

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

На правах рукописи

Захаров Денис Михайлович

**МНОГОКОМПОНЕНТНЫЕ ТВЁРДЫЕ ЭЛЕКТРОЛИТЫ НА ОСНОВЕ
МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ: ТРАНСПОРТНЫЕ
СВОЙСТВА И ДОЛГОВРЕМЕННАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ**

Специальность 1.3.8 –
«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук, доцент
Табачкова Наталия Юрьевна

Москва, 2026

Содержание

Введение.....	4
Глава 1. Аналитический обзор литературы.....	13
1.1 Ионная проводимость и ионные проводники.....	13
1.2 Диоксид циркония и твёрдые растворы на его основе, механизмы проводимости	19
1.2.1 Ассоциация дефектов и формирование комплексов «катион-вакансия»	23
1.2.2 Межвакансионные взаимодействия	28
1.2.3 Ассоциативная и двухбарьерная модели ионной проводимости в твёрдых растворах на основе ZrO_2	30
1.2.4 Термическая деградация проводимости	33
1.3 Твёрдые растворы на основе диоксида циркония.....	35
1.3.1 Бинарные твёрдые растворы на основе диоксида циркония	35
1.3.2 Многокомпонентные твёрдые растворы на основе диоксида циркония	38
1.3.3 Твёрдые растворы на основе диоксида циркония, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов.....	43
1.4 Выводы по главе 1	50
Глава 2. Методы получения материалов и их исследования.....	53
2.1 Метод направленной кристаллизации в холодном тигле для выращивания монокристаллов	53
2.2 Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия	56
2.3 Метод рентгеновской дифрактометрии	57
2.4 Просвечивающая электронная микроскопия.....	57
2.5 Метод импедансной спектроскопии	58
2.6 Статистический анализ расчётных величин	61
2.7 Моделирование температурной зависимости	63
Глава 3. Влияние диоксида церия на фазовый состав и транспортные характеристики многокомпонентных твёрдых электролитов на основе диоксида циркония.....	66
3.1 Твёрдые растворы ZrO_2 - Y_2O_3 - CeO_2	67
3.2 Твёрдые растворы ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 - CeO_2	77

3.3 Выводы по главе 3	90
Глава 4. Структура и транспортные свойства композиционно-сложных монокристаллов на основе диоксида циркония со структурой флюорита	92
4.1 Выращивание и свойства композиционно-сложных монокристаллов $Zr_{0,818}(Y_{1/5}Gd_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$	93
4.2 Транспортные свойства композиционно-сложных монокристаллов на основе ZrO_2 с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 мол. %	106
4.3 Исследование концентрационной зависимости проводимости монокристаллов $Zr_{1-x}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_xO_{2-\delta}$ и Zr_{1-} $x(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Mg_{1/5}Yb_{1/5})_xO_{2-\delta}$	116
4.4 Выводы по главе 4	121
Заключение	123
Список цитируемой литературы.....	125
Список публикаций по теме диссертации	144
Статьи в рецензируемых журналах.....	144
Патенты	144
Тезисы конференций.....	145

Введение

Актуальность темы исследования и степень её разработанности

Материалы на основе ZrO_2 со структурой флюорита являются известными твёрдыми электролитами и широко используются в различных электрохимических устройствах, таких как твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), газовые датчики и мембраны для получения кислорода (кислородные насосы). Твёрдые растворы на основе ZrO_2 обладают высокой ионной проводимостью, химической инертностью и хорошей термической и химической совместимостью с электродными материалами.

Чистый ZrO_2 , при температурах ниже 1170°C , является диэлектриком с моноклинной кристаллической структурой. Гетеровалентное легирование приводит к стабилизации высокотемпературных модификаций ZrO_2 (тетрагональной и кубической) и образованию кислородных вакансий. Рост концентрации стабилизатора увеличивает число свободных вакансий, но лишь до определённого предела. Избыточное легирование вызывает деформацию кристаллической решётки и образование дефектных комплексов. Эти ассоциаты связывают свободные вакансии и увеличивают энтальпию миграции ионов, что приводит к падению проводимости и ухудшению эксплуатационных характеристик твёрдых электролитов.

Разработка твёрдых электролитов, обладающих фазовой, электрофизической и механической стабильностью в условиях эксплуатации важна для работы электрохимических устройств. Для ТОТЭ актуальным является решение вопросов, связанных с повышением ионной проводимости и длительной стабильности твёрдых электролитов при температурах приблизительно $(550\text{--}850)^\circ\text{C}$. Это приведёт к увеличению рабочего ресурса и повысит экономичность их производства.

К настоящему времени показано, что практически невозможно улучшение проводимости и стабильности твёрдых электролитов на основе ZrO_2 при использовании одного стабилизирующего оксида. Добавление более

одного вида катионов в электролиты на основе ZrO_2 может способствовать разупорядочению твёрдого раствора и приводить к уменьшению локализаций вакансий в первой координационной сфере катиона стабилизирующего оксида.

Одной из перспективных легирующих добавок в твёрдые растворы на основе ZrO_2 , уже стабилизированные трёхвалентными катионами, является диоксид церия CeO_2 . Ионный радиус Ce^{4+} (0,97 Å) больше ионного радиуса Zr^{4+} (0,84 Å), но немного меньше ионных радиусов большинства стабилизирующих трёхвалентных катионов. Поэтому при совместном легировании ионы Ce^{4+} будут действовать как дополнительный стабилизатор структуры. При этом введение в твёрдый раствор катионов Ce^{4+} не сопровождается генерацией кислородных вакансий и не приводит к образованию избыточных комплексов «вакансия-катион стабилизатора», которые снижают подвижность и число ионов кислорода, участвующих в ионном транспорте.

Новым подходом к созданию материалов с уникальными свойствами является развитие концепции композиционно-сложных (высокоэнтропийных) материалов, содержащих эквимольные количества оксидов редкоземельных элементов. Однако огромное многообразие потенциальных комбинаций компонентов в таких системах существенно осложняет теоретическое прогнозирование их кристаллической структуры и свойств. Важным фактором для получения многокомпонентных твёрдых растворов является температура синтеза. Высокая температура синтеза способствует случайному распределению катионов в предпочтительных кристаллографических позициях. Разноразмерные катионы по-разному влияют на подвижность вакансий и поэтому актуален вопрос их суммарного влияния на свойства твёрдого раствора. В этой связи большой интерес представляет получение композиционно-сложных оксидов методом кристаллизации из расплава. В литературе отсутствуют данные о получении монокристаллов композиционно-сложных оксидов на основе ZrO_2 , представляющих

однофазные твёрдые растворы со структурой флюорита. Для керамических многокомпонентных твёрдых растворов на основе ZrO_2 существуют критерии фазовой устойчивости, но недостаточно экспериментальных данных, подтверждающих правильность выбранных параметров. Показано, что многокомпонентная керамика проявляет меньшую склонность к деградации проводимости при долговременной высокотемпературной обработке по сравнению с керамикой бинарных составов. Но практически не обсуждаются зависимости функциональных характеристик твёрдых электролитов от числа и вида введенных легирующих оксидов. Для многокомпонентных твёрдых электролитов, также, как и для бинарных соединений на основе ZrO_2 , основными факторами, влияющими на величину ионной проводимости, являются вид и концентрация легирующего оксида, степень окисления и радиус катиона стабилизатора, кристаллическая модификация матрицы, а также характер распределения катионов и дефектов в твёрдом растворе.

Цель работы – определение влияния комплексного легирования разноразмерными катионами на транспортные свойства флюоритовых твёрдых растворов на основе диоксида циркония.

Задачи:

- синтезировать многокомпонентные монокристаллы твёрдых растворов, содержащие от 3-х до 5 редкоземельных оксидов в различных соотношениях;
- определить критерии формирования однофазных многокомпонентных флюоритовых твёрдых растворов на основе ZrO_2 , содержащих пять легирующих оксидов в эквимольном соотношении, выбранных из группы (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , MgO);
- исследовать влияние изовалентного легирования диоксидом церия на структуру и проводимость твёрдых растворов на основе ZrO_2 ;
- оценить влияние энтропии смешения на структуру и энергию активации проводимости многокомпонентных твёрдых растворов на основе ZrO_2 ;

— исследовать процессы деградации композиционно-сложных монокристаллов на основе диоксида с целью определения основных факторов, влияющих на повышение стабильности функциональных характеристик твёрдых электролитов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение числа стабилизирующих компонентов твёрдого раствора на основе ZrO_2 до 5 оксидов, выбранных из группы (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , MgO) при их суммарной концентрации от 10 до 15 мол.% не препятствует росту совершенных монокристаллов со структурой флюорита. Параметр решётки многокомпонентных кристаллов линейно увеличивается при увеличении среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида.

2. Влияние ансамбля разноразмерных стабилизирующих катионов на ионный транспорт в многокомпонентных кристаллах эквивалентно влиянию одного типа катиона, радиус которого равен среднему радиусу всех легирующих катионов. Величина высокотемпературной проводимости композиционно-сложных монокристаллов линейно увеличивается при уменьшении среднего ионного радиуса катионов легирующих оксидов.

3. Введение оксида церия в твёрдые растворы на основе ZrO_2 способствует дополнительной стабилизации высокотемпературных фаз. Влияние изовалентного замещения ионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} на транспортные свойства зависит от кристаллической структуры материала: приводит к росту проводимости тетрагональных твёрдых растворов, но вызывает снижение проводимости кубических многокомпонентных составов.

4. Композиционно-сложные твёрдые электролиты на основе ZrO_2 обладают устойчивостью фазового состава к длительному высокотемпературному воздействию, но не сохраняют при этом стабильность транспортных характеристик. Выдержка в течение 600 часов при температуре 850 °C приводит к увеличению энергии активации и уменьшению

высокотемпературной проводимости в 2 раза практически для всех исследуемых составов.

Научная новизна полученных результатов:

1. Впервые методом направленной кристаллизации расплава получены многокомпонентные монокристаллы на основе ZrO_2 содержащие до пяти легирующих оксидов, выбранных из группы (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , MgO , CeO_2) и проведено детальное изучение их транспортных характеристик (патент № 2858856 С1).

2. Показано, что в многокомпонентных твёрдых электролитах на основе ZrO_2 , при одинаковой концентрации вакансий, основным фактором, влияющим на ионную проводимость кристаллов, является суммарный средний радиус катионов стабилизирующих оксидов.

3. Обнаружена высокая плотность дислокаций около 10^9 см^{-2} в композиционно-сложных монокристаллах на основе ZrO_2 со структурой флюорита.

4. Показано, что введение MgO в многокомпонентные твёрдые электролиты на основе ZrO_2 приводит к увеличению энергии активации проводимости в температурном интервале от 300 до 1000 °С.

Практическая значимость:

Определены составы многокомпонентных твёрдых электролитов на основе диоксида циркония обладающие высокой ионной проводимостью и долговременной стабильностью транспортных характеристик. Установлено, что изовалентное легирование многокомпонентных монокристаллов на основе ZrO_2 оксидом церия способствует дополнительной стабилизации высокотемпературных фаз и существенно снижает скорость деградации проводимости. Показана перспективность применения композиционно-сложных твёрдых растворов на основе ZrO_2 с флюоритовой структурой в

качестве твёрдых электролитов для датчиков кислорода в расплавах металлов и мембран для ТОТЭ.

Личный вклад:

Все основные научные и практические результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором самостоятельно или при непосредственном его участии. План диссертационного исследования разработан совместно с научным руководителем. Автором самостоятельно выполнен комплекс экспериментальных работ по исследованию фазового состава методом рентгеновской дифрактометрии и измерению проводимости методом импедансной спектроскопии. Математическая обработка и интерпретация полученных данных осуществлены автором самостоятельно с использованием методов статистического анализа.

Объекты и методы исследования:

Объектами исследования являются многокомпонентные твёрдые растворы на основе диоксида циркония, содержащие до пяти легирующих оксидов, выбранных из группы (Y_2O_3 , Sc_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 , Tm_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , MgO , CeO_2) полученные методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле. Исследование структуры и свойств материала проводили методами рентгеновской дифрактометрии, рентгеноспектрального энергодисперсионного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и импедансной спектроскопии.

Степень достоверности и апробация результатов:

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях:

1. Десятая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» и седьмая школа молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных и

электролизных элементов» Черноголовка-2023. Долговременная стабильность электропроводности твердых электролитов на основе диоксида циркония, солегированного оксидами скандия и иттербия / Захаров Д.М., Ломонова Е.Е., Агарков Д.А., Борик М.А., Комаров Б.Е., Кораблева Г.М., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Мызина В.А., Табачкова Н.Ю. // устный доклад, 18-21 сентября 2023 г., Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка.

2. VI Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Структура и транспортные характеристики твёрдых растворов $ZrO_2-SrO_3-R_2O_3$ ($R - Y, Gd, Tb, Yb$) / Захаров Д.М. // устный доклад, 24-26 октября 2023 г., Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва.

3. Одиннадцатая всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» Черноголовка-2024. Удельная электропроводность и механические свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония / Захаров Д.М., Ломонова Е.Е., Борик М.А., Комаров Б.Е., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Реу А.А., Табачкова Н.Ю., Числов А.С. // устный доклад, 24-27 июня 2024 г., Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка.

4. VII Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Транспортные характеристики монокристаллического высокоэнтропийного кубического твёрдого раствора на основе диоксида циркония / Захаров Д.М. // устный доклад, 22-24 октября 2024 г., Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва.

5. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025», секция «Физико-химическая инженерия». Сравнительный анализ структуры и транспортных характеристик многокомпонентных и бинарных твёрдых растворов на основе диоксида циркония / Захаров Д.М. // устный доклад, 11-25 апреля 2025 г., Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Москва.

6. Двенадцатая всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» Черноголовка-2025. Сравнительный анализ транспортных характеристик и фазового состава двух- и многокомпонентных твёрдых растворов на основе диоксида циркония / Захаров Д.М., Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Реу А.А., Табачкова Н.Ю. // устный доклад, 23-26 июня 2025, Институт физики твёрдого тела им. Ю.А. Осипяна РАН, Черноголовка.

Публикации:

По материалам диссертации опубликовано 7 работ в российских и иностранных рецензируемых научных журналах, в индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus. Получен 1 патент.

Структура и объём работы:

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка цитируемой литературы из 168 наименований. Диссертация содержит 147 страниц, включая 45 рисунков и 10 таблиц.

Благодарности:

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю, доценту, к.ф.-м.н. Табачковой Наталии Юрьевне за всестороннюю поддержку и помощь, оказанную на всех этапах выполнения диссертационной работы. Особую признательность автор выражает за начало пути в научной карьере, помощь в выборе темы исследования, а также за сформированный интерес к методам рентгеновской дифракции и практическое обучение работе на рентгеновском оборудовании.

Автор благодарит весь коллектив кафедры материаловедения полупроводников и диэлектриков за поддержку в процессе обучения. Отдельная благодарность бывшему научному руководителю Щербачёву К.Д.

за первое знакомство с рентгеновскими методами исследования и основами статистической обработки данных.

Автор выражает благодарность научному коллективу лаборатории «Фианит» (ИОФ РАН): главному научному сотруднику доктору технических наук Ломоновой Е.Е., научным сотрудникам Мызиной В.А. и Реу А.А. за знакомство с технологией выращивания монокристаллов, помощь и освоении теоретической базы исследования; старшему научному сотруднику кандидату технических наук Кулебякину А.В. – за организацию экспериментальных исследований и ознакомление с приборной базой; ведущему научному сотруднику кандидату технических наук Борику М.А. – за обсуждение научных результатов и выводов и подготовке научных публикаций; а также оптику элементов квантовых приборов Семёнову Г.А. за помощь в подготовке образцов для исследований.

Отдельная благодарность коллегам из других научных организаций: кандидату физико-математических наук Курицыной И.Е. (ИФТТ РАН) – за знакомство с методом импедансной спектроскопией и основными нюансами работы с измерительным комплексом; ведущему научному сотруднику лаборатории структурных исследований Ломову А.А. (ФТИ РАН) – за углубленное обучение методам рентгеновской дифракции.

Глава 1. Аналитический обзор литературы

1.1 Ионная проводимость и ионные проводники

Существует отдельный класс материалов с ионной проводимостью, в которых перенос заряда осуществляется за счёт ионов. Материалы с ионной проводимостью используются в качестве электролитов – проводящих сред, в которых протекают химические реакции для создания разности потенциалов. В последнее время в аккумуляторах наиболее востребованы литий- и натрий-ионные проводники, в то время как в водородных топливных элементах применяются кислород-ионные и протонные электролиты [1, 2].

Когда говорят об ионных проводниках, как правило, речь идёт об ионных кристаллах или поликристаллах (керамических материалах). В этих материалах носителями заряда могут выступать: катионы (Li^+ , Na^+ , Ag^+), анионы (O^{2-} , F^-), протоны, а также электроны и дырки (в проводниках со смешанной ионно-электронной проводимостью). Различие в свойствах ионных проводников определяется главным образом особенностями их кристаллической структуры. Выделяют несколько ключевых условий, необходимых для достижения высокой ионной проводимости:

1. *Избыток свободных позиций*: количество мест для размещения ионов при их перемещении и перескоках внутри кристаллической ячейки должно превышать число самих носителей заряда;

2. *Низкий энергетический барьер*: энергия миграции ионов должна быть минимальной;

3. *Структурные особенности*: необходима локальная разупорядоченность подрешётки подвижных ионов и наличие каналов для их относительно свободного движения.

Далеко не все ионные проводники удовлетворяют этим критериям. Из-за этого они либо обладают низкой проводимостью, либо требуют значительного нагрева или введения легирующих примесей. Тем не менее,

благодаря общности диффузионных процессов и механизмов переноса ионов, ионная проводимость большинства материалов подчиняется единому уравнению:

$$\sigma = qn\mu = \frac{q^2 n D}{kT} \quad (1)$$

где T – температура в К;

D – коэффициент диффузии;

k – константа Больцмана;

μ – подвижность носителей заряда;

q – заряд носителя;

n – концентрация носителей заряда.

Существует несколько механизмов проводимости, обусловленных наличием определённого типа дефектов. Наиболее распространённым из них является вакансионный механизм проводимости. Он реализуется в структурах с высокой концентрацией вакансий, поскольку, чем больше вакансий, тем больше места для перескоков ионов, и тем выше их подвижность. Вакансии могут присутствовать в материалах как в виде собственных точечных дефектов, так и в качестве примесных – например, в твёрдых растворах замещения для соблюдения условия электронейтральности.

Поскольку в ионных проводниках преобладает вакансионный механизм проводимости, коэффициент диффузии D выражается через закон Аррениуса для твёрдых тел [3]:

$$D = \nu^2 l = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (2)$$

где D_0 – предельный коэффициент диффузии;

E_a – энергия активации диффузии (её ещё называют энергией миграции);

ν – частота перескоков иона-носителя;

l – расстояние перескока.

Подставив эти величины в уравнение (1) и объединив все независимые от температуры параметры в один коэффициент, получим:

$$\sigma = \frac{q^2 n D_0}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) = \frac{A}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (3)$$

Физический смысл и определение коэффициента «А» могут варьироваться в зависимости от выбранной модели диффузии. Можно выделить три основные модели: прыжковую модель (наиболее распространённую и описанную выше), стохастическую и модель квазисвободных ионов. В рамках стохастической модели перенос зарядов рассматривается как непрерывная миграция ионов, где ключевую роль играет параметр длины их свободного пробега. Модель квазисвободных ионов описывает поведение так называемого «ионного газа», аналогичного электронному газу в металлах и полупроводниках. Данная модель имеет смысл только для суперионных проводников.

Перенос заряда может осуществляться и по междоузельному механизму. Подобный процесс наблюдается, например, в йодиде серебра, где жёсткий анионный каркас предоставляет катионам серебра избыточное число потенциальных ям в пределах одной элементарной ячейки. Это обеспечивает высокую степень разупорядоченности подвижных ионов, обуславливающую аномально высокую проводимость материала. При определённых условиях такой междоузельный перенос может описываться уже в рамках модели квазисвободных ионов [3].

Важно отметить, что точечные дефекты не являются изолированными: между ними существует кулоновское и упругое взаимодействие. При достижении определенного порога концентрации носителей заряда начинают формироваться кластеры и ассоциаты дефектов, каждый из которых характеризуется собственной энергией образования. При высокой концентрации дефектов вероятность образования таких комплексов велика, их

появление существенно снижает подвижность ионов и увеличивает общую энергию активации проводимости. Каждое соединение или группа материалов обладают уникальным набором дефектов и их ассоциатов, характер влияния которых различен, что требует индивидуального рассмотрения в каждом конкретном случае [4, 5].

Использование чистых веществ сопряжено с рядом фундаментальных проблем, существенно ограничивающих их практическое применение. Так, в некоторых материалах наблюдаются полиморфные фазовые переходы, сопровождающиеся резким изменением объёма кристаллической решётки, что недопустимо в реальных технологических устройствах. В других системах протекают побочные химические реакции и нежелательные изменения валентного состояния элементов, значительно усложняющие процессы синтеза, производства и эксплуатации. Кроме того, со временем может происходить деградация ключевых функциональных характеристик, что существенно сокращает срок службы таких материалов.

Для оптимизации характеристик материалов и получения новых функциональных свойств в большинстве случаев используют композитные материалы. Несмотря на усложнение технологического процесса производства, тщательно выбранное сочетание материалов может привести к улучшению свойств, в частности к улучшению транспортных характеристик [1, 2, 4].

Особый класс анионных проводников составляют материалы с кислородно-ионной проводимостью. Это были первые открытые твёрдые ионные проводники. К ним относятся оксиды различных металлов, их твёрдые растворы, а также стехиометрические сложные оксидные комплексы. Высокая проводимость таких материалов обеспечивается относительно низкой энергией связи металл–кислород и значительной концентрацией кислородных вакансий. Принципиальным отличием кислород-ионных проводников от большинства катионных аналогов является необходимость их значительного нагрева для достижения приемлемого уровня электропроводности. В связи с

этим наиболее актуальными задачами в области материаловедения твердооксидных электролитов остаются снижение их рабочей температуры за счёт повышения низкотемпературной ионной проводимости, а также увеличение их термической и химической стабильности.

В зависимости от кристаллографических особенностей и фазового состава выделяют следующие типы кислород-ионных проводников:

- **Проводники со структурой флюорита.** Кристаллическая решётка этих материалов относится к структурному типу флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). Подобной структурой обладают твердые растворы MO_2-RO и $MO_2-R'O_{1,5}$ ($M = Zr, Hf, Ce, Th, U$; $R = Ca, Sr, Ba$; $R' = Sc, Y, Ln$), в которых матрицей служит оксид четырёхвалентного металла, легированный оксидами трёх- и двухвалентных элементов [1, 2, 6, 7]. Кроме того, в качестве основы может быть взят оксид висмута (III), поскольку его высокотемпературная δ -фаза также имеет флюоритовую структуру. Данная модификация может быть получена с помощью легирования оксида висмута широким спектром оксидов переходных металлов и редкоземельных металлов.

- **Проводники со структурой перовскита.** Сложные оксиды этого класса кристаллизуются в структурном типе перовскита (пространственная группа $Pm\bar{3}m$). Они отличаются исключительным химическим разнообразием, что открывает широкие возможности для прецизионного варьирования их физико-химических параметров под конкретные практические задачи. Кроме того, материалы данного семейства могут обладать смешанной электронно-ионной проводимостью [2, 6, 8, 9].

- **Материалы со специфическими структурными фазами.** В двойных и более сложных оксидных системах при определённых концентрациях компонентов могут возникать особые стехиометрические фазы. К ним относятся:

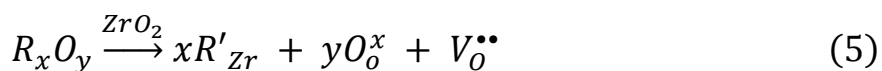
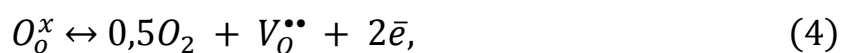
1) фазы со структурой пироклора ($R_2R'_2O_7$ группы $Fd\bar{3}m$); фазы со структурой браунмиллерита ($R_2R'_2O_5$ группы $Ibm2$);

2) фазы Ауривиллиуса (слоистые структуры, образованные чередованием перовскитоподобных блоков и флюоритоподобных слоёв оксида висмута (III);

3) фазы Раддлсдена-Поппера (слоистые перовскитоподобные оксиды) [2, 4, 5, 8].

Несмотря на уникальные свойства материалов со специфическими структурными фазами, они малопригодны для использования в качестве электролитов ввиду ряда существенных недостатков. К ним относятся пониженная ионная проводимость по сравнению с флюоритовыми и перовскитными аналогами, а также низкая фазовая или химическая стабильность. Кроме того, для перовскитоподобных структур характерно наличие электронной составляющей проводимости, что критически ограничивает их применение в роли твёрдых электролитов. Сами перовскиты, помимо смешанного характера переноса, обладают низкой химической стойкостью и склонны к деградации при взаимодействии с парами воды и углекислым газом [2, 6, 8].

Вследствие структурного подобия материалов различного химического состава механизмы их проводимости аналогичны и могут быть описаны едиными уравнениями [9, 10]. В частности, процессы образования вакансий в кристаллической решётке флюорита можно представить в виде следующих уравнений квазихимических реакций (на примере диоксида циркония):



Уравнение (4) описывает образование вакансий в нелегированном диоксиде циркония. Уравнение (5) показывает образование вакансий в твёрдом растворе $ZrO_2-R_xO_y$, где R – катион легирующего оксида.

1.2 Диоксид циркония и твёрдые растворы на его основе, механизмы проводимости

В твёрдом состоянии диоксид циркония претерпевает два полиморфных превращения и может существовать в трёх кристаллических модификациях, стабильных при различных температурах. При комнатной температуре и вплоть до 1170 °С диоксид циркония имеет моноклинную сингонию со структурой бадделеита (пространственная группа $P2_1/c$ или точечная группа симметрии $2/m$). Выше 1170 °С происходит фазовый переход в тетрагональную модификацию (пространственная группа $P4_2/nmc$). При температурах выше 2370 °С и вплоть до плавления структура диоксида циркония становится кубической со структурным типом флюорита (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) [10-13].

Вследствие нестехиометрии в кристаллической решётке диоксида циркония формируются кислородные вакансии [13]. Благодаря их наличию ионы кислорода получают возможность мигрировать по вакансиям, выступая в роли основных носителей заряда. При повышенных температурах, подвижность ионов существенно возрастает, в результате чего диоксид циркония переходит из состояния диэлектрика в проводник. При этом катионная подрешётка остается стабильной, поскольку подвижность катионов пренебрежимо мала [14].

Существует несколько модификаций тетрагональной фазы диоксида циркония: t -, t' - и t'' -фазы. Структура t -фазы представляет собой равновесную фазу с соотношением параметров решётки $c/a \approx (1,014-1,015)$, которая при охлаждении претерпевает мартенситное превращение в моноклинную фазу. В связи с этим её часто называют трансформируемой. Нетрансформируемая фаза t' характеризуется меньшей степенью тетрагонального искажения $c/a \approx (1,004-1,005)$ и устойчива к мартенситному переходу. Третья разновидность, t'' -фаза является метастабильной формой, образующейся из кубической фазы. Поскольку для неё отношение параметров $c/a = 1$, данную фазу называют

«псевдокубической». При определённых условиях t'' -фаза способна трансформироваться в стабильную t' -фазу [15, 16].

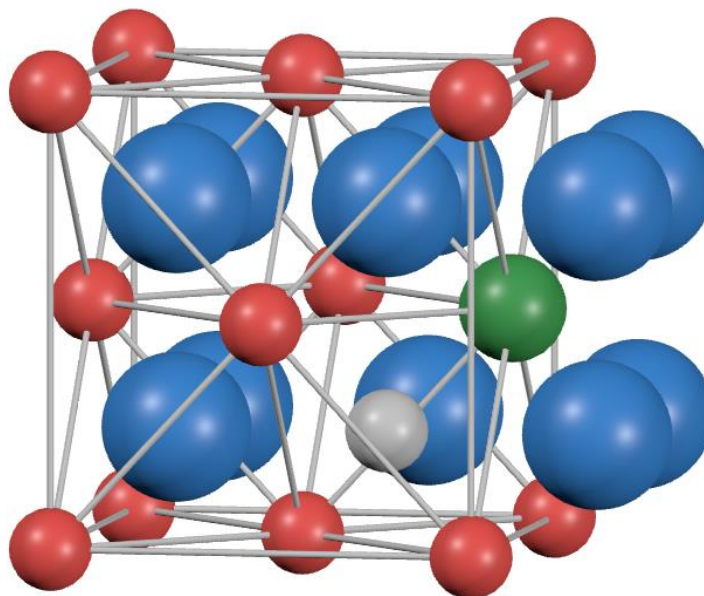
Стабилизация высокотемпературных модификаций диоксида циркония (тетрагональной и кубической) достигается несколькими методами, основным из которых является гетеровалентное легирование. Как правило, для стабилизации используют оксиды редкоземельных металлов, в которых катионы имеют отличную от циркония валентность (обычно III или II). Кроме того, стабилизация высокотемпературных модификаций возможна за счёт формирования наноструктурированной керамики или путём облучения материала высокоэнергетическими ионами [16-18]. Нестабильность флюоритовой структуры в диоксиде циркония и некоторых его твёрдых растворах вызвана сильной асимметричной релаксацией решётки вблизи кислородных вакансий [19].

Принято следующие обозначение твёрдых растворов на основе диоксида циркония: $xRyR'SZ$, где R и R' – катионы различных легирующих оксидов, x и y – соответствующие концентрации в мол.%. Например, 10YSZ (yttria stabilized zirconia) – стабилизированный 10 мол.% оксидом иттрия диоксид циркония.

Твёрдые растворы на основе диоксида циркония получают как в виде керамики, так и в виде монокристаллов. Для исследования объёмных свойств твёрдых растворов удобно использовать монокристаллические образцы, так как в этом случае исключается необходимость учёта зернограничных эффектов, способных вносить существенный вклад в общую проводимость. Монокристаллы, как правило, выращивают методом зонной плавки или направленной кристаллизации из расплава. В свою очередь, для получения керамических материалов применяется широкий спектр подходов, в частности получение порошков золь-гель синтезом или химическим соосаждением с последующим прессованием и высокотемпературным спеканием.

Рассмотрим кристаллическую решётку диоксида циркония со структурой флюорита, легированную оксидом трёхвалентного металла. В

такой структуре анионы кислорода и кислородные вакансии расположены в тетраэдрических пустотах, образованных катионами металла, в то время как сами катионы находятся в кубическом окружении из 8 анионов (рисунок 1).



красный – Zr, синий – O, зелёный – катион стабилизирующего оксида, серый – кислородная вакансия.

Рисунок 1 – Структура флюоритовой решётки ZrO_2 с легирующим трёхвалентным оксидом

Введение трёхвалентного оксида приводит к образованию компенсирующих кислородных вакансий [12], концентрация которых строго задаётся количеством катионов легирующего оксида для сохранения электронейтральности решётки, как это видно из уравнения (5): $[R'_{Zr}] = x[V_O^{\bullet\bullet}]$. Для трёхвалентных оксидов $x = 2$, для двухвалентных $x = 1$. При этом катионы легирующего оксида расширяют решётку, а вакансии вызывают её сжатие. Условный радиус такой квазичастицы оценивается примерно в 1 Å [20]. Основной вклад в ионный транспорт вносят именно заряженные вакансии, поскольку нейтральные кислородные вакансии обладают крайне низкой подвижностью [21].

Теоретический базис для понимания основных механизмов ионной проводимости в твёрдых растворах диоксида циркония основан на константах реакций дефектообразования, а также уравнениях электронейтральности и

диффузии. Экспериментально доказано, что при нормальных парциальных давлениях кислорода электронная и дырочная составляющие проводимости пренебрежимо малы [9, 22, 23]. В связи с этим в дальнейшем под термином «проводимость» будет пониматься исключительно её ионная компонента.

Перенос заряда осуществляется по вакансионному механизму, при котором миграция дефектов происходит между соседними тетраэдрическими пустотами строго вдоль кристаллографического направления $\langle 100 \rangle$ [24, 25]. На основании уравнений (1)–(3) и с учётом кинетической взаимосвязи между подвижностями кислородных вакансий и ионов кислорода выражение для удельной ионной проводимости принимает следующий вид:

$$\sigma = \frac{A[V_{O^{\bullet\bullet}}][1 - V_{O^{\bullet\bullet}}]}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad (6)$$

где $[V_{O^{\bullet\bullet}}]$ – концентрация кислородных вакансий.

Как следует из уравнения (6), максимум проводимости должен достигаться при концентрации легирующего оксида, равной 50 мол.%. Однако в действительности для большинства твёрдых растворов на основе диоксида циркония максимум проводимости находится в узком диапазоне концентраций стабилизирующего оксида приблизительно от 8 до 11 мол.%. Несмотря на непрерывный рост концентрации вакансий, после достижения указанного максимума наблюдается резкое снижение ионной проводимости, которая при дальнейшем увеличении содержания стабилизатора уже не возрастает. Данная закономерность характерна для твёрдых растворов с легирующими оксидами, обладающими достаточной растворимостью в диоксиде циркония [26].

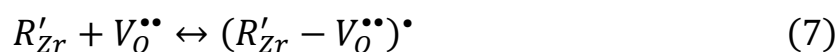
Помимо этого, температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах на практике отклоняется от линейной: наклон графических зависимостей в высокотемпературной области оказывается ниже,

чем в низкотемпературной. Данный факт указывает на то, что энергия активации проводимости также является функцией температуры.

Для объяснения наблюдаемых расхождений предпринималось множество попыток построить как феноменологические, так и первопринципные теоретические подходы. Все эти концепции основывались на интерпретации экспериментальных данных путём явного учёта кулоновских и упругих взаимодействий между дефектами во флюоритовой решётке.

1.2.1 Ассоциация дефектов и формирование комплексов «катион-вакансия»

Поскольку радиус катиона примеси обычно больше радиуса Zr^{4+} , это вызывает искажения кристаллической решётки и, как следствие, влияет на подвижность вакансий. Так как анионы при движении вынуждены проходить через рёбра катионных тетраэдров, присутствие примесных катионов в этих позициях затрудняет их миграцию [27]. Более того, с точки зрения распределения заряда, катионы стабилизирующего оксида несут эффективный отрицательный заряд относительно катионной подрешётки, тогда как кислородные вакансии заряжены положительно (по величине соответствующий O^{2-}). В связи с этим была выдвинута гипотеза, согласно которой при низких температурах вакансии и катионы стабилизирующего оксида склонны образовывать стабильные ассоциаты, характеризующиеся определённой энергией связи:



Первоначально были разработаны теоретические модели, основанные на законе действующих масс [28-30]. Несмотря на то, что они описывают различные твёрдые растворы, их общая концепция едина и заключается в

определении энергии связи (ассоциации) дефектов. Наиболее упрощённая форма такой модели представлена в работе [28], также упомянутой в [31], и описывается следующим уравнением (7):

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H}{kT}\right) = \frac{n_{V-R}}{n_{R,free}n_{V,free}} \quad (8)$$

где K – константа равновесия и её предельное значение K_0 ;

ΔH – энтальпия образования ассоциатов;

n_{V-R} – концентрация ассоциатов;

$n_{R,free}$ и $n_{V,free}$ – концентрации несвязанных катионов и вакансий соответственно.

Из данного соотношения можно выразить концентрацию свободных носителей $n_{V,free}$, которые участвуют в проводимости:

$$n_{V,free} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\left(n_R - n_V + \frac{1}{K}\right)^2 + \frac{4n_V}{K}} - \left(n_R - n_V + \frac{1}{K}\right) \right) \quad (9)$$

где n_V и n_R – общие концентрации вакансий и катионов стабилизирующего оксида соответственно.

Данное уравнение позволяет по температурным зависимостям проводимости оценить энергию миграции, энтальпию ассоциации и коэффициент диффузии дефектов. Однако данная модель учитывает лишь один тип взаимодействия. Учёт остальных возможных междефектных взаимодействий приведёт к существенному усложнению формулы, из-за чего корректно оценить параметры с помощью стандартных методов аппроксимации экспериментальных кривых становится невозможно.

Существует статистическая модель, описывающая все возможные переходы вакансий между тетраэдрами в зависимости от присутствия катионов стабилизирующего оксида в их вершинах и рёбрах [32]. С помощью

данной модели удаётся обосновать наличие на концентрационной зависимости проводимости твердых растворов ZrO_2 максимума в интервале (8–12) мол.% легирующего оксида. Этот эффект объясняется кулоновским притяжением в дефектных парах «вакансия–катион» в сочетании с блокирующим действием рёбер координационных тетраэдров, в вершинах которых локализован хотя бы один катион стабилизатора.

Моделирование процессов в таких твёрдых растворах также широко проводится методами *ab initio* с привлечением статистического моделирования Монте-Карло [25, 27, 33-40]. В рамках этого подхода детально учитываются как тип легирующего оксида, так и его зарядовое состояние. Данные исследования направлены на расчёт энергии связи вакансии с легирующим катионом в зависимости от их взаимного расположения в кристаллической решётке, локального окружения, ионного радиуса и заряда катиона, а также его характерного координационного числа (КЧ). Соответствующие значения ионных радиусов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Ионные радиусы катионов при КЧ = 8 по Шеннону [41]

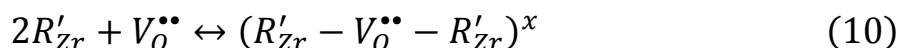
Четырёхвалентные катионы		Трёхвалентные катионы				Двухвалентные катионы	
R^{4+}	r, Å	R^{3+}	r, Å	R^{3+}	r, Å	R^{2+}	r, Å
Ti	0,74	Sc	0,870	Eu	1,066	Mg	0,89
Hf	0,83	Lu	0,977	Sm	1,079	Zn	0,90
Zr	0,84	Yb	0,985	Nd	1,109	Mn	0,96
Tb	0,88	Tm	0,994	Pr	1,126	Ca	1,12
Pr	0,96	Er	1,004	Ce	1,143	Sr	1,26
Ce	0,97	Ho	1,015	La	1,160	Ba	1,42
U	1,00	Y	1,019 (1,011 [42])	Ga	~ 0,73 [43]		
Th	1,05	Dy	1,027	Fe	0,780		
		Tb	1,040	In	0,920		
		Gd	1,053	Bi	1,170		

Взаимное расположение вакансии и катиона стабилизирующего оксида определяется как минимум двумя ключевыми факторами. Первый из них – кулоновское взаимодействие. Вторым – геометрический фактор, обусловленный характерными координационными числами (КЧ) конкретных катионов. Если считать радиус аниона O^{2-} ($r = 1,38 \text{ \AA}$ при КЧ = 4 [41]) фиксированным, то из малого размера катиона Zr^{4+} его характерное КЧ будет равно 7, тогда как более крупные катионы (начиная с Se^{4+} и больше) имеют КЧ = 8. Вклад зарядового фактора является превалирующим для двухзарядных катионов (+2), и практически нивелируется при переходе к четырёхзарядным (+4). Напротив, геометрический фактор в наибольшей степени проявляется для катионов с большим ионным радиусом [36, 40].

