МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РФ

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования

«Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Захаров Денис Михайлович

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

1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Табачкова Наталия Юрьевна

Москва – 2026 год

Общая характеристика работы

Актуальность темы исследования и степень ее 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 (550–850) °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 эквимолярные 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 введённых 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 эквимолярном 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 C1).

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 °C.

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–Sc_2O_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 твердого тела им. Ю.А. Осипьяна 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.

Основное содержание работы

Во введении обоснована актуальность выбранной темы диссертации, сформулированы цели и задачи исследования, показаны научная новизна и практическая значимость диссертационной работы, перечислены основные защищаемые положения, выносимые на защиту. Кроме того, в данном разделе отражены личный вклад автора, методы получения объектов исследования, методология изучения их свойств и сведения об апробации работы.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы, в котором рассмотрены основные кислород-ионные проводники, их свойства, а также их преимущества и недостатки. Особое внимание уделено особенностям дефектной структуры твёрдых растворов на основе диоксида циркония, перечислены типы дефектов, их взаимодействия и существующие модели проводимости, а также описано явление термической деградации ионной проводимости. Рассмотрены бинарные твердые растворы ZrO_2-Y_2O_3 и ZrO_2-Sc_2O_3 и способы улучшения их свойств путём дополнительного легирования. Уделено внимание развитию концепции высокоэнтропийных и композиционно-сложных керамических оксидных материалов. В конце главы сформулированы выводы, обуславливающие выбор многокомпонентных материалов на основе диоксида циркония.

В главе 2 подробно описан метод получения монокристаллических материалов направленной кристаллизацией расплава в холодном тигле с высокочастотным индукционным нагревом. Описаны методы контроля фазового и элементного состава – рентгеновской дифрактометрии, электронографии и энерго-дисперсионной спектроскопии.

Особое внимание уделено методологии измерения транспортных характеристик. Для измерения проводимости при разных температурах в работе использован метод импедансной спектроскопии. Описана подготовка образцов к измерению с использованием платиновых электродов. Для моделирования полученных годографов импеданса используются 3 различные схемы при разных температурах. Подробно описан метод подсчёта погрешности измерений проводимости. Для моделирования кривой проводимости использована двухбарьерная модель проводимости [1], модифицированы сами уравнения для лучшей сходимости и получения физически значимых параметров:

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

где E_1 – энергия активации при высоких температурах, 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.

В главе 3 рассмотрено влияние оксида церия на фазовый состав и транспортные характеристики многокомпонентных твёрдых электролитов на основе диоксида циркония. Изучение влияния дополнительного введения оксида церия в кристаллы твёрдых растворов ZrO_2-Y_2O_3 проводили с целью возможности 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. Далее по тексту, вместо формулы $(ZrO_2)_{1-x-y}(Y_2O_3)_x(CeO_2)_y$ будет использовано краткое обозначение составов в виде 100*y*Ce100*x*YSZ.

По данным тонкой структуры рентгеновского спектра поглощения в выращенных кристаллах церий присутствует как в виде ионов Ce^{4+}, так и в виде ионов Ce^{3+}, при этом концентрация ионов Ce^{4+} заметно больше. Этот результат, а также имеющиеся в литературе данные, 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. Увеличение концентрации Y_2O_3 в твердых растворах ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2 приводит к линейному росту параметра решетки при фиксированном содержании CeO_2. Добавление CeO_2 также приводит к монотонному увеличению параметра решётки. Наблюдаемые зависимости являются ожидаемыми, поскольку при легировании оксидами иттрия и церия в катионную подрешётку матрицы встраиваются более крупные ионы Ce^{4+} и Y^{3+}. Интересно отметить, что несмотря на то, что ионный радиус Y^{3+} (1,019 Å) больше ионного радиуса Ce^{4+} (0,97 Å) 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.

