

04,11

Фазовый состав, структура и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов $ZrO_2-Sc_2O_3$ дополнительно легированных Yb_2O_3

© М.А. Борик¹, Г.М. Кораблёва^{1,2}, А.В. Кулебякин^{1,¶}, И.Е. Курицына^{1,2}, Е.Е. Ломонова¹, Ф.О. Милович^{1,3}, В.А. Мызина¹, Н.Ю. Табачкова^{1,3}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

² Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

¶ E-mail: kulebyakin@lst.gpi.ru

Поступила в Редакцию 8 июля 2021 г.

В окончательной редакции 13 июля 2021 г.

Принята к публикации 16 июля 2021 г.

Проведено исследование влияния солегирующего оксида Yb_2O_3 на транспортные характеристики и стабилизацию кубической фазы в твердых растворах на основе $ZrO_2-Sc_2O_3$. Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Yb_2O_3)_y$, где $(x = 0.07-0.09; y = 0.01-0.03)$, были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Показано, что кристаллы с кубической флюоритовой структурой были получены при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов Sc_2O_3 и Yb_2O_3 больше 10 mol.%. При постоянной концентрации Sc_2O_3 максимальной проводимостью обладают кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 mol.%, обладающие структурой псевдокубической t'' -фазы. Показано, что увеличение концентрации Yb_2O_3 в области кубических твердых растворов приводит к уменьшению величины проводимости кристаллов. Максимальную проводимость во всем температурном интервале имеют кристаллы $(ZrO_2)_{0.9}(Sc_2O_3)_{0.09}(Yb_2O_3)_{0.01}$.

Ключевые слова: Рост кристаллов из расплава, диоксид циркония, твердые электролиты.

DOI: 10.21883/FTT.2021.11.51576.01s

1. Введение

Материалы на основе диоксида циркония, стабилизированные оксидом скандия, показывают высокие значения ионной проводимости и перспективны в качестве твердых электролитов для различных электрохимических устройств, например, твердооксидных топливных элементов [1–4], электролизеров и сенсоров [5–6]. Мембраны из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, позволяют существенно понизить рабочую температуру твердооксидных топливных элементов, что важно для увеличения ресурса их эксплуатации.

Диаграмма состояния для системы $ZrO_2-Sc_2O_3$ приведена в работах [7–11], но границы существования фаз по разным данным отличаются и определены только приблизительно. Это связано с существованием метастабильных фаз в этой системе и, соответственно, зависимостью фазового состава от метода и условий синтеза материала. В работах [12–14] проведено исследование структуры и транспортных характеристик твердых растворов $ZrO_2-(9-11 \text{ mol.}\%) Sc_2O_3$. Показано, что длительный высокотемпературный отжиг твердых растворов на основе ZrO_2 стабилизированного только Sc_2O_3 может приводить к изменению фазового состава

и деградации транспортных характеристик. Одним из способов улучшения свойств твердых электролитов на основе $ZrO_2-Sc_2O_3$ является дополнительное легирование твердых растворов оксидами редкоземельных элементов, что позволяет получать стабильные кубические твердые растворы с высокой проводимостью. В качестве солегирующих оксидов используют CeO_2 [15–17], Y_2O_3 [18,19], Gd_2O_3 [17,20] и Sm_2O_3 [17]. Подбор солегирующих оксидов определяется как получением стабильного в диапазоне температур от комнатной до рабочей ($700-1000^\circ C$) однофазного кубического твердого раствора, так и сохранением высокой проводимости, характерной для системы $ZrO_2-Sc_2O_3$. Эффективным солегирующим оксидом стабилизирующим высокопроводящую кубическую фазу является также Yb_2O_3 [17,20]. Экспериментальные данные для $(ZrO_2)_{0.88}(Sc_2O_3)_{(0.12-x)}(Yb_2O_3)_x$ ($x = 0.0; 0.01; 0.03$ и 0.05), синтезированных методом искрового плазменного спекания, показали, что состав, содержащий 1 mol.% Yb_2O_3 имеет самую высокую проводимость (8.3 mS/cm при $650^\circ C$) [21]. В работе [22] наибольшую проводимость (0.30 S/cm при $1000^\circ C$) наблюдали у однофазных кубических образцов $(ZrO_2)_{0.91}(Sc_2O_3)_{0.08}(Yb_2O_3)_{0.01}$, полученных методом твердофазного синтеза. Результаты

