

Фазовый состав, микроструктура и электропроводность твердых электролитов $\text{HfO}_2\text{—R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$)

© А.Н. Мещерских^{1,2}, А.А. Кольчугин^{1,2}, Б.Д. Антонов¹, Л.А. Дунюшкина¹

¹ Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

² Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, Россия

E-mail: man@ihite.uran.ru

Поступила в Редакцию 23 июля 2019 г.

В окончательной редакции 23 июля 2019 г.

Принята к публикации 9 августа 2019 г.

Изучено влияние добавки 11 mol% R_2O_3 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) на фазовый и элементный состав, микроструктуру и электропроводность оксида гафния. При введении в HfO_2 всех добавок, за исключением скандия, образуются твердые растворы с кубической структурой типа флюорита. Образец $\text{HfO}_2\text{—Sc}_2\text{O}_3$ представляет собой фазу $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$, имеющую решетку типа флюорита с ромбоэдрическими искажениями, претерпевающую обратимые изменения в кубическую структуру при температуре $\sim 760^\circ\text{C}$. Установлено, что природа допанта практически не влияет на микроструктуру керамики $\text{HfO}_2\text{—R}_2\text{O}_3$; все образцы являются крупнокристаллическими с размером зерна до $10\ \mu\text{m}$. Показано, что проводимость образцов $\text{HfO}_2\text{—R}_2\text{O}_3$ определяется объемом зерен. Наиболее перспективными материалами для применения в качестве твердооксидного электролита являются составы $\text{HfO}_2\text{—Tm}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{—Yb}_2\text{O}_3$, в которых высокая проводимость сочетается со структурной устойчивостью.

Ключевые слова: оксид гафния, твердооксидный электролит, редкоземельные элементы, электропроводность, термическое расширение, фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48752.557

1. Введение

Оксид гафния (HfO_2) является технологически важным керамическим материалом благодаря исключительным физико-химическим характеристикам, таким как высокая химическая и термическая стабильность, большая ширина запрещенной зоны (5.5–6 eV), высокая диэлектрическая постоянная (22–25), высокая напряженность пробоя (3.9–6.7 MV/cm), высокий коэффициент поглощения нейтронов [1–5]. Физико-химические свойства диоксида гафния очень похожи на свойства его структурного аналога — оксида циркония (ZrO_2) [6]. В то же время, твердые электролиты на основе HfO_2 обладают более высокой механической прочностью и химической стабильностью в сильно восстановительных атмосферах без возникновения электронной проводимости [7,8]. Оксиды на основе HfO_2 могут применяться в твердооксидных топливных элементах как электролит [9] или в качестве защитного подслоя, предотвращающего восстановление электролита на основе оксида церия в восстановительных атмосферах [10], как кислородный сенсор [11], подзатворный диэлектрик [12,13], сцинтиллятор и рентгеновский люминофор [14,15]. Керамика на основе оксида гафния, благодаря низкой летучести, а также термической и химической устойчивости находит широкое применение в различных областях современной техники: от огнеупорных покрытий до оптических материалов [16–18].

Недопированный HfO_2 , как и ZrO_2 , имеет моноклинную кристаллическую структуру, претерпевающую превращение в тетрагональную при температуре выше 1600°C , а затем при температуре около 2700°C переходит в кубическую структуру типа флюорита [19]. Фазовые переходы сопровождаются возникновением значительных напряжений растяжения-сжатия, которые обычно приводят к растрескиванию образцов [20,21].

Электропроводность моноклинной модификации HfO_2 является смешанной дырочно-ионной и изменяется в зависимости от состава газовой фазы: в окислительных условиях преобладает электронный (p -типа) перенос, в восстановительной атмосфере величины общей и электронной проводимости существенно снижаются [3].

Кубический оксид гафния обладает более высокой проводимостью по сравнению с низкотемпературными модификациями, однако значительно уступающей проводимости кубического ZrO_2 . Замещение ионов гафния редкоземельными и щелочноземельными элементами позволяет стабилизировать структуру флюорита при более низких температурах [9,18] и, кроме того, приводит к увеличению кислород-ионной проводимости благодаря росту концентрации кислородных вакансий [22]. Твердые растворы на основе кубической модификации HfO_2 образуют так называемую структуру дефектного флюорита и являются твердыми электролитами, представляющими интерес с точки зрения применения в электрохимических устройствах [23].

Влияние допирования HfO_2 редкоземельными элементами на электропроводность изучалось в ряде работ. Так, в работе [9] показано, что в системе $\text{HfO}_2\text{--R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Lu}, \text{Ho}, \text{Gd}, \text{Sm}, \text{Yb}, \text{Y}$ и Sc) ионная проводимость уменьшается с увеличением радиуса допанта. Аналогичный результат получен в работе [24] для системы $\text{HfO}_2\text{--}10\text{ mol}\% \text{R}_2\text{O}_3$, ($\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Среди допированных $\text{HfO}_2\text{--R}_2\text{O}_3$ ($\text{R} = \text{Sm}_2\text{O}_3, \text{Yb}_2\text{O}_3$ и Y_2O_3), наибольшая проводимость была получена для $10\text{ mol}\%$ [9].