Исследование структуры и фазового состава кристаллов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что в структуре кристаллов всех серий не было обнаружено каких-либо видимых дефектов: включений, дислокаций, двойников и т.д. Изображение кристаллов твёрдых растворов ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2 соответствовало изображению характерному для малодефектных монокристаллов. На светлопольных

изображениях кристаллов были видны в основном только экстинционные контуры, связанные с изменением толщины наблюдаемых образцов. На электронограммах кристаллов 8YSZ и 9YSZ дополнительно легированных 0,5 или 1,0 мол.% CeO_2 присутствовали слабые рефлексы типа 110 и 112. Данные рефлексы запрещены в структуре Fm-3m, но разрешены для структуры $P4_2/mnc$. Появление слабых рефлексов 110 и 112 может свидетельствовать о смещении ионов кислорода из позиций характерных для высокосимметричной кубической фазы, что приводит к понижению симметрии кристаллов. Для кристаллов 10Y0.5CeSZ и 10Y1CeSZ дополнительные рефлексы 110 и 112 не наблюдали. Таким образом, в отличие от данных рентгеновской дифрактометрии, методом просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что только кристаллы 10Y0.5CeSZ и 10Y1CeSZ имели кубическую флюоритовую структуру. Остальные кристаллы не являются кубическими кристаллами, а представляют собой структуру псевдокубической t''-фазы, в которой ионы кислорода незначительно смещены вдоль оси C кристалла.

На рисунке 1 приведено сравнение ионной проводимости всех составов при температуре 900 °C. 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. 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 уменьшению деформации кристаллической решётки, увеличению параметра кристаллической решётки и облегчает миграцию ионов кислорода по кислородным вакансиям. Кроме того, уменьшение деформации решётки приводит к уменьшению вероятности нахождения кислородных вакансий вблизи трёхвалентного иона Y^{3+} и увеличению вероятности локализации кислородных вакансий в первой координационной сфере Zr^{4+}. Это может снизить

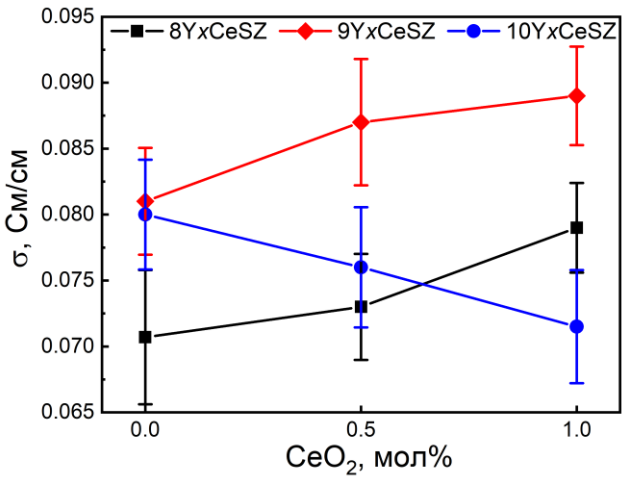


Рис. 1. Зависимость ионной проводимости твёрдых растворов ZrO_2-Y_2O_3-CeO_2 при 900 °C от содержания оксидов церия и иттрия

вероятность кулоновского взаимодействия между кислородной вакансией и трёхвалентным стабилизирующим оксидом. Все вышеприведённые рассуждения вероятно применимы и к кристаллам, содержащим 10 мол.% Y_2O_3, однако в этом случае замещение ионов Zr^{4+} на ионы Ce^{4+} приводит к уменьшению величины высокотемпературной проводимости. Поэтому логично предположить, что имеется, по крайней мере, ещё один фактор, определяющий величину проводимости, а именно, кристаллическая структура. Действительно, по данным просвечивающей электронной микроскопии только составы 10Y0.5CeSZ и 10Y1CeSZ обладают кубической флюоритовой структурой, в отличие от всех остальных кристаллов, имеющих псевдокубическую структуру t"- фазы. Мы полагаем, что наблюдаемые изменения проводимости могут быть связаны со структурными изменениями (t" → c) в кристаллах. 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.

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 ZrO_2-Sc_2O_3 не приводило к формированию кубической фазы во всём объёме кристаллов. Поэтому в качестве дальнейшей стратегии оптимизации свойств было выбрано увеличение числа компонентов твёрдых растворов в сочетании с легированием оксидом церия. Проведено исследование влияния оксида церия и оксида иттербия на структуру и свойства твёрдых электролитов на основе стабилизированного оксидом скандия диоксида циркония следующих составов $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y(CeO_2)_z$ (x = 0,09; 0,095; y = 0 – 0,02; z = 0; 0,005). Рассмотрено влияние высокотемпературного отжига при 1000 °C в течение 400 часов на стабильность структурных и транспортных характеристик. Показано, что в исследованном диапазоне составов однофазные кубические (псевдокубические) твёрдые растворы образуются при содержании $Yb_2O_3 \geq 1$ мол.%. Все остальные составы были двухфазными и содержали кроме кубической фазы тетрагональную или ромбоэдрическую. Эффекты, связанные с введением оксида церия или отжигом кристаллов, проявляются по-разному и зависят от фазового состава выращенных кристаллов. Введение CeO_2 приводит к увеличению содержания кубической фазы и уменьшению степени тетрагональности в фазе t' в двухфазных кристаллах и практически не влияет на структуру однофазных кристаллов. Данные, полученные по фазовому составу и параметрам кристаллической структуры после отжига, указывают на относительную стабильность кубической фазы в

однофазных кристаллах. Для двухфазных кристаллов отжиг приводит к увеличению количества тетрагональной или ромбоэдрической модификации ZrO_2 в твердых растворах.

