

02

## Особенности локальной структуры и транспортные свойства кристаллов $ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3$ и $ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3$

© М.А. Борик<sup>1</sup>, Т.В. Волкова<sup>2</sup>, И.Е. Курицина<sup>3</sup>, Н.А. Ларина<sup>2</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, В.А. Мызина<sup>1</sup>, П.А. Рябочкина<sup>2,¶</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991 Москва, Россия

<sup>2</sup> Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, 430005 Саранск, Россия

<sup>3</sup> Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

<sup>4</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, 119049 Москва, Россия

¶ e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru

Поступила в Редакцию 23.08.2018 г.

Методами оптической спектроскопии с использованием ионов  $Eu^{3+}$  в качестве спектроскопического зонда выявлены особенности локальной структуры кристаллов  $ZrO_2-Sc_2O_3-Y_2O_3$  и  $ZrO_2-Sc_2O_3-Yb_2O_3$ . Показано, что локальная структура этих кристаллов значительным образом влияет на их транспортные свойства.

DOI: 10.21883/OS.2019.02.47197.247-18

### Введение

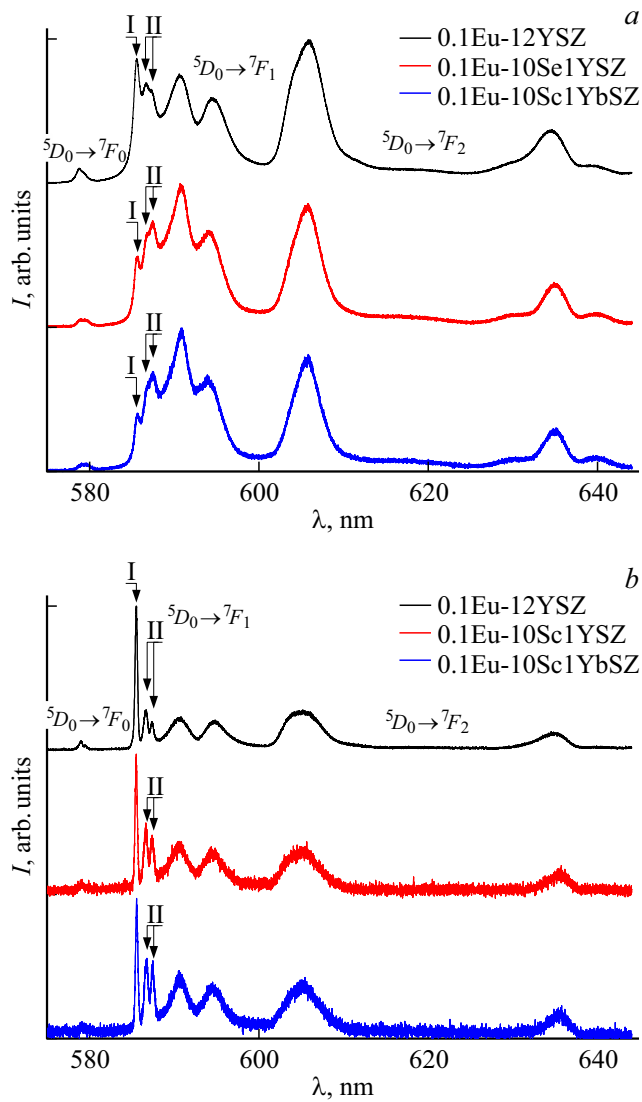
Твердые растворы на основе диоксида циркония используются в твердооксидных топливных элементах в качестве электролитических мембран. Наличие кислородных вакансий, образующихся при стабилизации высокотемпературных тетрагональной и кубической фаз диоксида циркония, обеспечивает ионную проводимость этих твердых растворов [1,2]. Для эффективной работы твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) материалы электролитических мембран должны обладать высокой кислород-ионной проводимостью, термодинамической и химической стабильностью при рабочих температурах, надежными механическими свойствами. Наиболее полно соответствует предъявляемым требованиям для использования в качестве электролитических мембран ТОТЭ стабилизированный оксидом иттрия диоксид циркония (YSZ). Ионная проводимость материалов на основе диоксида циркония зависит от многих факторов. Основными из них являются особенности фазового состава и локальной кристаллической структуры материалов, которые определяются видом и концентрацией стабилизирующих оксидов.

