения высокой ионной проводимости в системах $ZrO_2-Sc_2O_3$ использовали и другие солегирующие оксиды: CeO₂, Yb₂O₃, Gd₂O₃, и др. [75–87]. Однако в данных работах исследовались образцы поликристаллов.

1.4.2 Влияние размера ионного радиуса стабилизирующего оксида на величину ионной проводимости

Первые попытки установить взаимосвязь между размером ионного радиуса стабилизирующего оксида и величиной кислородно-ионной проводимости твёрдых растворов на основе диоксида циркония были предприняты в работах [61, 74, 155]. Авторы работы [155] предположили, что максимальная ионная проводимость может быть достигнута, если добавка легирующей примеси вызывает минимальную упругую деформацию кристаллической решётки ZrO_2 . Авторами работы [74] был предложен некоторый параметр – критический ионный радиус (r_c), при котором легирующая примесь не вызывает ни расширения, ни сжатия в решётке диоксида циркония. Соответственно, катион с ионным радиусом, равным r_c , будет иметь самую высокую ионную проводимость. Авторы работы [61] исследовали ионную проводимость систем ZrO_2 -Ln₂O₃ (где Ln – Sc, Yb, Er, Y, Dy, Gd, Eu) при температуре 1000 °C и установили непрерывное уменьшение проводимости при увеличении радиуса катиона легирующей примеси, как показано на рисунке 1.18.



Рисунок 1.18 – Кривые зависимости ионной проводимости (○), энтальпии миграции ионов кислорода (■) и энтальпии ассоциации дефектных комплексов (▼) от радиуса иона стабилизирующего оксида (Ln³⁺) в ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln – Sc, Yb, Er, Y, Dy, Gd, Eu) при T = 1000 °C [61].

Как видно из рисунка 1.18, ZrO_2 -Sc₂O₃ с радиусом ионов Sc³⁺ равным 0,87 Å имеет более высокую ионную проводимость, чем ZrO_2 -Y₂O₃ с радиусом ионов Y³⁺ равным 1,02 Å. Также это приводит и к росту значений энтальпии миграции и к уменьшению значений энтальпии ассоциации комплексов вакансия-катион. Эти явления авторы объясняют блокирующим эффектом более крупных ионов, то есть крупные ионы блокируют путь миграции ионов кислорода из-за большего искажения решётки. При введении ионов Sc³⁺ деформация решётки минимальна, так как его ионный радиус наиболее близок к радиусу ионов Zr⁴⁺, что согласуется с результатами более ранних работ [74, 155].

Согласно модели электропроводности, рассмотренной в разделе 1.3, энергия активации ионной проводимости стабилизированного диоксида циркония в диапазоне низких и высоких температур определяется различным вкладом энтальпии миграции ионов кислорода (ΔH_m) и энтальпии ассоциации дефектных комплексов (ΔH_a) [10, 34, 159].

При высоких температурах энергия активации (E_a) соответствует ΔH_m , которая, как и энтальпия миграции, имеет тенденцию к увеличению с ростом ионного радиуса стабилизирующего оксида, что следует из рисунка 1.19 [172]. Соответственно в высокотемпературном диапазоне энергия активации ионной проводимости твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃ ниже, чем у ZrO₂-Y₂O₃.



Рисунок 1.19 – Максимальные значения ионной проводимости при 1000 °С и энергии активации в твёрдых растворах на основе ZrO₂, стабилизированных

различными оксидами [172].

В области низких температур (до ~600 °C) существенный вклад в энергию активации наряду с ΔH_m вносит ΔH_a . В то же время, энтальпия ассоциации уменьшается с увеличением радиуса легирующей примеси [61]. Таким образом, для систем ZrO₂-Sc₂O₃ характерна наибольшая энтальпия ассоциации дефектных комплексов, что приводит к наиболее высокой энергии активации проводимости в низкотемпературном диапазоне, чем для систем ZrO₂-Y₂O₃ (таблица 1.4). Именно поэтому при температурах менее 500 °C проводимость ZrO₂-Sc₂O₃ аналогична или даже ниже проводимости ZrO₂-Y₂O₃.

Таблица 1.4. Значения энергии активации (E_a) и проводимости (σ) в области низких и высоких температур для некоторых электролитов на основе диоксида циркония

Стабилизирую	ощий оксид R ₂ O ₃	E_a , кДж·моль $^{-1}$		σ (1000 °C).	Источник
Тип	Концентрация	400–500 °C	850–1000 °C	$Om^{-1} \cdot cm^{-1}$	
катиона \mathbb{R}^{3^+}	(мол.%)	100 200 C	050 1000 C		
	3	92	77	0,056	[173]
V^{3+}	8	106	88	0,164	
I	10	105	80	0,13	
	12	116	100	0,068	
	7,8	128	75	0,32	
Sc^{3+}	10	133	87	_	[163]
	11	120	87	_	

В параграфе 1.3 отмечалось, что кривая ионной проводимости твёрдых электролитов на основе диоксида циркония имеет максимум при определённой концентрации стабилизирующего оксида (рисунок 1.15) [61, 163]. При этом для ZrO_2 - Y_2O_3 максимум проводимости наблюдается при концентрации оксида иттрия 8 мол.%. В то же время, в ZrO_2 - Sc_2O_3 максимум проводимости смещён в сторону более высоких концентраций Sc_2O_3 (10–11 мол.%). Следовательно, положе-

ние максимума ионной проводимости также коррелирует с величиной соотношения ионных радиусов катиона решётки и катиона примеси [172]. Чем больше разница между радиусом иона стабилизирующей примеси и иона Zr⁴⁺, тем при меньшей концентрации примеси достигается максимальная проводимость.

Стоит отметить, что величина ионной проводимости твёрдых растворов трёхкомпонентных систем $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ также зависит от концентрации и вида солегирующего оксида [29, 174]. На рисунке 1.20 (а) показано как зависит ионная проводимость керамик некоторых составов yRxScSZ (y = 1–2, x = 9–14, R – Ce, Sm, Y, Bi, Mn, Fe, Cr, Ga) при температуре 600 °C от величины ионного радиуса солегирующего катиона R. На рисунке 1.20 (b) показаны аналогичные зависимости при температуре 800 °C для электролитов 1R10ScSZ (R – Ga³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Sc³⁺, Zn²⁺, In³⁺, Ce⁴⁺, Mn²⁺, Er³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Gd³⁺, La³⁺, Bi³⁺), изготовленных различными методами.



Рисунок 1.20 – Значения ионной проводимости трёхкомпонентных систем в зависимости от ионного радиуса солегирующего оксида: (a) – для составов yRxScSZ (y = 1–2, x = 9–14, R – Ce, Sm, Y, Bi, Mn, Fe, Cr, Ga) при T = 600 °C [29], (b) – для составов 1R10ScSZ (R – Ga³⁺, Cr³⁺, Ti⁴⁺, Sc³⁺, Zn²⁺, In³⁺, Ce⁴⁺, Mn²⁺, Er³⁺, Y³⁺, Yb³⁺, Gd³⁺, La³⁺, Bi³⁺) при T = 800 °C [174].

Как видно из рисунка 1.20 (а) при температуре 600 °С самая высокая проводимость характерна для электролита состава 1Ce10ScSZ. Она составляет ~0,02 См·см⁻¹. Как отмечают авторы [174], при температуре 800 °С значения проводимости хорошо аппроксимируются параболической функцией, имеющей максимум для 11ScSZ, а введение солегирующего оксида приводит к изменению среднего ионного радиуса примеси и, следовательно, к увеличению соотношения между радиусами Zr⁴⁺ и R^{3+(4+, 2+)}, что снижает ионную проводимость. Данный факт подтверждается и результатами работы [34], которые показывают, что проводимость составов 1M11ScSZ (M – Hf, Ce, Ga) уменьшается в ряду Hf⁴⁺ (0,83 Å) \rightarrow Ce⁴⁺ (0,97 Å) \rightarrow Ga³⁺ (0,62 Å).

Кроме того, стоит отметить, что средний ионный радиус примеси также зависит от соотношения ионных радиусов вводимых примесей. Следовательно, увеличение концентрации солегирующего оксида по отношению к общему количеству примеси снижает электропроводность трёхкомпонентных систем на основе диоксида циркония [25, 30, 33, 175].

1.4.3 Влияние локальной структуры кристаллов на величину ионной проводимости

Как было показано в работах [10, 176], на электропроводность твёрдых растворов на основе диоксида циркония существенно влияет локальное окружение катионов стабилизирующего оксида в структуре, то есть расположение относительно них кислородных вакансий, компенсирующих заряд при гетеровалентном замещении.

Из расчёта величины полной энергии для систем ZrO_2 -MgO с помощью методов функционала электронной плотности авторы [176] предложили механизм ионной проводимости в твёрдых растворах стабилизированного диоксида циркония. С их точки зрения он связан с образованием активных вакансий и миграцией ионов кислорода. Активные вакансии возникают путём перемещения ионов кислорода из ближайшего окружения ионов циркония на позиции вблизи ионов стабилизирующего оксида. В работе [176] в качестве ионов стабилизирующей примеси рассматривались ионы Mg²⁺. Активные вакансии обеспечивают сквозную проводимость в данных материалах. Также авторами данной работы показано, что увеличение числа активных вакансий приведёт к увеличению ионной проводимости.

Модель процесса ионной проводимости, предложенная в работе [176], схематически изображена на рисунке 1.21. Согласно данной модели, энергия активации складывается из двух компонент: энергии образования активной вакансии E_a (процесс 1, рис. 1.21) и энергии миграции E_m , которая представляет собой потенциальный барьер, преодолеваемый ионом кислорода при его переходе на место активной вакансии (процесс 2, рис. 1.21). Аналогичные результаты были получены авторами работы [176] для системы ZrO₂-Y₂O₃.



Рисунок 1.21 – Модель образования активной кислородной вакансии (1) и «прыжка» иона кислорода между активными вакансиями (2) [176].

В исследовании, проведённом в работе [13], было доказано, что в системах ZrO_2 - Y_2O_3 ионы стабилизирующей примеси (Y^{3+}) могут служить «ловушками» для вакансий. Присутствие таких «ловушек» приводит к «обездвиживанию» кислородных вакансий, что уменьшает подвижность ионов кислорода и, следовательно, снижает ионную проводимость.

Результаты, полученные в работах [111, 177, 178], также подтверждают связь между транспортными характеристиками и расположением кислородных вакансий относительно катионов в стабилизированном диоксиде циркония. В этих исследованиях авторы, используя различные методы, включая расчёты из первых принципов, теорию функционала плотности (DFT) или кинетический метод Монте-Карло, рассчитывали энергии активации в системах ZrO₂-Y₂O₃ для случаев пе-

ремещения анионов на место вакансии при взаимодействии с различными парами катионов, как показано на рисунке 1.22.



Рисунок 1.22 – Положение в структуре ZrO₂-Y₂O₃ тетраэдра, в котором происходит миграция иона кислорода (а), типы возможных путей миграции аниона на место вакансии при взаимодействии с различными парами катионов: Zr–Zr (b), Zr–Y (c), Y–Y (d) [95].

Результаты данных расчётов показали, что наименьшая энергия активации (0,5 >B) характерна для перемещения иона кислорода между двумя катионами Zr. В случае миграции иона кислорода при взаимодействии с парами катионов Zr–Y и Y–Y значения величины варьировались в некоторых диапазонах: от 0,9 до 1,3 эВ и от 1,3 до 2 эВ соответственно. Таким образом, авторы работ [111, 177, 178] выявили, что миграция ионов кислорода преимущественно происходит через рёбра тетраэдра, в углах которых находятся два иона Zr⁴⁺.

Результаты расчётов, представленные в работе [111] для твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, также подтверждают эту тенденцию. В данной работе были рассчитаны значения величины потенциальных барьеров при взаимодействии анионов с различными парами катионов, которые значительно ниже, чем для ZrO₂-Y₂O₃. В частности, для пары катионов Zr–Zr потенциальный барьер составляет 0,30 эВ, для пары Sc–Zr – 0,64 эВ, а для пары Sc–Sc – 0,98 эВ. Таким образом, авторы [111] пришли к выводу, что пара ионов Y^{3+} в большей степени препятствует движению ионов кислорода, чем пара ионов Sc^{3+} в твёрдых растворах на основе диоксида циркония.

Стоит отметить, что в ранее упомянутых работах [16, 139–141], результаты исследования локальной структуры кристаллов твёрдых растворов $ZrO_2-R_2O_3$ (где R - Y, Gd), активированных ионами Eu^{3+} , сопоставлялись с характером зависимости величины электропроводности от состава монокристаллов. Данные исследования выявили взаимосвязь между изменением локального окружения катионов в твёрдом растворе и изменением его проводимости. Был сделан вывод о том, что увеличение относительной доли катионов R^{3+} (Y, Gd) с кислородными вакансиями в первой координационной сфере препятствует диффузии ионов кислорода, что приводит к уменьшению величины ионной проводимости твёрдого раствора. Кроме того, было показано, что максимум проводимости твёрдых растворов ZrO_2 -Gd₂O₃ смещён в сторону более высоких концентраций (10 мол.%), по сравнению с максимумом проводимости твёрдых растворов ZrO_2 -Y₂O₃ (8 мол.%). Авторы связывают данный факт с различием в фазовом составе соответствующих кристаллов.

1.4.4 Влияние высокотемпературного отжига на величину ионной проводимости

Известно, что при высоких рабочих температурах топливного элемента твёрдые электролиты с течением времени деградируют по электрофизическим характеристикам, что является одной из причин, препятствующих на сегодняшний день коммерциализации ТОТЭ в широких масштабах [179, 180].

В научной литературе представлены различные причины деградации электролитов на основе диоксида циркония при высоких температурах. В первую очередь, к ним относятся: фазовые превращения, приводящие к образованию включений низкопроводящей тетрагональной фазы в кубической матрице, образование различных ассоциатов дефектов, локальное упорядочение ионов кислорода и кислородных вакансий, повышение сопротивления границ зёрен и усиление сегрегации примесей на границах зёрен [17, 19, 22, 25, 26, 64, 75, 78, 179–186].

Причины, связанные с зёренной структурой, относятся исключительно к керамическим материалам, так как проводимость монокристаллов даже при наличии двойниковой структуры определяется только их объёмной проводимостью [15].

Согласно литературным данным, твёрдые растворы ZrO_2 -Sc₂O₃ подвержены значительной высокотемпературной деградации электропроводности [17, 19, 22, 26, 64, 179, 180, 184]. В работах [19, 184] впервые были проведены исследования скорости деградации данных систем. Результаты исследований показали, что скорость деградации пропорциональна концентрации стабилизирующего оксида. Например, для твёрдых растворов ZrO_2 -Sc₂O₃ с концентрацией оксида скандия 7, 9 и 11 мол.% ионная проводимость при 850 °C в течение 83 часов уменьшалась на 15, 7,8 и 5,6 %, соответственно. Авторы предполагают, что такие высокие скорости деградации связаны с фазовыми превращениями и сегрегацией второй фазы на границе зёрен, о чем также свидетельствуют результаты работ [75, 185].

Авторы работ [75, 78] выявили, что причиной высокой скорости деградации проводимости в твёрдых растворах ZrO_2 -8 мол.% Sc_2O_3 является превращение метастабильной тетрагональной фазы t' в тетрагональную фазу t. В то же время при концентрациях Sc_2O_3 выше 10 мол.% причиной является образование упорядоченной ромбоэдрической структуры [25, 64, 185, 186].

При температурах ниже 700 °С уменьшение проводимости твёрдых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 в основном связано с ассоциацией иона примеси с кислородными вакансиями за счёт их кулоновского взаимодействия [22]. При концентрациях Sc_2O_3 менее 10 мол.% преимущественно формируются положительно заряженные ассоциаты $[Sc'_{Zr}V_0^{\bullet\bullet}]^{\bullet}$, а при концентрациях Sc_2O_3 более 10 мол.% – нейтральные ассоциаты $[Sc'_{Zr}-V_0^{\bullet\bullet} - Sc'_{Zr}]^x$. С течением времени ассоциаты $[Sc'_{Zr}V_0^{\bullet\bullet}]^{\bullet}$ трансформируются в ассоциаты $[Sc'_{Zr}-V_0^{\bullet\bullet} - Sc'_{Zr}]^x$, что препятствует миграции ионов кислорода и приводит к ухудшению проводимости. Напротив, ассоциаты с конфигурацией $[Sc'_{Zr}-V_0^{\bullet\bullet} - Sc'_{Zr}]^x$, характерные для твёрдых растворов с содержанием $Sc_2O_3 \ge 10$ мол.%, не претерпевают изменений в процессе старения.

Известно, что введение солегирующих оксидов в твёрдые растворы ZrO_2 -Sc₂O₃ способствует повышению стабильности их структуры и транспортных характеристик. Исследование деградации проводимости твёрдых растворов ZrO_2 -Sc₂O₃, дополнительно легированных оксидами редкоземельных элементов, было проведено в работах [25, 29–32, 75, 76, 78, 84, 174, 179, 180, 185–189].

Авторами работы [185] показано, что при отжиге керамических образцов составов ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 , солегированных оксидами Yb_2O_3 или Gd_2O_3 с концентрацией 1 мол.%, при температуре 900 °C в течение 500 часов их объёмная проводимость уменьшалась на 33,7 % и 15,2 %, соответственно, что связано с образованием тетрагональной фазы в твёрдых растворах. Увеличение концентрации солегирующего оксида до 2 мол.% предотвращало образование тетрагональной фазы. Однако и в данном случае наблюдалось незначительное снижение проводимости образцов.

Результаты исследований термического старения керамик 10Sc1YbSZ, проведённых в работе [29] при температуре 600 °C в течение 2000 часов на воздухе, свидетельствуют о деградации проводимости на уровне 9,1 %. Авторы связывают такое снижение проводимости с сегрегацией ионов Yb³⁺ на границах зёрен керамик.

Результаты работы [189] показывают, что добавление оксида церия (CeO₂) в твёрдый раствор ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 в количестве 1 мол.% значительно подавляет эффект термического старения и даже незначительно увеличивает их ионную проводимость. После отжига при температуре 600 °C в течение 1000 часов в атмосфере воздуха проводимость уменьшилась на 3,8 %. В течение 3000 часов проводимость уменьшилась на 5,8 %.

Некоторые исследователи также отмечают положительный эффект солегирования твёрдых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ оксидом иттрия (Y₂O₃) [25, 30, 179]. В данных работах показано, что такое солегирование повышает устойчивость полученных твёрдых растворов к деградации при температуре 800 °C.

Авторами работы [25] был синтезирован ряд составов керамических твёрдых растворов ZrO_2 -(11–х) мол.% Sc_2O_3 -х мол.% Y_2O_3 , где х варьировался от 0 до 0,11. Проводимость керамических образцов линейно снижалась с увеличением концентрации Y_2O_3 и достигала максимума около 0,05 См·см⁻¹ при добавлении 2 мол.% оксида иттрия, что ниже, чем для состава ZrO_2 -11 мол.% Sc_2O_3 . Однако при этом снижение проводимости твёрдых растворов ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 -2 мол.% Y_2O_3 в течение 1500 часов на воздухе подавлялось на 80 % по сравнению с твёрдыми растворами ZrO_2 -11 мол.% Sc_2O_3 .

На рисунке 1.23 представлены диаграммы, показывающие процентное соотношение значений ионной проводимости для некоторых твёрдых растворов на основе ZrO₂-Sc₂O₃ до и после длительного отжига в атмосфере воздуха [180].



Рисунок 1.23 – Соотношения величин электропроводности для твёрдых растворов (7, 9, 11)ScSZ, 10Sc1CeSZ и 9Sc2YSZ до и после их длительного отжига в атмосфере воздуха [180].

Таким образом, анализ литературных данных показал, что термическая устойчивость твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, солегированных оксидами редкоземельных элементов, зависит от вида солегирующего оксида и концентрации стабилизирующего и солегирующего оксидов.

ГЛАВА 2. ОПИСАНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Описание методов получения, термообработки и пробоподготовки кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

В качестве объектов исследования в настоящей работе выступали активированные ионами Eu^{3+} монокристаллы твёрдых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$, и $ZrO_2-Sc_2O_3$ -R₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb), полученные методом направленной кристаллизации расплава путём прямого высокочастотного нагрева в «холодном» тигле. Кристаллы были выращены в ФИЦ «Инстиут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук» (лаборатория «Фианит», руководитель д.т.н. Е.Е. Ломонова).

Данный метод был разработан в 1960-х годах советскими учеными во главе с В.В. Осико в «Физическом институте им. П.Н. Лебедева АН СССР» для синтеза тугоплавких оксидных монокристаллов и стёкол. Значительное внимание при реализации этого метода уделялось выращиванию монокристаллов стабилизированного иттрием диоксида циркония. Подробное описание метода выращивания данных кристаллов представлено в работах [41, 190, 191].

Суть метода заключается в следующем: в контейнер (тигель) помещается смесь порошков оксидов высокой чистоты (шихта). Температура стенок контейнера поддерживается постоянной с помощью потока воды, протекающей через трубки. Для расплавления центральной части порошка оксида циркония к нему подводится энергия от высокочастотного генератора, в то время как внешняя часть (гарниссажный слой) остаётся холодной и твёрдой. Оксиды ZrO_2 и R_2O_3 (где R_2O_3 – стабилизирующий оксид), являются диэлектриками, поэтому не могут быть нагреты до температуры плавления высокочастотным полем. Для инициирования их плавления в смесь оксидов добавляется электропроводный металлический цирконий. После полного расплавления шихты, полученный расплав выдерживается при постоянной мощности, чтобы достичь равновесного состояния. Затем контейнер с расплавом выводится из зоны действия высокочастотного поля с

заданной скоростью, что приводит к направленной кристаллизации. В результате образуется кристалл, состоящий из монокристаллических блоков, параллельных друг другу и ориентированных вдоль направления роста. Следует отметить, что данный метод позволяет получать кристаллы с высокой степенью чистоты, зависящей только от чистоты исходных компонентов, используемых для шихты. На рисунке 2.1 схематично изображена установка для роста кристаллов на основе ZrO₂, а также процессы, приводящие к направленной кристаллизации.



Рисунок 2.1 – Схема рабочего узла для выращивания монокристаллов на основе ZrO₂ (a) (1 – расплав, 2 – гарниссажный слой, 3 – «холодный» тигель, 4 – индуктор, 5 – выпрямитель, 6 – генератор, 7 – согласующее устройство, 8 – электронный блок управления, 9 – дозатор [191]; Основные этапы технологии выращивания кристаллов в холодном тигле (b – стартовое плавление, с – формирование основного объёма расплава, d – гомогенизация, е – кристаллизация) [41].

В настоящей работе рост монокристаллов производился в атмосфере воздуха на установке «Кристалл-407» (частота 5,28 МГц, мощность 60 кВт) в тигле диаметром 130 мм со скоростью его опускания 10 мм/ч. В состав шихты входили коммерческие порошки диоксида циркония и других оксидов с квалификацией «ОСЧ» (концентрация основного вещества ≥ 99,99 %). В результате были получеследующие концентрационные серии кристаллов твёрдых растворов ΗЫ 0,08–0,12), $(ZrO_2)_{0,999-x}(Sc_2O_3)_x(Eu_2O_3)_{0,001}$ (x = $(ZrO_2)_{0.989-x}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_{0.01}$ $(Eu_2O_3)_{0.001}$ (x = 0,08–0,10), где R – Y, Gd, Yb, Ce, и $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Tb_2O_3)_{0.01}$ (x = 0,08-0,10). В таблице 2.1 представлены условные обозначения составов, которые будут использоваться в последующих разделах диссертационной работы.