Результаты моделирования показывают, что в случае достаточно крупных трёхвалентных катионов стабилизирующего оксида (Y^{3+} , Gd^{3+}), вакансиям энергетически предпочтительно располагаться во второй координационной сфере относительно катиона стабилизатора [34, 35, 37, 38, 40, 44, 45]. Это объясняется тем, что для катиона Zr^{4+} энергетически более выгодно состояние с КЧ = 7. В результате он локализует вакансию в своём ближайшем окружении, преодолевая кулоновское притяжение между вакансией и трёхвалентным катионом стабилизатора. Для трёхвалентных катионов с меньшим ионным радиусом (Sc^{3+}) выраженное пространственное предпочтение в расположении вакансии отсутствует. Поскольку радиус Sc^{3+} близок по размеру к радиусу Zr^{4+} , геометрический фактор нивелируется, и определяющее влияние на локализацию дефектов начинает оказывать их зарядовое состояние [26, 38, 45]. Согласно этой же логике, катион Mg^{2+} должен локализовать вакансию в первой координационной сфере, тогда как для Ca^{2+} предпочтительные позиции локализации вакансий должны отсутствовать, что подтверждается результатами компьютерного моделирования [43, 46]. Возникновение растягивающих напряжений в кристаллической решётке должно

способствовать ослаблению взаимодействия между вакансией и катионом стабилизирующего оксида [35].

Кроме ассоциатов, описываемых уравнением (7), возможно формирование дефектных кластеров с участием нескольких катионов (преимущественно трёхвалентных), приводящее к образованию электронейтральных комплексов:



При малых концентрациях стабилизирующего оксида (до 10 мол.%) формирование таких комплексов маловероятно, вследствие чего они не оказывают существенного влияния на проводимость. Однако с ростом концентрации стабилизирующего оксида увеличивается доля рёбер типа Zr-R, R-R, что приводит к уменьшению подвижности вакансий. Электронейтральность данных комплексов обуславливает их высокую термодинамическую стабильность. Кроме того, подобные комплексы могут выступать зародышами вторичных фаз с шестикоординированными катионами, что будет дополнительно затруднять диффузию кислородных вакансий [25, 43, 47].

Существуют также экспериментальные исследования, результаты которых подтверждают формирование подобных комплексов [48-52]. В частности, введение малых количеств ионов Eu^{3+} в качестве люминесцентного зонда позволяет методом фотолюминесценции определить их локальное окружение. На основании экспериментальных данных, полученных на монокристаллах, установлено, что при концентрациях стабилизирующих оксидов до 10 мол.% катионы Y^{3+} и Gd^{3+} преимущественно имеют КЧ = 8. Однако при увеличении концентрации легирующих оксидов наблюдается увеличение доли семикоординированных катионов стабилизатора, что приводит к снижению ионной проводимости. При концентрации стабилизирующего оксида больше 20 мол.% проявляются

шестикоординированные катионы стабилизатора, что предшествует формированию фазы пироклора в данных твердых растворах [48, 50, 52]. Шестикоординированные катионы также в значительном количестве были обнаружены в твёрдых растворах на основе диоксида циркония $ZrO_2-Sc_2O_3$ при концентрации Sc_2O_3 больше 10 мол.%, что способствует образованию ромбоэдрической фазы [49, 51].

1.2.2 Межвакансионные взаимодействия

Не все физико-химические явления в твёрдых растворах на основе диоксида циркония могут быть объяснены исключительно формированием комплексов «вакансия – катион стабилизирующего оксида». В частности, в твёрдых растворах $ZrO_2-Sc_2O_3$ (для составов, не претерпевающих фазовых переходов) разница между высокотемпературной и низкотемпературной энергиями активации проводимости выражена значительно сильнее, чем в системе $ZrO_2-Gd_2O_3$, в которых температурная зависимость электропроводности в координатах Аррениуса остаётся практически линейной во всём исследованном интервале [53, 54]. Согласно результатам моделирования [26, 38], низкая энергия связи ($Sc^{3+}-V_O$) обусловлена близостью ионных радиусов скандия и циркония. Это способствует разупорядочению вакансий в твёрдом растворе и увеличивает ионную проводимость. Однако при низких температурах в системе $ZrO_2-Sc_2O_3$ наблюдается существенное возрастание энергии активации проводимости, что противоречит вышеизложенным рассуждениям. Данный факт указывает на существование иного типа междефектных взаимодействий, например, межвакансионного. Результаты компьютерного моделирования показывают, что энергетический барьер миграции вакансий определяется не только локальным катионным окружением, но и взаимным расположением дефектов в анионной подрешётке. В частности, вакансии склонны к коррелированному (совместному) движению. При этом энергия активации кооперативного

переноса пар вакансий не превышает энергию миграции изолированного дефекта [55]. Кроме того, релаксация кристаллической решётки вблизи вакансионных комплексов дополнительно снижает их подвижность. Увеличение концентрации стабилизирующего оксида приводит не только к увеличению концентрации вакансий, но и как следствие к усилению взаимодействия между ними. Взаимное влияние анионных вакансий становится неизбежным даже при их крайне низких концентрациях (порядка 0,025 %) [19].

При достаточно высоких концентрациях кислородных вакансий происходит их взаимное упорядочение, характер которого определяется температурой и типом катионов стабилизирующего оксида. Несмотря на то, что различные модели дают отличающиеся картины распределения дефектов, все они указывают на преимущественное упорядочение вакансий вдоль трёх основных кристаллографических направлений: $\langle 111 \rangle$, $\langle 210 \rangle$ и $\langle 211 \rangle$ [26, 38, 40, 44, 45, 56-58]. Упорядочение вакансий вдоль некоторых из указанных кристаллографических направлений способствует формированию дискретных кристаллических фаз или стехиометрических соединений. Необходимо отметить, что на характер межвакансионных взаимодействий оказывает существенное влияние вид катионов стабилизирующего оксида. Так, в твёрдых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ близость размеров ионных радиусов катионов Sc^{3+} и Zr^{4+} способствует повышению подвижности вакансий, вследствие чего межвакансионное отталкивание начинает превалировать над взаимодействием «вакансия – катион стабилизирующего оксида». Это объясняет наличие существенной разницы в энергиях активации между низко- и высокотемпературными областями [26, 57].

Результаты экспериментальных исследований также свидетельствуют об упорядочении кислородных вакансий. В частности, в работе [59] показано формирование вакансионных комплексов в твёрдых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Установлено, что до определённой концентрации стабилизирующего оксида проводимость увеличивается за счёт миграции отдельных вакансий и

вакансионных комплексов, однако при увеличении концентрации вакансий, вакансионные комплексы блокируют транспорт основных носителей заряда. Кроме того, при относительно низких концентрациях Y_2O_3 вакансии располагаются вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$, тогда как с ростом концентрации Y_2O_3 вакансии преимущественно упорядочиваются вдоль направления $\langle 211 \rangle$.

1.2.3 Ассоциативная и двухбарьерная модели ионной проводимости в твёрдых растворах на основе ZrO_2

Движение анионов во флюоритовой решётке твёрдого раствора – сложный и многофакторный процесс, на который влияет не только температура и концентрация стабилизирующего оксида, но и локальное окружение катионов. Помимо междефектных взаимодействий, в литературе рассматриваются альтернативные механизмы, объясняющие аномальный характер изменения проводимости с увеличением концентрации вакансий во флюоритовых ионных проводниках. Так, в теоретической работе [60] указывается на возрастание энергии связи пары «катион - кислородная вакансия» в твёрдых растворах с высоким содержанием Y_2O_3 , при этом не наблюдалось заметного снижения подвижности носителей заряда из-за увеличения доли рёбер координационных тетраэдров смешанного типа Y-Zr.

В литературе также предпринимались попытки аналитического вывода уравнений электропроводности на основе теоретических моделей. Кроме ранее описанных моделей ассоциации дефектов, предлагались и более простые модели. Так, в работе [61] для определения энергий активации в различных температурных интервалах используется уравнение удельного электрического сопротивления:

$$\rho = A_1 T \exp(E_1/kT) + A_2 T \exp(E_2/kT) \quad (11)$$

где A_1, A_2 – подгоняемые коэффициенты;

E_1, E_2 – предельные энергии активации при разных температурах.

В рамках данной модели рассматривались две возможные физические интерпретации. Первая – ассоциативная, обусловленная локализацией вакансий рядом с катионом стабилизирующего оксида. В этом случае высокотемпературная энергия активации соответствует энергии миграции дефектов (E_m), тогда как низкотемпературная энергия активации представляет собой сумму энергий миграции и энтальпии ассоциации ($E_m + \Delta H$). Вторая интерпретация – зернограничная, согласно которой первое слагаемое в уравнении описывает объёмное сопротивление зерна, а второе – сопротивление границ зёрен. В последующих работах [62, 63] подтверждение получила именно ассоциативная модель проводимости. Это обусловлено тем, что значения энергии активации для различных температурных интервалов отличались и на монокристаллах, в которых влияние межзёренных границ полностью исключено.

Однако существует работа, в которой оспаривается данная интерпретация. Так, в исследовании [31] предложена так называемая двухбарьерная модель проводимости. В рамках этого подхода предполагается, что при диффузии ионы кислорода перемещаются по сложному энергетическому ландшафту, который в упрощённом виде может быть представлен как модель с двумя доминирующими энергетическими барьерами. С учётом частоты перескоков через эти барьеры и разных коэффициентов диффузии авторами было выведено следующее теоретическое уравнение проводимости:

$$\sigma T = \left(\frac{1}{\gamma_1 \exp\left(-\frac{E_{a,1}}{kT}\right)} + \frac{1}{\gamma_2 \exp\left(-\frac{E_{a,2}}{kT}\right)} \right)^{-1} \quad (12)$$

где γ_1 и γ_2 – предэкспоненциальные коэффициенты для разных барьеров;

$E_{a,1}$ и $E_{a,2}$ – высоты энергетических барьеров.

Важно отметить, что полученное уравнение эквивалентно выражению (11), несмотря на то, что в их основе лежат совершенно различные теоретические предпосылки. Существенным отличием двухбарьерной модели от ассоциативной является допущение, согласно которому в процессах ионного транспорта участвуют все имеющиеся анионные вакансии. Учитывая, что на миграцию вакансий влияет множество факторов и конфигураций локального окружения, исследователи пришли к выводу о необходимости усреднения всех возможных ловушек, в которые попадают вакансии. При таком подходе получается итоговое уравнение:

$$V_{untrapped}^{\bullet\bullet} \leftrightarrow V_{trapped}^{\bullet\bullet} \quad (13)$$

$$K = K_0 \exp\left(\frac{\Delta H_{trap}}{kT}\right) = \frac{n_{V,untrapped}}{n_{V,trapped}} \quad (14)$$

где K – константа равновесия;

ΔH_{trap} – энтальпия захвата вакансии;

$n_{V,trapped}$ и $n_{V,untrapped}$ – концентрации захваченных и незахваченных вакансий.

При этом минимальная энергия E_i соответствует энергии миграции условно «свободной» вакансии, тогда как максимальная – это энергия миграции вакансии плюс энергия потенциальной ямы «усреднённой» ловушки.

Такая модель позволяет проанализировать динамику энергий активации при различных концентрациях и типах стабилизирующих оксидов, однако не даёт возможности однозначно определить причину возникновения энергетических барьеров. Кроме того, применимость рассматриваемой модели ограничена рамками конкретного температурного диапазона. Для проверки заложенных в неё допущений необходимы экспериментальные данные,

полученные при температурах существенно выше 1000 °С, что сопряжено со значительными техническими трудностями.

1.2.4 Термическая деградация проводимости

Одним из ключевых требований, предъявляемых к твёрдым электролитам на основе диоксида циркония для их применения в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ), является долговременная стабильность свойств. Однако при рабочих температурах в материале протекают процессы, приводящие к снижению электропроводности со временем. Стоит отметить, что данная деградация проводимости характерна не только для поликристаллической керамики, где ухудшение транспортных свойств частично обусловлено зернограничными эффектами, но и для монокристаллических образцов [64, 65].

Термическая стабильность твёрдых растворов диоксида циркония определяются концентрацией и типом легирующего оксида. Так, для системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ падение проводимости после отжига составляет от 10 до 50 % и снижается при увеличении концентрации стабилизатора. Данная деградация транспортных свойств может быть связана с изменением фазового состава [66, 67]. В процессе длительного отжига возможно изменение тетрагонального искажения решётки фазового состава от t'' - $\rightarrow$ t' - $\rightarrow$ t -фазе [68, 69]. В керамических материалах на основе диоксида циркония наблюдали области, обеднённые катионами стабилизатора, в которых локально произошло фазовое превращение [70, 71]. В монокристаллах $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ также наблюдали фазовые превращения после длительной высокотемпературной выдержки [51]. В работах [66, 68] было показано, что твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ с концентрацией стабилизирующего оксида выше 10 мол.%, демонстрируют высокую стабильность электропроводности при длительном высокотемпературном отжиге, что авторы объясняли нахождением указанных составов вне области существования тетрагональных фаз. Наряду со

структурными фазовыми переходами, вклад в кинетику термической деградации электропроводности может вносить процесс упорядочения дефектов в анионной подрешётке. Возможно связывание пар кислородных вакансий с катионами стабилизирующего оксида вдоль кристаллографического направления $\langle 111 \rangle$, что может привести к зарождению упорядоченных вторичных фаз [47].

Данный процесс может носить обратимый характер. Так, в работах [67, 72] образцы, претерпевшие термическую деградацию в результате длительного отжига при температуре 1000 °С, подвергали последующей высокотемпературной термообработке при (1400–1600) °С, после чего исходный уровень электропроводности полностью восстанавливался. Можно предположить, что термическая деградация обусловлена распадом метастабильной кубической матрицы с выделением вторичных фаз, которые вновь растворяются в процессе последующего высокотемпературного отжига.

Поэтому, одним из способов решения данной проблемы является полная стабилизации кубической фазы путём дополнительного легирования. Данный подход особенно актуален для твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$. Что касается поликристаллических керамических материалов, то дополнительной причиной падения электропроводности в них часто называют сегрегацию катионов стабилизатора вблизи межзёренных границ [73].

Поскольку в ТОТЭ в качестве топлива используется водород, восстановительная атмосфера оказывает существенное влияние на транспортные свойства систем, содержащих оксид церия. В восстановительной (водородной) среде происходит переход $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$. Данный процесс критичен не только для твёрдых растворов на основе диоксида церия, но и для стабилизированного диоксида циркония, содержащего даже малые концентрации оксида церия. Так, для солегированного состава 10Sc1CeSZ в восстановительной атмосфере наблюдали падение электропроводности, более резкое, чем у систем с другими

стабилизирующими оксидами, при этом последующее окисление не приводило к изменению проводимости [73].

1.3 Твёрдые растворы на основе диоксида циркония

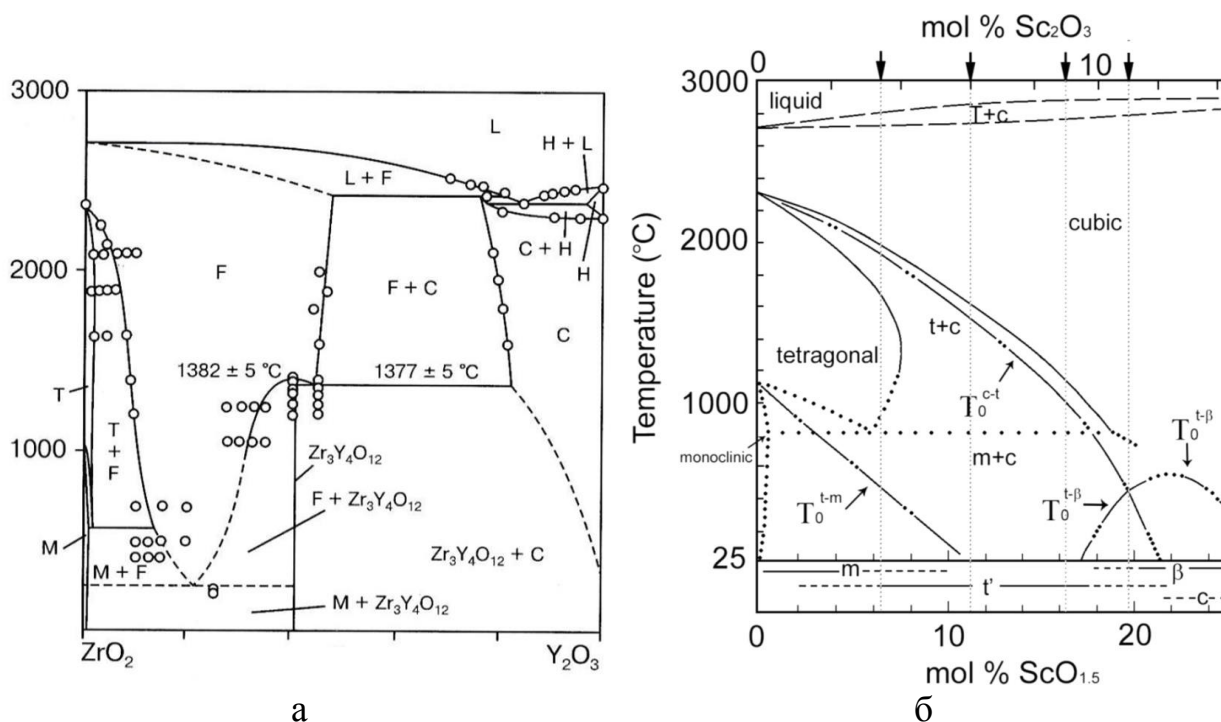
1.3.1 Бинарные твёрдые растворы на основе диоксида циркония

Среди материалов на основе диоксида циркония наиболее распространены бинарные твёрдые растворы. Среди них лучше всего изучены и широко применяются системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$, обозначаемые в литературе YSZ и ScSZ, соответственно [1, 2, 12, 64].

Твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ получили наибольшее распространение в качестве конструкционной и функциональной керамики благодаря оптимальному сочетанию высокой твёрдости и низкой теплопроводности. По уровню ионной проводимости они уступают многим другим ионным проводникам, однако остаются классическими модельными объектами для исследования механизмов ионного переноса. Максимум проводимости достигается при (8–10) мол.% Y_2O_3 , а максимумы механических свойств — при 3 мол.%. Именно эти составы нашли самое широкое практическое применение. При концентрации оксида иттрия выше 9 мол.% структура полностью стабилизируется в кубической фазе (рисунок 2а). Стоит отметить, что для таких твердых растворов характерна деградация ионной проводимости при длительной высокотемпературной выдержке, которая может составлять от 30% до 50% от исходного значения.

Растворы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ примечательны в первую очередь тем, что обладают самой высокой ионной проводимостью среди всех твёрдых растворов на основе ZrO_2 . Однако фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ существенно отличается от других бинарных систем на основе диоксида циркония (рисунок 2б). Характерной особенностью данной системы является то, что область гомогенности высокопроводящей кубической модификации

при комнатной температуре ограничена весьма узким концентрационным интервалом легирующего оксида. При содержании Sc_2O_3 до (9–10) мол.% в твёрдом растворе формируется моноклинная и/или тетрагональная структура. При концентрациях Sc_2O_3 больше 10 мол.% образуется низкопроводящая ромбоэдрическая β -фаза. Подобно твёрдым растворам $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$, система $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ подвержена температурной деградации ионной проводимости. При этом снижению ионной проводимости в процессе длительного высокотемпературного отжига наиболее подвержены составы с концентрацией Sc_2O_3 до 10 мол.%. [66, 76].



а – YSZ [74], б – ScSZ [75].

Рисунок 2 – Фазовые диаграммы твёрдых растворов на основе ZrO_2

Помимо оксидов иттрия и скандия, в качестве стабилизаторов высокотемпературных фаз в диоксиде циркония используются и другие легирующие оксиды. В литературе подробно описаны бинарные системы $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$, где R – редкоземельный элемент [7, 77-79]. При концентрациях стабилизирующего оксида до 2 мол.% включительно в таких твёрдых растворах формируется моноклинная фаза. При увеличении концентрации легирующего оксида до (7 – 8) мол.% в твёрдых растворах присутствует смесь

различных тетрагональных модификаций ZrO_2 . В диапазоне (8 – 10) мол.% формируется псевдокубическая t'' -фаза. При более высоких содержаниях легирующего оксида полностью стабилизируется кубическая структура. Положение этих фазовых границ слабо зависит от типа редкоземельного иона, однако это справедливо лишь для катионов с ионным радиусом не превышающим радиус Eu^{3+} . При использовании в качестве стабилизатора катионов от самария до лантана [74, 80], кубическая фаза в объёмных материалах практически не образуется, поскольку большой ионный радиус легирующего оксида вызывает сильные искажения кристаллической решётки. В таких бинарных системах флюоритовая структура может быть получена лишь в мелкозернистых керамических материалах за счёт размерного эффекта.

Как показывает анализ литературных данных, транспортные характеристики твёрдых растворов на основе ZrO_2 существенно зависят от радиуса катиона стабилизатора. Поскольку ионные радиусы редкоземельных элементов превышают радиус Zr^{4+} , введение катионов легирующего оксида в этом случае приводит к расширению кристаллической решётки, что влияет на подвижность носителей заряда [7]. Для ряда бинарных систем $\text{ZrO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$, при одинаковой концентрации легирующего оксида, увеличение ионного радиуса катиона стабилизатора приводит к уменьшению ионной проводимости. При этом возрастает энергия активации миграции, но уменьшается энергетическая разница между низко- и высокотемпературными областями проводимости [78, 79]. Важно отметить, что данная закономерность выполняется, если все катионы легирующих оксидов имеют степень окисления 3+. Присутствие в твёрдых растворах катионов с переменной валентностью приведёт к изменению концентрации кислородных вакансий и, как следствие, величины ионной проводимости.

Рассмотрим свойства бинарных систем на основе диоксида циркония с конкретными легирующими оксидами. Проводимость твёрдых растворов ZrO_2 – 8 мол.% Lu_2O_3 сопоставима с проводимостью состава ZrO_2 – 8 мол.% Sc_2O_3 , однако характеризуется более высокой энергией активации [81]. В системе

$\text{ZrO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ проводимость существенно выше, а энергия активации ниже, чем в системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ [79]. Использование в качестве стабилизатора оксида диспрозия позволяет получить твёрдые растворы на основе ZrO_2 с кубической структурой, при этом значения проводимости данных материалов сопоставимы с проводимостью твёрдых растворов, легированных оксидами гольмия или тербия [82]. Керамические материалы $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ обладают довольно низкой проводимостью, демонстрируя при этом минимальную разницу между значениями энергии активации в высоко- и низкотемпературной областях [54]. В свою очередь, твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ показывают наименьшую проводимость среди всех бинарных систем на основе ZrO_2 , в которых возможна стабилизация кубической фазы [83].

1.3.2 Многокомпонентные твёрдые растворы на основе диоксида циркония

В данном разделе рассматривается совместное легирование диоксида циркония одновременно несколькими редкоземельными оксидами, направленное на оптимизацию их транспортных характеристик. Проводимость твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ недостаточна для их эффективного использования в среднетемпературных ТОТЭ с рабочими температурами ниже 700 °С. Поэтому основная цель солегирования систем $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ заключается в повышении их фазовой стабильности и улучшении транспортных характеристик.

Моделирование совместного легирования [84] показывает, что замещение катионов иттрия ионами других редкоземельных элементов приводит к заметному ускорению диффузии кислорода при уменьшении ионного радиуса катиона солегирующего оксида и увеличении степени замещения. Введение в твёрдый раствор солегирующих катионов с ионными радиусами больше, чем радиус Y^{3+} , не приводит к увеличению коэффициента диффузии. С увеличением ионного радиуса катионов стабилизаторов,

возрастает энергетический барьер миграции ионов кислорода через рёбра тетраэдров, имеющих в вершинах катионы стабилизирующих оксидов или Zr^{4+} .

Так, введение в систему ZrO_2 - Y_2O_3 катионов с большими ионными радиусами, таких как La^{3+} , не улучшает свойства керамических материалов, а приводит к формированию фазы пирохлора, которая обладает на порядок меньшими значениями проводимости, а также ухудшает механические характеристики материала [85]. Введение катионов с малыми ионными радиусами, таких как Lu^{3+} , напротив, улучшает транспортные свойства керамических материалов. Например, замещение катионов Y^{3+} на Lu^{3+} приводит к увеличению ионной проводимости твёрдых растворов на основе ZrO_2 , причём максимальный эффект достигается при замещении 1 мол.% [86]. Использование в качестве дополнительного стабилизатора оксида иттербия также улучшает транспортные характеристики твёрдых растворов [87].

Наиболее актуальным направлением исследований является дополнительное введение солегирующих оксидов в систему ZrO_2 - Sc_2O_3 , поскольку без дополнительного легирования данные твёрдые растворы обладают фазовой нестабильностью. Основная цель солегирования заключается в стабилизации кубической фазы и подавлении кубическо-ромбоэдрического перехода для составов при содержании оксида скандия выше 10 мол.%. Теоретическое моделирование [26] показывает, что состав ZrO_2 – 10 мол.% Sc_2O_3 обладает максимально возможной проводимостью среди всех твёрдых растворов на основе диоксида циркония, и любое дополнительное солегирование приведёт к уменьшению проводимости. Большинство экспериментальных работ подтверждает этот вывод.

Моделирование методом молекулярной динамики [88] показывает, что постепенное замещение катионов Y^{3+} на Sc^{3+} в системе ZrO_2 - Sc_2O_3 - Y_2O_3 приводит к повышению диффузии кислорода и более свободному перемещению вакансий, достигая максимума эффекта при полном замещении катионов Y^{3+} на Sc^{3+} . В другой работе [89] представлена расчётная фазовая

диаграмма системы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, для которой теоретически предсказан максимум проводимости при концентрации стабилизирующих оксидов 3 мол.% Sc_2O_3 и 8 мол.% Y_2O_3 . Такой результат авторы объясняют образованием пар упорядоченных вакансий вдоль направления $\langle 111 \rangle$, располагающихся преимущественно рядом с катионом Sc^{3+} . Однако этот теоретический максимум проводимости для твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ не совпадает с известными экспериментальными данными [62].

Значительная часть исследований посвящена дополнительному солегированию твёрдых растворов ZrO_2 – (10-11) мол.% Sc_2O_3 (10ScSZ и 11ScSZ) с целью подавления образования ромбоэдрической β -фазы [73, 90-98]. Известно, что введение 1 мол.% CeO_2 в 10ScSZ стабилизирует кубическую фазу при комнатной температуре, обеспечивая высокую термическую стабильность при минимальном изменении электропроводности [73, 90-92, 95]. Для 11ScSZ требуется более высокая концентрация оксида церия (более 3 мол.%), что существенно снижает проводимость и увеличивает энергию активации миграции [98]. Добавление оксида церия в составы (8-9)ScSZ также стабилизирует кубическую фазу, подавляет термическую деградацию на воздухе и может приводить к незначительному росту проводимости [92, 99, 100]. В работе [91] проведено систематическое исследование влияния введения 1 мол.% оксидов редкоземельных элементов на процесс устранения β -фазы. Примечательно, что стабилизации кубической фазы способствуют наиболее крупные катионы (от La^{3+} до Tb^{3+} включительно), тогда как для остальных катионов редкоземельных элементов концентрации 1 мол.% оказалось недостаточно для полной стабилизации структуры. Хотя что для крупных ионов этот вывод надёжно подтверждён (например при солегировании катионами Eu^{3+} [94] и Gd^{3+} [90]), работы по введению катионов Yb^{3+} [90] и Dy^{3+} [93] в твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ показывают принципиальную возможность стабилизации кубической структуры катионами редкоземельных элементов с меньшими размерами ионных радиусов. Вероятно, что в процессе стабилизации существенную роль

играют дополнительные факторы, такие как качество спекания керамических материалов и размер зёрен.

Для стабилизации кубической фазы в системе $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ в твёрдые растворы (8-9)ScSZ достаточно ввести от 1 до 2 мол.% дополнительного солегирующего оксида [53, 92, 99-103]. При использовании в качестве солегирующего оксида CeO_2 достаточно введения от 1 мол.%, тогда как оптимальное содержание Y_2O_3 и Yb_2O_3 составляет от 1 мол.% [53, 101] до 2 мол.% [69, 99, 102, 103].

Существуют многокомпонентные твёрдые растворы на основе ZrO_2 , которые содержат пять или более различных катионов в равных атомных долях (высокоэнтропийные материалы). Особенность таких материалов заключается в том, что они могут обладать неожиданными свойствами благодаря термодинамическим эффектам, возникающим при большом числе компонентов в составе твёрдого раствора. Высокая энтропия системы обусловлена сильным перемешиванием атомов в кристаллической решетке. Изменяя соотношение отдельных компонентов, можно довольно в широком диапазоне варьировать различные функциональные характеристики материала [104-107].

Известны керамические высокоэнтропийные материалы. В частности, в керамике на основе диоксида циркония, содержащей пять и более стабилизирующих оксидов потенциально можно варьировать такие параметры как: механическая прочность, фазовая стабильность и ионная проводимость. Подобные материалы находят применение в твердотельных ионных проводниках, термобарьерных покрытиях, газовых датчиках, кислородных накопительных конденсаторах, биомаркерах, мемристорах и катализаторах [106].

Однако вопрос о том, можно ли относить такие материалы к классу высокоэнтропийных, остаётся дискуссионным вопросом. Дело в том, что концепция высокоэнтропийных систем требует, чтобы концентрации всех компонентов были сопоставимы. В случае материалов на основе диоксида

циркония эквимольное содержание всех оксидов (как ZrO_2 , так и стабилизирующих оксидов) в твёрдом растворе возможно, однако это не приведёт к получению кубической фазы, обладающей максимальной проводимостью, максимум которой наблюдается лишь в узком диапазоне концентраций стабилизирующих оксидов (8 – 10) мол.%. Ряд исследователей [106] полагают, что для высокоэнтропийных материалов содержание каждого стабилизирующего оксида в твёрдом растворе на основе ZrO_2 должно быть не менее 5 мол.%. Напротив, в других работах [107] системы называют высокоэнтропийными даже при концентрации каждого легирующего оксида порядка 2 мол.%. Таким образом, проблема заключается в том, насколько выраженными в подобных твёрдых растворах окажутся конфигурационные энтропийные эффекты.

Один из примеров высокоэнтропийной флюоритовой керамики продемонстрирован в работе [106]. Объектами исследования являлись твёрдые растворы, в которых многокомпонентную матрицу состава ZrO_2 - HfO_2 - CeO_2 легировали оксидом иттрия в сочетании с оксидом кальция либо одного из лантаноидов в широком диапазоне составов. Полученные материалы обладали повышенной стабильностью кубической фазы и низкой теплопроводностью, сохраняя при этом высокие механические характеристики. В этих системах выраженное проявление энтропийных эффектов обусловлено значительным конфигурационным разупорядочением как в основной катионной подрешетке, так и в подрешётке стабилизирующих катионов.

Авторы работы [107] отказались от модифицирования базовой матрицы и использовали только смесь легирующих оксидов (Y_2O_3 , Pr_2O_3 , Gd_2O_3 , Sm_2O_3 и Nd_2O_3) с суммарной концентрацией от 10 до 20 мол.%. Все полученные образцы имели тетрагональную структуру обладали коэффициентом электрострикции, на несколько порядков превышающим показатели твёрдого раствора 8YSZ.

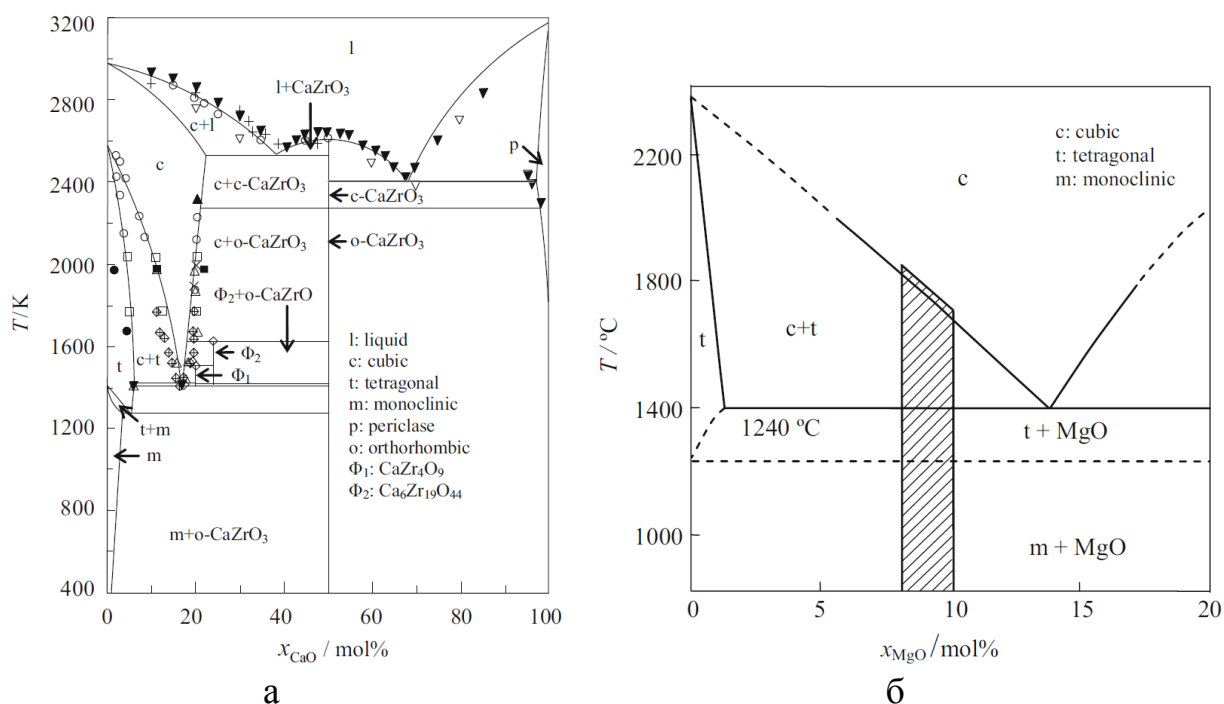
Анализ литературных данных показал, что изучение транспортных свойств высокоэнтропийных и композиционно-сложных оксидных материалов началось относительно недавно. При этом в литературе практически отсутствуют сведения о структуре и свойствах монокристаллических композиционно-сложных твёрдых растворов на основе ZrO_2 , что открывает широкие перспективы для дальнейших исследований в данном направлении.

1.3.3 Твёрдые растворы на основе диоксида циркония, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов

Существует значительный цикл работ, посвящённых легированию ZrO_2 , оксидами элементов, не относящихся к редкоземельным (III группа Периодической системы). Различие их химических свойств и особенности внедрения в кристаллическую решётку позволяют предположить, что такие твёрдые растворы будут обладать рядом необычных характеристик, что потенциально может привести к улучшению свойств материала. В частности, легирование оксидами двухвалентных элементов (CaO и MgO), теоретически способствует повышению ионной проводимости за счёт большего количества вакансий в твёрдом растворе [43, 108]. В свою очередь, солегирование катионами с меньшим ионным радиусом, чем у Zr^{4+} , может дополнительно стабилизировать структуру бинарных твёрдых растворов, например на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$.

Среди двухвалентных катионов стабилизирующих оксидов наиболее подробно изучены оксиды щёлочноземельных металлов, причём самые ранние исследования посвящены системе CaO-ZrO_2 . Данные твёрдые растворы широко известны как классические модельные объекты, используемые для описания механизма проводимости и определения фундаментальных аспектов диффузии кислорода [13, 29, 46, 58]. Однако на практике в этой системе протекает много фазовых превращений,

обусловленных, прежде всего большим ионным радиусом катиона Ca^{2+} .
Фазовая диаграмма системы CaO-ZrO_2 представлена на рисунке 3а.



а – CaO-ZrO_2 [64, 109], б – MgO-ZrO_2 [64, 110].

Рисунок 3 – Фазовые диаграммы состояния систем диоксида циркония с двухвалентными оксидами

При температурах ниже 1066 $^\circ\text{C}$ в интервале концентраций CaO от 5 до 50 мол.% в системе существуют две фазы: моноклинная модификация ZrO_2 и цирконат кальция CaZrO_3 . Стабилизация высокотемпературных фаз на основе ZrO_2 (тетрагональной или кубической) фаз при комнатной температуре возможна только при наличии мелкодисперсной зёрненной структуры и концентрации CaO больше 8 мол.% [18, 111-113]. Максимум ионной проводимости на концентрационной зависимости системы CaO-ZrO_2 наблюдается при 12 мол.% CaO , однако данные твёрдые растворы подвержены высокотемпературной деградации [64, 113-115]. При этом доля подвижных кислородных вакансий в них не превышает 3 % [113].

Также оксид кальция может использоваться в качестве дополнительного солегирующего оксида к уже стабилизированным твёрдым растворам. В

исследованиях [115-117] продемонстрировано влияние введения оксида кальция на свойства твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ (YSZ). При введении небольших концентраций CaO в твёрдых растворах CaYSZ сохраняется кубическая структура, однако увеличивается энергия активации и уменьшается проводимость в области низких температур. При этом состав $6\text{Ca}4\text{YSZ}$ обладал повышенной проводимостью при температурах выше 1200°C по сравнению с 8YSZ [116]. В статье [118] рассматривается моноклинный твёрдый раствор 10CeSZ с добавлением 1 мол.% CaO. Авторами показано, что введение CaO может стабилизировать твёрдый раствор до тетрагональной или кубической фазы, повышая его механические характеристики. В работах [100, 101] описано введение CaO в растворы ScSZ. Показано, что при добавлении CaO кубическая фаза стабилизируется, но проводимость материала при этом существенно снижается.

Оксид магния обладает более низкой растворимостью в диоксиде циркония, чем оксид кальция и не образует устойчивых соединений в системе MgO-ZrO_2 (рисунок 3б). Керамические материалы на основе этой системы можно получить в виде метастабильной тетрагональной фазы [119], либо в кубической модификации, но с присутствием MgO в виде отдельной фазы [120], при этом предел растворимости оксида магния составляет 14 мол.%. Такие системы обладают повышенными механическими характеристиками и высокой термостойкостью [64]. Состав, содержащий 9 мол.% MgO (9MgSZ), не являлся однофазным и обладал повышенной проводимостью по сравнению с 8YSZ только при нагреве выше 1300°C [121].

Если требуется получить проводящий электролит, то MgO, как правило, выступает лишь в роли дополнительного легирующего оксида [43, 103, 117, 122-124]. В композитных электролитах $(3\text{YSZ})_{1-x}(\text{MgO})_x$ оксид магния способствует стабилизации кубической фазы, но существенно увеличивает энергию активации проводимости (с 1 эВ для 3YSZ до 1,36 эВ для $(3\text{YSZ})_{0,6}(\text{MgO})_{0,4}$) [124]. Кроме того, в керамических материалах оксид магния активно взаимодействует с нежелательными примесями, способствуя их выделению в

отдельную фазу [123]. Модельные и экспериментальные исследования [43] показывают, что введение катионов Mg^{2+} (или Zn^{2+}) приводит к захвату ими кислородных вакансий, что препятствует их движению и повышает энергию активации. Введение 2 мол.% MgO в составы (9-10)ScSZ не устраняет ромбоэдрический фазовый переход. Подавить образование ромбоэдрической фазы можно при использовании совместного легирования оксидами магния и иттербия. Однако такое совместное легирование снижает проводимость при температуре 800 °C, а после испытаний на термическую стабильность приводит к появлению ромбоэдрической фазы [103, 122]. При этом влияние дополнительного солегирования оксидом магния на свойства и структуру твёрдых растворов выражено слабее, чем в случае добавления CaO.