О влиянии фазового состава на ионную проводимость кристаллов на основе диоксида циркония отмечается в работах [3,4].

Авторами работ [5–8] показано, что на ионную проводимость наряду с особенностями фазового состава материала влияет также локальная кристаллическая структура. Авторы работ [5,6] на основе результатов моделирования выявили, что увеличение относительной доли вакансий, расположенных в первой координационной сфере по отношению к катиону стабилизиру-

ющего оксида, приводит к снижению ионной проводимости. На основании результатов исследования локальной структуры концентрационного ряда кристаллов  $(1-x-y)$  mol.%  $ZrO_{2-x}$  mol.%  $Y_2O_{3-y}$  mol.%  $Eu_2O_3$  ( $x = 2.7-38$ ,  $y = 0.1$ ) методами оптической спектроскопии и измерений их ионной проводимости нами экспериментально показано, что увеличение относительной доли ионов  $Y^{3+}$ , имеющих вакансию в первой координационной сфере, приводит к уменьшению ионной проводимости данных кристаллов [8].

Перспективными материалами для использования в качестве твердых электролитов наряду с твердыми растворами на основе диоксида циркония, стабилизированными оксидами иттрия или гадолиния, являются кристаллы диоксида циркония, стабилизированные оксидом скандия. Так, в работе [5] было показано, что ионная проводимость кристаллов  $ZrO_2-Sc_2O_3$  существенно выше ионной проводимости кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3$ . Однако для практического применения твердых электролитов на основе диоксида циркония необходимо, чтобы наряду с высокими значениями ионной проводимости они не испытывали деградацию в процессе эксплуатации. Для повышения стабильности характеристик и сохранения высокой проводимости твердых электролитов используют солегирование  $ZrO_2-Sc_2O_3$  оксидами иттрия и другими различными оксидами. С этой точки зрения значительный интерес представляют системы  $ZrO_2-Sc_2O_3$ , солегированные оксидами иттрия или редкоземельного элемента. Однако вопросы, относящиеся к выявлению взаимосвязи локальной структуры и ионной проводимости для данных твердых растворов, в настоящее время изучены недостаточно.



**Рис. 1.** Спектры люминесценции кристаллов 0.1Eu-12YSZ, 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, обусловленные переходами  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  ионов  $Eu^{3+}$  при возбуждении уровня  $^5D_1$  ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ );  $T = 300$  (a),  $77 \text{ K}$  (b).

В соответствии с этим целью настоящей работы являлось выявление взаимосвязи между локальной структурой кристаллов  $ZrO_2-10 \text{ mol.}\%Sc_2O_3-1 \text{ mol.}\%Y_2O_3-0.1 \text{ mol.}\%Eu_2O_3$ ,  $ZrO_2-10 \text{ mol.}\%Sc_2O_3-1 \text{ mol.}\%Yb_2O_3-0.1 \text{ mol.}\%Eu_2O_3$  и их ионной проводимостью.

### Характеристика объектов и методов исследования

Составы кристаллов, выбранных в качестве объектов исследования, и соответствующие им обозначения, используемые в дальнейшем, представлены в табл. 1.

Рост данных кристаллов осуществлялся на установке „Кристалл-407“ методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого индукционного на-

грева в холодном тигле диаметром 130 mm при скорости роста 10 mm/h. Рабочей атмосферой являлся воздух. В качестве исходных материалов использовали оксиды циркония, скандия, иттрия, иттербия, европия квалификации „ОСЧ“.

Исследование фазового состава кристаллов осуществлялось методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Bruker-8.

