

Аннотация

В работе проведено исследование структуры и электрофизических свойств кристаллов $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в зависимости от концентрации стабилизирующих оксидов. Показано, что стабилизация ZrO_2 только Sc_2O_3 в диапазоне концентраций (6 – 11) мол.% не позволяет получить кристаллы с кубической структурой. Дополнительное введение от 1 до 2 мол.% Y_2O_3 в твердые растворы $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ приводит к получению однородных монокристаллов, имеющих структуру t'' -фазы, но только при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов скандия и иттрия (10 – 12) мол.%. Степень тетрагональности t'' -фазы равна 1, но из-за небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке данная фаза принадлежит к пространственной группе симметрии $P4_2/nmc$. В отличие от тетрагональных кристаллов, в монокристаллах со структурой t'' -фазы не было обнаружено двойников и связанного с ними эффекта рассеяния света. Наибольшей проводимостью в твердых растворах $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{--Sc}_2\text{O}_3$ обладали кристаллы со структурой t'' -фазы и концентрацией стабилизирующей примеси 10 мол.%.

Работа выполнена в Лаборатории спектроскопии дефектных структур (ЛСДС) на базе Института Физики Твердого Тела Российской Академии Наук (ИФТТ РАН) в г. Черноголовка, МО.

Магистерская диссертация изложена на 55 страницах, содержит 32 рисунка, 8 таблиц, список использованных источников состоит из 23 наименований.

Содержание

Введение	6
1 Аналитический обзор литературы	9
1.1 Принцип работы твердооксидного топливного элемента	9
1.2 Структура и свойства материалов на основе диоксида циркония	13
1.3 Диаграммы состояния систем $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$	15
1.4 Стабилизация кубической структуры	18
1.5 Влияние кислородных вакансий на стабилизацию структуры ZrO_2	20
1.6 Микро– и наноструктура кристаллов стабилизированного диоксида циркония	20
1.7 Высокотемпературная деградация стабилизированного ZrO_2	24
1.8 Цели и задачи	26
2 Методика эксперимента	28
2.1 Синтез кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония	28
2.2 Методика приготовления образцов для определения их структуры	31
2.3 Основы методов исследования структуры и фазового состава	32
2.3.1 Метод просвечивающей электронной микроскопии	32
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	34
2.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света	36
2.4 Методика измерения микротвердости и трещиностойкости	38
2.5 Методика подготовки образцов к измерениям проводимости методом импедансной спектроскопии	41
2.6 Метод импедансной спектроскопии	41
3 Результаты и обсуждение	44
Выводы	53
Список использованных источников	54

Введение

В современном мире существует множество способов получить электроэнергию. На данном этапе развития техники и технологий стоит вопрос разработки новых эффективных устройств, способных вырабатывать электроэнергию с максимальным коэффициентом полезного действия (КПД) и минимальным вредным воздействием на окружающую среду. Топливные элементы (ТЭ), принцип работы которых впервые был описан в 1839 году Уильямом Гривом, получили распространение в середине прошлого столетия, и в некоторых отраслях они стали достойной заменой существующих в то время устройств.

По сравнению с электрогенераторами, топливные элементы имеют следующие преимущества:

- высокая эффективность преобразования химической энергии топлива в электрическую (более 55 %);
- экологичность;
- модульная конструкция ЭУ – позволяет собирать установки требуемой мощности из повторяющихся элементов;
- возможность использования ТОТЭ в комбинированных установках с газовыми турбинами, с суммарным КПД более 70 %;

В перспективе такие элементы можно будет использовать как в стационарных установках высокой мощности, так и в транспортных средствах.

На данном этапе в мире существуют следующие типы топливных элементов: топливные элементы с полимерной мембраной (ПОМТЭ), топливные элементы на основе фосфорной кислоты (ФКТЭ), топливные элементы на основе расплавленных карбонатов (РКТЭ), твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ), щелочные топливные элементы (ЩТЭ), щелочно-мембранные топливные элементы (ЩМТЭ) и др. ТЭ характеризуются используемым электролитом, который, в свою очередь, определяет температурный режим работы электрохимической ячейки (ЭЯ). Основные характеристики некоторых видов топливных элементов приведены в таблице 1 [1].

По данным таблицы видно, что наилучшими свойствами обладают ФКТЭ, тем не менее, серьезной проблемой на пути коммерциализации данного вида ТЭ является его высокая цена, поэтому масштабное производство экономически не выгодно. РКТЭ же работают при температуре 650 °С, используют более дешёвые катализаторы и более универсальны по отношению к разным типам топлива. К сожалению, оба вида ТЭ подвержены заметной временной деградации, связанной с взаимодействием функциональных материалов в рабочих условиях. При использовании ПОМТЭ помимо

высокой стоимости мембран, возникают и другие трудности: для достижения максимальных характеристик мембраны Nafion должны быть гидратированы. Дегидратация приводит к резкому возрастанию сопротивления. Требование использования дополнительного оборудования для увлажнения газов в стационарных установках снижает общую эффективность системы и усложняет её конструкцию.

Таблица 1 – Характеристики и текущее положение некоторых видов топливных элементов

	ПОМТЭ	ФКТЭ	РКТЭ	ТОТЭ
Материал электролита	Нафион ¹	H ₃ PO ₄	Na ₂ CO ₂ -Li ₂ CO ₃	ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
Рабочая температура (°C)	70 - 80	200	650 - 700	800 - 1000
Топливо	H ₂	H ₂	H ₂ , CO, CH ₄	H ₂ , CO, CH ₄ , и другие углеводороды
Окислитель	O ₂ /воздух	O ₂ /воздух	O ₂ /воздух/CO ₂	O ₂ /воздух
Теоретически возможный КПД (%)	30 - 40	35 - 42	45 - 60	45 - 65
Диапазон мощности (кВт)	12,5	100	1000(?)	100
Реальный КПД (%)	40	40	45	50
Область применения	Транспортные, стационарные установки	Стационарные ТЭУ	Стационарные ТЭУ	Стационарные, транспортные, мобильные ТЭУ

1 – Нафион – сополимер тетрафторэтилена и сомомера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся сульфогруппами (протонный проводник)

Как видно из таблицы, максимальным КПД обладают ТОТЭ, что определяет их использование в энергоустановках разного типа. Несмотря на то, что энергоустановки на основе планарных ТОТЭ в последние несколько лет широко используются в отдаленных уголках, куда осложнен подвод электроэнергии, пока не удалось получить ТОТЭ с

максимально возможным КПД. Теоретический максимум эффективности достигает примерно 72%, при условии использования ТОТЭ в гибридных ЭУ – при этом, на данный момент в реально существующих установках эффективность составляет не выше 40%. Один из путей увеличения КПД – уменьшение сопротивления электролитической мембраны.

Широкое применение мембран на основе диоксида циркония отнюдь не говорит об исчерпывающих знаниях, об этом материале. До сих пор остаются открытыми вопросы о влиянии вида примеси и её концентрации на структуру, фазовый состав и, что очень важно, на величину ионной проводимости.

1 Аналитический обзор литературы

1.1 Принцип работы твердооксидного топливного элемента

ТОТЭ на настоящий момент – одна из самых перспективных систем для производства электрической энергии. Их преимуществами являются: прежде всего, энергоэффективность (в гибридных установках КПД системы может достигать 70%), экологичность процессов, отсутствие подвижных деталей (что существенно повышает срок службы), малозумность, отсутствие большого количества драгоценных металлов. В качестве топлива здесь могут использоваться водород, угарный газ, метан и другие углеводороды, в том числе жидкие.

Конструкция ТОТЭ претерпела ряд качественных изменений со времени начала эксплуатации, в 1960 году. В настоящее время широко используется два типа геометрии мембранно-электродных блоков (МЭБ): планарная и трубчатая. Схема планарного ТОТЭ изображена на рисунке 1 [2].

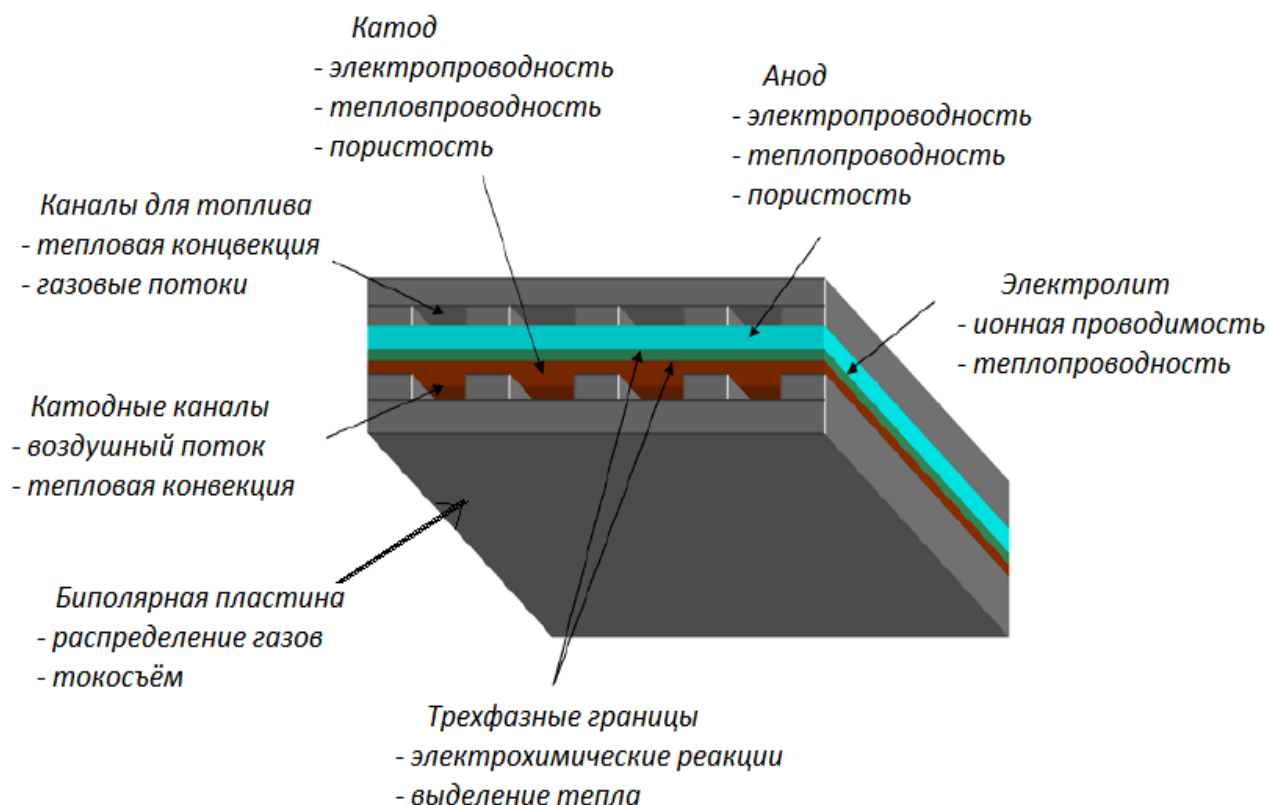


Рисунок 1 – Схема планарного ТОТЭ

Твердооксидный топливный элемент является многослойным электрохимическим устройством, в основе работы которого лежит мембрана из газоплотного электролита, обладающая высокой ионной и низкой электронной проводимостями. На обе стороны мембраны нанесены пористые электроды, обладающие смешанной электронно-ионной проводимостью. ТОТЭ находится в контакте с биполярными пластинами, которые имеют газораспределительные каналы и служат для равномерного распределения топливной и окислительной газовых смесей, а также для токосъёма.

В отличие от устройств, генерирующих электроэнергию благодаря сжиганию топлива, в ТОТЭ процессы горения не происходят: топливо окисляется на аноде ионами O^{2-} , которые образовались на катоде и прошли через электролит, в результате реакции:



Свободные электроны, проходя через внешнюю цепь, попадают на катод, где происходит восстановление кислорода:



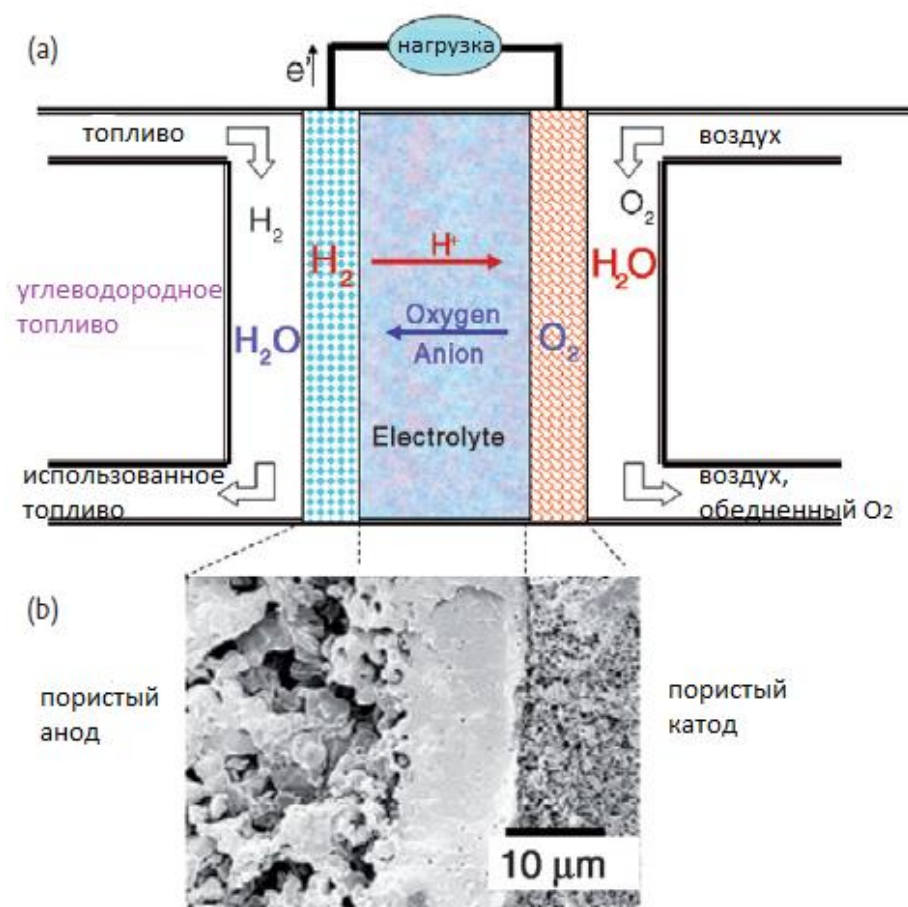
Строго говоря, реакции окисления водорода и восстановления кислорода происходят на трехфазных границах (ТФГ), где происходит контакт анионного проводника, электронного проводника и газовой фазы. Как правило, ТФГ рассматривается как поверхность, ограниченная маленьким объемом (при математической строгости ТФГ – одномерный объект), вдающаяся в электрод [3].

На самом деле, на практике всё происходит гораздо сложнее, чем описывают уравнения. Реакции протекают в несколько ступеней из-за «не мгновенной» подачи газов, адсорбции, десорбции, поверхностной и объемной диффузии, реакций, протекающих на границах электрод/электролит, несмотря на то, что составы подобраны таким образом, чтобы избежать нежелательных эффектов.

Для оптимальной работы ЭЯ электроды должны обладать следующими свойствами:

- высокая электронная проводимость;
- высокая кислород-ионная проводимость;
- каталитическая активность;
- термическая устойчивость;
- совместимость КТР с КТР других компонентов ячейки;
- химическая устойчивость по отношению к другим элементам ТОТЭ.