Согласно анализу литературных данных, использование более крупных катионов легирующих оксидов, чем Ca^{2+} , нецелесообразно для получения высокопроводящей керамики. Например, в случае твёрдых растворов BaO- ZrO_2 даже если удаётся получить кубическую структуру, она оказывается крайне нестабильной [125]. Применение различных методов спекания керамических материалов также оказывает существенное влияние на стабильность получаемых твёрдых растворов [117].

Помимо всесторонне изученных оксидов редкоземельных элементов, существенный интерес представляет применение таких трёхвалентных оксидов, как Al_2O_3 , Ga_2O_3 , In_2O_3 и Bi_2O_3 . Большинство из этих соединений используется преимущественно в качестве модифицирующих добавок к твёрдым растворам на основе ZrO_2 , типа YSZ и ScSZ.

Несмотря на то, что катион In^{3+} по своему размеру потенциально подходит для стабилизации твёрдых растворов, на практике In_2O_3 плохо растворяется в ZrO_2 - In_2O_3 [126]. В работах [43, 103, 122] исследовали влияние совместного легирования оксидом индия с другими стабилизирующими оксидами. Согласно результатам теоретического моделирования [43], влияние введения катионов In^{3+} в твёрдые растворы на основе ZrO_2 аналогично эффекту от добавления Y^{3+} . Соегирование твёрдых растворов ScSZ оксидом

индия лишь незначительно снижает проводимость и прочностные характеристики, но при этом практически полностью подавляет термическую деградацию [103, 122].

Оксид галлия также обладает низкой растворимостью в ZrO_2 из-за малого ионного радиуса катиона и нехарактерного для него координационного числа (КЧ). Известно, что введение оксида галлия в керамические материалы подавляет рост зёрен [127]. Замещение катионов Sc^{3+} на Ga^{3+} в твёрдых растворах ScSZ обеспечивает стабилизацию кубической решётки, однако существенно снижает проводимость и увеличивает энергию активации [98, 128]. При этом несоответствие между изменением параметра решётки и средним ионным радиусом явно указывает на нехарактерность $\text{КЧ} = 8$ для катионов Ga^{3+} .

Согласно результатам теоретического моделирования [108, 129], введение катионов железа (Fe^{3+}) должно приводить к существенному увеличению проводимости твёрдых растворов YSZ . Однако из-за переменной валентности катионов железа, как и в случае использования оксида церия, в твёрдых растворах может возникать электронная составляющая проводимости. На практике эффект от введения катионов Fe^{3+} в твёрдые растворы на основе ZrO_2 аналогичен введению крупного катиона стабилизирующего оксида [97, 117].

Оксид алюминия, как правило, не применяется как стабилизатор высокотемпературных фаз в ZrO_2 . Главная роль данного оксида заключается в улучшении таких технологических характеристик керамических материалов как спекаемость и плотность, а также в очистке материалов от нежелательных примесей [64, 76, 130-135]. При наличии сопутствующих загрязнений, введение (1 – 3) мол.% Al_2O_3 в керамические материалы обеспечивает существенный прирост проводимости по границам зёрен за счёт взаимодействия с примесными фазами (например, типа SiO_2), при этом объёмная проводимость снижается незначительно [130-133]. Оксид алюминия способствует уплотнению твёрдого электролита и снижению температуры его

спекания [131, 135]. Малые концентрации оксида алюминия не приводят к деградации проводимости твёрдых растворов на основе ZrO_2 [131], однако добавление (1 – 2) мол.% Al_2O_3 в твёрдые растворы ScSZ может усилить термическую деградацию [76].

Особый случай представляет использование оксида висмута (III) в качестве стабилизатора ZrO_2 . Из-за большого ионного радиуса катиона Bi^{3+} оксид Bi_2O_3 обладает ограниченной растворимостью в диоксиде циркония. Кроме того, оксид висмута имеет очень высокую химическую активность, что существенно ограничивает возможности его использования в ТОТЭ. Несмотря на эти недостатки, влияние оксида висмута на свойства твёрдых растворов на основе диоксида циркония изучено относительно подробно [97, 136-142].

Легирование твёрдых растворов YSZ оксидом висмута не оказывает положительного влияния на их транспортные свойства, но выступает эффективным технологическим приёмом для снижения температуры спекания и повышения плотности керамики [136]. Существенный эффект наблюдается при введении оксида висмута в твёрдые растворы 12CaSZ [141]: введение от 5 до 8 мол.% Bi_2O_3 полностью стабилизируют кубическую структуру, а состав 12Ca5BiSZ демонстрирует проводимость, сравнимую с твёрдыми растворами YSZ. Однако основная часть исследований направлена на изучение влияния дополнительного легирования твёрдых растворов ScSZ оксидом висмута с целью подавления образования ромбоэдрической β -фазы [137-139, 142]. В большинстве этих работ подтверждено, что добавление 1 и 2 мол.% Bi_2O_3 не только стабилизирует кубическую фазу при комнатной температуре, но и снижает температуру спекания керамических материалов. Дополнительное введение до 5 мол.% Bi_2O_3 в составы 6ScSZ увеличивает проводимость твёрдых растворов, однако значения проводимости остаются намного ниже, чем у твёрдых растворов 11ScSZ [140]. Как отмечают авторы обзора [97], в литературе отсутствуют исчерпывающие данные о термической стабильности проводимости твёрдых растворов на основе ZrO_2 солегированных оксидом

висмута, а также нет систематических исследований их химического взаимодействия с материалами анода и катода.

Помимо изучения изовалентного легирования твёрдых растворов ZrO_2 оксидом церия (CeO_2), существуют работы, посвящённые введению в диоксид циркония оксидов TiO_2 и HfO_2 . Катионы Ce^{4+} , Ti^{4+} и Hf^{4+} не создают дополнительные кислородные вакансии в кристаллической решётке, но могут выступать в виде дополнительного стабилизатора твёрдого раствора.

В работе [76] наглядно продемонстрировано влияние добавления диоксида титана на свойства твёрдого раствора. Заметное падение ионной проводимости и увеличение степени деградации твёрдых растворов даже при введении малых концентраций TiO_2 не позволяют использовать оксид титана в качестве добавки к ZrO_2 . Однако, TiO_2 обладает высоким потенциалом для использования в составе анодных материалов [143]. Установлено, что оксид титана способен растворяться в системе YSZ и ScSZ в количестве до 20 мол.% с сохранением кубической фазы. Более того, диоксид титана обладает высокой каталитической активностью. Твёрдые растворы, содержащие TiO_2 , характеризуются сопоставимыми уровнями как ионной, так и электронной проводимости, что позволяет их использовать как основу для анода твердооксидных топливных элементов.

Диоксид гафния обладает свойствами, крайне близкими к свойствам диоксида циркония, и имеет аналогичную последовательность фазовых превращений. Благодаря близким значениям ионных радиусов Hf^{4+} и Zr^{4+} оксид HfO_2 неограниченно растворяется в ZrO_2 . Однако из-за такого структурного сходства использовать оксид гафния в качестве добавки к диоксиду циркония представляется нецелесообразным. Так, в работе [98] показано, что введение HfO_2 в твёрдые растворы ScSZ не приводит к уменьшению количества β -фазы. Однако в работе [73] удалось стабилизировать кубическую фазу в 10ScSZ добавлением 1 мол.% HfO_2 . Подобное расхождение в результатах, по видимому, обусловлено различиями в методах получения и термической обработке материалов.

Введение пятивалентных катионов стабилизирующих оксидов приводит к уменьшению количества вакансий, так как «избыточный» кислородный анион аннигилирует существующую вакансию. Однако, возможен и альтернативный механизм растворения, при котором для компенсации избыточного заряда катиона M^{5+} формируется вакансия в катионной подрешётке [34]. Теоретически легирование пятивалентными катионами не должно приводить к стабилизации флюоритовой структуры ZrO_2 , но в небольших количествах данные оксиды, например Nb_2O_5 , могут растворяться в диоксиде циркония. Так, в работе [144] показано, что добавление 0,5 и 1 мол.% Nb_2O_5 обеспечивает стабилизацию кубической фазы в системе 10ScSZ и снижает сопротивление границ зёрен. При этом термическая деградация проводимости твёрдого раствора 1Nb10ScSZ составляла около 30 % [145], что является крайне существенным изменением проводимости по сравнению с составом 10ScSZ.

Оксид тантала Ta_2O_5 благодаря близости химических свойств с Nb_2O_5 оказывает аналогичное влияние на кристаллическую структуру и ионную проводимость твёрдых растворов на основе ZrO_2 . В работе [146] показано, что при добавлении от 0,1 до 0,5 мол.% Ta_2O_5 в твёрдый раствор 10ScSZ кубическая флюоритовая структура стабилизируется при концентрациях Ta_2O_5 (0,4 – 0,45) мол.%. Полученные образцы обладали значениями проводимости близкими к проводимости 10ScSZ в интервале температур (700 – 800) °C. Кроме того, модифицированный твёрдый раствор продемонстрировал высокую стойкость к восстановлению.

1.4 Выводы по главе 1

1. Твёрдые растворы на основе диоксида циркония обладают рядом преимуществ по сравнению с альтернативными высокотемпературными электролитами, что обусловлено не только их ионной проводимостью, но и

повышенными механическими свойствами, а также высокой химической инертностью.

2. Температурная зависимость ионной проводимости твёрдых растворов на основе диоксида циркония описывается уравнением Аррениуса, при этом в широком температурном интервале наблюдается изменение эффективной энергии активации проводимости.

3. Энергия активации проводимости определяется совокупностью факторов, при этом энергия миграции кислородных вакансий сильно зависит от их локального окружения. Вследствие этого большинство экспериментальных данных описывается двумя температурными областями с различными значениями энергии активации, механизмы которых на сегодняшний день не имеют однозначной интерпретации.

4. Бинарные твёрдые и многокомпонентные твёрдые растворы на основе ZrO_2 демонстрируют сильное снижение проводимости после длительного высокотемпературного отжига, основной причиной которого может являться распад метастабильных фазовых состояний.

5. В бинарные твердые растворы системы ZrO_2 - Sc_2O_3 необходимо вводить дополнительные стабилизирующие оксиды для подавления нежелательного кубическо-ромбоэдрического фазового перехода и оптимизации их транспортных свойств.

6. Введение оксида церия в малых концентрациях оказывает положительное влияние на транспортные свойства твёрдых растворов на основе диоксида циркония, однако основным ограничением его применения является усиление деградации проводимости в восстановительной атмосфере.

7. Комплексный анализ эффектов многокомпонентного легирования требует проведения экспериментов на монокристаллических образцах для исключения влияния границ зёрен.

8. Среди всех рассматриваемых редкоземельных оксидов наибольший интерес в качестве легирующей добавки представляет оксид магния, поскольку его катион обладает оптимальным ионным радиусом и

обеспечивает формирование большей концентрации вакансий при встраивании во флюоритовую структуру.

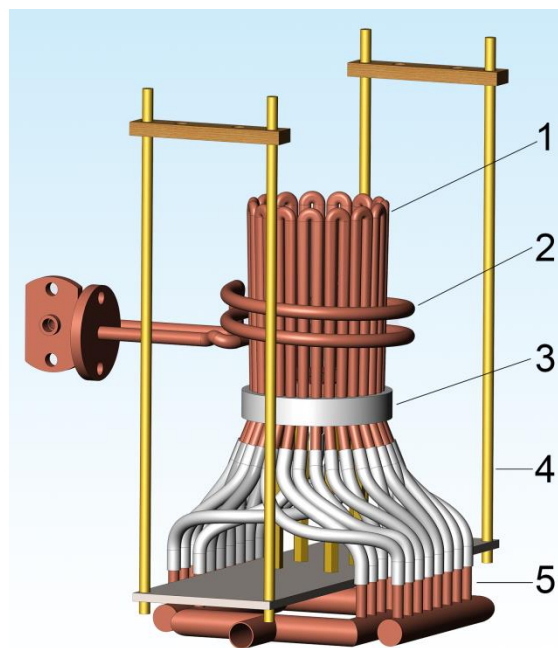
Глава 2. Методы получения материалов и их исследования

2.1 Метод направленной кристаллизации в холодном тигле для выращивания монокристаллов

Все образцы для исследования были получены методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле с использованием прямого высокочастотного индукционного нагрева. Выращивание проводилось на установке «Кристалл-401» в Институте Общей Физики РАН в лаборатории «Фианит» (рисунок 4а). Технические характеристики установки: частота высокочастотного (ВЧ) генератора 5,28 МГц, мощность 60 кВт, диаметр холодного контейнера 120 мм (рисунок 4б), вес загружаемой шихты (4 – 5) кг.



а



б

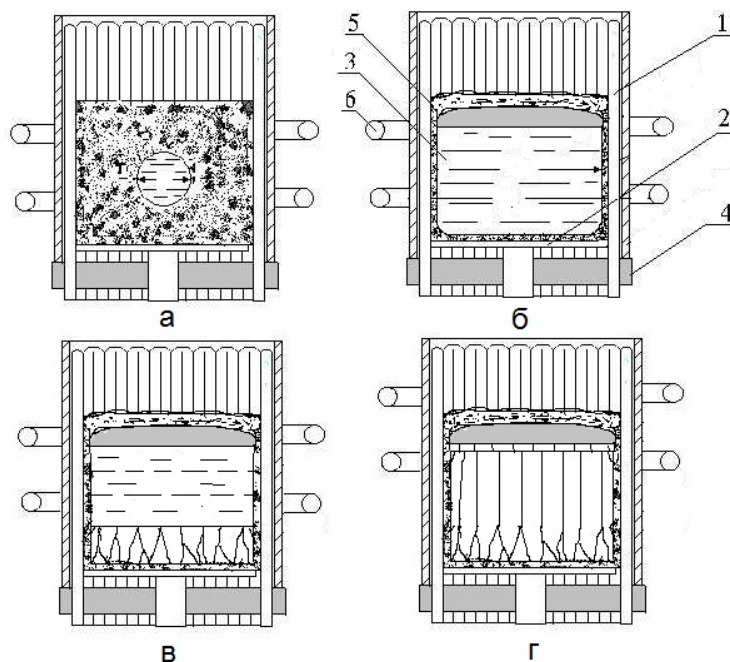
а – «Кристалл-401», б – холодный контейнер.

(1) тигель, (2) индуктор, (3) изолирующее основание тигля, (4) крепёжные стержни системы перемещения тигля и (5) водопроводный коллектор.

Рисунок 4 – Внешний вид и схема установки

Для получения кристаллов проводилась подготовка исходной шихты с заданным мольным соотношением компонентов. В качестве компонентов шихты использовались высокочистые оксидные материалы (99,99 %). Перед плавлением исходные оксиды взвешивались на технических весах с точностью 0,2 г и механически перемешивались в виниловой ванне в течение (5 – 10) мин. Полученная порошкообразная смесь оксидов загружалась в охлаждаемый водой контейнер. Для стартового нагрева шихты до температур, при которых она становится достаточно электропроводной и начинает поглощать энергию высокочастотного поля, использовали металлический йодидный цирконий (ТУ 95 46-97), нарезанный в виде стружки на токарном станке. Цирконий сгорает на воздухе только в измельчённом состоянии (в виде стружки или порошка, температура начала окисления около 500 °С). Металл помещали в центр порошкообразной загрузки. После загрузки шихты контейнер устанавливался путём перемещения по высоте относительно индуктора в определенное исходное положение, соответствующее высоте загруженной шихты и положению в ней стартового металла. Затем включали высокочастотный генератор. Стартовое плавление происходит за счёт окисления металла, разогрева и плавления части загрузки. Дальнейший прогрев и плавление загруженной шихты происходит вплоть до распространения расплава до стенок ХК. Процесс контролировался по изменению параметров ВЧ-генератора. В процессе наплавление слой бумаги сгорал и формировался гарниссажный плотный слой спечённой шихты на дне и внутренней поверхности стенок ХК. После расплавления первоначально загруженной части шихты проводится дозагрузка ХК. Полная загрузка тигля осуществляется поэтапно при добавлении в сформированный расплав оставшейся части шихты. Технологический цикл кристаллизации включает часовую изотермическую выдержку расплава, необходимую для достижения термодинамического равновесия на границе с гарниссажным слоем. Последующее выращивание кристаллов осуществляется путём контролируемого вывода тигля из зоны нагрева индуктора вниз, в результате

чего создаются условия для последовательного затвердевания жидкой фазы. На дне имеет место многоцентровая кристаллизация, поскольку из-за высоких температур (около 3000 °С) и прямого ВЧ-нагрева отсутствует какое-либо устройство для ограничения числа таких центров. Однако в процессе роста происходит пространственный отбор, в результате которого «выживают» кристаллы, наиболее выгодно ориентированные по отношению к направлению роста. Это приводит к уменьшению числа растущих кристаллов и увеличению их поперечного сечения. В результате процесса вырождения из множества зародившихся кристаллов выживает небольшая их часть, и формируется слиток, состоящий из столбчатых монокристаллов. Процесс кристаллизации контролируется по параметрам ВЧ-генератора [147]. Схема всего процесса плавления и кристаллизации показано на рисунке 5.

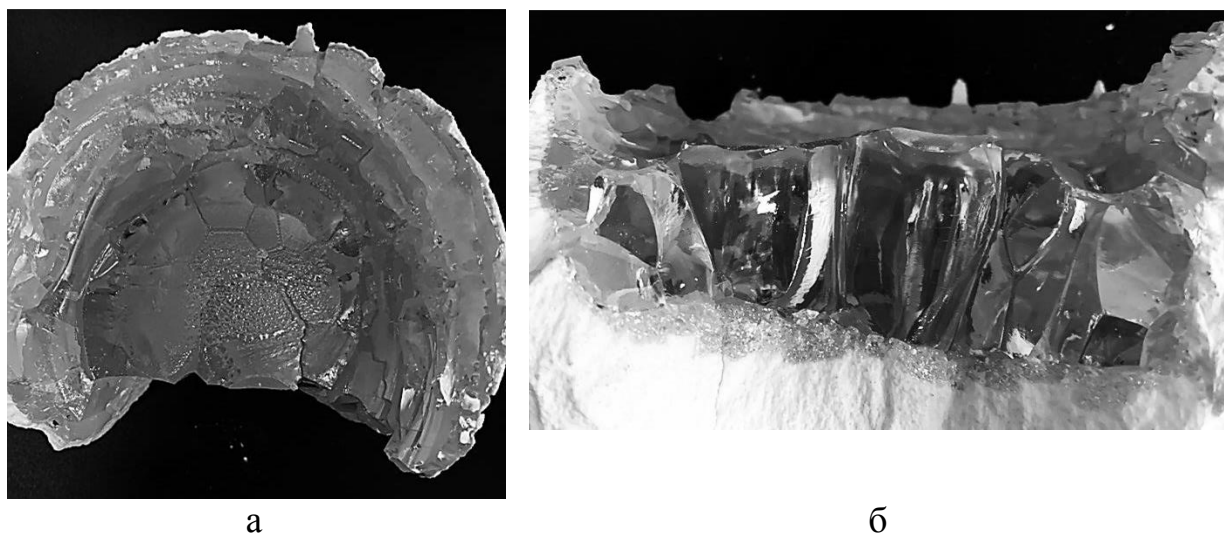


а – стартовое плавление, б – гомогенизация расплава, в – процесс роста кристаллов, г – полная кристаллизация расплава.

1 – водоохлаждаемые медные стенки ХК, 2 – охлаждаемое дно ХК, 3 – расплав, 4 – изолирующее тефлоновое кольцо, 5 – гарнissage, 6 – индуктор.

Рисунок 5 – Схема плавления и выращивания кристаллов в холодном контейнере (ХК) и этапы получения кристаллов

После завершения кристаллизации расплава и остывания, слиток закристаллизованного расплава извлекают из холодного контейнера. При раскалывании слитка из него извлекаются отдельные монокристаллы размерами в поперечном сечении от 5 до 20 мм и длиной от 40 до 60 мм (рисунок 6).



а – сверху, б – снизу.

Рисунок 6 – Внешний вид слитка закристаллизованного расплава

2.2 Рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия

Однородность распределения легирующих компонентов в объёме твёрдых растворов контролировали методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Данный метод основан на возбуждении атомов исследуемого материала первичным электронным пучком, в результате чего генерируется характеристическое рентгеновское излучение, анализ спектра которого позволяет определить качественный и количественный состав образца. Определение количественного элементного состава по длине кристаллов выполняли на сканирующем электронном микроскопе JEOL 5910 LV с энергодисперсионной приставкой INCA. Полученные данные об атомном соотношении элементов пересчитывали в мольное содержание соответствующих оксидов.

2.3 Метод рентгеновской дифрактометрии

Рентгеновская дифрактометрия, основанная на явлении дифракции рентгеновского излучения на кристаллографических плоскостях, применялась для определения фазового состава и расчёта параметров элементарной ячейки исследуемых материалов. Экспериментальные исследования выполняли на дифрактометре Bruker D8 Discover.

При подготовке к съёмке сначала монокристалл ориентировали по плоскости (100) с точностью $\pm 2^\circ$. От ориентированных кристаллов отрезали пластины толщиной (1 – 2) мм. Последующий рентгеноструктурный анализ образцов выполняли в геометрии $2\theta/\omega$ в диапазоне углов 2θ от 20° до 140° . Для определения параметров кристаллической решётки снимали профиль дифракционного отражения (600) в диапазоне 2θ от 120° до 135° , с шагом $0,02^\circ$ и временем накопления сигнала 1 с.

2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Метод просвечивающей электронной микроскопии в работе использовали для исследования фазового состава и структуры многокомпонентных кристаллов. Исследования проводили на просвечивающем электронном микроскопе JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Образцы для исследования готовили с помощью фокусированного ионного пучка.

Тетрагональная модификация диоксида циркония является производной от структуры типа флюорита и формируется за счёт смещения ионов кислорода от идеального положения в структуре флюорита. В зависимости от величины этого смещения различают t , t' и t'' тетрагональные фазы. Первые две фазы можно идентифицировать с помощью рентгенодифракционного анализа, а для обнаружения t'' -фазы обычно используют нейтронографию, электронную дифракцию или спектроскопию комбинационного рассеяния света. В данной

работе для обнаружения t'' -фазы использовали электронную дифракцию. Благодаря тому, что амплитуда рассеяния электронов на четыре порядка больше, чем у рентгеновских лучей, электронная дифракция позволяет более точно определять положение лёгких атомов внутри элементарной ячейки, содержащей тяжёлые атомы. Для различения кубической и тетрагональной симметрии кристаллической решётки диоксида образцы ориентировали вдоль осей зон $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ с помощью держателя образцов с двумя наклонами. Наличие или отсутствие определённых отражений, таких как $\{112\}$ и $\{011\}$, на электронограммах может указывать на то, обладает ли кристалл тетрагональной симметрией или нет. Электронограммы получали от локальных областей кристалла размером около 1 мкм. Для этого использовали селекторную диафрагму диаметром 120 мкм.

Плотность дислокаций в многокомпонентных кристаллах определяли по числу точек выхода дислокаций на поверхность фольги на изображениях, снятых в дифракционном контрасте. Плотность дислокаций рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{N}{2F} \quad (15)$$

где ρ – плотность дислокаций в см^{-2} ;

N – число точек выхода дислокаций на поверхность фольги;

F – площадь кадра в см^2 .

2.5 Метод импедансной спектроскопии

Для измерения электрофизических характеристик материалов при различных температурах использовали анализатор частотного отклика Solartron 1260 с электрохимическим интерфейсом SI 1287. Подготовка образцов для измерений проводилась следующим образом:

– От предварительно ориентированных пластин отрезали образцы квадратной формы с приблизительными размерами в 7x7 мм и толщиной 0,5 мм, после чего с помощью микрометра измеряли их прецизионные геометрические параметры;

– На противоположные грани полученных пластин наносили платиновую пасту и закрепляли платиновую проволоку. Для формирования токосъёмных электродов образцы подвергали термообработке в муфельной печи при температуре 950 °С в течение 30 минут, при этом скорость нагрева и охлаждения печи составляла 3 часа;

– Подготовленный образец с платиновыми электродами помещали в измерительную ячейку, расположенную внутри трубчатой печи и подключали к электрохимическому интерфейсу.

Измерения проводились в температурном диапазоне (300 – 950) °С с шагом в (25 – 50) °С и частотном диапазоне от 0,1 Гц до 1 МГц при амплитуде 24 мВ. Для достижения температурного равновесия все измерения выполняли в режиме охлаждения образца – в направлении от высоких температур к низким. Для получения и моделирования годографов импеданса использовали программное обеспечение ZPlot v3.5h и ZView v4.0c (Scribner Associates Inc.). При температурах выше (400 – 450) °С использовали модель с последовательным соединением L-R-(RC)x3, где L – индуктивность, R – резистор, (RC) – RC-замещение (вместо ёмкости используется CPE-элемент). При (300 – 450) °С используются и сравниваются модели R-(RC)x3 (для моделирования всей кривой) и C-(RC) (для моделирования узкого диапазона в точке перехода высокочастотной дуги в низкочастотную область). Эквивалентные схемы моделей и соответствующие им годографы показаны на рисунках 7 и 8. Первичная оценку сопротивления образца в высокотемпературной области определяли как $\min(Z')$ для всей кривой, а в низкотемпературной – как значение R в модели C-(RC).

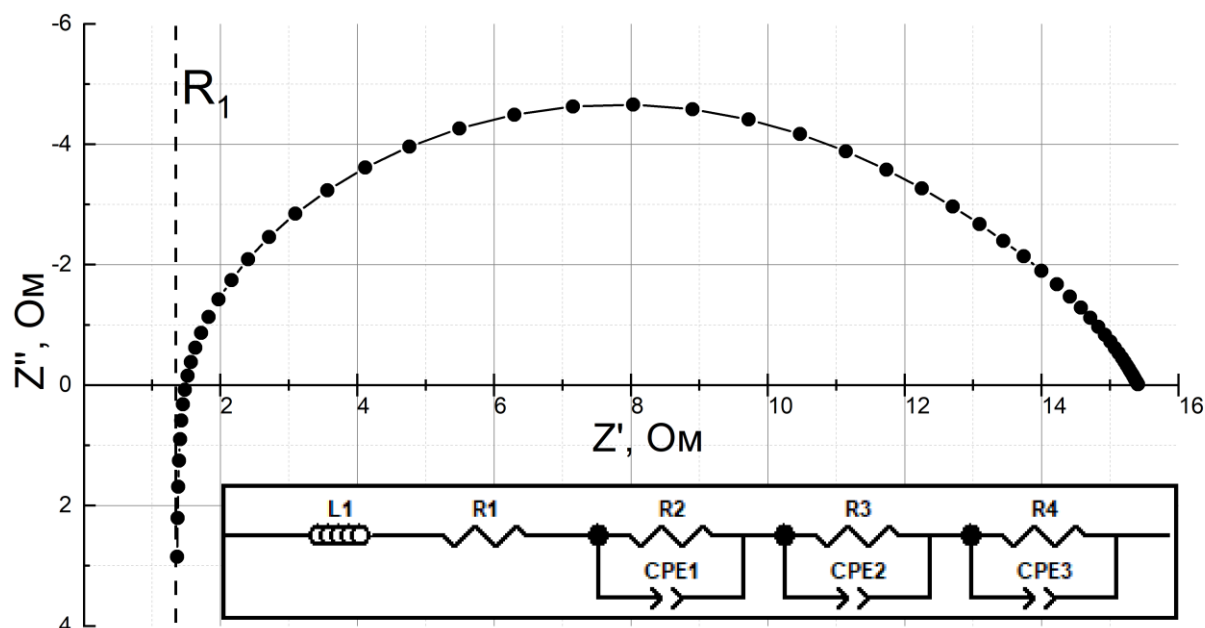


Рисунок 7 – Пример годографа импеданса, снятого при 900 °С, и модель L-R-(RC)x3, используемая для подгонки кривой. Сопротивление электролита соответствует значению R_1

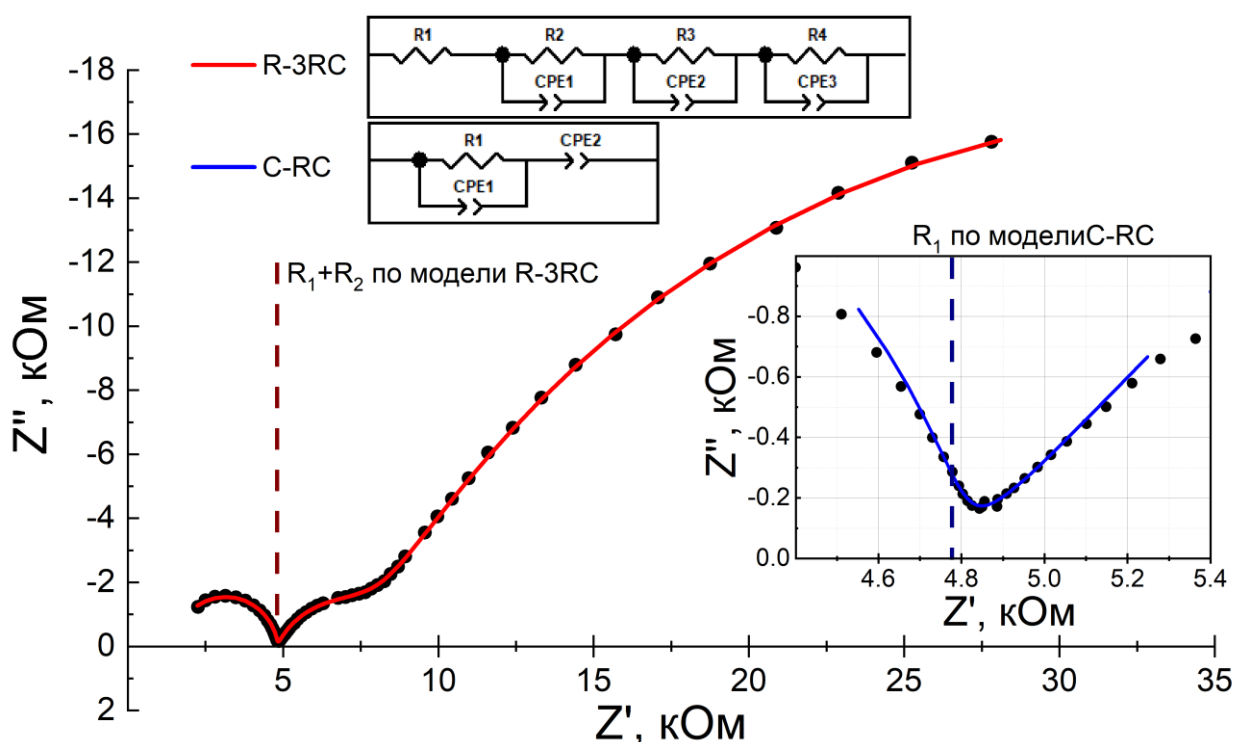


Рисунок 8 – Пример годографа импеданса, снятого при 350 °С. Модели: C-RC, используемая для подгонки части кривой, и R-(RC)x3, используемая для подгонки всей кривой. Для модели C-(RC) сопротивлению электролита соответствует значение R_1 , для модели R-(RC)x3 сопротивление электролита равно сумме R_1+R_2

По полученному значению сопротивления образца и его геометрическим размерам вычисляется удельная проводимость по формуле:

$$\sigma = \frac{h}{l_1 l_2 R} \quad (16)$$

где h – толщина пластины;

l_1 и l_2 – стороны квадратной пластины;

R – сопротивление.

2.6 Статистический анализ расчётных величин

Обозначения: α_i – абсолютная ошибка измерения величины « i », α_i/i – относительная ошибка измерения величины « i ».

Расчёт погрешности измерения удельной проводимости проводился в несколько этапов. 1 этап – расчёт погрешности измерения сопротивления в зависимости от температуры. Исходя из предполагаемой зависимости удельной проводимости от температуры (3) может быть получено выражение для температурной зависимости сопротивления образца, имеющее следующий вид:

$$R = \frac{hT}{l_1 l_2 A} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \quad (17)$$

где h – толщина пластины;

l_1 и l_2 – стороны квадратной пластины;

T – абсолютная температура в К;

A – коэффициент из формулы (3);

E_a – энергия активации;

k – константа Больцмана.

Поскольку в процессе измерений изменяется только температура, относительная погрешность сопротивления определяется так:

$$\frac{\alpha_R^T}{R} = \left(\frac{E_a}{kT} - 1 \right) \frac{\alpha_T}{T} \quad (18)$$

Стоит отметить, что в действительности энергия активации меняется от температуры, поэтому для её определения экспериментальные данные аппроксимируют в рамках двухбарьерной модели с последующим вычислением производной при каждом температурном значении:

$$E_a(T) = \frac{1}{c} \frac{d(\ln(\sigma T))}{dT_r} (T) \quad (19)$$

Здесь и в дальнейшем $c = e/1000k \approx 11,604$;

T_r – обратная температура $1000/T$.

2 этап – определение погрешности моделирования и общей погрешности сопротивления. Погрешность при первичной оценке по годографу α_R^z определяется либо как половина разности между $\min(Z')$ и R по модели (для высоких температур), либо как разница значений R для модели C-(RC) и R для модели R-(RC)x3 (для низких температур). На основании выполненных расчётов далее вычисляют:

$$\frac{\alpha_R}{R} = \max \left(\frac{\alpha_R^z}{R}, \frac{\alpha_R^T}{R} \right) \quad (20)$$

3 этап – расчёт относительной погрешности определения удельной проводимости материала проводят по следующей формуле:

$$\frac{\alpha_\sigma}{\sigma} = \sqrt{\left(\frac{\alpha_h}{h} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_{l_1}}{l_1} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_{l_2}}{l_2} \right)^2 + \left(\frac{\alpha_R}{R} \right)^2} \quad (21)$$

В данной работе погрешности α_h , и α_l равны, и приняты за $\pm 0,02$ мм. Наибольший вклад в погрешность вносят параметры толщины пластины и сопротивление образца.

2.7 Моделирование температурной зависимости проводимости

Моделирование температурной зависимости проводимости выполняли на основе двухбарьерной модели ионного транспорта [31]. Исходная формула (12) была модифицирована для улучшения сходимости расчётов следующим образом:

$$\ln(\sigma T) = -\ln(\exp(cE_1 T_r + b_1) + \exp(cE_2 T_r + b_2)) \quad (22)$$

где b_1 и b_2 соответственно равны $-\ln(\gamma_1)$ и $-\ln(\gamma_2)$.

Ограничением двухбарьерной модели является присутствие эмпирических коэффициентов γ_1 и γ_2 , не имеющих прямой физической интерпретации. С целью придания модели больше физического смысла было выполнено её математическое преобразование. Путём алгебраических преобразований в уравнении (12), включающих суммирование и вынесение за скобки $\gamma_1 \cdot \exp(-E_1/kT)$, коэффициент γ_1 был представлен как $4e^2 D_0 n_V / k$. Это позволило получить следующее модифицированное выражение:

$$\sigma T = \frac{4e^2 D_0 n_V}{k} \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{\Delta E}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)} \quad (23)$$

Здесь D_0 – предельный коэффициент диффузии;

n_V – общая концентрация вакансий;

ΔE – разница между E_1 и E_2 в изначальной модели;

T_0 – температурная граница между высокотемпературной областью, где

доминирует первый барьер E_1 , и низкотемпературной областью, где доминирует E_2 .

Такая модель обеспечивает получение значений энергий активации, полностью идентичных результатам расчёта по базовому уравнению (12). В дальнейшем для удобства анализа экспериментальных данных полученная зависимость была преобразована в функцию в аррениусовских координатах:

$$\ln(\sigma T) = \ln\left(\frac{4e^2 n_V}{k}\right) + D' - cE_1 T_r - \ln(1 + \exp(c\Delta E(T_r - T_{r0}))) \quad (24)$$

где $D' = \ln(D_0)$;

$$T_{r0} = 1000/T_0.$$

Практическое применение данных моделей требует предварительного определения параметров n_V и n_R , представляющих собой объёмные концентрации вакансий и катионов стабилизатора соответственно. Для кристаллической структуры типа флюорита, при известной доле атомов стабилизатора в решётке $n_{ат}$ и объёме элементарной ячейки $V_{реш}$, объёмная концентрация примесных атомов рассчитывается по следующему уравнению:

$$n_R = \frac{4n_{ат}}{V_{реш}} = 4 \cdot \frac{2n}{1+n} \cdot \frac{1}{abc} \quad (25)$$

где n – мольная доля R_2O_3 (R_2O_2 для составов с Mg);

a , b и c – параметры решётки ($a = b = c$ для кубической, $a = b \neq c$ для тетрагональной).

Концентрация кислородных вакансий (n_V) находится в строгой стехиометрической зависимости от общего содержания катионов-стабилизаторов (n_R) с учётом их зарядового состояния. В случае легирования исключительно трёхвалентными катионами редкоземельных элементов вхождение каждых двух ионов стабилизатора сопровождается генерацией

одной кислородной вакансии, что определяется соотношением $n_V = 0,5 \cdot n_R$. Для многокомпонентных эквимольных растворов, содержащих Mg, соотношение выглядит так: $n_V = (0,6 \pm 0,01) \cdot n_R$ (замещение Mg^{2+} позиций циркония приводит к образованию одной вакансии на каждый ион магния). При введении в многокомпонентный раствор оксида тербия расчёт дефектной структуры осложняется переменной валентностью катионов (Tb^{3+}/Tb^{4+}). Расчёт величины $n_V = 0,49 \cdot n_R$ для многокомпонентного раствора содержащего оксид тербия выполнялся с учётом доверительного интервала возможных флуктуаций концентрации легирующих компонентов и содержания TbO_2 около 10 %.

Глава 3. Влияние диоксида церия на фазовый состав и транспортные характеристики многокомпонентных твёрдых электролитов на основе диоксида циркония

Y_2O_3 и Sc_2O_3 являются самыми распространёнными оксидами для стабилизации высокотемпературных фаз на основе ZrO_2 . Однако твёрдые растворы систем $Y_2O_3-ZrO_2$ и $Sc_2O_3-ZrO_2$ имеют недостатки, которые возможно устранить за счёт дополнительного легирования и образования многокомпонентных твёрдых растворов на основе диоксида циркония. Одной из перспективных легирующих добавок является диоксид церия CeO_2 . Ионный радиус Ce^{4+} (0,97 Å) больше ионного радиуса Zr^{4+} (0,84 Å), но гораздо меньше чем Ce^{3+} (1,143 Å) поэтому при образовании твёрдого раствора ионы Ce^{4+} будут действовать как дополнительный стабилизатор структуры, но вносить меньшие искажения в кристаллическую решётку, чем Ce^{3+} . Также можно предположить, что катион Ce^{4+} не должен образовывать кластеры «вакансия-катион стабилизатора» за счёт равного заряда с катионом Zr^{4+} [36], и единственным фактором, влияющим на подвижность анионов, останется взаимодействие «вакансия-вакансия».