Для дефектного флюорита, в отличие от структуры идеального флюорита, характерно наличие анионных вакансий. В идеальном флюорите с общей формулой AO_2 катионы А занимают позиции, координированные восемью ионами кислорода, а ионы кислорода находятся в тетраэдрически координированных катионами А позициях. Элементарная ячейка идеального флюорита содержит 4 формульных единицы AO_2 (A_4O_8). При замещении иона Hf^{4+} ионом R^{3+} образуются вакансии кислорода $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$, причем для сохранения электронейтральности решетки концентрация вакансий должна быть вдвое меньше концентрации дефектов замещения R'_{Hf} : $[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] = 2[\text{R}'_{\text{Hf}}]$. Когда одна из восьми позиций кислорода в элементарной ячейке вакантна, что соответствует формуле A_4O_7 , структура флюорита превращается в родственную структуру типа пирохлора $\text{A}_2\text{R}_2\text{O}_7$, что сопровождается снижением проводимости [25]. Для создания структуры дефектного флюорита в системе $\text{HfO}_2\text{--R}_2\text{O}_3$ с оптимальной концентрацией вакансий кислорода, и, следовательно, высокой проводимостью, содержание оксида R_2O_3 должно находиться в интервале от 8 до 14 mol% [9].

Известно, что в керамических оксидных электролитах ионная проводимость, как правило, сдерживается межзерненным сопротивлением, которое на несколько порядков может превосходить сопротивление объема зерен [26–28]. Однако, насколько известно авторам, в литературе данные по межзерненному сопротивлению систем $\text{HfO}_2\text{--}11\text{ mol}\% \text{R}_2\text{O}_3$ не представлены.

Настоящая работа сфокусирована на комплексном исследовании влияния допирования оксида гафния редкоземельными элементами R ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Tm}, \text{Er}, \text{Ho}, \text{Y}$) в количестве 22 mol% (или 11 mol% R_2O_3) на его структурные, термомеханические и электрические свойства.

2. Экспериментальная часть

2.1. Синтез и спекание керамики

Синтез $\text{Hf}_{0.78}\text{R}_{0.22}\text{O}_{1.89}$ (HfO ; $\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$) проводили по многоступенчатой твердофазной технологии. В качестве исходных реактивов использовали HfO_2 („ос.ч.“), Er_2O_3 (99.99%), Lu_2O_3 (99.99%), Tm_2O_3 (99.99%), Yb_2O_3 (99.99%), Y_2O_3 (99.993%), Sc_2O_3 (99.9%), Ho_2O_3 (99.99%).

Исходные компоненты смешивали в необходимой пропорции в лейкосапфировой ступке в этиловом спирте. Предварительные этапы синтеза проводили на скомпактированных образцах при 1200°C (1 h) с последующим перетиранием и повторением. Четвертый и пятый циклы проводили при 1400°C (1 h) на перетертых порошках. Последний цикл проводили на компактированных в виде таблеток под давлением $P = 200\text{ MPa}$ образцах при 1750°C (10 h). Охлаждение до 400°C осуществлялось со скоростью 300°C в час, далее — в режиме свободного охлаждения печи. Плотность спеченных образцов составляла $\sim 85\%$ от теоретической.

2.2. Методы аттестации и исследования керамики

Фазовый состав и структуру синтезированных образцов исследовали методом рентгенофазового анализа (РФА) при комнатной температуре (DMAX 2200, Rigaku, Япония) в CuK_α -излучении с монохроматором в интервале углов $15\text{--}85^\circ$ с шагом 0.02° . Высокотемпературные рентгеновские исследования проводили в диапазоне температур $700\text{--}820^\circ\text{C}$ (режим нагрева $10^\circ\text{C}/\text{min}$) в интервале углов $25\text{--}75^\circ$ с шагом 0.02° .

Дилатометрические измерения проводили на кварцевом дилатометре с использованием цифрового измерителя „Tesatron ТТ-80“ с измерительным щупом „TESA GT 21HP“ на образцах длиной $\sim 15\text{ mm}$ и программируемым терморегулятором „Термодат-16“ на воздухе в интервале температур $100\text{--}850^\circ\text{C}$ со скоростью нагрева $2^\circ\text{C}/\text{min}$, среднеквадратичная погрешность составляла $0.01\text{--}0.05\%$.

Микроструктуру и элементный состав образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) при помощи электронного микроскопа MIRA 3 LMU (Tescan) с энергодисперсионным микроанализатором INCA Energy 350/X-max 80 (Oxford Instruments). Для исследования методом РЭМ поверхность образцов шлифовали с использованием алмазных паст зернистостью до $1/0\text{ }\mu\text{m}$ (ТУ-2-037-506-85), после чего проводили термическое травление при температуре 1400°C (4 h) для выявления зёрненной структуры.

Для измерения электропроводности НРО были изготовлены симметричные ячейки, на которые, методом окрашивания, были нанесены и припечены при 1100°C (2 h) платиновые электроды. Измерения проводились методом электрохимического импеданса, с использованием импедансметра Parstat 2273 в интервале частот $0.1\text{ Hz--}1\text{ MHz}$ при амплитуде возбуждающего сигнала 30 mV , на воздухе в температурном интервале температур $350\text{--}800^\circ\text{C}$ с шагом 50°C , с выдержкой при каждой температуре — 1 h. Анализ спектров импеданса проводился методами эквивалентных схем и распределения времен релаксации при помощи программного обеспечения Zview и плагина DRTtools для Matlab [29].