ТЭ – это класс электролитов, в котором электрическая проводимость достигается в большей степени благодаря миграции ионов – ионное транспортное число настолько велико, что электронной проводимостью в этом случае можно пренебречь. В ТОТЭ ТЭ является важнейшей составной частью, он отвечает за перенос ионов кислорода, не допускает прохождения электронов непосредственно через себя, вследствие чего ионный ток протекает от анода к катоду через электролит, а электронный ток проходит через внешнюю цепь (рисунок 2). ТЭ также берет на себя функцию барьера, он разделяет катодное и анодное пространство, т.е. не позволяет перемешиваться реагентам и продуктам реакции [4].



(a) – схематическое изображение, (b) – снимок, показывающий плотный электролит и пористые электроды со сканирующего электронного микроскопа

Рисунок 2 – Единичный элемент батареи ТОТЭ

Для электролита, или мембраны, необходимо наличие следующих физико-химических свойств:

- наличие ионной проводимости (не менее 10^{-2} См/см);
- отсутствие электронной проводимости (число переноса не более 0,01);

- высокая плотность, обеспечивающая газонепроницаемость элемента;
- термодинамическая стабильность;
- КТР, совместимый с КТР электродов;
- отсутствие химической активности взаимодействия с компонентами электродов.

Исходя из перечисленных выше требований, существует несколько материалов, удовлетворяющих им – это твердые электролиты на основе ZrO_2 , CeO_2 и $LaGaO_3$. В данной работе будет рассмотрен материал на основе ZrO_2 , который на сегодняшний день является наиболее применимым в ТОТЭ. Для получения улучшенных механических и, что наиболее важно, электрических характеристик, ZrO_2 легируют оксидами редкоземельных элементов. Чаще всего используются CeO_2 , Y_2O_3 , Sc_2O_3 , и на это существует ряд причин. Во-первых, гетеровалентные примеси стабилизируют кубическую фазу, которая является высокотемпературной для кристаллов ZrO_2 . Кроме того, при таком легировании в анионной подрешетке структуры образуются кислородные вакансии, что существенно улучшает значение ионной проводимости кристалла [1]. Значения проводимости и энергий активации некоторых твердых электролитов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Проводимость и энергия активации некоторых твердых электролитов, используемых в ТОТЭ

Состав	Энергия активации, эВ		Проводимость, См\см	
	400 – 500 °C	850 – 1000 °C	1000 °C	600 °C
8 мол. % Y_2O_3 , 92 мол. % ZrO_2	1,10	0,91	0,16	$8.73 \cdot 10^{-3}$
6 мол. % Sc_2O_3 , 94 мол. % ZrO_2		0,72	0,12	
10 мол. % Sc_2O_3 , 1 мол. % Ce_2O_3 , 89 мол. % ZrO_2	1,55			$30 \cdot 10^{-3}$
10 мол. % Sc_2O_3 , 1 мол. % Y_2O_3 , 89 мол. % ZrO_2			0,18	$12 \cdot 10^{-3}$
10 мол. % Gd_2O_3 , 90 мол. % Ce_2O_3	0,86			$16.9 \cdot 10^{-3}$
3 мол. % Y_2O_3 , 97 мол. % ZrO_2	0,95	0,8	0,056	$3.62 \cdot 10^{-3}$

На сегодняшний день практикуется использование трехслойных керамических мембран твердых электролитов. Средний слой обладает максимальной проводимостью и имеет состав: 10 мол. % Sc_2O_3 , 1 мол. % CeO_2 , 89 мол. % ZrO_2 , при этом, внешние слои имеют улучшенные механические свойства.

1.2 Структура и свойства материалов на основе диоксида циркония

Диоксид циркония (ZrO_2) – белый кристаллический порошок. Чистый оксид не образуется в природе, его добывают из минерала бадделеит и циркона (ZrSiO_4) (рисунок 3) [3]. Бадделеит представляет собой природную форму двуокиси циркония. Кристаллы плотностью $(5,4 - 6,02) \text{ г/см}^3$ и твердостью 6,5 по шкале Мооса содержат от 80 до 90 % двуокиси циркония. Встречаются две модификации бадделеита: элювиальная галька, содержащая до $(90 - 93) \%$ окиси циркония, и циркит с $(73 - 85) \%$ ZrO_2 . Циркон образует тетрагональные кристаллы плотностью $(4,6 - 4,8)$ и твердостью 7,5 по шкале Мооса. Содержание циркония в этом минерале колеблется в пределах $(61 - 67) \%$ (теоретическое содержание циркония в нормальном силикате 67,2 %). Циркон присутствует во многих изверженных породах, базальтах и долеритах, а также в гранитах.

Диоксид циркония при атмосферном давлении имеет несколько полиморфных модификаций:

- моноклинная (m – $\text{P}21/\text{C}$), встречающаяся в природе в виде минерала бадделеита. Область термической стабильности моноклинной фазы от 273 до 1160 °C.

- среднетемпературная тетрагональная (t – $\text{P}42/\text{nmc}$), присутствующая во многих циркониевых керамиках. Тетрагональная фаза, которая может под действием внешних напряжений переходить в моноклинную. Область термической стабильности тетрагональной фазы от 1160 до примерно 2370 °C.

- высокотемпературная кубическая (c – $\text{Fm}3\text{m}$). Область термической стабильности кубической фазы от примерно 2370 °C до $T_{\text{плав}} \approx 2680 \text{ °C}$ [4].

Кубическая фаза диоксида циркония имеет кристаллическую структуру типа флюорит (рисунок 4а). Пространственная группа $\text{Fm}3\text{m}$. Координационное число кислорода – 4, координационное число циркония по кислороду – 8. Параметры решетки $a = 5,139 \text{ Å}$, $V_{\text{яч}} = 135,62 \text{ Å}^3$.

Тетрагональная фаза ZrO_2 . Пространственная группа $\text{P}42/\text{nmc}$. Параметры решетки $a = b = 3,629 \text{ Å}$, $c = 5,297 \text{ Å}$, $V_{\text{яч}} = 69,76 \text{ Å}^3$.



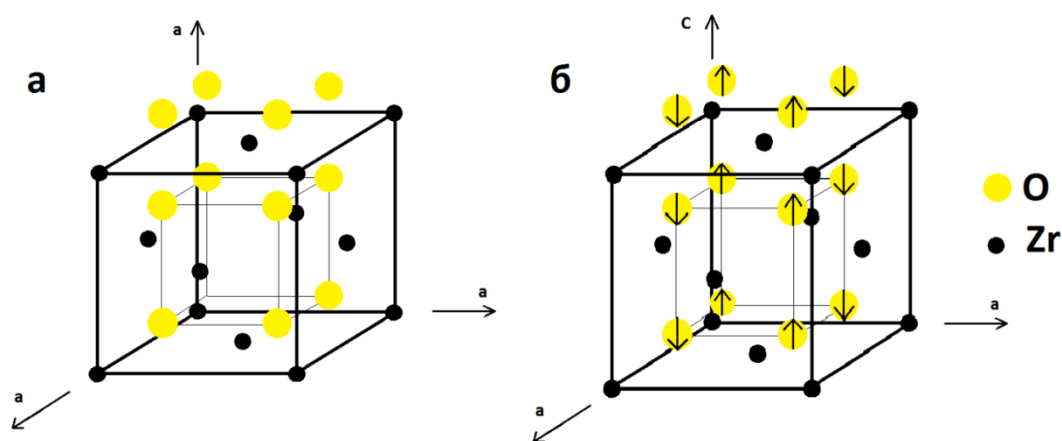
Слева – минерал циркон ZrSiO_4 , справа – минерал бадделеит.

Рисунок 3 – Сырье для добычи ZrO_2

При понижении температуры диоксида циркония, происходит превращение кубической структуры в тетрагональную, путем небольшого искажения решетки флюорита (рисунок 4(а), 4(б)) [3]. Тетрагональная фаза образуется путем специфической перестройки кислородной кубической подрешетки (при которой одна половина атомов кислорода смещается относительно другой) и удлинения элементарной ячейки в направлении смещения атомов кислорода (приблизительно на 2 %). Незначительное удлинение кислородных связей происходит вдоль оси c , как показано на рисунке 4(б). Это смещение не приводит к изменению координационного числа циркония. Четыре иона кислорода находятся на расстоянии $2,065 \text{ \AA}$ в выравненном тетраэдре, четыре других иона на расстоянии $4,455 \text{ \AA}$ в искаженных тетраэдрических позициях [5].

Моноклинная фаза образуется из тетрагональной, путем сдвиговой деформации всей элементарной ячейки, с некоторым изменением длин ее сторон. Моноклинная фаза устойчива при нормальных условиях. Именно эта модификация распространена в земной коре и известна как минерал бадделеит. Пространственная группа $P21/C$. Параметры решетки: $a = 5,169 \text{ \AA}$, $b = 5,232 \text{ \AA}$, $c = 5,341 \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V_{\text{яч}} = 144,44 \text{ \AA}^3$. Координационное число циркония уменьшается до 7. В структуре бадделеита половина атомов кислорода имеет координационное число 4, а другая половина – число 3.

Атомная постройка моноклинной ZrO_2 отличается весьма высокой прочностью, о чем говорит широкая температурная область существования моноклинной фазы, и редкая устойчивость бадделеита в природных условиях [4].



(а) – структура флюорита, (б) – смещение ионов кислорода в структуре флюорита
Рисунок 4 – Превращение кубической структуры в тетрагональную в решетке ZrO_2

1.3 Диаграммы состояния систем $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$

Книга фазовых диаграмм, посвященная диоксиду циркония, включает в себя больше 30 вариаций диаграмм состояний $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$. С 1951 года было опубликовано особенно много работ, посвященных системе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, но полученные экспериментальные данные были весьма противоречивы, и некоторые части фазовой диаграммы до сих пор не достаточно надежны. Это связано с целым рядом трудностей:

- при температуре выше 2000°C трудно непосредственно исследовать кристаллическую структуру, поэтому многие рентгеновские исследования проводились при комнатной температуре на быстро охлажденных образцах от высоких температур. Но даже при очень быстром охлаждении все же могут происходить изменения в соотношении фаз и в структуре, что усложняет интерпретацию результатов.

- при температурах ниже 1200°C возникает обратная проблема: диффузия катионов становится настолько медленной, что равновесие трудно достижимо [5].

К тому же, характерные особенности мартенситного превращения, такие как начальная и конечная температура, создают сложности в интерпретации фазовой диаграммы и интерпретации микроструктуры. Практически, границы $t \leftrightarrow m$ перехода были определены разными методами, такими как: комбинационное рассеяние света, дилатометрия, дифференциальный термический анализ, акустические методы анализа. Полученные данные в этих методах были очень несвязанными, зависящими от метода приготовления образцов, наличия и размера зерен, чистоты начального материала, и термической обработки.

На рисунке 5 представлена современная фазовая диаграмма $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

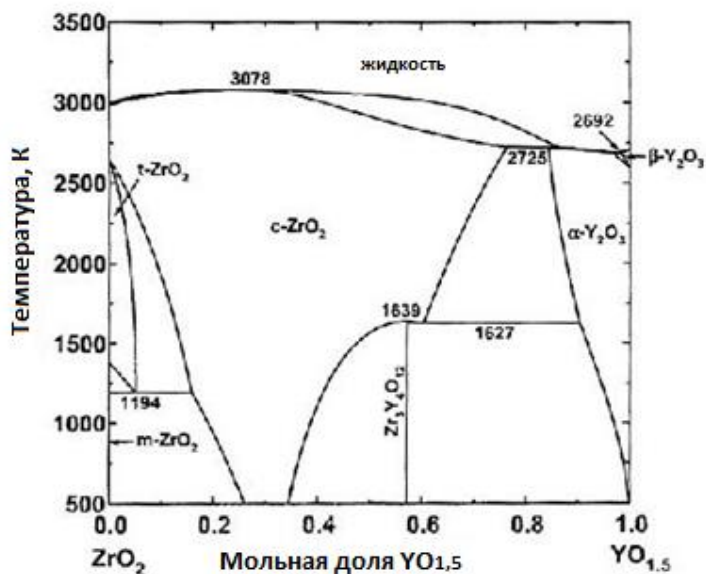


Рисунок 5 – Фазовая диаграмма $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

С увеличением температуры выше области моноклинной фазы, существует двухфазная моноклинно-тетрагональная область, за которой следует область, так называемой, трансформируемой тетрагональной фазы (t). Трансформируемый тетрагональный твердый раствор, а именно, фаза, которая при охлаждении испытывает превращение в моноклинную, существует в области составов от 0 до 6 мол. % $\text{YO}_{1.5}$.

При более высоких концентрациях оксида иттрия существует двухфазная область тетрагональной и кубической фазы. Дальнейшее увеличение концентрации оксида иттрия приводит к образованию однофазного кубического твердого раствора.

Самая первая фазовая диаграмма бинарного твердого раствора $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ (рисунок 6) появилась в 1950 году. Следующая, более усовершенствованная версия, была получена Яшима [6] с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света и рентгенофазового анализа. Яшимой указал на наличие пяти фаз в бинарной системе $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$ в интервале температур от 25 °C до 900 °C.

При концентрации оксида церия менее 5 мол.% в равновесии находится моноклинная фаза – пространственная группа симметрии $P2_1/c$. На другом же композиционном краю, при концентрации оксида церия более 85 мол.% в полном равновесии находится кубическая структура типа флюорит – пространственная группа симметрии $Fm\bar{3}m$. Эта фаза важна для катализа, т.к. кислородные ионы в ней очень подвижны, и их дефицит обеспечивается наличием кислородных вакансий.

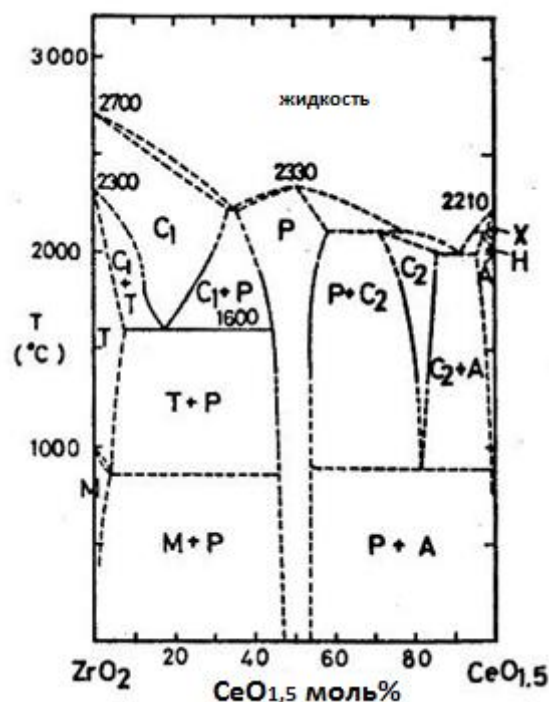


Рисунок 6 – Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$

В промежуточной области диаграммы существует две тетрагональные фазы – t' и t'' , которые имеют различную структуру. Степень тетрагональности, c/a , очень сильно отличается у t - и t' -фаз. Она равна 1,4 и 1,01, соответственно. Что касается t'' -фазы, она имеет степень тетрагональности $c/a=1$, что соответствует кубической структуре, при этом в анионной подрешетке существует небольшой сдвиг ионов кислорода друг относительно друга вдоль оси c . Таким образом, кубическая и t'' -фазы методом рентгеновской дифрактометрии идентифицируются как одна кубическая фаза – c' [6].

Что касается диаграммы состояния системы $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$ (рисунок 7), не все области определены. До сих пор нет однозначной диаграммы, поскольку существуют трудности в корректной идентификации высокотемпературных фаз из-за присутствия t'' -фазы.