№ ce-	Химический состав кристалла	Обозначение	
рии			
	$(ZrO_2)_{0,919}(Sc_2O_3)_{0,08}(Eu_2O_3)_{0,001}$	8Sc0,1EuSZ	
1	$(ZrO_2)_{0,909}(Sc_2O_3)_{0,09}(Eu_2O_3)_{0,001}$	9Sc0,1EuSZ	
	$(ZrO_2)_{0,899}(Sc_2O_3)_{0,10}(Eu_2O_3)_{0,001}$	10Sc0,1EuSZ	
	$(ZrO_2)_{0,889}(Sc_2O_3)_{0,11}(Eu_2O_3)_{0,001}$	11Sc0,1EuSZ	
	$(ZrO_2)_{0,879}(Sc_2O_3)_{0,12}(Eu_2O_3)_{0,001}$	12Sc0,1EuSZ	
2–5	$(ZrO_2)_{0,909}(Sc_2O_3)_{0,08}(R_2O_3)_{0,01}(Eu_2O_3)_{0,001}$	R-Y,	8Sc1R0,1EuSZ
	$(ZrO_2)_{0,899}(Sc_2O_3)_{0,09}(R_2O_3)_{0,01}(Eu_2O_3)_{0,001}$	Gd, Yb,	9Sc1R0,1EuSZ
	$(ZrO_2)_{0,889}(Sc_2O_3)_{0,10}(R_2O_3)_{0,01}(Eu_2O_3)_{0,001}$	Ce	10Sc1R0,1EuSZ
6	$(ZrO_2)_{0,91}(Sc_2O_3)_{0,08}(Tb_2O_3)_{0,01}$	8Sc1TbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,90}(Sc_2O_3)_{0,09}(Tb_2O_3)_{0,01}$	9Sc1TbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,10}(Tb_2O_3)_{0,01}$	10Sc1TbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,889}(Sc_2O_3)_{0,10}(Tb_2O_3)_{0,01}(Eu_2O_3)_{0,01}$	10Sc1Tb0,1EuSZ	

Таблица 2.1 – Составы кристаллов и соответствующие им обозначения

Контроль элементного состава кристаллов проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL 5910 LV, оснащённого энергодисперсионной аналитической системой AZtecENERGY. Кристаллы с различными оксидами-стабилизаторами не имели заметных отличий друг от друга по форме и размерам. Все они имели характерную для данного метода выращивания столбчатую форму. Поперечное сечение и высота выращенных кристаллов составляли от 5 до 20 мм и от 30 до 40 мм, соответственно. Однако внешний вид кристаллов различался в зависимости от концентрации оксида скандия и вида солегирующего оксида в твёрдых растворах. На рисунках 2.2 и 2.3 показан внешний вид полученных кристаллов.



Рисунок 2.2 – Внешний вид кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ.



Рисунок 2.3 – Внешний вид кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd, Yb, Ce): полностью прозрачных (а), с сильным рассеянием света во всём объёме кристалла

(b), с мутными областями в нижней части кристалла (c),

содержащих оксид церия (d); кристаллов (8–10)Sc1TbSZ (e).

Кристаллы (8–12)Sc0,1EuSZ были неоднородными и полупрозрачными (рис. 2.2). Солегированные кристаллы (9Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd, Yb) и 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd)) были бесцветными и однородно прозрачными (рис. 2.3 (а)). Остальные кристаллы содержали прозрачные области и области, значительно рассеивающие свет (мутные) в разной степени интенсивности и протяжённости в объёме кристалла или имели рассеяние света во всём объёме кристалла (рис. 2.3 (b, c)). В кристаллах 8Sc1Gd0,1EuSZ наблюдалась слабая опалесценция.

Кристаллы, содержащие оксид церия, характеризовались светорассеянием и были неоднородно окрашены в красный цвет разной интенсивности (рис. 2.3 (d)).

Кристаллы, в которые был введён оксид тербия, имели оранжевую окраску. Все кристаллы были однородно прозрачными, за исключением 8Sc1TbSZ, в которых наблюдались мутные области (рис. 2.3 (е)).

С целью выявления влияния высоких температур на структурные свойства и величину ионной проводимости твёрдых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) часть выращенных кристаллов (табл. 2.1) были подвергнуты отжигу. Термообработка осуществлялась в печи сопротивления Supertherm HT04/16 в атмосфере воздуха при температуре 1000 °C в течение 400 часов. Внешний вид кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ после термообработки показан на рис. 2.4.



Рисунок 2.4 – Внешний вид кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ после отжига на воздухе при T = 1000 °C в течение 400 часов.

В внешний прозрачных целом, ВИД солегированных кристаллов 9Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd, Yb) и 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd) после термообработки практически не изменился в отличие от внешнего вида неоднородных кристаллов, содержащих прозрачные и мутные области до отжига. После термообработки мутные области стали более крупными и характеризовались более сильным рассеянием света. Характер внешнего вида полностью мутных кристаллов после отжига практически не изменился, однако увеличилось число и размеры микротрещин во всём объёме кристалла. После термообработки опалесценция наблюдалась в кристаллах (9–10)Sc0,1EuSZ, 8Sc1Yb0,1EuSZ и 9Sc1Gd0,1EuSZ. Наиболее сильная опалесценция характерна для 9Sc0,1EuSZ. Кристаллы, содержащие оксид церия, стали мутными и изменили окраску с тёмно-красной до бесцветной. Повидимому, это связано с переходом ионов церия из трёхвалентного в четырёхвалентное состояние.

С целью выявления влияния ионного радиуса катиона стабилизирующего и солегирующего оксидов на величину ионной проводимости кристаллов ZrO₂-M₂O₃-Eu₂O₃ (M – Y, Yb, Sc) и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Yb) дополнительно были выращены концентрационные серии кристаллов, составы и условные обозначения которых представлены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Составы дополнительно выращенных кристаллов и соответствующие им обозначения

№ ce-	Химический состав кристалля	Обозначение	
рии			
	$(ZrO_2)_{0,92}(Yb_2O_3)_{0,08}$	8YbSZ	
1	$(ZrO_2)_{0,90}(Yb_2O_3)_{0,10}$	10YbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,89}(Yb_2O_3)_{0,11}$	11YbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,86}(Yb_2O_3)_{0,14}$	14YbSZ	
2	$(ZrO_2)_{0,919}(R_2O_3)_{0,08}(Eu_2O_3)_{0,001}$	M - Y, Yb	8M0,1EuSZ
3	$(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,07}(Yb_2O_3)_{0,01}$	7Y1YbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,90}(Y_2O_3)_{0,08}(Yb_2O_3)_{0,02}$	8Y2YbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,89}(Y_2O_3)_{0,08}(Yb_2O_3)_{0,03}$	8Y3YbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,86}(Y_2O_3)_{0,10}(Yb_2O_3)_{0,04}$	10Y4YbSZ	
4	$(ZrO_2)_{0,92}(Sc_2O_3)_{0,07}(Yb_2O_3)_{0,01}$	7Sc1YbSZ	
	$(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,08}(Yb_2O_3)_{0,03}$		8Sc3YbSZ
	$(ZrO_2)_{0,89}(Sc_2O_3)_{0,10}(Yb_2O_3)_{0,01}$		10Sc1YbSZ

Для проведения исследований была выполнена необходимая предварительная подготовка образцов кристаллов. Образцы для микроструктурных и спектроскопических исследований представляли собой полированные пластинки толщиной 1,5 и 7 мм, вырезанные из центральной части кристалла вдоль и перпендикулярно оси роста соответственно. Толщина образцов для регистрации спектров поглощения ионов Yb³⁺ составляла от 120 мкм до 2 мм в зависимости от концентрации Yb₂O₃. Исследование фазового состава проводили на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению <100>. Для измерения ионной проводимости были изготовлены образцы размером 7x7 мм² и толщиной 500 мкм. На образцах были созданы симметричные контакты с использованием платиновых электродов. Для установки электрических контактов на образцах использовалась паста с платиной. Затем образцы подвергались термической обработке при температуре 950 °C в течение одного часа в воздушной атмосфере.

2.2 Методы исследования фазового состава кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

2.2.1 Метод рентгеновской дифрактометрии

Фазовый состав кристаллов был исследован методом дифракции рентгеновских лучей с использованием дифрактометра Bruker D8 (CuK_α-излучение, $\lambda =$ 1,5496 Å). Определение фаз осуществлялось с помощью стандартной методики, применяемой для монокристаллов. Для этого с помощью трёхкругового гониометра выводились в отражающее положение плоскости монокристалла с разными индексами. Дифрактограммы регистрировались в диапазоне углов 20 от 20 до 140° с шагом 0,02. Обработка и идентификация дифрактограмм проводилась с использованием программы Eva и базы данных PDF 2 (ICDD) соответственно. Параметры решётки определялись по дифракционным максимумам на углах 20 \approx 130°. Регистрация дифрактограмм осуществлялась в ЦКП «Материаловедение и металлургия» НИТУ МИСИС к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой.

2.2.2 Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света

Исследования кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃, активированных ионами Eu³⁺, проводили с помощью комплекса рамановской спектроскопии NTEGRA Spectra производства NT-MDT на базе Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского. Источником возбуждения служил гелий-неоновый лазер с длиной волны излучения 632,8 нм. Регистрация спектров осуществлялась по схеме «обратного» рассеяния (т.е. угол между направлениями рассеяния и возбуждающего луча составлял 180°) при комнатной температуре в диапазоне волновых чисел 0–1100 см⁻¹. Спектральное разрешение составило 0,8 см⁻¹. Область фокусировки лазера выбиралась с помощью встроенного конфокального микроскопа с использованием объектива со 100[×] увеличением. При аналогичных условиях проводились исследования локального фазового состава кристаллов (8–11)Sc0,1EuSZ и 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd, Yb, Ce).

Анализ фазового состава солегированных кристаллов, активированных ионами Eu³⁺, проводился по методике, которая подробно описана в работах [192, 193]. В качестве источника возбуждения также использовалось лазерное излучение с длиной волны 632,8 нм. Данные эксперименты проводились в Институте физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

Для регистрации спектров комбинационного рассеяния света в кристаллах, которые не содержали ионов Eu³⁺, применялся спектрометр Renishaw in Via. В данном случае регистрация спектров осуществлялась в диапазоне волновых чисел $0-1100 \text{ см}^{-1}$ при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 532$ нм при комнатной температуре.

2.3 Методы исследования структуры кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

2.3.1 Метод оптической микроскопии

Для исследования микроструктуры кристаллов использовался метод оптической микроскопии. Изображения микроструктуры были получены с помощью моторизованного оптического микроскопа Axio Imager Z2 Vario, производства Carl Zeiss, в проходящем свете с применением поляризационного контраста. На рисунке 2.5 схематично представлены основные элементы оптической системы микроскопа, работающего в данном режиме.



Рисунок 2.5 – Оптическая схема для получения микроскопических изображений в проходящем поляризованном свете (1 – источник освещения, 2 – поляризатор, 3 –

конденсор, 4 – плоскость образца, 5 – объектив, 6 – волновая пластинка, 7 – анализатор, 8 – тубусная линза, 9 – плоскость промежуточного изображения) [194].

Использование поляризационного контраста предназначено для исследования образцов, характеризующихся оптической анизотропией. Как правило, образец размещается между скрещёнными поляризационными элементами, которые располагаются перед конденсором и после объектива в оптической схеме.

Контрастное изображение формируется следующим образом. Линейно поляризованное излучение, создаваемое поляризатором, попадая в образец, разделяется на две ортогональные формы. К моменту выхода из образца эти составляющие приобретают определённую разность хода. Плоскость пропускания анализатора объединяет плоскости поляризации данных лучей, что создает условия для формирования интерференционной картины, которая проецируется тубусной линзой на окуляры или на плоскость изображения камеры. Для изменения контраста изображения может использоваться волновая пластинка.

Изображения микроструктуры всего образца кристалла представляли собой составные изображения при сканировании в плоскости образца с использованием объективов с $2,5^{\times}$ или 10^{\times} увеличением. Составные изображения были получены автоматически с помощью программного обеспечения MozaiX. Для фотофиксации изображений использовалась цифровая камера Axio Cam MRc5 с матрицей разрешением 5,1 Мпикс. Настройка освещенности и контраста изображений выполнялась при помощи программного обеспечения Axio Vision.

2.3.2 Метод просвечивающей электронной микроскопии

ПЭМ-изображения и электронограммы были получены с использованием установки JEM 2100 производства JEOL при ускоряющем напряжении 200 кэВ к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой на базе НИТУ МИСИС.

Образцы для ПЭМ изготавливались из пластин, вырезанных из кристалла, ориентированного по плоскости (100). Посредством ультразвуковой резки из образцов изготавливались диски диаметром 3 мм, которые затем полировались до толщины ~100 мкм. В дисках дополнительно формировали углубления до толщины ~25 мкм. Дальнейшее утонение осуществлялось травлением ионами аргона в системе прецизионной ионной полировки (PIPS II производства Gatan).
2.4 Применение методов оптической спектроскопии для исследования локальной структуры кристаллов на основе диоксида циркония

2.4.1 Методика регистрации спектров поглощения

Регистрация спектров поглощения ионов Yb^{3+} в кристаллах $ZrO_2-Yb_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-Yb_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3$ при T = 77 К осуществлялась по однолучевой схеме с использованием спектрометра производства Horiba с монохроматором FHR 1000. В качестве источника излучения выступала галогенная лампа накаливания, а в качестве детектора – фотодиод на основе InGaAs. Основные элементы установки представлены на рисунке 2.6.



Рисунок 2.6 – Блок-схема установки для регистрации спектров поглощения (1 – источник излучения, 2 – коллимирующая система, 3 – кювета, 4 – образец кристалла, 5 – конденсор, 6 – монохроматор спектрометра, 7 – детектор, 8 – синхронный усилитель с АЦП, 9 – ПК).

Однолучевая схема регистрации спектров поглощения кристаллов была реализована следующим образом. В области 800–1000 нм проводились измерения интенсивности излучения, прошедшего через кристалл и пустую кювету, соответственно. Далее рассчитывалась оптическая плотность кристалла в соответствие с методикой, описанной в работе [195]. Из закона Бугера получали зависимость коэффициента поглощения от длины волны:

$$k(\lambda) = \frac{D_{\text{изм}}}{l},\tag{2.1}$$

где l – толщина образца кристалла, $D_{_{u_{3M}}}$ – оптическая плотность кристалла.

Спектры поглощения ионов Tb³⁺/Tb⁴⁺ в кристаллах (8–10)Sc1TbSZ были зарегистрированы с помощью спектрофотометра Lambda 950 (производства Perkin Elmer) по двулучевой схеме. В качестве источника излучения в диапазоне длин волн 320–3300 нм служила галогенная лампа накаливания, а в ультрафиолетовой области спектра – дейтеривая лампа (175–320 нм). В качестве детекторов излучения в зависимости от спектрального диапазона выступали фотоумножитель (175– 860 нм) или стабилизованный по температуре PbS-детектор (860–3300 нм). Разрешение спектров поглощения в УФ и видимом диапазонах спектра составляло 0,05 нм, а в ближнем инфракрасном – 0,2 нм.

2.4.2 Методики регистрации спектров люминесценции

Спектры люминесценции кристаллов регистрировали с помощью спектрометра производства Horiba, спектрометра Renishaw in Via и комплекса NTEGRA Spectra по стандартным методикам.

Регистрация с помощью спектрометра производства Horiba с монохроматором FHR 1000 осуществлялась в спектральной области 400–750 нм при температурах 300 и 77 К с использованием дифракционной решётки, имеющей 1200 штр/мм. В качестве приёмника излучения выступал фотоэлектронный умножитель Hamamatsu R928. В качестве источников возбуждения использовались лазеры на кристаллах YVO₄:Nd и LiYF₄:Nd с излучением на длинах волн 532 и 527 нм, соответственно. Спектры люминесценции были получены при разрешении 0,008 нм.

На рисунке 2.7 представлена схема данной установки. Для направления и фокусировки лазерного излучения от источника (1) в область приповерхностного слоя исследуемого образца (4) использовались призма (2) и линза (3). Призма также применялась для минимизации засветки системы регистрации. Для измере-

ния спектров люминесценции при температуре жидкого азота (77 К) образцы помещались в кювету, оснащённую световодами из кварца.

Излучение образца с помощью сферического конденсора (5) фокусируется на входной щели монохроматора спектрометра (6) и направляется на дифракционную решётку, на которой происходит его разложение в спектр. С дифракционной решётки излучение направляется на выходную щель монохроматора, за которой установлен фотоприёмник (7). Сигнал с фотоприёмника поступает на вход цифрового усилителя (8). После усилителя сигнал передается на ПК (9).



Рисунок 2.7 – Блок-схема установки для регистрации спектров люминесценции с использованием монохроматора FHR 1000 (Horiba).

Для учёта спектральной чувствительности установки была проведена калибровка зарегистрированных спектров люминесценции по методике, описанной в [195]. Эталоном сплошного спектра выступал стабилизированный вольфрамовый источник света SLS201L фирмы Thorlabs, цветовая температура которого считалась известной и составляла 2796 ± 15 К.

Регистрация люминесценции с помощью спектрометра Renishaw in Via осуществлялась в спектральном диапазоне $100-4000 \text{ см}^{-1}$ при T = 300 K с использованием дифракционной решётки 1800 штр/мм. Спектральное разрешение составляло не более 2 см⁻¹. Для возбуждения люминесценции ионов Eu³⁺ использо-

валось лазерное излучение с длиной волны 532 нм. В качестве приёмника излучения выступал CCD детектор (ПЗС-матрица). Оптическая схема установки показана на рисунке 2.8.



Рисунок 2.8 – Схема устройства рамановского спектрометра Renishaw in Via (1 – источник лазерного излучения, 2, 4 – зеркала, 3 – расширитель луча, 5 – голографические фильтры, 6 – микроскоп, 7 – образец, 8, 11 – фокусирующие линзы, 9 – входная щель, 10 – дифракционная решётка, 12 – ПЗС-матрица) [196].

Область фокусировки лазера выбиралась с помощью встроенного оптического микроскопа с использованием объектива с 20^{\times} увеличением. Диаметр сфокусированного луча на образце составлял ~1 мкм. Мощность лазерного излучения и время накопления сигнала варьировались в зависимости от уровня сигнала, и составляли 1–100 мВт и 1–5 секунд, соответственно.

Рамановский комплекс NTEGRA Spectra использовался для регистрации спектров люминесценции ионов Yb^{3+} кристаллов 8Yb0,1EuSZ при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺ лазерным излучением с длиной волны 632,8 нм. Регистрация спектров осуществлялась при использовании схемы «обратного» рассеяния при комнатной температуре в диапазоне длин волн 780–1120 нм. Излучение гелий-неонового лазера фокусировалось с помощью объектива со 100[×] увеличением. Разрешение спектров люминесценции составляло 0,3 нм.

2.4.3 Методика регистрации кинетик затухания люминесценции

Регистрация кинетик затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu ${}^{3+}$ в кристаллах 8M0,1EuSZ (M – Y, Yb) осуществлялась с помощью цифрового осциллографа высокого разрешения HDO6104 производства Teledyne LeCroy (полоса пропускания 1 ГГц, динамический диапазон 12 бит). Длины волн регистрации люминесценции составили 585,5 нм и 605,8 нм при её возбуждении излучением импульсного лазера LX 329 (SOLAR Laser Systems) на кристалле Ti:Al₂O₃ с длиной волны 532 нм. Длительность импульсов составляла 15 нс с частотой повторения 10 Гц.

На рисунке 2.9 представлена блок-схема установки для регистрации кинетик затухания люминесценции. Установка включает в себя источник возбуждения Ti:Al₂O₃ лазер (1), направляющую оптику (2), исследуемый образец (кристалл) (3), конденсор (4), монохроматор (Horiba FHR 1000) (5), детектор (ФЭУ Нататаtsu R928) (6), цифровой осциллограф (Teledyne LeCroy) (7) и ПК (8).



Рисунок 2.9 – Блок-схема установки для регистрации кинетик затухания люминесценции.

Относительная погрешность измерения интенсивности люминесценции, коэффициента поглощения, а также кинетических измерений составляла не более 10 %. 2.5 Описание метода измерения ионной проводимости кристаллов на основе диоксида циркония

Измерение ионной проводимости кристаллов проводилось четырёхзондовым методом на переменном токе в высокотемпературной печи производства Nabertherm GmbH. Частотные зависимости комплексного импеданса получали с помощью анализатора Solartron SI 1260 в диапазоне частот от 0,1 Гц до 5 МГц. Амплитуда подаваемого на образец переменного токового сигнала составляла 24 мВ. Измерения проводились при температуре 900 °C.

Удельную проводимость кристаллов рассчитывали по формуле (2.2), используя данные, полученные из анализа спектров импеданса, обработка которых выполнялась с помощью программного обеспечения ZView.

$$\sigma = (1/R_b) \cdot (l/S). \tag{2.2}$$

Здесь R_b – омическое сопротивление образца, l – толщина образца кристалла и S – площадь контакта. R_b рассчитывали с использованием модели эквивалентной электрической цепи $LR_b(R_{электрод} - CPE_{электрод})$, где $R_{электрод}$ – сопротивление границы между электродом и электролитом, $CPE_{электрод}$ – элемент постоянной фазы, L – индуктивность токоподводов. Подробное описание расчёта спектров импеданса с использованием данной модели цепи приведено в работе [197].

Относительная погрешность измерения ионной проводимости кристаллов составляла 3–3,5 %. Данные исследования проводились совместно с коллегами из Института физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипьяна Российской академии наук.

ГЛАВА 3. ВЛИЯНИЕ ИОННОГО РАДИУСА КАТИОНОВ СТАБИЛИЗИРУЮЩИХ ОКСИДОВ НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ.

3.1 Влияние ионного радиуса катионов Sc^{3+} , Yb^{3+} и Y^{3+} на локальную структуру кристаллов твёрдых растворов $ZrO_2-M_2O_3-Eu_2O_3$ (где M – Sc, Yb, Y)

Исследование особенностей локальной структуры кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-Eu_2O_3$ и $ZrO_2-Yb_2O_3-Eu_2O_3$, формируемой с учётом кислородных вакансий, проводилось методом оптической спектроскопии с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда.

Возбуждение люминесценции ионов европия осуществлялось на уровень ${}^{5}D_{1}$ при комнатной температуре (T = 300 K) и температуре жидкого азота (T = 77 K). Полученные спектры люминесценции анализировались в основном для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺.

В работе [139] было показано, что при T = 77 К населённость уровня ⁷F₁ в кристаллах ZrO₂-R₂O₃-Eu₂O₃ (R – Y, Gd) является крайне низкой, что приводит к возбуждению люминесценции только через магнитодипольный переход ⁷F₀ \rightarrow ⁵D₁. В случае регистрации спектров люминесценции ионов Eu³⁺ при T = 300 К возбуждение происходит через переходы ⁷F₀ \rightarrow ⁵D₁ и ⁷F₁ \rightarrow ⁵D₁ (рисунок 3.1).

Для анализа спектров люминесценции кристаллов ZrO_2 - Sc_2O_3 - Eu_2O_3 и ZrO_2 - Yb_2O_3 - Eu_2O_3 использовались результаты исследований локальной структуры кристаллов ZrO_2 - R_2O_3 (где R – Y, Gd), активированных ионами Eu^{3+} , которые были получены в работах [129, 131, 132, 139] и описаны в параграфе 1.2 настоящей работы.



Рисунок 3.1 – Часть диаграммы энергетических уровней ионов Eu³⁺. Стрелками показаны процессы возбуждения и излучения люминесценции.