Чтобы исключить влияние пористости образцов из анализа, значения общей проводимости были скорректи-

Ионный радиус допанта, параметр решетки, энергия активации и проводимость образцов $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$

Добавка	Ri, nm	Параметр решетки, nm	Ea, eV	$\sigma_{800} \cdot 10^2$, S/cm	$\sigma_{600} \cdot 10^4$, S/cm
Sc	0.87	—	1.11 1.62	4.34	1.49
Lu	0.977	5.11	1.25	1.01	6.79
Yb	0.985	5.12	1.23	1.04	7.38
Tm	0.994	5.12	1.22	1.12	8.62
Er	1.004	5.13	1.24	0.80	5.02
Y	1.019	5.14	1.23	0.57	3.41
Ho	1.015	5.14	1.24	0.98	5.86

рованы на нулевую пористость с помощью следующего выражения [30]:

$$\sigma = \sigma_p \frac{1 + \frac{p}{2}}{(1 - p)^{2/3}}, \quad (1)$$

где p — пористость образца ($0 < p < 1$), σ и σ_p — проводимости плотного и пористого образца соответственно.

3. Результаты и обсуждение

По данным РФА, при введении в HfO_2 всех добавок, за исключением Sc, образуются твердые растворы с кубической структурой типа флюорита CaF_2 (рис. 1, *a*). Образец HScO представляет собой фазу $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$ (рис. 1, *b*), имеющую решетку типа флюорита с ромбоэдрическими искажениями, подобно β -фазе в системе $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ [31]. В однофазных твердых растворах HRO наблюдается увеличение параметра решетки с ростом радиуса допанта (рис. 2), что согласуется с данными работы [32], а также с общими представлениями. Параметры решетки приведены в таблице.

Все исследуемые образцы имеют крупнозернистую микроструктуру с размером зерен до $10 \mu\text{m}$. Для иллюстрации на рис. 3 приведены микрофотографии образцов HRO ($R = \text{Sc, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Y}$).

Таким образом, природа допанта не оказывает заметного влияния на рост зерен в керамике. Элементный состав образцов, согласно данным энергодисперсионной спектроскопии, однороден и соответствует номинальному — $\text{Hf}_{0.78}\text{R}_{0.22}\text{O}_{2-\delta}$.

На рис. 4 представлены примеры типичных годографов импеданса для образца HfO_2 . Для всех образцов спектры импеданса имеют одинаковую тенденцию.

При высоких температурах $750\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 4, *a* и *b*), все спектры имеют форму асимметричных деформированных полуокружностей и могут быть обработаны эквивалентной схемой из последовательно соединенных общего сопротивления электролита R_{el} (соответствует

отрезку, отсекаемому по оси действительных значений, в высокочастотном интервале) и последовательно соединенных (R–CPE)-цепочек, относящихся к отклику

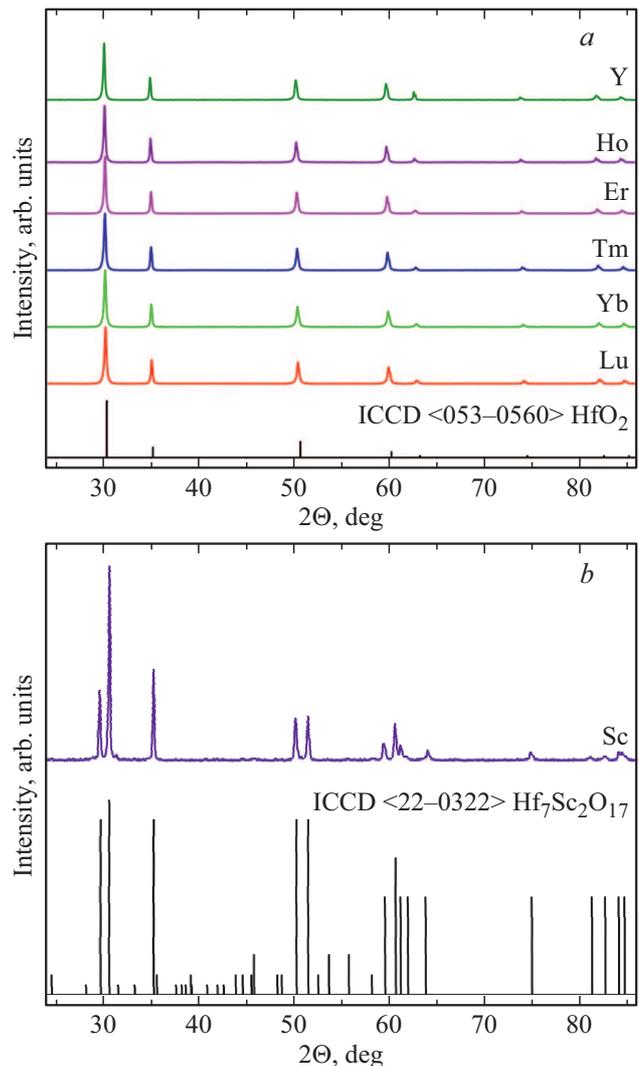


Рис. 1. Рентгенограммы: *a*) HRO, где $R = \text{Lu, Yb, Tm, Er, Y, Ho}$; *b*) HScO .