На рисунках 2 и 3 представлены результаты измерения ионной проводимости и определения её энергии активации. В системе 9Sc*x*YbSZ имеется выраженный максимум проводимости при концентрациях Yb_2O_3 от 1 до 1,5 мол.% Yb_2O_3. Значение ионной проводимости кристаллов 9Sc1YbSZ и 9Sc1.5YbSZ при 900 °C составляет ~ 0,21 См/см. Дополнительное введение оксида церия приводит к смещению максимума проводимости в сторону меньших концентраций оксида иттербия. При этом максимальная величина ионной проводимости практически не изменяется. Из данных приведённых на рисунке 2 хорошо видно, что дополнительное легирование оксидом церия тетрагональных систем приводит к росту проводимости, в то время как легирование кубических составов вызывает её снижение. В системе 9.5Sc*x*YbSZ также наблюдается максимум проводимости, который для состава 9.5Sc0.5Yb0.5CeSZ составляет приблизительно 0,23 См/см. Введение оксида церия в трёхкомпонентные системы ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3 не приводит к существенному изменению энергетических характеристик кристаллов. Значения энергий активации проводимости в высокотемпературном (E_1) и низкотемпературном диапазоне (E_2) для разных составов практически не отличаются (рисунок 3).

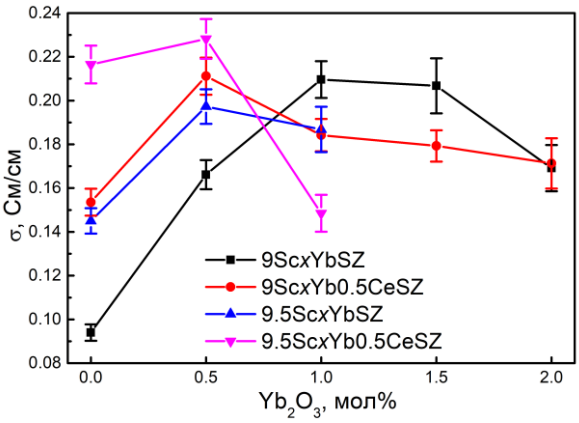


Рис. 2. Зависимость проводимости многокомпонентных кристаллов при 900 °C от концентрации Yb_2O_3