Таблица 1. Составы выращенных кристаллов, их условные обозначения и плотность

Химический состав	Обозначение	Плотность, g/cm ³
(ZrO ₂) _{0.92} (Sc ₂ O ₃) _{0.07} (Yb ₂ O ₃) _{0.01}	7Sc1YbSZ	5.926 ± 0.001
(ZrO ₂) _{0.91} (Sc ₂ O ₃) _{0.07} (Yb ₂ O ₃) _{0.02}	7Sc2YbSZ	5.989 ± 0.003
(ZrO ₂) _{0.90} (Sc ₂ O ₃) _{0.07} (Yb ₂ O ₃) _{0.03}	7Sc3YbSZ	6.049 ± 0.003
(ZrO ₂) _{0.91} (Sc ₂ O ₃) _{0.08} (Yb ₂ O ₃) _{0.01}	8Sc1YbSZ	5.925 ± 0.006
(ZrO ₂) _{0.90} (Sc ₂ O ₃) _{0.08} (Yb ₂ O ₃) _{0.02}	8Sc2YbSZ	5.969 ± 0.002
(ZrO ₂) _{0.89} (Sc ₂ O ₃) _{0.08} (Yb ₂ O ₃) _{0.03}	8Sc3YbSZ	6.007 ± 0.002
(ZrO ₂) _{0.90} (Sc ₂ O ₃) _{0.09} (Yb ₂ O ₃) _{0.01}	9Sc1YbSZ	5.863 ± 0.003
(ZrO ₂) _{0.89} (Sc ₂ O ₃) _{0.09} (Yb ₂ O ₃) _{0.02}	9Sc2YbSZ	5.918 ± 0.003
(ZrO ₂) _{0.88} (Sc ₂ O ₃) _{0.09} (Yb ₂ O ₃) _{0.03}	9Sc3YbSZ	5.980 ± 0.002

исследований материалов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидом скандия и дополнительно легированных оксидами редкоземельных элементов, часто отличаются друг от друга для одних и тех же составов [23–29]. Разница в результатах связана с тем, что фазовый состав, структура и, соответственно, транспортные характеристики твердых растворов существенно зависят от метода и режимов синтеза. При исследовании взаимосвязи „состав–структура–транспортные характеристики“ на монокристаллах отсутствует необходимость изучения влияния на электрофизические свойства такого дополнительного фактора, важного для керамических материалов, как микроструктура, включающего размеры зерна и относительную плотность материала. В керамическом материале эти факторы существенным образом влияют на соотношение проводимости объема зерна и границ зерен [30–35]. В данной работе мы синтезировали материалы методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле [36]. Ранее этот метод был использован для синтеза кристаллов широкого спектра твердых электролитов [37–40].

Целью работы является изучение влияния дополнительного легирования Yb₂O₃ на фазовый состав, структуру и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов ZrO₂–Sc₂O₃.

2. Экспериментальная часть

Монокристаллы твердых растворов были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере диаметром 130 мм с использованием прямого высокочастотного нагрева на установке „Кристалл-407“ (5.28 МГц). Скорость роста кристаллов составляла 10 мм/ч.

Плотность монокристаллов определяли методом гидростатического взвешивания.

Характер распределения оксидов скандия и иттербия по длине кристаллов исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL 5910 LV с энергодисперсионной приставкой INCA. Измерения проводили по точкам вдоль оси роста кристаллов.

Исследование фазового состава выращенных кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8 и методом спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС). При проведении исследований фазового состава методом КРС в качестве источника возбуждения использовали лазер с длиной волны 532 нм.

Структуру кристаллов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Исследования транспортных характеристик кристаллов проводили методом импедансной спектроскопии в температурном интервале 450–900 °С в частотном диапазоне 1 Нз–5 МНз.

3. Результаты и обсуждение

Кристаллы твердых растворов (ZrO₂)_{1-x-y}(Sc₂O₃)_x(Yb₂O₃)_y (x = 0.07–0.09; y = 0.01–0.03) были выращены методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле. Кристаллы имели столбчатую форму, типичную для этого метода выращивания. Размеры кристаллов составляли ~ 30–40 мм в длину и 10–20 мм в поперечном сечении. В табл. 1 приведены составы кристаллов, их условные обозначения и плотность. При постоянной концентрации Sc₂O₃ плотность кристаллов увеличивается с увеличением содержания Yb₂O₃ в твердом растворе.

Из исследуемого диапазона составов только кристаллы 7Sc1YbSZ, 7Sc2YbSZ и 8Sc1YbSZ были мутными и имели сильное рассеяние света во всем объеме, кристаллы остальных составов были однородными и прозрачными. На рис. 1, в качестве примера, приведен внешний вид кристаллов 8Sc1YbSZ и 9Sc1YbSZ.

Таким образом, однородные прозрачные монокристаллы были получены при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов Sc₂O₃ и Yb₂O₃ ≥ 10 mol. %.