Влиянию CeO_2 на свойства твёрдых растворов на основе ZrO_2 посвящено достаточно много исследований [73, 90-92, 95, 99, 100], в которых отмечается положительное воздействие оксида церия на структуру и свойства полученной керамики. Однако важно отметить, что большинство исследований было сосредоточено на свойствах керамических материалов, в которых важную роль на свойства материалов оказывают размер зерна, качество спекания и распределение легирующей примеси в объёме зерна. Последний фактор становится критическим в случае добавления диоксида церия, поскольку данная легирующая добавка склонна сегрегироваться по границам зёрен [73]. Подобное явление осложняет определение конкретных факторов, улучшающих свойства керамики, содержащей оксид церия.

Исследование монокристаллических твёрдых растворов позволяет пренебречь влиянием границ зёрен и гарантирует равномерное распределение стабилизаторов в объёме матрицы. Данный подход позволяет корректно и однозначно выявить изолированное влияние легирования оксидом церия на кинетику кислород-ионного переноса, фазовую стабилизацию и эксплуатационный ресурс твёрдых электролитов на основе диоксида циркония.

3.1 Твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Введение оксида церия в систему $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ выполняли с целью повышения электропроводности и стабильности твёрдых электролитов. Проведено изучение фазового состава, структуры и транспортных характеристик кристаллов диоксида циркония, содержащих (8–10) мол.% Y_2O_3 , дополнительно легированных 0,5 или 1,0 мол.% CeO_2 . Составы твёрдых растворов и используемые в дальнейшем краткие обозначения данных составов приведены в таблице 2. При выборе составов кристаллов для исследований исходили из следующих соображений: содержание Y_2O_3 выбрано исходя из высоких значений проводимости в бинарной системе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Концентрация CeO_2 была ограничена 1 мол.%, так как при большей концентрации оксид церия неоднородно распределяется по длине кристаллов из-за оттеснения ионов Се от фронта кристаллизации при выращивании кристаллов. Эффективный коэффициент распределения ионов церия в твёрдых растворах $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ при направленной кристаллизации расплава равен 0,5 [147, 148]. В работе проведено сравнение полученных результатов с данными для бинарных твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ сопоставимых составов.

Таблица 2 – Состав и обозначение выращенных монокристаллов

Состав	Обозначение
$Zr_{0,847}Y_{0,148}Ce_{0,005}O_{1,926}$	0.5Ce8YSZ
$Zr_{0,843}Y_{0,148}Ce_{0,009}O_{1,926}$	1Ce8YSZ
$Zr_{0,830}Y_{0,165}Ce_{0,005}O_{1,917}$	0.5Ce9YSZ
$Zr_{0,826}Y_{0,165}Ce_{0,009}O_{1,917}$	1Ce9YSZ
$Zr_{0,814}Y_{0,182}Ce_{0,005}O_{1,909}$	0.5Ce10YSZ
$Zr_{0,809}Y_{0,182}Ce_{0,009}O_{1,909}$	1Ce10YSZ

Выращенные кристаллы имели конусообразную столбчатую форму с характерными размерами 50 мм в высоту и 20 мм в максимальном сечении (рисунок 9). Кристаллы, легированные оксидом церия, обладали красновато-жёлтым оттенком. Наличие такой окраски связано с широкой полосой поглощения в области 460 нм, которую приписывают переходу $4f \rightarrow 5d$ иона Ce^{3+} [149].



а



б

а – 10YSZ, б – 8Y1CeSZ.

Рисунок 9 – Внешний вид кристаллов

На полученных кристаллах был проведён контроль распределения стабилизирующих оксидов вдоль длины кристалла с помощью энергодисперсионной спектроскопии. Распределение компонентов твёрдого раствора для кристалла 1Ce8YSZ в мол.% показано на рисунке 10:

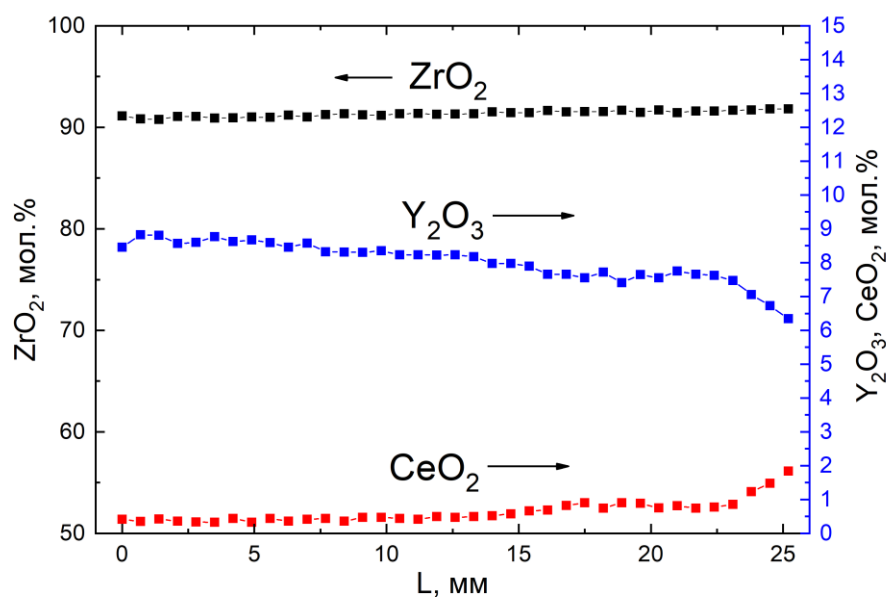


Рисунок 10 – Распределение легирующих примесей вдоль длины кристаллита для состава 1Ce8YSZ

Основная причина оттеснения ионов церия заключается в том, что синтез монокристаллов происходит при температурах выше 2500 °С. В этих условиях происходит восстановление ионов церия до Ce^{3+} . Поскольку ионный радиус катиона Ce^{3+} существенно превышает радиус Zr^{4+} , в процессе направленной кристаллизации он интенсивно оттесняется фронтом роста в остаточный расплав. Характерный красно-жёлтый цвет кристаллов непосредственно после ростового процесса обусловлен присутствием в них ионов Ce^{3+} .

На рисунке 11 приведён спектр ближней структуры края рентгеновского поглощения (XANES) ионов Ce в кристалле 1Ce10YSZ. Для сравнения также приведён спектр ионов Ce^{3+} в алюмогаллий-гадолиниевом гранате [150].

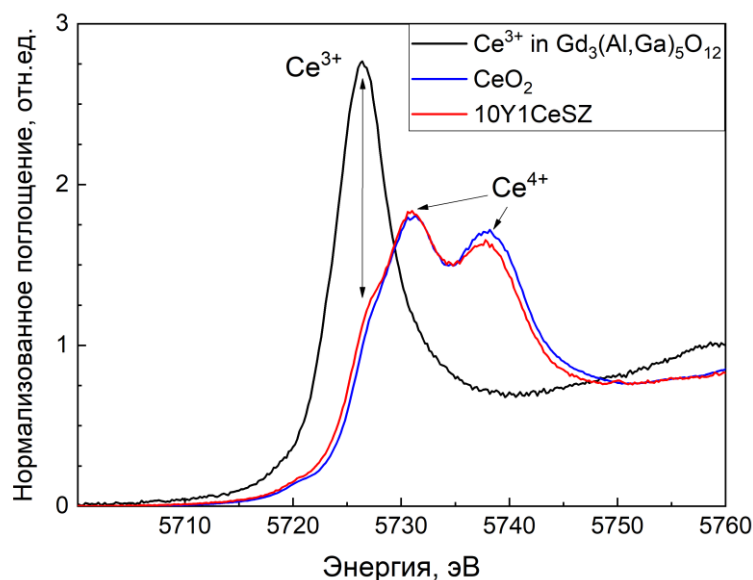


Рисунок 11 – Спектр XANES ионов Ce в кристалле 1Ce10YSZ и алюмогаллий-гадолиниевом гранате

XANES спектр на рисунке 11 состоит из двух явно выраженных полос поглощения с максимумами на 5731 и 5737 эВ, соответствующих ионам Ce^{4+} [151]. Кроме того, в области 5728 эВ, соответствующей иону Ce^{3+} наблюдается уширение полосы поглощения (отмечено стрелкой на рисунке), что также свидетельствует о наличии в кристаллах ионов Ce^{3+} . Таким образом, в выращенных кристаллах церий присутствует как в виде ионов Ce^{4+} , так и в виде ионов Ce^{3+} , причём ионов Ce^{4+} заметно больше. Этот результат, а также имеющиеся в литературе данные [152-154], дают основания при дальнейшем рассмотрении считать, что в кристаллах оксид церия находится в основном в виде Ce^{4+} .

По данным рентгенодифрактометрического фазового анализа все выращенные кристаллы были однофазными и имели флюоритовую кубическую структуру. Дифрактограмма кристалла 1Ce10YSZ приведена на рисунке 12. На дифрактограмме видны отражения от плоскости $\{001\}$. Данная дифрактограмма является типичной для всех выращенных кристаллов.

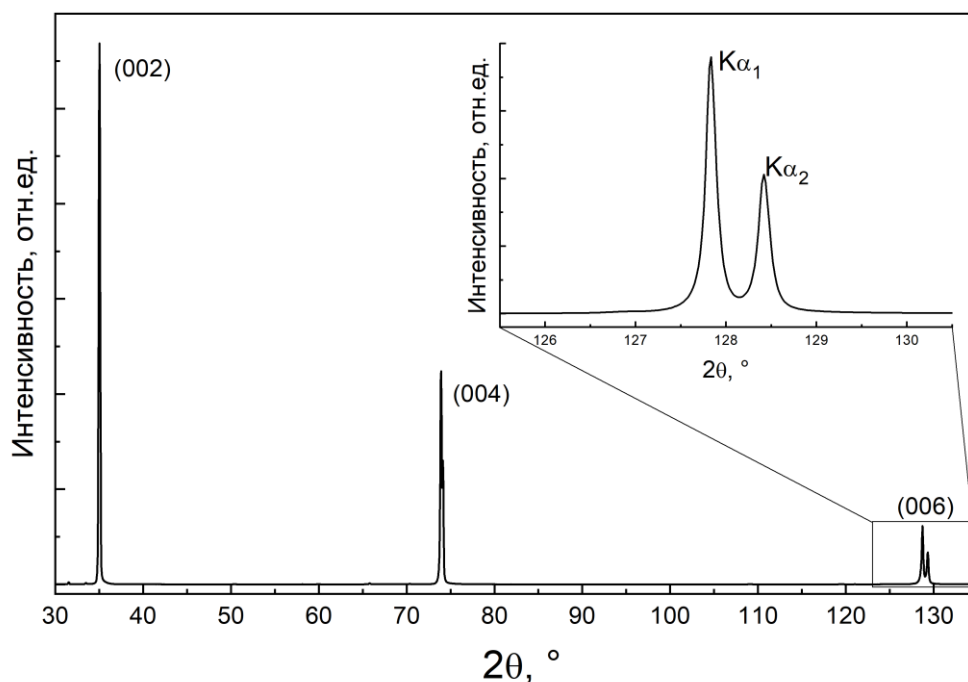


Рисунок 12 – Дифрактограмма образца, вырезанного из кристалла 1Ce10YSZ перпендикулярно оси $\langle 001 \rangle$

На рисунке 13 приведено изменение периода решётки исследуемых кристаллов. Представленные данные указывают на то, что увеличение содержания оксидов иттрия и церия в твёрдом растворе приводит к закономерному расширению кристаллической решётки. Данный характер изменений обусловлен кристаллохимическими факторами, а именно замещением катионов матрицы Zr^{4+} (ионный радиус $r = 0,84 \text{ \AA}$) на более крупные ионы Ce^{4+} ($r = 0,97 \text{ \AA}$) и Y^{3+} ($r = 1,019 \text{ \AA}$). Интересно отметить, что несмотря на то, что оксид церия оказывает большее влияние на увеличение параметра решётки, чем оксид иттрия. Это можно объяснить тем, что в отличие от изовалентного замещения Zr^{4+} на Ce^{4+} , гетеровалентное замещение Zr^{4+} на Y^{3+} приводит к образованию в анионной подрешётке кислородных вакансий, которые частично компенсируют размерный фактор.

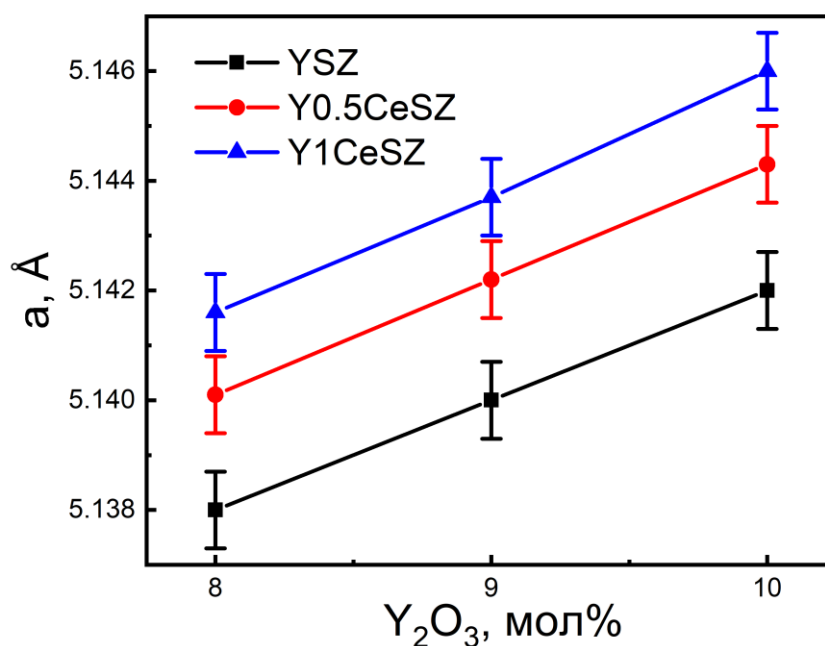
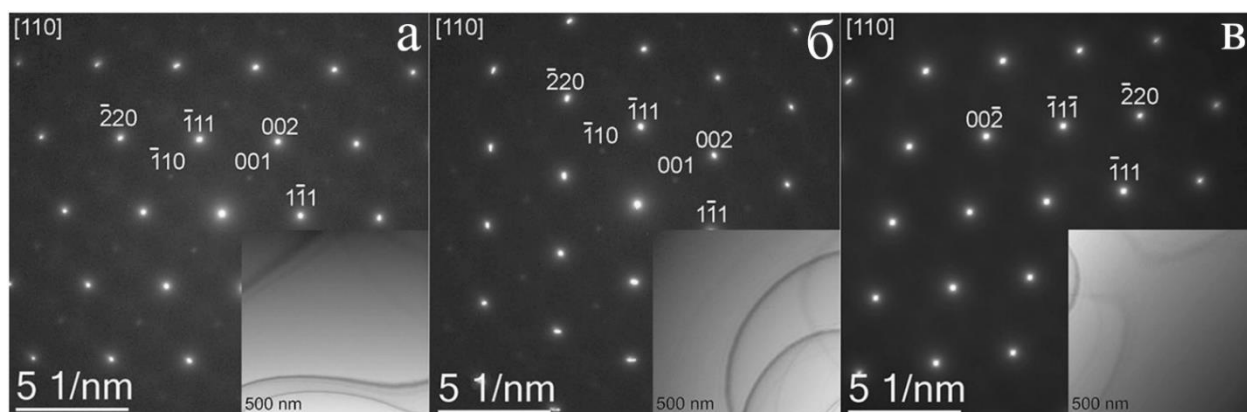


Рисунок 13 – Параметры решётки $xYyCeSZ$ ($x = 8, 9, 10$; $y = 0, 0,5, 1$)

Исследование структуры и фазового состава кристаллов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в кристаллах всех серий отсутствуют протяжённые дефекты кристаллической решётки и инородные фазовые включения. На электронограммах кристаллов 8YSZ и 9YSZ дополнительно легированных 0,5 или 1,0 мол.% CeO_2 присутствовали слабые рефлексы типа 110 и 112. Появление этих дополнительных рефлексов свидетельствует о локальном смещении ионов кислорода из идеальных позиций анионной подрешётки флюорита, что приводит понижению симметрии кристаллической решётки. Для кристаллов 0.5Ce10YSZ и 1Ce10YSZ дополнительные рефлексы 110 и 112 не наблюдали. Электронограммы от кристаллов 0.5Ce10YSZ и 1Ce10YSZ соответствовали структуре флюорита. На рисунке 14, в качестве примера, приведены электронограммы и структура кристаллов 1Ce8YSZ, 1Ce9YSZ и 1Ce10YSZ.



а – 1Ce8YSZ, б – 1Ce9YSZ, в – 1Ce10YSZ.
Рисунок 14 – Электронограммы вдоль оси зоны [110]

Таким образом, анализ электронограмм показал, что только кристаллы 0.5Ce10YSZ и 1Ce10YSZ имеют кубическую флюоритовую структуру. Остальные кристаллы не являются кубическими, а представляют собой структуру псевдокубической t'' -фазы, в которой ионы кислорода незначительно смещены вдоль оси «с» кристалла.

Методом импедансной спектроскопии была измерена ионная проводимость всех образцов в диапазоне (350 – 900) °C с шагом 50 градусов. Графики ионной проводимости в координатах Аррениуса и сравнение проводимости всех составов при 900 °C показаны на рисунках 15 и 16 соответственно.

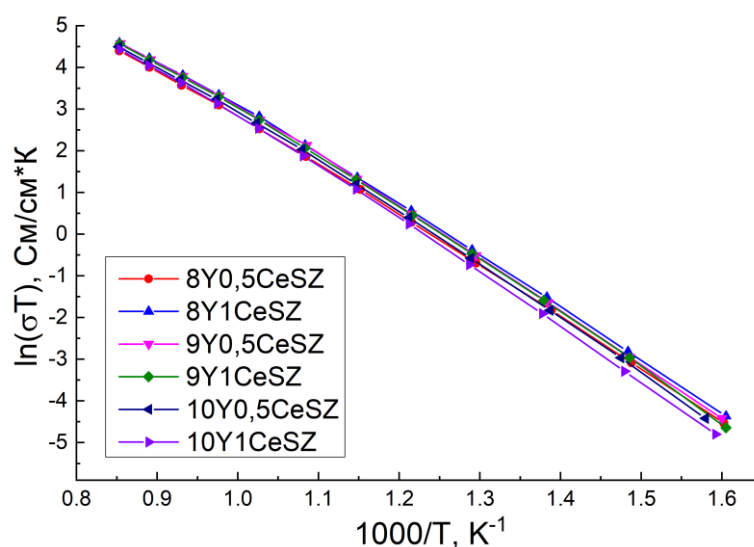


Рисунок 15 – Ионная проводимость составов $xYyCeSZ$ в координатах Аррениуса

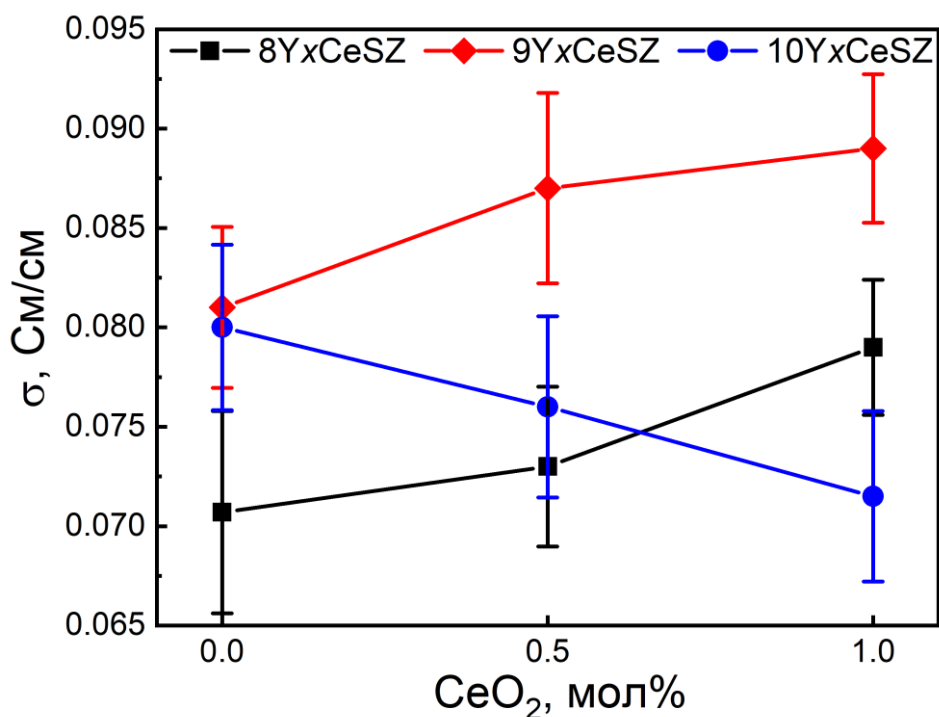


Рисунок 16 – Ионная проводимость составов $x\text{Y}_2\text{CeSZ}$ в зависимости от содержания церия и иттрия при 900 °C

Как следует из рисунка 16, добавление CeO_2 к кристаллам, содержащим 8 и 9 мол.% Y_2O_3 приводит к увеличению ионной проводимости твёрдых растворов. Стоит указать, что при одинаковом содержании стабилизаторов проводимость образцов $1\text{Ce}8\text{YSZ}$ соизмерима с проводимостью 9YSZ , тогда как для монокристаллов $1\text{Ce}9\text{YSZ}$ наблюдаются более высокие значения проводимости по сравнению с составом 9YSZ .

Добавление CeO_2 к кристаллам, содержащим 10 мол.%, приводит к уменьшению высокотемпературной проводимости, т.е. влияние замещения ионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} проявляется различным образом в зависимости от содержания стабилизирующего оксида иттрия.

При дополнительном введении CeO_2 в кристаллы, содержащие 8 и 9 мол.% Y_2O_3 увеличение проводимости можно объяснить тем, ионный радиус Ce^{4+} (0,97 Å) больше ионного радиуса Zr^{4+} (0,84 Å) и более близок к ионному радиусу Y^{3+} (1,019 Å). Это приводит к увеличению параметра кристаллической решётки и уменьшению деформации кристаллической решётки, что по данным [155-157] может приводить к уменьшению вероятности нахождения

кислородных вакансий вблизи трёхвалентного иона Y^{3+} и увеличению вероятности локализации кислородных вакансий в первой координационной сфере Zr^{4+} . Полагают, что это может снизить вероятность кулоновского взаимодействия между кислородной вакансией и трёхвалентным катионом [158]. Все вышеперечисленные рассуждения справедливы и для кристаллов $xCe10YSZ$. Тем не менее, в этой системе замещение катионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} вызывает противоположный эффект в электрофизических свойствах, приводя к снижению высокотемпературной проводимости. Кроме того, введение CeO_2 в кристаллы твёрдых растворов ZrO_2 - Y_2O_3 не приводит к изменению энергии активации ни в высокотемпературной (E_1) ни в низкотемпературной области (E_2). Поэтому логично предположить, что имеется, по крайней мере, ещё один фактор, определяющий величину проводимости, а именно, кристаллическая структура. Действительно, по данным ПЭМ, из всех твёрдых растворов, только кристаллы $0.5Ce10YSZ$ и $1Ce10YSZ$ имеют флюоритовую структуру (с-фаза). Мы полагаем, что наблюдаемые изменения проводимости могут быть связаны со структурными изменениями ($t'' \rightarrow c$) в кристаллах. Подобное уменьшение проводимости при аналогичном изменении структуры наблюдали в кристаллах системы ZrO_2 - Y_2O_3 [159].

Исследование влияния оксида церия на стабильность твёрдых электролитов показало, что дополнительное введение CeO_2 в твёрдые растворы ZrO_2 - Y_2O_3 оказывает значительное влияние на долговременную высокотемпературную стабильность ионной проводимости кристаллов (рисунок 17).

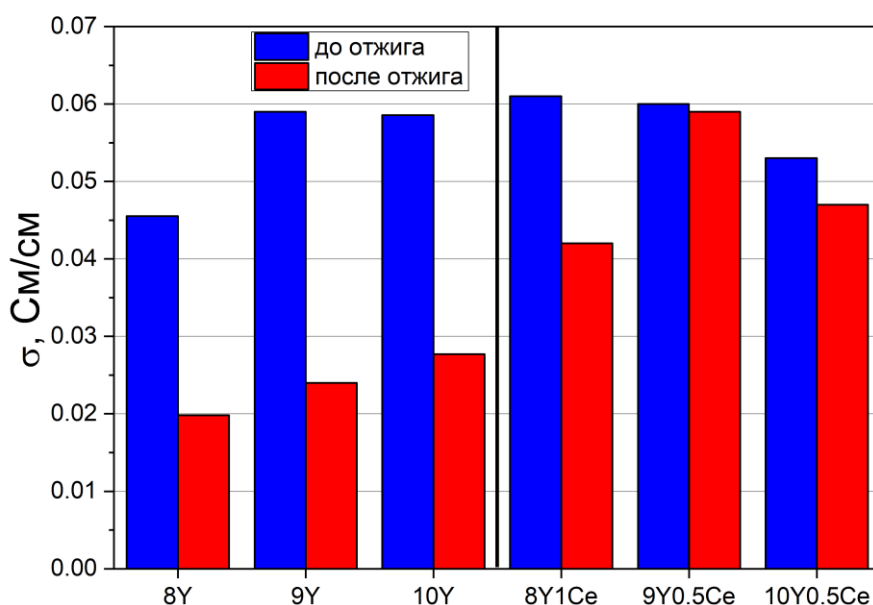


Рисунок 17 – Ионная проводимость при 850 °C составов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ до и после отжига при температуре 1000 °C в течение 400 часов

Электропроводность монокристаллов, дополнительно легированных CeO_2 , после высокотемпературного отжига в 2-3 раза превышает аналогичные показатели бинарных твёрдых растворов системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. Так, для состава 1Ce8YSZ относительное падение проводимости в результате термического старения составило порядка 30 %, в то время как для образца 8YSZ этот параметр достигает 60 %. Наивысшую стабильность транспортных характеристик демонстрирует твердый раствор 0.5Ce9YSZ, степень деградации которого не превышает 5 %. В случае состава 0.5Ce10YSZ изменение величины проводимости после длительного отжига составило около 10 %.

Таким образом, исследование монокристаллов твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ показало, что в выращенных кристаллах оксид церия присутствует как в виде ионов Ce^{4+} , так и в виде ионов Ce^{3+} , причем ионов Ce^{4+} заметно больше. По данным рентгенодифрактометрического фазового анализа все кристаллы были однофазными и имели флюоритовую кубическую структуру. При этом линейное увеличение параметра решётки наблюдалось как с увеличением концентрации Y_2O_3 , так и с увеличением концентрации CeO_2 .

Это указывает на то, что CeO_2 входит в кристаллическую решётку с образованием твёрдого раствора. Уточнение кристаллической структуры твёрдых растворов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что кубической флюоритовой кристаллической структурой обладают только два кристалла – $0.5\text{Ce}10\text{YSZ}$ и $1\text{Ce}10\text{YSZ}$. Остальные кристаллы имели тетрагональную симметрию t'' - фазы. Показано также, что увеличение содержания CeO_2 приводит к уменьшению тетрагонального искажения анионной подрешётки и приближению структуры t'' -фазы к высокосимметричной кубической фазе. Исследование ионной проводимости кристаллов показало, что замещение ионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} проявляется различным образом в зависимости от содержания стабилизирующего оксида иттрия. Так, добавление CeO_2 к кристаллам, содержащим 8 и 9 мол.% Y_2O_3 приводит к увеличению высокотемпературной проводимости, а добавление CeO_2 к кристаллам, содержащим 10 мол.% – к её уменьшению. В исследованном диапазоне составов максимальной проводимостью обладали кристаллы, легированные 1 мол.% CeO_2 и содержащие 8 и 9 мол.% Y_2O_3 , т.е. кристаллы, имеющие структуру t'' -фазы. Дополнительное введение CeO_2 в твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ приводит к повышению устойчивости твёрдых растворов к длительной термообработке. Полученные результаты опубликованы в [160].

3.2 Твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Анализ литературных данных показал, что введение в твёрдые растворы диоксида циркония оксида скандия заметно повышает высокотемпературную проводимость твёрдых электролитов, однако в этом случае возникают проблемы со стабилизацией кубической фазы. Дополнительное введение оксида церия в твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ не приводило к формированию кубической фазы во всём объёме кристаллов [49, 148]. Поэтому в качестве

дальнейшей стратегии оптимизации свойств было выбрано увеличение числа компонентов твёрдых растворов в сочетании с легированием оксидом церия.

Дополнительное солегирование (1–2) мол.% Y_2O_3 повышает стабильность кубических твёрдых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$, но одновременно снижает ионную проводимость твёрдого электролита [53, 69, 102]. Другим оксидом, подавляющим кубическо-ромбоэдрическое превращение и стабилизирующим кубическую фазу, является Yb_2O_3 [53, 101, 103]. Кроме того, введение Yb_2O_3 в бинарные твёрдые растворы ZrO_2 - Sc_2O_3 способствует улучшению транспортных характеристик и повышает долговременную термическую стабильность проводимости твёрдых электролитов [161].

Поэтому для изучения влияния легирования оксидом церия были выбраны твёрдые растворы ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 . Содержание Sc_2O_3 в многокомпонентных составах ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 - CeO_2 было ограничено двумя концентрациями 9 и 9,5 мол.% на основании данных приведенных в [66], где отмечается, что керамика с 9,3 мол.% Sc_2O_3 показывает наивысшую ионную проводимость. Концентрация CeO_2 была ограничена 0,5 мол.%, в то время как содержание Yb_2O_3 изменяли от 0,5 до 2 мол.%. Стехиометрические составы синтезированных многокомпонентных твёрдых растворов и их принятые сокращенные обозначения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Составы и обозначения многокомпонентных твёрдых растворов ZrO_2 - Sc_2O_3 - Yb_2O_3 - CeO_2

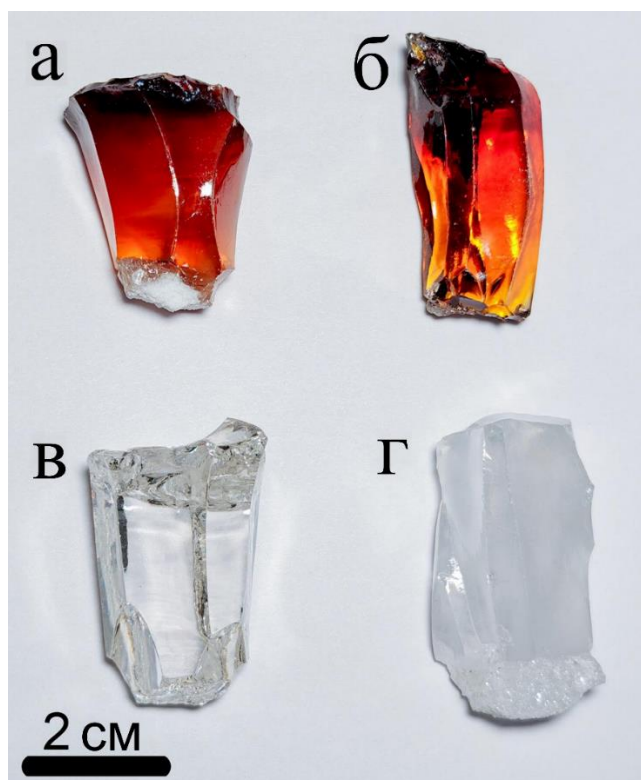
Состав	Обозначение
$Zr_{0,822}Sc_{0,164}Yb_{0,009}Ce_{0,005}O_{1,913}$	9Sc0.5Yb0.5CeSZ
$Zr_{0,814}Sc_{0,164}Yb_{0,018}Ce_{0,005}O_{1,909}$	9Sc1Yb0.5CeSZ
$Zr_{0,805}Sc_{0,163}Yb_{0,027}Ce_{0,005}O_{1,905}$	9Sc1.5Yb0.5CeSZ
$Zr_{0,797}Sc_{0,162}Yb_{0,036}Ce_{0,005}O_{1,901}$	9Sc2Yb0.5CeSZ
$Zr_{0,814}Sc_{0,173}Yb_{0,009}Ce_{0,005}O_{1,909}$	9.5Sc0.5Yb0.5CeSZ
$Zr_{0,805}Sc_{0,172}Yb_{0,018}Ce_{0,005}O_{1,905}$	9.5Sc1Yb0.5CeSZ

Для сравнения полученных данных при сопоставимых условиях синтеза были выращены кристаллы трёхкомпонентных твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, составы которых приведены в таблице составов 4.

Таблица 4 – Составы и обозначения трёхкомпонентных твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$

Состав	Обозначение
$\text{Zr}_{0,826}\text{Sc}_{0,164}\text{Yb}_{0,009}\text{O}_{1,913}$	9Sc0.5YbSZ
$\text{Zr}_{0,818}\text{Sc}_{0,164}\text{Yb}_{0,018}\text{O}_{1,909}$	9Sc1YbSZ
$\text{Zr}_{0,810}\text{Sc}_{0,163}\text{Yb}_{0,027}\text{O}_{1,905}$	9Sc1.5YbSZ
$\text{Zr}_{0,802}\text{Sc}_{0,162}\text{Yb}_{0,036}\text{O}_{1,901}$	9Sc2YbSZ
$\text{Zr}_{0,818}\text{Sc}_{0,173}\text{Yb}_{0,009}\text{O}_{1,909}$	9.5Sc0.5YbSZ
$\text{Zr}_{0,810}\text{Sc}_{0,172}\text{Yb}_{0,018}\text{O}_{1,905}$	9.5Sc1YbSZ

На рисунке 18 приведен внешний вид некоторых выращенных кристаллов.

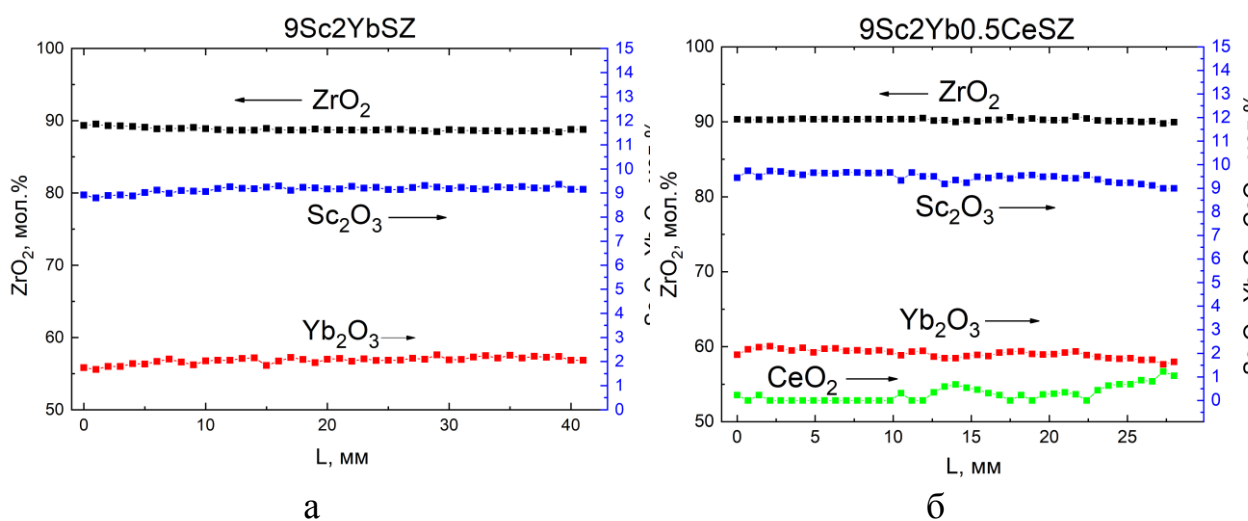


а – 9Sc0.5Yb0.5CeSZ, б – 9Sc1Yb0.5CeSZ, в – 9Sc1YbSZ, г – 9Sc0.5YbSZ.

Рисунок 18 – Внешний вид кристаллов

Кристаллы, не содержащие оксида церия, были бесцветными. Кристаллы, с концентрацией Yb_2O_3 равной 0,5 мол.%, были оптически неоднородны по объёму и содержали области с высоким светорассеянием. Увеличение концентрации Yb_2O_3 до 1 мол.% привело к получению полностью прозрачных кристаллов. Дальнейшее увеличение концентрации Yb_2O_3 не изменяло внешний вид кристаллов. Дополнительное введение в твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ 0,5 мол.% CeO_2 привело к окрашиванию кристаллов в красно-жёлтый цвет (рисунок 18а,б), что указывает на присутствие ионов Ce^{3+} в кристаллах [160]. Но добавление оксида церия практически не повлияло на оптическое качество кристаллов: так кристаллы с заметным рассеянием света оставались опалесцентными, а прозрачные кристаллы оставались прозрачными.

На рисунок 19 приведено распределение компонентов твёрдых растворов вдоль длины кристаллов.



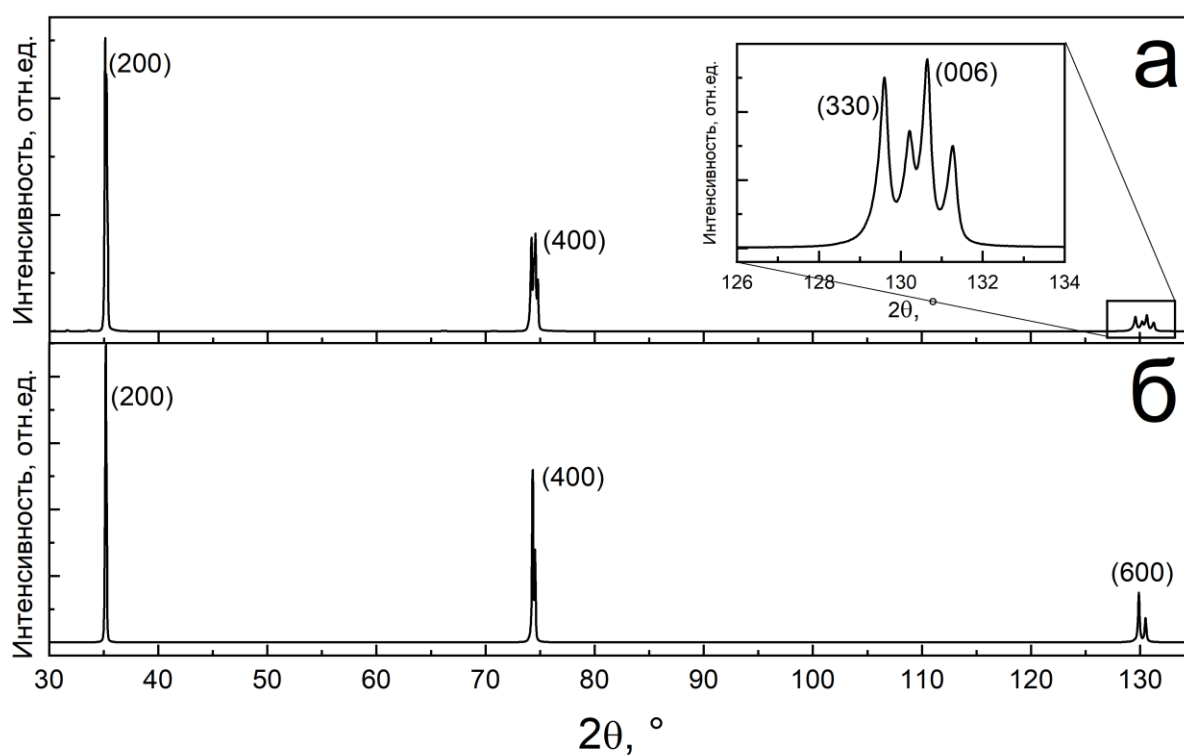
а – 9Sc2YbSZ, б – 9Sc2Yb0.5CeSZ.

