

УДК 535.375.54

## ИССЛЕДОВАНИЕ БЛИЖНЕГО И ДАЛЬНОГО ПОРЯДКА В ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ, ДОПИРОВАННОМ ИТТЕРБИЕМ

© 2021 г. С. Н. Шкерин<sup>1</sup>, \*, Е. С. Ульянова<sup>2</sup>, Э. Г. Вовкотруб<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт высокотемпературной электрохимии УрО Российской академии наук,  
ул. Академическая, 20, Екатеринбург, 620990 Россия

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела УрО Российской академии наук,  
ул. Первомайская, 91, Екатеринбург, 620990 Россия

\*e-mail: shkerin@mail.ru

Поступила в редакцию 11.05.2021 г.

После доработки 22.06.2021 г.

Принята к публикации 22.06.2021 г.

Для образцов диоксида циркония, допированных 10, 20 и 25% оксида иттербия, изучены спектры комбинационного рассеяния света при использовании источников с длинами волн 785 и 532 нм. Показано наличие рефлексов, зависящих от длины волны используемого лазера, которые не могут являться стоксовскими. Анализ стоксовских рефлексов позволил описать структуру образцов с 10 и 20% иттербия как дефектный пирохлор, что указывает на изменение локальной симметрии кислородного окружения катиона при понижении температуры до комнатной.

**Ключевые слова:** твердый раствор (Zr, Yb)O<sub>2</sub>, комбинационное (рамановское) рассеяние света, ассоциация дефектов, структура флюорита, структура пирохлора, оксид циркония

**DOI:** 10.31857/S0002337X21100134

### ВВЕДЕНИЕ

Допированный диоксид циркония находит широкое применение как твердый кислородпроводящий электролит в высокотемпературных электрохимических устройствах [1–10]. Для прогнозирования свойств данных электролитов важно понимать их дефектную структуру, особенно взаимодействие точечных дефектов между собой. Такое взаимодействие создает особенности поведения приповерхностного слоя материалов [11–13], границ зерен [14, 15], проводимости [16–18], включая ее стабильность во времени [19–22]. Методов исследования ближнего порядка не так много. Среди них наиболее доступны методы колебательной спектроскопии. Однако спектры комбинационного (рамановского) рассеяния света (КРС), которые для материалов с ГЦК-структурой типа флюорита обычно дают одну полосу с  $T_{2g}$ -симметрией [23], в случае материалов на основе диоксида циркония показывают существенно более сложную картину. Пример таких сложных спектров, полученных для монокристаллических образцов, представлен в [24].

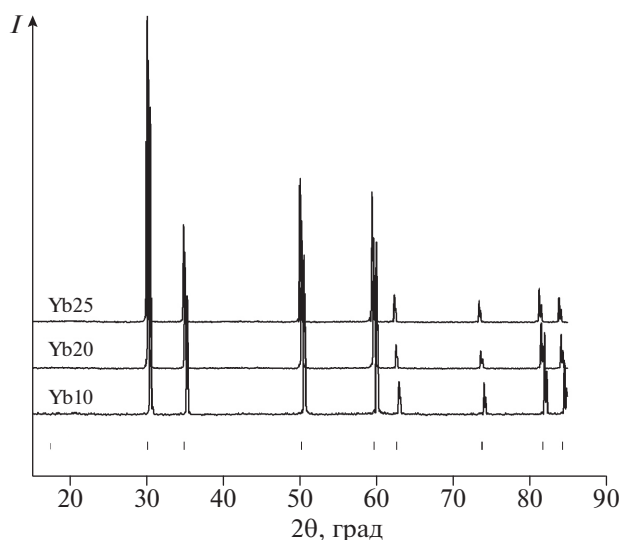
Анализ рассеяния света [25] показывает, что отделить стоксовские полосы от других эффектов можно при использовании монохроматических источников с разной длиной волны, т.к. только линейные стоксовские эффекты не зависят от

длины волны накладываемого возмущения. В работе [26] это продемонстрировано с применением четырех разных лазеров для анализа диоксида церия и ряда оксидов редкоземельных металлов.

Цель настоящей работы – изучение ближнего порядка образцов на основе диоксида циркония с применением анализа достоверно стоксовских рефлексов. Для выделения стоксовских рефлексов использованы два разных монохроматических источника света с длинами волн 532 и 785 нм.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение образцов.** Образцы получены методом обратного соосаждения гидроксидов в водном растворе аммиака. Исходными материалами служили: оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  (99%), оксид иттербия (99,995%), азотная кислота (99%) и водный раствор аммиака. Раствор аммиака готовили путем растворения газообразного аммиака в дистиллированной воде; оксид иттербия растворяли в азотной кислоте. Осадок гидроксидов промывали дистиллированной водой и этанолом, высушивали при 120°C, растирали, прокаливали при 750°C, вновь растирали, прессовали образцы диаметром 15 мм при давлении 200 МПа и спекали в вакуумной печи при 1900°C (1 ч). Затем образцы жигали на воздухе при 1650°C (5 ч).



