07,09,10

Влияние метода синтеза порошка-прекурсора и режимов спекания на структуру и фазовый состав керамики $ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3$

© А.С. Алексеева[1], Т.В. Волкова[1], В.А. Кочешкова[1], В.М. Кяшкин[1], Н.А. Ларина[1], П.А. Рябочкина[1], Н.В. Сидорова[1], Н.Ю. Табачкова[1,2,3]

[1] Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия
[2] Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия
[3] Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“, Москва, Россия

E-mail: saharova.1996@mail.ru

Поступила в Редакцию 27 июля 2026 г.
В окончательной редакции 26 августа 2026 г.
Принята к публикации 23 сентября 2026 г.

Исследовано влияние метода синтеза нанопорошков и режимов спекания на микроструктуру и фазовый состав керамик $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$. Установлено, что использование нанопорошков, полученных методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и отжигом при 500 °C, с последующим спеканием (1600 °C, 6 h + 1700 °C, 6 h) обеспечивает в керамике стабилизацию t''-фазы, которая близка к кубической, и формирование развитой зеренной структуры с низкой пористостью. Для керамик аналогичного режима спекания, полученных из нанопорошков, синтезированных методом соосаждения, характерна t''-фаза и развитая зеренная структура с высокой пористостью. При возбуждении ультрафиолетовым излучением зарегистрирована широкополосная люминесценция в видимой области спектра, обусловленная дефектами структуры, связанными с кислородными вакансиями V^{2+} и V^{1+}. Показано, что повышение температуры спекания приводит к изменению относительной концентрации указанных дефектов вследствие роста среднего размера зерен, что сопровождается перераспределением интенсивности полос люминесценции.

Ключевые слова: диоксид циркония, микроструктура, нанопорошки, керамика, дефекты структуры, вакансия кислорода, спектры люминесценции.

DOI: 10.61011/FTT.2026.10.64107.10438

1. Введение

Твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) представляют собой электрохимические устройства, обеспечивающие прямое преобразование химической энергии топлива в электрическую [1,2]. Одним из элементов ТОТЭ является электролитическая мембрана, свойства которой напрямую влияют на его рабочую температуру, срок службы и долговременную стабильность [3, 4].

Твердые растворы на основе диоксида циркония (ZrO_2), легированного оксидом скандия (Sc_2O_3), обладающие высокой ионной проводимостью среди различных твердых растворов на основе ZrO_2 [5], являются наиболее перспективными материалами для изготовления электролитических мембран. Ионная проводимость системы $ZrO_2-Sc_2O_3$ обусловлена наличием в их кристаллической структуре анионных вакансий, которые возникают благодаря замещению катионов Zr^{4+} на Sc^{3+}. Близкий ионный радиус Zr^{4+} и Sc^{3+} способствует релаксации внутренних напряжений и снижению энергии активации миграции ионов кислорода [6]. Кроме того, использование твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ позволяет снизить рабочую температуру топливного элемента.

Однако наличие фазового перехода из кубической фазы в ромбоэдрическую β-фазу в интервале температур от 300 до 500 °C приводит к ухудшению транспортных характеристик электролитической мембраны, что ограничивает применение $ZrO_2-Sc_2O_3$ для изготовления мембран ТОТЭ [7,8]. Стабилизация высокопроводящей кубической фазы осуществляется путем солегирования системы $ZrO_2-Sc_2O_3$ оксидом иттербия Yb_2O_3 [9–12]. Исследования, выполненные в работе [13], показали, что среди монокристаллов твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3-R_2O_3$ (где $R = Y, Yb, Gd, Tb$) наиболее высоким значением ионной проводимости и фазовой стабильностью при длительном высокотемпературном отжиге обладают твердые растворы $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$.

Известно, что основным способом получения электролитических мембран для ТОТЭ является керамическая технология, предполагающая синтез порошков-прекурсоров с последующим формованием и высокотемпературным спеканием. При этом структурные и функциональные характеристики керамики, такие как микроструктура, фазовый состав и, как следствие, ионная проводимость и механические характеристики, существенно зависят от метода синтеза и свойств исходных

Таблица 1. Образцы керамик 9Sc1YbSZ, изготовленные из нанопорошков, полученных методами соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой

Керамика	Метод изготовления порошка-прекурсора	Температура спекания, время спекания	Температура повторного спекания, время спекания	ρ, g/cm^3
Образец № 1 9Sc1YbSZ	Соосаждение, отжиг при $T = 500\,^\circ$C, 6 h	1500 °C, 6 h	–	5.42 ± 0.01
Образец № 2 9Sc1YbSZ	Соосаждение, отжиг при $T = 500\,^\circ$C, 6 h	1600 °C, 6 h	1700 °C, 6 h	5.34 ± 0.01
Образец № 3 9Sc1YbSZ	Соосаждение, отжиг при $T = 500\,^\circ$C, 6 h	1700 °C, 6 h	–	5.34 ± 0.01
Образец № 4 9Sc1YbSZ	Гидротермальный, отжиг при $T = 500\,^\circ$C, 6 h	1500 °C, 6 h	–	5.51 ± 0.01
Образец № 5 9Sc1YbSZ	Гидротермальный, отжиг при $T = 500\,^\circ$C, 6 h	1600 °C, 6 h	1700 °C, 6 h	5.47 ± 0.01
Образец № 6 9Sc1YbSZ	Гидротермальный, отжиг при $T = 500\,^\circ$C, 6 h	1700 °C, 6 h	–	5.49 ± 0.01
Образец № 7 9Sc1YbSZ	Гидротермальный, без отжига	1600 °C, 6 h	–	5.49 ± 0.01
Образец № 8 9Sc1YbSZ	Гидротермальный, без отжига	1700 °C, 6 h	–	5.50 ± 0.01

порошков-прекурсоров и режимов их термической обработки. Структура керамики также зависит от степени агломерации, которая для нанопорошков, полученных различными методами, будет разной [14–16]. Степень агломерации частиц влияет на их упаковку в процессе прессования и, следовательно, на спекаемость и пористость изготавливаемых керамик [17,18], которая может существенно влиять на ионную проводимость данных электролитических мембран [19,20].

Целью настоящей работы являлось получение нанопорошков $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$ методами соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой, изготовление керамических образцов на их основе, а также исследование влияния метода синтеза порошка-прекурсора, режимов отжига и температур спекания на микроструктуру, фазовый состав и дефекты структуры керамик $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$.

2. Экспериментальная часть

Синтез нанопорошков $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$ (далее в работе — 9Sc1YbSZ) методом соосаждения заключался в следующем. Раствор солей оксихлорида циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, чистота $\geq 99.00\,\%$), хлорида иттербия ($YbCl \cdot 6H_2O$, чистота $\geq 99.99\,\%$) и нитрата скандия ($Sc(NO_3)_3 \cdot H_2O$, чистота $\geq 99.99\,\%$) по каплям добавляли к водному раствору аммиака (25.00 % $NH_3 \cdot H_2O$). Методом декантации полученный осадок промывался до достижения нейтрального значения pH и высушивался в сушильном шкафу в течение 3 h при температуре 100 °C. Затем порошки подвергались термическому отжигу в воздушной атмосфере муфельной печи при температуре 500 °C в течение 6 h. Соответствующие реакции приведены ниже:

$$0.9ZrOCl_2 + 0.18Sc(NO_3)_3 + 0.02YbCl_3 + 2.4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 0.9ZrO(OH)_{2\downarrow} + 0.18Sc(OH)_{3\downarrow} + 0.02Yb(OH)_{3\downarrow} + 1.86NH_4Cl + 0.54NH_4NO_3, \quad (1)$$

$$0.9ZrO(OH)_2 + 0.18Sc(OH)_3 + 0.02Yb(OH)_3 \rightarrow ZrO_2 - 0.09Sc_2O_3 - 0.01Yb_2O_3 + 1.59H_2O. \quad (2)$$

Для синтеза нанопорошков 9Sc1YbSZ методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой использовалась система „U-Wave 2000“ с частотой излучения 2.45 GHz. Раствор солей оксихлорида циркония ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, чистота $\geq 99.00\,\%$), хлорида иттербия ($YbCl_3 \cdot 6H_2O$, чистота $\geq 99.99\,\%$) и нитрата скандия ($Sc(NO_3)_3 \cdot H_2O$, чистота $\geq 99.99\,\%$) по каплям добавляли к водному раствору аммиака (25.00 % $NH_3 \cdot H_2O$). Полученная смесь помещалась в автоклав и выдерживалась в течение 30 min при температуре 200 °C (мощность 600 W). Осадок промывался водой и высушивался в сушильном шкафу в течение 3 h при температуре 100 °C. Соответствующая реакция синтеза частиц

приведена ниже:

$$0.9ZrOCl_2 + 0.18Sc(NO_3)_3 + 0.02YbCl_3 + 2.4NH_3 \cdot H_2O \rightarrow ZrO_2 - 0.09Sc_2O_3 - 0.01Yb_2O_3 + 1.86NH_4Cl + 0.54NH_4NO_3 + 1.59H_2O. \quad (3)$$

Полученные нанопорошки также подвергались термическому отжигу в воздушной атмосфере муфельной печи при температуре 500 °C в течение 6 h.