Рисунок 19 – Распределение легирующих оксидов вдоль длины кристаллов

Как видно из данных, представленных на рисунке 19, кристалл 9Sc2YbSZ характеризуется равномерным распределением вдоль оси роста всех оксидов, входящих в его состав, и их концентрация соответствует концентрации оксидов в исходной смеси. Подобное распределение

компонентов было характерно и для всех исследуемых твёрдых растворов, за исключением многокомпонентных составов, содержащих оксид церия. В них наблюдалось оттеснение катионов церия фронтом кристаллизации, приводящее к их незначительному накоплению в верхней части выращенного кристалла. Так как средняя часть кристаллов наиболее точно соответствовала составу исходной шихты, именно из этой части кристаллов были вырезаны образцы для дальнейших исследований.

На рисунке 20 приведены рентгеновские дифрактограммы, а в таблице 5 периоды решётки многокомпонентных твёрдых растворов.



а – $9\text{Sc}_{0.5}\text{YbSZ}$, б – $9\text{Sc}_{1}\text{YbSZ}$.

Рисунок 20 – Рентгеновские дифрактограммы от ориентированных вдоль направления $\langle 100 \rangle$ пластин твёрдых растворов

Таблица 5 – Фазовый состав и периоды решётки $x\text{ScyYbSZ}$ и $x\text{ScyYb0.5CeSZ}$

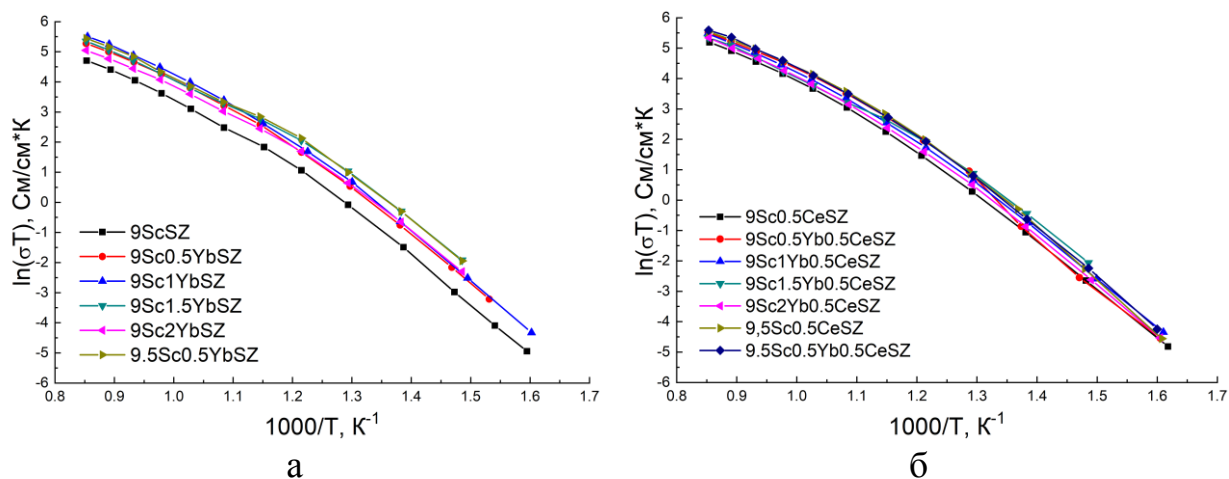
Образец	Фазовый состав*	Параметры решётки, Å		$c/\sqrt{2}a$
		a	c	
9Sc0.5YbSZ	t' c	3,597(1) 5,092(1)	5,106(1)	1,004
9Sc0.5Yb0.5CeSZ	t' c	3,598(1) 5,093(1)	5,102(1)	1,003
9Sc1YbSZ	c	5,094(1)		
9Sc1Yb0.5CeSZ	c	5,095(1)		
9Sc1.5YbSZ	c	5,096(1)		
9Sc1.5Yb0.5CeSZ	c	5,096(1)		
9Sc2YbSZ	c	5,097(1)		
9Sc2Yb0.5CeSZ	c	5,097(1)		
9.5Sc0.5YbSZ	t' c	3,597(2) 5,091(1)	5,105(2)	1,004
9.5Sc0.5Yb0.5CeSZ	c r	5,092(1) 3,564(2)	9,003(2)	

* t', c, r – тетрагональная, кубическая и ромбоэдрическая модификации диоксида циркония соответственно

Как видно из таблицы 5, кристаллы, содержащие 0,5 мол.% Yb_2O_3 , были двухфазными и представляли собой смесь тетрагональной (t') и кубической модификаций диоксида циркония. Степень тетрагональности фазы t' в кристаллах 9Sc0.5YbSZ и 9.5Sc0.5YbSZ составляла приблизительно 1,004. Увеличение концентрации Yb_2O_3 от 1 мол.% и выше приводило к стабилизации кубической фазы по всему объёму кристаллов. Одновременно с увеличением концентрации Yb_2O_3 в кристаллах наблюдалось линейное увеличение параметра решётки кубической фазы.

Добавление CeO_2 в твёрдые растворы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ приводило к изменению параметров решётки твёрдых растворов, но не оказало существенного влияния на фазовый состав кристаллов. Исключением является только состав 9.5Sc0.5YbSZ, введение в который CeO_2 привело к появлению ромбоэдрической фазы в кристаллах 9.5Sc0.5Yb0.5CeSZ.

На рисунке 21 приведены температурные зависимости проводимости многокомпонентных кристаллов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ (а) и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ (б) в координатах Аррениуса.

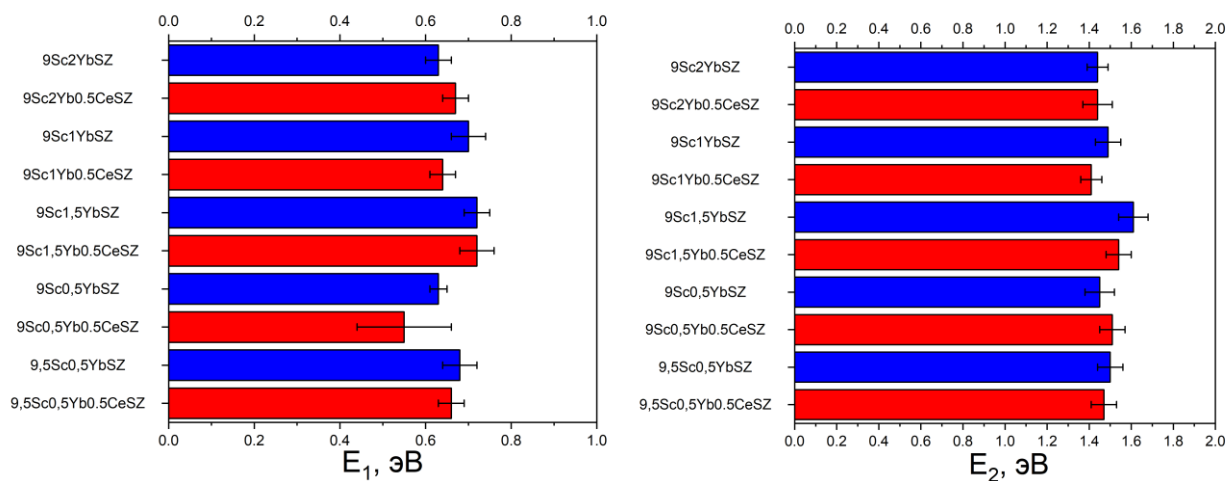


а – $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$, б – $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Рисунок 21 – Температурная зависимость проводимости многокомпонентных кристаллов в координатах Аррениуса

На аррениусовских зависимостях для каждого состава можно выделить два линейных участка, обусловленных различными активационными барьерами в низко- и высокотемпературных областях (E_1 и E_2). На рисунке 22 приведены значения энергий активации E_1 и E_2 рассчитанные с помощью двухбарьерной модели проводимости.

Полученные значения энергий активации проводимости для всех кристаллов составляли в низкотемпературном диапазоне (E_2) приблизительно (1,4–1,6) эВ и (0,65–0,75) эВ в высокотемпературном диапазоне (E_1). При этом значения энергий активации проводимости для разных многокомпонентных твёрдых растворов практически не отличались. Введение оксида церия в трёхкомпонентные системы не приводило к существенному изменению данного параметра как в низко-, так и в высокотемпературной области.



а – E_1 , б – E_2 .

Рисунок 22 – Параметры двухбарьерной модели для твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$

На рисунке 23 приведена концентрационная зависимость высокотемпературной проводимости многокомпонентных кристаллов.

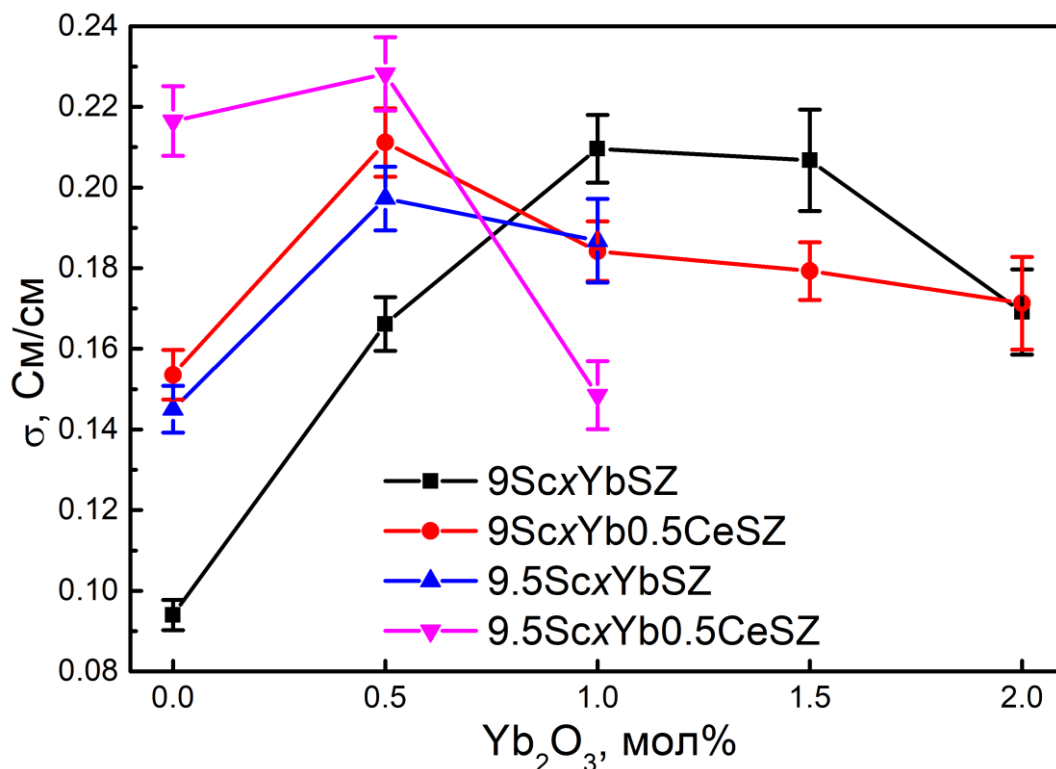


Рисунок 23 – Проводимость многокомпонентных кристаллов при 900 °С в зависимости от содержания Yb_2O_3

Рассмотрим проводимость многокомпонентных кристаллов системы 9ScxYbSZ (рисунок 23). Для данной серии кристаллов увеличение

концентрации Yb_2O_3 сопровождается немонотонным изменением проводимости. Концентрационная зависимость проводимости характеризуется максимумом в интервале (1,0-1,5) мол.% Yb_2O_3 , где высокотемпературная проводимость составляет приблизительно 0,21 См/см. Аналогичный характер зависимости сохраняется и при дополнительном легировании оксидом церия (серия $9\text{Sc}_x\text{Yb}_{0.5}\text{CeSZ}$). Однако в этом случае максимум проводимости выражен менее явно и смещается в область концентрации Yb_2O_3 равной 0,5 мол.%. Значение проводимости для кристаллов $9\text{Sc}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{CeSZ}$ сопоставимо с максимальными значениями проводимости для серии кристаллов $9\text{Sc}_x\text{YbSZ}$.

Введение оксида церия в серию кристаллов $9.5\text{Sc}_x\text{YbSZ}$ приводит к более заметным изменениям проводимости кристаллов, как кубической, так и тетрагональной модификаций. Как было отмечено ранее, влияние оксида церия на проводимость многокомпонентных твёрдых растворов носит разнонаправленный характер и зависит от кристаллической структуры материала: приводит к росту проводимости тетрагональных твёрдых растворов, но вызывает снижение проводимости кубических многокомпонентных составов. Максимальной проводимостью из всех исследованных составов обладал кристалл $9.5\text{Sc}_{0.5}\text{Yb}_{0.5}\text{CeSZ}$, проводимость которого при температуре 900 °C составляла 0,23 См/см.

Следует отметить, что заметное увеличение проводимости при введении CeO_2 наблюдалось только в кристаллах с двухфазной структурой. Введение CeO_2 в однофазные кубические кристаллы в основном приводило к уменьшению проводимости. Такое поведение проводимости при введении CeO_2 в многокомпонентные кристаллы на основе твёрдых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-Yb}_2\text{O}_3$ хорошо согласуется с данными полученными для системы $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$.

Для оценки долговременной высокотемпературной стабильности фазового состава и транспортных характеристик многокомпонентных

составов был проведён отжиг кристаллов при температуре 1000 °С в течение 400 часов на воздухе.

Отжиг на воздухе как прозрачных, так и светорассеивающих кристаллов, содержащих оксид церия, привел к их обесцвечиванию. Это, указывает на частичное или полное окисление ионов Ce^{3+} до Ce^{4+} . Отжиг оптически неоднородных кристаллов, содержащих 0,5 мол.% Yb_2O_3 , привёл к уменьшению в них прозрачных областей. На рисунке 24 приведено оптическое изображение тонкой пластины, вырезанной из кристалла $9.5\text{Sc}0.5\text{Yb}0.5\text{CeSZ}$ вдоль оси роста до и после отжига. Наблюдается заметное снижение контраста между различными областями кристалла из-за уменьшения оптического пропускания через прозрачные области.



а – до отжига, б – после отжига.

Рисунок 24 – Изображение пластины, вырезанной вдоль оси роста кристалла $9.5\text{Sc}0.5\text{Yb}0.5\text{CeSZ}$

Методом рентгеновской дифракции был исследован фазовый состав отождествлённых многокомпонентных кристаллов и определены периоды решётки. Полученные результаты приведены в таблице 6.

Таблица 6 – Фазовый состав и периоды решётки многокомпонентных твёрдых растворов после отжига

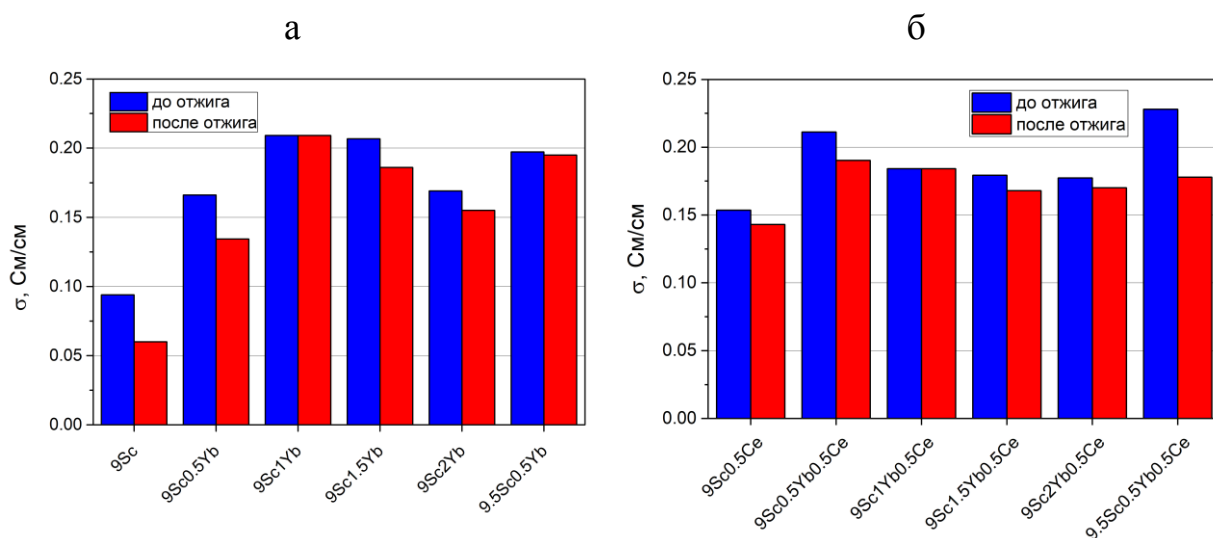
Образец	Фазовый состав*	Параметры решётки, нм		c/ $\sqrt{2}a$
		a	c	
9Sc0.5YbSZ	t' c	3,597(1) 5,092(1)	5,110(1)	1,005
9Sc0.5Yb0.5CeSZ	t' c	3,598(1) 5,092(1)	5,103(1)	1,003
9Sc1YbSZ	c	5,094(1)		
9Sc1Yb0.5CeSZ	c	5,095(1)		
9Sc1.5YbSZ	c	5,096(1)		
9Sc1.5Yb0.5CeSZ	c	5,096(1)		
9Sc2YbSZ	c	5,097(1)		
9Sc2Yb0.5CeSZ	c	5,097(1)		
9.5Sc0.5YbSZ	t' c	3,597(2) 5,091(1)	5,108(2)	1,004
9.5Sc0.5Yb0.5CeSZ	r	3,564(2)	9,003(2)	

* t', c, r – тетрагональная, кубическая и ромбоэдрическая модификации диоксида циркония соответственно

Отжиг кристаллов оказал заметное влияние только на структуру двухфазных твёрдых растворов, особенно в случае кристаллов 9.5Sc0.5Yb0.5CeSZ. Выращенные кристаллы 9.5Sc0.5Yb0.5CeSZ содержали смесь кубической и ромбоэдрической модификаций диоксида циркония. После отжига эти кристаллы стали однофазными твёрдыми растворами, содержащими только ромбоэдрическую фазу. Кристаллы 9Sc0.5YbSZ, 9.5Sc0.5YbSZ и 9Sc0.5Yb0.5CeSZ не показали каких-либо качественных изменений в своём фазовом составе после отжига и остались смесью

тетрагональных и кубических модификаций диоксида циркония. Однако отжиг привёл к увеличению параметра решётки «с» тетрагональных фаз, что, в свою очередь, привело к увеличению тетрагональности t'-фаз. Параметры решётки однофазных кубических твёрдых растворов не изменились после отжига.

На рисунке 25 приведены значения проводимости твёрдых растворов $9\text{Sc}_x\text{YbSZ}$ и $9\text{Sc}_x\text{Yb0.5CeSZ}$ при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ до и после отжига.



а – $9\text{Sc}_x\text{YbSZ}$, б – $9\text{Sc}_x\text{Yb0.5CeSZ}$.

Рисунок 25 – Проводимость многокомпонентных кристаллов до и после отжига

Наиболее заметное снижение проводимости после отжига наблюдалось в двухфазных кристаллах, не содержащих оксид церия. В кристаллах со структурой флюоритовой изменение проводимости было незначительным либо полностью отсутствовало, независимо от наличия в их составе оксида церия.

Экспериментальные данные приведенные на рисунке 25 удобно анализировать, разделив кристаллы на две группы: однофазные кубические кристаллы и двухфазные кристаллы с неоднородной структурой. Однофазные кубические кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,9}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ (при $x = 0,010; 0,015; 0,020$) демонстрируют высокие значения проводимости (0,17–0,21) См/см при $900\text{ }^\circ\text{C}$, которые незначительно изменяются после длительного

высокотемпературного отжига. Добавление 0,5 мол.% CeO_2 к этим кристаллам не оказывает существенного влияния на их электропроводность или высокотемпературную стабильность. Добавление CeO_2 к двухфазным кристаллам не только увеличило их проводимость, но и привело к снижению степени деградации проводимости после длительного высокотемпературного отжига. Исключением во второй серии кристаллов является состав $9.5\text{Sc}0.5\text{Yb}0.5\text{CeSZ}$ проводимость которого после отжига снизилась приблизительно на 25 %.

Таким образом, анализ данных, полученных по фазовому составу и структурным параметрам выращенных кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y-z}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y(\text{CeO}_2)_z$, показывает, что многокомпонентные однофазные твёрдые растворы со структурой флюорита образуются при содержании $\text{Yb}_2\text{O}_3 \geq 1$ мол.%. Эффекты, обусловленные введением оксида церия или отжигом кристаллов, проявляются различным образом и зависят от фазового состава выращенных кристаллов. Введение CeO_2 приводит к уменьшению степени тетрагональности в фазе t' в двухфазных кристаллах и практически не влияет на структуру однофазных кристаллов. Полученные данные о параметрах кристаллической структуры после отжига указывают на относительную стабильность кубической фазы в однофазных кристаллах. Присутствие ромбоэдрической фазы в двухфазных кристаллах $9.5\text{Sc}0.5\text{Yb}0.5\text{CeSZ}$, которые после отжига становятся однофазными ромбоэдрическими кристаллами, указывает на то, что этот состав находится вблизи кубическо-ромбоэдрической (с/г) границы бинарной фазовой диаграммы $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [75].

Однофазные кубические кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_x$ (при $x = 0,010; 0,015; 0,020$) имеют высокие значения проводимости (от 0,17 до 0,21 См/см при 900 °C), которые незначительно изменяются при длительном высокотемпературном отжиге. Из всех выращенных кристаллов максимальной проводимостью (0,23 См/см при 900 °C) обладали двухфазные $9.5\text{Sc}0.5\text{Yb}0.5\text{CeSZ}$ кристаллы. Однако эти же кристаллы проявляли

максимальную деградацию проводимости при длительном высокотемпературном отжиге. С точки зрения практического применения наиболее перспективными являются однофазные твёрдые электролиты, имеющие высокую проводимость и обладающие минимальной деградацией. По результатам исследования можно выделить два состава, наиболее полно удовлетворяющих этим критериям. Это кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0,9}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}$ и $(\text{ZrO}_2)_{0,895}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Yb}_2\text{O}_3)_{0,01}(\text{CeO}_2)_{0,005}$, имеющие ионную проводимость приблизительно 0,20 См/см при 900 °С, которая при отжиге при 1000 °С в течение 400 часов изменилась менее, чем на 1 %. Полученные результаты опубликованы в [162].

3.3 Выводы по главе 3

1. Введение CeO_2 в бинарные и многокомпонентные твёрдые растворы на основе ZrO_2 приводит к образованию твёрдых растворов замещения, в которых ионы Ce присутствуют в виде ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} , причём ионов Ce^{4+} заметно больше.

2. Легирование оксидом церия тетрагональных кристаллов на основе ZrO_2 уменьшает тетрагональное искажение анионной подрешётки твёрдых растворов, но не приводит к стабилизации кубической структуры во всём объёме кристаллов.

3. Изовалентное легирование оксидом церия кубических (псевдокубических) кристаллов на основе ZrO_2 приводит к более заметному увеличению параметра кристаллической решётки, чем гетеровалентное легирование оксидом иттрия, так как замещение Zr^{4+} на Ce^{4+} , в отличие от замещения Zr^{4+} на Y^{3+} не приводит к образованию в анионной подрешётке кислородных вакансий, которые частично компенсируют размерный фактор.

4. Легирование оксидом церия бинарных и многокомпонентных монокристаллов на основе ZrO_2 оказывает влияние на проводимость твёрдых растворов, но проявляется различным образом в зависимости от

кристаллической структуры. Дополнительное солегирование тетрагональных кристаллов оксидом церия приводит к увеличению ионной проводимости. В кубических флюоритовых твёрдых растворах замещение ионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} приводит к уменьшению высокотемпературной проводимости.

5. Введение оксида церия в твёрдые растворы на основе диоксида циркония уменьшает термическую деградацию твёрдых электролитов. Степень деградации кристаллов $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ и $Zr_{1-x-y}Sc_xYb_yCe_{0,005}O_{2-\delta}$ солегированных оксидом церия после 400 часов выдержки при 850 °C уменьшается от 10 до 40 % в зависимости от состава.

Глава 4. Структура и транспортные свойства композиционно-сложных монокристаллов на основе диоксида циркония со структурой флюорита

Новым подходом к созданию материалов с уникальными свойствами является развитие концепции композиционно-сложных керамических оксидных материалов, содержащих оксиды редкоземельных элементов в эквимольных количествах. Основным преимуществом многокомпонентных материалов является возможность существенного расширения диапазона составов, позволяющая контролируемо управлять и улучшать его функциональные характеристики. Однако большое число возможных комбинаций компонентов композиционно-сложных соединений существенно затрудняет прогнозирование их структурных и физико-химических характеристик.

При рассмотрении перспектив дальнейшего развития в области новых керамических оксидных материалов [106] отмечается необходимость проведения дополнительных исследований. К ним относятся: оценка наиболее важных факторов, влияющих на формирование стабильных многокомпонентных оксидных материалов; поведение и свойства отдельных компонентов и их влияние на кристаллическую структуру; определение дополнительных факторов (кроме высокоэнтропийного), влияющих на фазообразование [66-69]; а также другие исследования для понимания взаимосвязи между химическим составом этих материалов и их свойствами. Решение этих вопросов необходимо для разработки материалов с оптимальными свойствами для конкретных применений.

Среди композиционно-сложных оксидных материалов большое внимание уделяется материалам со структурой флюорита, которые широко используются в качестве твёрдых электролитов в электрохимических устройствах, газовых датчиков и кислородных насосов. Важным фактором для получения многокомпонентных твёрдых растворов является температура

синтеза. Высокая температура синтеза способствует случайному распределению катионов в предпочтительных кристаллографических позициях. Разноразмерные катионы по-разному влияют на подвижность вакансий и поэтому актуален вопрос их суммарного влияния на свойства твёрдого раствора. В этой связи большой интерес представляет получение композиционно-сложных оксидов методом кристаллизации из расплава. В литературе отсутствуют данные о получении монокристаллов композиционно-сложных оксидов на основе ZrO_2 , представляющих однофазные твёрдые растворы со структурой флюорита.

При выборе первого композиционно-сложного состава для выращивания монокристаллов и исследований мы исходили из того, чтобы суммарная концентрация стабилизирующих оксидов составляла 10 мол.%, т.е. соответствовала образованию кубического флюоритового твёрдого раствора. При этом каждый из 5 выбранных стабилизирующих оксидов при этой концентрации также должен образовывать кубический флюоритовый твёрдый раствор.

4.1 Выращивание и свойства композиционно-сложных монокристаллов $Zr_{0,818}(Y_{1/5}Gd_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$

На рисунке 26 приведён внешний вид выращенных монокристаллов $Zr_{0,818}(Y_{1/5}Gd_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$. Форма и размеры кристаллов существенно не отличались от кристаллов бинарных твёрдых растворов $Zr_{0,818}R_{0,182}O_{1,909}$, где $R = Y, Gd, Ho, Er, Yb$, которые были дополнительно синтезированы для проведения сравнительного анализа структуры и свойств и выявления возможного влияния энтропийного фактора.

Суммарная концентрация стабилизирующих оксидов в композиционно-сложных кристаллах $Zr_{0,818}(Y_{1/5}Gd_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$ составляла 10 мол.%, поэтому далее по тексту эти кристаллы обозначены как 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ, а кристаллы бинарных твёрдых растворов

$\text{Zr}_{0,818}\text{Yb}_{0,182}\text{O}_{1,909}$, $\text{Zr}_{0,818}\text{Y}_{0,182}\text{O}_{1,909}$, $\text{Zr}_{0,818}\text{Gd}_{0,182}\text{O}_{1,909}$, $\text{Zr}_{0,818}\text{Ho}_{0,182}\text{O}_{1,909}$ и $\text{Zr}_{0,818}\text{Er}_{0,182}\text{O}_{1,909}$ – как 10YbSZ, 10YSZ, 10GdSZ, 10HoSZ и 10ErSZ, соответственно.



а – дневное освещение, б – люминесцентное освещение.
Рисунок 26 – Внешний вид кристаллов 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ

Полученные кристаллы 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ были однородными и прозрачными, что косвенным образом свидетельствует об отсутствии полифазности и макродефектов (включений, пор, трещин) в объёме кристаллов. Внешний вид кристаллов был аналогичен внешнему виду монокристаллов однофазных кубических двухкомпонентных твёрдых растворов на основе диоксида циркония.

При освещении различными источниками света кристаллы 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ изменяли окраску. При дневном свете или при освещении лампой накаливания кристаллы имели жёлтый цвет (рисунок 26а), который изменялся на розовый при использовании люминесцентного источника освещения (рисунок 26б). Такое изменение цвета связано с наличием в видимой области спектра кристаллов узких полос поглощения ионов Ho^{3+} (пики 418, 453, 485, 538 и 642 нм) [163] и Er^{3+} (пики 378, 412, 449, 482, 520, 564 и 648 нм) [164] (рисунок 27). Подобное поведение по изменению

цвета в зависимости от спектра источника излучения наблюдали в кристаллах твёрдых растворов 10HoSZ. Такие световые эффекты обусловлены определенным сочетанием спектра поглощения кристаллов в видимой области и спектральными характеристиками источников света. Кристаллы 10ErSZ имели розовую окраску, остальные кристаллы 10YSZ, 10YbSZ и 10GdSZ были бесцветными.

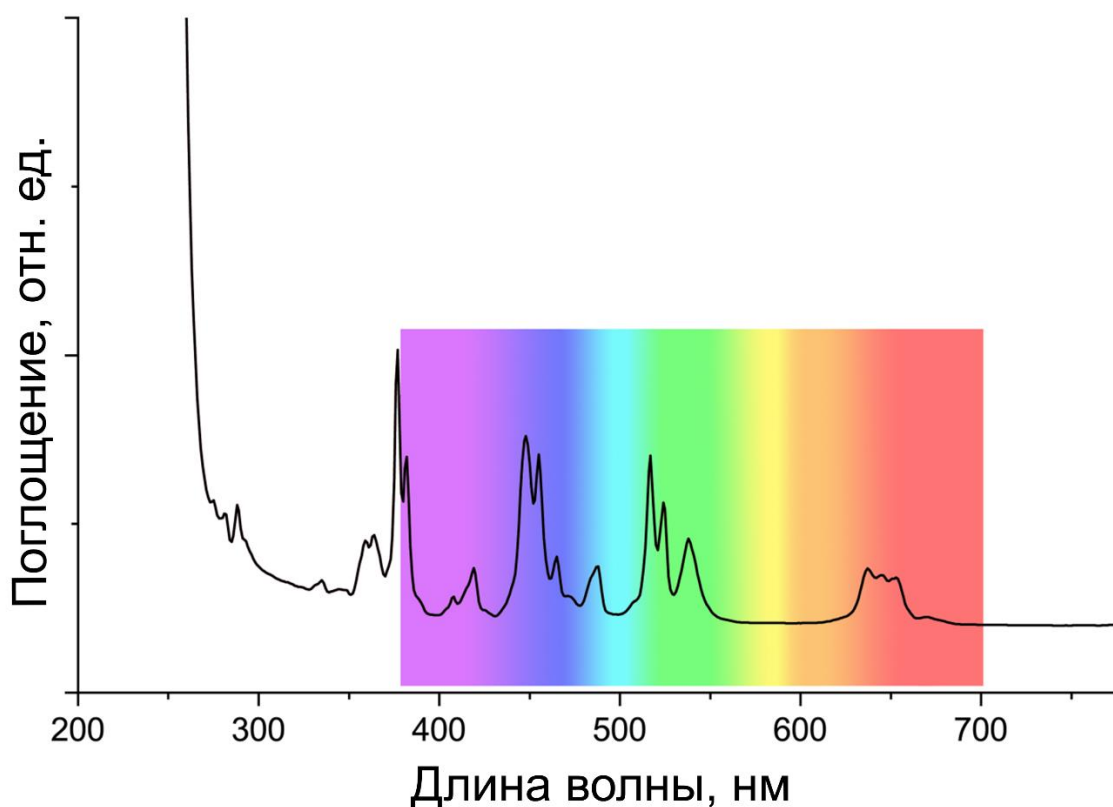


Рисунок 27 – Спектр поглощения кристаллов 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ

Распределение компонентов твёрдого раствора по длине кристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ приведено на рисунке 28.

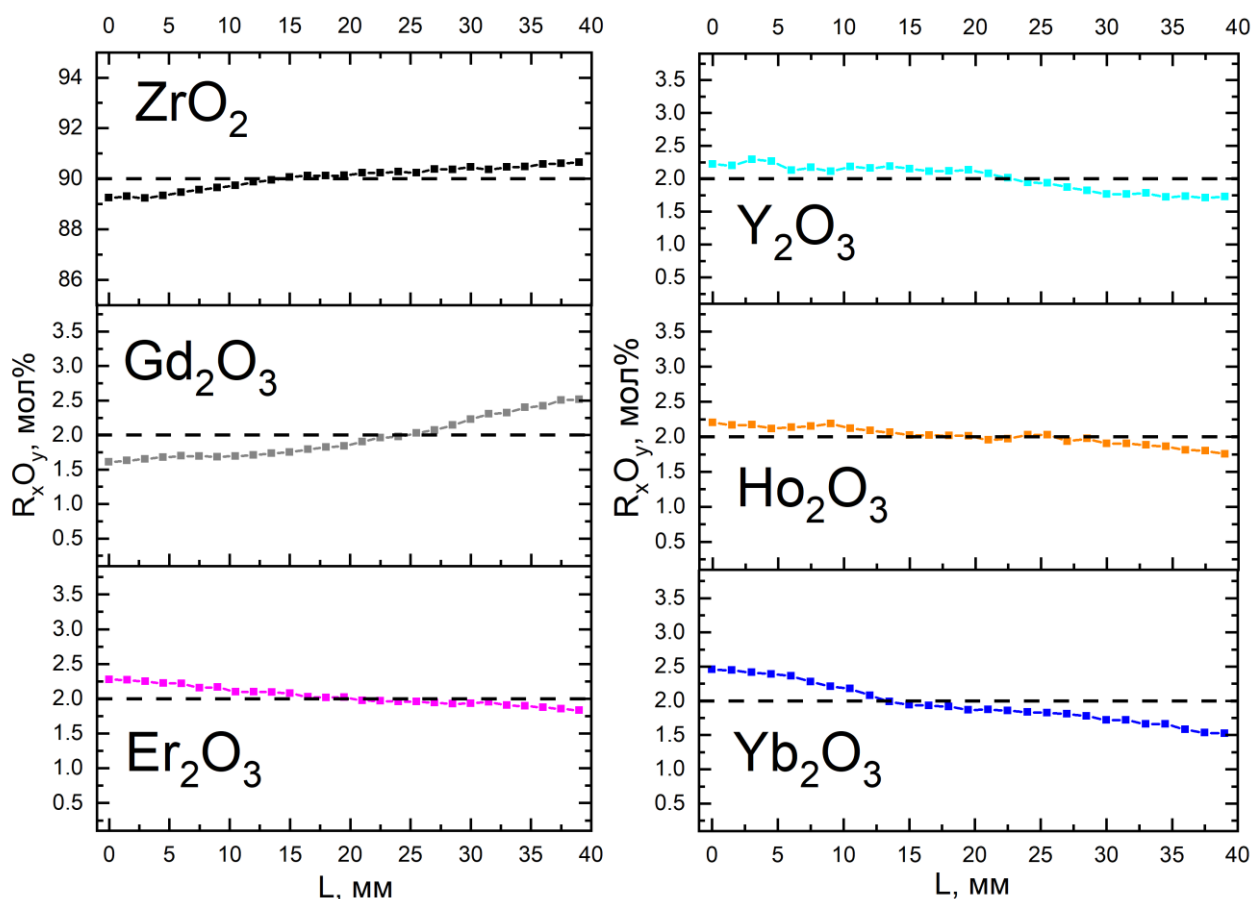


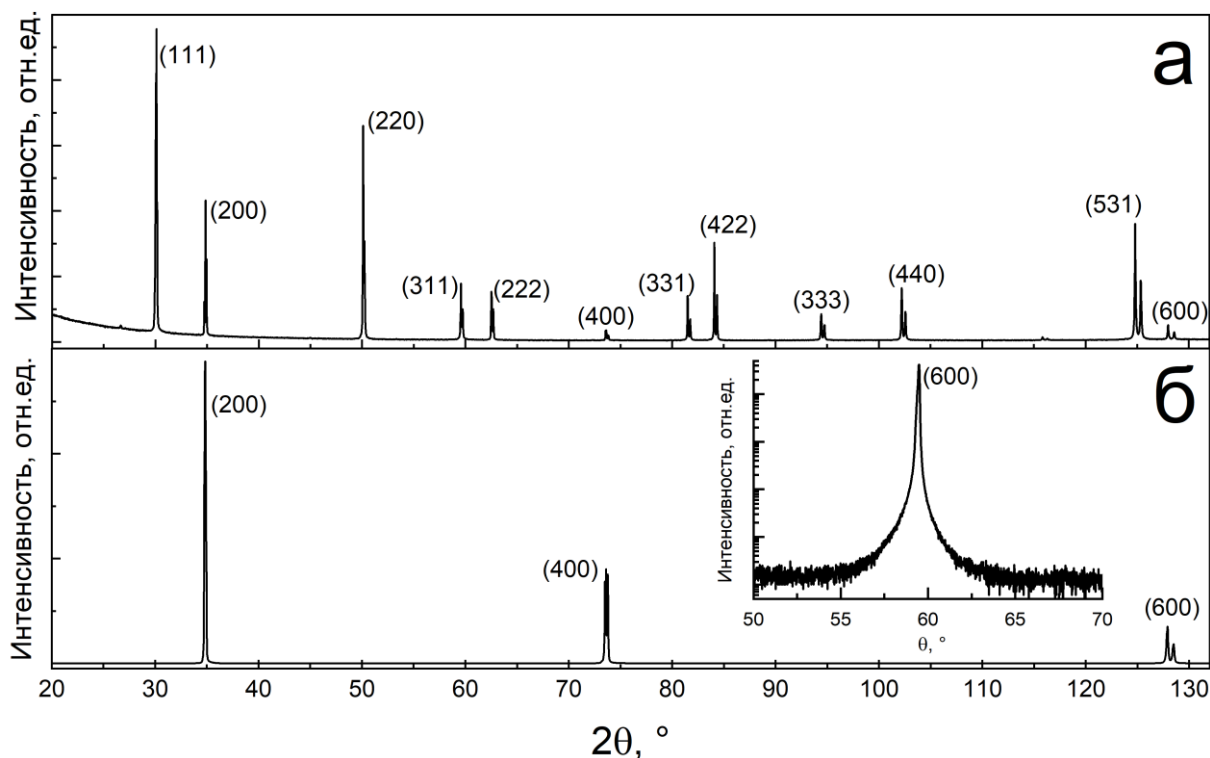
Рисунок 28 – Распределение легирующих оксидов вдоль длины монокристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ

Как видно из данных приведённых на рисунке 28 кристаллы 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ характеризуются практически однородным распределением ZrO_2 , Y_2O_3 , Ho_2O_3 и Er_2O_3 со слабо выраженной тенденцией к уменьшению концентрации последних трёх оксидов по длине кристалла. Это означает, что эффективный коэффициент распределения этих оксидов при направленной кристаллизации расплава равен, или немного больше 1. Более заметная неравномерность распределения наблюдается в случае Gd_2O_3 и Yb_2O_3 . Характер изменения концентрации Yb_2O_3 аналогичен наблюдаемому для Y_2O_3 , Ho_2O_3 и Er_2O_3 но более чётко выражен. В случае Gd_2O_3 наблюдается явная тенденция увеличения концентрации по длине кристалла, т.е. оттеснение Gd_2O_3 от фронта кристаллизации в расплав, указывающее на то, что эффективный коэффициент распределения Gd_2O_3 меньше 1. Интересно отметить, что наибольшие отклонения ($\pm 0,5$ мол.%) от равномерного распределения проявляют компоненты, имеющие максимальный и

минимальный ионный радиусы среди всех пяти трёхвалентных оксидов (Gd_2O_3 и Yb_2O_3 соответственно). Значения ионных радиусов редкоземельных катионов для координационного числа 8 составляют 1,019, 1,053, 1,015, 1,004 и 0,985 Å для Y^{3+} , Gd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , и Yb^{3+} , соответственно [41].