На рисунке 3.2 показаны спектры люминесценции кристаллов 8M0,1EuSZ (где M – Y, Yb, Sc), обусловленные переходами⁵D₀ \rightarrow ⁷F₀, ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₁ и ⁵D₀ \rightarrow ⁷F₂ ионов Eu³⁺, при их возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с длиной волны 532 нм при T = 300 K.



Рисунок 3.2 – Спектры люминесценции кристаллов 8M0,1EuSZ (где M – Y, Yb, Sc), обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺ при T = 300 K, $\lambda_{возб.}$ = 532 нм.

Спектры люминесценции кристаллов 8Y0,1EuSZ представляют суперпозицию линий, относящихся к оптическим центрам Eu³⁺ с различным окружением [131, 139]. Линия с максимумом 585,5 нм относится к оптическому центру типа I. Данный тип центра соответствует иону Eu³⁺, который имеет одну кислородную вакансию и находится в окружении кислородного семивершинника. Локальная симметрия таких центров соответствует $C_{3\nu}$. Наличие искажений в ближайших к первой координационной сфере приводит к понижению локальной симметрии этих центров. Линии с максимумами 586,6 нм и 587,3 нм соответствуют оптическим центрам ионов Eu³⁺ типа II. Для данного типа центров кислородные вакансии в первой координационной сфере отсутствуют, но присутствуют во второй. Локальная симметрия таких центров является низкой и соответствует C_1 .

Анализ спектров люминесценции для перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ ионов Eu³⁺ кристаллов 8Sc0,1EuSZ, зарегистрированных при возбуждении уровня ${}^{5}D_{1}$ ионов Eu³⁺ при T = 300 K свидетельствует о том, что для них характерно наличие тех же спектральных линий, что и для аналогичных спектров кристаллов 8Y0,1EuSZ. При этом отношение интенсивностей спектральных линий, принадлежащих различным оптическим центрам ионов Eu³⁺ в кристаллах 8Sc0,1EuSZ отличается от относительной интенсивности линий оптических центров в кристаллах 8Y0,1EuSZ.

Так в спектре люминесценции, показанном на рисунке 3.2, интенсивность линии, соответствующей оптическому центру I для кристалла 8Y0,1EuSZ, выше относительной интенсивности линий, соответствующих оптическим центрам II. Наоборот, для кристаллов 8Sc0,1EuSZ интенсивности линий, соответствующей оптическим оптическим центрам II выше интенсивности линии, соответствующей оптическим центрам типа I. Некоторое перераспределение интенсивностей линий с максимумами 586,6 и 587,3 нм, приписанных оптическому центру Eu³⁺ типа II, выявленное для кристаллов 8Y0,1EuSZ и 8Sc0,1EuSZ, по-видимому, свидетельствуют о том, что в этой области также присутствует линия, обусловленная переходом с уровня 5D_0 на штарковский подуровень мультиплета 7F_1 оптического центра I.

Для кристаллов 8Y0,1EuSZ спектральная полоса в области 600–615 нм, обусловленная оптическим переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu $^{3+}$, является асиметричной и характеризуется выраженным плечом в области 603 нм. Принимая во внимание результаты работы [129], асиметричную полосу в области 600–615 нм можно рассматривать как суперпозицию линий с максимумами в области 603 нм и 606 нм, соответственно. При этом линия в области 603 нм относится к оптическим центрам I, а линия с максимумом 606 нм соответствует оптическим центрам II. Из рисунка 3.2 видно, что для кристаллов 8Sc0,1EuSZ характерное плечо в области 603 нм для полосы люминесценции в спектре, обусловленном переходом ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu ${}^{3+}$, выражено в меньшей степени по сравнению с кристаллами 8Y0,1EuSZ.

Из анализа спектров люминесценции, зарегистрированных при T = 77 K (рисунок 3.3), также следует, что для кристаллов 8Sc0,1EuSZ соотношение интенсивностей линий для оптических центров I и II ионов Eu³⁺ меньше по сравнению с аналогичным соотношением для кристаллов 8Y0,1EuSZ.



Рисунок 3.3 – Спектры люминесценции кристаллов 8M0,1EuSZ (где M – Y, Sc), обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu $^{3+}$ при T = 77 K, $\lambda_{возб.} = 532$ нм.

Также, следует отметить, что линия с максимумом 590,9 нм в спектрах люминесценции кристаллов 8Y0,1EuSZ, 8Sc0,1EuSZ, соответствует оптическим центрам, обозначенными как IV'. Данные оптические центры являются аналогом центров типа IV, характерных для тетрагональных кристаллов на основе ZrO₂ с концентрацией стабилизирующих оксидов Y_2O_3 или Gd_2O_3 менее 4 мол.% [131, 139]. Данные оптические центры ионов Eu^{3+} характеризуются расположением кислородных вакансий в дальних координационных сферах. Симметрия их локального окружения является более высокой по сравнению с оптическими центрами I и II и является близкой к D_{2d} . Наиболее эффективно данный тип центров в кристаллах 8Yb0,1EuSZ и 8Sc0,1EuSZ возбуждается излучением с длиной волны 527 нм при T = 77 K (рисунок 3.4).



Рисунок 3.4 – Спектры люминесценции кристаллов 8M0,1EuSZ (где M – Y, Yb, Sc), обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu $^{3+}$ при T = 77 K, λ_{B036} = 527 нм.

Анализ спектров люминесценции, представленных на рисунках 3.2-3.4, позволяет сделать следующий вывод. В отличие от кристаллов 8Y0,1EuSZ в кристаллах 8Sc0,1EuSZ относительная доля оптических центров ионов Eu³⁺, расположенных в центре кислородных восьмивершинников, выше по сравнению с оптическими центрами ионов Eu³⁺, у которых в ближайшем окружении находятся семь ионов кислорода. Выявленные различия локального окружения ионов Eu³⁺ в кристаллах 8Sc0,1EuSZ и 8Y0,1EuSZ свидетельствуют о том, что в данных кристаллах относительные доли кислородных вакансий, расположенных в первой и

второй координационных сферах по отношению к ионам Eu³⁺, Y³⁺, Sc³⁺ являются различными и зависят от их ионных радиусов.

Результаты, полученные экспериментально, подтверждают результаты моделирования, описанные в работах [108–111], авторы которых отмечают, что из-за близости ионных радиусов Zr^{4+} (0,84 Å) и Sc^{3+} (0,87 Å) в твёрдых растворах ZrO_2 - Sc_2O_3 вероятность для кислородной вакансии занять первую координационную сферу по отношению к ионам Zr^{4+} и Sc^{3+} практически одинакова. В то время как разница ионных радиусов катионов Zr^{4+} (0,84 Å) и Y^{3+} (1,019 Å) приводит к преимущественному окружению более крупных катионов Y^{3+} восемью анионами кислородами, а меньший по размерам катион Zr^{4+} имеет в своём ближайшем окружении кислородную вакансию. Радиальные части функций распределения катионов и вакансий, определённые с использованием метода молекулярной динамики в твёрдых растворах $Zr_{0,8}Sc_{0,2}O_{1,9}$ и $Zr_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9}$, приведённые в [108], показаны на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 – Радиальные части функций распределения кислородных вакансий по отношению к катионам стабилизирующих оксидов, определённые с использованием метода молекулярной динамики при T = 1200 К для твёрдых растворов Zr_{0,8}Sc_{0,2}O_{1,9} и Zr_{0,8}Y_{0,2}O_{1,9} [108].

Результаты настоящей работы и результаты, полученные в [16, 139–141], позволяют заключить, что для ионов Y^{3+} и Eu³⁺, ионные радиусы которых значительно выше ионного радиуса Zr⁴⁺, относительная доля вакансий кислорода в первой координационной сфере будет ниже по сравнению с ионами Sc³⁺, ионный радиус которых ближе к ионному радиусу Zr⁴⁺ (таблица 1.1).

В настоящей работе также были исследованы особенности локального окружения ионов Eu³⁺ в кристаллах 8Yb0,1EuSZ. Сравнительный анализ спектра люминесценции кристалла 8Yb0,1EuSZ для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ при T = 300 K (рисунок 3.2, 3.4) со спектрами 8Y0,1EuSZ, 8Sc0,1EuSZ выявляет, что по форме контура спектр люминесценции кристалла 8Yb0,1EuSZ ближе к аналогичному спектру для кристалла 8Sc0,1EuSZ. Это может быть связано либо с особенностью локальной структуры кристаллов 8Yb0,1EuSZ вследствие меньшей величины ионного радиуса Yb³⁺ по сравнению с Eu³⁺ и Y³⁺, либо с преимущественным тушением люминесценции оптических центров I в результате процесса безызлучательного переноса энергии от ионов Eu³⁺ к ионам Yb³⁺ согласно схеме ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{5}F_{6}$ (Eu³⁺), ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$ (Yb³⁺) (рисунок 3.6).



Рисунок 3.6 – Схема энергетических уровней ионов Eu³⁺ и Yb³⁺. Стрелками показан возможный процесс безызлучательного переноса энергии от ионов Eu³⁺ к ионам Yb³⁺.

Для выявления того, какая из указанных выше причин является доминирующей, были выполнены исследования спектров поглощения кристаллов ZrO₂-Yb₂O₃, ZrO₂-Y₂O-Yb₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-Yb₂O₃, составы которых указаны в таблице 2.2.

На рисунке 3.7 (а) приведены спектры поглощения кристаллов 8YbSZ, 10YbSZ, 11YbSZ, 14YbSZ, зарегистрированные при T = 77 K, соответствующие оптическим переходам между нижними штарковскими компонентами энергетических уровней ${}^{2}F_{5/2}$ и ${}^{2}F_{7/2}$ оптических центров ионов Yb³⁺. На рисунке 3.7 (b) аналогичные спектры поглощения приведены для кристаллов 7Y1YbSZ, 8Y2YbSZ, 8Y3YbSZ, 10Y4YbSZ, а на рисунке 3.7 (c) для кристаллов 7Sc1YbSZ, 8Sc3YbSZ и 10Sc1YbSZ.



Рисунок 3.7 – Спектры поглощения кристаллов ZrO₂-Yb₂O₃ (a), ZrO₂-Y₂O-Yb₂O₃ (b), ZrO₂-Sc₂O₃-Yb₂O₃ (c), соответствующие оптическим переходам между

ионов Yb^{3+} , T = 77 K.

При анализе спектров поглощения, учитывались результаты работы [198], авторы которой идентифицировали линии в спектре поглощения кристаллов ZrO_2 -Yb₂O₃, соответствующие различным оптическим центрам ионов Yb³⁺. Согласно [198], линия А принадлежит оптическому центру, находящемуся в центре восьмивершинника с тетрагональной (кубической) симметрией. Линия В соответствует переходу иона Yb³⁺ в центре восьмивершинника с вакансией кислорода во второй координационной сфере. Линия, соответствующая центру Yb³⁺ с вакансией в первой координационной сфере обозначена как С. С целью единообразия обозначений, введённых ранее, для соответствующих оптических центров ионов Yb³⁺ в спектрах поглощения будут использоваться обозначения I, II и IV.

Из спектров, приведённых на рисунке 3.7, видно, что по мере увеличения суммарной концентрации стабилизирующих оксидов только положение максимума полосы для центра I (С) остаётся без изменения. Также не происходит существенного изменения ширины данной спектральной полосы. Максимум полосы для центра II (В) с ростом суммарной концентрации стабилизирующих оксидов смещается в более длинноволновую область, также увеличивается ширина данной полосы. По-видимому, это связано с тем, что при увеличении числа кислородных вакансий, обусловленного ростом концентрации стабилизирующего оксида, увеличивается число ионов Yb^{3+} , у которых кислородные вакансии будут присутствовать в следующих за второй координационных сферах. Незначительное смещение положение максимума, а также некоторое увеличение ширины полосы для центра IV (А), обусловлено тем, что при увеличении концентрации стабилизирующего оксида относительная доля ионов Yb^{3+} с вакансиями в дальних координационных сферах будет уменьшаться.

В таблице 3.1 представлены значения отношений коэффициентов поглощения для линий, соответствующих оптическим переходам между нижними штарковскими компонентами энергетических уровней ${}^{2}F_{5/2}$ и ${}^{2}F_{7/2}$ оптических центров ионов Yb³⁺ II и I в кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Yb₂O₃, ZrO₂-Yb₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-Yb₂O₃ с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 8, 10, 11 и 14 мол.% соответственно.

Таблица 3.1 – Значения отношений коэффициентов поглощения линий, соответствующих оптическим переходам между нижними штарковскими компонентами энергетических уровней ${}^{2}F_{5/2}$ и ${}^{2}F_{7/2}$ оптических центров ионов Yb³⁺ II и I в кристаллах ZrO₂-Yb₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃-Yb₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-Yb₂O₃

Суммарная						
концентрация	V nuoro HH	1r /1r	Ириотони	1r /1r	Ириотони	1r /1r
легирующих	кристалл	K]]/ K]	Кристалл	K]]/ K]	кристалл	к]]/ К]
оксидов						
8	7Y1YbSZ	$2,5 \pm 0,2$	8YbSZ	$2,9 \pm 0,3$	7Sc1YbSZ	$7,8\pm0,8$
10	8Y2YbSZ	$2,5 \pm 0,2$	10YbSZ	$2,8 \pm 0,3$	-	-
11	8Y3YbSZ	$2,2 \pm 0,2$	11YbSZ	$2,5 \pm 0,2$	8Sc3YbSZ	$7,7 \pm 0,8$
					10Sc1YbSZ	$12,5 \pm 1,2$
14	10Y4YbSZ	1,3 ± 0,1	14YbSZ	1,5 ± 0,1	-	-

Из таблицы 3.1 видно, что соответствующие отношения для кристаллов ZrO_2 -Yb₂O₃ несколько выше по сравнению с кристаллами ZrO_2 -Y₂O₃-Yb₂O₃ в которых суммарная концентрация стабилизирующих оксидов Y₂O₃ и Yb₂O₃ равна концентрации Yb₂O₃ в кристаллах ZrO_2 -Yb₂O₃. Этот факт свидетельствует о том, что ионы Yb³⁺ с несколько большей вероятностью по отношению к ионам Y³⁺ занимают позиции в центре кислородного семивершинника в твёрдых растворах ZrO₂-Y₂O₃-Yb₂O₃.

Необходимо отметить, что отношения k_{II}/k_I для кристаллов 7Sc1YbSZ, 8Sc3YbSZ, 10Sc1YbSZ значительно выше аналогичных значений для кристаллов 8YbSZ, 11YbSZ, 7Y1YbSZ, 8Y3YbSZ, что подтверждает большую вероятность занять семикоординированную по кислороду позицию ионами Sc³⁺ по сравнению с ионами Yb³⁺ и Y³⁺.

Таким образом, из анализа спектров поглощения кристаллов ZrO_2 - Yb_2O_3 , ZrO_2 - Y_2O_3 - Yb_2O_3 и ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 выявлено, что ионы Sc^{3+} имеют наибольшую вероятность занимать семикоординированную по кислороду позицию среди трёх

катионов Sc³⁺, Yb³⁺, Y³⁺. Однако разница в значениях k_{II}/k_I для кристаллов ZrO₂-Yb₂O₃ и ZrO₂-Y₂O₃-Yb₂O₃, как указано в таблице 3.1, невелика, что свидетельствует о том, что локальное окружение не является основной причиной различий в спектрах люминесценции, представленных на рисунках 3.2 и 3.4.

Как отмечалось выше, другой причиной трансформации контура спектра люминесценции в кристаллах 8Yb0,1EuSZ может быть преимущественное тушение люминесценции оптических центров Eu³⁺ типа I в результате процесса безызлучательного переноса энергии от ионов Eu³⁺ к ионам Yb³⁺ согласно схеме ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{5}F_{6} (Eu^{3+}), {}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2} (Yb^{3+}).$

О факте наличия данного процесса свидетельствует спектр люминесценции ионов Yb³⁺ (рисунок 3.8) для кристаллов 8Yb0,1EuSZ, зарегистрированный при возбуждении на уровень ⁵D₀ ионов Eu³⁺, излучением с $\lambda_{возб.} = 632,8$ нм.



Рисунок 3.8 – Спектр люминесценции ионов Yb³⁺ в кристаллах 8Yb0,1EuSZ, $\lambda_{возб.} = 632,8$ нм, T = 300 K.

Также наличие процесса безызлучательного переноса энергии от ионов Eu^{3+} к ионам Yb^{3+} подтверждено результатами анализа кинетик затухания люминесценции с уровня ⁵D₀ ионов Eu^{3+} .

Кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺, зарегистрированные для кристаллов 8Y0,1EuSZ и 8Yb0,1EuSZ на длинах волн 585,5 и 605,8 нм, приведены на рисунке 3.9. Значения длин волн регистрации выбирались исходя из того, что линия люминесценции в области 585,5 нм соответствует оптическим центрам ионов Eu³⁺ типа I, а линия в области 605,8 нм соответствует оптическим центрам типа II.



Рисунок 3.9 – Кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu $^{3+}$ кристаллов 8Y0,1EuSZ и 8Yb0,1EuSZ, T = 300 K, λ_{B036} = 532 нм, длительность импульса возбуждения 15 нс; (а) – λ_{per} = 585,5 нм, (b) – λ_{per} = 605,8 нм.

Из рисунка 3.9 видно, что кинетики затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺ для кристалла 8Y0,1EuSZ, являются экспоненциальными для обоих случаев регистрации ($\lambda_{per.} = 585,5$ и 605,8 нм). Время жизни уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu³⁺, определённое из кинетик затухания люминесценции для кристалла 8Y0,1EuSZ, оказалось равным 2,2 мс.

Совершенно иной характер имеет кинетика затухания люминесценции с уровня ${}^{5}D_{0}$ ионов Eu $^{3+}$ для кристалла 8Yb0,1EuSZ. Она является резко неэкспоненциальной с ярко выраженным быстрым участком распада во временном интервале ~20 мкс, что может быть обусловлено проявлением короткодействующего обменного механизма передачи энергии в системе взаимодействующих ионов $Eu^{3+} \rightarrow Yb^{3+}$ [199].

Сравнительный анализ кинетик затухания люминесценции, представленных на рисунке 3.9, зарегистрированных для кристалла 8Yb0,1EuSZ на длинах волн 585,5 и 605,8 нм, выявляет, что наиболее быстрое тушение люминесценции характерно для оптических центров ионов Eu^{3+} типа I. С учётом этого, мы заключили, что различие формы контуров спектров люминесценции кристаллов 8Y0,1EuSZ и 8Yb0,1EuSZ преимущественно связано с процессом безызлучательного переноса энергии между ионами Eu^{3+} и Yb³⁺.

3.2 Влияние ионного радиуса катионов Yb³⁺ и Y³⁺ на ионную проводимость кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Yb, Y).

В разделе 1.4 были охарактеризованы основные факторы, оказывающие влияние на ионную проводимость твёрдых растворов на основе диоксида циркония. Среди данных факторов особое значение имеют локальная структура кристаллов, т.е. положение анионной вакансии относительно катионов, которая в свою очередь связана с ионным радиусом катиона стабилизирующего оксида.

Для выявления взаимосвязи между локальной структурой кристаллов, радиусом катиона солегирующего оксида и величиной ионной проводимости кристаллов твёрдых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (где R_2O_3 – солегирующий оксид) были измерены значения удельной электропроводности при температуре 1173 К для кристаллов 8Sc3YbSZ, 10Sc1YbSZ и 10Sc1YSZ с одинаковой суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов. Соответствующие значения ионной проводимости представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения ионной проводимости кристаллов 8Sc3YbSZ, 10Sc1YbSZ, 10Sc1YSZ при T = 1173 К

Кристалл	Удельная электропроводность, Ом ⁻¹ см ⁻¹
8Sc3YbSZ	$0,130 \pm 0,004$
10Sc1YbSZ	$0,200 \pm 0,006$
10Sc1YSZ	$0,\!168\pm 0,\!005$

Ионная проводимость в кристаллах на основе диоксида циркония обеспечивается наличием в них кислородных вакансий. При перемещении ионов кислорода в положение кислородной вакансии они преодолевают потенциальный барьер, высота которого в том числе зависит от энергии упруго деформированной решётки, а значит, зависит от размера катиона стабилизирующего оксида. В параграфе 1.4.3 отмечалось, что авторы работы [111], используя методы молекулярной динамики, определили потенциальные барьеры для перемещения иона кислорода в позицию вакансии при взаимодействии с парами катионов, которые находятся в окружении кислорода или кислородной вакансии. Результаты показали, что в твёрдых растворах на основе диоксида циркония пара ионов Y^{3+} в большей степени препятствует движению ионов кислорода, чем пара ионов Sc^{3+} .

Поскольку ионный радиус Yb³⁺ имеет промежуточное значение между значениями ионных радиусов Sc³⁺ и Y³⁺, то разумно заключить, что потенциальные барьеры при взаимодействии иона кислорода с парами ионов Zr⁴⁺–Yb³⁺, Yb³⁺–Yb³⁺ будут иметь промежуточные значения между потенциальными барьерами при взаимодействии с Zr⁴⁺–Sc³⁺, Sc³⁺–Sc³⁺ и Y³⁺–Zr⁴⁺, Y³⁺–Y³⁺.

Данный факт должен влиять на величину ионной проводимости кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (где R – Yb, Y). Из таблицы 3.2 видно, что значение ионной проводимости кристалла 10Sc1YbSZ выше аналогичной величины для 8Sc3YbSZ. При этом из таблицы 3.1, приведённой в 3.3.1, следует, что доля семикоординированных ионов Yb³⁺ в кристаллах 8Sc3YbSZ значительно выше по сравнению с кристаллом 10Sc1YbSZ. Полученные результаты можно объяснить тем, что по-

тенциальный барьер при перемещении иона кислорода при взаимодействии с катионами Yb³⁺–Yb³⁺ выше, чем при взаимодействии с катионами Sc³⁺–Sc³⁺.

Более низкая электропроводность кристаллов 10Sc1YSZ по сравнению с кристаллами 10Sc1YbSZ свидетельствует о том, что потенциальный барьер для движения ионов кислорода при взаимодействии с катионами Y³⁺–Sc³⁺ будет выше, чем при взаимодействии с катионами Yb³⁺–Sc³⁺.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что величина ионной проводимости твёрдых растворов на основе диоксида циркония значительным образом зависит от величины ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида, расположенного в первой координационной сфере по отношению к кислородной вакансии. Для катионов с малым ионным радиусом (Sc³⁺, Yb³⁺) высота потенциального барьера, которая зависит от потенциальной энергии упруго деформированной решётки, будет ниже, а ионная проводимость, соответственно выше.

ГЛАВА 4. ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ СТАБИЛИЗИРУЮЩЕГО ОКСИДА Sc₂O₃ И ВИДА СОЛЕГИРУЮЩЕГО ОКСИДА R₂O₃ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO₂-Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb).

4.1 Фазовый состав и структура кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃

Изучение фазового состава кристаллов проводилось методами рентгеновской дифракции, электронографии, а также спектроскопии КРС. При изучении фазового состава кристаллов основное внимание уделялось определению условий образования однофазных кристаллов с кубической фазой, поскольку именно такая структура обеспечивает максимальные значения удельной ионной проводимости.

В таблице 4.1 представлены параметры кристаллической структуры и фазовый состав кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ, которые были определены на основе соответствующих дифрактограмм. В качестве примера, на рисунке 4.1 показана дифрактограмма для тетрагональных кристаллов 9Sc0,1EuSZ.