Образцы керамик, представленные в табл. 1, были получены из синтезированных порошков-прекурсоров 9Sc1YbSZ методом холодного одноосного прессования в течение 2 min при давлении $P = 315$ MPa для нанопорошка, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой, и при давлении $P = 340$ MPa для нанопорошка, полученного методом соосаждения; спекание керамических образцов осуществлялось в течение 6 h в воздушной атмосфере муфельной печи в закрытом корундовом тигле при различных температурах (1500 °C, 1600 °C и 1700 °C).

Плотность полученных керамических образцов измерялась методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте при температуре 24 °C на аналитических лабораторных весах SHIMADZU (Япония).

Исследование морфологии частиц 9Sc1YbSZ проводилось методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием микроскопа высокого разрешения JEOL 2100 (Япония) при рабочем напряжении, равном 200 kV. Пробоподготовка образцов для получения ПЭМ-изображений заключалась в диспергировании порошков 9Sc1YbSZ в изопропиловом спирте и дальнейшем нанесении полученной суспензии на медную сетку с аморфной углеродной подложкой.

Средний размер частиц оценивался из кривых распределения частиц по размерам, полученным с использованием ПО „ImageJ“.

Изображения микроструктуры синтезированных образцов керамик 9Sc1YbSZ получены с помощью сканирующего электронного микроскопа TM-3000 (HITACHI, Япония) при ускоряющем напряжении, равном 15 kV. Дополнительной пробоподготовки образцов керамик для исследования методом сканирующей электронной микроскопии не проводилось.

Исследование фазового состава нанопорошков 9Sc1YbSZ и керамик, полученных на их основе, осуществлялось методами рентгеновской дифрактометрии (РФА) и спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

Определение фазового состава нанопорошков 9Sc1YbSZ и керамик, изготовленных на их основе, осуществлялось методом РФА и с использованием дифрактометра Empyrean (PANalitical B.V.) с применением CuK_α-излучения (λ=1.5414 Å) и детектором PIXcel 3D. Фазовый анализ дифрактограмм проводился с использованием базы данных Crystallography Open Database (COD). Расчет параметров решетки проводился с использованием метода Ритвельда.

Регистрация спектров КРС нанопорошков 9Sc1YbSZ и керамик, изготовленных на их основе, проводилась на спектрометре Renishaw in Via в диапазоне 0−1100 cm^{-1} при возбуждении лазерным излучением с $\lambda = 532$ nm при комнатной температуре.

Пробоподготовка образцов нанопорошков 9Sc1YbSZ для анализа фазового состава методом КРС-спектроскопии осуществлялась путем их смешивания с силикатным клеем и нанесения полученной суспензии на предметное стекло.

Регистрация спектров люминесценции керамик и нанопорошков 9Sc1YbSZ при возбуждении излучением с длинами волн 250 и 263 nm соответственно проводилась при комнатной температуре на спектрофлуориметре FLS 1000 (Edinburgh Instruments, Великобритания). В качестве источника возбуждения использовалась ксеноновая дуговая лампа мощностью 450 W. Спектры регистрировались с использованием двойного монохроматора с дифракционными решетками плотностью 1200 lp/mm. Спектральное разрешение прибора составляло 0.01 nm. Регистрация люминесценции осуществлялась фотоэлектронным умножителем PMT 980 (Hamamatsu, Япония).

Для исследования спектров люминесценции дефектов структуры нанопорошки 9Sc1YbSZ помещали в круглую кювету диаметром 14 mm и высотой 5 mm, изготовленную из оргстекла. Масса порошка составляла около 0.2 g. Для предотвращения рассыпания порошок фиксировали фторопластовым лаком Ф-32ЛН с растворителем на основе изопентилацетата. После нанесения лака кювету выдерживали при комнатной температуре в течение 24 h до полного высыхания покрытия. Регистрация спектров люминесценции керамик 9Sc1YbSZ проводилась без дополнительной пробоподготовки.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения наночастиц 9Sc1YbSZ, полученных методом соосаждения с последующим отжигом при $T = 500$ °C (6 h), а также методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой без отжига и с отжигом при температуре 500 °C в течение 6 h.

Согласно результатам ПЭМ, представленным на рис. 1, *a*, наночастицы 9Sc1YbSZ, полученные методом соосаждения, являются неоднородными по морфологии и сильно агломерированы. Кривая распределения по размерам частиц, оцененные из ПЭМ-изображений, представлена на рис. 2, *a*. Средний размер одной частицы составляет около 10 nm.

Анализ ПЭМ-изображений наночастиц 9Sc1YbSZ, полученных методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой без отжига (рис. 1, *b*) и с отжигом при $T = 500$ °C (рис. 1, *c*), показал, что они являются

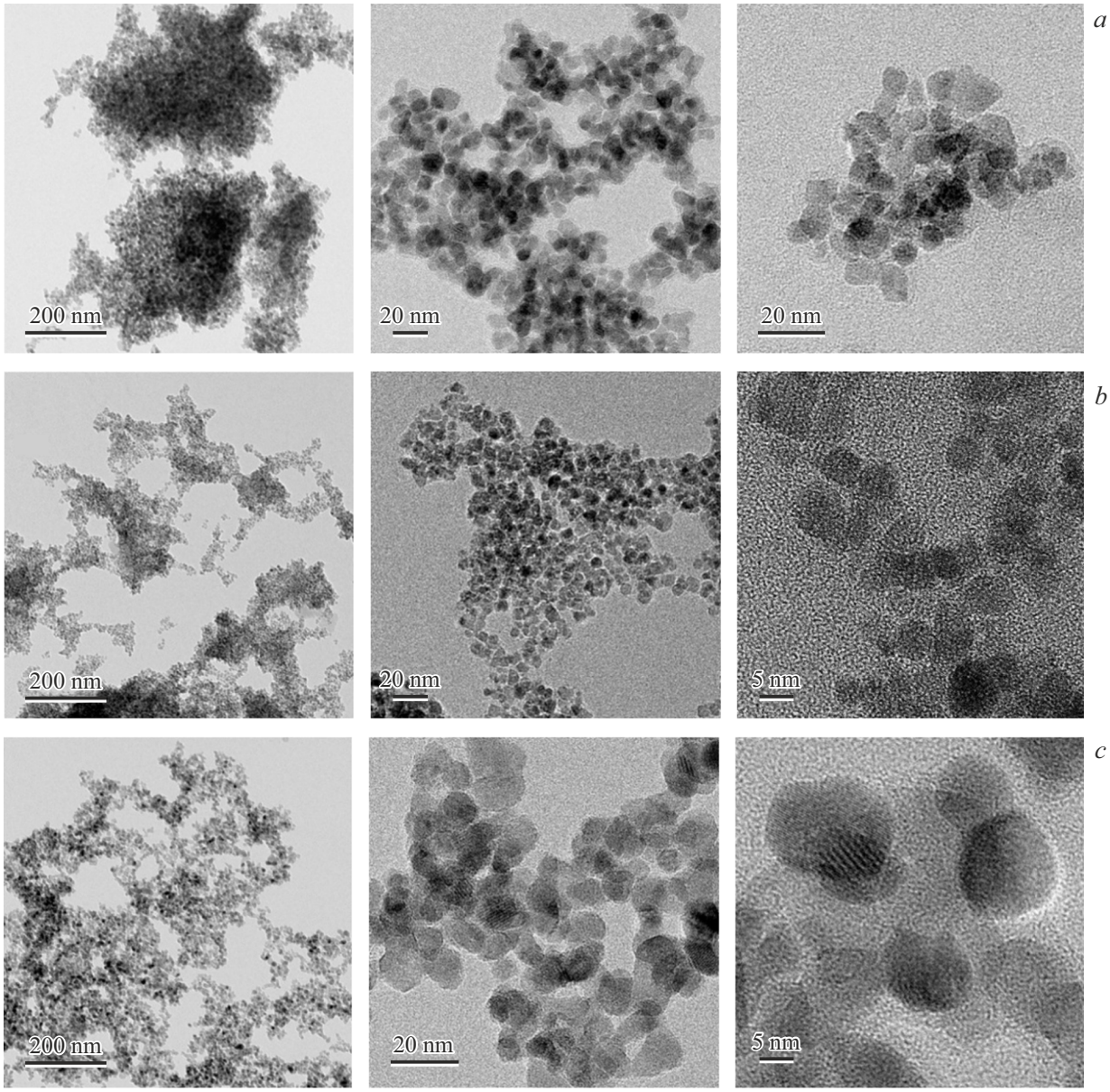


Рис. 1. ПЭМ-изображения наночастиц 9Sc1YbSZ, полученных: *a*) методом соосаждения (отжиг при $T = 500\,^{\circ}$C, 6 h); методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой *b*) без отжига и *c*) с последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C (6 h).