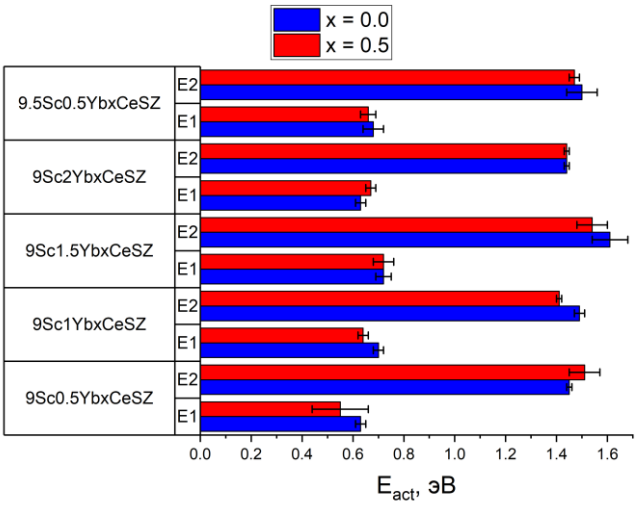
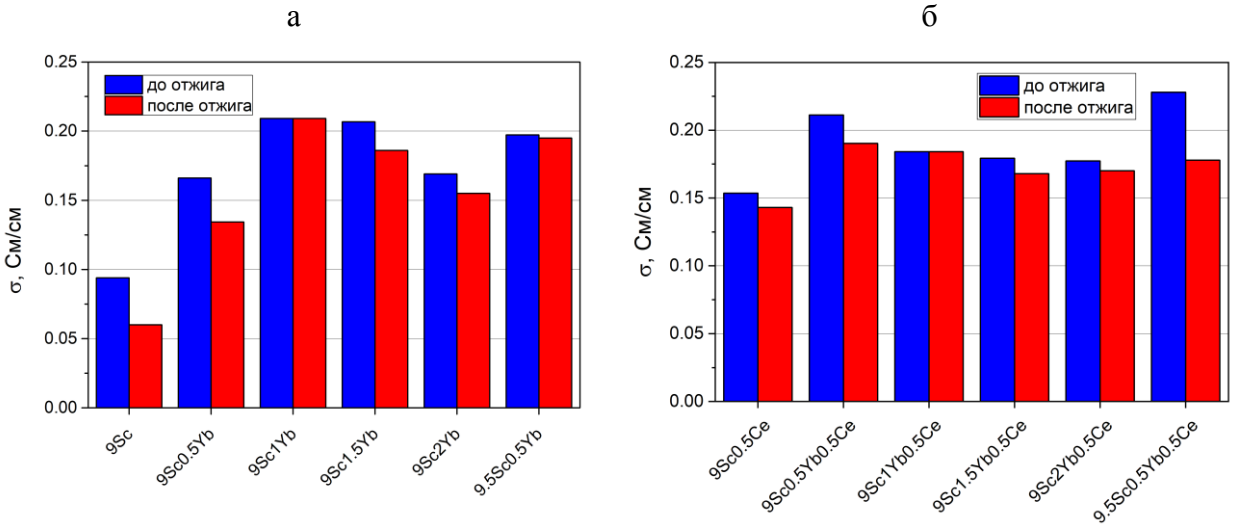


Рис. 3. Параметры двухбарьерной модели E_1 и E_2 для твёрдых растворов ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3-CeO_2

На рисунке 4 приведены значения проводимости кристаллов при 900 °C до и после длительного высокотемпературного отжига. Для составов ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3 содержащих смесь кубической и тетрагональной фаз отжиг приводит к деградации проводимости. Кристаллы, дополнительно легированные оксидом церия, продемонстрировали более высокую стабильность транспортных характеристик.



а – ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3, б – ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3-CeO_2.

Рис. 4. Проводимость многокомпонентных кристаллов до и после отжига

Таким образом, 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 легирование 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. Введение оксида церия в твёрдые растворы ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3 подавляет термическую деградацию проводимости, но не оказывает существенного влияния на величину энергии активации.

Глава 4 посвящена многокомпонентным твёрдым растворам на основе диоксида циркония, содержащих до пяти легирующих оксидов в эквимолярном 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) при их суммарной концентрации от 8 до 15 мол.%. При выборе первого композиционно-сложного состава $Zr_{0,818}(Y_{1/5}Gd_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0,182}O_{1,909}$ 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. Для проведения сравнительного анализа структуры и свойств композиционно-сложного состава с кристаллами бинарных систем были дополнительно синтезированы твёрдые растворы $Zr_{0,818}R_{0,182}O_{1,909}$, где R = Y, Gd, Ho, Er, Yb. Далее по тексту многокомпонентный и бинарные составы обозначены как 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ, 10YbSZ, 10YSZ, 10GdSZ, 10HoSZ и 10ErSZ.

Полученные монокристаллы 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. Кристаллы 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ характеризовались 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 наблюдалась 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 наблюдалась 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 $Gd_2O_3 < 1$. Интересно отметить, что наибольшие отклонения от равномерного распределения демонстрировали компоненты, имеющие максимальный и минимальный ионный радиусы катионов среди всех пяти трёхвалентных оксидов (Gd_2O_3 и Yb_2O_3 соответственно).

По данным рентгеновской дифрактометрии кристаллы 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ имели кубическую флюоритовую структуру. Показано, что зависимость параметра решётки бинарных кристаллов от ионного радиуса стабилизирующего катиона имеет линейный характер и увеличивается с увеличением ионного радиуса редкоземельного катиона, при этом данные для многокомпонентного кристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ хорошо укладываются в эту зависимость. 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.

Согласно результатам исследования структуры методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), плотность дислокаций в композиционно-сложных кристаллах 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ составляла приблизительно 10^9 $см^{-2}$, что 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.