Таблица 4.1 – Фазовый состав и параметры решётки кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ по данным рентгеновской дифрактометрии

Образен	Фазовый	Пространственная	Параметры решётки, нм		$c/\sqrt{2} a$
oopused	состав*	группа симметрии	а	С	<i>c/ \2 u</i>
8Sc0,1EuSZ	t	$P4_2/nmc$	0,3596(1)	0,5123(1)	1,007
9Sc0,1EuSZ	t	$P4_2/nmc$	0,3595(1)	0,5122(1)	1,007
10Sc0 1EuSZ	С	Fm3m	0,5103(1)		
10000,114022	r	R3m	0,3565(1)	0,9015(2)	
11Sc0 1EuSZ	С	Fm3m	0,5094(1)		
11500,11452	r	R3m	0,3562(1)	0,9023(2)	
12Sc0,1EuSZ	r	R3m	0,3560(1)	0,9030(2)	

**r* – ромбоэдрическая модификация ZrO₂; *с* – кубическая модификация ZrO₂, *t* – тетрагональная модификация ZrO₂.



Рисунок 4.1 – Дифрактограмма кристалла 9Sc0,1EuSZ.

Согласно полученным данным при стабилизации диоксида циркония оксидом скандия от 8 до 12 мол.% однофазных кубических твёрдых растворов не образуется. Кристаллы (8–9)Sc0,1EuSZ имели тетрагональную структуру, а кристаллы 12Sc0,1EuSZ – ромбоэдрическую структуру. Кристаллы (10–11)Sc0,1EuSZ представляли смесь ромбоэдрической и кубической фаз.

Фазовый состав кристаллов твёрдых растворов диоксида циркония также можно выявить на основе анализа спектров комбинационного рассеяния света (КРС). Для тетрагональной фазы, обладающей большей плотностью и меньшими параметрами решётки, линии в спектре КРС наблюдаются в более высокочастотной области, чем для кубической фазы. Так, например, для твёрдых растворов ZrO_2 -Y₂O₃ линии для кубической симметрии (O_h^5) наблюдаются в области ~365 и ~600 см⁻¹, а для тетрагональной симметрии (D_{4h}^{15}) – 155, 266, 326, 474, 616, и 645 см⁻¹ [200]. Аналогичная тенденция расположения линий для тетрагональной (*t*) и кубической (*c*) фаз характерна для твёрдых растворов ZrO_2 -Sc₂O₃ [24, 201]. Вид спектров КРС ромбоэдрической фазы (β) в данных твёрдых растворах значительно отличаются от таковых для *t*- и *c*- фаз. Они имеют широкие линии с множеством мелких пиков, наиболее интенсивные из которых локализуются в области ~148, ~161, ~314, ~393, ~553, ~584, ~607 см⁻¹ [24, 201].

На рисунке 4.2 приведены спектры КРС кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ при возбуждении лазерным излучением с $\lambda_{возб.} = 633$ нм при T = 300 К. Данные спек-

тры КРС были зарегистрированы для образцов, вырезанных из центральной части кристаллов перпендикулярно оси роста.



Рисунок 4.2 – Спектры КРС кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ при T = 300 K, $\lambda_{\text{возб.}} = 633$ нм.

Из рисунка 4.2 видно, что характер спектров КРС изменяется в зависимости от концентрации Sc₂O₃. Для кристаллов (8–9)Sc0,1EuSZ присутствуют линии, характерные для тетрагональной фазы (*t*). Спектры КРС кристаллов (10– 12)Sc0,1EuSZ содержат линии, соответствующие ромбоэдрической β -фазе (*r*) (структура типа Sc₂Zr₇O₁₇). Линии спектров кристаллов (9–11)Sc0,1EuSZ существенно уширены, что может быть вызвано наличием в кристаллах второй фазы. Таким образом, согласно данным КРС, среди кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ не было обнаружено кубических однофазных кристаллов.

В параграфе 1.1 настоящей работы отмечалось, что фазовые переходы из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературные тетрагональную и ромбоэдрическую фазы в твёрдых растворах на основе диоксида циркония сопровождаются образованием двойниковой структуры. Процесс двойникования способствует снятию напряжений, что предотвращает возможное разрушение материала при фазовых переходах.

Наиболее эффективным методом для изучения двойниковой структуры в данных материалах является метод просвечивающей электронной микроскопии

(ПЭМ). Однако данный метод является локальным, а как показывают результаты исследований [202], информацию о структурных особенностях кристаллов твёрдых растворов на основе ZrO₂ также можно получить с помощью метода оптической микроскопии высокого разрешения с использованием поляризационного контраста.

Как взаимодополняющие оба метода исследования использовались в настоящей работе для изучения структуры монокристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃.

Непрозрачность кристаллов является явным признаком наличия двойников в их структуре, поскольку они вызывают рассеяние света. На рисунке 4.3 представлены изображения микроструктуры прозрачных кристаллов и кристаллов со светорассеянием, полученные на оптическом микроскопе при анализе пластинок толщиной ~1 мм, вырезанных вдоль оси роста.



Рисунок 4.3 – Микроструктура областей кристаллов со светорассеянием (a, b) и прозрачных областей (c), исследованная с помощью оптической микроскопии.

На основании анализа полученных изображений можно выделить два типа микроструктуры светорассеивающих областей. Полосчатая двойниковая структура, изображенная на рисунке 4.3 (а), соответствует первому типу. Такая структура характерна для тетрагональной фазы (t). Второй тип структуры показан на рисунке 4.3 (b). Данная структура представлена крупными ламелями, пересекающимися под углом 90° в объёме кристаллов. Данная структура характерна для ромбоэдрической β -фазы.

Прозрачные области кристаллов без светорассеяния обладают микроструктурой, изображенной на рисунке 4.3 (с). Такая структура типична для *t*"-фазы, близкой к кубической.

Исследование кристаллической структуры методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что кристаллы твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, имеют развитую двойниковую структуру. На рисунке 4.4 представлены ПЭМизображения структуры кристаллов (8–11)Sc0,1EuSZ. На вставках представлены электронограммы соответствующих областей.



Рисунок 4.4 – ПЭМ-изображения структуры и соответствующие электронограммы кристаллов 8Sc0,1EuSZ (a), 9Sc0,1EuSZ (b), 10Sc0,1EuSZ (c) и 11Sc0,1EuSZ (d).

Как видно из рисунка 4.4, характер и размеры двойников различаются в кристаллах с разной концентрацией Sc₂O₃. Кристаллы 8Sc0,1EuSZ содержали мелкие двойники, характерные для тетрагональной фазы (*t*). Они имели относительно однородное распределение по размерам и пересекались в структуре под углом 90°. При анализе электронограмм кристаллов 8Sc0,1EuSZ также было выявлено, что положение рефлексов соответствует тетрагональной модификации ZrO₂. Это согласуется с результатами, полученными методами рентгеновской дифракции и спектроскопии КРС. Кристаллы 9Sc0,1EuSZ имели более крупные

двойники тетрагональной фазы. Плоскостью двойникования в данных кристаллах являлась плоскость (110). Кроме того, данные кристаллы содержали несколько локальных областей кубической структуры размером 1–3 мм. На рисунке 4.4 (b) показана граница между областями тетрагональной и кубической фазы и электронограммы данных областей соответственно. Кристаллы (10–11)Sc0,1EuSZ содержали двойники различных размеров, характерные для ромбоэдрической β -фазы (рисунок 4.4 (c, d)).

4.2 Локальная структура кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃

Важно отметить, что в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида Sc₂O₃ также были выявлены различия в локальном окружении ионов Eu³⁺ в кристаллах ZrO₂-Sc₂O₃-Eu₂O₃.

На рисунке 4.5 (a, b) представлены спектры люминесценции для кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺. Возбуждение люминесценции ионов Eu³⁺ на уровень ${}^{5}D_{1}$ осуществлялось излучением с длиной волны 532 нм при температурах 77 и 300 K, соответственно. Данные спектры были зарегистрированы на образцах, вырезанных из центральной части кристаллов перпендикулярно оси роста.



Рисунок 4.5 – Спектры люминесценции кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ, $\lambda_{B036} = 532$ нм, при (a) – T = 300 K, (b) – T = 77 K.

Как видно из рисунка 4.5, спектры люминесценции кристаллов 9Sc0,1EuSZ и 8Sc0,1EuSZ, зарегистрированные при температурах 77 и 300 К, не выявляли явных отличий. Они представляют собой суперпозицию линий, характерных для оптических центров ионов Eu³⁺ типа I, II и IV' (рисунок 1.12).

Однако спектры люминесценции для кристаллов (10-12)Sc0,1EuSZ значительным образом трансформируются по отношению к аналогичным спектрам для кристаллов (8–9)Sc0,1EuSZ. Данный факт связан с особенностями формирования оптических центров ионов Eu³⁺ при учёте набора кислородных многогранников, характерных для структуры ромбоэдрической β -фазы (структура типа Sc₂Zr₇O₁₇) [203, 204], которая присутствует в кристаллах (10–12)Sc0,1EuSZ в соответствии с результатами фазового анализа (таблица 4.1). Согласно [203, 204], такая структура в системе ZrO₂-Sc₂O₃ характеризуется неупорядоченным распределением трёх- и четырёхвалентных катионов в координационных многогранниках типов A, B и C, которые имеют координационные числа 8, 7 и 6 соответственно. Конкретно, на каждый C-октаэдр (шестивершинник) в данной фазе приходится два Всемивершинника и шесть A-кубов (восьмивершинников). Такая структура соответствует стехиометрической формуле A₆[8]B₂[7]C[6]O₁₇.

Однако следует отметить, что авторы работ [65] утверждают, что в ромбоэдрической β -фазе в отличие от ромбоэдрических γ - и δ -фаз не может быть координационных многогранников, содержащих пары вакансий в ближайшем окружении катиона (шестивершинников). Результаты моделирования возможных структур ромбоэдрической β -фазы в работе [205] также показали, что в ней не формируется шестикоординированных позиций, а только семикоординированные позиции с вакансией в первой координационной сфере и восьмикоординированные позиции с одной или двумя вакансиями во второй координационной сфере.

Основываясь на данных, представленных в литературных источниках [65, 205], в спектрах люминесценции кристаллов (10–12)Sc0,1EuSZ, показанных на рисунке 4.5, наряду с линиями оптических центров ионов Eu³⁺, характерных для кислородных восьми- и семивершинников (типы центров II и I), присутствуют линии ионов Eu³⁺, характерные для низкосимметричных центров ионов Eu³⁺, характеризующихся двумя вакансиями во второй координационной сфере (рисунок 1.12 (с)).

О присутствии низкосимметричных оптических центров ионов Eu³⁺ в кристаллах (10–12)Sc0,1EuSZ, также свидетельствует наличие в спектрах люминесценции интенсивных линий для запрещённого перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ (рисунок 4.5), который может быть разрешён только в кристаллических полях низкой симметрии. Кроме того, для кристаллов (10–12)Sc0,1EuSZ были получены более высокие значения отношений интегральных интенсивностей спектральных линий для сверхчувствительного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и магнитодипольного перехода ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ по сравнению со значениями для кристаллов (8–9)Sc0,1EuSZ, что также подтверждает присутствие низкосимметричных центров в кристаллах (10– 12)Sc0,1EuSZ. Полученные значения представлены в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, оцененное из спектров люминесценции с $\lambda_{B036} = 532$ нм при температурах 77 и 300 К

	Отношение интегральных интенсивностей спектральных			
Кристалл	линий для переходов ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$, $\lambda_{возб.} = 532$ нм			
	T = 77 K	T = 300 K		
8Sc0,1EuSZ	$0,9\pm0,1$	$0,\!9 \pm 0,\!1$		
9Sc0,1EuSZ	$0,9\pm0,1$	$0,\!9 \pm 0,\!1$		
10Sc0,1EuSZ	$1,7\pm0,2$	$1,8 \pm 0,2$		
11Sc0,1EuSZ	$1,7\pm0,2$	$1,8 \pm 0,2$		
12Sc0,1EuSZ	$1,8\pm0,2$	$1,9 \pm 0,2$		

4.3 Влияние условий роста на микроструктуру и фазовые превращения в кристаллах твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃

Результаты, представленные в параграфе 4.3, свидетельствуют о том, что структура и фазовые превращения в кристаллах твёрдых растворов (8–11)Sc0,1EuSZ, полученных методом направленной кристаллизации из расплава в холодном контейнере, в значительной степени зависят от концентрации Sc₂O₃. Наряду с этим, микроструктура, распределение напряжений и фазообразование в данных кристаллах также зависят от условий охлаждения различных частей кристалла в процессе его роста. Причиной тому является то, что верхняя часть кристалла наиболее быстро остывает, поскольку при его кристаллизации большая часть слитка уже выведена из зоны нагрева и дополнительно охлаждается через стенки холодного контейнера, т.е. она более подвержена закалке. В то же время нижняя часть, соответствующая началу процесса кристаллизации, может претер-певать отжиг еще до полного завершения процесса кристаллизации.

Таким образом в процессе охлаждения происходит переход кристалла из однофазного состояния (*c*-фазы) в двухфазное. Происходящие при этом процессы диффузии могут привести к перераспределению легирующих примесей между низкотемпературными фазами (тетрагональной и/или ромбоэдрической), что приведёт к изменению структуры и фазового состава нижней части кристалла.

В связи с этим, в настоящей работе для кристаллов твёрдых растворов (8– 11)Sc0,1EuSZ были зарегистрированы спектры КРС и люминесценции в различных областях по длине кристалла. Исследуемый образец представлял собой плоскопараллельную пластинку, вырезанную из центральной части кристалла вдоль оси роста. Анализ полученных данных проводился с учётом особенностей микроструктуры участков кристаллов, в которых были зарегистрированы спектры КРС и люминесценции.

Зависимости распределения оксида скандия по длине кристаллов (8–11)Sc0,1EuSZ представлены на рисунке 4.6.



Рисунок 4.6 – Распределение оксида скандия в кристаллах (8–11)Sc0,1EuSZ.

Из рисунка 4.6 видно, что распределение оксида скандия по длине кристаллов всех составов достаточно равномерно с учётом погрешности измерения, а значение его концентрации близко к концентрации исходной шихты.

На рисунке 4.7 (а) представлено изображение микроструктуры кристалла 8Sc0,1EuSZ, свидетельствующее о наличии в нём областей с различной структурой. Верхняя часть кристалла является прозрачной со слабым светорассеянием, а нижняя часть – непрозрачной. При большем увеличении в верхней части просматривается мелкодисперсная двойниковая структура (область 1 на вставке к рисунку 4.7 (a)) характерная для тетрагональной фазы, о наличии которой свидетельствует спектр КРС, представленный на рисунке 4.7 (б) [201]. На границе прозрачной и непрозрачной областей мелкодисперсная структура сохраняется, но двойники просматриваются наиболее чётко. В непрозрачных областях кристалла двойники группируются в колонии и представляют собой параллельные полосы (области 2 и 3 на вставке к рисунку 4.7 (a)). Следует отметить, что спектры КРС для непрозрачных областей значительным образом трансформируются относительно аналогичного спектра для прозрачной области. В частности, уменьшается относительная интенсивность линии с максимумом 255 см⁻¹, и появляются дополнительные полосы в области 332 и 362 см⁻¹. О появлении дополнительных полос в области 300-400 см⁻¹ в спектрах КРС твёрдых растворов ZrO₂-Y₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃ сообщалось ранее в работах [201, 206]. Авторы данных работ связывали их наличие с образованием в

твёрдых растворах диоксида циркония дефектных комплексов, образующихся с участием кислородных вакансий.

Анализ спектров люминесценции данных кристаллов (рисунок 4.7 (в)) выявил, что для прозрачной области (1) величина относительной интенсивности линий оптических центров I и II и более высокосимметричных центров IV' ионов Eu³⁺ ниже по сравнению с аналогичной величиной для непрозрачных областей (2, 3). Данный факт коррелирует с выявленными особенностями спектров КРС, которые заключаются в появлении в спектрах КРС для областей 2 и 3 линий, обусловленных дефектными комплексами.



Рисунок 4.7 – Микроструктура кристалла 8Sc0,1EuSZ (a); спектры КРС, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении излучением с $\lambda = 633$ нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с $\lambda = 532$ нм, T = 300 K (в).

На рисунке 4.8 (а) представлено изображение микроструктуры кристалла 9Sc0,1EuSZ. Во всём объёме данного кристалла присутствуют параллельные колонии двойников с различной ориентацией, присущие тетрагональной структуре согласно характерным спектрам КРС (рисунок 4.8 (б)). Однако габитус и размеры выявленных двойников отличаются от двойников, выявленных в кристалле 8Sc0,1EuSZ. Кроме того, в центральной части кристалла 9Sc0,1EuSZ наблюдается выраженная интерференционная окраска, указывающая ярко на наличие значительных внутренних напряжений. Вероятнее всего, эти напряжения являются остаточными термическими напряжениями, возникающими при процессе выращивания кристаллов методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере с прямым высокочастотным нагревом диэлектрического материала [41, 207]. Как правило, при использовании данного метода, напряжения границам частично снимаются по кристаллов, выросших В слитке закристаллизованного расплава. Однако в монокристаллах большого сечения напряжения могут сохраняться. Спектры люминесценции для различных областей кристалла 9Sc0,1EuSZ (рисунок 4.8 (в)) не выявляют отличий и представляют суперпозицию линий, принадлежащих оптическим центрам I, II и IV' ионов Eu³⁺.



Рисунок 4.8 – Микроструктура кристалла 9Sc0,1EuSZ (a); спектры КРС, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении излучением с λ = 633 нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с λ = 532 нм, T = 300 K (в).

В отличие от кристаллов (8–9)Sc0,1EuSZ, микроструктура верхней части кристалла 10Sc0,1EuSZ существенно отличается от микроструктуры средней и нижней частей (рисунок 4.9 (а)). Колонии двойников в данной области кристалла по виду аналогичны колониям тетрагональных двойников в кристалле 9Sc0,1EuSZ. Соответственно, это подтверждается и характерными спектрами КРС и люминесценции (рисунок 4.9 (б), (в)) для областей 1 и 2.

106



Рисунок 4.9 – Микроструктура кристалла 10Sc0,1EuSZ (a); спектры КРС, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении излучением с λ = 633 нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с λ = 532 нм, T = 300 K (в).

Двойниковая структура в нижней и средней частях кристалла 10Sc0,1EuSZ отличается размерами и ориентацией образующих её структурных элементов от таковой для верхней части кристалла. Изображение микроструктуры нижней части данного кристалла также свидетельствует о наличии в ней значительного количества микротрещин. В спектрах КРС для данных областей присутствуют линии, характерные для ромбоэдрической β -фазы, а также полоса в области 480 см⁻¹, соответствующая тетрагональной *t*"-фазе, которая близка к кубической [24, 201]. Это свидетельствует о наличии двух фаз в данной области кристалла, что кореллирует с результатами рентгенодифракционного анализа (таблица 4.1),

107

который выявил присутствие ромбоэдрической и кубической фаз в кристалле 10Sc0,1EuSZ. Анализ спектров люминесценции для данных областей кристалла 10Sc0,1EuSZ также подтверждает наличие в них ромбоэдрической β -фазы. В спектрах присутствуют характерные линии низкосимметричных оптических центров ионов Eu³⁺, которые ранее были описаны в параграфе 4.4.

На рисунке 4.10 представлены изображения микроструктуры, спектры КРС и люминесценции кристалла 11Sc0,1EuSZ. В верхней части данного кристалла наблюдаются колонии двойников, которые имеют сходные габитус и размеры с колониями двойников, выявленными в области ромбоэдрической β -фазы кристаллов 10Sc0,1EuSZ. В средней и нижней частях кристалла 11Sc0,1EuSZ присутствуют микротрещины. Спектры КРС и люминесценции, зарегистрированные в различных областях данного кристалла, не выявляют различий и соответствуют ромбоэдрической β -фазе.



Рисунок 4.10 – Микроструктура кристалла 11Sc0,1EuSZ (а); спектры КРС, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении излучением
с λ = 633 нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с λ = 532 нм, T = 300 K (в).

4.4 Фазовый состав и структура кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

Результаты анализа фазового состава кристаллов (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb), полученные с использованием рентгеновской дифрактометрии представлены в таблице 4.3. Дифрактограммы для тетрагональных (*t'*) кристаллов 8Sc1GdSZ и кубических кристаллов 10Sc1GdSZ показаны на рисунке 4.11 (a, b).

Таблица 4.3 – Фазовый состав кристаллов (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) по данным рентгеновской дифрактометрии

Образец	R				
oopused	Y	Gd	Yb	Ce	Tb
8Sc1RSZ	<i>t'</i>	<i>t'</i>	t'	ť'	<i>t'</i>
9Sc1RSZ	t'+c	t' + c	С	t' + c	С
10Sc1RSZ	С	С	c + r	c + r	С

* t' – тетрагональная модификация ZrO₂; c – кубическая модификация ZrO₂; r – ромбоэдрическая модификация ZrO₂.



Рисунок 4.11 – Дифрактограммы кристаллов 8Sc1GdSZ (а) и 10Sc1GdSZ (b).

Кристаллы, с содержанием 8 мол.% оксида скандия, представляли собой тетрагональную модификацию диоксида циркония во всём объёме кристаллов независимо от типа солегирующего оксида.

Фазовый состав кристаллов, содержащих 9 мол.% Sc_2O_3 и 1 мол.% R_2O_3 (где R - Y, Yb, Gd, Ce, Tb), зависел от вида R_2O_3 . В кристаллах, солегированных оксидами Yb₂O₃ или Tb₂O₃, кубическая фаза формировалась во всём объёме. Кристаллы, солегированные оксидами Y₂O₃, Gd₂O₃ или CeO₂, были двухфазными и содержали области с тетрагональной и кубической структурой. При этом кубическая фаза в основном формировалась в нижней части, а тетрагональная фаза в верхней части кристалла.

Кристаллы, содержащие 10 мол.% Sc₂O₃, имели кубическую структуру за исключением кристаллов, солегированных оксидами Yb₂O₃ или CeO₂. Данные кристаллы были двухфазными и содержали кубическую и ромбоэдрическую модификации ZrO₂.

Таким образом, для исследованных твёрдых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) минимальная концентрация Sc_2O_3 , необходимая для стабилизации кубической фазы, составила 9 мол.% в случае солегирования оксидами Yb₂O₃ или Tb₂O₃ и 10 мол.% для солегирующих оксидов Y₂O₃ или Gd₂O₃. При солегировании оксидом церия однофазных кубических кристаллов получено не было.

110

Наряду с этим было выявлено влияние вида солегирующего оксида, зависящее от ионного радиуса катиона (\mathbb{R}^{3+}) на параметры решётки кристаллов твёрдых растворов. В таблицах 4.4 и 4.5 представлены параметры решётки тетрагональной и кубической фаз кристаллов (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Tb), соответственно.