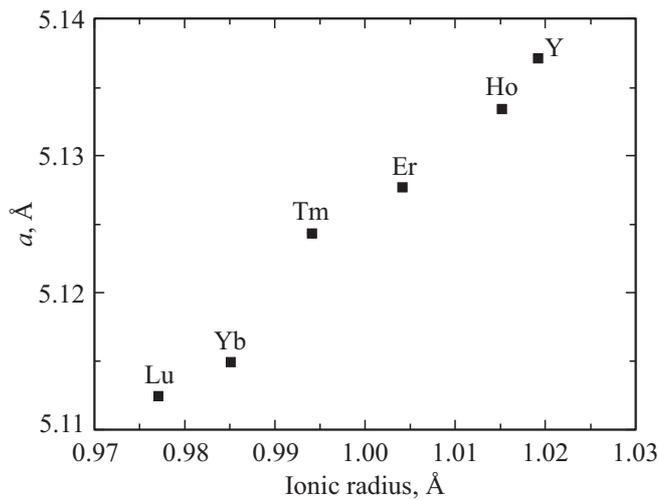


Рис. 2. Зависимость параметра решетки HRO (где R = Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) от ионного радиуса допанта.

электрода ($C \gtrsim 10^{-6} \text{ F/cm}^2$). В высокочастотной области также наблюдается небольшой „хвост“ — фрагмент высокочастотной полуокружности, которая более четко прорисовывается при снижении температуры и соответствует отклику электролита.

При 500°C (рис. 4, c) спектр представляет собой ассиметричную дугу, относящуюся к отклику электролита, и низкочастотный хвост электродного отклика, который уходит в бесконечность. С дальнейшим понижением температуры на спектры накладывается много помех, что затрудняет однозначный анализ путем экстраполяции низкочастотной окружности на ось действительных значений или методом эквивалентных схем. Потому, в

этом случае, уместнее использовать метод распределения времен релаксации (DRT), который, как известно, демонстрирует высокую разрешающую способность и устойчивость к шумам на спектрах импеданса [33] в совокупности с методом эквивалентных схем.

DRT анализ (рис. 4, e) показал, что в спектре импеданса при 500°C отклики, отвечающие объему ($C \sim 10^{-10} \text{ F/cm}^2$) и границам ($C \sim 10^{-8} \text{ F/cm}^2$) зерен, перекрываются, что обусловлено близостью времен релаксации откликов электрохимической ячейки, вклад границ много меньше вклада объема зерен, о чем свидетельствует площадь под пиками DRT. На основании чего, можно заключить, что отсутствие на годографах импеданса при высоких температурах релаксационных процессов, соответствующих отклику границ зерен, а также, тот факт, что сопротивление границ зерен много меньше сопротивления объема, обусловлено крупнозернистой структурой исследуемой керамики. Следовательно, проводимость электролитов HRO определяется переносом заряда в объеме зерен.

Температурные зависимости проводимости HRO в координатах Аррениуса представлены на рис. 5. Полученные зависимости близки к линейным, за исключением состава HScO, который демонстрирует излом вблизи 700°C , значительно возрастая в высокотемпературной области. Такое поведение проводимости может быть связано с фазовым переходом. Величины энергии активации проводимости системы HRO ($R = \text{Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}$) в температурном интервале $350\text{--}800^\circ\text{C}$ близки и составляют $1.23 \pm 2 \text{ eV}$, для HScO — 1.11 eV в интервале $350\text{--}650^\circ\text{C}$ и 1.62 eV в интервале $700\text{--}800^\circ\text{C}$ (таблица). Для сравнения на рис. 5 приведена проводимость электролита из диоксида циркония, допированного иттрием (YSZ), представленная в работе [34]. Можно видеть, что

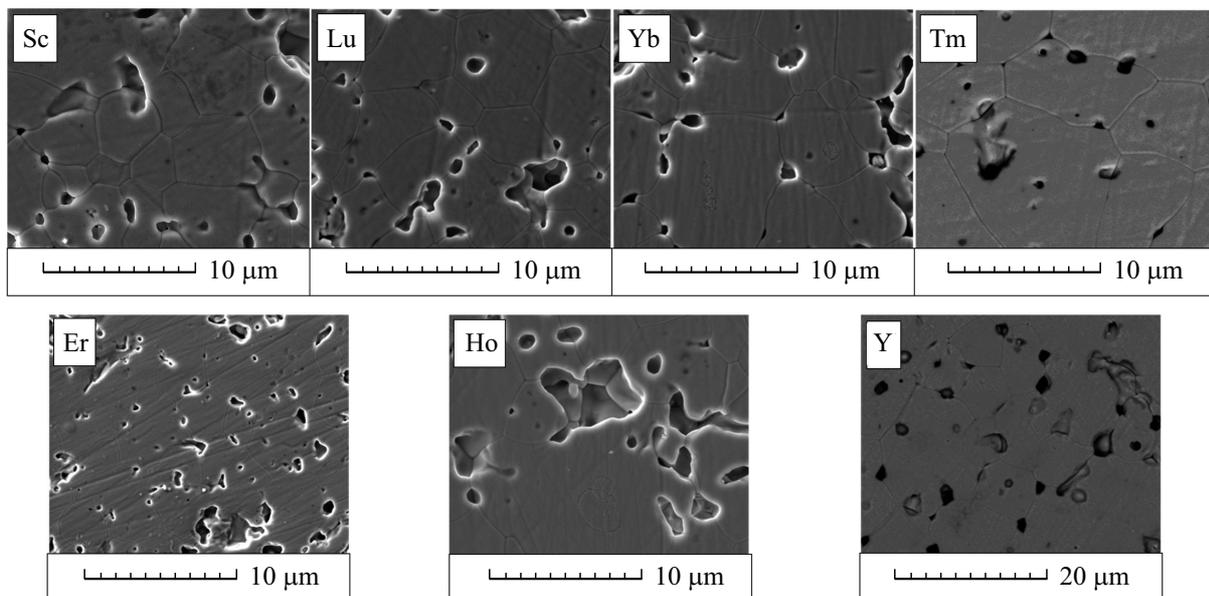


Рис. 3. Микрофотографии образцов HRO ($R = \text{Tm, Y, Yb, Sc}$).