Образцы для дальнейших исследований вырезали из средней части кристаллов, так как в середине слитков концентрация отдельных компонентов твёрдого раствора наиболее точно соответствовала составу исходной шихты.

На рисунке 29 приведены дифрактограммы от монокристалла $10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ$ и порошка, полученного из данного кристалла после измельчения.



а – порошок, б – монокристалл.

Рисунок 29 – Дифрактограммы образца $10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ$. На вставке приведена кривая качания для отражения (600)

Анализ полученных данных показал, что кристаллы $10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ$ имеют кубическую флюоритовую структуру с параметром решётки 5,1438(1) Å. Фазовый состав и параметр кристаллической решётки порошков не изменились по сравнению с кристаллами. В порошках,

как и в кристаллах, наблюдали только кубическую модификацию ZrO_2 с периодом кристаллической решетки $5,144(1) \text{ \AA}$. Ширина кривой качания кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ в низком разрешении для отражения (006) составляла около $0,07^\circ$. Это значение сопоставимо с шириной кривой качания для бинарных монокристаллов $\text{Zr}_{0,818}\text{R}_{0,182}\text{O}_{1,909}$, которая находится в диапазоне $(0,06 - 0,08)^\circ$.

Одним из наиболее важных параметров, влияющих на возможность образования многокомпонентных твёрдых растворов со структурой флюорита, является средний радиус составляющих их катионов [165]. Поэтому представляет интерес сравнение параметров решётки композиционно-сложного кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ с кристаллов бинарных твёрдых растворов. На рисунке 30 приведён график зависимости параметра решётки бинарных кристаллов и $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ от ионных радиусов стабилизирующих катионов. Значения ионных радиусов редкоземельных катионов для $\text{KЧ} = 8$ приведены в соответствии с [41]. Рассчитанный средний ионный радиус трёхвалентного катиона композиционно-сложного кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ равен $R_{\text{ion}} = 1,0152 \text{ \AA}$.

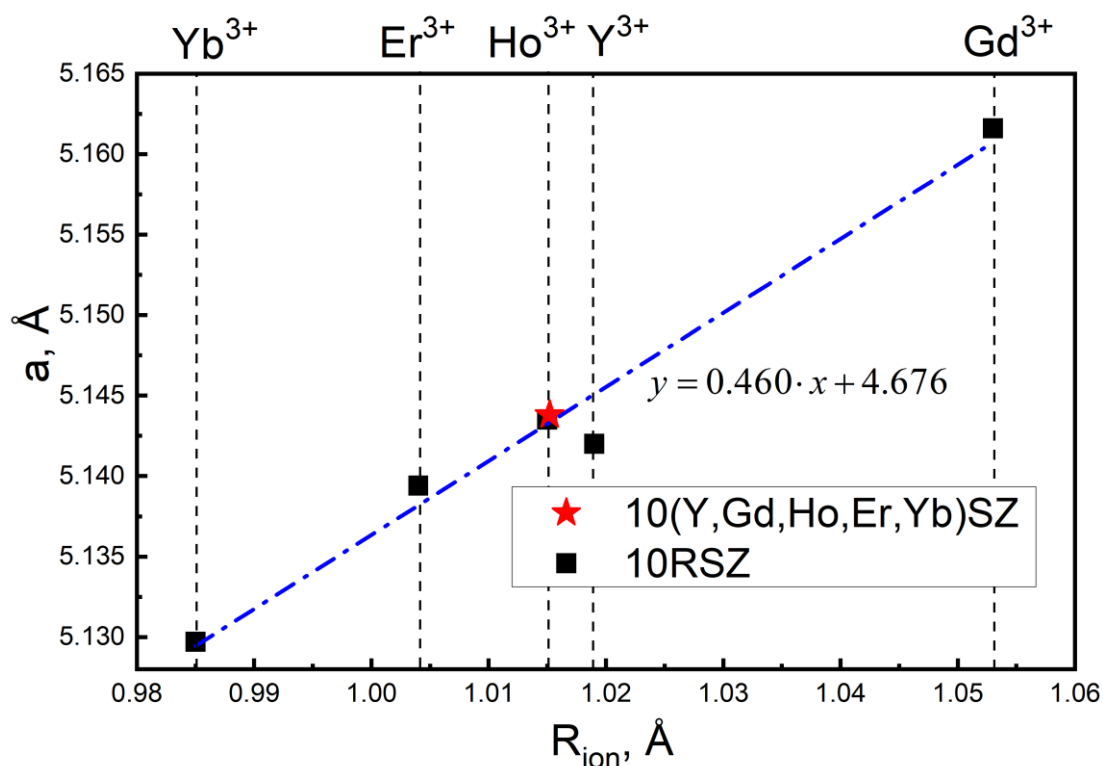
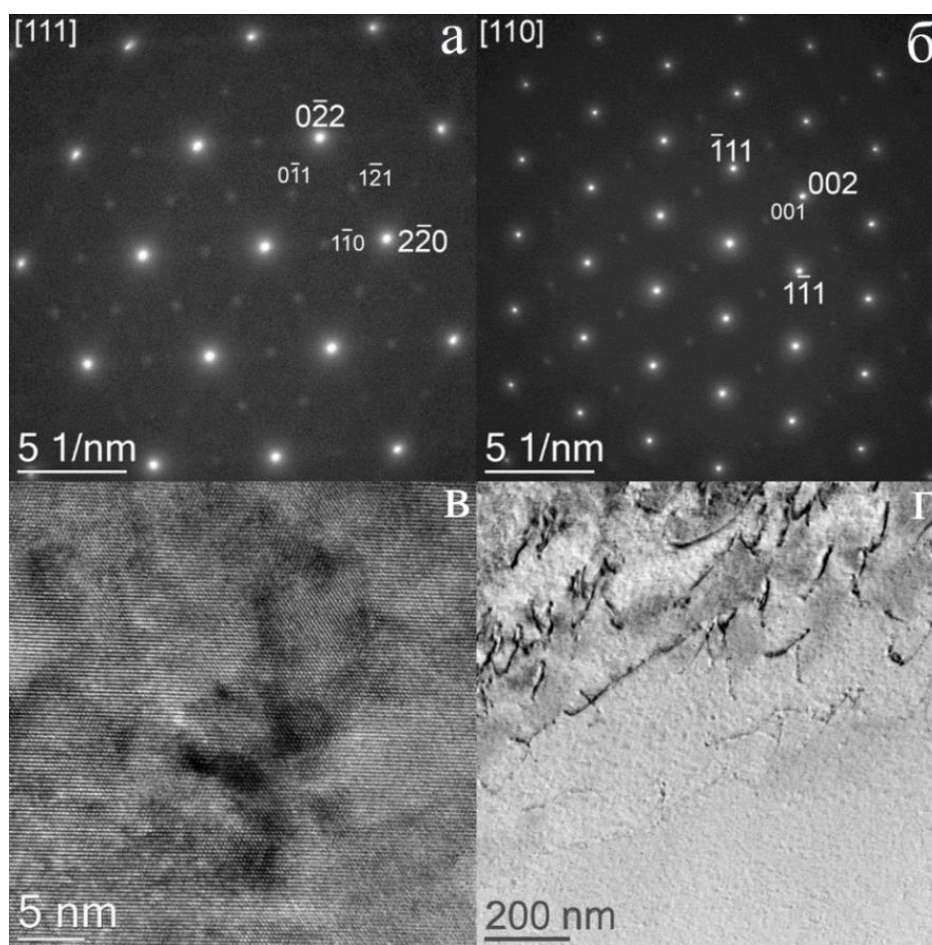


Рисунок 30 – Зависимость параметра решётки бинарных твёрдых растворов и композиционно-сложного кристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ от ионных радиусов стабилизирующих катионов

Зависимость параметров решётки от ионного радиуса стабилизирующего катиона имеет линейный характер и увеличивается с увеличением ионного радиуса редкоземельного катиона, причём данные для композиционно-сложного кристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ хорошо укладываются в эту зависимость. Незначительное отклонение параметра решётки кристаллов 10YSZ от данной зависимости может быть связано с завышенным значением ионного радиуса Y^{3+} по данным [41]. Данное предположение согласуется с работой [42], в которой значение ионного радиуса Y^{3+} для КЧ = 8 отличалось от данных [41] и составляло 1,011 Å.

Таким образом, параметр решётки многокомпонентных однофазных кубических флюоритовых твёрдых растворов на основе диоксида циркония можно прогнозировать, исходя из состава и ионных радиусов входящих в состав трёхвалентных катионов.

На рисунке 31 приведены ПЭМ изображения структуры и электронограммы кристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ.



(а, б) – электронограммы, (в, г) - ПЭМ-изображения.
Рисунок 31 – Изображения структуры и картины электронной дифракции кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$

На электронограммах от образцов, вырезанных из кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ перпендикулярно осям $\langle 111 \rangle$ и $\langle 110 \rangle$ присутствуют слабые рефлексы типа (110) и (112) (рисунок 31а) и (100) и (110) (рисунок 31б). Наличие данных рефлексов свидетельствует о тетрагональной структуре кристаллов $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ (t'' - фаза, пространственная группа $P4_2/mnc$, степень тетрагональности $c/\sqrt{2}a = 1$).

На ПЭМ изображении структуры кристаллов видны отдельные краевые дислокации (рисунок 31в,г). Оценка плотности дислокаций в многокомпонентном кристалле $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ показала величину порядка 10^9 см^{-2} . В структуре бинарных кристаллов $\text{Zr}_{0,818}\text{R}_{0,182}\text{O}_{1,909}$ ($\text{R} - \text{Y, Gd, Ho, Er, Yb}$) методом ПЭМ дислокаций обнаружить не удалось. По данным

оптической микроскопии плотность дислокаций, измеренная по ямкам травления, для всех исследуемых кристаллов двойных твёрдых растворов составляла примерно 10^3 см^{-2} . Такая низкая величина плотности дислокаций обусловлена наличием ионных связей и является характерной для оксидных материалов и, в частности, для твёрдых растворов на основе диоксида циркония. Таким образом, плотность дислокаций в многокомпонентном кристалле $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ на 6 порядков больше, чем в кристаллах бинарных систем. Возможно, увеличение числа компонентов флюоритового твёрдого раствора приводит к увеличению количества краевых дислокаций, компенсирующих напряжения во флюоритовой структуре композиционно-сложного кристалла из-за присутствия в твёрдом растворе катионов с разными ионными радиусами. Методами молекулярно-динамического моделирования показано, что изменение энтальпии, вызванное краевыми дислокациями, может быть компенсировано приростом конфигурационной энтропии, что приводит к термодинамической стабильности [166].

Методом импедансной спектроскопии была измерена ионная проводимость композиционно-сложного монокристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$. На рисунке 32 приведена температурная зависимость проводимости в координатах Аррениуса кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$, а также кристаллов бинарных систем 10YbSZ , 10YSZ , 10GdSZ , 10HoSZ , и 10ErSZ .

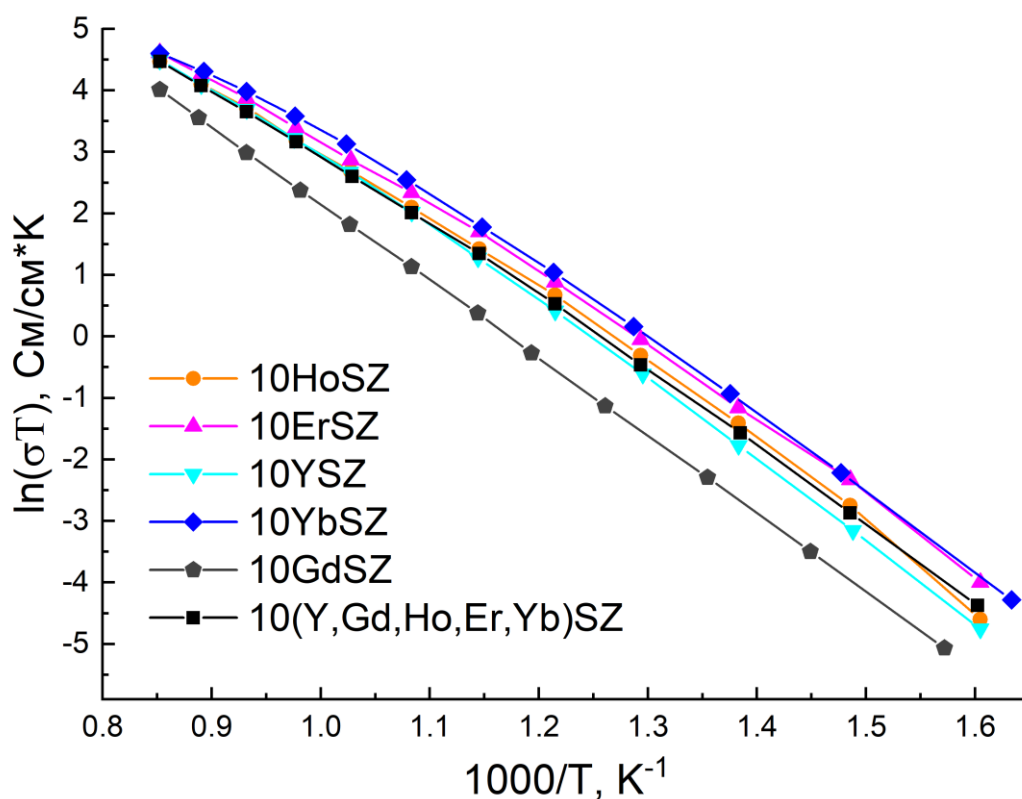


Рисунок 32 – Температурная зависимость проводимости композиционно-сложного монокристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ и кристаллов бинарных систем 10RSZ (R – Y, Gd, Ho, Er, Yb)

В таблице 7 приведены значения энергий активации в высокотемпературной (E_1), низкотемпературной (E_2) областях и их энергетическая разница (ΔE) рассчитанные с помощью двухбарьерной модели.

Таблица 7 – Значения энергий активации для композиционно-сложного состава и бинарных твёрдых растворов

Образец	$R_{ion}, \text{\AA}$	$E_1, \text{эВ}$	$\Delta E, \text{эВ}$	$E_2, \text{эВ}$
10GdSZ	1,053	$1,10 \pm 0,03$	$< 0,20$	$1,10 \pm 0,03$
10YSZ	1,019	$0,79 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,01$	$1,19 \pm 0,03$
10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ	1,015	$0,83 \pm 0,03$	$0,40 \pm 0,01$	$1,23 \pm 0,04$
10HoSZ	1,015	$0,81 \pm 0,03$	$0,42 \pm 0,01$	$1,22 \pm 0,03$
10ErSZ	1,004	$0,77 \pm 0,03$	$0,43 \pm 0,01$	$1,20 \pm 0,03$
10YbSZ	0,985	$0,75 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,01$	$1,21 \pm 0,03$

Как видно из данных, представленных в таблице 7, наблюдается корреляция между величиной ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида и значениями энергий активации. С уменьшением ионного радиуса катиона стабилизатора снижается энергия активации E_1 , тогда как энергия активации E_2 практически не изменяется, а энергетическая разница между ними возрастает. Подобная зависимость энергий активации от ионного радиуса хорошо согласуется с данными, полученными в работах [78, 79]. Значения энергий активации для композиционно-сложного кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ близки к значениям энергий активации бинарных кристаллов. То есть увеличение числа компонентов твёрдого раствора не привело к заметному увеличению энергий активации проводимости за счёт увеличения энтропии в материале.

На рисунке 33 приведены значения проводимости кристаллов при температурах 800 °C, 850 °C и 900 °C в зависимости от ионного радиуса стабилизирующего катиона. Величина проводимости исследуемых кристаллов демонстрирует линейную обратную зависимость от размера стабилизирующего катиона. В данный тренд хорошо укладывается и значение, полученное для композиционно-сложного кристалла $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$.

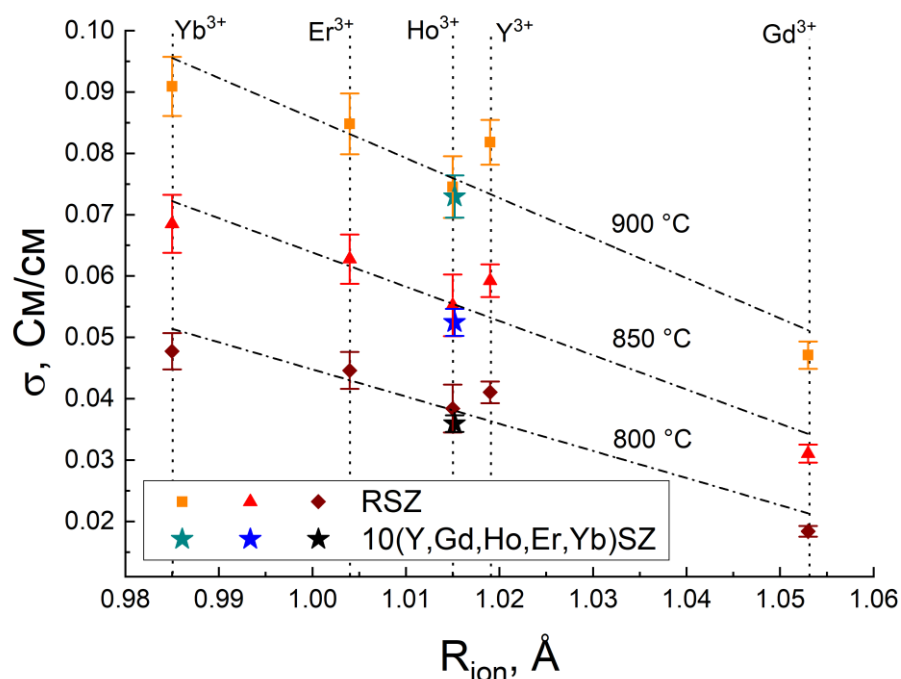


Рисунок 33 – Проводимость кристаллов в зависимости от ионного радиуса стабилизирующего катиона при температурах 800 °C, 850 °C и 900 °C

Таким образом, электропроводность композиционно-сложного кристалла $10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ$ незначительно отличается от величины электропроводности «традиционных» твёрдых электролитов для ТОТЭ, например $10YSZ$. Это не согласуется с опубликованными ранее результатами по исследованию электропроводности в оксидных керамиках $(Hf_{1/3}Ce_{1/3}Zr_{1/3})_{1-x}(Gd_{1/2}Y_{1/2})_xO_{2-x/2}$ [164] и $Zr_{1-x}(Gd_{1/5}Pr_{1/5}Nd_{1/5}Sm_{1/5}Y_{1/5})_xO_{2-\delta}$ ($x = 0,1$ и $0,2$) [107]. Так проводимость $(Hf_{1/3}Ce_{1/3}Zr_{1/3})_{1-x}(Gd_{1/2}Y_{1/2})_xO_{2-x/2}$ керамики при 600 °C не превышала $4 \cdot 10^{-4}$ См/см, что более чем на порядок меньше электропроводности $8YSZ$ при этой температуре. Авторы полагают, что использование многокомпонентного состава и связанное с ним разупорядочение твёрдого раствора может вызвать локальные возмущения кристаллической решётки, которые, вероятно, уменьшают миграцию анионов кислорода [167]. Проводимость керамических образцов $Zr_{0,9}(Gd_{1/5}Pr_{1/5}Nd_{1/5}Sm_{1/5}Y_{1/5})_{0,1}O_{2-\delta}$ и $Zr_{0,8}(Gd_{1/5}Pr_{1/5}Nd_{1/5}Sm_{1/5}Y_{1/5})_{0,2}O_{2-\delta}$ при температурах до 550 °C была также на порядок ниже значения электропроводности $8YSZ$ [107]. Полагают, что это обусловлено

присутствием в образцах тетрагональной фазы и/или неоптимальным содержанием стабилизирующих оксидов [107].

Полученные в данной работе результаты по электропроводности показывают, что для многокомпонентных $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ кристаллов геометрический фактор (средний ионный радиус) превалирует над эффектами, связанными с энтропийным фактором (разупорядочением твёрдого раствора).

Ресурсные испытания при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 600 часов композиционно-сложного состава $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ и бинарных кристаллов приведены на рисунке 34.

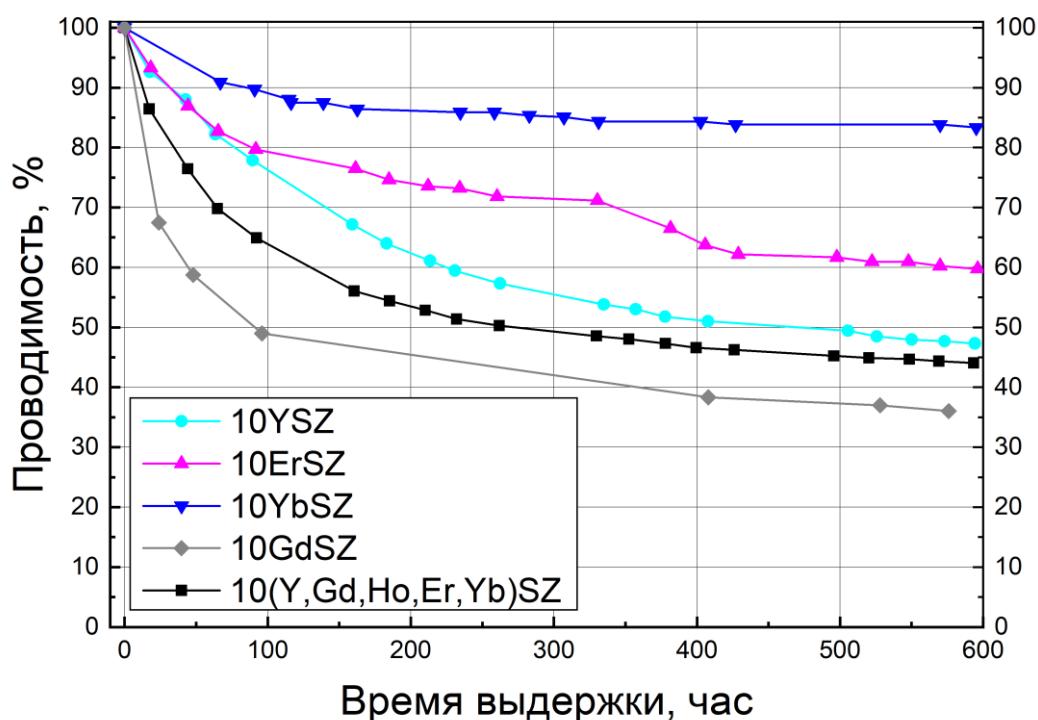


Рисунок 34 – Процентное изменение проводимости кристаллов $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ и 10RSZ ($\text{R} = \text{Y, Gd, Ho, Er, Yb}$) в зависимости от времени выдержки при температуре $850\text{ }^{\circ}\text{C}$

После длительной высокотемпературной выдержки проводимость кристаллов уменьшилась на 65 %, 57 %, 55 %, 40 % и 15 % для составов 10GdSZ , $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$, 10YSZ , 10ErSZ и 10YbSZ . Изменение фазового состава, а именно переход t'' -фазы в t' -фазу, после длительной высокотемпературной выдержки наблюдали только для кристаллов 10GdSZ .

Для остальных кристаллов фазовый состав не изменился, все кристаллы сохранили структуру t'' -фазы после ресурсных испытаний.

Таким образом, образование разупорядоченного многокомпонентного твёрдого раствора $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ не привело к повышению стабильности твёрдых электролитов при долговременной высокотемпературной выдержке. Высокотемпературная проводимость композиционно-сложного состава $10(\text{Y,Gd,Ho,Er,Yb})\text{SZ}$ уменьшилась практически в 2 раза при выдержке в течение 600 часов при температуре 850 °С. Полученные результаты опубликованы в [168].

4.2 Транспортные свойства композиционно-сложных монокристаллов на основе ZrO_2 с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 мол.%

Проведённое исследование структуры и свойств монокристаллов $\text{Zr}_{0,818}(\text{Y}_{1/5}\text{Gd}_{1/5}\text{Ho}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_{0,182}\text{O}_{1,909}$ имеющих флюоритовую структуру показало, что присутствие в катионной подрешётке разноразмерных редкоземельных ионов и связанное с этим повышение энтропийного фактора по сравнению с кристаллами бинарных твёрдых растворов привело к заметному увеличению плотности дислокаций, но не оказало существенного влияния на транспортные характеристики кристаллов. Для более полного выявления эффектов, связанных с возможными особенностями, обусловленными различным набором стабилизирующих катионов, необходимо проведение дальнейших экспериментальных исследований кристаллов других составов. Для этого нами были разработаны 5 новых составов исходя из концепции среднего ионного радиуса стабилизирующих катионов. В качестве легирующих оксидов были использованы оксиды скандия, иттрия, лютеция, иттербия, тулия, эрбия, гольмия, тербия, гадолиния, магния. Стехиометрические составы монокристаллов, их сокращённые

обозначения и средний ионный радиус стабилизирующих катионов (без учёта Zr^{4+}) приведены в Таблице 8.

Таблица 8 – Состав и обозначение выращенных композиционно-сложных монокристаллов

Состав	Обозначение	Средний ионный радиус катиона примеси, Å
$Zr_{0,818}(Y_{1/5}Gd_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$	10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ	1,0152
$Zr_{0,818}(Y_{1/5}Sc_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$	10(Y,Sc,Ho,Er,Yb)SZ	0,9786
$Zr_{0,818}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$	10(Lu,Sc,Ho,Er,Yb)SZ	0,9702
$Zr_{0,818}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Y_{1/5}Tb_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,911}$	10(Lu,Sc,Y,Tb,Yb)SZ*	0,9782*
$Zr_{0,818}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$	10(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ	0,9660
$Zr_{0,818}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Mg_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,891}$	10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ**	0,9432

* - средний ионный радиус рассчитан с учётом только ионов Tb^{3+}

** - для соблюдения равного атомарного соотношения всех катионов расчёт проводили с учётом мольного содержания условных димерных молекул Mg_2O_2

По данным рентгенофазового анализа все кристаллы имели кубическую флюоритовую структуру (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). На рисунке 35 приведена зависимость параметра кристаллической решётки от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона. На рисунке также приведены данные по многокомпонентному кристаллу 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ и кристаллам бинарных твёрдых растворов.

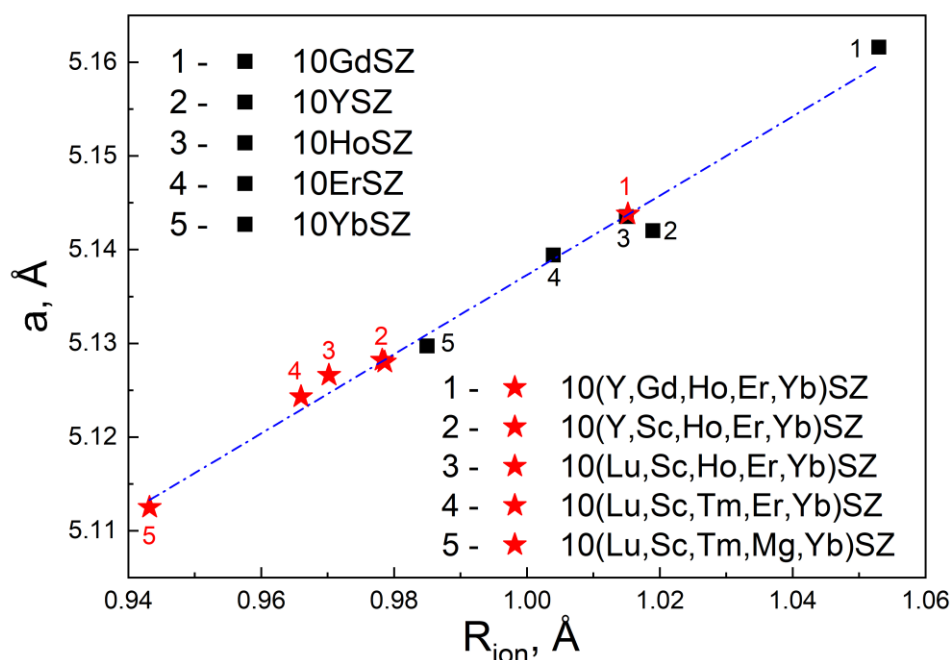


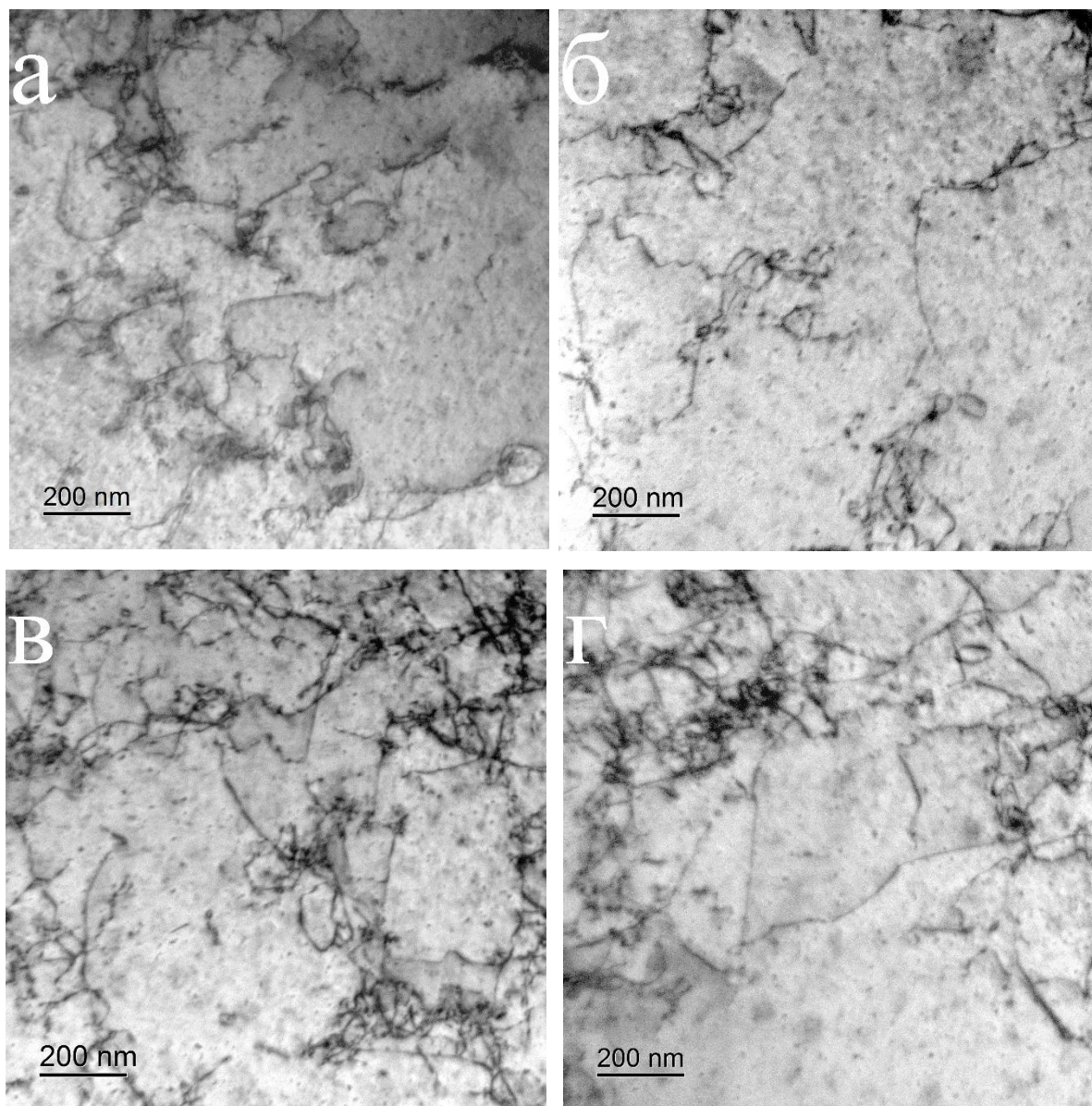
Рисунок 35 – Зависимости параметра решётки монокристаллов кубических твёрдых растворов от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона для многокомпонентных и бинарных составов

Полученные данные свидетельствуют о чёткой линейной корреляции между параметром решётки монокристаллов кубических твёрдых растворов и средним ионным радиусом стабилизирующего катиона как для многокомпонентных, так и для бинарных составов, при одинаковой суммарной концентрации стабилизирующих оксидов (10 мол.%). Из графика видно, что при уменьшении среднего ионного радиуса стабилизирующих катионов до 0,9432 Å, путём использования соответствующего набора многокомпонентных стабилизирующих оксидов, кубическая флюоритовая структура сохраняется.

Таким образом, при кристаллизации из расплава, увеличение количества компонентов твёрдых растворов на основе диоксида циркония содержащих 10 мол.% стабилизирующих оксидов позволяет целенаправленно изменять параметры кубической флюоритовой решётки монокристаллов в более широком диапазоне, по сравнению с бинарными твёрдыми растворами.

По данным ПЭМ все исследуемые многокомпонентные кристаллы обладали структурой t'' -фазы и повышенной плотностью дислокаций. Плотность дислокаций составляла примерно 10^9 см^{-2} для всех исследуемых

композиционно-сложных кристаллов независимо от среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида. На рисунке 36 в качестве примера приведено изображение дислокаций для многокомпонентных составов $10(\text{Y}, \text{Sc}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$, $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$, $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$ и $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Mg}, \text{Yb})$.



а – $10(\text{Y}, \text{Sc}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$, б – $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$,
в – $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$, г – $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Mg}, \text{Yb})$.

Рисунок 36 – Изображения дислокаций в композиционно-сложных кристаллах

На рисунке 37 представлена температурная зависимость ионной проводимости многокомпонентных составов, а на рисунке 38 показана

зависимость проводимости от ионного радиуса бинарных и многокомпонентных составов при фиксированных температурах.

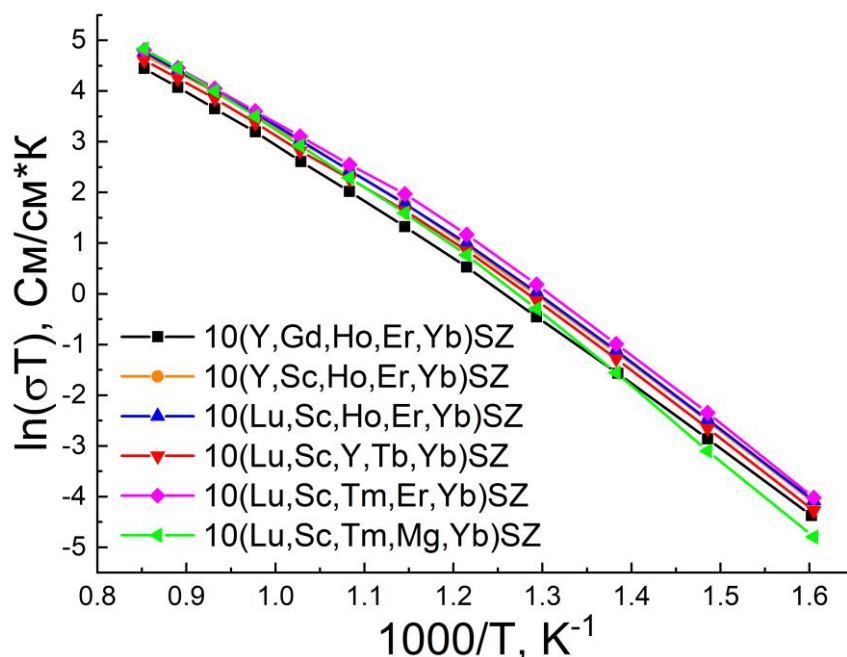


Рисунок 37 – Ионная проводимость многокомпонентных составов в координатах Аррениуса

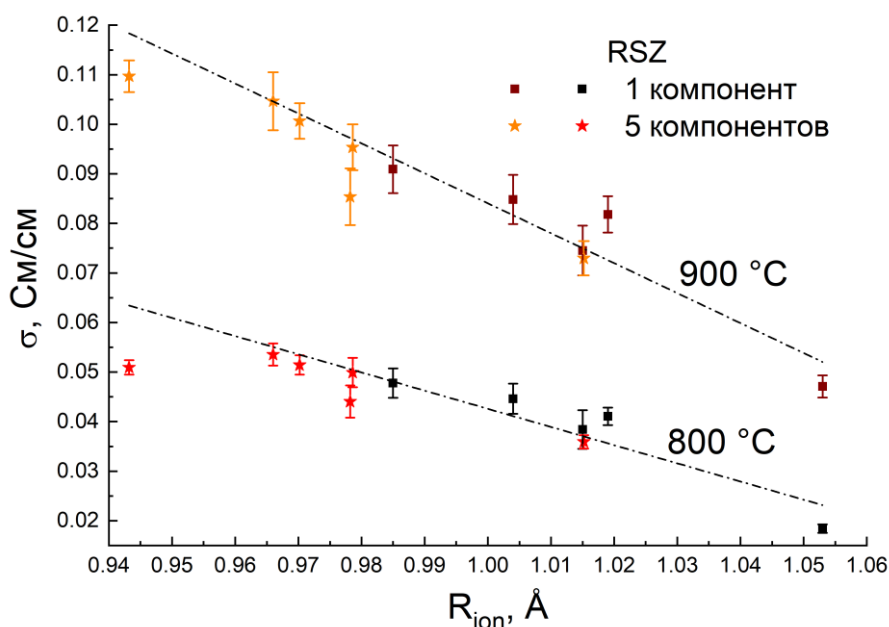


Рисунок 38 – Проводимость двойных и многокомпонентных составов в зависимости от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона

Температурная зависимость проводимости в аррениусовских координатах во всём диапазоне температур не является линейной (рисунок

37). Это указывает на изменение энергии активации проводимости в зависимости от температуры. Проводимости всех образцов увеличивалась с увеличением температуры, при этом кривые температурной зависимости кристаллов разных составов не пересекаются кроме образца 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ. Высокотемпературная проводимость многокомпонентных и бинарных кристаллов увеличивалась почти линейно с уменьшением среднего ионного радиуса стабилизирующих катионов (рисунок 38). Известно, что несоответствие размеров между катионами матрицы и стабилизатора приводит к появлению упругих напряжений в кристаллической решётке. Чем больше разница в размере ионного радиуса Zr^{4+} и катиона стабилизатора, тем выше упругие напряжения, и тем сильнее тенденция образования комплексов «вакансия-катион». Это приводит к уменьшению проводимости из-за ограничения количества подвижных вакансий и увеличения энтальпии миграции ионов кислорода [45, 79]. Наблюдаемое сохранение характера зависимости проводимости от среднего ионного радиуса стабилизирующих катионов в многокомпонентных кристаллах даёт основание предположить, что влияние ансамбля разноразмерных стабилизирующих катионов эквивалентно влиянию одного типа катиона, радиус которого равен среднему радиусу разноразмерных катионов. То есть влияние совокупности полей упругих напряжений, создаваемых разноразмерными катионами на проводимость кристаллов в данном случае можно рассматривать как упругие напряжения, создаваемые одним типом стабилизирующего катиона со средним ионным радиусом.