Методом импедансной спектроскопии была измерена ионная проводимость композиционно-сложного монокристалла 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ и кристаллов бинарных систем. На рис. 5 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(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ. Значения энергий активации для состава 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ были 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. Полученные результаты показывают, что для многокомпонентных 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ кристаллов геометрический фактор (средний ионный радиус) превалирует над эффектами, связанными с энтропийным фактором (разупорядочением твердого раствора).

Ресурсные испытания при температуре 850 °C в течение 600 часов композиционно-сложного состава 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ и бинарных кристаллов приведены на рисунке 6. После длительной высокотемпературной выдержки проводимость уменьшилась на 65 %, 57 %, 55 %, 40 % и 15 % для составов 10GdSZ, 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ, 10YSZ, 10ErSZ и 10YbSZ, соответственно. Образование разупорядоченного многокомпонентного твёрдого раствора 10(Y,Gd,Ho,Er,Yb)SZ не привело к повышению термической стабильности проводимости. 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.

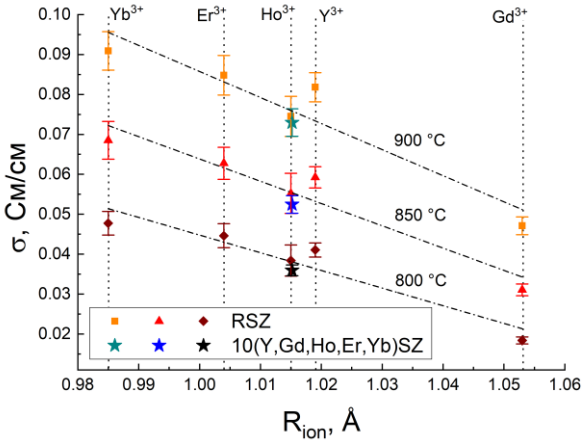


Рис. 5. Высокотемпературная проводимость кристаллов в зависимости от радиуса стабилизирующего катиона

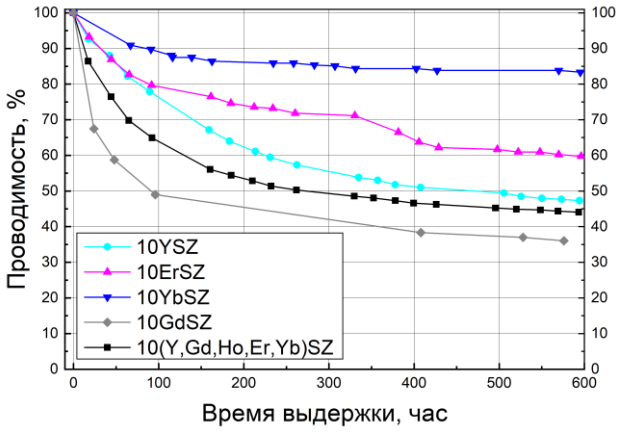


Рис. 6. Процентное изменение проводимости кристаллов в зависимости от времени выдержки при температуре 850 °C

Для более полного выявления эффектов, связанных с возможными особенностями, обусловленными различным набором стабилизирующих катионов, необходимо проведение дальнейших экспериментальных исследований кристаллов других составов. С этой целью были разработаны 5 новых составов исходя из концепции среднего ионного радиуса стабилизирующих катионов: 10(Y,Sc,Ho,Er,Yb)SZ, 10(Lu,Sc,Ho,Er,Yb)SZ, 10(Lu,Sc,Y,Tb,Yb)SZ, 10(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ.

По данным рентгеновской дифрактометрии все кристаллы имели кубическую флюоритовую структуру. Наблюдалась чёткая линейная корреляция между параметром решётки монокристаллов кубических твердых растворов и средним ионным радиусом катионов, как для многокомпонентных, так и для бинарных составов, при одинаковой суммарной концентрации стабилизирующих оксидов (10 мол.%). Показано, что при уменьшении среднего ионного радиуса стабилизирующих катионов до 0,943 Å, путём использования соответствующего набора многокомпонентных стабилизирующих оксидов, кубическая флюоритовая структура сохраняется. Таким образом, показано, что диапазон образования кубических монокристаллов на основе диоксида циркония при кристаллизации из расплава может быть расширен путём увеличения количества компонентов в твёрдом растворе.

Зависимость проводимости от среднего радиуса катиона стабилизирующего оксида при температурах 800 и 900 °С показана на рис. 7.