Анализ распределения оксидов скандия и иттербия по длине кристаллов показал, что состав всех исследованных образцов однороден и концентрация Sc₂O₃ и Yb₂O₃ практически соответствует их содержанию в исходной шихте. Sc³⁺ и Yb³⁺ входят в состав кристаллов

равномерно по всей длине без существенных колебаний в процессе роста. На рис. 2 приведено распределение оксидов скандия, иттербия и циркония в кристалле 7Sc3YbSZ.

Фазовый анализ кристаллов по данным рентгеновской дифрактометрии показал, что кристаллы 7Sc1YbSZ, 7Sc2YbSZ и 8Sc1YbSZ содержали только тетрагональную модификацию ZrO₂. Остальные кристаллы были однофазными с кубической флюоритовой структурой. В табл. 2 приведен фазовый состав и параметры решетки исследуемых кристаллов.

В кристаллах, легированных 7 mol.% Sc₂O₃ и дополнительно легированных Yb₂O₃, фазовый состав и параметры кристаллической решетки менялись при увеличении

Таблица 2. Фазовый состав и параметры решетки кристаллов

Образец	Фазовый состав*	Параметры решетки	
		a, nm	c, nm
7Sc1YbSZ	<i>t'</i>	0.3598(1)	0.5119(1)
7Sc2YbSZ	<i>t'</i>	0.3602(1)	0.5116(1)
7Sc3YbSZ	<i>c</i>	0.5102(1)	
8Sc1YbSZ	<i>t'</i>	0.3598(1)	0.5113(1)
8Sc2YbSZ	<i>c</i>	0.5099(1)	
8Sc3YbSZ	<i>c</i>	0.5098(1)	
9Sc1YbSZ	<i>c</i>	0.5094(1)	
9Sc2YbSZ	<i>c</i>	0.5096(1)	
9Sc3YbSZ	<i>c</i>	0.5097(1)	

Примечание. * *t'*, *c* — тетрагональная и кубическая модификация ZrO₂ соответственно.

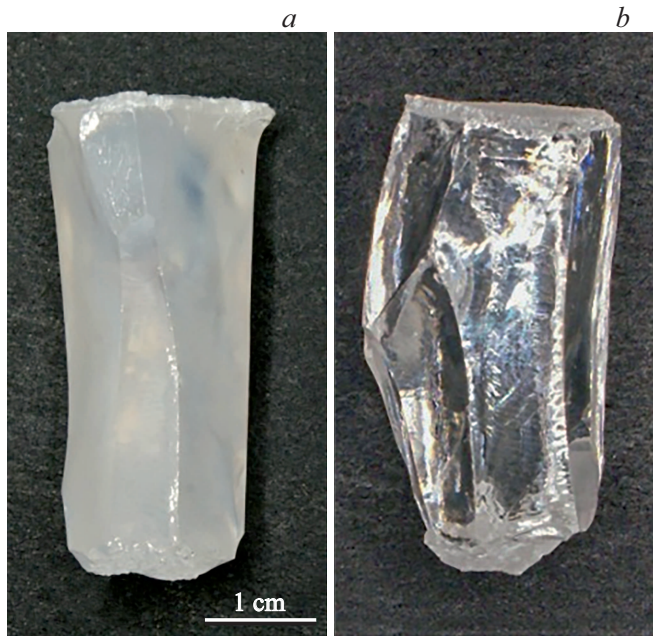


Рис. 1. Внешний вид кристаллов 8Sc1YbSZ (a) и 9Sc1YbSZ (b).

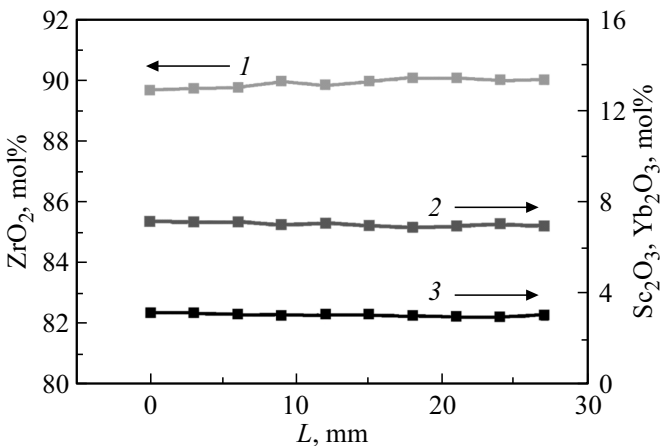


Рис. 2. Распределение оксидов циркония (1), скандия (2) и иттербия (3) по длине кристалла 7Sc3YbSZ.