достаточно однородными по морфологии и агломерированы в меньшей степени. Согласно представленной на рис. 2, *b* кривой распределения по размерам частиц, средний размер частиц нанопорошка, который не подвергался отжигу, составляет около 5 nm. Отжиг частиц при $T = 500\,^{\circ}$C приводит к увеличению их размера, который в среднем составляет около 11 nm (рис. 2, *c*).

На рис. 3 представлены полученные при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) изображения микроструктуры керамик 9Sc1YbSZ, изготовленных из нанопорошка, полученного методом соосаждения с последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C (6 h), и спеченных в течение 6 h при различных температурах (1500, 1600 и 1700 °C).

По данным СЭМ (рис. 3, *a*), спекание образца керамики № 1 при 1500 °C не обеспечивает полной кристаллизации, так как зерна визуализируются слабо, а поверхность содержит множество пор. Зеренная структура образца керамики № 2 после спекания при 1600 °C (рис. 3, *b*) не выявляется, а поверхность отличается высокой дефектностью. Увеличение температуры до 1700 °C при повторном спекании данного образца керамики (рис. 3, *c*) приводит к формированию зеренной структуры с размером зерен в диапазоне от 2 до 35 μm.

Образец № 3 керамики 9Sc1YbSZ, подвергнутый одноступенчатому спеканию при 1700 °C (рис. 3, *d*), демонстрирует плотность, сопоставимую с образцом керамики № 2 (табл. 1), прошедшим двухэтапную термическую

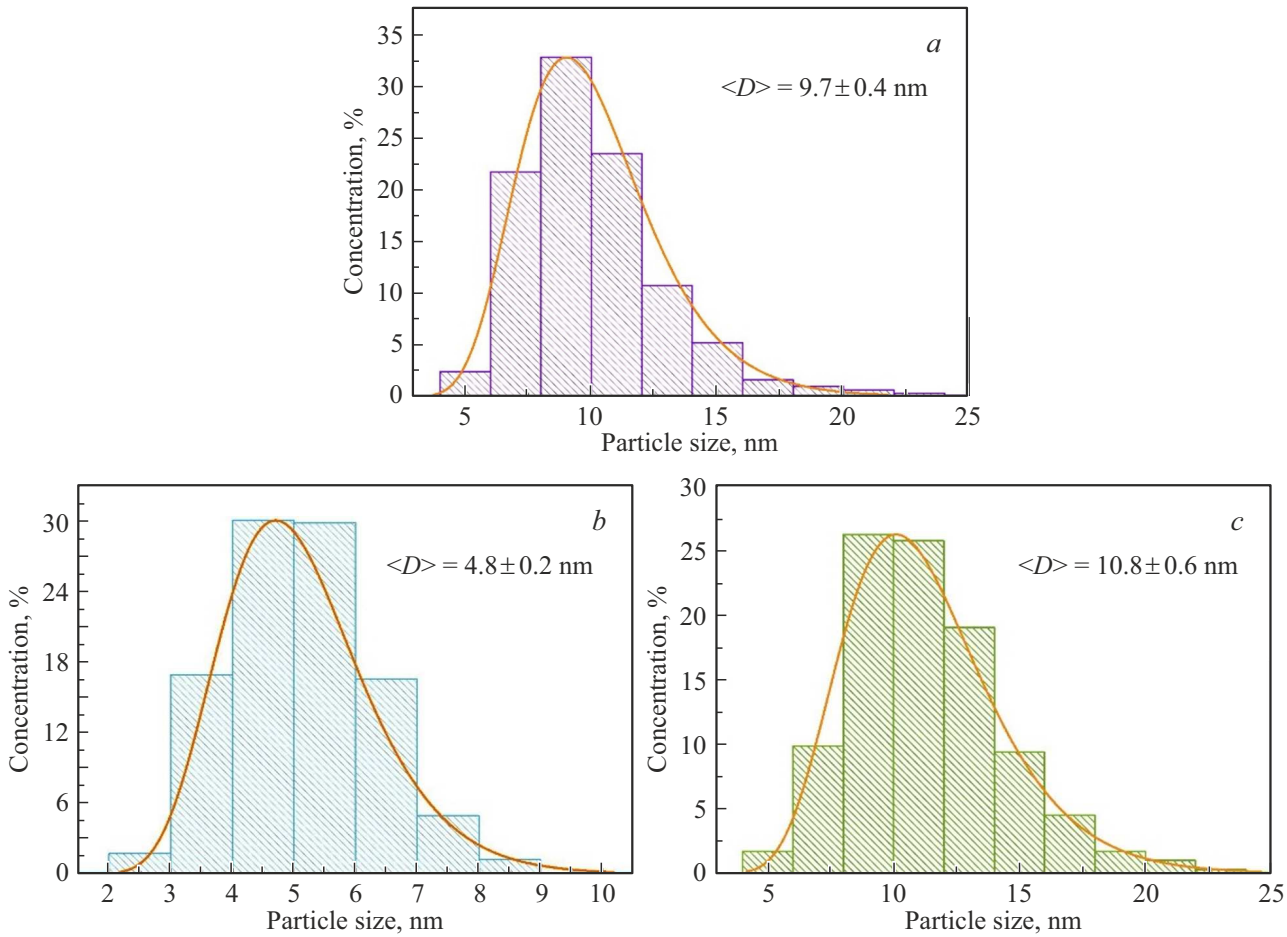


Рис. 2. Кривые распределения по размерам нанопорошков 9Sc1YbSZ, полученных: *a*) методом соосаждения (отжиг при $T = 500\,^{\circ}$C, 6 h); методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой *b*) без отжига и *c*) с последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C (6 h).

обработку, а его зеренная структура отчетливо различима. Средний размер зерен соответствует диапазону от 2 до 13 μm. Таким образом, для нанопорошков 9Sc1YbSZ, полученных методом соосаждения, одноэтапное спекание при 1700 °C является достаточным условием для завершения процесса спекания и формирования развитой микроструктуры.

Анализ микроструктуры образцов керамик 9Sc1YbSZ, изготовленных из нанопорошка, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C, свидетельствует о том, что микроструктура спеченного при $T = 1500\,^{\circ}$C (рис. 4, *a*) образца керамики № 4 является слаборазвитой и высокопористой.

Спекание образца № 5 при $T = 1600\,^{\circ}$C (рис. 4, *b*) не позволяет визуализировать зерна из-за обилия поверхностных дефектов. Последующее спекание данной керамики при $T = 1700\,^{\circ}$C (рис. 4, *c*) инициирует рост зерен, средний размер которых составляет от 3 до 36 μm.

Одноступенчатое спекание керамического образца № 6 при $T = 1700\,^{\circ}$C (рис. 3, *d*) также способствует образованию зерен размером от 3 до 23 μm. Однако по сравнению с образцом керамики № 5, который прошел двуступенчатое спекание 1600 °C → 700 °C, микроструктура образца № 6 содержит множество пор, средний диаметр которых составляет $\sim 1\,\mu$m.