Образцы для спектроскопических исследований представляли собой полированные пластинки кристаллов составов, указанных в табл. 1. Регистрация спектров люминесценции при  $T = 300, 77 \text{ K}$  осуществлялась с помощью спектрометра FHR 1000 фирмы „Horiba“. В качестве приемника излучения использовался ФЭУ Hamamatsu R928. Возбуждение люминесценции на уровень  $^5D_1$  ионов  $Eu^{3+}$  осуществлялось излучением второй гармоники лазеров  $YVO_4:Nd$  ( $\lambda_{exc} = 532 \text{ nm}$ ),  $LiYF_4:Nd$  ( $\lambda_{exc} = 527 \text{ nm}$ ).

Исследование ионной проводимости кристаллов осуществлялось методом импедансной спектроскопии. Измерения проводились с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI1260 в частотном интервале 1 Hz–5 MHz при температуре 1173 K.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

Результаты исследования фазового состава и структуры методами рентгеновской дифрактометрии приведены в табл. 2. Однородные прозрачные кристаллы 10Sc1YSZ являются однофазными с кубической структурой. Опаляющиеся кристаллы 10Sc1YbSZ содержат две фазы и представляют собой смесь кубической и ромбоэдрической фаз.

В работе [9] нами были выполнены исследования локальной структуры концентрационного ряда кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$ . В ходе этих исследований показано, что локальное кристаллическое окружение ионов  $Eu^{3+}$  в твердых растворах  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  ( $C_{Y_2O_3} = 2.7-38 \text{ mol.}\%$ ), формируемое с участием кислородных вакансий, зависит от концентрации стабилизирующего оксида иттрия. Для концентрационного ряда данных твердых растворов были выявлены основные виды катионных позиций в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида  $Y_2O_3$ .

В твердых растворах с концентрациями  $Y_2O_3$  2.7 mol.% и 3.6 mol.% ионы  $Eu^{3+}$  преимущественно занимают позиции в центре восьмивершинника с симметрией локального окружения, близкой к  $D_{2d}$  (центры типа IV), которые характеризуются отсутствием кислородных вакансий в ближайших координационных сферах, а также позиции, которые координированы восьмью ионами кислорода в первой координационной сфере, но имеют кислородную вакансию во второй координационной сфере. Локальная симметрия таких

**Таблица 1.** Состав исследованных кристаллов и соответствующие им обозначения

№	Состав исследованных кристаллов	Обозначение кристалла
1	88.9 mol.% ZrO <sub>2</sub> –10 mol.% Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1 mol.% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –0.1 mol.% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1Eu-10Sc1YSZ
2	88.9 mol.% ZrO <sub>2</sub> –10 mol.% Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –1 mol.% Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –0.1 mol.% Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1Eu-10Sc1YbSZ

**Таблица 2.** Фазовый состав и параметры решетки исследуемых кристаллов по данным рентгеновской дифрактометрии

Образец		Фазовый состав	Пространственная группа	Параметры решетки	
				<i>a</i> , nm	<i>c</i> , nm
0.1Eu-10Sc1YSZ	Прозрачный	C	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	0.5096(5)	
0.1Eu-10Sc1YbSZ	Мутный	C	<i>Fm</i> 3 <i>m</i>	0.5096(5)	0.9005(5)
		R	<i>R</i> 3 <i>m</i>	0.3560(5)	

Примечание. C — кубическая модификация ZrO<sub>2</sub>; R — ромбоэдрическая модификация ZrO<sub>2</sub>.

центров является низкой и соответствует *C*<sub>1</sub> (центры типа II).

С увеличением концентрации стабилизирующего оксида выше 8 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастает относительная доля оптических центров ионов Eu<sup>3+</sup>, имеющих кислородную вакансию в первой координационной сфере, и расположенных в окружении семи ионов кислорода (центры типа I). Локальная симметрия таких центров соответствует *C*<sub>3*v*</sub>. Наличие искажений в центрах, ближайших к первой координационной сфере, приводит к понижению их локальной симметрии.

Для кристаллов ZrO<sub>2</sub> с концентраций оксида-стабилизатора 30, 38 mol.% характерны оптические центры ионов Eu<sup>3+</sup> типа III, которые имеют две кислородные вакансии в диагональных позициях на грани кубической кристаллической решетки. Позиции ионов Eu<sup>3+</sup> для центров типа III аналогичны позициям ионов Y<sup>3+</sup> с точечной симметрией *C*<sub>2</sub> в структуре Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (дефекты Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-типа). Также для данных кристаллов характерно наличие оптических центров с кислородной вакансией как в первой, так и в ближайших к ней координационных сферах.