концентрации Yb₂O₃. Кристаллы 7Sc1YbSZ содержали только тетрагональную фазу *t'* со степенью тетрагональности $c/\sqrt{2a} = 1.006$. При увеличении концентрации Yb₂O₃ до 2 mol.% увеличивается параметр решетки *a* и уменьшается параметр решетки *c*. Степень тетрагональности в кристаллах 7Sc2YbSZ меньше, чем в кристаллах 7Sc1YbSZ и составляет $c/\sqrt{2a} = 1.004$. При увеличении концентрации Yb₂O₃ до 3 mol.% в кристаллах 7Sc3YbSZ кубическая фаза стабилизируется во всем объеме кристалла.

В кристаллах, легированных 8 mol.% Sc₂O₃, только кристаллы солегированные 1 mol.% Yb₂O₃ были тетрагональными (степень тетрагональности $c/\sqrt{2a} = 1.005$). Кристаллы 8Sc2YbSZ и 8Sc3YbSZ были однофазными кубическими.

При содержании в твердых растворах 9 mol.% Sc₂O₃, в исследуемом диапазоне составов, все кристаллы были кубическими. Параметр решетки в кубической области составов увеличивался с увеличением концентрации Yb₂O₃.

Таким образом, из исследуемого диапазона составов, кристаллы с кубической флюоритовой структурой были получены при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов Sc₂O₃ и Yb₂O₃ ≥ 10 mol.%.

Фазовый состав кристаллов исследовали также методом КРС (рис. 3). Спектры КРС кристаллов 7Sc1YbSZ, 7Sc2YbSZ и 8Sc1YbSZ представляют собой спектры, характерные для тетрагональной модификации ZrO₂ [41]. Спектры КРС остальных кристаллов имеют вид характерный либо для кубической структуры диоксида циркония [42], либо для тетрагональной *t''*-фазы [43]. Фаза *t''* имеет степень тетрагональности $c/\sqrt{2a} = 1$, но относится к пространственной группе симметрии P4₂/nmc из-за небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке. Судя по спектрам КРС кристаллы 8Sc3YbSZ, 9Sc2YbSZ, 9Sc3YbSZ имеют кубическую структуру, а кристаллы 7Sc3YbSZ, 8Sc2YbSZ, 9Sc1YbSZ имеют структуру *t''*-фазы, которая является граничной между тетрагональной и кубической фазой.

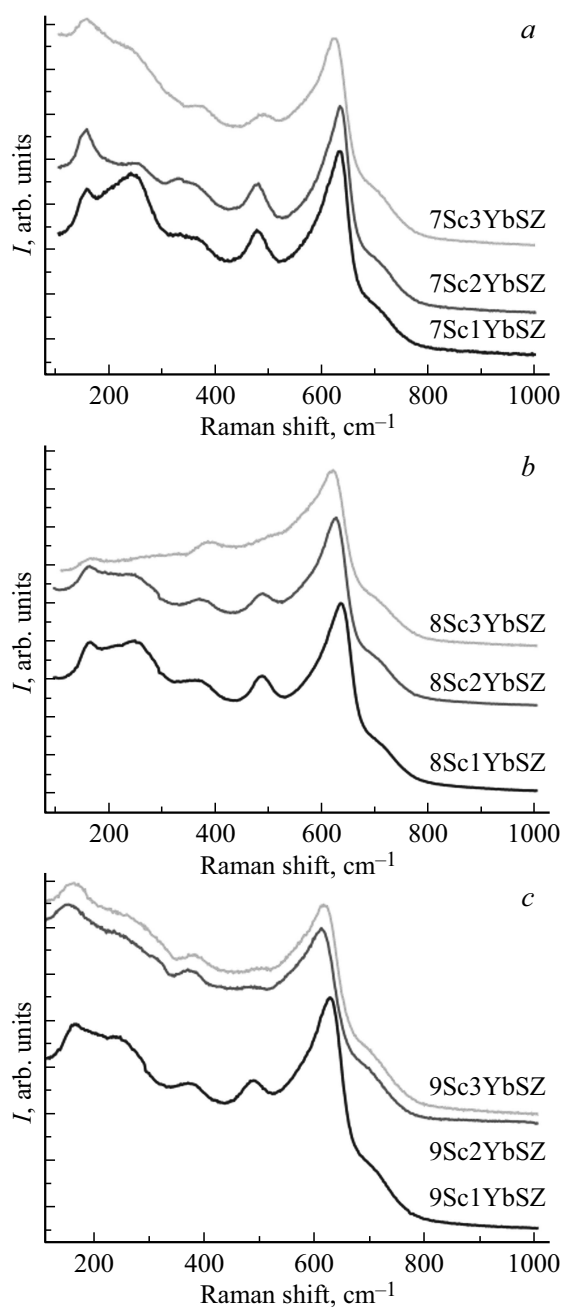


Рис. 3. Спектры КРС кристаллов $7Sc_xYbSZ$ (a), $8Sc_xYbSZ$ (b), $9Sc_xYbSZ$ (c).