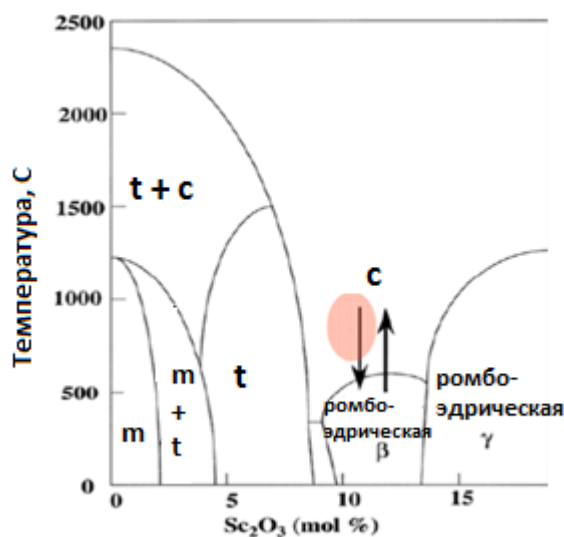


Рисунок 7 – Фазовая диаграмма системы $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3$

1.4 Стабилизация кубической структуры

Высокотемпературные фазы диоксида циркония обладают высокими физико-механическими и транспортными свойствами, что создает большой интерес к этому материалу. Для обеспечения возможности применения ZrO_2 , необходимо стабилизировать высокотемпературные модификации во всем интервале температур, вплоть до комнатной.

Для стабилизации обычно используют оксиды, структурно близкие диоксиду циркония, в этом случае, согласно кристаллохимическим представлениям, могут возникать устойчивые твердые растворы. Такими оксидами являются оксиды редкоземельных элементов: иттрия, скандия, церия, а также оксиды щелочноземельных элементов [5].

Исследования показали, что существует критический параметр, равный отношению радиусов катиона и аниона, при котором возможна плотнейшая шаровая упаковка. При значениях меньше определенной величины, невозможно существование тетрагональной и кубической решеток. Следовательно, увеличивая радиус катиона, т.е. замещая его на катион большего диаметра можно достигнуть стабилизации. Этого же эффекта можно добиться, создавая вакансии в анионной подрешетке [7].

Добавление 8 мол.% Y_2O_3 в диоксид циркония приводит к появлению стабильного кубического твердого раствора, и именно такой состав наиболее часто используется для изготовления мембран для ТОТЭ; однако существенным недостатком является недостаточно высокая проводимость при средней рабочей температуре $T \approx 800^\circ\text{C}$. Для получения высокого КПД, батареи ТОТЭ с такой керамической мембраной должны работать при 1000°C , что сказывается на времени работы устройства и цене материалов, используемых

для объединения между собой частей батареи: к ним относятся биполярные пластины, герметизирующие материалы и т.д.[8].

Добавление же Sc_2O_3 приводит к заметному улучшению проводимости, но при этом не удастся стабилизировать кубическую фазу во всем интервале температур – при высокой концентрации легирующих добавок (от 10 мол.%), при комнатной температуре, помимо кубической в кристаллах также существует и ромбоэдрическая фаза, которая при повышении температуры трансформируется в кубическую.

На рисунке 8 представлена температурная зависимость для керамического материала состава: 11 мол.% оксида скандия 89 мол.% диоксида циркония [8]. Видно, что в температурном интервале (500 – 600) °С из-за фазового перехода скачком изменяется проводимость. Такое поведение материала может вызвать механическую неустойчивость системы, что препятствует его использованию в ТОТЭ.

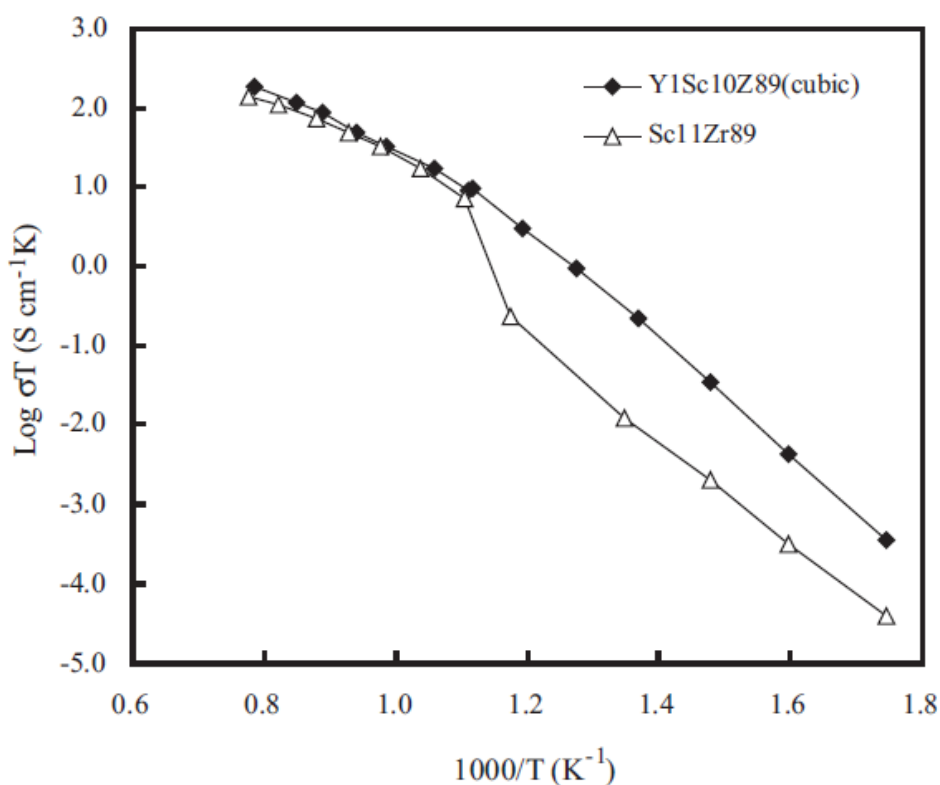


Рисунок 8 – Температурная зависимость проводимости в координатах Аррениуса

Так как существует острая необходимость в получении хорошо проводящих стабильных оксидов, способных работать при пониженных температурах – (600 – 800) °С – в настоящее время активно ведутся исследовательские работы, посвященные стабилизации кубической фазы в твердых электролитах на основе ZrO_2 . Один из наиболее перспективных подходов – гетерогенное легирование [8]. Такое легирование ведет к стабилизации кубической структуры. На рисунке 6 приведена температурная зависимость для

солегированного кристалла: видно, что добавления 1 мол.% оксида иттрия к неустойчивому составу с 10 мол.% оксида скандия, ведет к стабилизации структуры в требуемом диапазоне температур, при этом значение проводимости отличается на десятки процентов. Помимо стабилизации солегирование приводит к химической, тепловой стабильности, повышению электропроводности, подавлению высокотемпературной деградации, улучшению механической прочности и к понижению стоимости.

1.5 Влияние кислородных вакансий на стабилизацию структуры ZrO_2

Образование изолированных кислородных вакансий в чистом диоксиде циркония приводит к ситуации, когда d -связи циркония не насыщены p -электронами кислорода. В результате, в кристалле появляется избыток электронов, d -орбитали циркония вытягиваются в стороны кислородных вакансий, следовательно, сохраняется заряд 2^- в положениях, где должен был быть кислород. Все окружающие ионы смещаются в сторону вакансии для уменьшения размера вакансии. Однако, два электрона, захваченных вакансией, предотвращают резко выраженное искажение. Тем не менее, наблюдается прирост энергии во время релаксации ионов $t \sim 0,22$ эВ.

При перемещении не только нейтральных атомов кислорода, оставшаяся вакансия может иметь заряды $+1$, если ушел O^- , и $+2$, если ушел O^{2-} . Соответствующая вакансия называется F^+ и F^{++} центром.

По результатам серии экспериментов, стало очевидным, что F^+ -центры всегда менее стабильны, чем незаряженная вакансия F или F^{++} -центры. Также было получено, что нейтральные F центры существуют только тогда, когда уровень Ферми имеет высокую энергию, которая может быть достигнута добавлением легирующей примеси, которая обеспечит кристалл избыточными электронами. В случае, когда в качестве примеси используется иттрий, возможно существование только F^{++} - центров.

В полностью стабилизированных кристаллах диоксида циркония кислородные вакансии обеспечивают высокую диффузию ионов, что важно при использовании данного материала в качестве кислородных сенсоров (где эта способность напрямую влияет на работу данных устройств), топливных элементов и т.д. [9].

1.6 Микро- и наноструктура кристаллов стабилизированного диоксида циркония

Добавление в чистый ZrO_2 катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , La^{3+} , Y^{3+} приводит к существованию метастабильных фаз: тетрагональной t^* , моноклинной m^* и кубической c^* , которые

идентичны фазам t , m и s в чистом диоксиде циркония, но, здесь, примесь замещает ионы циркония в катионной подрешетке, а появившиеся кислородные вакансии обеспечивают электронейтральность ячейки. Эти фазы стабильны в течение длительного времени, полной фазовой сегрегации можно достичь с помощью длительного отжига при температуре $T \approx 600^\circ\text{C}$. Из литературных источников хорошо известно, что и легирующие добавки, и вакансии в t^* , m^* , s^* - фазах распределены упорядоченно.

Несмотря на то, что был проведен ряд кристаллографических исследований кубических кристаллов диоксида циркония, их структура не определяется однозначно и все еще остается предметом споров [10]. В ряде работ была исследована s^* -фаза монокристаллов стабилизированного диоксида циркония с помощью методов нейтронографии и рентгеновской дифрактометрии: показано, что в некоторых случаях происходит смещение анионов друг относительно друга вдоль направлений $\langle 001 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$. С помощью других дифракционных методов исследования было получено, что релаксация анионов происходит вдоль направлений $\langle 001 \rangle$, $\langle 111 \rangle$ или в обоих направлениях, при этом, иногда наблюдалась релаксация катионов вдоль направления $\langle 111 \rangle$.

Такое смещение ионов кислорода в анионной подрешетке, характерное для t -фазы чистого ZrO_2 , проиллюстрировано на рисунке 4(б). Интересно, что небольшое смещение атомов кислорода во флюоритовой структуре не может быть определено с помощью метода рентгеновской дифрактометрии, его можно заметить, например, применив, метод спектроскопии комбинационного рассеяния света или дифракции электронного пучка [10].

В работе [10] были проведены исследования монокристалла состава $\text{ZrO}_2 - 9,9 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ методом дифракции электронов (рисунок 9).

По полученным результатам было выдвинуто предположение о том, что появление запрещенных рефлексов во флюоритовой структуре является результатом коллективного смещения анионов в большей степени вдоль направления $\langle 111 \rangle$. При этом кубическая структура сохраняется, но из-за потери центра симметрии, структура имеет $R\bar{4}3m$ -пространственную группу симметрии.

Природа смещений и более подробное их рассмотрение приводится в работе [11]. В ней было выявлено, что, при большем содержании оксида иттрия, смещения ионов кислорода друг относительно друга вдоль направления $\langle 100 \rangle$ увеличивается (до $0,31 \text{ \AA}$), в то время, как магнитуа смещения при низких концентрациях составляет $0,25 \text{ \AA}$. В случае рассмотрения направления $\langle 111 \rangle$ наблюдается противоположная тенденция. Причиной данного поведения в литературе часто называют ангармоничность во флюоритовой решетке, которая была описана в [11]

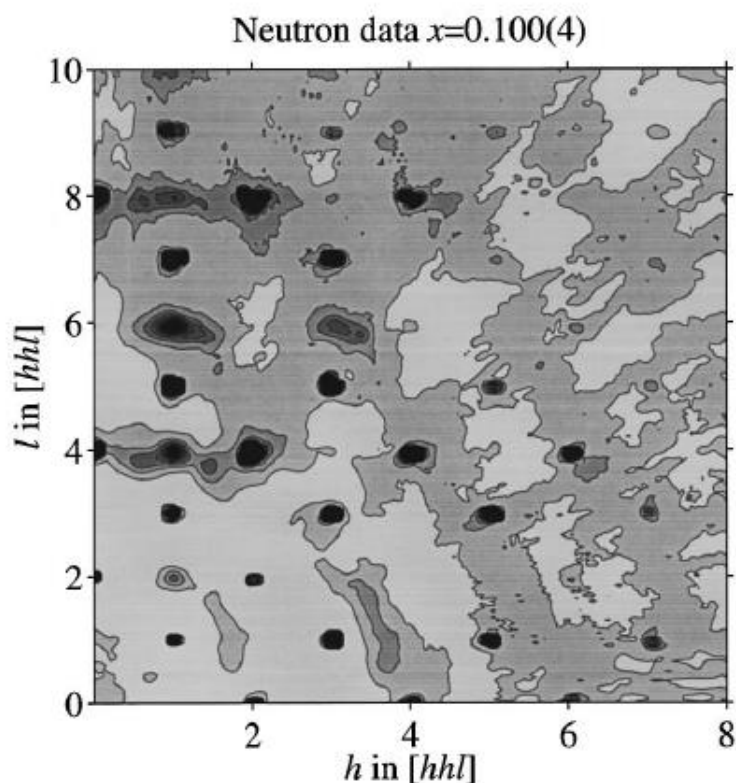
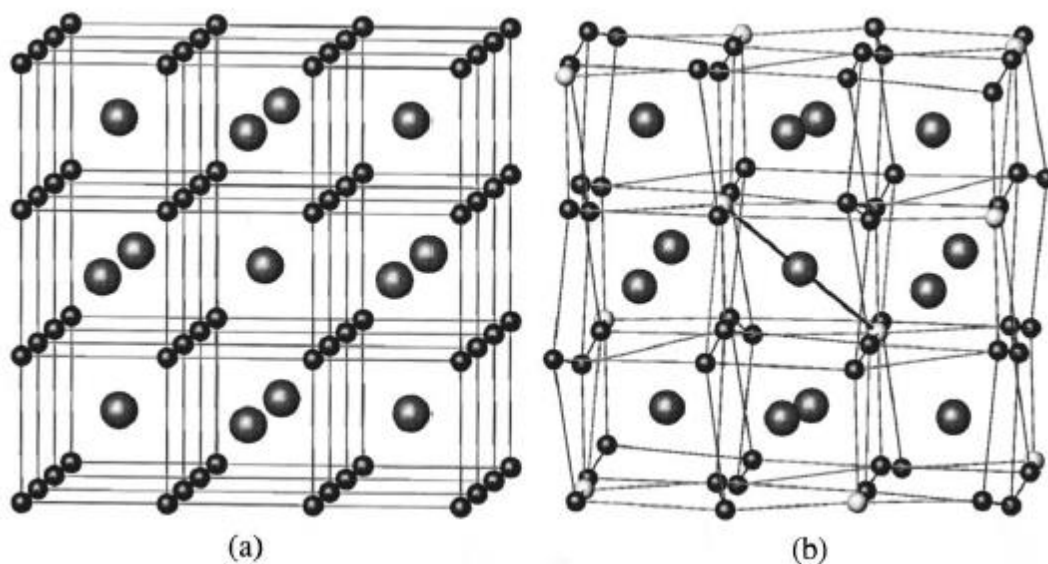


Рисунок 9 – Распределение когерентного диффузионного квазиупругого рассеяния нейтронов в плоскости (110) при $T = 300\text{ K}$

Второй тип дефектов, наблюдаемых в стабилизированном диоксиде циркония – кластеры катион-центрированных пар вакансий, которые так же расположены вдоль направления $\langle 111 \rangle$ флюоритовой структуры. Сейчас принято считать, что эти вакансионные пары являются основным структурным явлением в анион-дефицитной упорядоченной флюоритоподобной структуре. Включения вакансионных пар и наличие окружающего их релаксационного поля смещает фрагменты флюоритовой решетки. Этот процесс делает одну из осей 3-го порядка (кубической структуры) уникальной, и, как можно ожидать, многие упорядоченные фазы обладают пространственной группой ромбоэдрической фазы $R\bar{3}$.