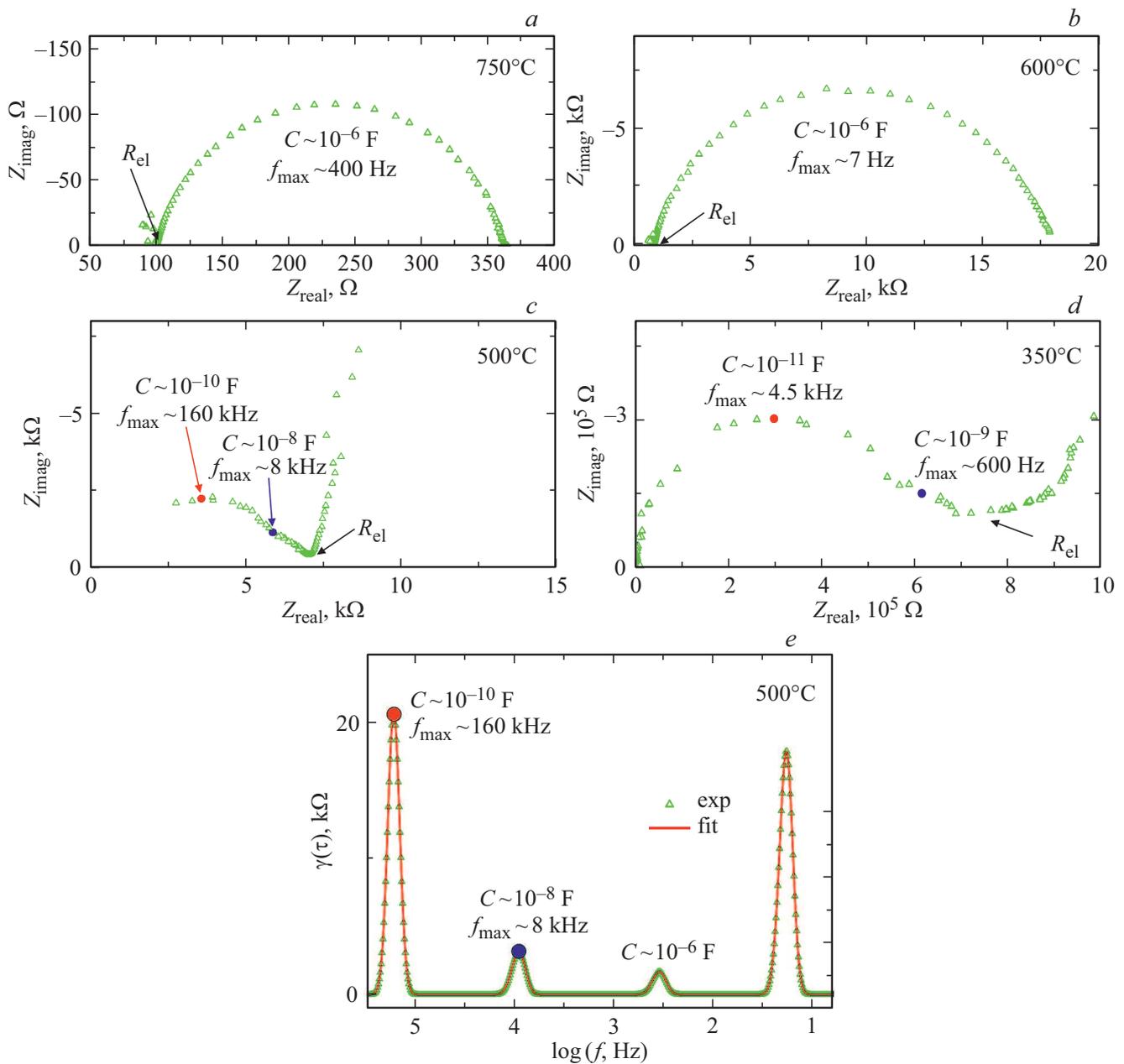


Рис. 4. Спектры импеданса HfO (a-d) при разных температурах и спектр DRT при 500°C (e).

проводимость наиболее проводящих составов системы HfO незначительно уступает проводимости YSZ.

Для уточнения существования фазового перехода были проведены dilatометрические измерения образцов, допированных Sc, Tm и Ho (рис. 6).

Температурные зависимости относительного удлинения (рис. 6, a) показывают линейный ход для образцов с Tm и Ho, для образца со Sc наблюдается излом при температуре выше 700°C . На температурной зависимости ТКЛР для HfO (рис. 6, b) наблюдается пик при температуре 760°C , что согласуется с поведением электропроводности. Возможно, такое поведение связано с наличием фазового перехода.