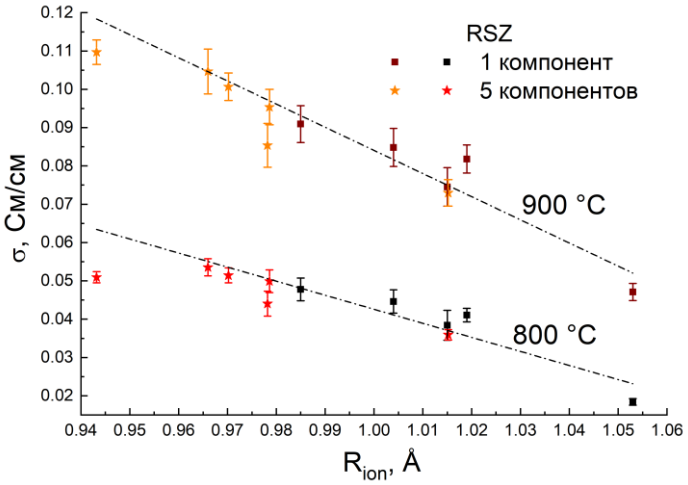


Рис. 7. Проводимость двойных и многокомпонентных составов в зависимости от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона

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+}, Mg^{2+}).

Более глубокий анализ транспортных характеристик кристаллов проводили с использованием двухбарьерной модели проводимости. Зависимость параметров этой модели от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона приведены на рисунке 8.

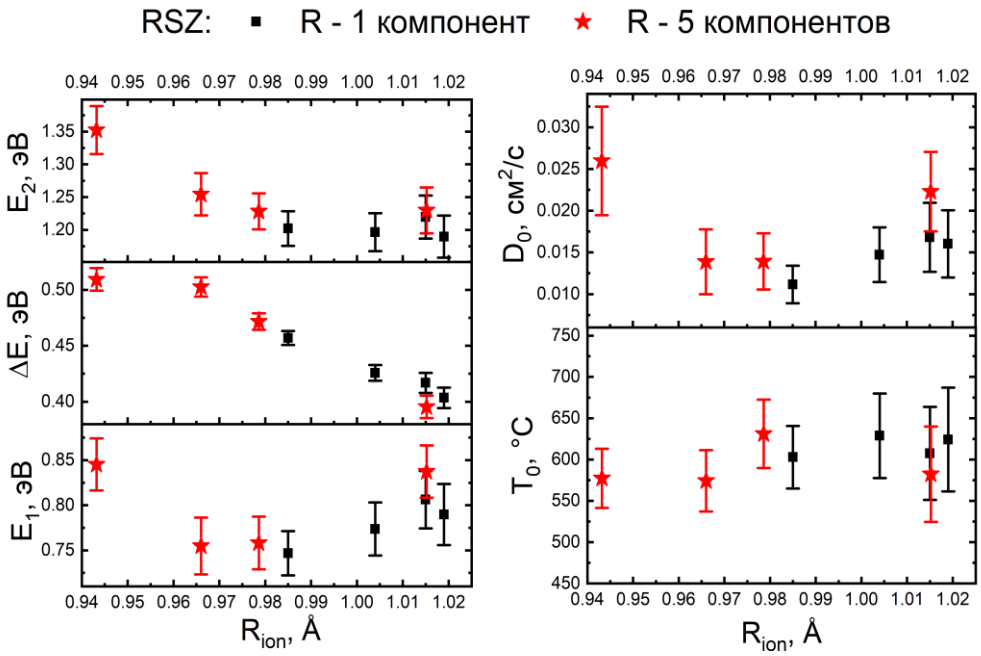


Рис. 8. Зависимость транспортных характеристик образцов от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона

Зависимости энергий активации от среднего ионного радиуса стабилизирующего катиона для всех кристаллов, за исключением 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ, в высокотемпературной (E_1) и низкотемпературной (E_2) областях имеют слабовыраженный разнонаправленный характер. С увеличением среднего ионного радиуса E_1 незначительно увеличивается, а E_2 уменьшается. При этом зависимость энергетической разницы (ΔE) от среднего ионного радиуса проявляется более явным образом: ΔE заметно увеличивается при уменьшении среднего ионного радиуса катиона стабилизирующего оксида. 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. Также 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 $см^2/с$.