Таблица 4.4 – Параметры решётки тетрагональной фазы кристаллов с содержанием 8 мол.% Sc₂O₃

Вид стабилизирующего оксида	Параметр решётки а, нм	Параметр решётки с, нм
Yb ₂ O ₃	0,35982(1)	0,51131(2)
Tb ₂ O ₃	0,35993(1)	0,51138(1)
Y ₂ O ₃	0,36004(1)	0,51190(2)
Gd_2O_3	0,36017(1)	0,51198(2)

Таблица 4.5 – Параметры решётки кубической фазы кристаллов с содержанием 9 и 10 мол.% Sc₂O₃

Вид стабилизирующего	Параметр решётки а, нм		
оксида	9 мол.% Sc ₂ O ₃	10 мол.% Sc ₂ O ₃	
Yb ₂ O ₃	0,50937(1)	0,50931(1)	
Tb_2O_3	0,50955(1)	0,50943(1)	
Y_2O_3	0,50962(1)	0,50959(1)	
Gd_2O_3	0,50982(1)	0,50973(1)	

Анализ параметров решётки тетрагональных и кубических кристаллов (8– 10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Tb) показал, что они различались в зависимости от вида катиона солегирующего оксида. В частности, значения параметров возрастали в ряду Yb \rightarrow Tb \rightarrow Y \rightarrow Gd, что согласуется с увеличением ионного радиуса катионов Yb³⁺, Y³⁺ и Gd³⁺. Следуя данной логике, кристаллы, солегированные оксидом тербия должны характеризоваться параметрами решётки большими по сравнению с кристаллами, солегированными Y₂O₃, но меньшими по сравнению с кристаллами с Gd₂O₃. Объяснением того, что значения параметров решётки, полученные для кристаллов (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Tb), возрастают в ряду Yb \rightarrow Tb \rightarrow Y \rightarrow Gd, заключается в присутствии в кристаллах (8–10)Sc1TbSZ катионов как трёх-, так и четырёхвалентного тербия с меньшей величиной ионного радиуса (таблица 1.1). О факте присутствия ионов Tb⁴⁺ и Tb³⁺ в кристаллах (8–10)Sc1TbSZ свидетельствуют результаты спектроскопических исследований.

В видимой и ультрафиолетовой областях спектры поглощения данных кристаллов (рисунок 4.12) представлены широкой полосой, которая обусловлена переносом заряда от кислорода (O^{2-}) к ионам Tb⁴⁺ [208, 209]. В инфракрасной области спектра присутствует ряд полос, соответствующих внутриконфигурационным 4f - 4f оптическим переходам ионов Tb³⁺ с основного состояния ⁷F₆ на возбужденные мультиплеты ⁷F_{0,1,2}, ⁷F₃ и ⁷F₄ [208].



Причиной возможного формирования катионов Tb⁴⁺ наряду с Tb³⁺ в твёрдых растворах диоксида циркония является наличие анионных вакансий, которые образуются из-за разной валентности катионов циркония и стабилизирующего оксида, а также за счёт использования воздушной атмосферы в процессе синтеза кристаллов.

Фазовый состав кристаллов (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) также изучался методом спектроскопии КРС. На рисунке 4.13 приведены спектры КРС данных кристаллов. Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные пластинки, вырезанные из центральной части кристаллов вдоль оси роста.



Рисунок 4.13 – Спектры КРС кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ, где R – Y (a), Gd (b), Yb (c), Ce (d), (8–10)Sc1TbSZ (e) при T = 300 K, λ_{возб.} = 633 нм.

Из рисунков 4.13 (с) и 4.13 (d) видно, что в зависимости от содержания оксида скандия изменяется вид спектров КРС кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce). При концентрациях выше 10 мол.% Sc₂O₃, в спектрах данных кристаллов вы-

113

явлено наличие линий, характерных для ромбоэдрической β -фазы (r). В то же время, спектры КРС кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce) с содержанием Sc₂O₃ менее 10 мол.% и кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd) и (8–10)Sc1TbSZ довольно схожи между собой и характерны для спектров КРС кристаллов со структурой тетрагональной фазы t либо t''. О наличие t''-фазы свидетельствует присутствие в спектре КРС полосы в области ~480 см⁻¹ [200, 210, 211]. Как отмечалось в параграфе 1.1, данная фаза довольно близка к кубической. Она имеет степень тетрагональности $c/\sqrt{2a} = 1$, но принадлежит к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$ из-за незначительного смещения ионов кислорода в анионной подрешётке. Также стоит отметить, что полосы в спектрах данных кристаллов имеют определённое уширение, что может быть связано с их неоднофазностью.

Таким образом, исследование фазового состава кристаллов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) методом спектроскопии КРС отличаются от данных, полученных методами рентгеновской дифрактометрии. Выявлено, что кубическая фаза, о которой свидетельствуют данные исследований методом рентгеновской дифракции, является тетрагональной *t*"-фазой.

В солегированных кристаллах ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) также была выявлена развитая двойниковая структура. В качестве примера, на рисунках 4.14, 4.15 представлены ПЭМ-изображения структуры кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Yb, Ce), 9Sc1YbSZ и 8Sc1RSZ (R – Yb, Tb). Поскольку внешний вид кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce) был неоднородным, образцы для ПЭМ-исследований изготавливали из верхней и нижней частей кристаллов, соответствующих концу и началу кристаллизации. На рисунке 4.14 (b, c) представлены ПЭМ-изображения структуры, полученные для образцов из нижней части данных кристаллов. На вставках представлены дифракционные картины соответствующих областей.



Рисунок 4.14 – ПЭМ-изображения структуры и соответствующие электронограммы кристаллов 10Sc1Y0,1EuSZ (a), 10Sc1Ce0,1EuSZ (b) и 10Sc1Yb0,1EuSZ (c).



Рисунок 4.15 – ПЭМ-изображения структуры и соответствующие электронограммы кристаллов 8Sc1YbSZ (a), 9Sc1YbSZ (b), 8Sc1TbSZ (c).

Как рисунка 4.14 (a), двойникование видно ИЗ для кристаллов 10Sc1Y0,1EuSZ не характерно. Такое изображение структуры характерно для малодефектных кубических кристаллов, которое ранее наблюдалось в работе [139] для кристаллов ZrO₂-8 мол.% Y₂O₃. Однако, на дифракционных картинах кристаллов 10Sc1Y0,1EuSZ были обнаружены рефлексы (110) и (112), которые не возможны для кубической решётки, но возможны для тетрагональной решётки. Присутствие данных рефлексов указывает на упорядоченное смещение атомов кислорода и нарушение симметрии, характерной для пространственной группы Fm3m. Таким образом, кристаллы 10Sc1Y0,1EuSZ являются не кубическими, а характеризуются тетрагональной *t*"-фазой, что подтверждает результат, полученный методом спектроскопии КРС.

Структура нижних частей кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Ce, Yb) содержит крупные двойники, которые типичны для ромбоэдрической фазы (рисунок 4.14 (b, c)). Анализ дифракционных картин для верхней части данных кристаллов выявил, что они, как и кристаллы 10Sc1Y0,1EuSZ, характеризуются структурой *t*"-фазы, в отличие от данных рентгеновской дифрактометрии, которые указывали на кубическую структуру.

На рисунке 4.15 (b) представлены ПЭМ-изображения и электронограммы кристаллов 9Sc1YbSZ, которые аналогичны кристаллу 10Sc1Y0,1EuSZ. Это свидетельствует о том, что данные кристаллы также обладают структурой *t*"-фазы.

Для кристаллов 8Sc1RSZ (R – Yb, Tb) характерно наличие двойниковой структуры тетрагональной фазы (*t*). Однако как видно из рисунка 4.15 (a, c), тип и размеры двойников в данных кристаллах различались.

4.5 Локальная структура кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

Для выявления влияния концентрации стабилизирующего оксида Sc_2O_3 и вида солегирующего оксида R_2O_3 на локальную структуру кристаллов твёрдых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (где R - Y, Yb, Gd, Ce, Tb) были зарегистрированы спектры люминесценции ионов Eu^{3+} в нескольких точках по длине выращенных кристаллов.

На рисунке 4.16 показаны спектры люминесценции кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce) и 10Sc1Tb0,1EuSZ, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺, при их возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ излучением с длиной волны 532 нм при T = 300 K.



Рисунок 4.16 – Спектры люминесценции кристаллов (8–10)Sc1Y0,1EuSZ (a), (8–10)Sc1Gd0,1EuSZ (б), (8–10)Sc1Yb0,1EuSZ (в), (8–10)Sc1Ce0,1EuSZ (г) и 10Sc1Tb0,1EuSZ (д), λ_{возб.} = 532 нм, при T = 300 K.

Как видно из рисунка 4.16 спектры люминесценции кристаллов, солегированных оксидами иттрия, гадолиния, иттербия и церия с концентрацией оксида скандия 8 и 9 мол.%, схожи между собой и идентичны спектрам люминесценции

117

кристаллов (8–9)Sc0,1EuSZ (рисунок 4.5). Для них были выявлены только линии, характерные для оптических центров I, II и IV' ионов Eu³⁺ (рисунок 1.12).

Исследование локальной структуры кристаллов с содержанием оксида скандия 10 мол.% выявило, что только кристаллы 10Sc1R0,1EuSZ, где R – Y, Gd, Ть обладали однородной локальной структурой по всей длине кристалла. Спектры люминесценции кристаллов 10Sc1Yb0,1EuSZ и 10Sc1Ce0,1EuSZ существенно кристалла. отличаются В верхней И нижней частях Для кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd, Tb) и верхней части кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce) спектры люминесценции представляют собой суперпозицию линий характерных для оптических центров ионов Eu³⁺ трёх типов I, II и IV' и мало отличаются от спектров кристаллов (8-9)Sc1R0,1EuSZ, где R – Y, Gd, Yb, Ce. Однако для нижней части кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce) форма спектра изменяется и идентична форме спектра кристаллов (10–12)Sc0,1EuSZ. Как видно из рисунка 4.17, различающиеся по форме спектры люминесценции для нижней части кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce) и кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd, Tb) наблюдались и при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ ионов Eu ${}^{3+}$ при T = 77 K.



Рисунок 4.17 – Спектры люминесценции кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd, Tb) и нижней части кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce), $\lambda_{B036} = 532$ нм, при T = 77 K.

Выявленные изменения спектров люминесценции нижней части кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce) также обусловлены появлением линий, характерных для низкосимметричных центров ионов Eu³⁺ с двумя вакансиями во второй координационной сфере, характерных для ромбоэдрической структуры [65, 203–205].

Таким образом, методом оптической спектроскопии с использованием ионов Eu³⁺ в качестве спектроскопического зонда были выявлены фазовые превращения в кристаллах твёрдых растворов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Yb, Ce). Показано, что в кристаллах данных твёрдых растворов формируется ромбоэдрическая β-фаза.

4.6 Влияние условий роста на микроструктуру и фазовые превращения в кристаллах твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

В рамках настоящей работы также представляло интерес выявить влияние условий охлаждения различных частей кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) в процессе роста на их микроструктуру и процессы фазообразования. На рисунке 4.18 представлены зависимости распределения оксидов скандия, церия, иттрия и иттербия по длине кристаллов 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Yb, Ce).



Рисунок 4.18 – Распределение солегирующих оксидов скандия, церия, иттрия и иттербия в кристаллах 10Sc1R0,1EuSZ, где R – Y (а), Yb (б), Ce (в).

Как видно из рисунка 4.18, по длине кристаллов 10Sc1Y0,1EuSZ и 10Sc1Yb0,1EuSZ оксиды скандия, иттрия и иттербия распределяются достаточно равномерно, и их концентрация соответствует концентрации в исходной шихте. Оксид церия распределяется в кристалле 10Sc1Ce0,1EuSZ неравномерно: по длине образца увеличивается содержание оксида церия и уменьшается

содержание оксида скандия. Из-за малого эффективного коэффициента распределения [41, 207] в начале роста концентрация оксида церия в кристалле меньше, чем в исходной шихте (~0,5 мол.%), но по мере роста происходит его оттеснение, что приводит к повышению концентрации выше 1 мол.%.

Изображение микроструктуры кристалла 10Sc1Y0,1EuSZ приведено на рисунке 4.19 (а). Изображение не выявляет наличия двойниковой структуры, что характерно для кубических кристаллов. Однако зарегистрированные в различных областях кристалла спектры КРС (рисунок 4.19 (б)) свидетельствуют о присутствии *t*"-фазы [24, 201]. Выраженная интерференционная окраска свидетельствует о наличии в данном кристалле значительных остаточных термических напряжений, характерных для данного метода выращивания кристаллов [41, 207].



Рисунок 4.19 – Микроструктура кристалла 10Sc1Y0,1EuSZ (a); спектры КРС, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении излучением с $\lambda = 633$ нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с $\lambda = 532$ нм, T = 300 K (в).

На изображении микроструктуры кристалла 10Sc1Gd0,1EuSZ (рисунок 4.20 (а)) явно просматривается неоднородная мелкодисперсная двойниковая структура тетрагональной фазы во всём объёме кристалла. В то же время, наличие линии в спектре КРС (рисунок 4.20 (в)) с максимумом в области ~ 480 см⁻¹ свидетельствует о присутствии t''-фазы в кристаллах. В области 3 наблюдаются структурные элементы, напоминающие «смятую бумагу», что свидетельствует о наличии сильных термоупругих напряжений в данном кристалле. Ранее подобные напряжения наблюдались на ортоскопических изображениях микроструктуры кристаллов ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ [212].



Рисунок 4.20 – Микроструктура кристалла 10Sc1Gd0,1EuSZ (a); спектры КРС образца при возбуждении излучением с λ = 633 нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с λ = 532 нм, T = 300 K (в).

Неоднородность микроструктуры кристалла 10Sc1Yb0,1EuSZ явно проявляется на её изображении в поляризованном свете, представленном на рисунке 4.21 (а). Для верхней правой части данного кристалла характерна мелкая двойниковая структура (область 1) тетрагональной фазы. Интерференционные полосы, разделяющие участок с мелкодисперсной двойниковой структурой от участка с более крупными двойниками, свидетельствуют о наличии внутренних напряжений в кристалле. В данной граничной области выявлено формирование ромбоэдрической β -фазы и тетрагональной t''-фазы. Об этом свидетельствуют характерные для областей 2 и 3 спектры КРС и люминесценции (рисунок 4.21 (б), (в)). В средней и нижней частях кристалла наряду с крупными двойниками ромбоэдрической β фазы просматриваются множественные микротрещины, а на границе верхней и нижней частей кристалла отчетливо видна макротрещина.



Рисунок 4.21 – Микроструктура кристалла 10Sc1Yb0,1EuSZ (а); спектры КРС, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении излучением с $\lambda = 633$ нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с $\lambda = 532$ нм, T = 300 K (в).

Изображение микроструктуры кристалла 10Sc1Ce0,1EuSZ (рисунок 4.22 (а)) выявляет в его верхней части практически прозрачную область со значительными внутренними напряжениями (область 1), имеющими природу термических остаточных напряжений [41, 207]. Согласно спектрам КРС и люминесценции данная область соответствуют t''-фазе (рисунок 4.22 (б, в)). В нижней части кристалла присутствуют колонии двойников, характерных для ромбоэдрической структуры, и микротрещины. На границе прозрачной области и области с развитой микроструктурой хорошо видны дугообразные интерференционные полосы (область 2), которые свидетельствуют о значительных напряжениях, возникающих на границе раздела разных фаз из-за несоответствия параметров кристаллических структур. Такое распределение фаз по длине кристалла связано с характером вхождения примеси Ce³⁺ в твёрдые растворы на основе диоксида циркония [41, 207].



Рисунок 4.22 – Микроструктура кристалла 10Sc1Ce0,1EuSZ (а); спектры КРС, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении излучением с λ = 633 нм, T = 300 K (б); спектры люминесценции, зарегистрированные от

различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с

$$\lambda = 532$$
 нм, T = 300 K (в).

Таким образом, результаты исследований микроструктуры, локальной структуры и фазового состава кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (где R – Y, Yb, Gd, Ce) свидетельствуют о том, что процесс фазовых превращений в них зависит от вида легирующих оксидов и условий охлаждения различных частей кристалла в процессе его роста. Наглядно показана взаимосвязь возможных фазовых превращений от состава монокристаллов и процессов, происходящих в различных температурных зонах при росте кристаллов, связанных со скоростью их охлаждения.

4.7 Взаимосвязь структурных особенностей и величины ионной проводимости кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

Исследования структуры, фазового состава и локальной структуры кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb), проведённые в настоящей работе, позволили установить их взаимосвязь с величиной ионной проводимости данных материалов.

Удельную проводимость кристаллов рассчитывали из данных, полученных при обработке импедансных спектров с учётом геометрических размеров образцов, согласно методике, описанной в параграфе 2.5. Спектр импеданса представляет собой зависимость Z" от Z', где Z" и Z' – реактивная и активная части импеданса соответственно. На рисунке 4.23 в качестве примера приведены типичные спектры импеданса, полученные при T = 1173 K для кристаллов 8Sc1TbSZ (a), 9Sc1TbSZ (б) и 10Sc1TbSZ (в). Соответственно, на данных импедансных спектрах наблюдается только полукруг в высокочастотной части спектра, который описывает объёмное сопротивление кристалла.



Рисунок 4.23 – Спектры импеданса кристаллов 8Sc1TbSZ (а), 9Sc1TbSZ (б) и 10Sc1TbSZ (в) при T = 1173 К и эквивалентная схема электрической цепи.

Значения ионной проводимости, измеренные для кристаллов (8–11)Sc0,1EuSZ и (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Gd, Yb, Tb, Ce) при T = 1173 K, представлены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Значения ионной проводимости для кристаллов (8–11)Sc0,1EuSZ и (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Gd, Yb, Tb, Ce) при 1173 К

Кристалл	$\sigma, \mathrm{Om}^{-1} \cdot \mathrm{cm}^{-1}$	Кристалл	$\sigma, Om^{-1} \cdot cm^{-1}$
8Sc0,1EuSZ	$0,090 \pm 0,003$	8Sc1YbSZ	$0,104 \pm 0,003$
9Sc0,1EuSZ	$0,094 \pm 0,003$	9Sc1YbSZ	$0,212 \pm 0,006$
10Sc0,1EuSZ	$0,\!197 \pm 0,\!006$	10Sc1YbSZ	$0,199 \pm 0,006$
11Sc0,1EuSZ	$0,\!126 \pm 0,\!004$	8Sc1TbSZ	$0,139 \pm 0,004$
8Sc1YSZ	$0,094 \pm 0,003$	9Sc1TbSZ	$0,201 \pm 0,006$
9Sc1YSZ	$0,\!170\pm 0,\!005$	10Sc1TbSZ	$0,190 \pm 0,006$
10Sc1YSZ	$0,193 \pm 0,006$	8Sc1CeSZ	$0,106 \pm 0,003$
8Sc1GdSZ	$0,\!148 \pm 0,\!004$	9Sc1CeSZ	$0,\!187 \pm 0,\!006$

125

9Sc1GdSZ	$0,165 \pm 0,005$	10Sc1CeSZ	$0,211 \pm 0,006$
10Sc1GdSZ	$0,\!171 \pm 0,\!005$		

Графики зависимости ионной проводимости при температуре 1173 К от концентрации стабилизирующего оксида скандия в кристаллах (8–11)Sc0,1EuSZ и (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Gd, Yb, Tb, Ce) представлены на рисунке 4.24.



Рисунок 4.24 – Зависимости проводимости кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ (а) и кристаллов (8–10)Sc1RSZ, где R – Y, Gd, Yb, Tb и Ce (b, c) от концентрации Sc₂O₃ в твёрдом растворе при 1173 К.

Из таблицы 4.6 и рисунка 4.24 видно, что наибольшей приводимостью среди кристаллов, стабилизированных только оксидом скандия, обладают кристаллы 10Sc0,1EuSZ. Для кристаллов (8–10)Sc1RSZ (R – Y, Gd, Yb, Tb, Ce) максимальная проводимость наблюдается при разных концентрациях оксида скандия в зависимости от вида солегирующего оксида. Так, при солегировании оксидами Yb₂O₃ или Tb₂O₃ максимальную проводимость имеют кристаллы, содержащие 9 мол.% Sc₂O₃. В случае солегирования Y₂O₃ или Gd₂O₃ концентрация Sc₂O₃ составляла 10 мол.%. Также следует отметить, что ионная проводимость кристаллов, солегированных оксидом церия, увеличивается с увеличением концентрации Sc₂O₃. При этом максимальной проводимостью обладают кристаллы 10Sc1CeSZ, проводимость которых сопоставима с проводимостью кристаллов 9Sc1YbSZ.

С учётом выявленных структурных особенностей исследуемых кристаллов, представленных в параграфах 4.1–4.6 настоящей работы, можно заключить, что наиболее высокой ионной проводимостью (от 0,171 до 0,212 $\text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ при T = 1173 K) обладают однофазные кристаллы 9Sc1RSZ (R – Yb, Tb) и 10Sc1RSZ (R – Y, Tb, Gd) со структурой тетрагональной *t*"-фазы. Данный факт обусловлен тем, что структура *t*"-фазы близка к кубической структуре, за исключением небольшого смещения ионов кислорода от их равновесных положений в кубической кристаллической решётке. Соответственно, такое смещение способствует повышению подвижности ионов кислорода при осуществлении процесса ионного транспорта.

Наиболее низкую ионную проводимость (от 0,090 до 0,148 Ом⁻¹·см⁻¹ при T = 1173 К) имеют кристаллы (8–9)Sc0,1EuSZ и 8Sc1RSZ (R – Y, Gd, Yb, Tb, Ce), которые характеризуются тетрагональной *t*'-фазой согласно результатам, полученным методом рентгеновской дифракции. Кроме того, содержание *t*'-фазы наряду с *t*"-фазой также приводит к снижению ионной проводимости кристаллов 9Sc1RSZ (R – Y, Gd, Ce) (от 0,165 до 0,187 Ом⁻¹·см⁻¹ при T = 1173 К) по сравнению с однофазными кристаллами 9Sc1RSZ (R – Yb, Tb).

Большой электропроводностью обладают также кристаллы 10Sc1RSZ (R – Yb, Ce) и 10Sc0,1EuSZ (от 0,197 до 0,211 Ом⁻¹·см⁻¹ при T = 1173 K). Однако данные кристаллы неоднофазны и представляют собой смесь t''-фазы и ромбоэдрической β -фазы, которая при повышении температуры ~550 °C испытывает фазовый переход в кубическую фазу, вызывая появление в объёме кристалла микротрещин и снижение проводимости [171].

Величина ионной проводимости кристаллов твёрдых растворов 11Sc0,1EuSZ уменьшается до 0,126 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при T = 1173 K, что связано с увеличением количества ромбоэдрической β -фазы в объёме кристалла.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что солегирование твёрдых растворов ZrO₂-9 мол.% Sc₂O₃ оксидами Yb₂O₃ или Tb₂O₃ в количестве 1 мол.% и твёрдых растворов ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃ оксидами Y₂O₃, Tb₂O₃ или Gd₂O₃ в количестве 1 мол.% позволяет получить однофазные твёрдые растворы *t*"-фазы, близкой к кубической, с высокой ионной проводимостью (~0,2 Om⁻¹ · cm⁻¹ при T = 1173 K), сравнимой с аналогичной величиной для твёрдых растворов ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃. ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ДЛИТЕЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ НА СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ И ИОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ZrO₂-Sc₂O₃, ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb).

5.1 Влияние термообработки на структуру и фазовые превращения кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃

Для выявления изменений в фазовом составе после длительной термической обработки кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ использовался метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. На рисунке 5.1 представлены спектры КРС данных кристаллов после отжига на воздухе при 1000 °C в течение 400 часов.



Рисунок 5.1 – Спектры КРС кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ после термообработки, $\lambda_{возб.} = 633$ нм, T = 300 К.

При сравнении спектров КРС кристаллов после термообработки и роста (рисунок 4.2) можно отметить, что после отжига наиболее существенные изменения происходят в кристаллах с концентрацией 8 и 9 мол.% Sc_2O_3 . Спектры комбинационного рассеяния света данных кристаллов приняли форму, характерную для тетрагональной фазы (*t*) [24, 200, 201]. Кроме того, в спектрах КРС кристаллов 9Sc0,1EuSZ кроме линий тетрагональной фазы выявлены линии ромбоэдрической

 β -фазы (*r*) (структура Sc₂Zr₇O₁₇). Спектры КРС кристаллов (10–11)Sc0,1EuSZ после отжига практически не изменяются и представляет собой суперпозицию линий, характерных для ромбоэдрической β -фазы. Напротив, спектр КРС кристаллов 12Sc0,1EuSZ несколько изменяется – увеличивается относительная интенсивность широкой полосы в области ~400 см⁻¹. Это может свидетельствовать о формировании в данных кристаллах ромбоэдрической γ -фазы наряду с ромбоэдрической β -фазой [213].