Для установления существования фазового перехода в HfO были проведены высокотемпературные рентгеновские исследования. По данным высокотемпературного РФА (рис. 7), можно видеть, что при температуре 700°C HfO сохраняет структуру типа флюорита с ромбоэдрическими искажениями, а при 800°C структура превращается в кубическую ($Fm-3m$). После охлаждения структура возвращается в исходное состояние — структуру флюорита с ромбоэдрическими искажениями. Таким образом, на основе данных по проводимости, термическому расширению и РФА можно заключить, что фазовый переход в HfO происходит при температуре $\sim 760^{\circ}\text{C}$.

Из рис. 8, на котором представлены изотермы проводимости системы HRO в зависимости от ионного радиуса допанта, следует, что при высоких температурах

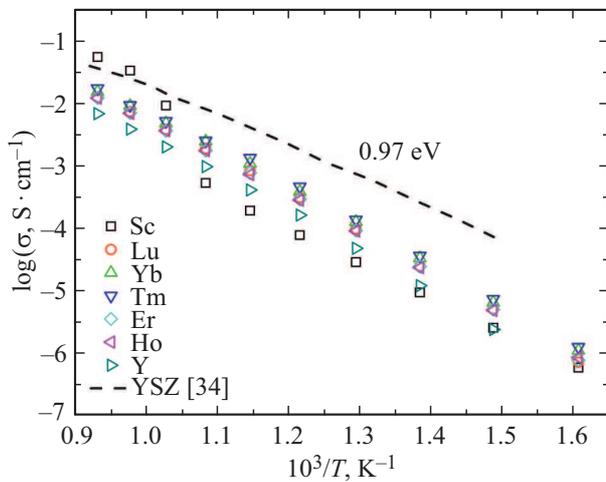


Рис. 5. Температурные зависимости электропроводности HRO ($R = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$).

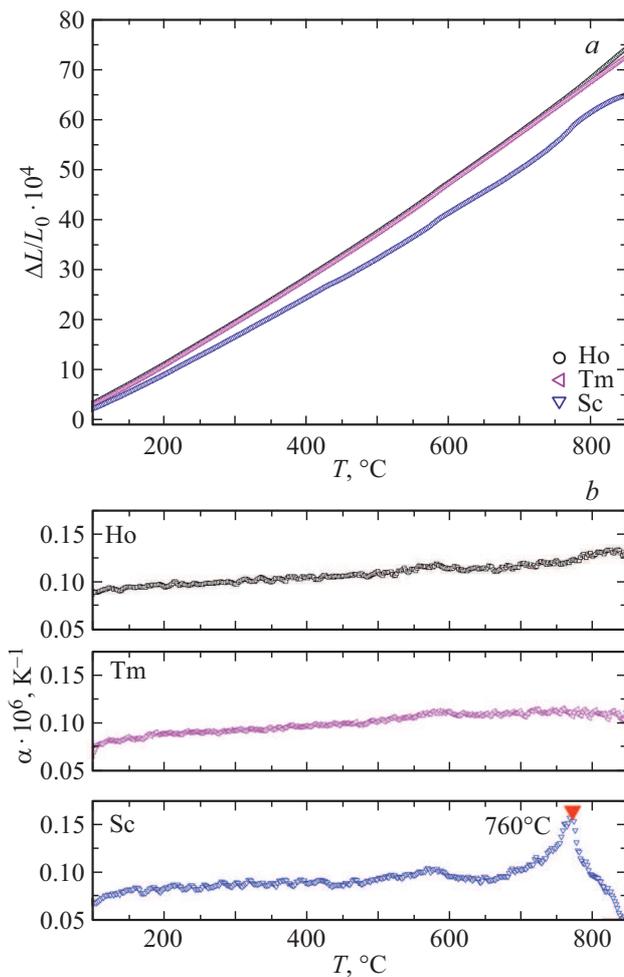


Рис. 6. Зависимости (a) относительного линейного расширения и (b) коэффициента термического линейного расширения образцов HRO ($R = \text{Sc}, \text{Ho}, \text{Tm}$).

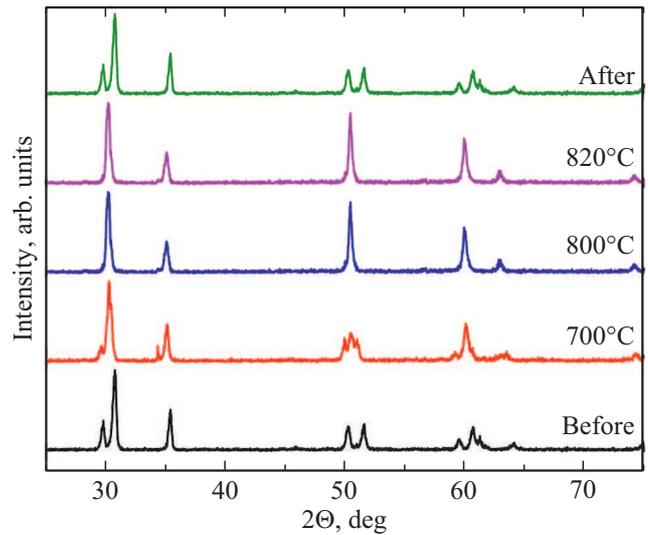


Рис. 7. Рентгенограммы образца HScO снятые при различных температурах.