Результаты исследования локальной структуры кристаллов ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные нами ранее в работе [9] и кратко описанные выше, мы использовали для анализа спектров люминесценции, полученных для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ и 0.1Eu-10Sc1YbSZ.

На рис. 1, *a, b* представлены спектры люминесценции кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, а также кристаллов ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с концентрацией стабилизирующего оксида Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, равной 12 mol.%, обусловленные переходами <sup>5</sup>*D*<sub>0</sub> → <sup>7</sup>*F*<sub>0</sub>, <sup>5</sup>*D*<sub>0</sub> → <sup>7</sup>*F*<sub>1</sub> и <sup>5</sup>*D*<sub>0</sub> → <sup>7</sup>*F*<sub>2</sub> ионов Eu<sup>3+</sup> при возбуждении на уровень <sup>5</sup>*D*<sub>1</sub> этих ионов ( $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ ) при *T* = 300 и 77 К, соответственно. Концентрация Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кристаллах ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так же как и в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, составляла 0.1 mol.%. Для единообразия в тексте статьи и со-

ответствующих подписях к рисункам для кристалла ZrO<sub>2</sub>–12 mol.% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–0.1 mol.% Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> будет использоваться обозначение 0.1Eu-12YSZ.

Из рис. 1, *a, b* видно, что количество линий в спектре люминесценции, обусловленных переходом <sup>5</sup>*D*<sub>0</sub> → <sup>7</sup>*F*<sub>1</sub>, как для кристалла 0.1Eu-12YSZ, так и для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ и 0.1Eu-10Sc1YbSZ больше числа максимально возможного расщепления данного уровня на штарковские компоненты, равного 3. Данный факт свидетельствует о том, что соответствующие спектры представляют собой суперпозицию спектральных линий, принадлежащих различным оптическим центрам ионов Eu<sup>3+</sup>.

Согласно [9], линия с максимумом 585.5 nm в спектре люминесценции кристалла 0.1Eu-12YSZ, обусловленном переходом <sup>5</sup>*D*<sub>0</sub> → <sup>7</sup>*F*<sub>1</sub> ионов Eu<sup>3+</sup> и зарегистрированном при *T* = 300 К при возбуждении излучением с  $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ , относится к оптическому центру типа I. Этот тип центра представляет собой ион Eu<sup>3+</sup>, находящийся в центре кислородного семивершинника. Линии с максимумами 586.7 и 587.3 nm относятся к оптическим центрам типа II, у которых отсутствуют вакансии в первой координационной сфере иона Eu<sup>3+</sup>, но присутствуют во второй.

Анализ спектров люминесценции для перехода <sup>5</sup>*D*<sub>0</sub> → <sup>7</sup>*F*<sub>1</sub> ионов Eu<sup>3+</sup> кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, зарегистрированных при возбуждении уровня <sup>5</sup>*D*<sub>1</sub> ионов Eu<sup>3+</sup> при *T* = 300 и 77 К, свидетельствует о том, что для них характерно наличие тех же спектральных линий, что и для аналогичных спектров кристаллов 0.1Eu-12YSZ. При этом отношение интенсивностей спектральных линий, принадлежащих различным оптическим центрам ионов Eu<sup>3+</sup> в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, отличается по сравнению с кристаллами 0.1Eu-12YSZ. Так, в спектре люминесценции, показанном на рис. 1, *a*, интенсивность линии, соответствующей оптическому центру I, для кристалла 0.1Eu-12YSZ выше интенсивности линий, со-

ответствующих оптическим центрам II. Наоборот, для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ интенсивности линий, соответствующие оптическим центрам II, выше интенсивности линии, соответствующей оптическим центрам типа I. Из спектров, приведенных на рис. 1, *b*, следует, что для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ значение отношения интенсивностей линий для центров I и II меньше по сравнению с аналогичным значением для кристаллов 0.1Eu-12YSZ.