Третий тип дефектов – агрегация кластеров, которая формируется объединением $M_7O_{12}V_2$, где M – катион, O – ион кислорода, V – кислородная вакансия, в направлении $\langle 112 \rangle$. Это приводит опять же к появлению ромбоэдрической фазы. Как проиллюстрировано на рисунке 10, эта фаза отличается от флюоритовой структуры [11].



(а) – флюоритовая структура и (b) – упорядоченная структура $Zr_3Y_4O_{12}$.

Большие темные сферы – ионы циркония и иттрия, маленькие сферы – ионы кислорода.

Светлые сферы – вакансии в анионной подрешетке в $Zr_3Y_4O_{12}$

Рисунок 10 – Схематическая диаграмма

В работе [12] упоминается о таком структурном дефекте, как двойники. Интересно, что, в отличие от керамических материалов, монокристаллы стабилизированного диоксида циркония склонны к двойникованию. В [12] замечено, что количество и размер двойников напрямую связан с видом и концентрацией примеси: при увеличении концентрации Sc_2O_3 размеры двойников увеличиваются, но морфология их изменяется не монотонно. При низкой концентрации Sc_2O_3 существует тенденция к двойникованию.

Материалы на основе диоксида циркония представляют собой системы с развитой двойниковой структурой. В настоящее время не вызывает сомнений тот факт, что двойники влияют как на механические характеристики данных кристаллов, так и на их электрические свойства.

С помощью современных методов исследования структур были получены данные, что в зависимости от типа и концентрации стабилизирующей примеси кристаллы обладают различной двойниковой структурой, т.е. концентрация двойников и их размеры различны у всех кристаллов.

На рисунке 11 представлено изображение типичного двойника в структуре ZrO_2 [13].

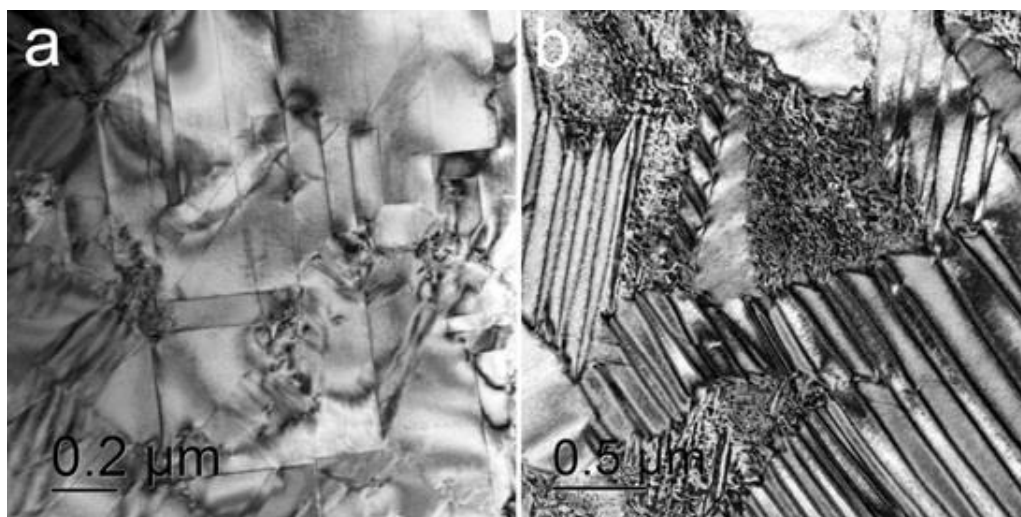


Рисунок 11 – Типичная двойниковая структура кристаллов диоксида циркония

1.7 Высокотемпературная деградация стабилизированного ZrO_2

Как уже было замечено, диоксид циркония, стабилизированный Sc_2O_3 , обладает наивысшей проводимостью, но при этом он более всего подвержен высокотемпературной деградации [14]. В [14] было замечено, что деградация напрямую зависит от структуры, при этом её скорость пропорциональна концентрации стабилизирующего оксида. Интересно, что при различных концентрациях Sc_2O_3 , скорость деградации в зависимости от температуры, меняется по-разному. В [8,14] постулируется несколько возможных причин деградации:

- При температуре старения неравновесная фаза переходит в равновесную. Обычно это достигается перераспределением примеси и может приводить к появлению включений менее проводящей фазы. Другими словами, с течением времени весь материал или его часть испытывают фазовый переход.
- В монокристаллах при наличии главного фазового перехода, т.е. при наличии одновременно двух фаз в материале, во всем температурном интервале, главной причиной деградации является появление и рост упорядоченной фазы в микро доменах.
- В керамических материалах к деградации приводят изменения микроструктуры границ зерен, наличие на них примеси и сегрегация компонентов зерен.

В [8] было показано, что помимо концентрации и вида стабилизирующих оксидов, большое влияние на деградацию проводимости кристаллов диоксида циркония оказывает температура старения: за 1000 часов при температурах работы ТОТЭ (700 – 1000) °С деградация в среднем составляет (7 – 13) %, при понижении температуры до (300 – 600) °С деградация составляет около (40 – 60) %. Такой результат является доказательством того, что во время низкотемпературного отжига происходит упорядочение катионов, что приводит к

образованию областей анионных микродоменов и, следовательно, к резкому уменьшению величины проводимости.

В данной работе также был произведен рентгенофазовый анализ образцов до и после длительного отжига при температуре 800 °С. В образцах с одинарным допированием после отжига было обнаружено существенное уменьшение количества кубической фазы, при том, что образцы с двойным допированием не претерпели изменений в структуре, что отразилось на стабильности проводимости.

Сужение дифракционного пика (рисунок 12) у некоторых образцов является свидетельством упорядочения структуры после длительного отжига, что напрямую связано с деградацией электрических свойств [8].

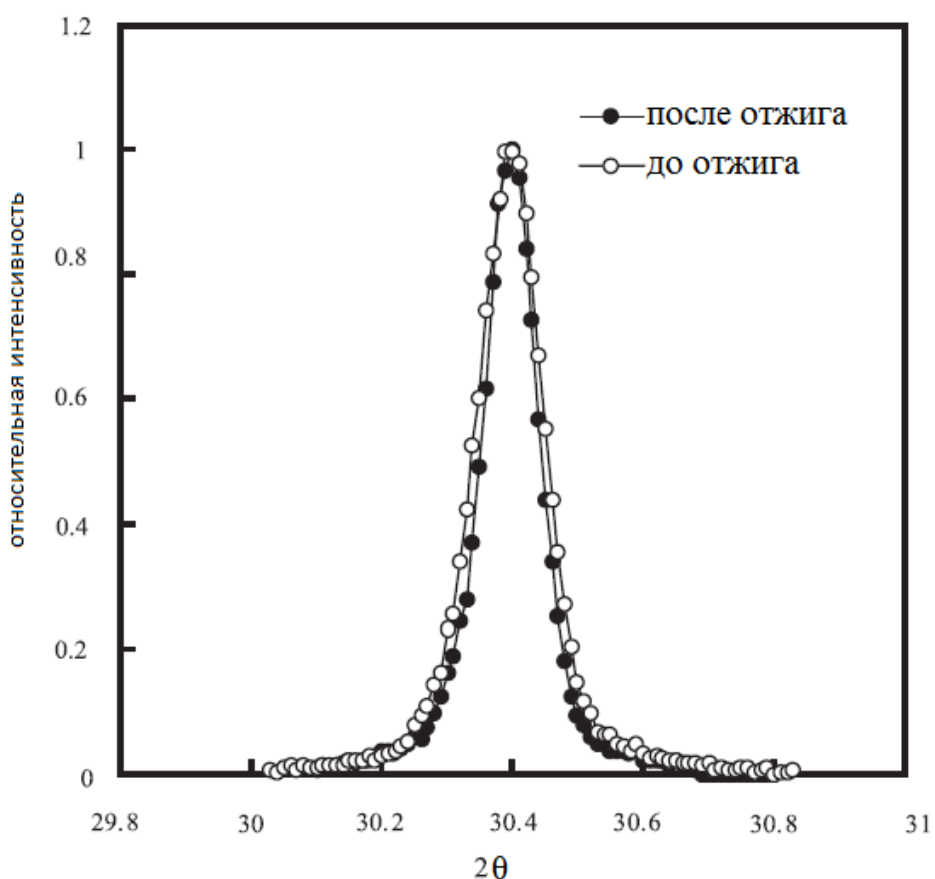


Рисунок 12 – Рентгенограмма образца, содержащего 11 мол.% Sc_2O_3 , 89 мол.% ZrO_2 , показывающая сужение дифракционного пика до и после длительного отжига при температуре 800 после 1500 часов.

1.8 Цели и задачи

К настоящему моменту было проведено большое количество исследований транспортных свойств, структуры и фазового состава монокристаллов стабилизированного диоксида циркония. Так как не был применен систематический подход, данные в различных источниках рознятся, и на данном этапе не известна корреляция между непосредственно транспортными свойствами кристаллов, видом и концентрацией легирующей примеси, а также структурой получаемых кристаллов.

Обычно в ТОТЭ в качестве электролита используются керамики на основе диоксида циркония, соответственно, и измерения электрических свойств проводятся на поликристаллических образцах. Их легче изготовить, и такие пластины лучше поддаются обработке, поэтому они дешевле и более доступны. Несмотря на это, изучения керамических образцов осложняется присутствием границ, сегрегацией на них примеси, разным размером зерен (на различных образцах) и т.д. Для однозначного определения объемных свойств материала в работе были использованы монокристаллические образцы.

Соответственно, целями данной работы являются:

1. Изучение транспортных характеристик монокристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидом скандия Sc_2O_3 .
2. Изучение транспортных характеристик монокристаллов ZrO_2 , совместно легированных Sc_2O_3 и Y_2O_3 .
3. Получение корреляционной зависимости между структурой, фазовым составом, транспортными свойствами и дополнительным легированием стабилизированного ZrO_2 .

В данной работе ставились следующие задачи:

1. Изучить структуру и фазовый состав монокристаллов диоксида циркония с одинарным и двойным легированием с помощью методов просвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и спектроскопии комбинационного рассеяния света.
2. Изучить температурные зависимости проводимости всех монокристаллических образцов.
3. Получить значения микротвердости и трещиностойкости – изучить влияние вида и концентрации легирующих добавок на эти характеристики.

В таблицах 3 и 4 предоставлены составы стабилизированных кристаллов диоксида циркония с одинарным и двойным допированием.

Таблица 3 – Составы, исследуемые в работе, с одинарным легированием

Одинарное легирование кристаллов ZrO_2		
№	Концентрация примеси	Краткое обозначение
1	6 мол. % Sc_2O_3	6ScSZ
2	9 мол. % Sc_2O_3	9ScSZ
3	10 мол. % Sc_2O_3	10ScSZ
4	11 мол. % Sc_2O_3	11ScSZ

Таблица 4 – Составы, исследуемые в работе, с двойным легированием

Двойное легирование кристаллов ZrO_2			
№	Концентрация Sc_2O_3 , мол. %	Концентрация мол. % Y_2O_3	Обозначения
1	8	1	8Sc1YSZ,
2		2	8Sc2YSZ,
3		3	8Sc3YSZ
4	9	1	9Sc1YSZ,
5		2	9Sc2YSZ,
6		3	9Sc3YSZ
7	10	1	10Sc1YSZ,
8		2	10Sc2YSZ
9	11	1	11Sc1YSZ

2 Методика эксперимента

2.1 Синтез кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония

Как уже говорилось, керамические материалы на основе диоксида циркония известны давно, они нашли свое применение в производстве огнеупоров, в керамической и стекольной промышленности, в электронике и радиоэлектронике, и т.д. С середины 60-х годов XX века начали развиваться новые методы синтеза особо тугоплавких материалов, с температурой плавления выше 2000 °С, к коим, как раз, и относится диоксид циркония. Методы прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере, горячего прессования, изостатического прессования и т.д. – привели к созданию на основе этого оксида целого комплекса материалов с новыми интересными свойствами. Это были и монокристаллы кубических твердых растворов на основе диоксида циркония – фианиты, и высокопрочная, высоковязкая керамика – частично стабилизированный диоксид циркония.

Одним из наиболее важных достижений в области технологии особо тугоплавких оксидных материалов явилась разработка метода прямого высокочастотного плавления неметаллических материалов в холодном контейнере и его использование, в частности, для получения монокристаллических материалов. Именно благодаря методу направленной кристаллизации расплава с использованием высокочастотного нагрева стало возможным получение кристаллов на основе диоксида циркония.

Использование индукционного нагрева в металлургии и полупроводниковой промышленности известно уже давно. Метод нагрева основан на возможности поглощения энергии высокочастотного поля непосредственно нагреваемым материалом. В начале шестидесятых годов возникла идея применить индукционный нагрев в оболочке из твердой фазы и к высокотемпературным неэлектропроводным или слабо электропроводным (в твердом состоянии) материалам. В 1961 году была осуществлена плавка ферритов, описано получение кристаллических блоков диоксида урана.

В середине шестидесятых годов в Физическом институте им. П.Н. Лебедева начались работы по созданию технологии высокотемпературных материалов на основе метода прямого высокочастотного нагрева в холодном контейнере. Метод прямого ВЧ-плавления диэлектрических материалов основан на том, что эти материалы при повышении температуры становятся проводниками, способными поглощать энергию ВЧ-поля [15].

Процесс получения монокристаллов оксидов направленной кристаллизацией расплава при прямом высокочастотном нагреве включает в себя несколько стадий: 1 – стартовый

нагрев, 2 – создание основного объема расплава, 3 – выдержка расплава, 4 – кристаллизация расплава.

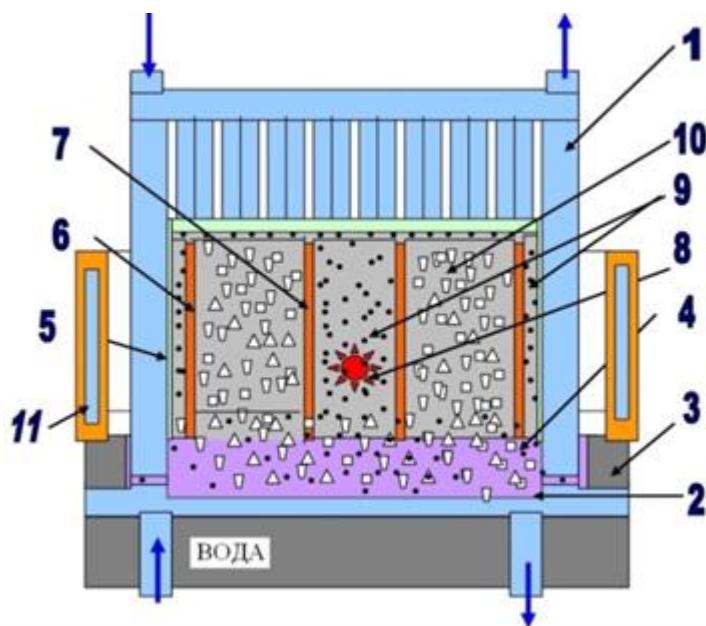
Стартовый нагрев. Чаще всего для стартового нагрева используют металл, идентичный одному из элементов исходной шихты. В каждом конкретном случае время процесса запуска определяется: (1) – физико-химическими свойствами используемого металла; (2) – условиями, в которых происходит процесс запуска (атмосфера процесса, место и глубина закладки в шихту стартового металла, степени измельчения металла, дисперсности самой шихты и т.д.).