На рисунке 5.2 представлены спектры люминесценции для кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ после отжига на воздухе при T = 1000 °C в течение 400 часов, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺.



Рисунок 5.2 – Спектры люминесценции кристаллов (8–12)Sc0,1EuSZ после термообработки, зарегистрированные при T = 300 K (а) и 77 K (б); спектры люминесценции кристаллов (8–9)Sc0,1EuSZ до и после термообработки, зарегистрированные при T = 300 K (в) и 77 K (г), λ_{возб.} = 532 нм.

Из рисунка 5.2 видно, что длительная высокотемпературная обработка привела к изменению локальной структуры только кристаллов с концентрацией оксида скандия 8 и 9 мол.%. При этом форма спектра люминесценции кристалла 9Sc0,1EuSZ после отжига становится аналогичной форме спектров люминесценции кристаллов (10–12)Sc0,1EuSZ. Спектр люминесценции кристалла 8Sc0,1EuSZ после отжига представляет собой суперпозицию спектров люминесценции, характерных для кристаллов 8Sc0,1EuSZ и 10Sc0,1EuSZ до отжига (рисунок 4.5). Выявленные изменения в спектрах люминесценции обусловлены появлением линий оптических центров ионов Eu³⁺ с двумя вакансиями во второй координационной сфере и центров III (шестивершинники) (рисунок 1.12 (с)), характерных для ромбоэдрической β -фазы.

Таким образом, после длительной высокотемпературной обработки на воздухе кристаллы (10–12)Sc0,1EuSZ имеют ромбоэдрическую структуру, а кристаллы (8–9)Sc0,1EuSZ представляют смесь ромбоэдрической и тетрагональной фаз.

Полученные результаты можно объяснить тем, что при высоких температурах происходит перераспределение стабилизирующего оксида скандия между фазами, имеющимися в кристаллах после роста. Обогащение одной из фаз оксидом скандия приводит к образованию ромбоэдрической фазы, а обеднение другой – к появлению тетрагональной фазы с большей степенью тетрагональности.

Следует отметить, что в результате термообработки кристаллов (8– 9)Sc0,1EuSZ формирование тетрагональной фазы преимущественно происходит в верхней части кристалла, в то время как ромбоэдрическая фаза преимущественно образуется в нижней части. Об этом свидетельствуют зарегистрированные спектры люминесценции ионов Eu^{3+} по длине кристалла 9Sc0,1EuSZ после отжига (рисунок 5.3 (б)) и соответствующие изображения микроструктуры кристалла, полученные на оптическом микроскопе в проходящем поляризованном свете (рисунок 5.3 (а)).



Рисунок 5.3 – Микроструктура кристалла 9Sc0,1EuSZ после термообработки (a); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ излучением с $\lambda = 532$ нм, T = 300 K (б).

Кроме того, изображение микроструктуры на рисунке 5.3 (а) также выявляет образование множества микро- и макротрещин во всём объёме кристалла 9Sc0,1EuSZ после термообработки, которых не наблюдалось в данных кристаллах после роста (рисунок 4.8).

5.2 Влияние термообработки на структуру и фазовые превращения кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

Изменения в фазовом составе кристаллов (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) после длительной термообработки также оценивались из анализа спектров КРС. На рисунке 5.4 представлены спектры КРС данных кристаллов после отжига на воздухе при 1000 °C в течение 400 часов.



Рисунок 5.4 – Спектры КРС кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ, где R – Y (a), Gd (б), Yb (в), Ce (г), (8–10)Sc1TbSZ (д) после термообработки, $\lambda_{возб.} = 633$ нм, T = 300 K.

Анализ представленных спектров КРС солегированных кристаллов выявил, что отжиг при 1000 °C в течение 400 часов привел к увеличению степени тетрагональности ($c/\sqrt{2}a$) кристаллов 8Sc1R0,1EuSZ (где R – Y, Gd, Yb, Ce), 8Sc1TbSZ и 9Sc1R0,1EuSZ (где R – Gd, Ce). Об этом свидетельствует увеличение интенсивностей линий в области ~145, 260, 315, 475, 598 и 640 см⁻¹, характерных для тетра-

133

гональной модификации ZrO₂ [24, 200, 201]. Также некоторое уширение линий в спектре кристаллов 9Sc1Ce0,1EuSZ, по-видимому, связано с появлением в их фазовом составе после термообработки ромбоэдрической β -фазы.

Отжиг остальных кристаллов не приводит к заметным изменениям их спектров КРС, характерных для тетрагональной t''-фазы или ромбоэдрической β -фазы. Однако в данных кристаллах все линии, относящиеся к ромбоэдрической фазе, имеют некоторое уширение, что может быть связано с присутствием незначительного количества другой фазы.

Результаты, полученные методом спектроскопии КРС, коррелируют с результатами, полученными методом оптической спектроскопии. Спектры люминесценции кристаллов (8–10)Sc1R0,1EuSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce) после термообработки, обусловленные переходами ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$, ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{1}$ и ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ ионов Eu³⁺, при их возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ излучением с длиной волны 532 нм при T = 300 К показаны на рисунке 5.5.



Рисунок 5.5 – Спектры люминесценции кристаллов (8–10)Sc1Y0,1EuSZ (a),

Солегирующие оксиды в твёрдых растворах $ZrO_2-Sc_2O_3$, как правило, используются для стабилизации высокотемпературной кубической фазы (или *t*"фазы) и/или исключения образования ромбоэдрической β -фазы. Кроме того, важной задачей является повышение стабильности фазового состава твёрдых электролитов при высоких рабочих температурах ТОТЭ в течение длительного времени, а именно исключения появления ромбоэдрической фазы, поскольку её наличие приводит к снижению проводимости материала и вызывает появление микротрещин, которые могут привести к его разрушению.

Образование тетрагональной фазы в результате воздействия высоких температур может уменьшать проводимость твёрдого электролита, но не приводит к его разрушению. Кроме того, появление тетрагональной фазы не приводит к изменению координационных чисел катионов по отношению к анионам, и они остаются такими же (7 и 8), как в кубической фазе.

Из рисунка 5.5 видно, что после отжига кристаллов, содержащих солегирующие оксиды Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Yb_2O_3 или CeO₂ с концентрацией оксида Sc_2O_3 менее 10 мол.%, в их локальной структуре также присутствуют только оптические центры ионов Eu³⁺ трёх типов: I, II и IV', о чем свидетельствует одинаковая форма контуров спектров люминесценции во всём объёме данных кристаллов до и после отжига.

В кристаллах 10Sc1R0,1EuSZ (R – Y, Gd) после отжига спектры люминесценции также остаются неизменными, и локальная структура данных кристаллов характеризуется наличием трёх типов оптических центров ионов Eu^{3+} : I, II и IV' (рисунок 5.6, 5.7 (б)).

Микроструктура данных кристаллов после термообработки претерпевает незначительные изменения. Микроструктура по всей длине кристаллов 10Sc1Y0,1EuSZ (рисунок 5.6 (а)) представлена мелкими двойниками тетрагональной фазы *t*" и имеет значительно меньшие термические напряжения по сравнению с данными кристаллами после роста (рисунок 4.19 (а)).



Рисунок 5.6 – Микроструктура кристалла 10Sc1Y0,1EuSZ после термообработки (а); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с λ = 532 нм, T = 300 K (б).

Изображение микроструктуры кристаллов 10Sc1Gd0,1EuSZ после отжига (рисунок 5.7 (б)) выявляет в них наличие мелкодисперсной двойниковой структуры *t*"-фазы по всей длине, а также термоупругих напряжений, как и в кристаллах после роста (рисунок 4.20 (а)).



Рисунок 5.7 – Микроструктура кристалла 10Sc1Gd0,1EuSZ после термообработки

136

(a); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ излучением с $\lambda = 532$ нм, T = 300 K (б).

Термообработка кристаллов 10Sc1Yb0,1EuSZ не приводит к изменению их локальной структуры. Спектры люминесценции ионов Eu³⁺ в нижней и верхней частях кристалла после отжига являются различными (рисунок 5.8 (б)), как и в кристаллах после роста (рисунок 4.21 (в)). В верхней части кристаллов выявлены линии оптических центров I, II и IV' ионов Eu³⁺. В нижней части кристаллов присутствуют низкосимметричные оптические центры Eu³⁺, которые имеют две кислородные вакансии в своём ближайшем окружении и/или во второй координационной сфере. Соответственно, структура центров в нижней части кристаллов соответствует структуре ромбоэдрической β -фазы. Таким образом, в нижней части данных кристаллов выявлена локальная структура, характерная для ромбоэдрической фазы, а в верхней – для тетрагональной или кубической фазы.

Кроме того, как видно из рисунка 5.8 (а), термообработка кристаллов 10Sc1Yb0,1EuSZ привела к сокращению области, микроструктура которой представлена мелкими двойниками, характерными для фазы *t*" (область 1), и увеличению области с двойниками, характерными для ромбоэдрической фазы (области 2 и 3).



Рисунок 5.8 – Микроструктура кристалла 10Sc1Yb0,1EuSZ после термообработки (а); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца

при возбуждении на уровень ${}^{5}D_{1}$ излучением с $\lambda = 532$ нм, T = 300 K (б).

Наиболее значительные изменения термообработка вносит в микроструктуру и локальную структуру кристаллов 10Sc1Ce0,1EuSZ. В отличие от микроструктуры данных кристаллов после роста, где крупные двойники ромбоэдрической β -фазы были локализованы лишь в нижней части кристалла (рисунок 4.22 (а)), после отжига данные двойники наблюдаются во всём объёме кристалла (рисунок 5.9 (а)), в котором также присутствуют микротрещины. Спектры люминесценции кристаллов 10Sc1Ce0,1EuSZ после отжига также имели вид, характерный только для ромбоэдрической β -фазы (рисунок 5.9 (б)).



Рисунок 5.9 – Микроструктура кристалла 10Sc1Ce0,1EuSZ после термообработки
(а); спектры люминесценции, зарегистрированные от различных областей образца при возбуждении на уровень ⁵D₁ излучением с λ = 532 нм, T = 300 K (б).

Таким образом, обобщая полученные результаты, можно заключить, что длительная высокотемпературная обработка неоднородных по фазовому составу кристаллов (8–12)ScSZ и (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) приводит к увеличению содержания тетрагональной фазы либо ромбоэдрической β -фазы, которые являются более термодинамически равновесными при комнатной температуре по отношению к кубической фазе (или *t*"-фазе). При отжиге однофазных кристаллов изменений фазового состава не происходит.

5.3 Влияние термообработки на ионную проводимость кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb)

На рисунке 5.10 представлены значения ионной проводимости при температуре 1173 К для кристаллов (8–10)Sc0,1EuSZ до и после термообработки на воздухе при T = 1000 °C в течение 400 часов. Измерения проводимости кристаллов (11–12)Sc0,1EuSZ после термообработки не были выполнены из-за образования в кристаллах многочисленных микротрещин, которые привели к их разрушению при подготовке образцов для последующих исследований.



Рисунок 5.10 – Значения ионной проводимости при T = 1173 К для кристаллов (8–10)Sc0,1EuSZ до и после длительной высокотемпературной термообработки.

Анализ диаграмм, показанных на рисунке 5.10, свидетельствует, что для всех кристаллов (8–10)Sc0,1EuSZ после длительного воздействия высоких температур (T = 1000 °C, 400 часов) характерно снижение ионной проводимости. Это обусловлено изменениями структурных характеристик данных кристаллов, а именно, увеличением содержания ромбоэдрической β -фазы в кристаллах, что подтверждается результатами, которые были получены методами оптической спектроскопии, спектроскопии КРС и оптической микроскопии. Соответственно, твёрдые растворы ZrO₂-Sc₂O₃ с концентрацией оксида скандия от 8 до 10 мол.% не являются эффективными материалами для использования в качестве твёрдых электролитов твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ).

Однако в рамках настоящего исследования были определены оптимальные составы материалов для твёрдых электролитов на основе солегированных твёр-

дых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb). На рисунке 5.11 представлены значения ионной проводимости при температуре 1173 K для серий кристаллов (8–10)Sc1RSZ (где R – Y, Yb, Gd, Ce, Tb) до и после термообработки на воздухе при T = 1000 °C в течение 400 часов.



Рисунок 5.11 – Значения ионной проводимости при T = 1173 К для кристаллов (8–10)Sc1RSZ, где R – Y (a), Gd (б), Yb (в), Ce (г), Tb (д), до и после длительной высокотемпературной термообработки.

Из представленных диаграмм видно, что наиболее значительное снижение ионной проводимости после длительной высокотемпературной обработки харак-

терно для кристаллов с концентрацией 8 мол.% оксида скандия, которые до отжига имели тетрагональную структуру (*t*'). Следовательно, деградация проводимости в данных кристаллах связана с увеличением после отжига степени тетрагональности.

Снижение электропроводности также характерно для кристаллов 9Sc1RSZ (где R – Y, Gd, Ce) и 10Sc1RSZ (где R – Yb, Ce), которые после роста были двухфазными. Кристаллы 9Sc1RSZ (где R – Y, Gd, Ce) представляли смесь тетрагональной (t') и кубической фаз (или t"-фазы), а кристаллы 10Sc1RSZ (где R – Yb, Ce) – смесь ромбоэдрической β - и кубической фаз (или t"-фазы). В данном случае, уменьшение ионной проводимости в результате проведённой термообработки связано с уменьшением содержания высокопроводящей кубической фазы (или t"фазы) и увеличением низкопроводящих тетрагональной t'-фазы или ромбоэдрической β -фазы.

Высокотемпературный длительный отжиг однофазных кристаллов 9Sc1RSZ (где R - Yb, Tb) и 10Sc1RSZ (где R - Y, Tb, Gd), характеризующихся t''-фазой, не привел к заметным изменениям величины их ионной проводимости, а также структурных характеристик.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что твёрдые растворы ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 , солегированные оксидами Yb_2O_3 или Tb_2O_3 с концентрацией 1 мол.%, и твёрдые растворы ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 , солегированные оксидами Y_2O_3 , Tb_2O_3 или Gd_2O_3 с концентрацией 1 мол.%, характеризующиеся высокой ионной проводимостью (~0,2 $Om^{-1} \cdot cm^{-1}$ при 1173 K) и стабильностью электрофизических свойств при высокотемпературной обработке в течение 400 часов, являются перспективными для использования в качестве материалов твёрдых электролитов для различных электрохимических устройств.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В процессе выполнения настоящей диссертационной работы проведены исследования структурных особенностей и ионной проводимости кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃, солегированных редкоземельными ионами, до и после длительной высокотемпературной обработки на воздухе. Результаты данных исследований позволили выявить влияние фазового состава, локальной структуры, величины радиуса иона легирующей примеси, а также термообработки на ионную проводимость кристаллов твёрдых растворов ZrO₂-Sc₂O₃ и ZrO₂-Sc₂O₃-R₂O₃, где R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb.

Полученные результаты обладают фундаментальной значимостью и представляют практический интерес. В ряду твёрдых растворов ZrO₂-(8-12) мол.%Sc₂O₃ и ZrO₂-(8-10) мол.%Sc₂O₃-1 мол.%R₂O₃, где R – Y, Gd, Yb, Ce, Tb, определены составы с высокой и стабильной при высокотемпературной длительной обработке на воздухе ионной проводимостью. Результаты имеют важное значение для разработки электролитических мембран твердооксидных топливных элементов и других электрохимических устройств.

Основные результаты работы

1. Методами оптической спектроскопии выявлено, что в кристаллах ZrO₂-R₂O₃-Eu₂O₃ (R – Y, Yb, Sc) наиболее вероятное расположение кислородных вакансий в первой координационной сфере катиона стабилизирующего оксида характерно для ионов Sc³⁺.

2. Показано, что величина ионного радиуса катиона солегирующего оксида, расположенного в первой координационной сфере по отношению к кислородной вакансии в твёрдых растворах ZrO_2 - Sc_2O_3 - R_2O_3 (где R – Y, Yb) влияет на величину их ионной проводимости. Наибольшие значения ионной проводимости характерны для кристаллов ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 .

3. Выявлено, что процессы фазообразования кристаллов ZrO₂-(8– 11) мол.% Sc₂O₃ и ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃-1 мол.% R₂O₃ (где R – Y, Gd, Yb, Ce) зависят от концентрации стабилизирующего и вида солегирующего оксидов, а также условий охлаждения различных частей кристалла в процессе его роста. Кристаллы ZrO_2 -(8–11) мол.% Sc_2O_3 в зависимости от концентрации Sc_2O_3 содержат либо тетрагональную и кубическую, либо кубическую и ромбоэдрическую фазы. Для кристаллов ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Y, Gd) характерно только наличие *t*"-фазы. Кристаллы ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Y, Gd) характерно только наличие *t*"-фазы. Кристаллы ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Yb, Ce) представляют собой смесь ромбоэдрической и *t*"-фазы и имеют неоднородное фазовое распределение в направлении оси роста, при этом ромбоэдрическая фаза преобладает в нижней части кристаллов.

4. Методом оптической спектроскопии с использованием ионов Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда выявлены фазовые превращения в кристаллах твёрдых растворах ZrO₂-(10–12) мол.% Sc₂O₃ и ZrO₂-10 мол.% Sc₂O₃-1 мол.% R₂O₃ (где R – Yb, Ce). Показано, что в кристаллах данных твёрдых растворов формируется ромбоэдрическая фаза.

5. Показано, что высокие значения ионной проводимости кристаллов ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Yb, Tb) и ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R – Y, Tb, Gd) обусловлены наличием t''-фазы.

6. Выявлена устойчивость структуры и величины ионной проводимости к высокотемпературной длительной обработке на воздухе кристаллов ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R - Yb, Tb) и ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R - Gd, Y, Tb), характеризующихся t''-фазой. Изменения структуры и снижение величины ионной проводимости при высокотемпературной длительной обработке характерны для тетрагональных ZrO_2 -8 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R - Y, Gd, Yb, Ce, Tb) и двухфазных кристаллов ZrO_2 -(8–9) мол.% Sc_2O_3 и ZrO_2 -9 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R - Y, Gd, Ce,), содержащих кубическую и тетрагональную фазы, или ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 и ZrO_2 -10 мол.% Sc_2O_3 -1 мол.% R_2O_3 (где R - Yb, Ce), содержащих кубическую и ромбоэдрическую фазы.

Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю д.ф.м.н., профессору Полине Анатольевне Рябочкиной за предложенную тему, ценные рекомендации и поддержку на всех этапах выполнения диссертационной работы.

Также автор выражает признательность д.т.н. Е.Е. Ломоновой и коллективу лаборатории «Фианит» (ФИЦ «Инстиут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», г. Москва) за получение и предоставление для исследований кристаллов стабилизированного диоксида циркония.

Благодарность также адресуется к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой и к.ф.-м.н. Ф.О. Миловичу (НИТУ МИСИС, г. Москва) за помощь в исследованиях структуры с использованием метода просвечивающей электронной микроскопии, а также за проведение анализа фазового состава кристаллов стабилизированного диоксида циркония методами рентгеновской дифракции и электронографии.

Автор выражает благодарность к.ф.-м.н. Д.А. Агаркову (ИФТТ РАН, г. Черноголовка), к.ф.-м.н. А.В. Нежданову (Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, г. Нижний Новгород) и к.б.н. С.И. Пиняеву (МГУ им. Н.П. Огарёва) за помощь в регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

Также автор выражает благодарность к.ф.-м.н. М.В. Герасимову (МГУ им. Н.П. Огарёва) за помощь при проведении экспериментов по изучению микроструктуры методом оптической микроскопии.

Автор также выражает признательность И.Е. Курицыной (ИФТТ РАН, г. Черноголовка) за помощь в проведении экспериментов по измерению ионной проводимости кристаллов стабилизированного диоксида циркония.

Также автор признателен за помощь в проведении ряда экспериментальных исследований сотрудникам НИЛ оптической спектроскопии лазерных материалов МГУ им. Н.П. Огарёва, в частности, к.ф.-м.н. Т.В. Волковой, к.ф.-м.н. Н.В. Сидоровой, к.ф.-м.н. С.А. Артемову.

Автор также считает важным выразить благодарность д.т.н. Е.Е. Ломоновой (ФИЦ «Инстиут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», г. Москва), к.ф.-м.н. Н.Ю. Табачковой (НИТУ МИСИС, г. Москва) и В.А. Мызиной (ФИЦ «Инстиут общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук», г. Москва) за ценные замечания и советы, сделанные в процессе обсуждения результатов настоящей диссертационной работы.
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Chen, Y.W. Zirconia in biomedical applications / Y.W. Chen, J. Moussi, J.L. Drury, J.C. Wataha // Expert Rev. Med. Devices – 2016. – V. 13. – P. 945-963.
- Peuchert, U. Transparent cubic-ZrO₂ ceramics for application as optical lenses / U. Peuchert, Y. Okano, Y. Menke, S. Reichel, A. Ikesue // J. Eur. Ceram. Soc. – 2009. – V. 29. – P. 283-291.
- Mahato, N. Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review / N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani // Prog. Mater. Sci. - 2015. - V. 72. - P. 141-337.
- Mansilla, Y. Synthesis and characterization of ZrO₂ and YSZ thin films / Y. Mansilla, M. Arce, C. Gonzalez Oliver, H. Troiani, A. Serquis // Mater. Today: Proc. – 2019. – V. 14. – P. 92-95.
- Fergus, J.W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J.W. Fergus // J. Power Sources. - 2006. - V. 162. - P. 30-40.
- Кузьминов, Ю.С. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. – М. : Наука, 2004. – 369 с.
- Yashima, M. Application of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: I, Modeling and Local Structure of Solid Solutions / M. Yashima, N. Ishizawa, M. Yoshimura // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – V. 75. – P. 1541-1549.
- Parkes, M.A. Chemical Descriptors of Yttria-Stabilized Zirconia at Low Defect Concentration: An ab Initio Study / M.A. Parkes, K. Refson, M. d'Avezac, G.J. Offer, N.P. Brandon, N.M. Harrison // J. Phys. Chem. A. – 2015. – V. 119. – P. 6412-6420.
- Ding, H. Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia / H. Ding, A.V. Virkar, F. Liu // Solid State Ionics. – 2012. – V. 215. – P. 16-23.

145

- 10. Arachi, Y. Electrical conductivity of the ZrO₂-Ln₂O₃ (Ln=lanthanides) system / Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai // Solid State Ionics. 1999. V. 121. P. 133-139.
- Morikawa, H. Local Structures Around Y Atoms in Y₂O₃-Stabilized Tetragonal ZrO₂ / H. Morikawa, Y. Shimizugawa, F. Marumo, T. Harasawa, H. Ikawa, K. Tohji, Y. Udagawa // J. Ceram. Soc. Japan. – 1988. – V. 96. – P. 253-258.
- Goff, J.P. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures / J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings, K.N. Clausen // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 14202.
- Catlow, C.R.A. Transport in doped fluorite oxides / C.R.A. Catlow // Solid State Ionics. – 1984. – V. 12. – P. 67-73.
- Yugami, H. Relationship between local structures and ionic conductivity in ZrO₂-Y₂O₃ studied by site-selective spectroscopy / H. Yugami, A. Koike, M. Ishigame, T. Suemoto // Phys. Rev. B. – 1991. – V. 44. – P. 9214-9222.
- Borik, M.A. The impact of structural changes in ZrO₂-Y₂O₃ solid solution crystalls 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 // Mater. Lett. 2017. V. 205. P. 186-189.
- Borik, M.A. Features of the local structure and transport properties of ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ solid solutions / M.A. Borik, T.V. Volkova, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova // J. Alloys Compd. – 2019. – V. 770. – P. 320-326.
- Araki, W. Degradation mechanism of scandia-stabilised zirconia electrolytes: Discussion based on annealing effects on mechanical strength, ionic conductivity, and Raman spectrum / W. Araki, T. Koshikawa, A. Yamaji, T. Adachi // Solid State Ionics. – 2009. – V. 180. – P. 1484-1489.
- Кузьминов, Ю.С. Фианиты. Основы технологии, свойства, применение / Ю.С. Кузьминов, В.В. Осико. М. : Наука, 2001. 280 с.