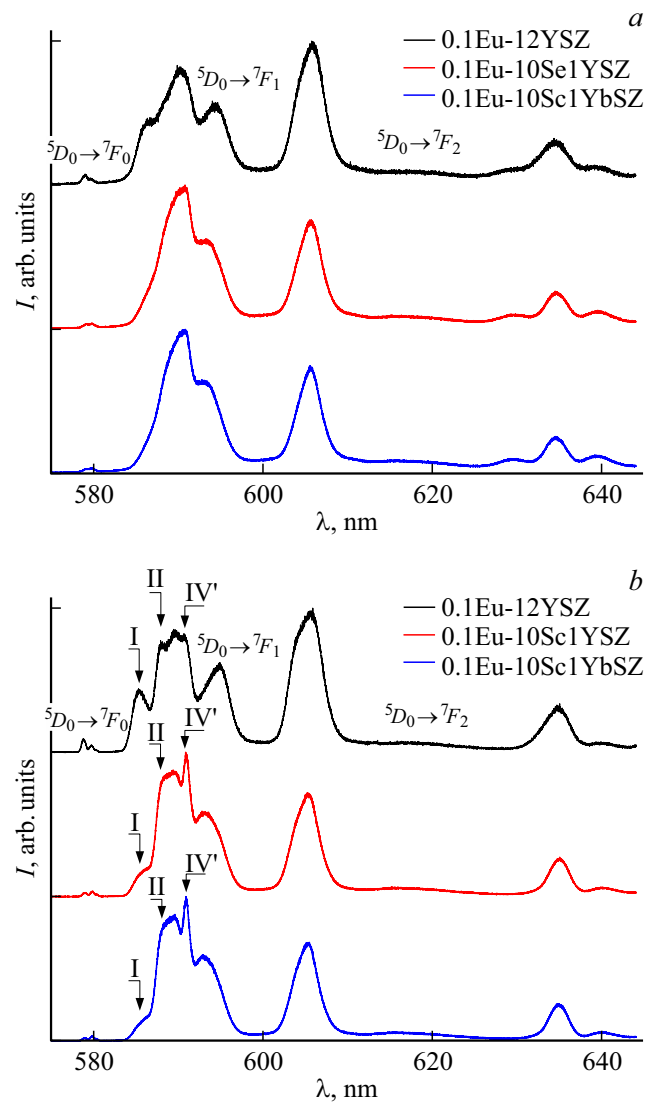
Результаты сравнительного анализа спектров люминесценции, представленных на рис. 1, *a, b*, позволяют заключить, что в отличие от кристаллов 0.1Eu-12YSZ в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ относительная доля оптических центров ионов  $Eu^{3+}$ , расположенных в центре кислородных восьмивершинников и имеющих вакансию во второй координационной сфере, выше по сравнению с оптическими центрами  $Eu^{3+}$ , у которых в ближайшем окружении находятся семь ионов кислорода.

На рис. 2, *a, b* представлены спектры люминесценции для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, а также кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3-Eu_2O_3$  с концентрацией стабилизирующих оксидов  $Y_2O_3$ , равной 12 mol.%, обусловленные переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ионов  $Eu^{3+}$  при возбуждении на уровень  ${}^5D_1$  ( $\lambda_{exc} = 527$  nm) этих ионов при  $T = 300$  и 77 K соответственно.

В спектрах люминесценции кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, зарегистрированных при возбуждении на уровень  ${}^5D_1$  ионов  $Eu^{3+}$  с  $\lambda_{exc} = 527$  nm при  $T = 77$  K, отчетливо проявляется линия с максимумом 590.9 nm, соответствующая оптическим центрам, обозначенными нами как IV'. Эти оптические центры характерны для кристаллов на основе диоксида циркония при увеличении в них количества вакансий кислорода. Они являются аналогом центров типа IV, которые выявлены нами ранее в тетрагональных кристаллах на основе  $ZrO_2$  с концентрацией стабилизирующего оксида менее 4 mol.% [9]. Для центров, обозначенных нами как IV', с координационным числом по кислороду 8 характерно отсутствие вакансий в ближайшей к иону  $Eu^{3+}$  координационной сфере и ее присутствие только в дальних координационных сферах. Такие центры характеризуются достаточно высокой симметрией локального окружения.