Значения энергетических характеристик (E_1, E_2, ΔE) и D_0 кристалла 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ заметно отличаются от аналогичных значений остальных многокомпонентных кристаллов. Так, наблюдается заметное повышение значений E_1, и E_2 по сравнению с другими многокомпонентными составами, несмотря на уменьшение среднего ионного радиуса стабилизирующего оксида. Вероятно, это связано с особенностями взаимодействия дефектов кристаллической решетки обусловленных присутствием в катионной подрешетке ионов Mg^{2+}. При введении в многокомпонентный твёрдый раствор оксида магния электростатическое притяжение кислородной вакансии и стабилизирующего катиона должно увеличиться, поскольку относительные заряды вакансии и Mg^{2+} равны +2 и -2, соответственно. Можно предположить, что электростатическое взаимодействие оказывает более сильное влияние и в конечном счёте повышает устойчивость комплексов (кислородная вакансия – Mg^{2+}), что приводит к увеличению энергий активации как в низко- так и в высокотемпературной области.

Исследование долговременной высокотемпературной стабильности композиционно-сложных составов при 850 °C в течение 600 часов приведено на рисунке 9.

Твёрдый раствор 10(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ демонстрирует повышенную термическую стабильность, при которой снижение проводимости после 600 часов изотермической выдержки составляет 30 %, в отличие от других композиционно-сложных составов. Однако в целом использование в многокомпонентных кристаллах различного набора стабилизирующих катионов, взятых в эквимолярном соотношении, не обеспечило повышения стабильности проводимости кристаллов по сравнению с кристаллами бинарных систем.

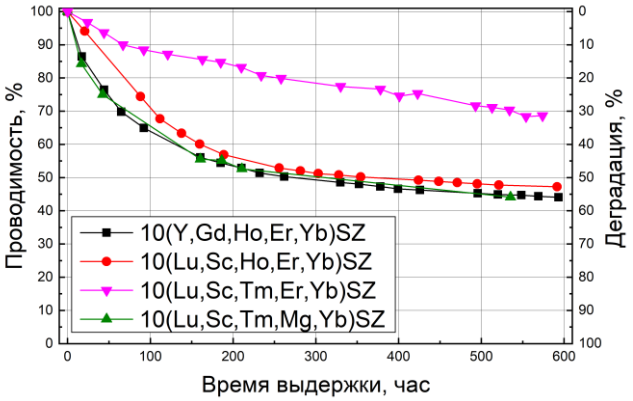


Рис. 9. Процентное изменение проводимости композиционно-сложных кристаллов при длительной выдержке при температуре 850 °C

Отдельный интерес представляет исследование концентрационной зависимости композиционно-сложных свойств монокристаллов с близкими значениями среднего ионного радиуса, но содержащих катионы стабилизирующих оксидов с разной степенью окисления. В работе изучены структура и транспортные свойства многокомпонентных твёрдых растворов двух систем (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов от 8 до 15 мол.%. Установлено, что концентрационная граница существования однофазных флюоритовых

многокомпонентных твёрдых растворов соответствует 10 мол.%. При суммарном содержании стабилизирующих оксидов 8 мол.% в структуре твёрдых растворов было обнаружено присутствие тетрагональной модификации ZrO_2.

На рисунке 10 приведена концентрационная зависимость проводимости кристаллов (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ при температурах 800 °C и 900 °C.

Максимум проводимости на концентрационной зависимости наблюдается для кристаллов при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов 10 мол.%. При этом проводимость многокомпонентных твёрдых растворов 10(Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ незначительно уступает проводимости кристаллов 10(Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ. Дальнейшее увеличение уровня легирования приводит к ухудшению проводимости кристаллов, при этом обе серии многокомпонентных составов демонстрируют сопоставимые результаты.

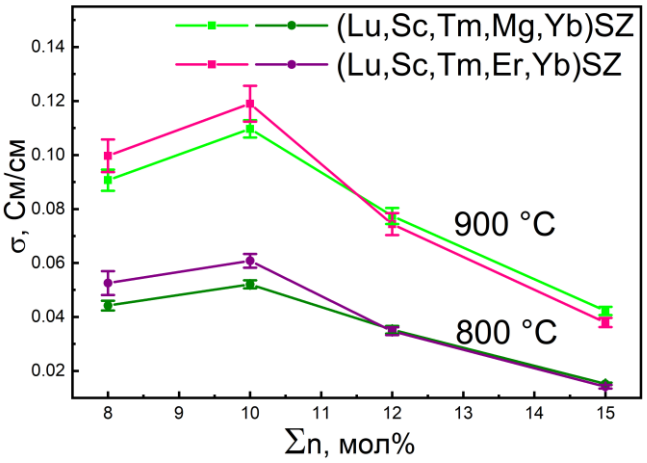


Рис. 10. Концентрационная зависимость проводимости кристаллов (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ

Результаты анализа температурных кривых проводимости с помощью двухбарьерной модели проводимости показаны на рисунке 11.