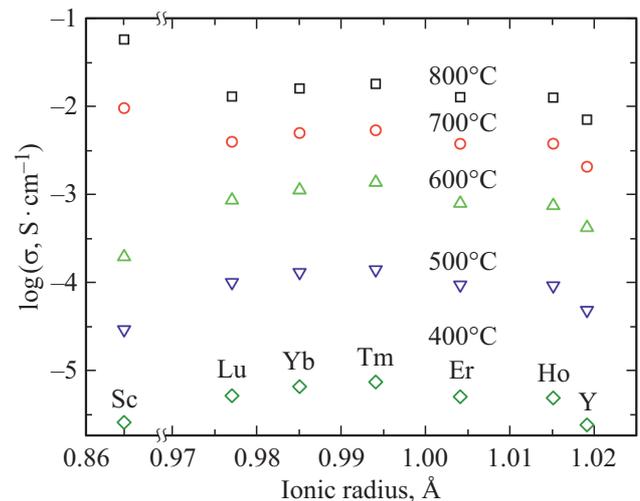


Рис. 8. Изотермы общей проводимости системы HRO.

(700–800°C) с уменьшением ионного радиуса допанта проводимость имеет тенденцию к возрастанию; HScO имеет наибольшую проводимость ($4.34 \cdot 10^2 \text{ S/cm}$ при 800°C). Однако при температурах ниже 700°C проводимость HScO уменьшается по сравнению с другими образцами, что обусловлено фазовым переходом, связанным с упорядочением кислородных вакансий. Наиболее перспективными материалами для применения в качестве твердооксидного электролита являются составы с Tm и Yb, в которых высокая проводимость сочетается со структурной устойчивостью. Полученные данные согласуются с литературными. Так, в работах [9,24] показано, что в системе $\text{HfO}_2\text{--R}_2\text{O}_3$ ионная проводимость уменьшается с увеличением радиуса допанта. Ионные радиусы ионов R^{3+} , параметры решетки, ТКЛР и проводимости образцов $\text{HfO}_2\text{--R}_2\text{O}_3$ представлены в таблице.

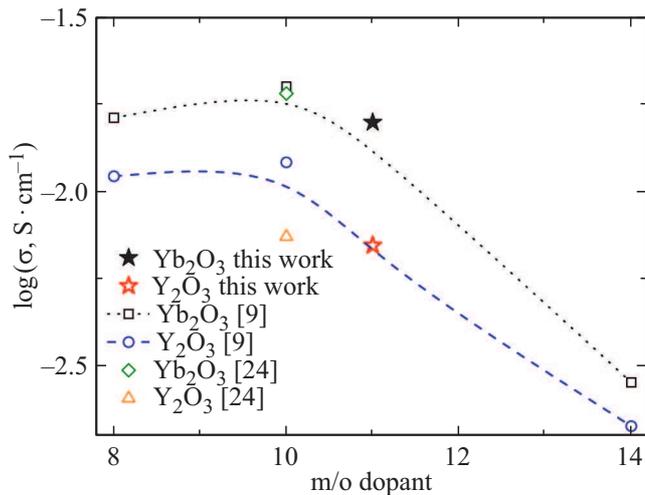


Рис. 9. Проводимость $\text{HfO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в зависимости от концентрации R_2O_3 при температуре 800°C .

На рис. 9 представлены имеющиеся в литературе [9] и полученные в данной работе данные по проводимости $\text{HfO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ в зависимости от концентрации R_2O_3 при температуре 800°C . Можно видеть, что образцы, содержащие 8–11 mol% R_2O_3 , имеют близкие значения проводимости, а при больших концентрациях допанта наблюдается снижение проводимости. Вероятно, это обусловлено снижением подвижности кислородных вакансий, связанным с образованием комплексов дефектов при увеличении содержания допанта.

4. Заключение

В настоящей работе проведено комплексное систематическое исследование влияния допирования редкоземельными элементами (Sc, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) на структурные, термомеханические и электрические свойства HfO_2 .

Показано, что при введении в HfO_2 всех добавок, за исключением Sc, образуются твердые растворы с кубической структурой типа флюорита CaF_2 , в то время как $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ представляет собой фазу $\text{Hf}_7\text{Sc}_2\text{O}_{17}$ со структурой типа флюорита с ромбоэдрическими искажениями. Установлено, что HfO_2 , допированный скандием, испытывает фазовый переход второго рода при температуре $\sim 760^\circ\text{C}$.

Природа допанта практически не влияет на микроструктуру керамики $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$. Проводимость полученных крупнокристаллических образцов $\text{HfO}_2\text{-R}_2\text{O}_3$ с размером зерна до $10\ \mu\text{m}$ определяется объемом зерен. При высоких температурах ($700\text{--}800^\circ\text{C}$) проводимость возрастает с уменьшением ионного радиуса допанта: скандий-содержащий образец имеет наибольшую проводимость ($4.34 \cdot 10^{-2}\ \text{S/cm}$ при 800°C). При температурах $350\text{--}600^\circ\text{C}$ проводимость $\text{HfO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ уменьшается по сравнению с другими образцами из-за фазового

перехода. Наиболее перспективными материалами для применения в качестве твердооксидного электролита являются составы $\text{HfO}_2\text{-Tm}_2\text{O}_3$ и $\text{HfO}_2\text{-Yb}_2\text{O}_3$, в которых высокая проводимость сочетается со структурной устойчивостью.