Анализ спектров люминесценции, приведенных на рис. 2, *b* также выявляет, что для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ по сравнению с кристаллами 0.1Eu-12YSZ относительная доля ионов  $Eu^{3+}$  с координационным числом по кислороду 8 и имеющих вакансию во второй координационной сфере, выше доли оптических центров  $Eu^{3+}$ , расположенных в центре кислородного семивершинника.

Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ионов  $Eu^{3+}$  удовлетворяет правилу отбора  $\Delta J \leq 2$  и является сверхчувствительным [10–12]. На примере исследования интенсивно-



**Рис. 2.** Спектры люминесценции кристаллов 0.1Eu-12YSZ, 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, обусловленные переходами  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  ионов  $Eu^{3+}$  при возбуждении уровня  ${}^5D_1$  ( $\lambda_{exc} = 527$  nm);  $T = 300$  (a), 77 K (b).

стей переходов редкоземельных ионов в кристаллах со структурой граната [13–15] нами было выявлено, что интенсивность сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов зависит от симметрии окружения этих ионов, и она значительно выше, если локальная симметрия редкоземельного иона является низкой. Переход  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ионов  $Eu^{3+}$  имеет магнитодипольную природу и является нечувствительным к изменению кристаллического окружения. В соответствии с этим анализ значений отношения интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  и  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ионов  $Eu^{3+}$  в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, 0.1Eu-12YSZ может дать информацию о том, в каком из этих кристаллов относительная доля более высокосимметричных центров будет выше.

**Таблица 3.** Отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , оцененное из спектров люминесценции с  $\lambda_{\text{exc}} = 532$  и  $527$  nm при  $T = 300$  и  $77$  K

Кристалл	$\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm		$\lambda_{\text{exc}} = 527$ nm	
	$T = 300$ K	$T = 77$ K	$T = 300$ K	$T = 77$ K
0.1Eu-10Sc1YSZ	0.9	1.0	1.0	0.8
0.1Eu-10Sc1YbSZ	0.9	1.0	0.9	0.7
0.1Eu-12YSZ	1.3	1.1	1.2	1.0

**Таблица 4.** Значения ионной проводимости  $\sigma$  (в  $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$ ) кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, 0.1Eu-12YSZ при  $1173$  K

Кристалл	Ионная проводимость
0.1Eu-10Sc1YSZ	0.168
0.1Eu-10Sc1YbSZ	0.199
0.1Eu-12YSZ	0.016

Из табл. 3 следует, что как при  $T = 300$  K, так и при  $T = 77$  K отношения интегральных интенсивностей для переходов  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  и  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ и 0.1Eu-10Sc1YbSZ ниже по сравнению с кристаллами 0.1Eu-12YSZ. Это свидетельствует о том, что относительная доля более высокосимметричных оптических центров, к которым относятся центры IV', выше в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ и 0.1Eu-10Sc1YbSZ по сравнению с кристаллами 0.1Eu-12YSZ.

Обобщая результаты сравнительного анализа спектроскопических исследований кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ и 0.1Eu-12YSZ, можно сделать вывод о том, что относительная доля катионов стабилизирующих оксидов, имеющих кислородную вакансию в первой координационной сфере, в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ меньше по сравнению с кристаллами 0.1Eu-12YSZ. Данный факт повышает вероятность того, что относительная доля ионов  $Zr^{4+}$ , имеющих вакансию кислорода в первой координационной сфере, будет выше у кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ и 0.1Eu-10Sc1YbSZ по сравнению с кристаллами 0.1Eu-12YSZ. В соответствии с этим согласно результатам работ [5,7], ионная проводимость кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ должна быть выше по сравнению с аналогичной величиной для кристаллов 0.1Eu-12YSZ.