Таким образом, данные, полученные с помощью спектроскопии КРС, подтверждают результаты, полученные с помощью рентгеновской дифракции, но дополнительно позволяют разделить однофазные кристаллы с кубической структурой и близкой к ней структурой t'' -фазы.

Исследование структуры кристаллов на основе твердых растворов ZrO_2 стабилизированных оксидами Sc_2O_3 и Yb_2O_3 методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) показало, что кристаллы $7Sc1YbSZ$, $7Sc2YbSZ$, $8Sc1YbSZ$ содержали двойники (рис. 4). Двойникование связано с релаксацией упругих напря-

жений, возникающих при фазовом переходе кубической фазы в тетрагональную при охлаждении кристаллов в процессе роста.

Анализ электронограмм кристаллов $7Sc1YbSZ$, $7Sc2YbSZ$ и $8Sc1YbSZ$ показал, что кристаллы содержат тетрагональную модификацию диоксида циркония. Областей свободных от двойникования в данных кристалла не наблюдали. В кристаллах $7Sc2YbSZ$ размеры двойников были крупнее, чем в кристаллах $7Sc1YbSZ$ и $8Sc1YbSZ$.

По данным ПЭМ в кристаллах $8Sc2YbSZ$ (рис. 4, d) не было обнаружено видимых дефектов (дислокаций, дислокационных петель, двойников и т.д.), полученные изображения соответствовали структуре характерной для кубических малодефектных монокристаллов. Тем не менее, на дифракционных картинах наблюдали рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа (110) и (100) свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и соответственно нарушении симметрии характерной для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Структура и вид электронограмм для кристаллов $7Sc3YbSZ$ и $9Sc1YbSZ$ были аналогичны структуре кристалла $8Sc2YbSZ$. Таким образом, сопоставление данных о фазовом составе методами рентгеновской дифрактометрии, КРС и ПЭМ показало, что однородные, прозрачные монокристаллы $7Sc3YbSZ$, $8Sc2YbSZ$ и $9Sc1YbSZ$ имеют структуру t'' -фазы. Анализ электронограмм образцов $8Sc3YbSZ$, $9Sc2YbSZ$, $9Sc3YbSZ$ показал, что данные кристаллы принадлежат к кубической фазе ZrO_2 .

На рис. 5 приведена зависимость проводимости кристаллов от содержания Yb_2O_3 . В кристаллах, содержащих 7 mol.% Sc_2O_3 проводимость кристаллов увеличивается с увеличением концентрации Yb_2O_3 в твердом растворе. Максимальными значениями проводимости обладают кристаллы $7Sc3YbSZ$. Проводимость кристаллов, содержащих 8 mol.% Sc_2O_3 меняется немонотонно в зависимости от концентрации Yb_2O_3 и имеет ярко выраженный максимум для кристаллов $8Sc2YbSZ$. Для кристаллов, содержащих 9 mol.% Sc_2O_3 значения проводимости уменьшаются с увеличением концентрации Yb_2O_3 . Таким образом, при постоянной концентрации Sc_2O_3 максимальной проводимостью обладают кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 mol.%, а именно $7Sc3YbSZ$, $8Sc2YbSZ$ и $9Sc1YbSZ$. При этом проводимость кристаллов увеличивается с увеличением содержания Sc_2O_3 : проводимость кристаллов $9Sc1YbSZ$ больше, чем $8Sc2YbSZ$ и $7Sc3YbSZ$.

Наблюдаемые концентрационные зависимости проводимости можно объяснить с учетом данных по фазовому составу образцов и структуре кристаллов. Для кристаллов, содержащих 7 mol.% Sc_2O_3 увеличение содержания Yb_2O_3 от 1 до 3 mol.% приводит к уменьшению степени тетрагональности и изменению фазового состава кристаллов от тетрагональной t' до t'' -фазы.