Благодарности

Исследования методами РЭМ и РФА проведены с использованием оборудования центра коллективного пользования „Состав вещества“ Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Авторы признательны А.А. Панкратову за проведение исследований методом РЭМ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] R.K. Nahar, V. Singh, A. Sharma. *J. Mater. Sci. Electron.* **18**, 615 (2007).
- [2] G.D. Wilk, R.M. Wallace, J.M. Anthony. *J. Appl. Phys.* **87**, 484 (2000).
- [3] K.J. Hubbard, D.G. Schlom. *J. Mater. Res.* **11**, 2757 (1996).
- [4] J. McPherson, J.Y. Kim, A. Shanware, H. Mogul. *Appl. Phys. Lett.* **82**, 2121 (2003).
- [5] J.A. Valdez, I.O. Usov, J. Won, M. Tang, R.M. Dickerson, G.D. Jarvinen, K.E. Sickafus. *J. Nucl. Mater.* **393**, 126 (2009).
- [6] M. Yashima, H. Takahashi, K. Ohtake, T. Hirose, M. Kakihana, H. Arashi, Y. Ikuma, Y. Suzuki, M. Yoshimura. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 289 (1996).
- [7] C.L. Platt, B. Dieny, A.E. Berkowitz. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 2291 (1996).
- [8] M.J. Esplandiu, E.M. Patrito, V.A. Macagno. *Electrochim. Acta* **42**, 1315 (1997).
- [9] M.F. Trubelja, V.S. Stubican. *Solid State Ionics* **49**, 89 (1991).
- [10] Y.-D. Kim, J.-Y. Yang, J.-I. Lee, M. Saqib, J.-S. Shin, M. Shin, J.H. Kim, H.-T. Lim, J.-Y. Park. *J. Alloys Compd.* **779**, 121 (2019).
- [11] N. Izu, T. Itoh, W. Shin, I. Matsubara, N. Murayama. *Sens. Actuators. B* **123**, 407 (2007).
- [12] M. Filipescu, N. Scarisoreanu, V. Craciun, B. Mitu, A. Purice, A. Moldovan, V. Ion, O. Toma, M. Dinescu. *Appl. Surf. Sci.* **253**, 8184 (2007).
- [13] A.A. Demkov, O. Sharia, X. Luo, G. Bersuker, J. Robertson. *Microelectron. Eng.* **86**, 1763 (2009).
- [14] M. Kirm, J. Aarik, M. Jurgens, I. Sildos. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **537**, 251 (2005).
- [15] C. LeLuyer, M. Villanueva-Ibanez, A. Pillonnet, C. Dujardin. *J. Phys. Chem. A* **122**, 10152 (2008).
- [16] V.B. Glushkova, M.V. Kravchinskaya. *Ceram. Int.* **11**, 56 (1985).
- [17] M.R. Winter, D.R. Clarke. *Acta Mater.* **54**, 5051 (2006).
- [18] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, I. Talmay. *Electrochem. Soc. Interface* **16**, 30 (2007).
- [19] C.T. Lynch. *High temperature oxides*. Academic Press, N.Y. (1970). C. 193.
- [20] E.R. Andrievskaya. *J. Eur. Ceram. Soc.* **28**, 2363 (2008).

- [21] M. Mann, J. Kolis. *J. Cryst. Growth* **312**, 461 (2010).
- [22] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashiand, M. Yoshimura. *J. Phys. Chem. Solids* **57**, 17 (1996).
- [23] Y. Tabira, R.L. Withers, J.C. Barry, L. Elcoro. *J. Solid State Chem.* **159**, 121 (2001).
- [24] С.В. Жидовинова, А.Г. Котляр, В.Н. Стрекаловский, С.Ф. Пальгуев. Тр. Института электрохимии УНЦ АН СССР **18**, 148 (1972).
- [25] A. Chen, J.R. Smith, K.L. Duncan, R.T. DeHoff, K.S. Jones, E.D. Wachsman. *J. Electrochem. Soc.* **157**, 11, B1624 (2010).
- [26] H. Iwahara, T. Yajima, T. Hibino, K. Ozaki, H. Suzuki. *Solid State Ionics* **61**, 65 (1993).
- [27] C.D. Savaniu, J. Canales-Vazquez, J.T.S. Irvine. *J. Mater. Chem.* **15**, 598 (2005).
- [28] K.D. Kreuer, S. Adams, W. Munch, A. Fuchs, U. Klock, J. Maier. *Solid State Ionics* **145**, 295 (2001).
- [29] T.H. Wan, M. Saccoccio, C. Chen, F. Ciucci. *Electrochim. Acta.* **184**, 483 (2015).
- [30] V. Vashook, E. Girdauskaite, J. Zosel, T.-L. Wen, H. Ullmann, U. Guth. *Solid State Ionics* **177**, 1163 (2006).
- [31] З.С. Волченкова, Д.С. Зубанкова. Исследование солевых расплавов и окисных систем. АН СССР УНЦ, Свердловск (1975). 107 с.
- [32] P. Simoncic, A. Navrotsky. *J. Mater. Sci.* **22**, 4, 876 (2007).
- [33] А.Л. Гаврилюк, Д.А. Осинкин, Д.И. Бронин. *Электрохимия* **53**, 6, 651 (2017).
- [34] А.Н. Власов. *Электрохимия* **25**, 699 (1989).

Редактор Т.Н. Василевская