- Badwal, S.P.S. Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation / S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137. – P. 91-99.
- Strickler, D.W. Electrical Conductivity in the ZrO₂-Rich Region of Several M₂O₃-ZrO₂ System / D.W. Strickler, W.G. Carlson // J. Am. Ceram. Soc. – 1965. – V. 48. – P. 286-289.
- Stafford, R.J. Effect of dopant size on the ionic conductivity of cubic stabilized ZrO₂ / R.J. Stafford, S.J. Rothman, J.L. Routbort // Solid State Ionics. – 1989. – V. 37. – P. 67-72.
- Haering, C. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia / C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnoller // Solid State Ionics. 2005. V. 176. P. 261-268.
- Yashima, M. Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application / M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // Solid State Ionics. 1996. V. 86-88. P. 1131-1149.
- 24. Fujimori, H. β-cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // J. Appl. Phys. – 2002. – V. 91. – P. 6493.
- Politova, T.I. Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells-influence of yttria content in system (Y₂O₃)_x(Sc₂O₃)_(11-x)(ZrO₂)₈₉ / T.I. Politova, J.T.S. Irvine // Solid State Ionics. 2004. V. 168. P. 153-165.
- Nomura, K. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia / K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto // Solid State Ionics. – 2000. – V. 132. – P. 235-239.
- Lee, D.S. Characterization of ZrO₂ co-doped with Sc₂O₃ and CeO₂ electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs / D.-S. Lee, W.S. Kim, S.H. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee // Solid State Ionics. – 2005. – V. 176. – P. 33-39.

- Abbas, H.A. Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia / H.A. Abbas, C. Argirusis, M. Kilo, H.-D. Wiemhöfer, F.F. Hammad, Z.M. Hanafi // Solid State Ionics. – 2011. – V. 184. – P. 6-9.
- Omar, S. Electrical Conductivity of 10 mol% Sc₂O₃-1 mol% M₂O₃-ZrO₂ Ceramics / S. Omar, W.B. Najib, W. Chen, N. Bonanos // J. Am. Ceram. Soc. 2012. V. 95. P. 1965-1972.
- Spirin, A. Scandia-stabilized zirconia doped with yttria: Synthesis, properties, and ageing behavior / A. Spirin, V. Ivanov, A. Nikonov, A. Lipilin, S. Paranin, V. Khrustov, A. Spirina // Solid State Ionics. – 2012. – V. 225. – P. 448-452.
- Lakshmi, V.V. Phase formation and ionic conductivity studies on ytterbia codoped scandia stabilized zirconia (0.9ZrO₂-0.09Sc₂O₃-0.01Yb₂O₃) electrolyte for SOFCs / V.V. Lakshmi, R. Bauri // Solid State Sciences. – 2011. – V. 13. – P. 1520-1525.
- 32. Shukla, V. Structural Characteristics and Electrical Conductivity of Spark Plasma Sintered Ytterbia Co-doped Scandia Stabilized Zirconia / V. Shukla, A. Kumar, I.L. Basheer, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar // J. Am. Ceram. Soc. – 2017. – V. 100. – P. 204-214.
- 33. Yuan, F. Investigation of the crystal structure and ionic conductivity in the ternary system (Yb₂O₃)_x-(Sc₂O₃)_(0.11-x)-(ZrO₂)_{0.89} (x = 0 0.11) / F.Yuan, J. Wang, H. Miao, C. Guo, W.G. Wang // J. Alloys Compd. 2013. V. 549. P. 200-205.
- 34. Arachi, Y. Electrical conductivity of ZrO₂-Sc₂O₃ doped with HfO₂, CeO₂, and Ga₂O₃ / Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi, K. Kawate, C. Tamakoshi // J. Electrochem. Soc. 2001. V. 148. P. A520.
- Hirano, M. Effect of Bi₂O₃ additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties / M. Hirano, T. Oda, K. Ukai, Y. Mizutani // Solid State Ionics. 2003. V. 158. P. 215-223.
- Ishii, T. Structural phase transition and ionic conductivity in 0.88ZrO₂-(0.12-x)Sc₂O₃-xAl₂O₃ / T. Ishii // Solid State Ionics. 1995. V. 78. P. 333-338.

- Sarat, S. Bismuth oxide doped scandia-stabilized zirconia electrolyte for the intermediate temperature solid oxide fuel cells / S. Sarat, N. Sammes, A. Smirnova // J. Power Sources. 2006. V. 160. P. 892-896.
- Lei, Z. Phase transformation and low temperature sintering of manganese oxide and scandia co-doped zirconia / Z. Lei, Q. Zhu // Mater. Lett. – 2007. – V. 61. – P. 1311-1314.
- Howard, C.J. Structures of the ZrO₂ Polymorphs at Room Temperature by High-Resolution Neutron Powder Diffraction / C.J. Howard, R.J. Hill, B.E. Reichart // Acta Crystallogr. – 1988. – V. B44. – P. 116-120.
- 40. Teufer, G. Crystal structure of Tetragonal ZrO₂ / G. Teufer // Acta Crystallogr. –
 1962. V. 15. P. 1187.
- 41. Osiko, V.V. Synthesis of refractory materials by skull melting technique / V.V.
 Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova // Handbook of Crystal Growth: Chapter 14.
 Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2010. P. 433-477.
- Hutama, A.S. Development of Density-Functional Tight-Binding Parameters for the Molecular Dynamics Simulation of Zirconia, Yttria, and Yttria-Stabilized Zirconia / A.S. Hutama, L.A. Marlina, C.-P. Chou, S. Irle, T.S. Hofer // ACS Omega. – 2021. – V. 6. – P. 20530-20548.
- Rouanet, A. High temperature solidification and phase diagrams of the ZrO₂-Er₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃ and ZrO₂-Yb₂O₃ systems / A. Rouanet // C. R. Acad. Sci. Ser. C. – 1968. – V. 267. – P. 1581-1584.
- Srivastava, K.K. Revised Phase Diagram of the System ZrO₂-YO_{1.5} / K.K. Srivastava, R.N. Patil, C.B. Choudhary, K.V.G.K. Gokhale, E.C. Subbarao // Trans. Br. Ceram. Soc. – 1974. – V. 73. – P. 85-91.
- 45. Adam, J. The crystal structure of ZrO₂ and HfO₂ / J. Adam, M.D. Rogers // Acta Crystallogr. 1959. V. 12. P. 951.
- Kisi, E.H. Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation / E.H. Kisi, C.J. Howard // Key Eng. Mater. 1998. V. 153-154. P. 1-36.

- Заводинский, В.Г. О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония / В.Г. Заводинский, А.Н. Чибисов // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48. – С. 343-347.
- Smith, D.K. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂) and its relation to the polymorphism of ZrO₂ / D.K. Smith, H.W. Newkirk // Acta Crystallogr. 1965. V. 18. P. 983-991.
- Hill, R.J. International Union of Crystallography. Commission on Powder Diffraction. Rietveld refinement round robin. II. Analysis of monoclinic ZrO₂ / R.J. Hill, L.M.D. Cranswick // J. Appl. Crystallogr. 1994. V. 27. P. 802-844.
- Hann, R.E. Monoclinic Crystal Structures of ZrO₂ and HfO₂ Refined from X-ray Powder Diffraction Data / R.E. Hann, P.R. Suitch, J.L. Pentecost // J. Am. Ceram. Soc. – 1985. – V. 68. – P. 285-286.
- McCullough, J.D. The crystal structure of baddeleyite (monoclinic ZrO₂) / J.D. McCullough, K.N. Trueblood // Acta Crystallogr. – 1959. – V. 12. – P. 507-511.
- 52. Liu, L.-G. New high pressure phases of ZrO₂ and HfO₂ / L.-G. Liu // J. Phys. Chem. Solids. 1980. V. 41. P. 331-334.
- Leger, J.M. Pressure-induced structural phase transitions in zirconia under high pressure / J.M. Leger, P.E. Tomaszewski, A. Atouf, A.S. Pereira // Phys. Rev. B. 1993. V. 47. P. 14075-14083.
- Ohtaka, O. Stability of Monoclinic and Orthorhombic Zirconia: Studies by High-Pressure Phase Equilibria and Calorimetry / O. Ohtaka, T. Yamanaka, S. Kume, E. Ito, A. Navrotsky // J. Am. Ceram. Soc. – 1991. – V. 74. – P. 505-509.
- Pauling, L. The Principles Determining The Structure of Complex Ionic Crystals /
 L. Pauling // J. Am. Ceram. Soc. 1929. V. 51. P. 1010.
- Li, P. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization An X-ray Absorption Study: I, Trivalent Dopants / P. Li, I-W. Chen, J.E. Penner-Hahn // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77. – P.118 -128.
- 57. Fabris, S. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only
 / S. Fabris, A.T. Paxton, M.W. Finnis // Acta Mater. 2002. V. 50. P. 5171-5178.

- Li, P. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization An X-ray Absorption Study: II, Tetravalent Dopants / P. Li, I-W. Chen, J.E. Penner-Hahn // J. Am. Ceram. Soc. – 1994. – V. 77. – P. 1281-1288.
- 59. Mahato, N. Doped zirconia and ceria-based electrolytes for solid oxide fuel cells: A review / N. Mahato, A. Gupta, K. Balani // Nanomater. Energy. – 2011. – V. 1. – P. 27-45.
- Andrievskaya, E.R. Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides / E.R. Andrievskaya // J. Eur. Ceram. Soc. - 2008. - V. 28. - P. 2363-2388.
- 61. Yamamoto, O. Zirconia Based Oxide Ion Conductors for Solid Oxide Fuel Cells /
 O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura // Ionics. 1998. V. 4. P. 403-408.
- Shannon, R.D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R.D. Shannon, C.T. Prewitt // Acta Crystallogr. – 1969. – V. 25. – P. 925-946.
- 63. Scott, H.G. Phase relationships in the yttria-rich part of the yttria-zirconia system / H.G. Scott // J. Mater. Sci. 1977. V.12. P. 311-316.
- Spiridonov, F.M. On the Phase Relations and the Electrical Conductivity in the System ZrO₂-Sc₂O₃ / F.M. Spiridonov, L.N. Popova, R.Ya. Popil'skii // J. Solid State Chem. – 1970. – V. 2. – P. 430-438.
- Thornber, M.R. Mixed oxides of the type MO₂(fluorite)-M₂O₃. V. Phase studies in the systems ZrO₂-M₂O₃ (M = Sc, Yb, Er, Dy) / M.R. Thornber, D.J.M. Bevan, E. Summerville // J. Solid State Chem. 1970. V. 1. P. 545-553.
- Ruh, R. The System Zirconia-Scandia / R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala,
 V.A. Patel // J. Am. Ceram. Soc. 1977. V. 60. P. 399-403.
- Sheu, T-S. Phase Relationships in the ZrO₂-Sc₂O₃ and ZrO₂-In₂O₃ Systems / T-S.
 Sheu, J. Xu, T-Y. Tien // J. Am. Ceram. Soc. 1993. V. 76. P. 2027-2032.
- Yamamoto, O. Electrical conductivity of stabilized zirconia with ytterbia and scandia / O. Yamamoto, Y. Arati, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura // Solid State Ionics. – 1995. – V. 79. – P. 137-142.

- Chiba, R. Ionic conductivity and morphology in Sc₂O₃ and Al₂O₃ doped ZrO₂ films prepared by the sol-gel method / R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou // Solid State Ionics. 1997. V. 104. P. 259.
- Савицький, Д.І. Кристалічна та сегнетоеластична структури кристалів ZrO₂:Sc₂O₃ / Д.І. Савицький, Т.Р. Татарин, Л.О, Василечко, К. Паульманн, У. Бісмаєр // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2008. – № 619. – С. 94-103.
- Boulc'h F. Structural changes of rare-earth-doped, nanostructured zirconia solid solution / F. Boulc'h, E. Djurado // Solid State Ionics. – 2003. – V. 157. – P. 335.
- 72. Badwal, S.P.S. Electrical Conductivity of Sc₂O₃-ZrO₂ Compositions By 4-Probe Dc And 2-Probe Complex Impedance Techniques / S.P.S. Badwal // J. Mater. Sci.
 - 1983. - V. 18. - P. 3117-3127.
- Sheu, T.-S. Cubic-to-Tetragonal (t') Transformation in Zirconia-Containing Systems / T.-S. Sheu, T.-Y. Tien, I-W. Chen // J. Am. Ceram. Soc. 1992. V. 75. P. 1108-1116.
- 74. Kim, D.-J. Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility limits in Fluorite-Structure MO₂ Oxide (M = Hf⁴⁺, Zr⁴⁺, Ce⁴⁺, Th⁴⁺, U⁴⁺) Solid Solutions / D.-J. Kim // J. Am. Ceram. Soc. 1989. V. 72. P. 1415-1421.
- 75. Shukla, V. Effect of Thermal Ageing on the Phase Stability of 1Yb₂O₃-xSc₂O₃- (99-x)ZrO₂ (x = 7, 8 mol.%) / V. Shukla, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar // J. Phys. Chem. C. 2019. V. 123. P. 21982-21992.
- 76. Kumar, C.S. Enhancing the phase stability and ionic conductivity of scandia stabilized zirconia by rare earth co-doping / C.S. Kumar, R. Bauri // J. Phys. Chem. Solids. – 2014. – V. 75. – P. 642-650.
- Meyer, D. Codoping of zirconia with yttria and scandia / D. Meyer, U. Eisele, R. Satet, J. Rodel // Scr. Mater. 2008. V. 58. P. 215-218.
- Shukla, V. Long-Term Conductivity Stability of Metastable Tetragonal Phases in 1Yb₂O₃-xSc₂O₃-(99 - x)ZrO₂ (x = 7, 8 mol %) / V. Shukla, S. Singh, A. Subramaniam, S. Omar // J. Phys. Chem. C. – 2020. – V. 124. – P. 23490-23500.

- Souza, J.P. Phase composition and ionic conductivity of zirconia stabilized with scandia and europia / J.P. Souza, R.L. Grosso, R. Muccillo, E.N.S. Muccillo // Mater. Lett. – 2018. – V. 229. – P. 53-56.
- 80. Tao, J. The research of crystal structure and electrical properties of a new electro-lyte material: Scandia and Holmia stabilized Zirconia / J. Tao, Y. Hao, J. Wang // J. Ceram. Soc. Japan. 2013. V. 121. P. 317-325.
- Pastor, M. Microstructural and impedance study of nanocrystalline lanthanadoped scandia-stabilized zirconia / M. Pastor, A. Prasad, K. Biswas, A.C. Pandey, I. Manna // J. Nanopart. Res. – 2012. – V. 14. – P. 1-11.
- 82. Yamamura, H. Co-doping effect on electrical conductivity in the fluorite-type solid-solution systems Zr_{0.7}(Sc_{1-x}M_x)_{0.3}O₂₋ (M = Ca, Mg, Al, Gd, Yb) / H. Yamamura, T. Matsusita, H. Nishino, K. Kakinuma // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. 2002. V. 13. P. 57-61.
- 83. Yanchevskii, O.Z. Mössbauer and X-ray diffraction studies of cubic (ZrO₂)_{0.90}(Sc₂O₃)_{0.10-x}(Fe₂O₃)_x solid solutions / O.Z. Yanchevskii, E.V. Pashkova, V.P. Ivanitskii, A.G. Belous // Inorg. Mater. 2012. V. 48. P. 607-612.
- Nakayama, S. Crystal phase, electrical properties, and solid oxide fuel cell electrolyte application of scandia-stabilized zirconia doped with rare earth elements / S. Nakayama, R. Tokunaga, M. Takata, S. Kondo, Y. Nakajima // Open Ceramics. 2021. V. 6. P. 100136.
- Kumar, A. Oxygen-ion conduction in scandia-stabilized zirconia-ceria solid electrolyte (xSc₂O₃-1CeO₂-(99-x)ZrO₂, 5 ≤ x ≤ 11) / A. Kumar, A. Jaiswal, M. Sanbui, S. Omar // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V.100. P. 659-668.
- Wang, Z. Structure and impedance of ZrO₂ doped with Sc₂O₃ and CeO₂ / Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li // Mater. Lett. 2005. V. 59. P. 2579-2582.
- 87. Joo, J.H. Electrical conductivity of scandia-stabilized zirconia thin film / J.H. Joo,
 G.M. Choi // Solid State Ionics. 2008. V. 179. P. 1209-1213.
- 88. Крёгер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крёгер. М. : Мир, 1969.
 654 с.

- 89. Tuilier, M.H. X-ray absorption study of the ZrO₂-Y₂O₃ system / M.H. Tuilier, J. Dexpert-Ghys, H. Dexpert, P. Lagarde // J. Solid State Chem. 1987. V. 69. P. 153-161.
- Li, X. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia / X. Li, B. Hafskjold // J. Phys. Condens. Matter. 1995. V. 7. P. 1255-1271.
- 91. Ohta, M. Internal Friction Due to Localized Relaxation around Y-ions in Single Crystal Yttria-Stabilized Zirconia / M. Ohta, K. Kirimoto, K. Nobugai, J.K. Wigmore, T. Miyasato // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – V. 40. – P. 5377.
- Cole, M. EXAFS studies of doped-ZrO₂ systems / M. Cole, C.R.A. Catlow, J.P. Dragun // J. Phys. Chem. Solids. 1990. V. 51. P. 507-513.
- Catlow, C.R.A. EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia / C.R.A. Catlow, A.V. Chadwick, G.N. Greaves, L.M. Moroney // J. Am. Ceram. Soc. – 1986. – V. 69. – P. 272-277.
- Shimojo, F. Molecular Dynamics Studies of Yttria Stabilized Zirconia. I. Structure and Oxygen Diffusion / F. Shimojo, T. Okabe, F. Tachibana, M. Kobayashi, H. Okazaki // J. Phys. Soc. Jpn. 1992. V. 61. P. 2848-2857.
- 95. Bolon, A. M. Effect of dopant size on anelastic relaxation in solid state ionics with fluorite structure. Dissertation of doctor of philosophy at Texas A&M University. – Texas, USA. – 2016.
- 96. Stapper, G. Ab initio study of structural and electronic properties of yttriastabilized cubic zirconia / G. Stapper, M. Bernasconi, N. Nicoloso, M. Parrinello // Phys. Rev. B. – 1999. – V. 59. – P. 797-810.
- 97. Muller, O. The major ternary structural families. Crystal chemistry of nonmetallic materials / O. Muller, R. Roy. – New York, Heidelberg: Springer-Verlag. – 1974. – V. 4. – P. 147.
- Khan, M.S. Cation doping and oxygen diffusion in zirconia: a combined atomistic simulation and molecular dynamics study / M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates // J. Mater. Chem. – 1998. – V. 8. – P. 2299-2307.

- Bogicevic, A. Defect ordering in aliovalently doped cubic zirconia from first principles / A. Bogicevic, C. Wolverton, G.M. Crosbie, E.B. Stechel // Phys. Rev. B. 2001. V. 64. P. 014106.
- 100. Veal, B.W. EXAFS study of yttria stabilized cubic zirconia / B.W. Veal, A.G. McKale, A.P. Paulikas, S.J. Rothman, L.J. Nowicki // Phys. B Condens. Matter. 1988. V. 150. P. 234-240.
- 101. Komyoji, D. EXAFS Study of the Fluorite-type Compounds in the Systems (1 x)ZrO₂-xYbO_{1.5} (x = 0.18 0.5) and Zr₂Ln₂O₇ (Ln = Tb, Dy, Ho, Er, and Yb) / D. Komyoji, A. Yoshiasa, T. Moriga, S. Emura, F. Kanamaru, K. Koto // Solid State Ionics. 1992. V. 50. P. 291-301.
- 102. Uehara, T. EXAFS Study of the Fluorite and Pyrochlore Compounds in the System ZrO₂-Gd₂O₃ / T. Uehara, K. Koto, S. Emura, F. Kanamaru // Solid State Ionics. 1987. V. 23. P. 331-337.
- 103. Arachi, Y. High-temperature structure of Sc₂O₃-doped ZrO₂ / Y. Arachi, M. Suzuki, T. Asai, S. Emura, T. Kamiyama, F. Izumi // Solid State Ionics. – 2004. – V. 175. – P. 119-121.
- 104. Steele, D. The structure of cubic ZrO₂:YO_{1.5} solid solutions by neutron scattering
 / D. Steele, B.E.F. Fender // J. Phys. C: Solid State Phys. 1974. V. 7. P. 1-9.
- 105. Kawata, K. Local structure analysis of YSZ by Y-89 MAS-NMR / K. Kawata, H. Maekawa, T. Nemoto, T. Yamamura // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 1687-1690.
- 106. Morinaga, M. X-ray diffraction study of Zr(Ca,Y)O_{2-x}. II. Local Ionic Arrangements / M. Morinaga, J.B. Cohen, J. Faber // Acta Crystallogr. – 1980. – V. 36. – P. 520-530.
- 107. Zacate, M.O. Defect cluster formation in M₂O₃-doped cubic ZrO₂ / M.O. Zacate,
 L. Minervini, D.J. Bradfield, R.W. Grimes, K.E. Sickafus // Solid State Ionics. –
 2000. V. 128. P. 243-254.
- 108. Norberg, S.T. Structural disorder in doped zirconias, Part I: The $Zr_{0.8}Sc_{0.2-x}Y_xO_{1.9}$ ($0.0 \le x \ge 0.2$) System / S.T. Norberg, S. Hull, I. Ahmed, S.G. Eriksson, D. Mar-

rocchelli, P.A. Madden, P. Li, J.T.S. Irvine // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 1356-1364.

- 109. Marrocchelli, D. Structural Disorder in Doped Zirconias, Part II: Vacancy Ordering Effects and the Conductivity Maximum / D. Marrocchelli, P. Madden, S. Norberg, S. Hull // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 1365-1373.
- 110. Devanathan, R. Computer simulation of defects and oxygen transport in yttriastabilized zirconia / R. Devanathan, W.J. Weber, S.C. Singhal, J.D. Gale // Solid State Ionics. – 2006. – V. 177. – P. 1251-1258.
- 111. Devanathan, R. Defect interactions and ionic transport in scandia stabilized zirconia / R. Devanathan, S. Thevuthasan, J.D. Gale // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2009. – V. 11. – P. 5506-5511.
- 112. Navrotsky, A. Thermodynamics of solid electrolytes and related oxide ceramics based on the fluorite structure / A. Navrotsky // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 10577-10587.
- 113. Kondoh, J. Effect of aging on yttria-stabilized zirconia III. A study of the effect of local structures on conductivity / J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – P. 1550-1560.
- 114. Weller, M. Defects and phase transitions in yttria- and scandia-doped zirconia / M. Weller, F. Khelfaoui, M. Kilo, M.A. Taylor, C. Argirusis, G. Borchardt // Solid State Ionics. 2004. V. 175. P. 329-333.
- 115. Ray, S.P. Fluorite related ordered compounds in the ZrO₂-CaO and ZrO₂-Y₂O₃ systems / S.P. Ray, V.S. Stubican // Mater. Res. Bull. 1977. V.12. P. 549.
- 116. Гастев, С.В. Лазерная спектроскопия кубического центра Eu³⁺ в объемном монокристалле CaF₂ / C.B. Гастев, J.K. Choi, R.J. Reeves // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51. – С. 43-47.
- 117. D'Alesio, T. Optical properties and energy transfer between C_{3i} and C₂ sites of Eu³⁺ ions in Y₂O₃ nanocrystal and bulk systems. Dissertation of master of science at Concordia University Montreal. Quebec, Canada. 2001.