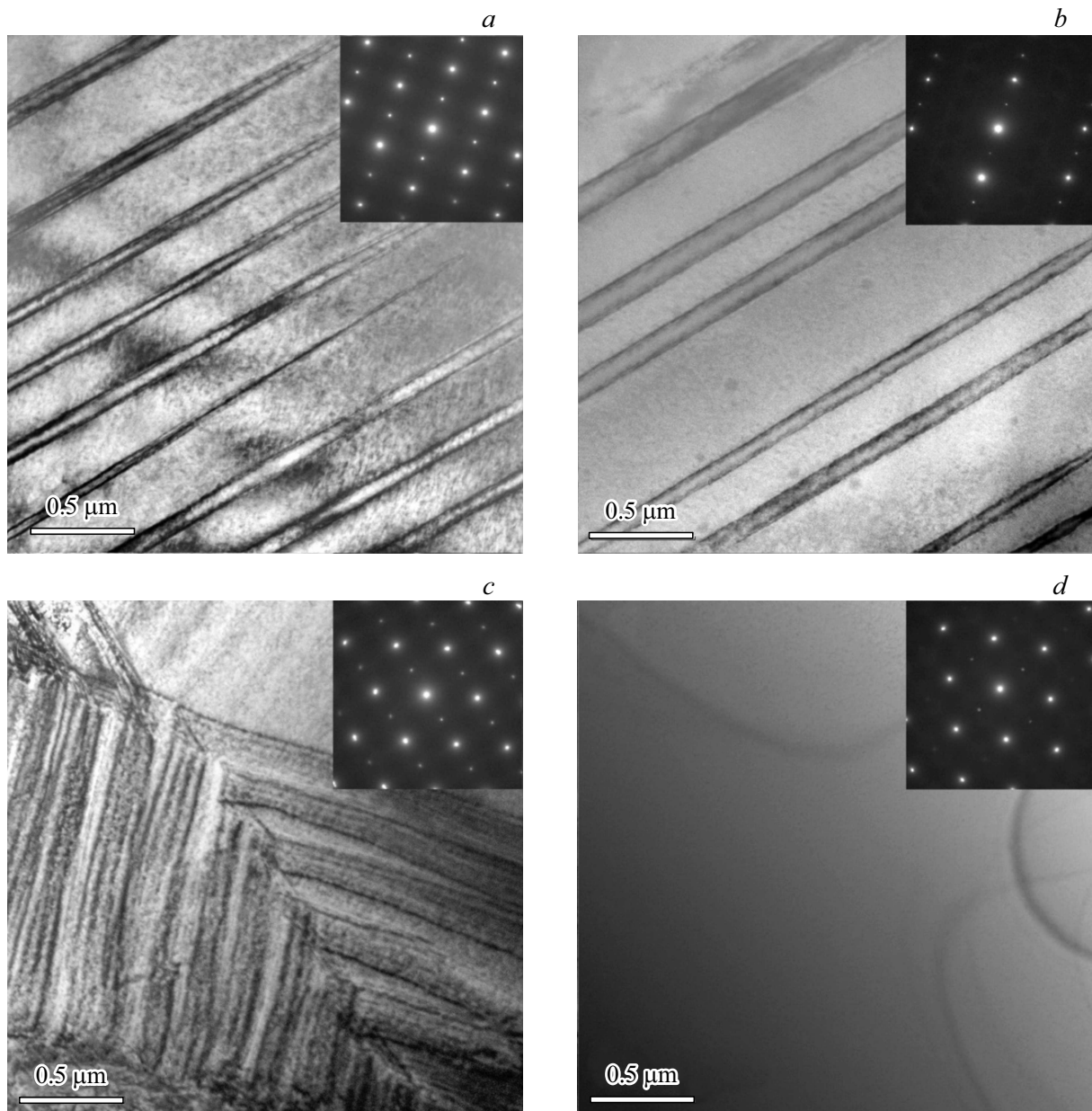


Рис. 4. Изображения структуры кристаллов 7Sc1YbSZ (*a*), 7Sc2YbSZ (*b*), 8Sc1YbSZ (*c*), 8Sc2YbSZ (*d*). На вставках приведены электронограммы, соответствующие данным областям.

При этом в кристаллах 7Sc1YbSZ и 7Sc2YbSZ, содержащих t' -фазу, наблюдали двойники. Размеры двойников увеличивались при увеличении содержания Yb_2O_3 . В кристаллах 7Sc3YbSZ, содержащих t'' -фазу видимых дефектов не наблюдали. Таким образом, дополнительное введение Yb_2O_3 в кристаллы, содержащие 7 mol.% Sc_2O_3 приводит к изменению фазового состава, уменьшению дефектности и увеличению проводимости кристаллов. Максимальной проводимостью обладали монокристаллы 7Sc3YbSZ, содержащие t'' -фазу.

В кристаллах 8Sc2YbSZ, имеющих структуру псевдокубической t'' -фазы, проводимость выше, чем в тетрагональных кристаллах 8Sc1YbSZ, содержащих двойники.