Создание основного объема расплава. После завершения стартового плавления, расплав постепенно увеличивается в объеме за счет расплавления прилегающей твердой фазы. Это продолжается до тех пор, пока не расплавится вся загрузка холодного контейнера, за исключением слоя шихты, контактирующего с холодным контейнером, который вместе с небольшим слоем закристаллизованного расплава образует, так называемый, гарниссаж. В расплав можно добавлять новые порции материала до достижения желаемого объема расплава.

Выдержка расплава. После достижения желаемого объема, расплав выдерживается некоторое время, не изменяя уровень подводимой мощности, с целью приведения системы в стационарное состояние, характеризующееся неизменностью объема расплава, т.е. неподвижностью границы фазового раздела, расплав – твердая фаза (гарниссаж).

Кристаллизация расплава. После достижения стационарного состояния расплав направленно кристаллизуют, для чего холодный контейнер с расплавом выводят из индуктора с заданной скоростью. По мере выхода расплава из индуктора уменьшается его связь с ВЧ-полем и, соответственно, уменьшается выделяющаяся в нем мощность. В результате постепенного охлаждения на дне ванны расплава происходит кристаллизация. Реже этот процесс осуществляют постепенным снижением мощности. Этот способ менее надежен, так как может привести к возникновению пространственной неустойчивости и неконтролируемому затвердеванию расплава. Поэтому он пригоден только для расплавов, обладающих высокой устойчивостью, которая определяется теплофизическими характеристиками.

Вид контейнера в разрезе и схема загрузки представлена на рисунке 13.



1 – стенка холодного контейнера; 2 – дно холодного контейнера; 3 – скрепляющее кольцо; 4 – теплоизолирующий слой на дне контейнера; 5 – слой бумаги; 6,7 – медные обечайки (после загрузки извлекаются); 8 – металл; 9 – порошкообразная шихта; 10 – кристаллические обходы; 11 – индуктор.

Рисунок 13 – Схема загрузки холодного контейнера (ХК)

Характерной особенностью направленной кристаллизации в холодном контейнере (ХК) является присутствие гарниссажного слоя на дне и стенках ХК, т.е. наличие границы раздела двух фаз, что облегчает процесс фазового перехода вещества. Таким образом, зарождение монокристаллов в ХК является гетерогенным и многоцентровым. В результате процесса кристаллизации в ХК получается слитки (рисунок 14), состоящие из столбчатых монокристаллов, количество и размер которых зависит от многих параметров (состава исходного расплава, режимов плавления, кристаллизации и т.д.) [16].

Данная технология обладает рядом несомненных достоинств для синтеза высокотемпературных материалов, в том числе и роста монокристаллов:

- практически неограниченная температура процесса (до 3000 °С и выше);
- отсутствие контакта расплава с химически инородными веществами и, как следствие, высокая чистота получаемых материалов
- возможность проведения практически любых типов химических реакций с участием расплава, как в однофазных, так и в гетерофазных системах;
- возможность проведения процесса плавления как периодически, так и непрерывно в требуемых объемах;

- отсутствие специальных высоких требований к гранулометрическому составу исходных материалов (по размеру частиц и их однородности);
- безотходный характер технологии, связанный с возможностью переплава кристаллических отходов предыдущих плавов или отходов других производств;
- значительный объем расплава, способствующий конвективному переносу вещества и примесей в процессе роста кристалла, приводящий к улучшению качества полученных монокристаллов;
- возможность корректировки состава расплава непосредственно в процессе синтеза, путем добавления компонентов в расплав через открытую поверхность.



Рисунок 14 – Внешний вид столбчатых монокристаллов Фианита (слева) и стабилизированного циркония (справа), полученных гарниссажным плавлением

2.2 Методика приготовления образцов для определения их структуры

Для приготовления образца, пластину необходимо предварительно механически утонить. Образец шлифуется до того момента, пока его толщина не становится равной 200 мкм, потому что дальнейшее утонение может приводить к тетрагонально-моноклинной трансформации, т.к. в структуре возникают микронапряжения (пункт 1.4). Предварительное утонение необходимо для того, чтобы ускорить процесс пробоподготовки.

Затем из образца вырезается диск диаметром 3 мм с помощью ультразвуковой резки, где инструментом является полая трубка диаметром 3 мм, а средой резки – абразивная суспензия – карбид бора или алмазная паста.

На следующей стадии диск необходимо утонить в центре, что осуществляется на приборе "Dimple Grinder", представляющем собой шлифовальную машину с 20-миллиметровым вращающимся диском.

Последняя стадия пробоподготовки проводится на приборе PIPS (Precision Ion Polishing System). Здесь осуществляется травление образца в центре лунки с помощью ионов аргона до появления отверстия. Ионная бомбардировка проводится с двух сторон, чтобы избежать переосаждения напыленного материала.

2.3 Основы методов исследования структуры и фазового состава

2.3.1 Метод просвечивающей электронной микроскопии

Метод ПЭМ или метод просвечивающей электронной микроскопии. Действие электронного микроскопа основано на использовании направленного потока электронов, управляемого магнитными линзами. Вследствие того, что различные участки исследуемых объектов по-разному задерживают электроны, на флуоресцентном экране электронного микроскопа получается черно-белое изображение изучаемого объекта, увеличенное в десятки и сотни тысяч раз.

Т.к. данная система обладает разрешающей способностью в несколько ангстрем, она позволяет изучать тонкое строение микроскопических структур и даже молекулы [16].

В качестве источника электронов служит трехэлектродная пушка, состоящая из катода, управляющего электрода и анода. Благодаря действию электромагнитных полей, создаваемых магнитными линзами, заряженные частицы (электроны), выходящие из одной точки объекта в пределах небольшого угла, вновь собираются в плоскости изображения. Вся электронно-оптическая система заключена в колонне электронного микроскопа (рисунок 15).



Рисунок 15 – Просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100

Объективная линза позволяет достигать резкого изображения объекта, и она же дает первое увеличенное изображение объекта (рисунок 16). С помощью последующих, промежуточной и проекционной, линз общее увеличение можно довести до максимального.

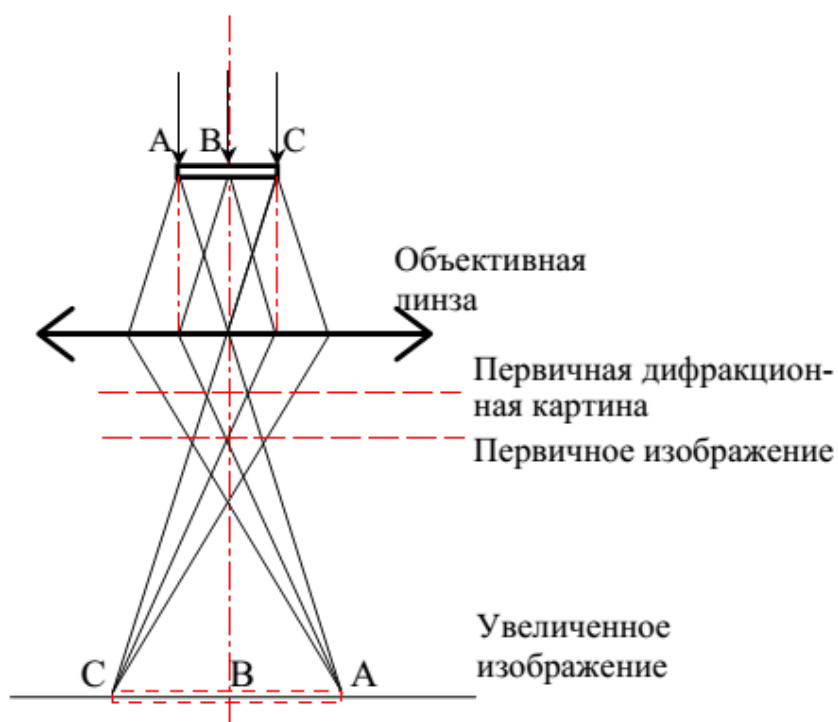


Рисунок 16 – Схема формирования изображения в поле объективной линзы

Меня фокусное расстояние, на экран можно выводить как первичную дифракционную картину, так и непосредственно само изображение кристалла [18].

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Метод РФА или рентгенофазовый анализ. Цель рентгенофазового анализа – идентификация фазы элемента в смеси, исходя из набора его межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей соответствующих линий, полученных на рентгенограмме. Значения межплоскостных расстояний для разных веществ приведены в справочниках [19].

В основе метода лежит дифракция рентгеновских лучей на трёхмерной кристаллической решетке. Отражение излучения от плоскости происходит только лишь в том случае, когда эти плоскости находятся в отражающем положении. Во время эксперимента производится сканирование кристалла в интервале углов θ .

В современной практике используют три дифракционных метода исследования кристаллов: метод Лауэ, метод вращения кристалла и порошковая дифракция [20].

В данной работе использовался метод вращения кристалла. Его сущность заключается в следующем: кристалл вращается вокруг выбранной оси, на него постоянно падает монохроматический пучок рентгеновских лучей. При изменении угла θ различные плоскости попадают в отражающее положение по условию Вульфа – Брегга:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad (3)$$

где: d – межплоскостное расстояние;

θ – угол Брэгга;

n – порядок отражения;

λ – длина волны рентгеновского излучения.

Находят межплоскостные расстояния, которые соответствуют пикам на дифрактограмме. Т.к. каждая фаза имеет свой индивидуальный набор межплоскостных расстояний, по дифрактограмме можно судить о том, какие фазы присутствуют в образце, а по интенсивности пиков можно однозначно определить концентрацию каждой фазы.

Падающий пучок дифрагирует на определенной атомной плоскости каждый раз, когда θ удовлетворяет (3) (рисунок 17).

В результате съемки получают дифрактограмму – распределение интенсивности дифрагированного излучения по углам съемки θ (рисунок 18).

Расшифровывают дифрактограмму с помощью уравнения (3): для каждого пика интенсивности находят значение d . Т.к. каждая фаза характеризуется своим собственным набором межплоскостных расстояний, найдя все d , можно однозначно определить какие фазы присутствуют. Этот метод также позволяет оценить количественное соотношение присутствующих фаз [19].

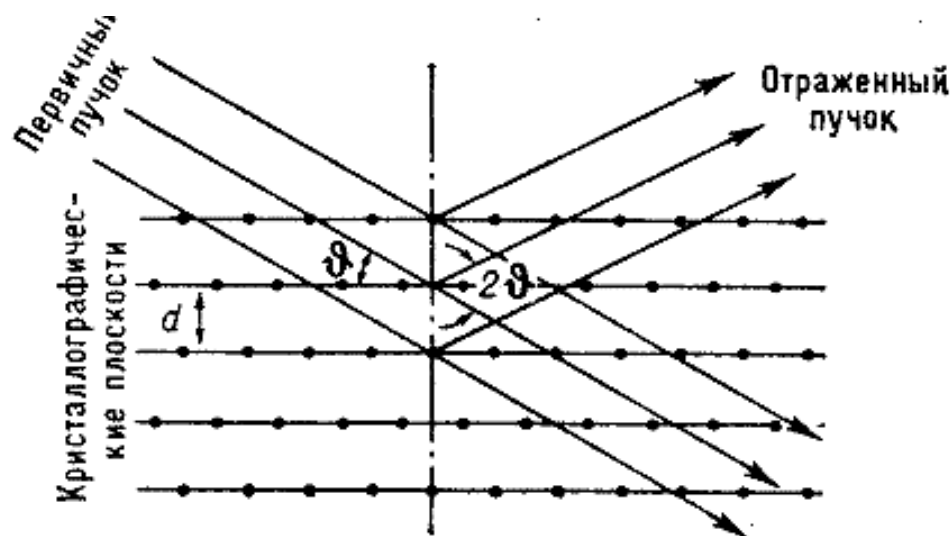


Рисунок 17 – Схема дифракции рентгеновских лучей на плоскостях кристаллической решетки

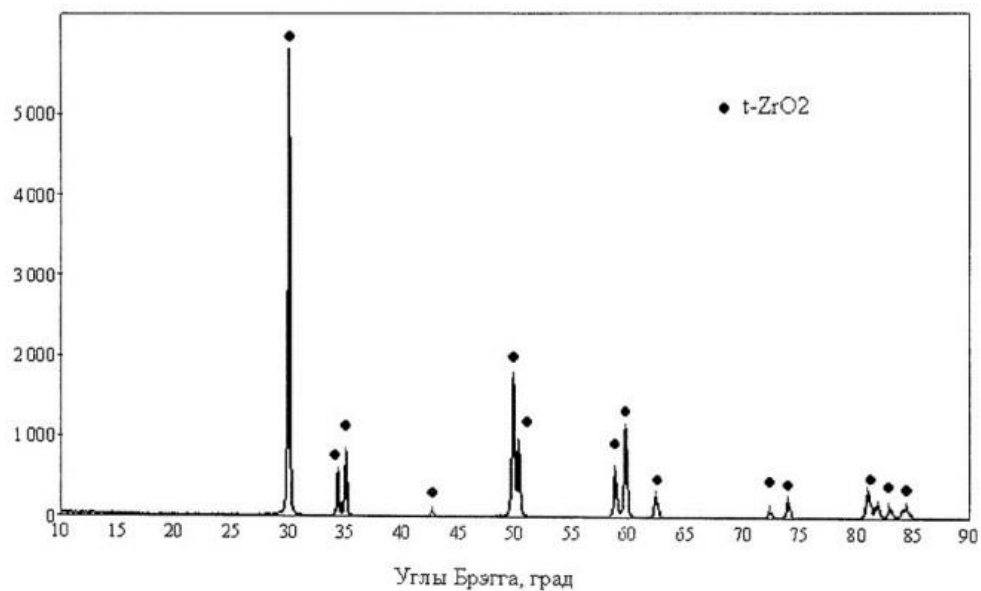


Рисунок 18 – Дифрактограмма ZrO_2

По вертикали – интенсивность сигнала, по горизонтали – угол θ

2.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния света

Спектроскопия комбинационного рассеяния света или рамановская спектроскопия призвана изучать вибрационные, вращательные и другие низкочастотные моды в твердом теле.

Рамановское рассеяние является неупругим взаимодействием монохроматического электромагнитного излучения с молекулами жидкости, газов и твердых тел. Результатом такого взаимодействия является смещение фотонного спектра на более низкую (стоксовское рассеяние) или более высокую (анти-стоксовское рассеяние) частоту, которое дает информацию о вибрационных модах системы (Рисунок 19).