- 118. Williams, D.K. Preparation and fluorescence spectroscopy of bulk monoclinic Eu³⁺:Y₂O₃ and comparison to Eu³⁺:Y₂O₃ nanocrystals / D.K. Williams, B. Bihari, B.M. Tissue, J.M. McHale // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. P. 916-920.
- 119. Van der Voort, D. Luminescence of the Eu³⁺ Ion in Zr⁴⁺ Compounds / D. Van der Voort, G. Blasse // Chem. Mater. 1991. V. 3. P. 1041-1045.
- 120. Bünzli, J.-C.G. The Europium (III) Ion as Spectroscopic Probe in Bioinorganic Chemistry / J.-C.G. Bünzli // Inorg. Chim. Acta. – 1987. – V. 139. – P. 219-222.
- 121. Van Vleck, J.H. The puzzle of rare-earth spectra in solids / J.H. Van Vleck // J. Phys. Chem. – 1937. – V. 41. – P. 67-80.
- 122. Ельяшевич, М.А. Спектры редких земель / М.А. Ельяшевич. М. : Гос. издво технико-теоретической литературы, 1953. – 456 с.
- 123. Judd, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions / B.R. Judd // Phys. Rev. – 1962. – V. 127. – P. 750.
- 124. Ofelt, G.S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions / G.S. Ofelt // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 511.
- 125. Judd, B.R. Hypersensitive Transitions in Rare-Earth Ions / B.R. Judd // J. Chem. Phys. – 1966. – V. 44. – P. 839.
- 126. Гайдук, М.И. Спектры люминесценции европия / М.И. Гайдук, В.Ф. Золин, Л.С. Гайгерова. М. : Наука, 1974. 195 с.
- 127. Kaplyanskii, A.A. Spectroscopy of solids containing rare earth ions / A.A. Kaplyanskii, R.M. Macfarlane – Amsterdam: North-Holland, 1987. – 766 p.
- 128. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra / K. Binnemans // Coord. Chem. Rev. - 2015. - V. 295. - P. 1-45.
- 129. Dexpert-Ghys, J. Site selective spectroscopy and structural analysis of yttriadoped zirconias / J. Dexpert-Ghys, M. Faucher, P. Caro // J. Solid State Chem. – 1984. – V. 54. – P. 179-192.
- 130. Воронько, Ю.К. Спектроскопия и строение активаторных центров Eu³⁺ в частично стабилизированных диоксидах циркония и гафния / Ю.К. Воронько, М.А. Зуфаров, А.А. Соболь, С.Н. Ушаков, Л.И. Цымбал // Неорганические материалы. – 1997. – Т. 33. – С. 452-464.

- 131. Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu³⁺ 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 // Opt. Spectrosc. – 2017. – V. 122. – P. 580-587.
- 132. Borik, M.A. Spectroscopy of optical centers of Eu³⁺ ions in ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ crystals / M.A. Borik, T.V. Volkova, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, P.A. Ryabo-chkina, N.Yu. Tabachkova, A.N. Chabushkin, V.M. Kyashkin // J. Lumin. 2018. V. 200. P. 66-73.
- 133. Marin, R. Monitoring the t → m Martensitic Phase Transformation by Photoluminescence Emission in Eu³⁺-Doped Zirconia Powders / R. Marin, G. Sponchia, E. Zucchetta, P. Riello, F. Enrichi, G. De Portu, A. Benedetti // J. Am. Ceram. Soc. 2013. V. 96. P. 2628-2635.
- 134. Bugrov, A.N. Phase composition and photoluminescence correlations in nanocrystalline ZrO₂:Eu³⁺ phosphors synthesized under hydrothermal conditions / A.N. Bugrov, R.Yu. Smyslov, A.Yu. Zavialova, D.A. Kirilenko, D.V. Pankin // Nanosyst.: Phys. Chem. Math. – 2018. – V. 9. – P. 378-388.
- 135. Borges, F.H. Highly red luminescent stabilized tetragonal rare earth-doped HfO₂ crystalline ceramics prepared by sol-gel / F.H. Borges, D.S. da Hora Oliveira, G.P. Hernandes, S.J. Lima Ribeiro, R.R. Gonçalves // Opt. Mater.: X. 2022. V. 16. P. 100206.
- 136. Yang, L. "Oxygen Quenching" in Eu-based Thermographic Phosphors: Mechanism and Potential Application in Oxygen/Pressure Sensing / L. Yang, D. Peng, X. Shan, F. Guo, Y. Liu, X. Zhao, P. Xiao // Sens. Actuators B Chem. 2018. V. 254. P. 578-587.
- 137. Smits, K. Europium doped zirconia luminescence / K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, A. Opalinska, J.D. Fidelus, W. Lojkowski // Opt. Mater. 2010. V. 32. P. 827-831.
- 138. Nashivochnikov, A.A. Shaping the photoluminescence spectrum of $ZrO_2:Eu^{3+}$ phosphor in dependence on the Eu concentration / A.A. Nashivochnikov, A.I.

Kostyukov, A.V. Zhuzhgov, M.I. Rakhmanova, S.V. Cherepanova, V.N. Snytnikov // Opt. Mater. – 2021. – V. 121. – P. 111620.

- 139. Волкова, Т.В. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃-Eu₂O₃ и ZrO₂-Gd₂O₃-Eu₂O₃ : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Волкова Татьяна Викторовна. Саранск, 2018. 167 с.
- 140. Agarkov, D.A. Comparison of Structural and Transport Properties of Zirconia Single-crystals Stabilized by Yttria and Gadolinia / D.A. Agarkov, E.A. Agarkova, M.A. Borik, S.I. Bredikhin, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova // ECS Trans. – 2019. – V. 91. – P. 1173-1183.
- 141. Agarkova E.A., Ionic conductivity, phase composition, and local defect structure of ZrO₂-Gd₂O₃ system solid solution crystals / E.A. Agarkova, M.A. Borik, T.V. Volkova, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova // J. Solid State Electrochem. 2019. V. 23. P. 2619-2626.
- 142. Perevalov, T.V. Oxygen Polyvacancies as Conductive Filament in Zirconia: First Principle Simulation / T.V. Perevalov, D.R. Islamov // ECS Trans. – 2017. – V. 80 – P. 357-362.
- 143. Camagni, P. Optical properties of cubic stabilized zirconia / P. Camagni, P. Galinetto, G. Samoggia, N. Zema // Solid State Commun. – 1992. – V. 83. – P. 943.
- 144. Белоус, А.Г. Ионная и электронная проводимость оксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия и скандия / А.Г. Белоус, О.И. Вьюнов, V. Gunes, O. Bohnke // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50. – С. 1333.
- 145. Etsell, T.H. The electrical properties of solid oxide electrolytes / T.H. Etsell, S.N. Flengas // Chem. Rev. 1970. V. 70. P. 339-376.
- 146. Minh, N.Q. Science and Technology of Ceramic Fuel Cells / N.Q. Minh, T. Takahashi. Amsterdam : Elsevier Science, 1995. 366 p.

- 147. Singhal, S.C. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design, and Application / S.C. Singhal, K. Kendall. Amsterdam : Elsevier Science, 1985. 406 p.
- 148. Ormerod, R.M. Solid Oxide Fuel Cells / R.M. Ormerod // Chem. Soc. Rev. 2003. V. 32. P. 17-28.
- 149. Kharton, V.V. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson // Solid State Ionics. 2004.
 V. 174. P. 135-149.
- 150. Nernst, W. On the electrolytic conduction of solid bodies at high temperatures / W. Nernst // Z. Electrochem. 1899. V. 6. P. 41-43.
- 151. Butler, V. Defect Structure of Anion-Deficient ZrO₂ / V. Butler, C.R.A. Catlow,
 B.E.F. Fender // Solid State lonics. 1981. V. 5. P. 539-542.
- 152. Badwal, S.P.S. Review of Progress in High Temperature Solid Oxide Fuel Cells / S.P.S. Badwal, S. Giddey, C. Munnings, A. Kulkarni // J. Aust. Ceram. Soc. 2014. V. 50. P. 23-37.
- 153. De Florio, D.Z. Ceramic materials for fuel cells / D.Z. De Florio, F.C. Fonseca,
 E.N.S. Muccillo, R. Muccillo // Cerâmica. 2004. V. 50. P. 275-290.
- 154. Kilner, J.A. Nonstoichiometric Oxides / J.A. Kilner, B.C.H. Steele. New York : Academic Press, 1981. – 233 p.
- 155. Kilner, J.A. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides / J.A. Kilner, R.J. Brook // Solid State Ionics. – 1982. – V. 6. – P. 237-252.
- 156. Kilner, J.A. The effects of dopant cation-oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides / J.A. Kilner, C.D. Waters // Solid State Ionics. – 1982. – V. 6. – P. 253-259.
- 157. Manning, P.S. The kinetics of oxygen transport in 9.5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia / P.S. Manning, J.D. Sirman, R.A. De Souza, J.A. Kilner // Solid State Ionics. – 1997. – V. 100. – P. 1-10.
- 158. Ahamer, C. Revisiting the Temperature Dependent Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) / C. Ahamer, A.K. Opitz, G.M. Rupp, J. Fleig // J. Electrochem. Soc. – 2017. – V. 164. – P. F790-F803.

- 159. Tokiy, N.V. Concentration and temperature dependences of the oxygen migration energy in yttrium-stabilized zirconia / N.V. Tokiy, B.I. Perekrestov, D.L. Savina, I.A. Danilenko // Solid State Phys. – 2011. – V.53. – P. 1827-1831.
- 160. Inaba, H. Ceria-based solid electrolytes / H. Inaba, H. Tagawa // Solid State Ionics. – 1996. – V. 83. – P. 1-16.
- 161. Укше, Е.А. Твердые электролиты / Е.А. Укше, Н.Г. Букун. М. : Наука, 1977. 176 с.
- 162. Goodenough, J.B. New Oxide-Ion Electrolytes / J.B. Goodenough, Y.S. Zhen // MRS Online Proceedings Library. – 1990. – V. 210. – P. 287-301.
- 163. Kvist, A. Transport Process in Solid Electrolytes and in Electrodes / A. Kvist // Physics of Electrolytes, Ed. J. Hladik. London : Academic Press, 1972. V.1. 319 p.
- 164. Sammes, N.M. Bismuth Based Oxide Electrolytes Structure and Ionic Conductivity / N.M. Sammes, G.A. Tompsett, H. Nafe, F. Aldinger. // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V.19. – P. 1801-1826.
- 165. Balazs, G.B. Ac impedance studies of rare earth oxide doped ceria / G.B. Balazs,
 R.S. Glass // Solid State Ionics. 1995. V. 76. P. 155.
- 166. Marrocchelli, D. Studying the conduction mechanism of stabilised zirconias by means of molecular dynamics simulations. Thesis of PhD in Chemistry at the University of Edinburgh. – Edinburgh, UK. – 2009-2010.
- 167. Baumard, J.F. Defect Structure and Transport Properties of ZrO₂-Based Solid Electrolytes / J.F. Baumard, P. Abelard // Advances in Ceramics, Science and Technology of Zirconia II, Ed. N. Clausen, M. Ruhle, A.H. Heuer. - Columbus : American Ceramics Society, 1984. – V. 12. – P. 555-571.
- 168. Nakamura, A. Defect structure, ionic conductivity, and diffusion in yttria stabilized zirconia and related oxide electrolytes with fluorite structure / A. Nakamura, J.B. Wagner // J. Electrochem. Soc. – 1986. – V. 133. – P. 1542-1545.
- 169. Luo, J. Ionic Mobilities and Association Energies from an Analysis of Electrical Impedance of ZrO₂-Y₂O₃ / J. Luo, D.P. Almond, R. Stevens // Alloys. J. Am. Ceram. Soc. – 2000. – V. 83. – P. 1703-1708.

- 170. Boivin, J.C. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors / J.C.
 Boivin, G. Mairesse // Chem. Mater. 1998. V. 10. P. 2870-2888.
- 171. Huang, H. Structure, local environment, and ionic conduction in scandia stabilized zirconia / H. Huang, C.-H. Hsieh, N. Kim, J. Stebbins, F. Prinz // Solid State Ionics. – 2008. – V. 179. – P. 1442-1445.
- 172. Zhigachev, A.O. Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: A review / A.O. Zhigachev, V.V. Rodaev, D.V. Zhigacheva, N.V. Lyskov, M.A. Shchukina // Ceram. Int. 2021. V. 47. P. 32490-32504.
- 173. Badwal, S.P.S. Zirconia-based solid electrolytes: microstructure, stability and ionic conductivity / S.P.S. Badwal // Solid State Ionics. 1992. V. 52. P. 23.
- 174. Nikonov, A.V. Co-doping effect on the properties of scandia stabilized ZrO₂ / A.V. Nikonov, V.R. Khrustov, A.A. Bokov, D.S. Koleukh, S.V. Zayats // Russ. J. Electrochem. 2014. V. 50. P. 625-629.
- 175. Ota, Y. Crystal structure and oxygen ion conductivity of Ga³⁺ co-doped scandia-stabilized zirconia / Y. Ota, M. Ikeda, S. Sakuragi, Y. Iwama, N. Sonoyama, S. Ikeda, A. Hirano, N. Imanishi, Y. Takeda, O. Yamamoto. // J. Electrochem. Soc. 2010. V. 157. P. B1707-B1712.
- 176. Заводинский, В.Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В.Г. Заводинский // Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46. – С. 441-445.
- 177. Pornprasertsuk, R. Predicting ionic conductivity of solid oxide fuel cell electrolyte from first principles / R. Pornprasertsuk, P. Ramanarayanan, C.B. Musgrave, F.B. Prinz // J. Appl. Phys. 2005. V. 98. P. 103513.
- 178. Pietrucci, F. Vacancy-vacancy interaction and oxygen diffusion in stabilized cubic ZrO₂ from first principles / F. Pietrucci, M. Bernasconi, A. Laio, M. Parrinello // Phys. Rev. B. – 2008. – V. 78. – P. 094301.
- 179. Badwal, S.P.S. An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9 mol.% (Sc₂O₃-Y₂O₃) ZrO₂(Al₂O₃) /

S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, S. Rajendran, J. Drennan // Solid State Ionics – 1998. V. 109. – P. 167-186.

- 180. Mathur, L. Recent progress in electrolyte-supported solid oxide fuel cells: a review / L. Mathur, Y. Namgung, H. Kim, S.-J. Song // J. Korean Ceram. Soc. – 2023. – V. 60. – P. 614-636.
- 181. Kondoh, J. Effect of aging on yttria-stabilized zirconia: I. A study of its electrochemical properties / J. Kondoh, T. Kawashima, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – P. 1527-1536.
- 182. Kondoh, J. Effect of aging on yttria-stabilized zirconia: II. A study of the effect of the microstructure on conductivity / J. Kondoh, S. Kikuchi, Y. Tomii, Y. Ito // J. Electrochem. Soc. – 1998. – V. 145. – P. 1536-1550.
- 183. Butz, B. Correlation between microstructure and degradation in conductivity for cubic Y₂O₃-doped ZrO₂ / B. Butz, P. Kruse, H. Störmer, D. Gerthsen, A. Müller, A. Weber, E. Ivers-Tiffée // Solid State Ionics. 2006. V. 177. P. 3275-3284.
- 184. Badwal, S.P.S. Microstructure / conductivity relationship in the scandia-zirconia system / S.P.S. Badwal, J. Drennan // Solid State Ionics. – 1992. – V. 53-56. – P. 769-776.
- 185. Kumar, C.N.S. Phase stability and conductivity of rare earth co-doped nanocrystalline zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells / C.N.S. Kumar, R. Bauri, G.S. Reddy // J. Alloys Compd. – 2020. – V. 833. – P. 155100.
- 186. Xue, Q.N. Influence of codoping on the conductivity of Sc-doped zirconia by first-principles calculations and experiments / Q.N. Xue, L.G. Wang, X.W. Huang, J.X. Zhang // Mater. Des. – 2018. – V. 160. – P. 131-137.
- 187. Shukla, V. Phase stability and conductivity in the pseudo ternary system of xYb₂O₃-(12-x)Sc₂O₃-88ZrO₂ (0 ≤ x ≤ 5) / V. Shukla, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar // Solid State Ionics. 2019. V. 332. P. 93-101.
- 188. Liu, F. Nanocomposite Catalyst for High-Performance and Durable Intermediate-Temperature Methane-Fueled Metal-Supported Solid Oxide Fuel Cells / F. Liu, D. Diercks, A.M. Hussain, N. Dale, Y. Furuya, Y. Miura, Y. Fukuyama, C. Duan // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2022. – V. 14. – P. 53840-53849.

- 189. Omar, S. Ionic conductivity ageing behaviour of 10 mol.% Sc₂O₃-1 mol.% CeO₂-ZrO₂ ceramics / S. Omar, N. Bonanos// J. Mater. Sci. – 2010. – V. 45. – P. 6406.
- 190. Aleksandrov, V.I. Synthesis and crystal growth of refractory materials by RF melting in a cold container / V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.M. Tatarintsev // Curr. Top. Mater. Sci., Amsterdam. 1978. V. 1. P. 421.
- 191. Иофис, Н.А. Синтез тугоплавких материалов в холодном контейнере / Н.А. Иофис, А.Н. Шамов, В.В. Осико, А.М. Прохоров // Научно-технический прогресс: проблемы ускорения. – 1986. – № 56. – С. 31-36.
- 192. Agarkov, D.A. In-situ Raman spectroscopy analysis of the interfaces between Nibased SOFC anodes and stabilized zirconia electrolyte / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin // Solid State Ionics. – 2017. – V. 302. – P. 133-137.
- 193. Agarkov, D.A. Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy / D.A. Agarkov, I.N. Burmistrov, F.M. Tsybrov, I.I. Tartakovskii, V.V. Kharton, S.I. Bredikhin, V.V. Kveder // ECS Trans. – 2015. – V. 68. – P. 2093-2103.
- 194. Rottenfusser, R. Education in Microscopy and Digital Imaging / R. Rottenfusser, E.E. Wilson, M.W. Davidson. – Текст : электронный // zeisscampus.magnet.fsu.edu : [сайт]. – URL: https://zeiss-campus.magnet.fsu.edu /articles/basics/contrast.html (дата обращения: 09.05.2023).
- 195. Больщиков, Ф.А. Спектрально-люминесцентные и генерационные свойства кристаллов натрий-лантан (гадолиний) молибдатов и вольфраматов, активированных ионами Tm³⁺: дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Больщиков Федор Александрович – Саранск, 2010. – 117 с.
- 196. Lam, S.E. Raman and photoluminescence spectroscopy analysis of gamma irradiated human hair / S.E. Lam, S.N. Mat Nawi, S.F. Abdul Sani, M.U. Khandaker, D.A. Bradley // Sci. Rep. – 2021. – V. 11. – P. 7939.
- 197. Fleig, J. The impedance of ceramics with highly resistive grain boundaries: validity and limits of the brick layer model / J. Fleig, J. Maier // J. Eur. Ceram. Soc. – 1999. – V. 19. – P. 693-696.

- 198. Voron'ko, Yu.K. Spectroscopy of Yb³⁺ in Cubic ZrO₂ Crystals / Yu.K. Voron'ko,
 M.A. Vishnyakova, E.E. Lomonova, A.V. Popov, A.A. Sobol', S.N. Ushakov,
 V.E. Shukshin // Inorg. Mater. 2004. V. 40. P. 502-508.
- 199. Воронько, Ю.К. Спектроскопия активаторных центров редкоземельных ионов в лазерных кристаллах со структурой граната / Ю.К. Воронько, А.А. Соболь // Труды ФИАН. – 1977. – Т. 98. – С. 41-77.
- 200. Hemberger, Y. Quantification of Yttria in Stabilized Zirconia by Raman Spectroscopy / Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold, K.G. Nickel // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2016. V. 13. P. 116-124.
- 201. Fujimori, H. Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: Rietveld analysis and Raman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – V. 81. – P. 2885-2893.
- 202. Сидорова, Н.В. Структура, фазовый состав и механические свойства твердых растворов ZrO₂-Y₂O₃, солегированных оксидами CeO₂, Nd₂O₃, Er₂O₃, Yb₂O₃ : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Сидорова Наталья Валерьевна – Саранск, 2019. – 134 с.
- 203. Воронков, А.А. Кристаллохимия минералов циркония и их искусственных аналогов / А.А. Воронков, Н.Г. Шумяцкая, Ю.А. Пятенко. – М. : Наука, 1978. – 182 с.
- 204. Thornber, M.R. Mixed oxides of the type MO₂(fluorite)-M₂O₃. III. Crystal structures of the intermediate phases Zr₅Sc₂O₁₃ and Zr₃Sc₄O₁₂ / M.R. Thornber, D.J.M. Bevan, J. Graham // Acta Crystallogr. -1968. V. B24. P. 1183-1190.
- 205. Wang, B. Atomistic Simulations of Defect Structures in Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes. A Thesis for the Degree of Doctor of Philosophy in Ceramics. Kazuo Inamori School of Engineering, New York State College of Ceramics at Alfred University. – New York, USA. – 2012.
- 206. Voronko, Y.K. Raman scattering and the structure of cubic solid solutions based on zirconium and hafnium dioxide / Y.K. Voronko, A.V. Gorbachev, A.A. Sobol // Sov. Phys. Solid State. – 1995. – V. 37. – P. 1055-1069.

- 207. Kuz'minov, Y.S. Cubic Zirconia and Skull Melting / Y.S. Kuz'minov, E.E. Lomonova, V.V. Osiko. – Cambridge : Cambridge International Science Publishing Ltd., 2008. – P. 346-349.
- 208. Sontakke, A.D. Study on Tb³⁺ containing high silica and low silica calcium aluminate glasses: impact of optical basicity / A.D. Sontakke, K. Annapurna // Spectrochim. Acta A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2012. V. 94. P. 180-185.
- 209. Wang, Y. Optical Properties of Yttria-Stabilized Zirconia Single-Crystals Doped with Terbium Oxide / Y. Wang, Z. Zhu, S. Ta, Z. Cheng, P. Zhang, N. Zeng, B.A. Goodman, S. Xu, W. Deng // Crystals. – 2022. – V. 12. – P. 1081.
- 210. Yashima, M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in ZrO₂-YO_{1.5} solid solutions / M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi // Acta Crystallogr. 1994. V. 50. P. 663-672.
- 211. Yashima, M. Determination of tetragonal-cubic phase boundary of Zr_{1-X}R_XO_{2-X/2} (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering / M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura // J. Phys. Chem. Solids. 1996. V. 57. P. 17-24.
- 212. Артемов, С.А. Влияние дефектов структуры на характеристики двухмикронной лазерной генерации на кристаллах ZrO₂-Y₂O₃-Ho₂O₃ : дис. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8 / Артемов Сергей Алексеевич – Саранск, 2022. – 128 с.
- 213. Piriou, B. Spectroscopie Raman dans le système ZrO₂-M₂O₃ (M = Sc, Yb) / B. Piriou, H. Arashi // Bulletin de Minéralogie. 1980. V. 103. P. 3-4.