Увеличение концентрации Yb_2O_3 до 3 mol.% приводит к стабилизации кубической фазы и уменьшению величины проводимости для кристаллов 8Sc3YbSZ.

Для твердых растворов, содержащих 9 mol.% Sc_2O_3 максимальной проводимостью обладают кристаллы 9Sc1YbSZ, обладающие структурой t'' -фазы. Увеличение концентрации Yb_2O_3 приводит к стабилизации кубической фазы в кристаллах 9Sc2YbSZ и 9Sc3YbSZ и уменьшению значений проводимости.

Таким образом, из исследуемого диапазона составов максимальной проводимостью обладают монокристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов Sc_2O_3 и Yb_2O_3 10 mol.% и обладающие структурой

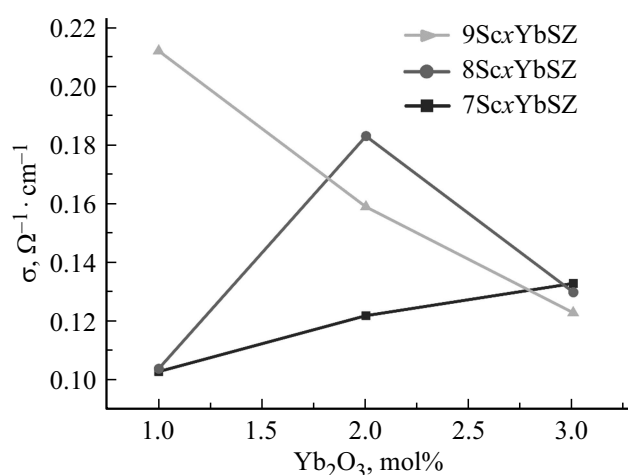


Рис. 5. Изменение ионной проводимости кристаллов при температуре 900°C в зависимости от содержания Yb₂O₃.

псевдокубической t'' -фазы, в которой атомы кислорода смещены из положений высокой симметрии характерной для кубической фазы.

4. Заключение

Проведено исследование фазового состава и транспортных характеристик кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Yb}_2\text{O}_3)_y$ ($x = 0.07-0.09$; $y = 0.01-0.03$), полученных направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере.

Показано, что стабилизация псевдокубической (t'' -фазы) наблюдается при суммарной концентрации стабилизирующих оксидов Sc₂O₃ и Yb₂O₃ равной 10 mol.%. Монокристаллы, обладающие структурой псевдокубической t'' -фазы не содержат двойников в отличие от тетрагональных кристаллов, содержащих t' -фазу.

При постоянной концентрации Sc₂O₃ максимальной проводимостью обладают кристаллы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 mol.%, а именно 7Sc3YbSZ, 8Sc2YbSZ и 9Sc1YbSZ, обладающие структурой псевдокубической t'' -фазы. Показано, что увеличение концентрации Yb₂O₃ в области кубических твердых растворов приводит к уменьшению величины проводимости кристаллов. Максимальную величину проводимости из всех исследуемых составов имеют кристаллы 9Sc1YbSZ.