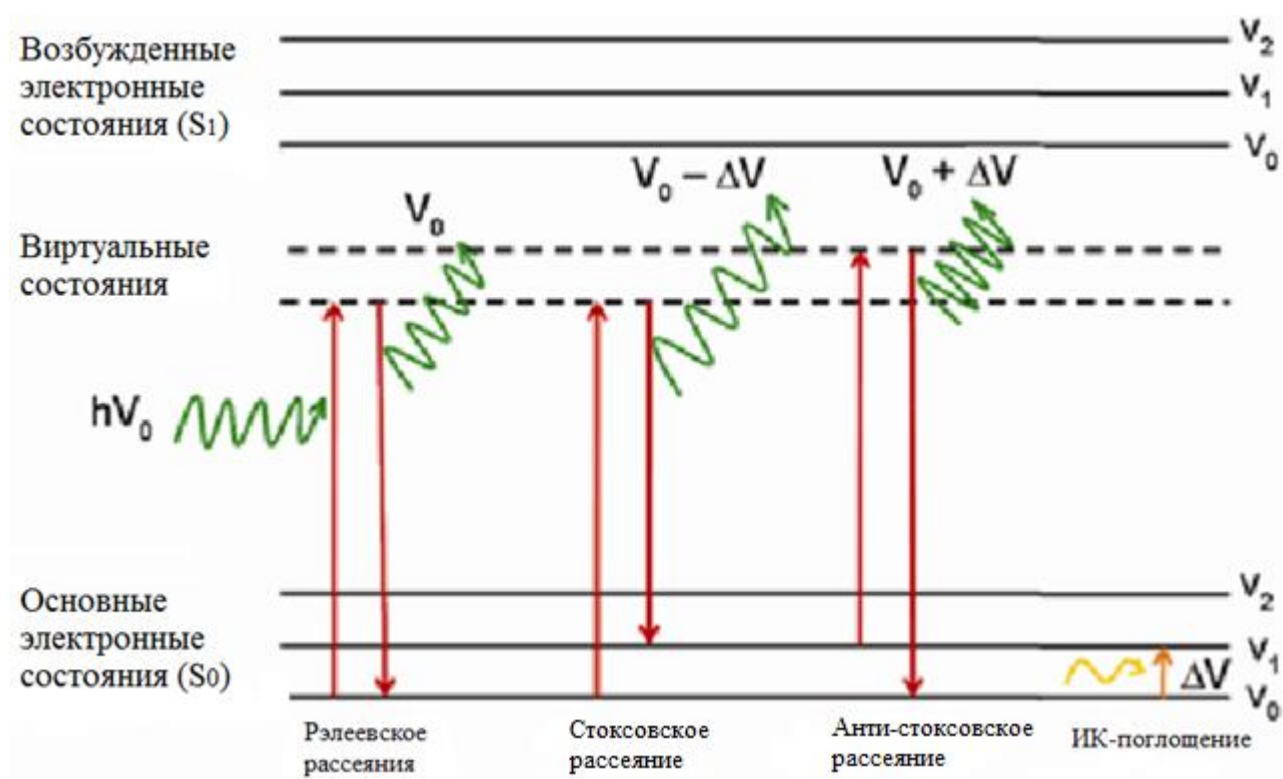


Рисунок 19 – Энергетическая диаграмма, показывающая электронные состояния, участвующие в рассеянии Рамана-Бриллюэна

Когда падающий фотон возбуждает электроны с основных состояний (S_0), которые соответствуют наименьшей энергии, или с вращательных и колебательных уровней энергии, они на короткое время переходят на виртуальные уровни, перед тем как произойдет неупругое рассеяние. При неупругом рассеянии у отраженного фотона энергия не соответствует энергии первичного фотона, в отличие от упругого и рэлеевского рассеяний. Разница энергий колебаний молекул на начальном (основном) и конечном (виртуальном) уровнях является причиной изменения частоты рассеянного фотона, и называется линией

Рэля. Если энергия конечного уровня, на который попадает молекула, выше, чем энергия её начального уровня, то частота рассеянного фотона уменьшается и такое рассеяние называется стоксовым. Если же энергия конечного уровня меньше, то такое рассеяние носит название анти-стоксового.

Принципиальная схема устройства для изучения рамановского рассеяния представлена на рисунке 20. На образец падает луч лазера, прошедший через поляризатор для снижения интенсивности во время юстировки и настройки системы, механический затвор для перекрытия луча лазера с целью получения темнового сигнала, а также фокусирующую линзу. Рассеянное электромагнитное излучение проходит через пару собирающих линз, в системе предусмотрена скрещенная щель на которую фокусируется первое изображение образца, с целью удлинения паразитных излучений. После скрещенной щели находится подвижное зеркало, позволяющее перенаправить излучение на оптический микроскоп с ССВ-камерой для настройки. После скрещенной щели рассеянное излучение проходит через вторую пару собирающих линз, фокусируется на щели решеточного монохроматора после прохождения через edge-фильтр для удаления отраженного накачивающего излучения, имеющего существенно большую длину волны. Монохроматор позволяет геометрически разложить рассеянное излучение по матрице азотно-охлаждаемой CCD-камеры, установленной на нем.

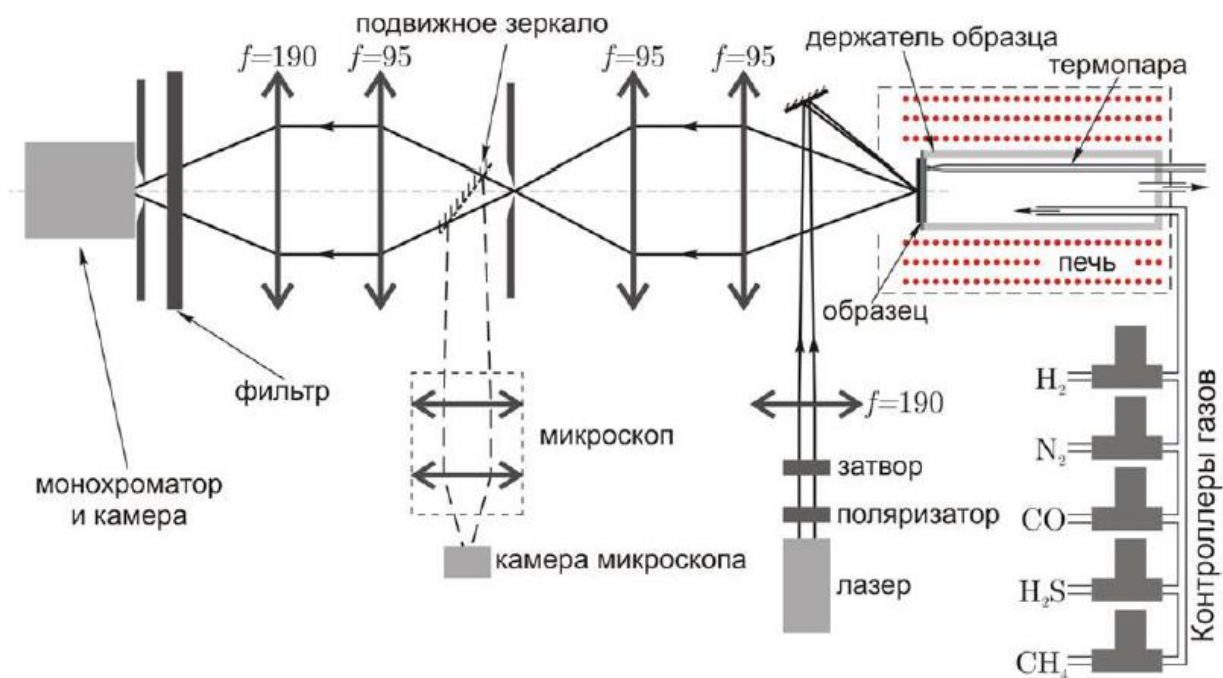


Рисунок 20 – Принципиальная схема установки для регистрации рамановского рассеяния

2.4 Методика измерения микротвердости и трещиностойкости

На рисунке 21 изображен микротвердомер Виккерса 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments, на котором проводятся измерения микротвердости.

Он представляет собой электромеханический прибор для определения твердости материалов. В этом испытательном приборе используется метод испытаний по Виккерсу.

Данное испытание выполняется в два этапа. На первом этапе отшлифованный специальным образом алмазный индентор вдавливается в поверхность испытываемого материала с использованием заданной, известной силы. На втором этапе испытания происходит измерение длины диагоналей получающегося отпечатка на поверхности образца для определения сопротивления материала прониканию. После этого длина диагонали преобразуется в число твердости по шкале Виккерса (HV).



Рисунок 21 – Микротвердомер 402MVD Instron Wolpert Wilson Instruments

Индентор Виккерса представляет собой алмаз, отшлифованный по форме пирамиды с квадратным основанием с углом между гранями 136° , он представлен на (рисунок 22) [21].

Глубина отпечатка, который он оставляет, составляет примерно $1/7$ от длины его диагонали.

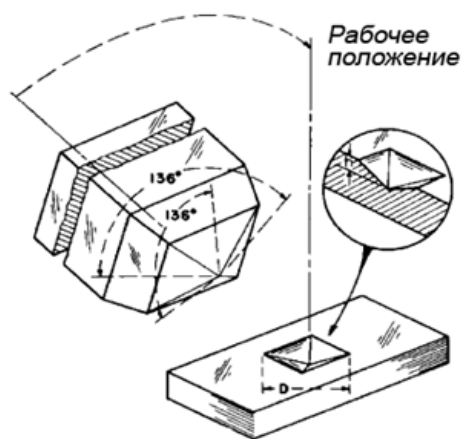


Рисунок 22 – Индентор Виккерса

Испытание по Виккерсу обычно разделяется на два диапазона:

- микро: от 10 до 1000 грамм
- макро: свыше 1000 грамм.

Значение твердости по Виккерсу может быть вычислено по следующей формуле (4):

$$HV = \frac{1000 \cdot 10^3 \cdot P}{A_s} = 2,000 \cdot 10^3 \frac{P \cdot \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = 1,8544 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (4)$$

где: P – испытательная сила в кг;

A_s – площадь поверхности отпечатка, мм^2 ;

d – средняя длина диагонали отпечатка, мм;

α – плоский угол индентора, равный 136° .

Известно [22], что при малых нагрузках микротвердость имеет большие значения, чем при больших нагрузках. Это может быть обусловлено рядом причин, и, прежде всего, несовершенством поверхности, а именно, наличием дефектов. Поэтому, разумно проводить измерения при таких нагрузках, когда удастся избежать влияния поверхности.

Поскольку в качестве обычно используемых единиц измерения применяются Ньютоны, а не грамм-силы или килограмм-силы, уравнение для значения твердости по Виккерсу может быть выражено как:

$$HV = 0,0018544 \frac{P}{d^2}, \quad (5)$$

где: 0,0018544 – постоянная, связанная с геометрией индентора;
 P – испытательная нагрузка, Н;
 d – средняя длина диагонали отпечатка, мм.

Трещиностойкость определяется по формуле (6):

$$K_{1c} = 0,035(L/a)^{-1/2}(CE/H)^{2/5} Na^{1/2} C^{-1}, \quad (6)$$

где: K_{1c} – коэффициент интенсивности напряжений, МПа·м^{-1/2};
 L – длина радиальной трещины, м;
 a – полуширина отпечатка, м;
 C – коэффициент Пуассона;
 E – модуль Юнга, Па;
 H – микротвердость, Па.

Для того, чтобы измерить трещиностойкость, нужно, чтобы при индентировании появлялись трещины вокруг отпечатка (рисунок 23). Эти трещины нужно измерить и найти среднее значение. Чтобы получить зависимость трещиностойкости от процентного содержания Y_2O_3 , нужно, чтобы трещины образовывались на всех образцах и при одинаковой нагрузке [23].

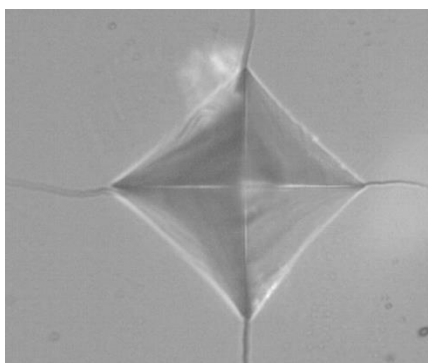


Рисунок 23 – Отпечаток от индентора с трещинами

2.5 Методика подготовки образцов к измерениям проводимости методом импедансной спектроскопии

1 шаг: Для измерений, из слитков были вырезаны плоскопараллельны пластины с характерными размерами 7X7X1 мм.

2 шаг: Далее на параллельные грани пластин были нанесены платиновые электроды и приклеены платиновые провода, как показано на рисунке 24.



Рисунок 24 – Образец для измерений с нанесенными электродами и проводками

3 шаг: После всех приготовлений образцы прошли отжиг при температуре 950°C на воздухе для достижения хорошего контакта между пластиной, электродами и проводами.

Стоит заметить, что 3 шаг можно пропустить, если проводки приклеивать к электродам с помощью керамического клея, который обеспечивает механическую стабильность такой системы.

2.6 Метод импедансной спектроскопии

Исходя из того, что большинство измерений проводимости керамик на основе стабилизированного диоксида циркония проводят именно методом импедансной спектроскопии, а одной из задач в дальнейшем является сравнение характеристик соответствующих керамик и монокристаллами на основе диоксида циркония, для измерения электропроводности монокристаллов в данной работе также использовался этот метод.

В сущности, метод импедансной спектроскопии (ИС) является двухконтактным, четырехпроводным. Отличительной его особенностью является то, что измерения проводятся при переменном напряжении, что позволяет увидеть особенности образца.

К изучаемому образцу прикладывается гармонический сигнал с частотой ω . Электрохимическая цепь может быть представлена двумя способами:

1. на основе математического, далее физического, моделирования процессов, проходящих в кристалле,
2. при получения зависимости отклика системы на электрическое воздействие, строится эквивалентная электрическая схема (ЭЭС), при которой получается схожий отклик.

Далее, на основе построенной модели и полученных данных делается вывод о вкладах в электропроводность возможных процессов, происходящих в образце.

Физические основы метода ИС.

Переменное напряжение, наложенное на образец можно записать в виде (7):

$$U = U_0 \cdot \exp(j\omega t), \quad (7)$$

где: U – напряжение в момент времени t ;

U_0 – амплитуда напряжения;

j – мнимая единица.

Тогда, учитывая сдвиг фаз φ , выражения для тока I примет вид (8):

$$I = I_0 \cdot \exp[j(\omega t + \varphi)]. \quad (8)$$

Принимая во внимание закон Ома, $I = \frac{U}{R}$, полное комплексное сопротивление, называемое также импедансом Z , будет выглядеть так (9):

$$Z = \frac{U_0}{I_0} \cdot \exp(-j\varphi) = Z \cos \varphi - jZ \sin \varphi = Z' - jZ'', \quad (9)$$

где: Z' – действительная часть комплексного сопротивления;

Z'' – мнимая часть комплексного сопротивления.

Для активного сопротивления: $Z' = R$, а $Z'' = 0$, а, значит, сопротивление постоянно и не зависит от частоты ω . Если полностью заменим активное сопротивление на сопротивление конденсатора $= 1/j\omega C$, получим, что $Z' = 0$, а $Z'' = -1/j\omega C$.

Изображают это с помощью графиков, называемых годографами: по горизонтальной оси откладывают Z' , а по вертикальной – Z'' (рисунок 25) [9].

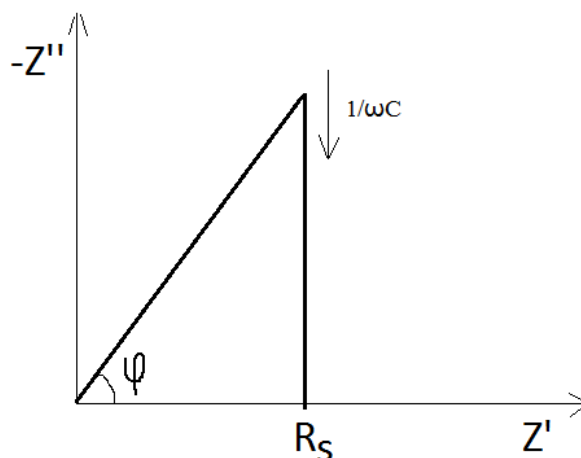


Рисунок 25 – Годограф импеданса при последовательном соединении конденсатора C и сопротивления R_s

В результате измерения импеданса получают отклик, в котором можно рассмотреть вклад абсолютно всех составляющих, влияющих на электропроводность образца, будь то подсоединенные провода, нанесенные на поверхность электроды, контактные области и т.д. Также этим методом можно оценить и вклад электронной проводимости в проводимость образцов ZrO_2 .