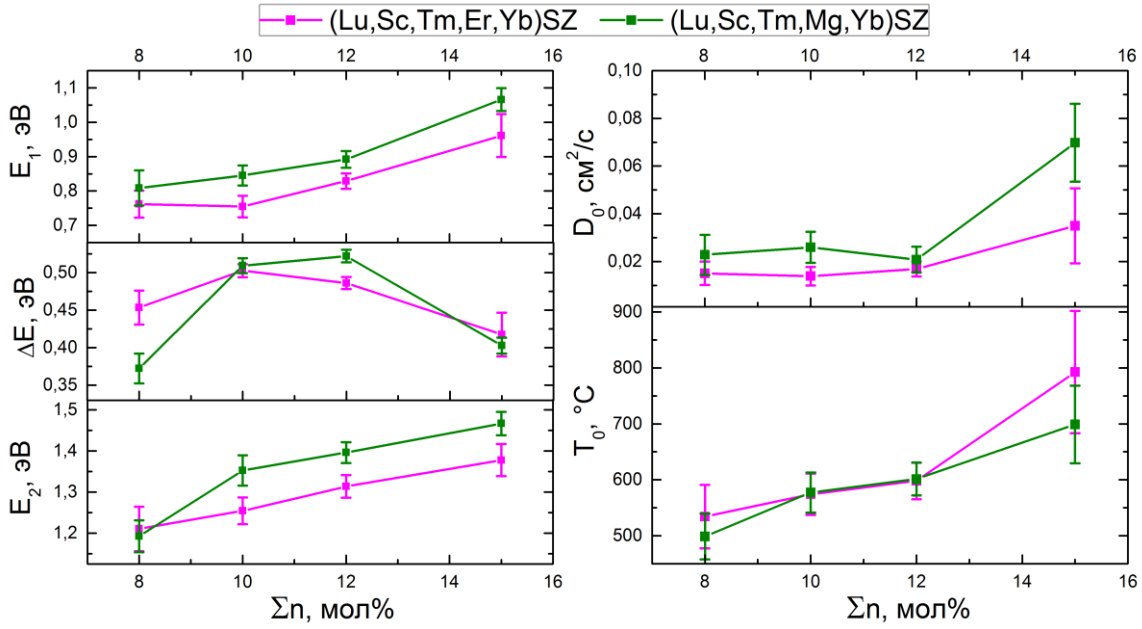


Рис. 11. Изменение энергетических характеристик, D_0 и T_0 для кристаллов системы (Lu,Sc,Tm,Er,Yb)SZ и (Lu,Sc,Tm,Mg,Yb)SZ

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. Значения предельного коэффициента диффузии D_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 $см^2/с$. Температура (T_0), разделяющая низко- и высокотемпературную области на температурной зависимости проводимости повышается только для кристаллов с суммарной концентраций стабилизирующих оксидов 15 мол.%, для остальных составов находится в диапазоне температур от 550 °C до 650 °C.

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.

Основные результаты и выводы

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 эквимолярном 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 разноразмермых 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 $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ и $Zr_{1-x-y}Sc_xYb_yCe_{0,005}O_{2-\delta}$ 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 $Zr_{0,818}(5R)_{0,182}O_{2-y}$ (где R – Y, Sc, Ho, Er, Yb, Lu, Tm, Gd, Tb, Mg) не увеличивает эксплуатационную стабильность твёрдых электролитов по сравнению с кристаллами бинарных составов.

Цитируемая литература

1. 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. 790-803.

Список публикаций по теме диссертации

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 ZrO_2-Sc_2O_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 $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(R_2O_3)_{0.01}$ (R–Yb, Y, Tb, Gd) Electrolytic Membranes to High-Temperature Exposure / D. Agarkov, M. Borik, G. Korableva, A. Kulebyakin, I. Kuritsyna, N. Larina, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, P. Ryabochkina, N. Tabachkova, T. Volkova, **D. Zakharov** // Membranes. – 2023. – 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. Poselennov, 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 $Zr_{0.818}(Y_{1/5}Gd_{1/5}Ho_{1/5}Er_{1/5}Yb_{1/5})_{0.182}O_{1.909}$ 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.

Патент:

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.

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.