Значения ионной проводимости, измеренные для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ, 0.1Eu-12YSZ при  $T = 1173$  K, представлены в табл. 4. Из таблицы следует, что значения ионной проводимости для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YbSZ, 0.1Eu-10Sc1YSZ выше соответствующего значения для кристаллов 0.1Eu-12YSZ, что находится в полном соответствии с результатами

исследования локальной структуры данных кристаллов, представленными выше.

## Заключение

Таким образом, в настоящей работе при использовании иона  $\text{Eu}^{3+}$  в качестве спектроскопического зонда выявлены особенности локальной структуры кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ. Показано, что аналогично кристаллам 0.1Eu-12YSZ для кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ характерно наличие основных типов оптических центров  $\text{Eu}^{3+}$ , обозначенных как I, II, IV'. Для оптических центров I характерно наличие вакансии кислорода в первой координационной сфере. Оптические центры II характеризуются отсутствием вакансии в первой координационной сфере и ее присутствием во второй координационной сфере. Для оптических центров IV' вакансии кислорода присутствуют лишь в дальних координационных сферах.

Относительная доля семикоординированных по кислороду катионных позиций ( $\text{Sc}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ ниже по сравнению с катионными позициями ( $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ) в кристаллах 0.1Eu-12YSZ. Другими словами, в кристаллах 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ выше доля позиций трехвалентных катионов, в первой координационной сфере которых кислородные вакансии отсутствуют, а присутствуют либо во второй координационной сфере, либо в более дальних сферах. Это в меньшей степени, чем для твердых растворов 0.1Eu-12YSZ, способствует образованию дефектных комплексов, приводящих к снижению кислород-ионной проводимости, и обеспечивает более высокие значения ионной проводимости кристаллов 0.1Eu-10Sc1YSZ, 0.1Eu-10Sc1YbSZ по сравнению с кристаллами 0.1Eu-12YSZ.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ, проект № 16-02-00457\_a и Министерства образования и науки РФ (Проект 1.4926.2017/VU).

## Список литературы

- [1] Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 369 с.
- [2] Пятенко Ю.А. // ДАН СССР. 1967. Т. 173. С. 634.
- [3] Borik M.A., Bredikhin S.I., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu., Volkova T.V. // Material Letters. 2017. V. 205. P. 186.
- [4] Borik M.A., Bredikhin S.I., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich P.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Y. // J. Am. Ceram. Soc. 2017. V. 100. P. 5536.
- [5] Catlow C.R.A. // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 67.
- [6] Yugami H., Koike A., Ishigame M. // Phys. Rev. B. 1991. V. 44. N 17. P. 9214.
- [7] Заводинский В.Г. // ФТТ. 2004. Т. 46. С. 441.

- [8] Borik M.A., Volkova T.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Myzina V.A., Ryabochkina P.A., Tabachkova N.Yu. // J. Alloys and Compounds. 2019. V. 770. P. 320–326.
- [9] Борик М.А., Волкова Т.В., Ломонова Е.Е., Мызина В.А., Рябочкина П.А., Табачкова Н.А., Чабушкин А.Н. Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 4. С. 599.
- [10] Krupke W.F. // Phys. Rev. 1966. V. 145. P. 325.
- [11] Judd B.R. // J. Chem. Phys. 1966. V. 44. P. 839.
- [12] Mason S.F., Peacock R.D., Stewart B. // Mol. Phys. 1975. V. 30. P. 1839.
- [13] Белова И.А., Больщиков Ф.А., Воронько Ю.К., Малов А.В., Попов А.В., Рябочкина П.А., Соболев А.А., Ушаков С.Н. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 9. P. 1552.
- [14] Большакова Е.В., Малов А.В., Рябочкина П.А., Ушаков С.Н., Нищев К.Н. // Опт. и спектр. 2011. Т. 110. № 6. P. 963.
- [15] Ryabochkina P.A., Antoshkina S.A., Bolshakova E.V., Ivanov M.A., Kochurihin V.V., Malov A.V., Ushakov S.N., Shchuchkina N.V., Nischev K.N. // J. Luminescence. 2012. V. 132. P. 1900.