Тем не менее, этот вклад можно не увидеть на годографе импеданса, т.к. ожидается разница между числами переноса ионов и электронов в два порядка, которую сложно заметить. Несмотря на это, данный метод будет наилучшим для измерений транспортных свойств монокристаллов, т.к. поликристаллы такого же состава были измерены именно с помощью импеданса – это даст возможность сравнивать результаты.

3 Результаты и обсуждение

Как уже упоминалось, наивысшей проводимостью обладает диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия. Поэтому в первой части работы была получена серия составов монокристаллов диоксида циркония, стабилизированного только Sc_2O_3 , выращенная в ИОФ РАН под руководством Е. Е. Ломоновой. Для изучения транспортных свойств, структуры и фазового состава были выбраны произвольные составы в диапазоне концентрации стабилизирующего оксида от 6 до 11 мол.%. Такой выбор обусловлен следующим:

1. Для применения в качестве газоплотной керамической мембраны в ТОТЭ необходимо использовать высокотемпературные фазы диоксида циркония – тетрагональную и кубическую, что соответствует концентрации Sc_2O_3 от 6 до 12 мол.%
2. На диаграмме состояния (рисунок 7) видно, что есть неопределенная область – (8 – 10) мол.%, где нет ясности, какие из фаз присутствуют. Предполагается, что в данном диапазоне присутствуют сразу обе фазы – тетрагональная и кубическая.

Этот факт интересен тем, что при достижении концентрации оксида скандия в 10 мол.%, и более, в материале должно присутствовать две фазы – кубическая и ромбоэдрическая. Получается, что достижение исключительно кубической фазы маловероятно.

В таблице 5 приведены результаты РФА для исследуемых образцов.

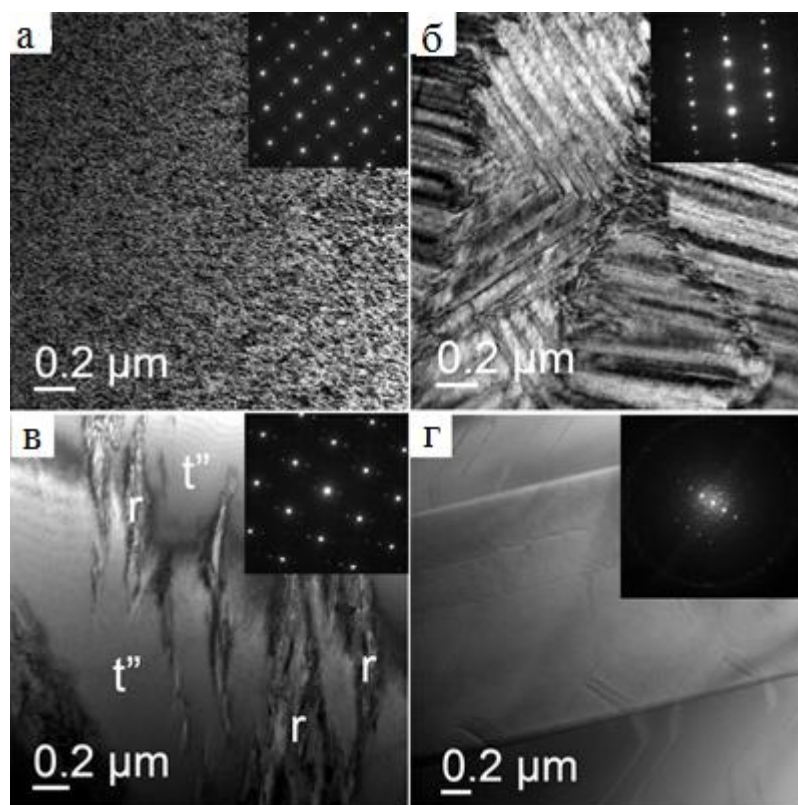
Таблица 5 – Результаты РФА

ОБРАЗЕЦ	ФАЗОВЫЙ СОСТАВ	
	РФА	
	порошок	кристаллы
6ScSZ	t	t
9ScSZ	t	t
10ScSZ	c + R	c + R
11ScSZ	R + c	c + R

Видно, что образцы с содержанием 10 и 11 мол.% Sc_2O_3 двухфазные, причем соотношение кубической и ромбоэдрической фаз отличается в порошках и монокристаллах.

На рисунке 26 представлены изображения ПЭМ и электронограммы им соответствующие. Все кристаллы обладают двойниковой структурой. Для кристалла 10ScSZ

на рисунке 26в хорошо видны выделения ромбоэдрической фазы. Размеры двойников увеличиваются с увеличением концентрации оксида скандия.



а – 6ScSZ, б – 9ScSZ, в – 10ScSZ, г – 11ScSZ

Рисунок 26 – Изображения ПЭМ и соответствующие дифрактограммы кристаллов

На рисунке 27 представлены температурные зависимости электропроводности в координатах Аррениуса для всех исследуемых образцов, а также, для сравнения, температурная зависимость электропроводности стандартного материала для мембраны в TOTЭ – 8YSZ.

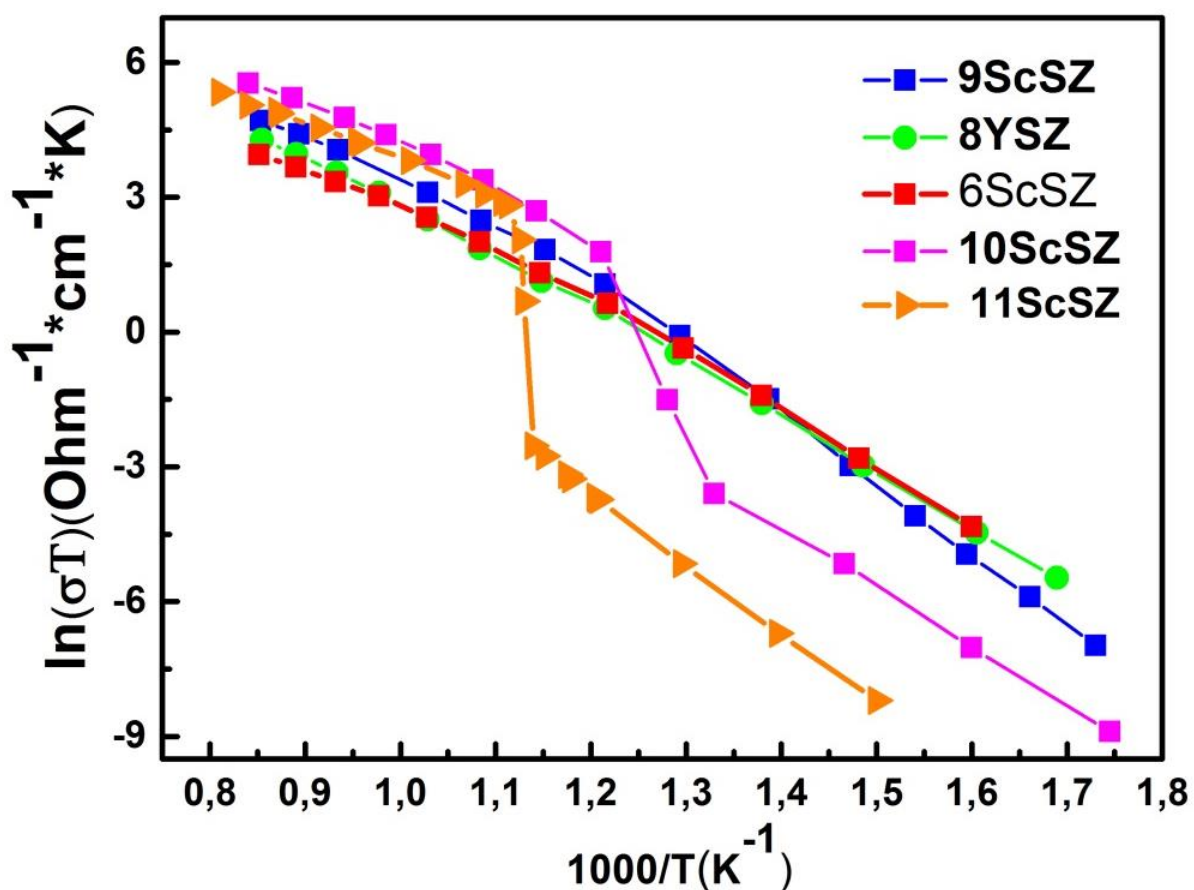


Рисунок 27 – Температурные зависимости электропроводности образцов в координатах Аррениуса

Для наглядности в таблице 6 приведены значения электропроводности на разных температурах для всех образцов.

Таблица 6 – Значения электропроводности при разных температурах

Состав	Удельная проводимость, Ом ⁻¹ ·см ⁻¹			
	700 °C	800 °C	850 °C	900 °C
6ScSZ	0,013	0,026	0,035	0,044
9ScSZ	0,023	0,053	0,073	0,094
10ScSZ	0,053	0,111	0,163	0,215
11ScSZ	0,046	0,072	0,098	0,129
8YSZ	0,013	0,032	0,047	0,061

Заметно, что при рабочей температуре, которая составляет 850 °C, все составы, за исключением 6ScSZ, показывают лучшие значения удельной проводимости, нежели стандартный электролит 8YSZ. Также на графике в явном виде присутствует

ромбоэдрическо-кубической переход у образцов 10ScSZ и 11ScSZ, который наблюдается в температурном интервале от 520 °С до 620 °С, что подтверждает данные фазовой диаграммы, которая приведена на рисунке 7.

Для подтверждения наличия фазового перехода для образца, содержащего 11 мол.% оксида скандия, были получены электронограммы при комнатной температуре и при температуре выше фазового перехода, которые представлены на рисунке 28.

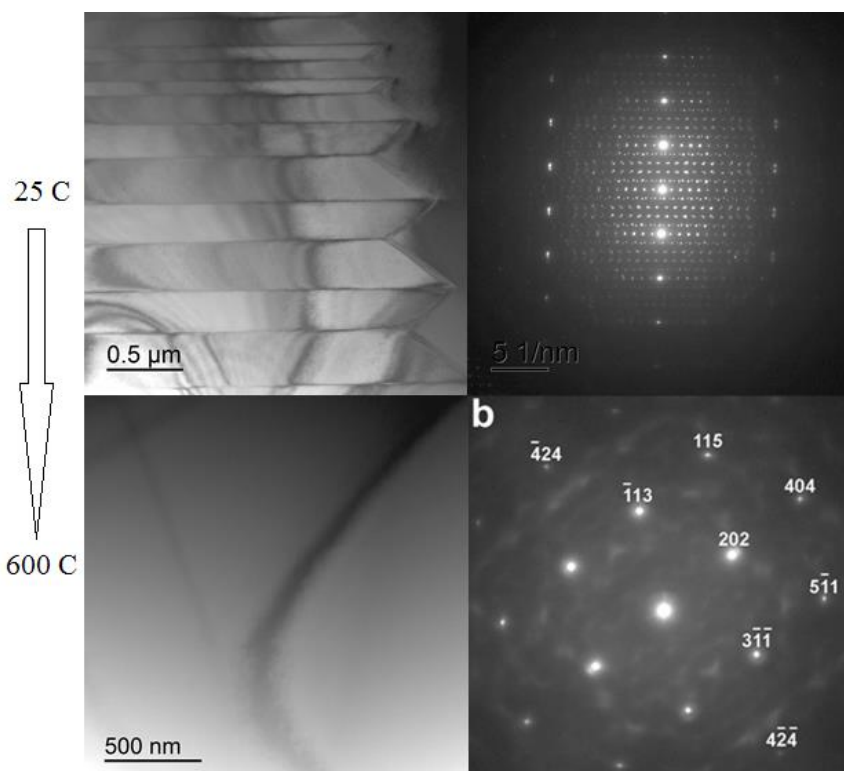


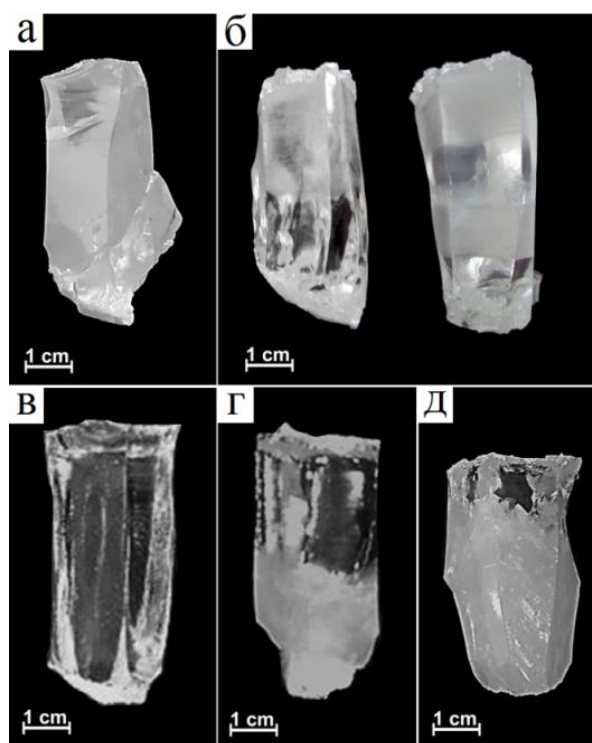
Рисунок 28 – Электронограммы и снимки с ПЭМ для ZrO_2 , стабилизированного 11 мол.% Sc_2O_3

На снимке с просвечивающего микроскопа хорошо видна двойниковая структура ромбоэдрической фазы, которая при повышении температуры уступает место кубической фазе, которая не содержит двойников.

Наличие фазового перехода в среднетемпературном интервале препятствует использованию данных составов в качестве керамической мембраны в твердооксидных топливных элементах.

Из литературных данных известно, что легирование диоксида циркония совместно оксидами скандия и иттрия подавляет фазовый переход, не ухудшая транспортные характеристики кристаллов, поэтому во второй части данной работы исследовались кристаллы диоксида циркония, легированные Y_2O_3 и Sc_2O_3 .

Внешний вид кристаллов с двойным легированием представлен на рисунке 29.