Финансирование работы

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 19-72-10113). Исследование структуры выполнено на оборудовании ЦКП „Материаловедение и металлургия“ при финансовой поддержки Минобрнауки (13.ЦКП.21.0033).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic. *Solid State Ionics* **136–137**, 91 (2000).
- [2] J.W. Fergus. *J. Power Sources* **162**, 30 (2006).
- [3] J. Fergus. *J. Minerals, Met. Mater. Soc.* **59**, 56 (2007).
- [4] S.C. Singhal, K. Kendall. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design, and Applications*. Elsevier Science Ltd., Oxford (2003). P. 387–389.
- [5] V.V. Kharton, F.M.B. Marques, A. Atkinson. *Solid State Ionics* **174**, 135 (2004).
- [6] M. Morales, M. Segarra. *Materials Issues for Solid Oxide Fuel Cells Design. Handbook of Clean Energy Systems*. John Wiley & Sons, Ltd. (2015). P. 1–15.
- [7] R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, V.A. Patel. *J. Am. Ceram. Soc.* **60**, 9, 400 (1977).
- [8] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. *Solid State Ionics* **86–88**, 1131 (1996).
- [9] T.-S. Sheu, J. Xu, T.-Y. Tien. *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 8, 2027 (1993).
- [10] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2885 (1998).
- [11] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. *J. Appl. Phys.* **91**, 6493 (2002).
- [12] W. Araki, T. Koshikawa, A. Yamaji, T. Adachi. *Solid State Ionics* **180**, 1484 (2009).
- [13] O. Yamamoto, Y. Arai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura. *Solid State Ionics* **79**, 137 (1995).
- [14] K. Nomura, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura, O. Yamamoto. *Solid State Ionics* **132**, 235 (2000).
- [15] K. Du, C.-H. Kim, A.H. Heuer, R. Goettler, Z. Liu. *J. Am. Ceram. Soc.* **91**, 1626 (2008).
- [16] D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva, V.A. Kolotygin, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova. *J. Materiomics* **5**, 273 (2019).
- [17] H.A. Abbas, C. Argirusis, M. Kilo, H.-D. Wiemhöfer, F.F. Hammad, Z.M. Hanafi. *Solid State Ionics* **184**, 1, 6 (2011).
- [18] S. Omar, W.B. Najib, W. Chen, N. Bonanos. *J. Am. Ceram. Soc.* **95**, 1965 (2012).
- [19] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, S.V. Seryakov, N.Yu. Tabachkova. *J. Cryst. Growth* **457**, 122 (2017).
- [20] V.V. Lakshmi, R. Bauri. *Solid State Sci.* **13**, 1520 (2011).
- [21] V. Shukla, A. Kumar, I.L. Basheer, K. Balani, A. Subramaniam, S. Omar. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 204 (2017).
- [22] A. Yamaji, T. Koshikawa, W. Araki, T. Adachi. *J. Eng. Mater. Technol.* **131**, 011010 (2008).
- [23] A. Spirin, V. Ivanov, A. Nikonov, A. Lipilin, S. Parantin, V. Khrustov, A. Spirina. *Solid State Ionics* **225**, 448 (2012).
- [24] A. Kumar, A. Jaiswal, M. Sanbui, S. Omar. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 2, 659 (2017).
- [25] S. Terauchi, H. Takizawa, T. Endo, S. Uchida, T. Terui, M. Shimada. *Mater. Lett.* **23**, 273 (1995).

- [26] D.-S. Lee, W. Kim, S. Choi, J. Kim, H.-W. Lee, J.-H. Lee. *Solid State Ionics* **176**, 33 (2005).
- [27] Z. Wang, M. Cheng, Z. Bi, Y. Dong, H. Zhang, J. Zhang, Z. Feng, C. Li. *Mater. Lett.* **59**, 2579 (2005).
- [28] S.T. Norberg, S. Hull, I. Ahmed, S.G. Eriksson, D. Marrocchelli, P.A. Madden, P. Li, J.T.S. Irvine. *Chem. Mater.* **23**, 6, 1356 (2011).
- [29] J.T.S. Irvine, J.W.L. Dobson, T. Politova, S.G. Martin, A. She-nouda. *Faraday Discussions* **134**, 41 (2006).
- [30] V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova, Synthesis of refractory materials by skull melting. In: Springer hand book of crystal growth. Springer, N. Y. (2010). P. 433–477.
- [31] X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan, L.G. Yu. *Mater. Sci. Eng. A* **335**, 1–2, 246 (2002).
- [32] M. Hirano, S. Watanabe, E. Kato. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 10, 2861 (1999).
- [33] A. Cheikh, A. Madani, A. Touati, H. Boussetta, C. Monty. *J. Eur. Ceram. Soc.* **21**, 1837 (2001).
- [34] M. Aoki, Y.-M. Chiang, I. Kosacki, L.J.-R. Lee, H. Tuller, Y. Liu. *J. Am. Ceram. Soc.* **79**, 1169 (1996).
- [35] S. Shukla, S. Seal, R. Vij, S. Bandyopadhyay. *NanoLetters* **3**, 3, 397 (2003).
- [36] P. Mondal, A. Klein, W. Jaegermann, H. Hahn. *Solid State Ionics* **118**, 331 (1999).
- [37] S. Berendts, M. Lerch. *J. Cryst. Growth.* **371**, 28 (2013).
- [38] I. Valov, V. Ruhrup, R. Klein, T.-C. Rödel, A. Stork, S. Berendts, M. Dogan, H.-D. Wiemhöfer, M. Lerch, J. Janek. *Solid State Ionics.* **180**, 1463 (2009).
- [39] J.-P. Eufinger, M. Daniels, K. Schmale, S. Berendts, G. Ulbrich, M. Lerch, H.-D. Wiemhöfer, J. Janek. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **46**, 25583 (2014).
- [40] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 12, 5536 (2017).
- [41] M. Borik, G. Korableva, A. Kulebyakin, I. Kuritsyna, N. Larina, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, P. Ryabochkina, N. Sidorova, N. Tabachkova, T. Volkova. *Crystals* **11**, 2, 83 (2021).
- [42] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 11, 2885 (1998).
- [43] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold, K.G. Nickel. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **13**, 1, 116 (2016).

Редактор Ю.Э. Кутаев