Поверхность керамического образца № 7 (рис. 5, *a*), изготовленного из нанопорошка, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой без отжига, и спеченного при $T = 1600\,^{\circ}$C, обладает пористой структурой, а зерна визуализируются слабо. Спекание образца керамики № 8 при $T = 1700\,^{\circ}$C (рис. 5, *b*) приводит к формированию зерен, размер которых варьируется от 3 до 25 μm.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что наличие пористой структуры синтезированных в данной работе образцов керамик предположительно обусловлено степенью агломерации частиц. Так, более выраженная агломерация наночастиц 9Sc1YbSZ, полученных методом соосаждения, приводит к их неоднородной упаковке в процессе прессования и образованию большого количества пор в керамике после спекания. Двуступенчатое спекание при температурах 1600 °C → 1700 °C образца керамики № 5 9Sc1YbSZ, изготовленного из сла-

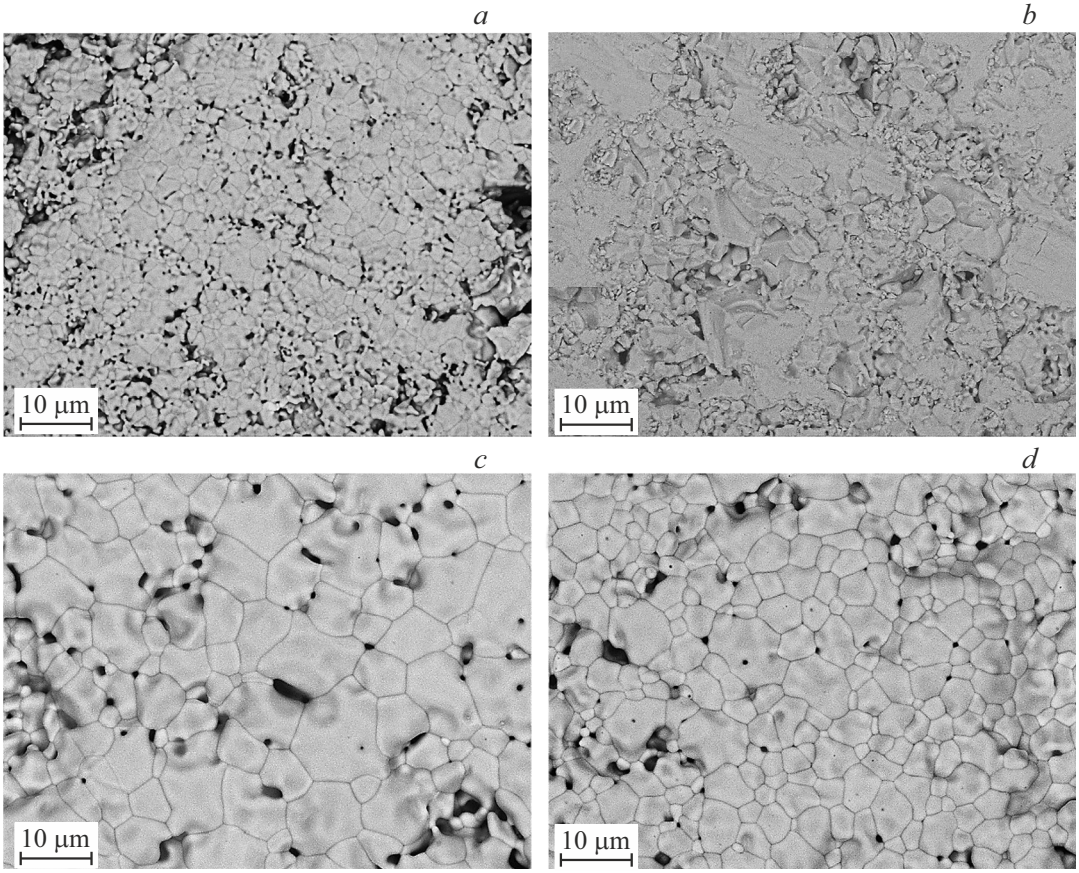


Рис. 3. Микроструктура керамик 9Sc1YbSZ, изготовленных из нанопорошка, полученного методом соосаждения с последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C, и спеченных при различных температурах: *a*) образец № 1 ($T = 1500\,^{\circ}$C); *b*) образец № 2 ($T = 1600\,^{\circ}$C); *c*) образец № 2 (повторное спекание при $T = 1700\,^{\circ}$C); *d*) образец № 3 ($T = 1700\,^{\circ}$C).

боагломерированых наночастиц, полученных методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C, наоборот, позволило минимизировать образование в нем пор.

На рис. 6 представлены рентгенограммы и спектры КРС нанопорошка 9Sc1YbSZ, полученного методом соосаждения с последующим отжигом при температуре 500 °C в течение 6 h, и образцов керамик, изготовленных на его основе и спеченных при различных температурах (1500, 1600 и 1700 °C).

Согласно результатам РФА, представленным на рис. 6, *a*, нанопорошок 9Sc1YbSZ, полученный методом соосаждения, и образцы керамик, изготовленные на его основе и спеченные в течение 6 h при различных температурах (1500, 1600 и 1700 °C), характеризуются кубической структурой типа флюорита.

Анализ спектров КРС (рис. 6, *b*) нанопорошка 9Sc1YbSZ, полученного методом соосаждения, и образцов керамик, изготовленных на его основе, выявил наличие линии с максимумом $\sim 618\,\mathrm{cm}^{-1}$, соответствующей колебанию F_{2g} кубической структуры ZrO_2, которая принадлежит к пространственной группе $Fm\bar{3}m$. Линия в области $483\,\mathrm{cm}^{-1}$ соответствует псевдокубической t''-фазе, степень тетрагональности которой $c/(a\sqrt{2}) = 1$, однако вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке данная фаза принадлежит к пространственной группе симметрии $P42/nmc$ [21,22].

На рис. 7 показаны рентгенограммы и спектры КРС нанопорошка 9Sc1YbSZ, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при температуре 500 °C в течение 6 h, и образцов керамик, изготовленных на его основе и спеченных при различных температурах (1500, 1600 и 1700 °C).

Согласно результатам РФА и КРС-спектроскопии (рис. 7), нанопорошок 9Sc1YbSZ, полученный методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C в течение 6 h, и образец керамики, изготовленный на его основе и спеченный при $T = 1500\,^{\circ}$C, характеризуются кубической структурой типа флюорита. Образец керамики, первоначально спеченный при $T = 1600\,^{\circ}$C, кроме кубической фазы, характеризуется также наличием ромбоэдрической модификации ZrO_2 [7,23]. Линии ромбоэдрической фазы КРС-спектра существенно уширены, что может быть связано с наличием кубической фазы в представленном керамическом образце. Однако последующее спекание