Отклонения от линейной зависимости проводимости от среднего ионного радиуса многокомпонентных кристаллов наблюдали для составов, содержащие катионы, степень окисления которых отличалась от 3+ (Tb^{4+} и Mg^{2+}).

Более глубокий анализ транспортных характеристик кристаллов проводили с использованием двухбарьерной модели. Рассчитанные

параметры двухбарьерной модели в зависимости от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона приведены на рисунке 39.

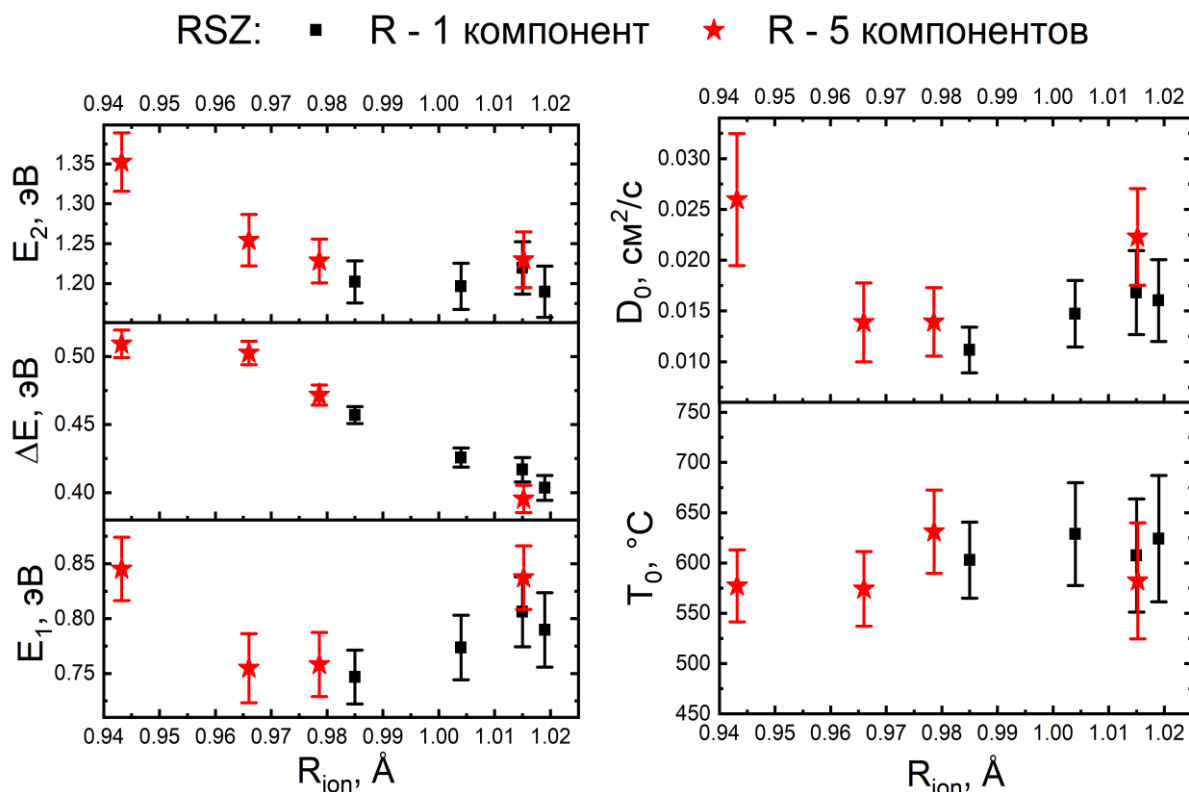


Рисунок 39 – Зависимость транспортных характеристик образцов в зависимости от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона

Для кристаллов зависимость энергий активации (E_1) и (E_2) от среднего ионного радиуса катиона имеют слабовыраженный разнонаправленный характер. С увеличением среднего ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида энергия активации в высокотемпературной области (E_1) незначительно увеличивается, а в низкотемпературной области (E_2) уменьшается. Однако для энергетической разницы (ΔE) эта зависимость проявляется более явным образом: ΔE заметно увеличивается при уменьшении среднего ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида. Оценка предельного коэффициента диффузии D_0 для всех кристаллов (за исключением 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ) практически не зависит от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона, и находится в диапазоне от 0,01 до 0,02 см²/с.

Температура (T_0), разделяющая линейные участки, обусловленные различными активационными барьерами E_1 и E_2 , для всех исследуемых кристаллов близка и изменяется в диапазоне температур от 550 °C до 650 °C. Значения энергий активации в высокотемпературной (E_1), низкотемпературной (E_2) областях и D_0 для многокомпонентного кристалла 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ заметно отличаются от других исследуемых кристаллов.

С одной стороны, с электростатической точки зрения вакансии и трёхвалентные катионы имеют относительный заряд +2 и -1, и, следовательно, должны притягивать друг друга. С другой стороны, в этих материалах упругие взаимодействия приводят к отталкиванию катионов стабилизирующих оксидов от вакансий. Полученные в данной работе экспериментальные результаты подтверждают данные полученные по моделированию из первых принципов [19, 26, 57], что отталкивающее упругое взаимодействие вакансия-катион стабилизатора преобладает над электростатическим притяжением в многокомпонентных твёрдых растворах, содержащих трёхвалентные катионы стабилизирующих оксидов. Однако, при введении в многокомпонентные составы Mg^{2+} энергия активации и в низко- и в высокотемпературной области заметно повышается для кристаллов 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ по сравнению с другими многокомпонентными составами, несмотря на уменьшение среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида. Такое отличие в свойствах твёрдых растворов 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ возможно обусловлено более сильным электростатическим взаимодействием катионов Mg^{2+} с локальным окружением и образованием устойчивых комплексов $(Mg''_{Zr} - V_O^{\bullet\bullet})^{\times}$, что приводит к снижению подвижности ионов кислорода. Если рассматривать низкотемпературную энергию активации E_2 в виде суммы энергии миграции и энергии ассоциации катион-вакансия, то температура распада комплексов $(Mg''_{Zr} - V_O^{\bullet\bullet})^{\times}$ намного выше 900 °C. Введение ионов Mg^{2+} в состав многокомпонентных кристаллов повышает энергию активации во всём исследуемом диапазоне температур. В данном случае нельзя

интерпретировать энергию активации E_1 как энергию миграции полностью «свободных» вакансий.

Исследование долговременной высокотемпературной стабильности композиционно-сложных составов при 850 °С в течение 600 часов приведено на рисунке 40.

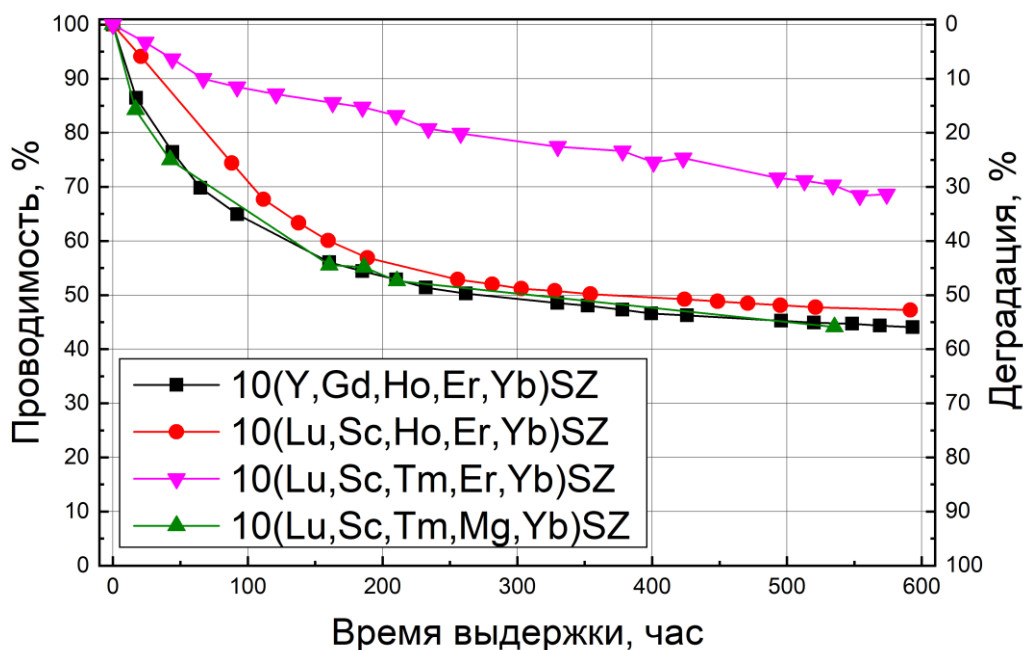


Рисунок 40 – Процентное изменение проводимости многокомпонентных составов при длительной выдержке при 850 °С

Использование в многокомпонентных кристаллах разного набора стабилизирующих катионов, взятых в эквимольном соотношении, не привело к повышению стабильности проводимости кристаллов. После длительной выдержки в течение 600 часов при температуре 850 °С проводимость 10(Lu,Sc,Ho,Er,Yb)SZ и 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ уменьшилась практически в 2 раза, так же как и для кристаллов 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ. Твёрдый раствор состава 10(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ демонстрирует повышенную термическую стабильность, при которой снижение проводимости после 600 часов изотермической выдержки составляет 30 %. Представленные на рисунке 40 кинетические зависимости показывают, что для твёрдого раствора 10(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ проводимость за 600 часов отжига не достигла своего

стационарного минимума, что свидетельствует о существенно более высоком характеристическом времени деградации данного материала по сравнению с остальными исследованными составами.

Для 10YSZ и 10(Lu,Sc,Ho,Er,Yb)SZ была проведена оценка энергий активации до и после длительного отжига, соответствующие значения приведены в таблице 9, а также проведено сравнение проводимости до отжига, после отжига и после замены платиновых электродов (рисунок 41).

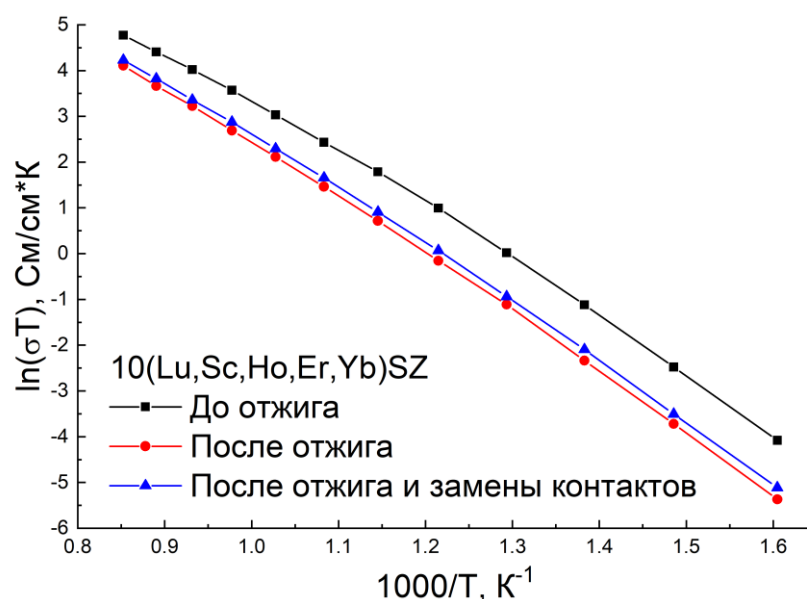


Рисунок 41 – Изменение проводимости состава 10(Lu,Sc,Ho,Er,Yb)SZ до и после отжига, и с последующей заменой контактов

Таблица 9 – Изменение транспортных характеристик до и после отжига для твёрдых растворов 10YSZ и 10(Lu,Sc,Ho,Er,Yb)SZ

Образец	10YSZ		10(Lu,Sc,Ho,Er,Yb)SZ	
	До	После	До	После
E_1 , эВ	$0,79 \pm 0,02$	$0,88 \pm 0,03$	$0,74 \pm 0,03$	$0,89 \pm 0,04$
ΔE , эВ	$0,40 \pm 0,02$	$0,34 \pm 0,02$	$0,48 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$
E_2 , эВ	$1,19 \pm 0,03$	$1,22 \pm 0,04$	$1,22 \pm 0,03$	$1,28 \pm 0,05$

Сравнение структуры и транспортных характеристик кристаллов до и после ресурсных испытаний показало, что фазовый состав многокомпонентных кристаллов не изменился, все кристаллы сохранили

структуру t'' -фазы. Длительная высокотемпературная выдержка привела к повышению энергий активации многокомпонентных кристаллов в низкотемпературной области (E_2) и особенно в высокотемпературной области (E_1). По рисунку 41 видно, что проводимость состава $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$ незначительно изменилась после замены контактов. Это подтверждает, что процессы деградации проводимости происходят в основном внутри электролита, а вклад процессов на границах электрод-электролит минимален.

Повышение энергии активации при сохранении фазового состава после длительной высокотемпературной выдержки многокомпонентных кристаллов может быть связано с образованием и/или увеличением комплексов типа «катион-вакансия-катион» или «вакансия-вакансия». Исследования с использованием моделирования указывают, что вклад в энергию активации твёрдых электролитов на основе диоксида циркония при любой температуре складывается из различных факторов, включая межвакансионные взаимодействия [19, 26, 57].

4.3 Исследование концентрационной зависимости проводимости монокристаллов $\text{Zr}_{1-x}(\text{Lu}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Tm}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{1-x}(\text{Lu}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Tm}_{1/5}\text{Mg}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_x\text{O}_{2-\delta}$

Исследование концентрационной зависимости композиционно-сложных кристаллов $\text{Zr}_{1-x}(\text{Lu}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Tm}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{1-x}(\text{Lu}_{1/5}\text{Sc}_{1/5}\text{Tm}_{1/5}\text{Mg}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_x\text{O}_{2-\delta}$ приводили для составов с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 8, 10, 12 и 15 мол.%. В таблице 10 приведены составы кристаллов, условные обозначения и концентрация стехиометрических вакансий.

Таблица 10 – Химический состав, краткие обозначения кристаллов и концентрация вакансий

Состав	Обозначение	Концентрация вакансий, %
$Zr_{0,852}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,148}O_{1,926}$	8(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ	3,7
$Zr_{0,818}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$	10(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ	4,6
$Zr_{0,786}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,214}O_{1,893}$	12(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ	5,4
$Zr_{0,739}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,261}O_{1,870}$	15(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ	6,5
$Zr_{0,852}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Mg_{1/5}Yb_{1/5})_{0,148}O_{1,911}$	8(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ	4,5
$Zr_{0,818}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Mg_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,891}$	10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ	5,5
$Zr_{0,786}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Mg_{1/5}Yb_{1/5})_{0,214}O_{1,871}$	12(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ	6,5
$Zr_{0,739}(Lu_{1/5}Sc_{1/5}Tm_{1/5}Mg_{1/5}Yb_{1/5})_{0,261}O_{1,843}$	15(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ	7,9

Все выращенные монокристаллы имели столбчатую форму и были прозрачными кроме состава 8(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ.

Исследование фазового состава кристаллов показало, что многокомпонентные кристаллы 8(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ состояли из смеси кубической и тетрагональной модификаций ZrO_2 (t'-фазы) со степенью тетрагональности 1,0025. Рентгенофазовый анализ многокомпонентного кристалла 8(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ показал наличие заметной асимметрии дифракционных максимумов, что может быть связано с включениями тетрагональной t'-фазы. Остальные многокомпонентные составы были монокристаллическими с кубической флюоритовой структурой. На рисунке 42 приведено изменение параметров решётки кубической фазы в зависимости от суммарной концентрации стабилизирующих оксидов.

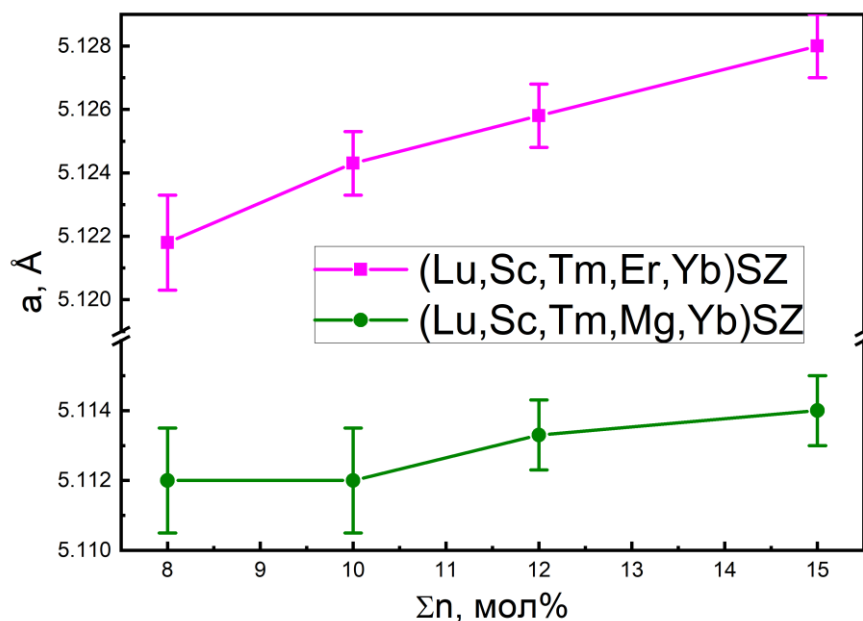
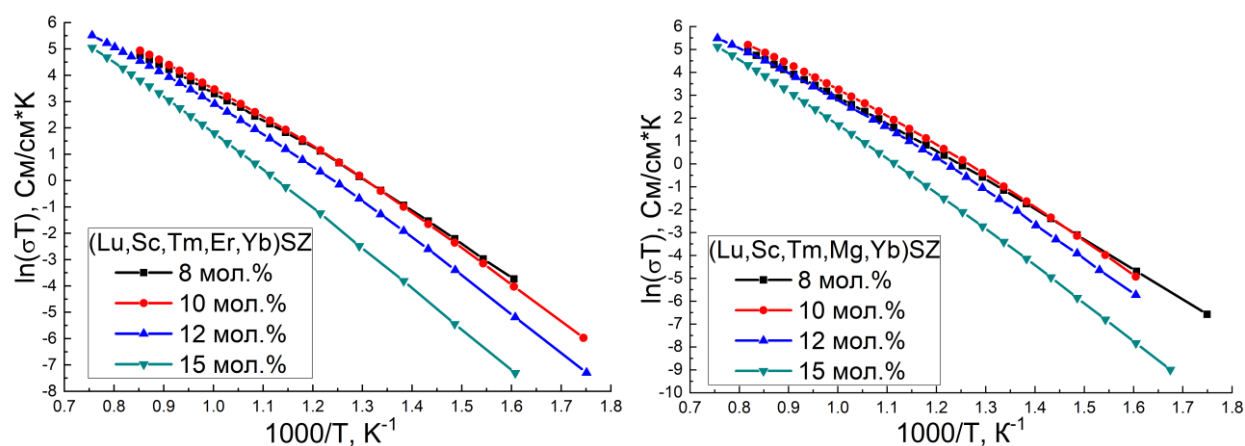


Рисунок 42 – Зависимость периодов решётки (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ от суммарной концентрации легирующих оксидов

При увеличении суммарной концентрации стабилизирующих оксидов параметры решётки кубических твёрдых растворов увеличиваются. При этом увеличение параметра решётки твёрдых растворов (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ на концентрационной зависимости более выражено, чем у кристаллов (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ. С увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов разница в значениях параметров решётки между многокомпонентными составами становится более заметной. Такое поведение параметров решётки в твёрдых растворах (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ содержащих ионы Mg^{2+} может быть связано с наличием большего количества вакансий, чем в кристаллах (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ, которые вносят компенсирующий вклад в увеличение параметра решётки при увеличении концентрации стабилизирующих катионов.

Температурные зависимости проводимости многокомпонентных кристаллов (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ приведены на рисунке 43.



а – (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ, б – (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ.

Рисунок 43 – Температурная зависимость многокомпонентных кристаллов в координатах Аррениуса

С увеличением суммарной концентрации стабилизирующего оксида наклон кривых в координатах Аррениуса заметно изменяется для двух исследуемых серий кристаллов. Результаты анализа температурных кривых проводимости с помощью двухбарьерной модели проводимости показаны на рисунке 44.

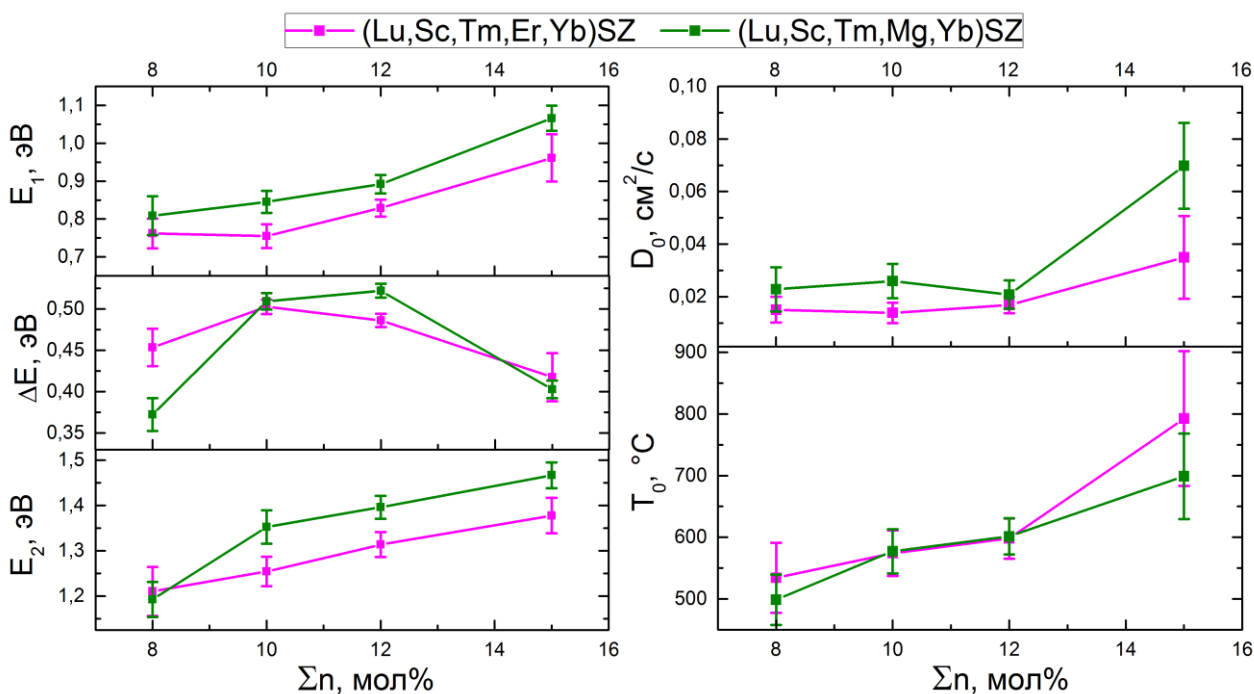


Рисунок 44 – Изменение энергетических характеристик, D_0 и T_0 для кристаллов системы (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ

Рост суммарной концентрации стабилизирующего оксида приводит к повышению энергий активации E_1 и E_2 . При этом значения энергий активации для многокомпонентных кристаллов в системе (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ выше во всём концентрационном диапазоне, чем для кристаллов (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ. Таким образом, введение в многокомпонентные кристаллы катионов Mg^{2+} повышает энергию активации проводимости по сравнению с кристаллами, содержащими только трёхвалентные катионы во всём концентрационном диапазоне составов. Значения предельного коэффициента диффузии D_0 и T_0 в многокомпонентных кристаллах серий (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ заметно возрастают только при суммарной концентрации легирующих оксидов равной 15 мол.%. Для остальных составов значения D_0 близки и составляют примерно $0,02 \text{ см}^2/\text{с}$, а температура T_0 находится в диапазоне температур от 550 °C до 650 °C .

Концентрационная зависимость проводимости кристаллов при температурах 800 °C и 900 °C приведена на рисунке 45.

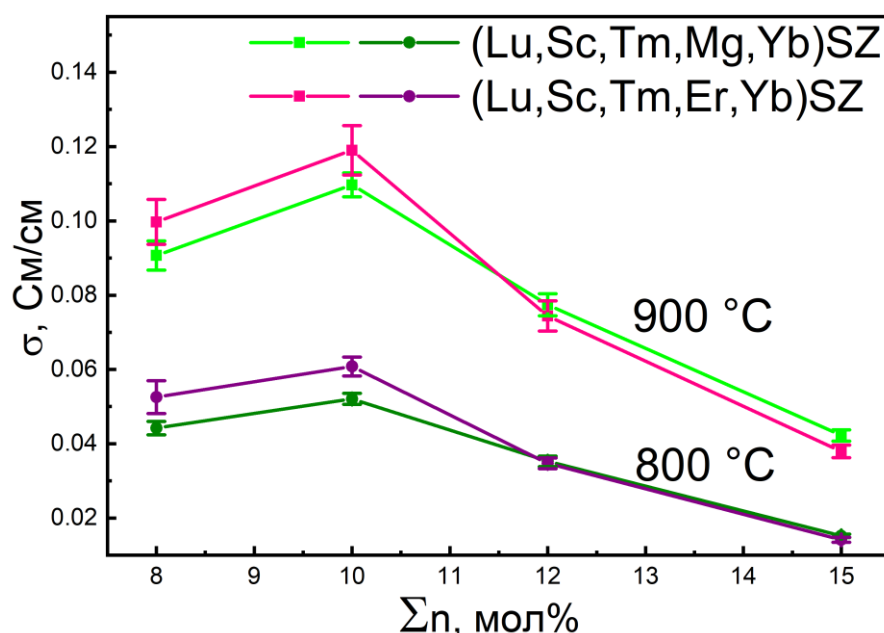


Рисунок 45 – Концентрационная зависимость проводимости для кристаллов (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ

Максимум проводимости на концентрационной зависимости наблюдается для кристаллов $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$ и $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Mg}, \text{Yb})\text{SZ}$ несмотря на разную концентрацию вакансий в данных системах. При этом проводимость многокомпонентных твёрдых растворов $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Mg}, \text{Yb})\text{SZ}$ незначительно уступает проводимости кристаллов $10(\text{Lu}, \text{Sc}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Yb})\text{SZ}$. Дальнейшее увеличение уровня легирования приводит к уменьшению проводимости кристаллов, при этом обе серии многокомпонентных составов демонстрируют сопоставимые результаты.

Таким образом, увеличение суммарной концентрации стабилизирующих оксидов в многокомпонентных составах выше 10 мол.% приводит к увеличению энергии активации и уменьшению величины проводимости. Введение в многокомпонентные кристаллы катионов Mg^{2+} повышает энергию активации проводимости по сравнению с кристаллами, содержащими только трёхвалентные катионы во всём концентрационном диапазоне составов.

4.4 Выводы по главе 4

1. Впервые методом направленной кристаллизации расплава выращены многокомпонентные монокристаллы на основе диоксида циркония, стабилизированного пятью оксидами редкоземельных катионов в эквимолярном соотношении.

2. Увеличение числа стабилизирующих компонентов твёрдого раствора не привело к какому-либо существенному усложнению процесса получения монокристалла при направленной кристаллизации расплава.

3. Показано, что в многокомпонентных монокристаллах наблюдалось практически однородное распределение всех стабилизирующих оксидов.

4. Показана принципиальная возможность целенаправленно изменять параметры кубической флюоритовой решётки многокомпонентных

монокристаллов в более широком диапазоне, по сравнению с бинарными твёрдыми растворами.

5. В структуре многокомпонентных кристаллов наблюдали высокую плотность дислокаций (10^9 см^{-2}), что вызвано присутствием в катионной подрешётке разноразмерных редкоземельных ионов.

5. Высокотемпературная проводимость многокомпонентных и бинарных кристаллов линейно увеличивается с уменьшением среднего ионного радиуса стабилизирующих катионов. Отклонения линейной зависимости проводимости от среднего ионного радиуса многокомпонентных кристаллов наблюдали для составов, содержащих катионы, степень окисления которых отличалась от 3+ (Tb^{4+} и Mg^{2+}).

6. Введение в многокомпонентные кристаллы катионов Mg^{2+} повышает энергию активации проводимости по сравнению с кристаллами, содержащими только трёхвалентные катионы, что вероятно связано с образованием устойчивых комплексов «кислородная вакансия – Mg^{2+} ».

7. Увеличение концентрации вакансий в многокомпонентных монокристаллах выше 5 % приводит к увеличению энергии активации и уменьшению величины проводимости.

8. Образование разупорядоченного многокомпонентного твёрдого раствора $\text{Zr}_{0,818}(\text{5R})_{0,182}\text{O}_{2-y}$ (где R – Y, Sc, Ho, Er, Yb, Lu, Tm, Gd, Tb, Mg) не приводит к повышению стабильности твёрдых электролитов при долговременной высокотемпературной выдержке по сравнению с кристаллами бинарных систем.

Заключение

1. Методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле впервые выращены композиционно-сложные монокристаллы со структурой флюорита $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$, где $x = (0,148-0,261)$, R – 5 элементов в эквимольном соотношении, выбранных из группы (Y, Sc, Ho, Er, Yb, Lu, Tm, Gd, Tb, Mg). Показана принципиальная возможность получения монокристаллов твёрдых растворов с кубической флюоритовой структурой путём кристаллизации расплава в широком диапазоне составов за счёт варьирования набора стабилизирующих оксидов в многокомпонентных составах. Модификация состава путём увеличения числа компонентов твёрдого раствора не приводит к усложнению методики синтеза монокристаллов.

2. Установлена корреляция между средним ионным радиусом набора стабилизирующих оксидов многокомпонентных монокристаллов и параметром решётки флюоритового твёрдого раствора. Наблюдается линейное увеличение параметра решётки многокомпонентных кристаллов при увеличении среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида, которое совпадает с линейной зависимостью для бинарных кристаллов.

3. Установлено, что присутствие разноразмерных ионов в твёрдом растворе и обусловленный этим рост энтропии смешения приводят к формированию высокой плотности краевых дислокаций в многокомпонентных флюоритовых твёрдых растворах (порядка 10^9 см^{-2}), что на шесть порядков превышает плотность дислокаций в бинарных монокристаллах.

4. Высокотемпературная проводимость многокомпонентных твёрдых растворов линейно увеличивается с уменьшением среднего ионного радиуса трёхвалентных катионов при сопоставимой концентрации стабилизирующих оксидов. Увеличение суммарной концентрации стабилизирующих оксидов выше 10 мол.% приводит к увеличению энергии активации и уменьшению величины проводимости.

5. Установлено, что изовалентное легирование оксидом церия бинарных и многокомпонентных монокристаллов на основе ZrO_2 оказывает влияние на транспортные характеристики твёрдых растворов, но проявляется различным образом в зависимости от кристаллической структуры. Дополнительное солегирование тетрагональных кристаллов оксидом церия приводит к уменьшению тетрагонального искажения анионной подрешётки и увеличению ионной проводимости. В кубических флюоритовых твёрдых растворах замещение ионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} приводит к уменьшению высокотемпературной проводимости.

6. Введение оксида церия в твердые растворы $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ и $\text{Zr}_{1-x-y}\text{Sc}_x\text{Yb}_y\text{Ce}_{0,005}\text{O}_{2-\delta}$ уменьшает степень деградации проводимости после 400 часов выдержки при 1000 °C от 10 до 40 % в зависимости от состава.

7. Образование композиционно-сложного твёрдого раствора $\text{Zr}_{0,818}(\text{5R})_{0,182}\text{O}_{2-y}$ (где R – Y, Sc, Ho, Er, Yb, Lu, Tm, Gd, Tb, Mg) не увеличивает эксплуатационную стабильность твёрдых электролитов по сравнению с кристаллами бинарных составов.

Список цитируемой литературы

1. Recent advances on electrolyte materials for SOFC: A review / P. Vinchi, M. Khandla, K. Chaudhary, R. Pati // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – Vol. 152. – Art. 110724.
2. Kopras, P. Advanced ceramic materials for electrolytes and electrodes in reversible solid oxide cells / P. Kopras, C. Tsanaktsidis, N. Kiratzis // *Academia Green Energy*. – 2024. – Vol. 1, no. 3. – P. 1–34.
3. Мерер, Х. Диффузия в твердых телах : монография / Х. Мерер ; перевод с английского под редакцией Е. Б. Якимова, В. В. Аристова. – Долгопрудный : Интеллект, 2011. – 536 с.
4. Иванов-Шиц, А. К. Ионика твердого тела : в 2 т. Т. 1 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургского университета, 2000. – 616 с.
5. Boivin, J. C. Recent Material Developments in Fast Oxide Ion Conductors / J. C. Boivin, G. Mairesse // *Chemistry of Materials*. – 1998. – Vol. 10, no. 10. – P. 2870–2888.
6. Fergus, J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells / J. W. Fergus // *Journal of Power Sources*. – 2006. – Vol. 162, no. 1. – P. 30–40.
7. Kim, D.-J. Lattice Parameters, Ionic Conductivities, and Solubility limits in Fluorite-Structure MO_2 Oxide ($\text{M} = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Ce}^{4+}, \text{Th}^{4+}, \text{U}^{4+}$) Solid Solutions / D.-J. Kim // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1989. – Vol. 72, no. 8. – P. 1415–1421.
8. Karlsson, M. Ionic Conductors and Protonics / M. Karlsson, A. Perrichon // *Neutron Scattering – Applications in Biology, Chemistry, and Materials Science* / edited by F. Fernandez-Alonso, D. L. Price. – [S. l.] : Academic Press, 2017. – Ch. 9. – P. 547–581. – (Experimental Methods in the Physical Sciences ; Vol. 49).
9. Yamaji, K. Oxygen ionic conductor / K. Yamaji, H. Yokokawa // *Materials for Energy Conversion Devices* / edited by C. C. Sorrell, J. Nowotny, S. Sugihara. – Cambridge : Woodhead Publishing, 2005. – Ch. 8. – P. 212–234.

10. Иванов-Шиц, А. К. Ионика твердого тела : в 2 т. Т. 2 / А. К. Иванов-Шиц, И. В. Мурин. – Санкт-Петербург : Издательство Санкт-Петербургского университета, 2010. – 1000 с.
11. Machine learning potential for Ab Initio phase transitions of zirconia / Y. Deng, C. Wang, X. Xu, H. Li // Theoretical and Applied Mechanics Letters. – 2023. – Vol. 13, no. 6. – Art. 100481.
12. Rare earth doped Zirconia: Structure, physicochemical properties and recent advancements in technological applications / S. Kalaivani, M. Ezhilan, M. Deepa, S. Kannan // Progress in Solid State Chemistry. – 2025. – Vol. 79. – Art. 100524.
13. Aldebert, P. Structure and Ionic Mobility of Zirconia at High Temperature / P. Aldebert, J.-P. Traverse // Journal of the American Ceramic Society. – 1985. – Vol. 68, no. 1. – P. 34–40.
14. Correlation between ionic radius and cation diffusion in stabilised zirconia / M. A. Taylor, C. Argirusis, M. Kilo [et al.] // Solid State Ionics. – 2004. – Vol. 173, no. 1–4. – P. 51–56.
15. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends / J. Chevalier, L. Gremillard, A. V. Virkar, D. R. Clarke // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92, no. 9. – P. 1901–1920.
16. Atomic-scale structure of ZrO_2 : Formation of metastable polymorphs / A. P. Solomon, E. C. O'Quinn, J. Liu [et al.] // Science Advances. – 2025. – Vol. 11, no. 1. – Art. eadq5943.
17. Grosso, R. L. Phase stability in scandia-zirconia nanocrystals / R. L. Grosso, E. N. S. Muccillo, R. H. R. Castro // Journal of the American Ceramic Society. – 2017. – Vol. 100, no. 5. – P. 2199–2208.
18. Drazin, J. W. Phase Stability in Calcia-Doped Zirconia Nanocrystals / J. W. Drazin, R. H. R. Castro // Journal of the American Ceramic Society. – 2016. – Vol. 99, no. 5. – P. 1778–1785.
19. Marrocchelli, D. Chemical expansion and its dependence on the host cation radius / D. Marrocchelli, S. R. Bishop, J. Kilner // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1, no. 26. – P. 7673–7680.