а – 8Sc1YSZ; б – 9Sc1YSZ; в – 8Sc2YSZ, 8Sc3YSZ, 9Sc2YSZ, 9Sc3YSZ, 10Sc1YSZ, 10Sc2YSZ; г – 11Sc1YSZ; д – 12Sc1YSZ

Рисунок 29 – внешний вид кристаллов с двойным легированием

Таблица 7 – Данные рентгенофазового анализа для образцов с двойным легированием

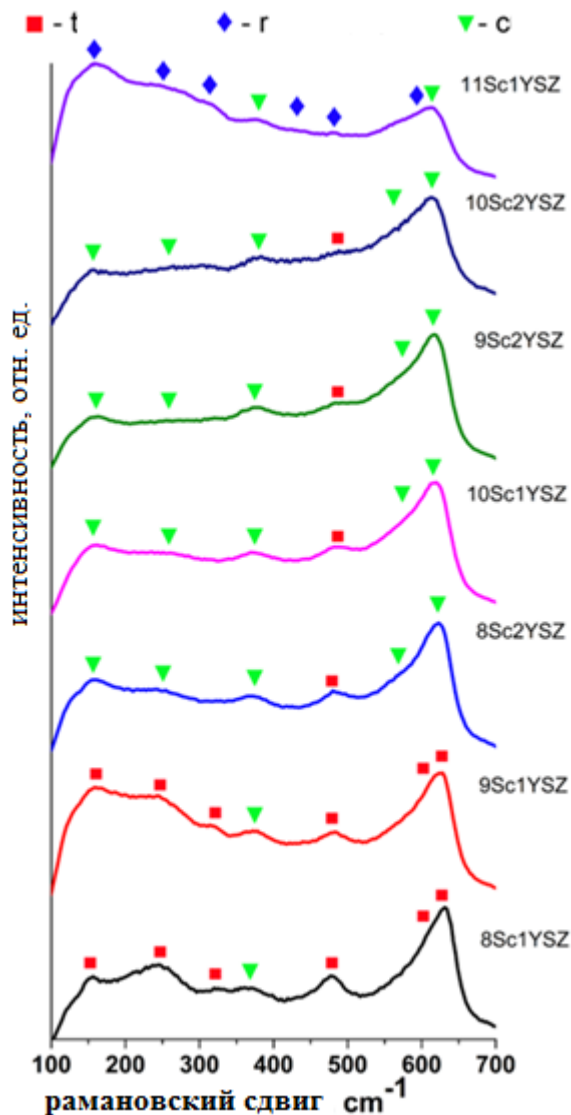
Образец		Фазовый состав	Пространственная группа
8Sc1YSZ	Мутная область	t-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc
	Прозрачная область	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
9Sc1YSZ	Мутная область	t-ZrO ₂ c-ZrO ₂	P4 ₂ /nmc и Fm $\bar{3}$ m
	Прозрачная область	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
8Sc2YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
9Sc2YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
10Sc1YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
9Sc3YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
10Sc2YSZ	Прозрачный кристалл	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
11Sc1YSZ	Прозрачная область	c-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m
	Мутная область	c-ZrO ₂ r-ZrO ₂	Fm $\bar{3}$ m и R3m

с – кубическая модификация ZrO₂

t – тетрагональная модификация ZrO₂

г – ромбоэдрическая модификация ZrO₂

На рисунке 29в видно, что удалось вырастить сразу серию прозрачных однородных кристаллов (чего не удалось добиться при легировании кристаллов только оксидом скандия), что косвенно может являться свидетельством наличия кубической фазы. По данным рентгенофазового анализа (таблица 7), действительно, получается, что прозрачные однородные кристаллы являются кубическими. По данным же спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) на спектрах с этих кристаллов существует пик на рамановском сдвиге $\approx 480 \text{ см}^{-1}$, характерный для ранее упомянутой t'' -фазы (рисунок 30).



t – тетрагональная фаза, r – ромбоэдрическая, c – кубическая

Рисунок 30 – Данные КРС

Температурная зависимость проводимости для солегированных кристаллов представлена на рисунке 31. С помощью солегирования удалось добиться фазовой стабильности образцов при изменении температуры от комнатной до $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

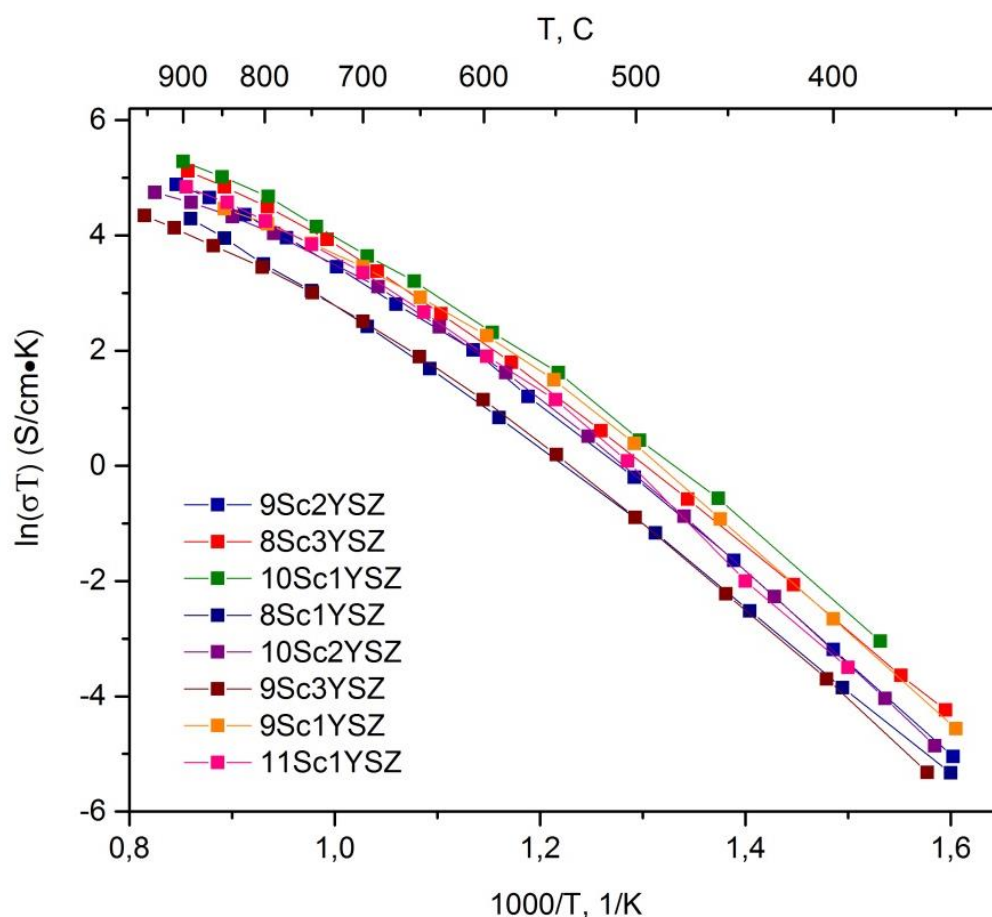


Рисунок 31 – Температурная зависимость электропроводности кристаллов диоксида циркония с двойным легированием в координатах Аррениуса

Для наглядности на рисунке 32 приведена зависимость проводимости твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ при температуре 1123 °К от содержания Y_2O_3 . Видно, что при добавлении к тетрагональным кристаллам оксида иттрия происходит увеличение проводимости вплоть до достижения общей концентрации легирующих добавок 10 мол.%. Такая тенденция наблюдается, в частности, в кристаллах легированных 8 и 9 мол.% оксида скандия. В свою очередь, для кристаллов, содержащих высокую концентрацию Sc_2O_3 и уже имеющих в определенном количестве кубическую фазу, падение проводимости наблюдается даже при добавлении 1 мол.% Y_2O_3 . Таким образом, можно сказать, что добавление оксида иттрия к диоксиду циркония, стабилизированному оксидом скандия, влияет неоднозначно на проводимость, и, очевидно, это напрямую связано с фазовым составом кристалла.

Также замечено, что при фиксированном значении концентрации оксида скандия в кристаллах, наибольшей величиной проводимости обладают кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 мол.%.

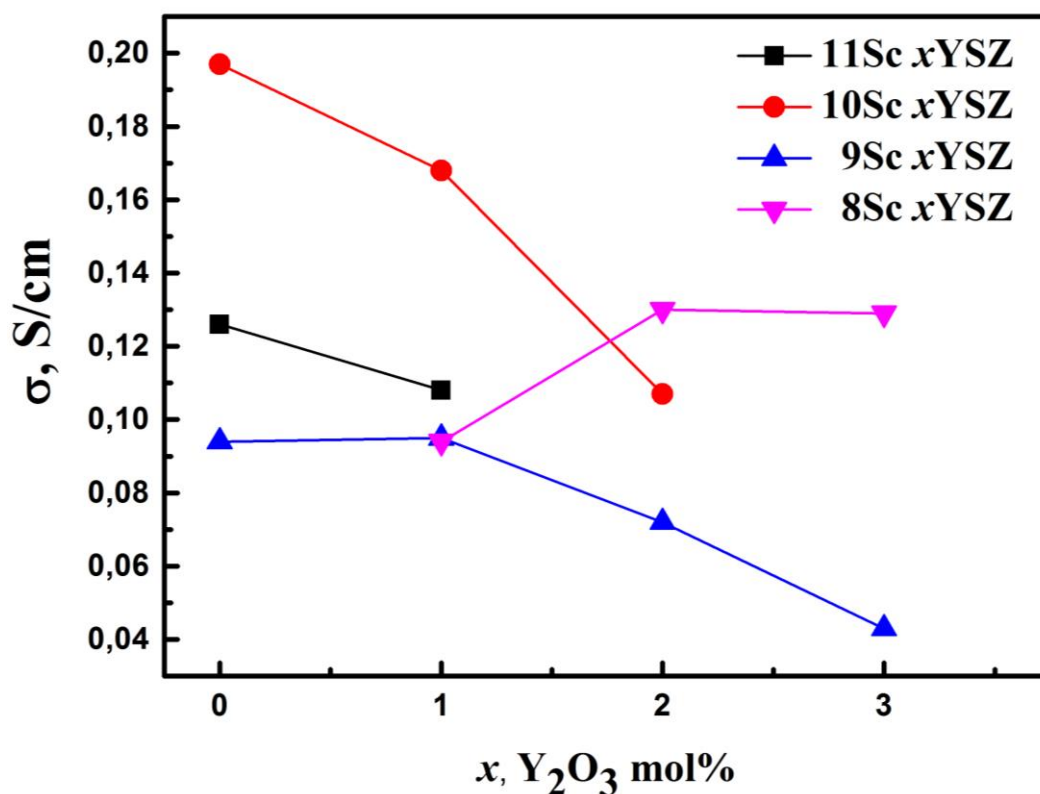


Рисунок 32 – Зависимость проводимости твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_y(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ при температуре 1123 °K от содержания Y_2O_3

Возможно существование нескольких причин падения проводимости в кристаллах ZrO_2 , стабилизированных оксидами Y_2O_3 , Sc_2O_3 :

- появление плохо проводящей ромбоэдрической фазы, что наблюдалось для кристаллов с высокой концентрацией легирующих добавок;
- появление вакансионных комплексов – при большом скоплении кислородных вакансий происходит их ассоциация, что заметно ухудшает проводимость.

Что касается механических свойств, кристаллы полностью стабилизированного диоксида циркония обладали высокой микротвердостью и низкой трещиностойкостью (таблица 8). При увеличении содержания суммарной концентрации стабилизирующих оксидов и содержания оксида иттрия значение микротвердости кристаллов увеличивается. Но увеличение содержания Y_2O_3 в твердых растворах приводило к необходимости уменьшения максимальных нагрузок на индентор, которые выдерживает образец без появления трещин.

Таблица 8. Механические свойства монокристаллов системы $\text{ZrO}_2 - \text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$

Состав	Микротвердость HV (кг/мм ²)	Нагрузка, грамм
8Sc1YSZ	1778±30	200
9Sc1YSZ	1531±40	100
8Sc2YSZ	1817±20	100
8Sc3YSZ	2176±25	50
9Sc2YSZ	1651±25	100
9Sc3YSZ	1751±90	50
10Sc1YSZ	1800±50	50
10Sc2YSZ	1857±20	100
11Sc1YSZ	1565±35	25

Выводы

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

1. Показано, что стабилизация ZrO_2 только Sc_2O_3 не позволяет получить кристаллы с кубической структурой.
2. Легирование ZrO_2 совместно Sc_2O_3 и Y_2O_3 позволило вырастить однородные, прозрачные монокристаллы только при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов (10-12) мол.%.
3. Сопоставление данных о фазовом составе кристаллов разными методами исследования показало, что кристаллы, которые идентифицируются по данным рентгеновской дифрактометрии как кубические, на самом деле имеют тетрагональную структуру t'' -фазы, которая возникает из-за небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке вдоль оси C .
4. Показано, что солегирование Y_2O_3 влияет на проводимость кристаллов различным образом и зависит от содержания Sc_2O_3 в исходном составе. При фиксированных значениях Sc_2O_3 в солегированных кристаллах максимальной проводимостью обладают составы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 мол.%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Ломонова Е. Е. Технология, свойства и применение кристаллов на основе диоксида циркония: дис. канд. техн. наук. – М., 2001.– 349 с.
- 2 Christel P., Meunier A., Heller M., et. al. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia // J. Biomed. Mater. Res. – 1989. – V. 23.– P. 45–61.
- 3 Милович Ф. О. Структура и механические свойства кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 : дис. канд. физ.-мат. наук. – М., 2014.– 111с.
- 4 Кулебякин А. В. Синтез, структура и свойства кристаллов ZrO_2 частично стабилизированных Y_2O_3 : дис. канд. техн. наук. – М., 2009.
- 5 Jessica A. Krogstad, Maren Lepple, Yan Gao, et. al. Effect of Ytria Content on the Zirconia Unit Cell Parameters // J. Am. Ceram. Soc. – 2011. V.94.– No.12, P. 4548 – 4554.
- 6 Feng Zhang, Chih-Hao Chen, Jonathan C. Hanson, Richard D. Robinson Phases in Ceria-Zirconia Binary Oxide $(1-x)CeO_{2-x}ZrO_2$ nanoparticles: The effect of particle size // J. Am. Ceram. Soc. – 2006. V. 89. – No.3, P. 1028 – 1036.
- 7 Hannink R. H. J., Kelly P. M., Muddle B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. – 2004. V. 83. – No.3, P. 461 – 487.
- 8 Politova T. I., Irvine I. T. S. Investigation of scandia-ytria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells – influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$ // Solid state ionics – 2004. V. 168. – P. 153 – 165.
- 9 Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity // PHYSICAL REVIEW B. – 2001. V.64.– P. 64 – 72.
- 10 Dmitri N. Argyriou, Margaret M. Elcombe, Allen C. Larson A neutron scattering investigation of cubic stabilized zirconia (CSZ) – 1. The average structure of Y-CSZ // J. Phys. Chem. Solids – 1996. V. 57. – P. 183 – 193.
- 11 Goff J. P., Hayes W., Hull S., Hutchings M. T. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures // Physical Review B – 1999. V. 59. – No. 22.
- 12 Hiroyuki Horiuchi, Arthur J. Shultz, Peter C. W. Leung, Jack M. Williams Time-of-flight diffraction study of a single crystal of yttria-stabilized zirconia, $Zr(Y)O$, at high temperature and in an applied electrical field // Acta Cryst. – 1984. – V. 40. – P. 367 – 372.
- 13 Borik M. A., Bredikhin S. I., Kulebyakin A. V., Kuritsina I. E., Lomonova E. E. Melt growth, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ solid solution crystals ($x=0,035 - 0,11$) // Journal of crystal growth – 2016. V. 443. – P. 54 – 61.

- 14 Badwal S. P. S. An investigation of conductivity, microstructure and stability of electrolyte compositions in the system 9 mol.% ($\text{Sc}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$) – $\text{ZrO}_2(\text{Al}_2\text{O}_3)$ // Solid state ionics – 1998. V. 109. – P. 167 – 186
- 15 Александров В.И., Осико В.В., Татаринцев В.М. Синтез лазерных материалов из расплава методом прямого ВЧ-плавления в холодном контейнере // Отчет: ФИАН. – М. – 1968.
- 16 Osiko V. V., Borik M. A., Lomonova E. E. Synthesis of refractory materials by skull melting // Technique Springer Handbook of crystal growth. – 2010. – No.353, P. 432 – 477.
- 17 Томос Г., Гориндж М. Дж. Просвечивающая электронная микроскопия материалов: перевод с англ. под ред. Вайнштейна Б.К.. – М.: Наука, 1983.
- 18 Калинин Б. А., Волков Н. В., Осипов В. В. Лаб. Раб «Электронная просвечивающая микроскопия» – М.: МИФИ, 2007.
- 19 Ковба Л. М., Трунов В.К. Рентгенофазовый анализ– Издательство Московского Университета, 1976.
- 20 Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – М.: Наука, 1978. – 791 с.
- 21 Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов.– М.: Наука, 1976. – 231с.
- 22 Gogotsi G. A., Lomonova E. E., Furmanova Yu., Savitskaya I. M. Zirconia Crystals Suitable for Medicine // Ceramics International. – 1994. – No.20, P. 343–348.
- 23 Блюменталь У.Б Химия циркония – М.: НАУКА, 1963.