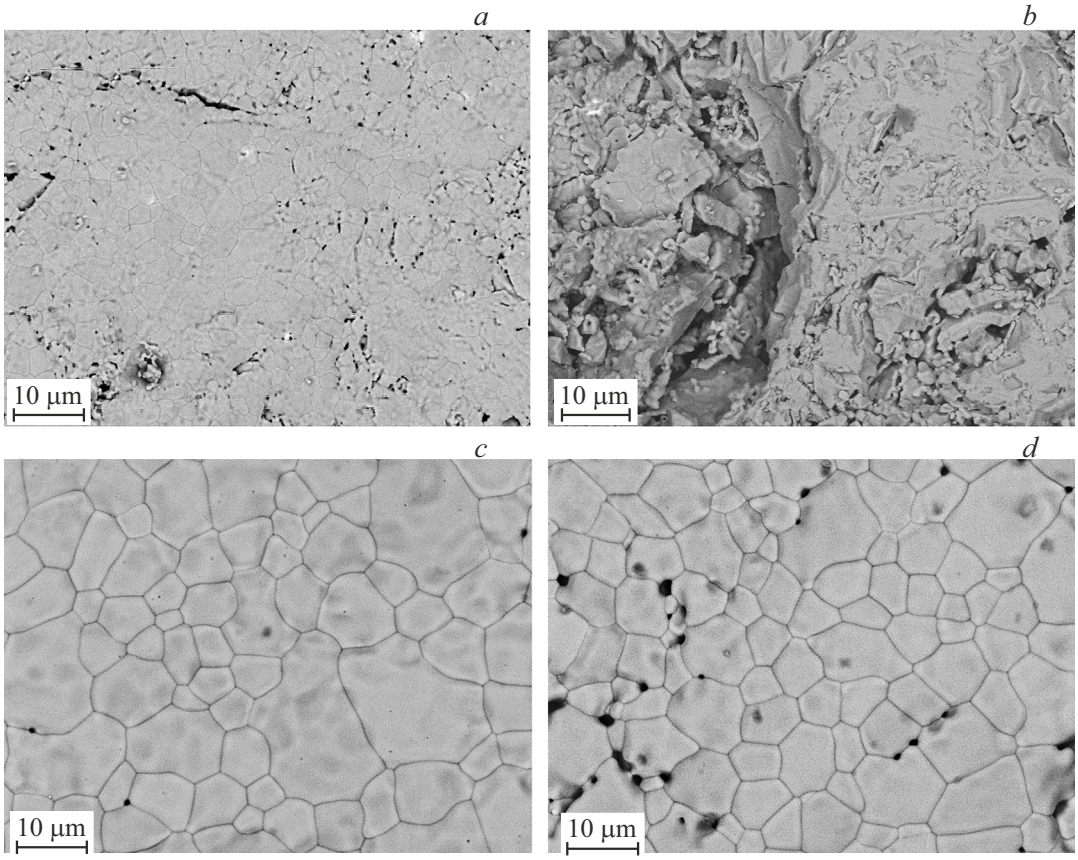


Рис. 4. Микроструктура керамик 9Sc1YbSZ, изготовленных из нанопорошка, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}\mathrm{C}$, и спеченных при температурах: *a*) образец № 4 ($T = 1500\,^{\circ}\mathrm{C}$); *b*) образец № 5 ($T = 1600\,^{\circ}\mathrm{C}$); *c*) образец № 5 (повторное спекание при $T = 1700\,^{\circ}\mathrm{C}$); *d*) образец № 6 ($T = 1700\,^{\circ}\mathrm{C}$).

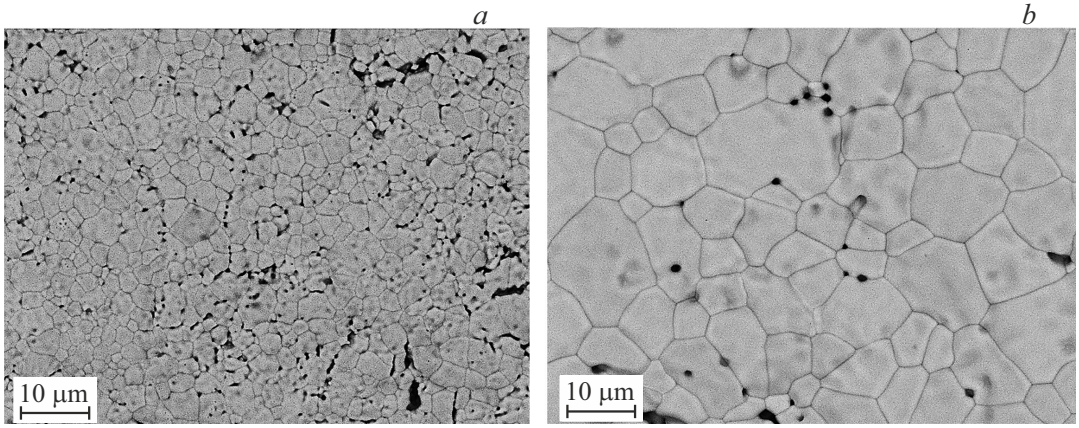


Рис. 5. Микроструктура керамик 9Sc1YbSZ, изготовленных из нанопорошка, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой без отжига, и спеченных при температурах: *a*) образец № 7 ($T = 1600\,^{\circ}\mathrm{C}$); *b*) образец № 8 ($T = 1700\,^{\circ}\mathrm{C}$).

данного образца при $T = 1700\,^{\circ}\mathrm{C}$ способствует подавлению ромбоэдрической фазы и стабилизации кубической.

В работе [24] среди монокристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{0.99-x}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_{0.01}$ (где $x = 0.08-0.10$) ромбоэдрическая фаза была характерна для состава 10Sc1YbSZ. Согласно результатам КРС-спектроскопии, монокристалл 9Sc1YbSZ характеризовался наличием псевдокубической t''-фазы. Аналогичные результаты

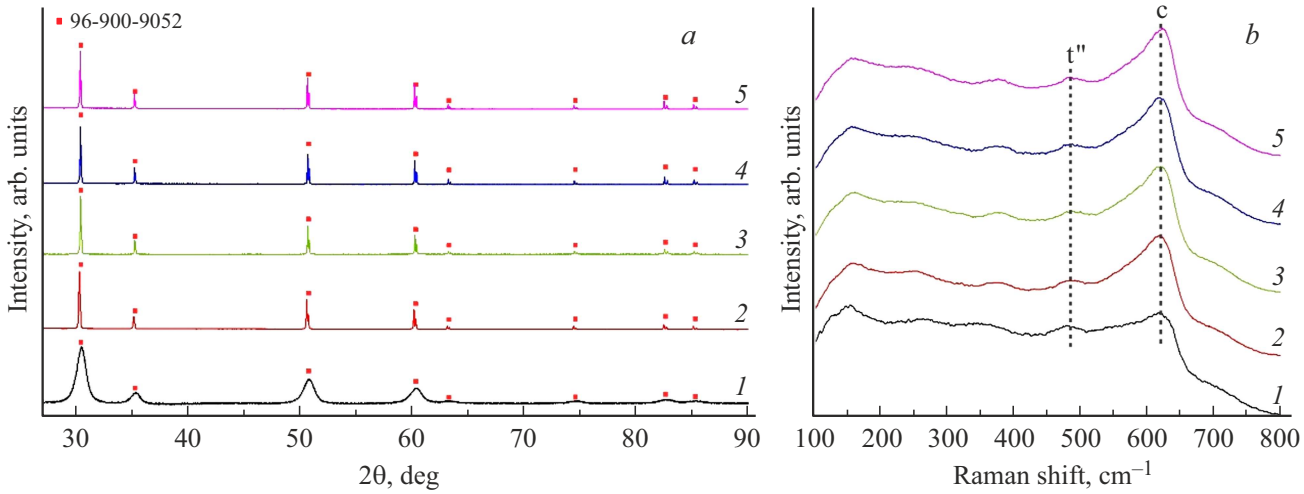


Рис. 6. *a*) Рентгенограммы и *b*) КРС-спектры: кривая *1* — нанопорошка 9Sc1YbSZ, полученного методом соосаждения с последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C, и изготовленных на его основе образцов керамик, спеченных при температурах: *2* — образец № 1 ($T = 1500\,^{\circ}$C); *3* — образец № 2 ($T = 1600\,^{\circ}$C); *4* — образец № 2 (повторное спекание при $T = 1700\,^{\circ}$C); *5* — образец № 3 ($T = 1700\,^{\circ}$C). Красные квадраты и символ „*c*“ обозначают кубическую модификацию ZrO_2; „t''“ — фазу t''.

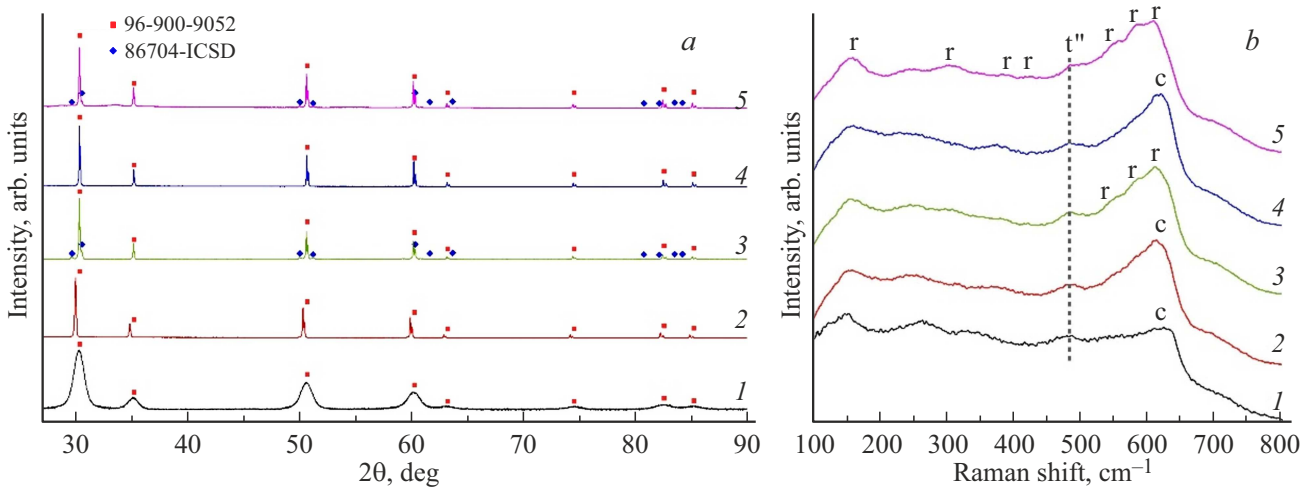


Рис. 7. *a*) Рентгенограммы и *b*) КРС-спектры: кривая *1* — нанопорошка 9Sc1YbSZ, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при $T = 500\,^{\circ}$C, и изготовленных на его основе образцов керамик, спеченных при температурах: *2* — образец № 4 ($T = 1500\,^{\circ}$C); *3* — образец № 5 ($T = 1600\,^{\circ}$C); *4* — образец № 5 (повторное спекание при $T = 1700\,^{\circ}$C); *5* — образец № 6 ($T = 1700\,^{\circ}$C). Синие ромбы и символ „**r**“ обозначают ромбоэдрическую модификацию ZrO_2.