20. Understanding Chemical Expansion in Non-Stoichiometric Oxides: Ceria and Zirconia Case Studies / D. Marrocchelli, S. R. Bishop, H. L. Tuller, B. Yildiz // *Advanced Functional Materials*. – 2012. – Vol. 22, no. 9. – P. 1958–1965.
21. Gebauer, R. Oxygen Vacancies in Zirconia and Their Migration: The Role of Hubbard-U Parameters in Density Functional Theory / R. Gebauer // *Crystals*. – 2023. – Vol. 13, no. 4. – Art. 574.
22. Park, J.-H. Electronic Transport in 8 Mole Percent $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ / J.-H. Park, R. N. Blumenthal // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1989. – Vol. 136, no. 10. – P. 2867–2876.
23. Chemical and structural origin of hole states in yttria-stabilized zirconia / Y. Dong, Y. Huang, D. Ding [et al.] // *Acta Materialia*. – 2021. – Vol. 203. – Art. 116487.
24. Investigation of oxygen point defects in cubic ZrO_2 by density functional theory / B. Liu, H. Xiao, Y. Zhang [et al.] // *Computational Materials Science*. – 2014. – Vol. 92. – P. 22–27.
25. Computational and Experimental Investigations of Defect Interaction and Ionic Conductivity in Doped Zirconia / Q. Xue, X. Huang, L. Wang [et al.] // *Physical Review Applied*. – 2018. – Vol. 10, no. 1. – Art. 014032.
26. Marrocchelli, D. Studying the conduction mechanism of stabilised zirconias by means of molecular dynamics simulations : PhD thesis / Dario Marrocchelli. – Edinburgh, 2010. – 132 p.
27. Oxygen Diffusion in Yttria-Stabilized Zirconia: A New Simulation Model / R. Krishnamurthy, Y. G. Yoon, D. J. Srolovitz, R. Car // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2004. – Vol. 87, no. 10. – P. 1821–1830.
28. The kinetics of oxygen transport in 9,5 mol % single crystal yttria stabilised zirconia / P. S. Manning, J. D. Sirman, R. A. De Souza [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1997. – Vol. 100, no. 1–2. – P. 1–10.
29. Nakamura, A. Defect Structure, Ionic Conductivity, and Diffusion in Calcia-Stabilized Zirconia / A. Nakamura, J. B. Wagner Jr. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1980. – Vol. 127, no. 11. – P. 2325–2333.

30. Nakamura, A. Defect Structure, Ionic Conductivity, and Diffusion in Yttria Stabilized Zirconia and Related Oxide Electrolytes with Fluorite Structure / A. Nakamura, J. B. Wagner Jr. // *Journal of The Electrochemical Society*. – 1986. – Vol. 133, no. 8. – P. 1542–1548.
31. Revisiting the Temperature Dependent Ionic Conductivity of Yttria Stabilized Zirconia (YSZ) / C. Ahamer, A. K. Opitz, G. M. Rupp, J. Fleig // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2017. – Vol. 164, no. 7. – P. F790–F803.
32. Martin, M. On the ionic conductivity of strongly acceptor doped, fluorite-type oxygen ion conductors / M. Martin // *Journal of Electroceramics*. – 2006. – Vol. 17, no. 2–4. – P. 765–773.
33. Заводинский, В. Г. О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В. Г. Заводинский // *Физика твердого тела*. – 2004. – Т. 46. – С. 441–445.
34. 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 // *Journal of Materials Chemistry*. – 1998. – Vol. 8, no. 10. – P. 2299–2307.
35. Kushima, A. Oxygen ion diffusivity in strained yttria stabilized zirconia: where is the fastest strain? / A. Kushima, B. Yildiz // *Journal of Materials Chemistry*. – 2010. – Vol. 20, no. 23. – P. 4809–4819.
36. A computational study of yttria-stabilized zirconia: I. Using crystal chemistry to search for the ground state on a glassy energy landscape / Y. Dong, L. Qi, J. Li, I.-W. Chen // *Acta Materialia*. – 2017. – Vol. 127. – P. 73–84.
37. Chemical Descriptors of Yttria-Stabilized Zirconia at Low Defect Concentration: An ab Initio Study / M. A. Parkes, K. Refson, M. d’Avezac [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2015. – Vol. 119, no. 24. – P. 6412–6420.
38. Structural Disorder in Doped Zirconias, Part I: The $\text{Zr}_{0.8}\text{Sc}_{0.2-x}\text{Y}_x\text{O}_{1.9}$ ($0.0 \leq x \leq 0.2$) System / S. T. Norberg, S. Hull, I. Ahmed [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, no. 6. – P. 1356–1364.

39. Momenzadeh, L. Simulation of the ionic conductivity, thermal conductivity and thermotransport of doped zirconia using molecular dynamics / L. Momenzadeh, I. V. Belova, G. E. Murch // *Computational Condensed Matter*. – 2021. – Vol. 28. – Art. e00583.
40. Bogicevic, A. Elastic reversal of electrostatically driven defect ordering in stabilized zirconia / A. Bogicevic, C. Wolverton // *Europhysics Letters (EPL)*. – 2001. – Vol. 56, no. 3. – P. 393–399.
41. Shannon, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides / R. D. Shannon // *Acta Crystallographica Section A*. – 1976. – Vol. 32, no. 5. – P. 751–767.
42. Effective Ionic Radius of Y^{3+} Determined from Lattice Parameters of Fluorite-Type HfO_2 and ZrO_2 Solid Solutions / D.-J. Kim, S.-H. Hyun, S.-G. Kim, M. Yashima // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1994. – Vol. 77, no. 2. – P. 597–599.
43. 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 [et al.] // *Materials & Design*. – 2018. – Vol. 160. – P. 131–137.
44. Guan, S.-H. Resolving the Temperature and Composition Dependence of Ion Conductivity for Yttria-Stabilized Zirconia from Machine Learning Simulation / S.-H. Guan, C. Shang, Z.-P. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – Vol. 124, no. 28. – P. 15085–15093.
45. Structural Disorder in Doped Zirconias, Part II: Vacancy Ordering Effects and the Conductivity Maximum / D. Marrocchelli, P. A. Madden, S. T. Norberg, S. Hull // *Chemistry of Materials*. – 2011. – Vol. 23, no. 6. – P. 1365–1373.
46. Sun, J.-Z. Diffusion in Fast-Ion Conductor Calcia-Stabilized Zirconia: a Molecular Dynamics Study / J.-Z. Sun, Y.-M. Wang // *Chinese Physics Letters*. – 1998. – Vol. 15, no. 10. – P. 727–729.
47. Devanathan, R. Defect interactions and ionic transport in scandia stabilized zirconia / R. Devanathan, S. Thevuthasan, J. D. Gale // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2009. – Vol. 11, no. 26. – P. 5506–5511.

48. Волкова, Т. В. Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$: дис. ... канд. физ.-мат. наук / Волкова Татьяна Викторовна. – Саранск, 2018. – 166 с.
49. 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 [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – Vol. 844. – Art. 156040.
50. Features of the local structure and transport properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ solid solutions / M. A. Borik, T. V. Volkova, I. E. Kuritsyna [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 770. – P. 320–326.
51. Phase composition and local structure of scandia and yttria stabilized zirconia solid solution / D. A. Agarkov, M. A. Borik, T. V. Volkova [et al.] // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 222. – Art. 117170.
52. EXAFS Study of Yttria-Stabilized Zirconia / C. R. A. Catlow, A. V. Chadwick, G. N. Greaves, L. M. Moroney // Journal of the American Ceramic Society. – 1986. – Vol. 69, no. 3. – P. 272–277.
53. Zhigachev, A. O. Influence of yttria and ytterbia doping on phase stability and ionic conductivity of ScSZ solid electrolytes / A. O. Zhigachev, D. V. Zhigacheva, N. V. Lyskov // Materials Research Express. – 2019. – Vol. 6, no. 10. – Art. 105534.
54. Dutta, S. Electrical properties of $\text{ZrO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ceramics / S. Dutta, S. Bhattacharya, D. C. Agrawal // Materials Science and Engineering: B. – 2003. – Vol. 100, no. 2. – P. 191–198.
55. Vacancy-vacancy interaction and oxygen diffusion in stabilized cubic ZrO_2 from first principles / F. Pietrucci, M. Bernasconi, A. Laio, M. Parrinello // Physical Review B. – 2008. – Vol. 78, no. 9. – Art. 094301.
56. Stability and anion diffusion kinetics of Yttria-stabilized zirconia resolved from machine learning global potential energy surface exploration / S.-H. Guan, K.-X. Zhang, C. Shang, Z.-P. Liu // The Journal of Chemical Physics. – 2020. – Vol. 152, no. 9. – Art. 094703.

57. Bogicevic, A. Nature and strength of defect interactions in cubic stabilized zirconia / A. Bogicevic, C. Wolverton // *Physical Review B*. – 2003. – Vol. 67, no. 2. – Art. 024106.
58. Defect Structure and Diffuse Scattering of Zirconia Single Crystals with 10 and 15 mol% CaO at Temperatures up to 1750 K / T. Proffen, R. B. Neder, F. Frey [et al.] // *Acta Crystallographica Section B Structural Science*. – 1993. – Vol. 49, no. 4. – P. 605–610.
59. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures / J. P. Goff, W. Hayes, S. Hull [et al.] // *Physical Review B*. – 1999. – Vol. 59, no. 22. – P. 14202–14219.
60. Jaipal, M. Relative Occurrence Of Oxygen-Vacancy Pairs In Yttrium-Containing Environments Of Y_2O_3 -Doped ZrO_2 Can Be Crucial To Ionic Conductivity / M. Jaipal, A. Chatterjee // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2017. – Vol. 121, no. 27. – P. 14534–14543.
61. Bauerle, J. E. Interpretation of the resistivity Temperature dependence of high purity $(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.10}$ / J. E. Bauerle, J. Hrizo // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1969. – Vol. 30, no. 3. – P. 565–570.
62. Badwal, S. P. S. Effect of dopant concentration on electrical conductivity in the Sc_2O_3 - ZrO_2 system / S. P. S. Badwal // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22, no. 11. – P. 4125–4132.
63. Badwal, S. P. S. ZrO_2 - Y_2O_3 : electrical conductivity of some fully and partially stabilized single grains / S. P. S. Badwal, M. V. Swain // *Journal of Materials Science Letters*. – 1985. – Vol. 4, no. 4. – P. 487–489.
64. A review of zirconia-based solid electrolytes / T. Liu, X. Zhang, X. Wang [et al.] // *Ionics*. – 2016. – Vol. 22, no. 12. – P. 2249–2262.
65. Курицына, И. Е. Транспортные характеристики кристаллов двух- и трехкомпонентных твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, гадолиния, иттербия и скандия : дис. ... канд. физ.-мат. наук / Курицына Ирина Евгеньевна. – Черногоровка, 2024. – 160 с.

66. 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. – Vol. 136–137, no. 1–2. – P. 91–99.
67. Effect of aging on conductivity of yttria stabilized zirconia / M. Hattori, Y. Takeda, Y. Sakaki [et al.] // *Journal of Power Sources*. – 2004. – Vol. 126, no. 1–2. – P. 23–27.
68. 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. – Vol. 180, no. 28–31. – P. 1484–1489.
69. Scandia-stabilized zirconia doped with yttria: Synthesis, properties, and ageing behavior / A. Spirin, V. Ivanov, A. Nikonov [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2012. – Vol. 225. – P. 448–452.
70. Decomposition of 8.5 mol.% Y_2O_3 -doped zirconia and its contribution to the degradation of ionic conductivity / B. Butz, R. Schneider, D. Gerthsen [et al.] // *Acta Materialia*. – 2009. – Vol. 57, no. 18. – P. 5480–5490.
71. Destabilization and Ion Conductivity of Yttria-Stabilized Zirconia for Solid Oxide Electrolyte by Thermal Aging / H. Lee, K. Jo, M.-S. Park [et al.] // *Materials*. – 2022. – Vol. 15, no. 19. – Art. 6947.
72. Nomura, K. Aging and Raman scattering study of scandia and yttria doped zirconia / K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai // *Solid State Ionics*. – 2000. – Vol. 132, no. 3–4. – P. 235–239.
73. Omar, S. Conductivity ageing studies on 1M10ScSZ ($M^{4+}=Ce, Hf$) / S. Omar, W. B. Najib, N. Bonanos // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 189, no. 1. – P. 100–106.
74. Андриевская, Е. Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов / Е. Р. Андриевская. – Киев : Наукова думка, 2010. – 471 с.

75. 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. – Vol. 86–88. – P. 1131–1149.
76. Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system Part II: Scandia-stabilised zirconia / C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176, no. 3–4. – P. 261–268.
77. Determination of tetragonal-cubic phase boundary of $\text{Zr}_{1-x}\text{R}_x\text{O}_{2-x/2}$ (R = Nd, Sm, Y, Er and Yb) by Raman scattering / M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana [et al.] // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1996. – Vol. 57, no. 1. – P. 17–24.
78. Zirconia Based Oxide Ion Conductors for Solid Oxide Fuel Cells / O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai [et al.] // *Ionics*. – 1998. – Vol. 4, no. 5–6. – P. 403–408.
79. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}_2\text{--Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) system / Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – Vol. 121, no. 1–4. – P. 133–139.
80. Wang, C. Experimental Investigation and Thermodynamic Modeling of the $\text{ZrO}_2\text{--SmO}_{1.5}$ System / C. Wang, M. Zinkevich, F. Aldinger // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2007. – Vol. 90, no. 7. – P. 2210–2219.
81. Oxygen-ion conductivity and mechanical properties of Lu_2O_3 -doped ZrO_2 as a solid electrolyte / M.-S. Park, K. Jo, H. Lee [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, no. 15. – P. 20844–20849.
82. Effect of dysprosia doping on structural and electrical property of stabilized zirconia for intermediate- temperature SOFCs / M. Pastor, S. Maiti, A. Pandey [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. – 2011. – Vol. 125, no. 1–2. – P. 202–209.
83. A direct in situ observation of water-enhanced proton conductivity of Eu-doped ZrO_2 : Effect on WGS reaction / N. García-Moncada, L. F. Bobadilla, R. Poyato [et al.] // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2018. – Vol. 231. – P. 343–356.
84. Effects of Lanthanide Dopants on Oxygen Diffusion in Ytria-Stabilized Zirconia / R. Krishnamurthy, D. J. Srolovitz, K. N. Kudin, R. Car // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2005. – Vol. 88, no. 8. – P. 2143–2151.

85. Effect of La_2O_3 addition and sintering mode on the mechanical properties and microstructural evolution on an 8YSZ ceramic alloy / A. Muthuchamy, N. Nagaraju, D. K. Agrawal, A. R. Annamalai // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, no. 3. – P. 3668–3674.
86. $\text{Lu}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$: A Lu^{3+} co-doped YSZ system - Oxygen-ion conductor with high electrical conductivity and improved mechanical properties / M.-S. Park, K. Jo, H. Lee, H. Lee // *Journal of Materials Research and Technology*. – 2023. – Vol. 27. – P. 8403–8411.
87. 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 [et al.] // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2021. – Vol. 870. – Art. 159396.
88. Molecular dynamics simulation of the complex dopant effect on the super-ionic conduction and microstructure of zirconia-based solid electrolytes / K.-L. Tung, K.-S. Chang, C.-C. Hsiung [et al.] // *Separation and Purification Technology*. – 2010. – Vol. 73, no. 1. – P. 13–19.
89. Scandia as the Oxygen Vacancy Stabilizer to Boost the Ionic Conductivity of Sc–Y-Codoped Zirconia / S.-H. Guan, Y.-W. Wei, C. Shang, Z.-P. Liu // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2026. – Vol. 130, no. 6. – P. 2129–2138.
90. Shyam Kumar, C. N. Enhancing the phase stability and ionic conductivity of Scandia stabilized zirconia by rare earth co-doping / C. N. Shyam Kumar, R. Bauri // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2014. – Vol. 75, no. 5. – P. 642–650.
91. 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 [et al.] // *Open Ceramics*. – 2021. – Vol. 6. – Art. 100136.

92. Oxygen-Ion Conduction in Scandia-Stabilized Zirconia-Ceria Solid Electrolyte ($x\text{Sc}_2\text{O}_3-1\text{CeO}_2-(99-x)\text{ZrO}_2$, $5 \leq x \leq 11$) / A. Kumar, A. Jaiswal, M. Sanbui, S. Omar // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 100, no. 2. – P. 659–668.
93. Structural and electrical properties of spark plasma sintered scandia- and dysprosia-stabilized zirconia / R. L. Grosso, A. J. Tertuliano, I. F. Machado, E. N. S. Muccillo // *Solid State Ionics*. – 2016. – Vol. 288. – P. 94–97.
94. Phase composition and ionic conductivity of zirconia stabilized with scandia and europia / J. P. Souza, R. L. Grosso, R. Muccillo, E. N. S. Muccillo // *Materials Letters*. – 2018. – Vol. 229. – P. 53–56.
95. Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for the application of intermediate temperature SOFCs / D. S. Lee, W. S. Kim, S. H. Choi [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2005. – Vol. 176, no. 1–2. – P. 33–39.
96. Evaluation of isotope diffusion coefficient and surface exchange coefficient of ScSZ series oxide by oxygen isotope exchange method / T. Sakai, J. Hyodo, M. Ogushi [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2017. – Vol. 301. – P. 156–162.
97. Doping of scandia-stabilized zirconia electrolytes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell: A review / A. O. Zhigachev, V. V. Rodaev, D. V. Zhigacheva [et al.] // *Ceramics International*. – 2021. – Vol. 47, no. 23. – P. 32490–32504.
98. Electrical Conductivity of $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ Doped with HfO_2 , CeO_2 , and Ga_2O_3 / Y. Arachi, T. Asai, O. Yamamoto [et al.] // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, no. 5. – P. A520–A523.
99. 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 // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 833. – Art. 155100.
100. Preparation and conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia / H. A. Abbas, C. Argirusis, M. Kilo [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2011. – Vol. 184, no. 1. – P. 6–9.

101. Vijaya Lakshmi, V. Phase formation and ionic conductivity studies on ytterbia co-doped scandia stabilized zirconia ($0.9\text{ZrO}_2\text{-}0.09\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}0.01\text{Yb}_2\text{O}_3$) electrolyte for SOFCs / V. Vijaya Lakshmi, R. Bauri // *Solid State Sciences*. – 2011. – Vol. 13, no. 8. – P. 1520–1525.
102. Raj, E. S. Oxygen diffusion studies on $(\text{Y}_2\text{O}_3)_2(\text{Sc}_2\text{O}_3)_9(\text{ZrO}_2)_{89}$ / E. S. Raj, A. Atkinson, J. A. Kilner // *Solid State Ionics*. – 2009. – Vol. 180, no. 14–16. – P. 952–955.
103. Ternary co-doped ytterbium-scandium stabilized zirconia electrolyte for solid oxide fuel cells / L. Mathur, S.-Y. Jeon, Y. Namgung [et al.] // *Solid State Ionics*. – 2024. – Vol. 408. – Art. 116507.
104. Anandkumar, M. Synthesis, properties, and applications of high-entropy oxide ceramics: Current progress and future perspectives / M. Anandkumar, E. Trofimov // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2023. – Vol. 960. – Art. 170690.
105. Influence of component manipulation on the structural, mechanical, thermophysical and electrical properties of $\text{La}_{0.2}\text{Ce}_{0.2}\text{Nd}_{0.2}(\text{Zr}_x\text{Y}_{1-x})_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ high-entropy ceramics / X. Ping, Q. Yang, B. Meng [et al.] // *Ceramics International*. – 2023. – Vol. 49, no. 20. – P. 33011–33019.
106. From high-entropy ceramics to compositionally-complex ceramics: A case study of fluorite oxides / A. J. Wright, Q. Wang, C. Huang [et al.] // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2020. – Vol. 40, no. 5. – P. 2120–2129.
107. Enhanced Mechanical and Electromechanical Properties of Compositionally Complex Zirconia $\text{Zr}_{1-x}(\text{Gd}_{1/5}\text{Pr}_{1/5}\text{Nd}_{1/5}\text{Sm}_{1/5}\text{Y}_{1/5})_x\text{O}_{2-\delta}$ Ceramics / A. Kabir, B. Lemieszek, M. Varenik [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2024. – Vol. 16, no. 10. – P. 12765–12772.
108. Lai, H.-Y. Enhancement of ion conductivity for doped electrolytes in SOFC by MD modeling / H.-Y. Lai, Y.-H. Chan, C. O.-K. Chen // *Computational Materials Science*. – 2018. – Vol. 144. – P. 265–272.
109. Kwon, S. Y. Critical evaluation and thermodynamic optimization of the CaO-ZrO_2 and $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$ systems / S. Y. Kwon, I.-H. Jung // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – Vol. 37, no. 3. – P. 1105–1116.

110. Grain, C. F. Phase Relations in the $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$ System / C. F. Grain // Journal of the American Ceramic Society. – 1967. – Vol. 50, no. 6. – P. 288–290.
111. Controlling polymorphic structures and investigating electric properties of Ca-doped zirconia using solid state ceramic method / W. I. Emam, A. F. Mabied, H. M. Hashem [et al.] // Journal of Solid State Chemistry. – 2015. – Vol. 228. – P. 153–159.
112. Muccillo, R. Synthesis and characterization of calcia fully stabilized zirconia solid electrolytes / R. Muccillo, R. C. Buissa Netto, E. N. S. Muccillo // Materials Letters. – 2001. – Vol. 49, no. 3–4. – P. 197–201.
113. Ramírez-González, J. Electrical properties of calcia-stabilised zirconia ceramics / J. Ramírez-González, A. R. West // Journal of the European Ceramic Society. – 2020. – Vol. 40, no. 15. – P. 5602–5611.
114. Annealing-Induced Off-Stoichiometric and Structural Alterations in Ca^{2+} - and Y^{3+} -Stabilized Zirconia Ceramics / W. Zhu, S. Nakashima, E. Marin [et al.] // Materials. – 2021. – Vol. 14, no. 19. – Art. 5555.
115. Temperature-dependence of the lattice conductivity of mixed calcia/yttria-stabilized zirconia / J. Gong, Y. Li, Z. Tang [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2002. – Vol. 76, no. 2. – P. 212–216.
116. Enhancement of the ionic conductivity of mixed calcia/yttria stabilized zirconia / J. Gong, Y. Li, Z. Tang, Z. Zhang // Materials Letters. – 2000. – Vol. 46, no. 2–3. – P. 115–119.
117. The Influence of Various Dopants and Sintering Techniques on the Properties of the Yttria-Ceria-Zirconia System As an Electrolyte for Solid Oxide Fuel Cells / P. Sharma, K. L. Singh, A. P. Singh [et al.] // Journal of Electronic Materials. – 2019. – Vol. 48, no. 6. – P. 3527–3536.
118. Effect of calcia co-doping on ceria-stabilized zirconia / M. Turon-Vinas, F. Zhang, J. Vleugels, M. Anglada // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38, no. 6. – P. 2621–2631.

119. Okayama, H. Preparation of Zirconia Thin Films for SOFC by PECVD / H. Okayama, A. Nagata, H. Isa // IEEJ Transactions on Fundamentals and Materials. – 1997. – Vol. 117, no. 9. – P. 936–941.
120. Structural properties of MgO–ZrO₂ ceramics obtained by conventional sintering, arc melting and field assisted sintering technique / E. Śnieżek, J. Szczerba, P. Stoch [et al.] // Materials & Design. – 2016. – Vol. 99. – P. 412–420.
121. Structural parameters and oxygen ion conductivity of Y₂O₃–ZrO₂ and MgO–ZrO₂ at high temperature / S. Yoon, T. Noh, W. Kim [et al.] // Ceramics International. – 2013. – Vol. 39, no. 8. – P. 9247–9251.
122. Unlocking scandia stabilized zirconia: Aging suppression by ternary co-doping / L. Mathur, M. P. G. Hanantyo, S. Park [et al.] // Journal of Power Sources. – 2025. – Vol. 650. – Art. 237505.
123. Influence of impurities on the conductivity of composites in the system (3YSZ)_{1-x}–(MgO)_x / Y. Shiratori, F. Tietz, H. J. Penkalla [et al.] // Journal of Power Sources. – 2005. – Vol. 148. – P. 32–42.
124. YSZ–MgO composite electrolyte with adjusted thermal expansion coefficient to other SOFC components / Y. Shiratori, F. Tietz, H. P. Buchkremer [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 164, no. 1–2. – P. 27–33.
125. Synthesis and sintering of chemically derived BaO–ZrO₂ solid solutions / S. Maschio, A. Bachiorrini, E. Lucchini, S. Brückner // Journal of the European Ceramic Society. – 2004. – Vol. 24, no. 8. – P. 2241–2246.
126. Sasaki, K. Phase Equilibria in the System ZrO₂–InO_{1.5} / K. Sasaki, P. Bohac, L. J. Gauckler // Journal of the American Ceramic Society. – 1993. – Vol. 76, no. 3. – P. 689–698.
127. Influence of galia (Ga₂O₃) addition on the phase evolution and grain growth behavior of voided yttria stabilized zirconia (YSZ) powder / C. Barad, D. Shamir, M. Cahana [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – Vol. 783. – P. 286–291.

128. Crystal Structure and Oxygen Ion Conductivity of Ga³⁺ Co-Doped Scandia-Stabilized Zirconia / Y. Ota, M. Ikeda, S. Sakuragi [et al.] // Journal of The Electrochemical Society. – 2010. – Vol. 157, no. 11. – P. B1707–B1712.
129. Chan, Y.-H. Enhancing oxygen ion conductivity of 8YSZ electrolytes in SOFC by doping with Fe₂O₃ / Y.-H. Chan, H.-Y. Lai, C. O.-K. Chen // Computational Materials Science. – 2018. – Vol. 147. – P. 1–6.
130. Ionic conductivity of yttrium-doped zirconia and the “composite effect” / M. Filal, C. Petot, M. Mokchah [et al.] // Solid State Ionics. – 1995. – Vol. 80, no. 1–2. – P. 27–35.
131. Yb/Sc Co-doped ZrO₂ electrolytes enabled by Al₂O₃ sintering aid: High conductivity and enhanced stability for solid oxide fuel cells (SOFCs) / Z.-M. Zhang, J.-H. Li, Y.-N. Liang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2025. – Vol. 139. – P. 425–434.
132. Guo, X. Grain Boundary Ionic Conduction in Zirconia-based Solid Electrolyte with Alumina Addition / X. Guo, C.-Q. Tang, R.-Z. Yuan // Journal of the European Ceramic Society. – 1995. – Vol. 15, no. 1. – P. 25–32.
133. Lybye, D. A study of complex effects of alumina addition on conductivity of stabilised zirconia / D. Lybye, Y.-L. Liu // Journal of the European Ceramic Society. – 2006. – Vol. 26, no. 4–5. – P. 599–604.
134. Structure and Conductivity Studies of Scandia and Alumina Doped Zirconia Thin Films / M. Sriubas, N. Kainbayev, D. Virbukas [et al.] // Coatings. – 2019. – Vol. 9, no. 5. – Art. 317.
135. Influence of alumina dopant on the properties of yttria-stabilized zirconia for SOFC applications / A. A. E. Hassan, N. H. Menzler, G. Blass [et al.] // Journal of Materials Science. – 2002. – Vol. 37, no. 16. – P. 3467–3475.
136. Winnubst, A. J. A. Preparation and electrical properties of a monophasic ZrO₂-Y₂O₃-Bi₂O₃ solid electrolyte / A. J. A. Winnubst, A. J. Burggraaf // Materials Research Bulletin. – 1984. – Vol. 19, no. 5. – P. 613–619.

137. Effect of Bi_2O_3 additives in Sc stabilized zirconia electrolyte on a stability of crystal phase and electrolyte properties / M. Hirano, T. Oda, K. Ukai [et al.] // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 158, no. 3–4. – P. 215–223.
138. Bai, B. Physical and electrochemical characterization of Bi_2O_3 -doped scandia stabilized zirconia / B. Bai, N. M. Sammes, A. L. Smirnova // Journal of Power Sources. – 2008. – Vol. 176, no. 1. – P. 76–81.
139. Characterization of Scandia Stabilized Zirconia Doped With Various Bi_2O_3 Additions as an Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell Electrolyte / B. Bai, N. M. Sammes, A. L. Smirnova, G. Tompsett // Journal of Fuel Cell Science and Technology. – 2010. – Vol. 7, no. 2. – Art. 021002.
140. High-conductivity electrolyte with a low sintering temperature for solid oxide fuel cells / H. Wang, Z. Lei, W. Jiang [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2022. – Vol. 47, no. 21. – P. 11279–11287.
141. Raghvendra. Influence of Bi_2O_3 additive on the electrical conductivity of calcia stabilized zirconia solid electrolyte / Raghvendra, P. Singh // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – Vol. 35, no. 5. – P. 1485–1493.
142. Phase transformation and electrical properties of bismuth oxide doped scandium cerium and gadolinium stabilized zirconia ($0.5\text{Gd}0.5\text{Ce}10\text{ScSZ}$) for solid oxide electrolysis cell / P. Temluxame, N. Laosiripojana, S. Assabumrungrat [et al.] // International Journal of Hydrogen Energy. – 2020. – Vol. 45, no. 55. – P. 29953–29965.
143. Tao, S. Optimization of Mixed Conducting Properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ and $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-TiO}_2$ Solid Solutions as Potential SOFC Anode Materials / S. Tao, J. T. S. Irvine // Journal of Solid State Chemistry. – 2002. – Vol. 165, no. 1. – P. 12–18.
144. Phase stability and ionic conductivity of cubic $x\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-(11-x)Sc}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ($0 \leq x \leq 4$) / A. Kumar, R. P. Singh, S. Singh [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – Vol. 703. – P. 643–651.

145. Temporal Stability of Oxygen-ion Conductivity in $1\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-}10\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-}89\text{ZrO}_2$ / Vandana, S. Singh, A. Jaiswal [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2018. – Vol. 38, no. 4. – P. 1688–1694.
146. Phase transformation/stabilization and ionic conductivity in tantalum oxide co-doped zirconia-scandia solid electrolyte / J. P. Souza, T. G. Fujimoto, R. M. Batista [et al.] // Ionics. – 2022. – Vol. 28, no. 8. – P. 3919–3926.
147. Кузьминов, Ю. С. Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю. С. Кузьминов, Е. Е. Ломонова, В. В. Осико. – Москва : Наука, 2004. – 369 с.
148. Structure and transport properties of melt grown Sc_2O_3 and CeO_2 doped ZrO_2 crystals / D. A. Agarkov, M. A. Borik, V. T. Bublik [et al.] // Solid State Ionics. – 2018. – Vol. 322. – P. 24–29.
149. Orera, V. M. $\text{Ce}^{3+} \leftrightarrow \text{Ce}^{4+}$ conversion in ceria-doped zirconia single crystals induced by oxido-reduction treatments / V. M. Orera, R. I. Merino, F. Peña // Solid State Ionics. – 1994. – Vol. 72. – P. 224–231.
150. Luminescence and vacuum ultraviolet excitation spectroscopy of cerium doped $\text{Gd}_3\text{Ga}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$ single crystalline scintillators under synchrotron radiation excitations / A. P. Kozlova, V. M. Kasimova, O. A. Buzanov [et al.] // Results in Physics. – 2020. – Vol. 16. – Art. 103002.
151. Defect Engineering in Cubic Cerium Oxide Nanostructures for Catalytic Oxidation / N. J. Lawrence, J. R. Brewer, L. Wang [et al.] // Nano Letters. – 2011. – Vol. 11, no. 7. – P. 2666–2671.
152. Lee, C. H. Electrical conductivity of CeO_2 -doped YSZ / C. H. Lee, G. M. Choi // Solid State Ionics. – 2000. – Vol. 135, no. 1–4. – P. 653–661.
153. Characteristic temperature dependence of the 4f occupancy in the Kondo system CeSi_2 / C. Grazioli, Z. Hu, M. Knupfer [et al.] // Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, no. 11. – Art. 115107.
154. Exciton interaction with Ce^{3+} and Ce^{4+} ions in $(\text{LuGd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ ceramics / V. Khanin, I. Venevtsev, K. Chernenko [et al.] // Journal of Luminescence. – 2021. – Vol. 237. – Art. 118150.

155. 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 // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77, no. 1. – P. 118–128.
156. 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 // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77, no. 5. – P. 1281–1288.
157. Li, P. Effect of Dopants on Zirconia Stabilization—An X-ray Absorption Study: III, Charge-Compensating Dopants / P. Li, I.-W. Chen, J. E. Penner- Hahn // Journal of the American Ceramic Society. – 1994. – Vol. 77, no. 5. – P. 1289–1295.
158. Electrical conductivity and defect structure of yttria-doped ceria-stabilized zirconia / J. H. Lee, S. M. Yoon, B. K. Kim [et al.] // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 144, no. 1–2. – P. 175–184.
159. The impact of structural changes in $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solution crystals grown by directional crystallization of the melt on their transport characteristics / M. A. Borik, S. I. Bredikhin, V. T. Bublik [et al.] // Materials Letters. – 2017. – Vol. 205. – P. 186–189.
160. Effect of ceria on the properties of yttria - stabilized zirconia - based electrolytic membranes / D. A. Agarkov, M. A. Borik, G. M. Korableva [et al.] // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2024. – Vol. 28, no. 6. – P. 1901–1908.
161. Stability of the Structural and Transport Characteristics of $(\text{ZrO}_2)_{0.99-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_{0.01}$ (R–Yb, Y, Tb, Gd) Electrolytic Membranes to High-Temperature Exposure / D. Agarkov, M. Borik, G. Korableva [et al.] // Membranes. – 2023. – Vol. 13, no. 3. – Art. 312.
162. Effect of ceria and ytterbia on the structure and properties of solid electrolytes based on scandia-stabilized zirconia / D. A. Agarkov, M. A. Borik, A. S. Chislov [et al.] // Materials Science and Engineering: B. – 2025. – Vol. 319. – Art. 118385.
163. Highly efficient up-conversion green emission in Ho/Yb co-doped yttria-stabilized zirconia single crystals / X. Tan, S. Xu, F. Liu [et al.] // Journal of Luminescence. – 2019. – Vol. 209. – P. 95–101.

164. Preparation and up-conversion luminescence of Er-doped yttria stabilized zirconia single crystals / X. Wang, X. Tan, S. Xu [et al.] // Journal of Luminescence. – 2020. – Vol. 219. – Art. 116896.
165. An anion-deficient high-entropy fluorite oxide with very low density / K. Chen, J. Ma, C. Tan [et al.] // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47, no. 15. – P. 21207–21211.
166. Ultra-dense dislocations stabilized in high entropy oxide ceramics / Y. Han, X. Liu, Q. Zhang [et al.] // Nature Communications. – 2022. – Vol. 13, no. 1. – Art. 2871.
167. On the ionic conductivity of some zirconia-derived high-entropy oxides / E. Bonnet, J. C. Grenier, J. M. Bassat [et al.] // Journal of the European Ceramic Society. – 2021. – Vol. 41, no. 8. – P. 4505–4515.
168. Growth and properties of compositionally complex zirconia $\text{Zr}_{0.818}(\text{Y}_{1/5}\text{Gd}_{1/5}\text{Ho}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_{0.182}\text{O}_{1.909}$ single crystals / D. A. Agarkov, M. A. Borik, A. S. Chislov [et al.] // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1017. – Art. 179048.

Список публикаций по теме диссертации

Статьи в рецензируемых журналах

1. 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. – Vol. 277. – Art. 125499. – DOI 10.1016/j.matchemphys.2021.125499.
2. Structure and Physical Properties of Ceramic Materials Based on $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ 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. – Vol. 13, no. 8. – Art. 717. – DOI 10.3390/membranes13080717.
3. Stability of the Structural and Transport Characteristics of $(\text{ZrO}_2)_{0.99-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{R}_2\text{O}_3)_{0.01}$ (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. – Vol. 13, no. 3. – Art. 312. – DOI 10.3390/membranes13030312.
4. Effect of ceria on the properties of yttria- stabilized zirconia- based electrolytic membranes / D. A. Agarkov, M. A. Borik, G. M. Korableva, A. V. Kulebyakin, B. E. Komarov, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. A. Pankratov, N. Y. Tabachkova, **D. M. Zakharov** // Journal of Solid State Electrochemistry. – 2024. – Vol. 28, no. 6. – P. 1901–1908. – DOI 10.1007/s10008-023-05546-2.

5. Effect of Ceria Doping on the Mechanical Properties and Phase Stability of Partially Samaria-Stabilized Zirconia Crystals / M. Borik, A. Chislov, A. Kulebyakin, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, V. Pankratov, A. Poselenov, P. Ryabochkina, N. Sidorova, N. Tabachkova, **D. Zakharov**, D. Kiselev // Crystals. – 2024. – Vol. 14, no. 8. – Art. 736. – DOI 10.3390/cryst14080736.
6. Effect of ceria and ytterbia on the structure and properties of solid electrolytes based on scandia-stabilized zirconia / D. A. Agarkov, M. A. Borik, A. S. Chislov, D. S. Katrich, A. V. Kulebyakin, B. E. Komarov, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, N. Y. Tabachkova, **D. M. Zakharov** // Materials Science and Engineering: B. – 2025. – Vol. 319. – Art. 118385. – DOI 10.1016/j.mseb.2025.118385.
7. Growth and properties of compositionally complex zirconia $\text{Zr}_{0.818}(\text{Y}_{1/5}\text{Gd}_{1/5}\text{Ho}_{1/5}\text{Er}_{1/5}\text{Yb}_{1/5})_{0.182}\text{O}_{1.909}$ single crystals / D. A. Agarkov, M. A. Borik, A. S. Chislov, B. E. Komarov, G. M. Korableva, A. V. Kulebyakin, I. E. Kuritsyna, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, A. A. Reu, N. Y. Tabachkova, M. K. Tapero, **D. M. Zakharov** // Journal of Alloys and Compounds. – 2025. – Vol. 1017. – Art. 179048. – DOI 10.1016/j.jallcom.2025.179048.

Патенты

1. Способ получения монокристаллического композиционно сложного материала с флюоритовой структурой // Патент РФ RU 2858856 C1, опубликован 24.03.2026, приоритет 05.05.2025, срок действия истекает 05.05.2045 / Числов А.С., Табачкова Н.Ю., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Борик М.А., Кулебякин А.В., Реу А.А., **Захаров Д.М.**, Таперо М.К.

Тезисы конференций

1. **Захаров Д.М.**, Ломонова Е.Е., Агарков Д.А., Борик М.А., Комаров Б.Е., Кораблева Г.М., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Мызина В.А.,

Табачкова Н.Ю. Долговременная стабильность электропроводности твердых электролитов на основе диоксида циркония, солегированного оксидами скандия и иттербия // Десятая всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» и седьмая школа молодых ученых «Современные аспекты высокоэффективных топливных и электролизных элементов». Сборник докладов конференции. 2023. С. 22-23.

2. **Захаров Д.М.** Структура и транспортные характеристики твёрдых растворов $ZrO_2\text{--}Sc_2O_3\text{--}R_2O_3$ ($R - Y, Gd, Tb, Yb$) // VI Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Сборник докладов конференции. 2023. С. 212.

3. **Захаров Д.М.**, Ломонова Е.Е., Борик М.А., Комаров Б.Е., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Реу А.А., Табачкова Н.Ю., Числов А.С. Удельная электропроводность и механические свойства кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония // Одиннадцатая всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Сборник докладов конференции. 2024. С. 19-21.

4. **Захаров Д.М.** Транспортные характеристики монокристаллического высокоэнтропийного кубического твёрдого раствора на основе диоксида циркония // VII Школа-конференция молодых учёных «Прохоровские недели». Сборник докладов конференции. 2024. С. 232.

5. **Захаров Д.М.** Сравнительный анализ структуры и транспортных характеристик многокомпонентных и бинарных твёрдых растворов на основе диоксида циркония // Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2025». Сборник докладов конференции. 2025.

6. **Захаров Д.М.**, Борик М.А., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Реу А.А., Табачкова Н.Ю. Сравнительный анализ транспортных характеристик и фазового состава двух- и многокомпонентных твёрдых растворов на основе диоксида циркония //

Двенадцатая всероссийская конференция «Топливные элементы и энергоустановки на их основе». Сборник докладов конференции. 2025. С. 59-60.