спектроскопии КРС были получены в работе [25] для керамик, изготовленных из размолотых кристаллов $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$.

С целью исследования данного фазового перехода был синтезирован образец керамики на основе представленного нанопорошка, спекание которого проводилось только при $T = 1700\,^{\circ}$C в течение 6 h. Как видно на рис. 7, *b*, кривая *5*, спектр КРС полученного образца керамики также характеризуется наличием линий ромбоэдрической фазы.

Результаты КРС-спектроскопии (рис. 7, *b*) для нанопорошка 9Sc1YbSZ, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при температуре 500 °C, и образцов керамик, изготовленных на его основе и спеченных при различных температурах (1500, 1600 и 1700 °C), также характеризуются наличием t''-фазы.

Согласно результатам РФА, представленным на рис. 8, *a*, нанопорошок 9Sc1YbSZ, полученный методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой без последующего отжига, характеризуется наличием исключительно кубической фазы. Образцы керамик, изготовленные на его основе и спеченные в течение 6 h при различных температурах

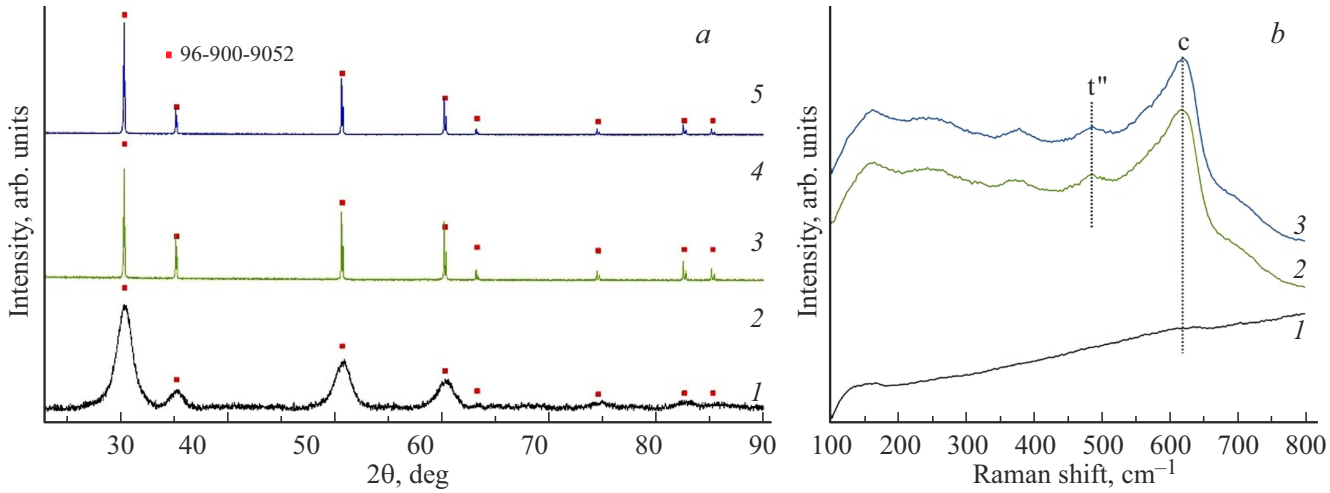


Рис. 8. *a*) Рентгенограммы и *b*) КРС-спектры: кривая *1* — нанопорошка 9Sc1YbSZ, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой без последующего отжига, и образцов керамик, изготовленных на его основе и спеченные при температурах: *2* — $T = 1600\,^{\circ}$C и *3* — $T = 1700\,^{\circ}$C соответственно.

(1600 и 1700 °C), характеризуются кубической структурой типа флюорита, а КРС-спектры (рис. 8, *b*) содержат линии t''-фазы.

Результаты РФА-анализа нанопорошков 9Sc1YbSZ, полученных методами соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой, представлены в табл. 2.

Результаты РФА-анализа для образцов керамик, полученных на основе синтезированных порошков при различных условиях спекания, представлены в табл. 3.

Далее в работе представлены результаты исследований люминесцентных характеристик дефектов структуры нанопорошков и керамик твердых растворов 9Sc1YbSZ.

На рис. 9 изображены спектры люминесценции образцов керамик № 2 и № 3, нанопорошка 9Sc1YbSZ, синтезированного методом соосаждения с последующей термообработкой при температуре 500 °C, а также объемного кристалла 9ScSZ, полученного методом направленной кристаллизации расплава в „холодном“ тигле [26,27]. Плотность объемного кристалла 9ScSZ составляет $5.81 \pm 0.01\,\mathrm{g/cm^3}$. Спектр люминесценции объемного кристалла 9ScSZ был зарегистрирован для оценки возможного вклада процессов переноса заряда от ионов Yb^{3+} к ионам O^{2-} [28] и люминесценции ионов Yb^{2+} [29] в спектры люминесценции твердых растворов 9Sc1YbSZ.

Спектры люминесценции керамик характеризуются широкой асимметричной полосой с максимумами в области 400–410 и 510–520 nm, на фоне которой наблюдаются узкие линии, соответствующие переходам $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^7F_1$, $^7F_2$ ионов Eu^{3+}. В данном случае ионы европия присутствуют как неконтролируемая примесь, внесенная в процессе спекания компактов в муфельной печи.

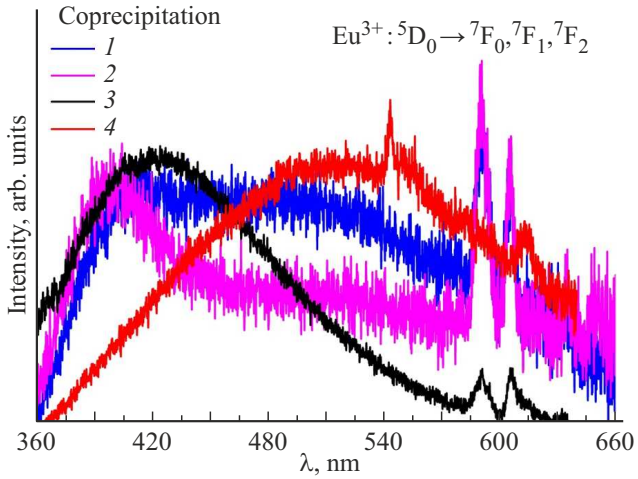


Рис. 9. Спектры люминесценции: кривая *1* — образца керамики № 2; *2* — образца керамики № 3; *3* — нанопорошка 9Sc1YbSZ, синтезированного методом соосаждения с термообработкой при $T = 500\,^{\circ}$C; *4* — объемного кристалла 9ScSZ, зарегистрированные при $\lambda_{exc} = 250$ и 263 nm ($T = 300$ K).

Спектр люминесценции объемного кристалла 9ScSZ представляет собой симметричную широкую полосу с максимумом в области 510–520 nm, на фоне которой наблюдаются узкие линии с максимумами около 543 и 613 nm. Природа этих линий в настоящее время не установлена, однако их появление, вероятно, связанно с особенностями технологии выращивания кристаллов. Аналогичные линии ранее наблюдались в спектрах фотолюминесценции кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0$–0.037), также полученных методом направленной кристаллизации расплава [30].

Для нанопорошка 9Sc1YbSZ характерна широкая полоса люминесценции с максимумом в области 420 nm.

Таблица 2. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки нанопорошков 9Sc1YbSZ, полученных методами соосаждения и гидротермального синтеза с микроволновой обработкой

№ п/п	Температура отжига, °C	Фазовый состав*	Пространственная группа симметрии	Параметры решетки	Параметр области когерентного рассеяния, Å
				a, Å	
Нанопорошки 9Sc1YbSZ, полученные методом соосаждения					
1	500	c	$Fm\bar{3}m$	5.091(1)	113
Нанопорошки 9Sc1YbSZ, полученные методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой					
2	–	c	$Fm\bar{3}m$	5.093(1)	46
3	500	c	$Fm\bar{3}m$	5.088(1)	98

Примечание. *c — кубическая модификация ZrO)2.

Таблица 3. Фазовый состав и параметры кристаллической решетки синтезированных образцов керамик 9Sc1YbSZ

Образец керамики	Метод изготовления порошка-прекурсора	Температура спекания, °C	Фазовый состав*	Пространственная группа симметрии	Параметры решетки	Содержание, %
					a, c, Å	
Образец № 1 9Sc1YbSZ	Соосаждение, отжига при $T = 500$ °C, 6	1500	c	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.089(1)$	100
Образец № 2 9Sc1YbSZ		1600	c	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.088(1)$	100
		1700	C	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.090(1)$	100
Образец № 3 9Sc1YbSZ		1700	C	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.090(1)$	100
Образец № 4 9Sc1YbSZ	Гидротерм., отжиг при $T = 500$ °C, 6 h	1500	c	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.083(1)$	100
Образец № 5 9Sc1YbSZ		1600	c	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.091(1)$	55
			r	$R\bar{3}m$	$a = 3.562(1)$, $c = 9.015(2)$	45
		1700	c	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.090(1)$	100
Образец № 6 9Sc1YbSZ		1700	c	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.091$	65
			r	$R\bar{3}m$	$a = 3.562(1)$, $c = 9.022(1)$	35
Образец № 7 9Sc1YbSZ	Гидротерм., без отжига	1600	C	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.092(1)$	100
Образец № 8 9Sc1YbSZ		1700	C	$Fm\bar{3}m$	$a = 5.092(1)$	100

Примечание. *c — кубическая, r — ромбоэдрическая модификация ZrO_2.

По сравнению с объемным кристаллом 9ScSZ максимум полосы люминесценции смещен в коротковолновую область спектра.

Аналогичные по форме спектры люминесценции зарегистрированы для образцов керамик № 5 и № 6, а также для нанопорошка 9Sc1YbSZ, синтезированного гидротермальным методом с микроволновой обработкой и последующей термообработкой при температуре 500 °C (рис. 10). При этом в спектре люминесценции керамики № 6 линии ионов Eu^{3+} имеют более высокую относительную интенсивность по сравнению с другими керамическими образцами, что свидетельствует о большей концентрации неконтролируемой примеси европия в данном образце.

Широкие полосы люминесценции, аналогичные наблюдаемым в настоящей работе, ранее были зарегистрированы для кристаллов и порошков ZrO_2, а также твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2-Y_2O_3-Ho_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ [30–35]. Сопоставление полученных результатов с литературными данными позволяет предположить, что широкополосная люминесценция нанопорошков, кристалла 9ScSZ и керамик 9Sc1YbSZ обу-

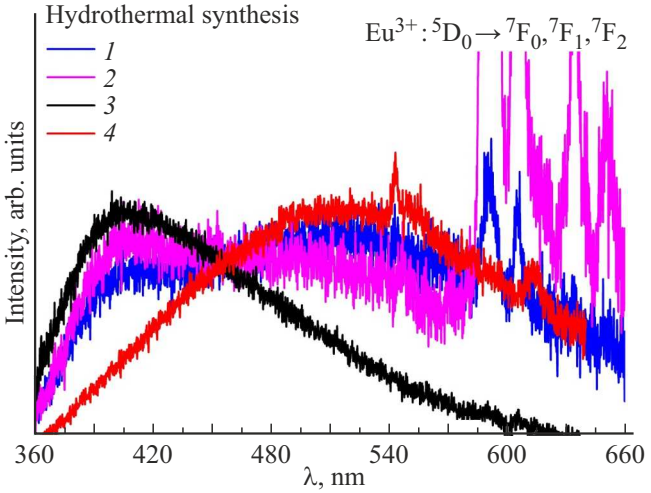


Рис. 10. Спектры люминесценции: кривая *1* — образца керамики № 5; *2* — образца керамики № 6; *3* — нанопорошка 9Sc1YbSZ, синтезированного гидротермальным методом с термообработкой при $T = 500\,^{\circ}$C; *4* — объемного кристалла 9ScSZ, зарегистрированные при $\lambda_{exc} = 250$ и 263 nm ($T = 300$ K).

словлена наличием кислородных вакансий и представляет собой суперпозицию полос люминесценции дефектов структуры, характеризующихся различным положением энергетических уровней в запрещенной зоне.

Полученные результаты позволяют предположить, что широкая полоса люминесценции с максимумом в области 510–520 nm, наблюдаемая для кристалла 9ScSZ и керамик 9Sc1YbSZ, преимущественно связана с кислородными вакансиями в зарядовом состоянии 2+ (V^{2+}), характерными для структуры твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3$. Образование таких вакансий обусловлено гетеровалентным замещением ионов Zr^{4+} трехвалентными ионами Sc^{3+} и Yb^{3+}. Согласно результатам расчетов в работе [31], с дефектами данного типа связан не заполненный электронами энергетический уровень вблизи дна зоны проводимости. Его положение для кристаллов на основе ZrO_2 соответствует диапазону энергий 4.15–5.30 eV [31]. Возбуждение люминесценции в данном случае связано с электронными переходами, происходящими с участием этого дефектного уровня.

Смещение максимума полосы люминесценции нанопорошков 9Sc1YbSZ в коротковолновую область по сравнению с объемным кристаллом 9ScSZ, вероятно, обусловлено более высокой концентрацией поверхностных дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{1+}, захватившими один электрон. Повышенная концентрация таких центров является следствием развитой удельной поверхности наночастиц. Аналогичный сдвиг полосы люминесценции в область более высоких энергий фотонов при возбуждении ультрафиолетовым излучением ранее наблюдался для нанокристаллов YSZ по сравнению с объемными кристаллами аналогичного состава [34].

Согласно литературным данным, кислородные вакансии V^{1+}, как и вакансии V^{2+}, характеризуются наличием незаполненного электронами уровня вблизи дна зоны проводимости (4.25–5.20 eV) [31–33,36]. Наблюдаемая в настоящей работе люминесценция связана с оптическими переходами электронов с участием данного дефектного уровня.

Поверхностные дефекты присутствуют и в керамиках 9Sc1YbSZ. Однако относительная интенсивность полос люминесценции в областях 420 и 520 nm изменяется в зависимости от образца. Это может быть связано с различием среднего размера зерен и пористости керамики, определяющих относительную долю поверхностных дефектов.

Как видно из рис. 9 и 10, для образцов керамик № 2 и № 5 интенсивности полос в областях 420 и 520 nm, связанных с дефектами V^{1+} и V^{2+}, являются приблизительно одинаковыми. Для образца керамики № 3 наблюдается более высокая относительная интенсивность полосы в области 420 nm, тогда как для образца № 5 преобладает полоса с максимумом в области 520 nm.

Полученные результаты согласуются с данными исследования микроструктуры керамик. Образец керамики № 3 характеризуется сравнительно меньшим размером зерен. Более развитая поверхность данного образца способствует увеличению относительной доли поверхностных дефектов V^{1+}. В керамике № 5, напротив, наблюдаются более крупные зерна и меньшее количество пор, вследствие чего относительная доля дефектов, связанных с вакансиями V^{2+}, выше.

Полученные результаты показывают, что положение максимума и форма полосы люминесценции, обусловленной дефектами структуры с участием кислородных вакансий, в твердых растворах 9Sc1YbSZ в значительной степени зависят от размерного фактора. Для наночастиц со средним размером около 10 nm максимум полосы люминесценции располагается в области 420 nm и, вероятно, связан с преобладанием поверхностных дефектов V^{1+}, концентрация которых возрастает вследствие развитой удельной поверхности. Для объемных кристаллов 9ScSZ и керамик 9Sc1YbSZ максимум широкой полосы люминесценции наблюдается в области около 520 nm и преимущественно связан с кислородными вакансиями V^{2+}, возникающими при гетеровалентном замещении ионов Zr^{4+} ионами Sc^{3+} и Yb^{3+}.

4. Заключение

Выполнены систематические исследования, выявляющие взаимосвязь между методом синтеза исходного нанопорошка, режимом спекания и структурно-фазовыми характеристиками керамик $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что одноступенчатое спекание при 1700 °C является достаточным для формирования развитой микроструктуры керамик, однако наличие остаточной пористости напрямую коррелирует со степенью агломерации частиц. Изготовление керамик из нанопорошка, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой, и проведение двуступенчатого режима спекания при температурах 1600–1700 °C, позволяет минимизировать образование пор в структуре.

Методом рентгенофазового анализа определено, что фазовый состав керамик зависит от режима их спекания и метода синтеза исходного порошка-прекурсора. Образцы керамик, изготовленные из нанопорошка, полученного методом гидротермального синтеза с микроволновой обработкой и последующим отжигом при $T = 500$ °C, после спекания при температуре 1600 °C характеризуются наличием кубической и ромбоэдрической фаз. Повторное спекание при температуре 1700 °C способствует подавлению ромбоэдрической фазы и стабилизации кубической. Образцы керамик, изготовленные из нанопорошка, полученного методом соосаждения, во всем изученном интервале температур спекания характеризуются кубической структурой флюорита.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния света для всех образцов керамик также выявлено наличие псевдокубической t''-фазы.

Методом оптической спектроскопии исследованы дефекты структуры нанопорошков и керамик состава $(ZrO_2)_{0.90}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$, обусловленные кислородными вакансиями. Показано, что для исследованных керамик и нанопорошков характерно различное соотношение дефектных центров, связанных с кислородными вакансиями V^{2+} и V^{1+}. Для нанопорошков выявлена более высокая относительная доля поверхностных дефектов, связанных с вакансиями V^{1+}, по сравнению с керамиками. Для керамических образцов относительная доля этих дефектов уменьшается с увеличением среднего размера зерен, тогда как возрастает доля дефектов, связанных с кислородными вакансиями V^{2+}, возникающими вследствие гетеровалентного замещения ионов Zr^{4+} ионами Sc^{3+} и Yb^{3+}.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZRS-2025-0001) в рамках государственного задания ФГБОУ ВО „МГУ им. Н.П. Огарёва“.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani. Prog. Mater. Sci. **72**, 141 (2015).
[2] И.В. Мурин, А.К. Иванов-Шиц. Ионика твердого тела, т. 2. Изд-во СПбГУ, СПб (2010). 1000 с.
[3] A.J. Flegler, T.E. Burye, Q. Yang, J.D. Nicholas. Ceram. Int. **40**, *10*, 16323 (2014).
[4] A. Atkinson. In: Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability / Eds N.P. Brandon, E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin. Academic Press, London (2017). Ch. 2.
[5] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai. Solid State Ionics **121**, *1–4*, 133 (1999).
[6] C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller. Solid State Ionics **176**, *3–4*, 261 (2005).
[7] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. J. Appl. Phys. **91**, *10*, 6493 (2002).
[8] T.I. Politova, J.T.S. Irvine. Solid State Ionics **168**, *1–2*, 153 (2004).
[9] V.V. Lakshmi, R. Bauri. Solid State Sci. **13**, *8*, 1520 (2011).
[10] V. Shukla, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar. Solid State Ionics **332**, 93 (2019).
[11] F. Yuan, J. Wang, H. Miao, C. Guo, W.G. Wang. J. Alloys Compd. **549**, 200 (2013).
[12] V. Shukla, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar. J. Phys. Chem. C **123**, *36*, 21982 (2019).
[13] 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 **13**, *3*, 312 (2023).
[14] W.F.M. Groot Zevert, A.J.A. Winnubst, G.S.A.M. Theunissen, A.J. Burggraaf. J. Mater. Sci. **25**, *8*, 3449 (1990).
[15] С.Е. Порозова, В.Б. Кульметьева, Т.Ю. Поздеева, В.О. Шоков. Изв. вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия **4**, 4 (2020). [S.E. Porozova, V.B. Kul'met'eva, T.Yu. Pozdeeva, V.O. Shokov. Russ. J. Non-Ferrous Met. **62**, *2*, 226 (2021).]
[16] J. Choi, Y. Jung, J. Kim, D. Shin. Ceram. Int. **39**, *Suppl. 1,* S663 (2013).
[17] А.В. Галахов. Новые огнеупоры **5**, 22 (2014). [A.V. Galakhov. Refractories & Industrial Ceram. **55**, *3*, 199 (2014).]
[18] D.-M. Liu, J.-T. Lin. J. Mater. Sci. **34**, *8*, 1959 (1999).
[19] Z.-H. Guo, X.-H. Li, Z.-X. Wang, H.-J. Guo, W.-J. Peng, Q.-Y. Hu, G.-C. Yan, J.-X. Wang. Trans. Nonferrous Met. Soc. China **32**, *10*, 3362 (2022).
[20] X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan, L.G. Yu. Mater. Sci. Eng. A **341**, *1-2*, 43 (2003).
[21] D.M. Lipkin, J.A. Krogstad, Y. Gao, C.A. Johnson, W.A. Nelson, C.G. Levi. J. Am. Ceram. Soc. **96**, *1*, 290 (2013).
[22] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura. Acta Crystallographica B **50**, 663 (1994).
[23] S.M. Lukich, C. Carpenter, N. Orlovskaya. J. Power Sources **195**, *8*, 2301 (2010).
[24] Е.Е. Ломонова, Д.А. Агарков, М.А. Борик, Г.М. Елисеева, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, А.С. Числов, Н.Ю. Табачкова. Электрохимия **56**, *2*, 127 (2020). [E.E. Lomonova, D.A. Agarkov, M.A. Borik, G.M. Eliseeva, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, A.S. Chislov, N.Yu. Tabachkova. Russ. J. Electrochem. **56**, *2*, 118 (2020).]

[25] D.A. Agarkov, E.A. Agarkova, M.A. Borik, E.M. Buzaeva, G.M. Korableva, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, V.M. Kyashkin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, M.K. Tapero. J. Solid State Electrochem. **28**, *6*, 1963 (2024).
[26] V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova. In: Springer Handbook of Crystal Growth / Eds G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley. Springer, Berlin–Heidelberg (2010). Pp. 433–377.
[27] V.I. Aleksandrov, V.V. Osiko, A.M. Prokhorov, V.M. Tatarintsev. In: Current Topics in Material Science, v. 1. / Ed. E. Kaldis. Amsterdam (1978). Pp. 421–480.
[28] Д.В. Ким, С. Пак, Е.Г. Салль, Г.-Х. Ким, В.Е. Яшин, Д. Янг. Квантовая электроника **52**, *4*, 313 (2022). [J.W. Kim, S. Park, E.G. Sall, G.H. Kim, V.E. Yashin, J. Yang. Quantum Electron. **52**, *4*, 313 (2022).]
[29] J. Kirchhof, S. Unger, A. Schwuchow, S. Grimm, V. Reichel. J. Non-Cryst. Solids **352**, *23–25*, 2399 (2006).
[30] Т.В. Перевалов, В.Н. Кручинин, С.В. Рыхлицкий, В.А. Гриценко, А.П. Елисеев, Е.Е. Ломонова. Оптика и спектроскопия **128**, *12*, 1830 (2020). [T.V. Perevalov, V.N. Kruchinin, S.V. Rykhlitskii, V.A. Gritsenko, A.P. Eliseev, E.E. Lomonova. Opt. Spectrosc. **128**, *12*, 1963 (2020).]
[31] T.V. Perevalov, D.R. Islamov. ECS Trans. **80**, *1*, 357 (2017).
[32] D.R. Islamov, V.A. Gritsenko, T.V. Perevalov, A.P. Yelisseyev, V.A. Pustovarov, I.V. Korolkov, E.E. Lomonova. Materialia **15**, 100979 (2021).
[33] П.А. Рябочкина, В. Панкратов, Е.Е. Ломонова, Н.В. Сидорова, С.А. Артемов, М.В. Герасимов. Оптика и спектроскопия **131**, *10*, 1342 (2023). [P.A. Ryabochkina, V. Pankratov, E.E. Lomonova, N.V. Sidorova, S.A. Artemov, M.V. Gerasimov. Opt. Spectrosc. **131**, *10*, 1277 (2023).]
[34] K. Smits, L. Grigorjeva, D. Millers, A. Sarakovskis, J. Grabis, W. Lojkowski. J. Lumin. **131**, *10*, 2058 (2011).
[35] T.V. Perevalov, D.V. Gulyaev, V.S. Aliev, K.S. Zhuravlev, V.A. Gritsenko, A.P. Yelisseyev. J. Appl. Phys. **116**, *24*, 244109 (2014).
[36] J.-H. Hur, S. Park, U-I. Chung. J. Appl. Phys. **112**, *11*, 113719 (2012).

Редактор Е.В. Толстякова