**Рис. 1.** Дифрактограммы исследованных образцов (вертикальными штрихами обозначены позиции линий согласно описанию в пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ ).

**Рентгеновские исследования.** Аттестацию и контроль фазового состава образцов проводили методом порошкового рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku D/MAX-2200VL/PC в  $\text{Cu-}K_{\alpha}$ -излучении ( $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ ) с шагом  $\Delta 2\theta \approx 0.02^\circ$  при угловой скорости сканирования 1.2 град/мин, при комнатной температуре на воздухе. Анализ фазового состава и расчет кристаллографических параметров осуществляли с использованием программного пакета MDI Jade 6.5 (Materials Data Incorporated, 2551 Second Street Livermore, California 94550, 2011) и базы данных PDF-2 ICDD (Powder Diffraction File PDF2 ICDD Release 2004).

**Исследования методом КРС** проведены на двух разных приборах:

- в зеленом излучении ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ) на оборудовании Renishaw U 1000 microscope-spectrometer. Мощность Nd:YAG-лазера составляла 50 мВт;
- в красном излучении ( $\lambda = 785 \text{ нм}$ ) на InVia Reflex с микроскопом Leica DM2700. Мощность Renishaw diode laser с интегрированным плазменным фильтром составляла 300 мВт.

Время накопления спектра – от 10 до 30 с при числе проходов от 5 до 16.

**Таблица 1.** Параметры кубической решетки образцов  $(1-x)\text{ZrO}_2 + x\text{Yb}_2\text{O}_3$

Образец	Yb10	Yb20	Yb25
$x$	0.1	0.2	0.25
$a$ , $\text{Å}$	5.110(3)	5.136(2)	5.1514(7)

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты дифракционных экспериментов представлены на рис. 1. Структура образцов может быть описана как кубическая, пр. гр.  $Fm\bar{3}m$ , ( $\text{Zr}_{0.8}\text{Yb}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ , PDF № 78-1309). Параметры решетки приведены в табл. 1.

Результаты исследования образцов методом КРС представлены на рис. 2 и 3. В случае зеленого излучения ( $\lambda = 532 \text{ нм}$ ) (рис. 2), кроме хорошо известных в литературе, например [23], линий в области до  $800 \text{ см}^{-1}$ , наблюдается набор полос в области  $\nu > 1000 \text{ см}^{-1}$ . Рефлексы в этой области частот обычно идентифицируют как проявление люминесценции. На рис. 3 представлены результаты исследования с применением красного ( $\lambda = 785 \text{ нм}$ ) излучения. В длинноволновой части спектра при  $2300\text{--}2600 \text{ см}^{-1}$  наблюдается мультиплет очень большой интенсивности, обусловленный люминесценцией, вызванной переходом  $F^{7/2} \rightarrow F^{5/2}$  в катионе иттербия [27]. Обсуждение люминесценции в этих материалах будет темой отдельного сообщения, а здесь мы ограничимся обсуждением результатов КРС.

Как обсуждается в [26], для наноразмерных объектов, к которым относятся также и ассоциаты точечных дефектов, возможны различные механизмы рассеяния света. Для идентификации стоксовских рефлексов мы аналогично подходу, развитому в [25], использовали спектры, полученные на разных источниках. Их с применением программного комплекса Peak separation 2 раскладывали на совокупность гауссовых линий. Пример такого разложения приведен на рис. 4 для образца Yb25. Жирными линиями выделены полосы, которые не зависят от длины волны лазерного излучения. Они суммированы в табл. 2 для образцов разного состава. Отметим наличие большого количества полос нестоксовской природы. Часть из них, по-видимому, связана с люминесценцией: так, полосы с  $\nu < 100 \text{ см}^{-1}$  характерны только для спектров, полученных с применением зеленого излучения.

Среди рефлексов, представленных в табл. 2, привлекает внимание полоса с  $\nu = 467 \text{ см}^{-1}$ . Именно на такой частоте наблюдаются рефлексы для материалов со структурой флюорита: диоксид тория ( $466 \text{ см}^{-1}$ ), диоксид церия ( $465 \text{ см}^{-1}$ ), диоксид урана ( $467 \text{ см}^{-1}$ ) [22]. Это единственный линейный рамановский рефлекс, который должен наблюдаться в спектрах для этой структуры. Этот рефлекс имеет большую ширину (рис. 4) и наблюдается только для образца Yb25 (табл. 2).

Кроме полосы, характерной для структуры флюорита, наблюдаются еще шесть полос (табл. 2). В работе [28], где изучали фазу  $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (структура пирохлора), для данной структуры определили неприводимое представление, которое включает

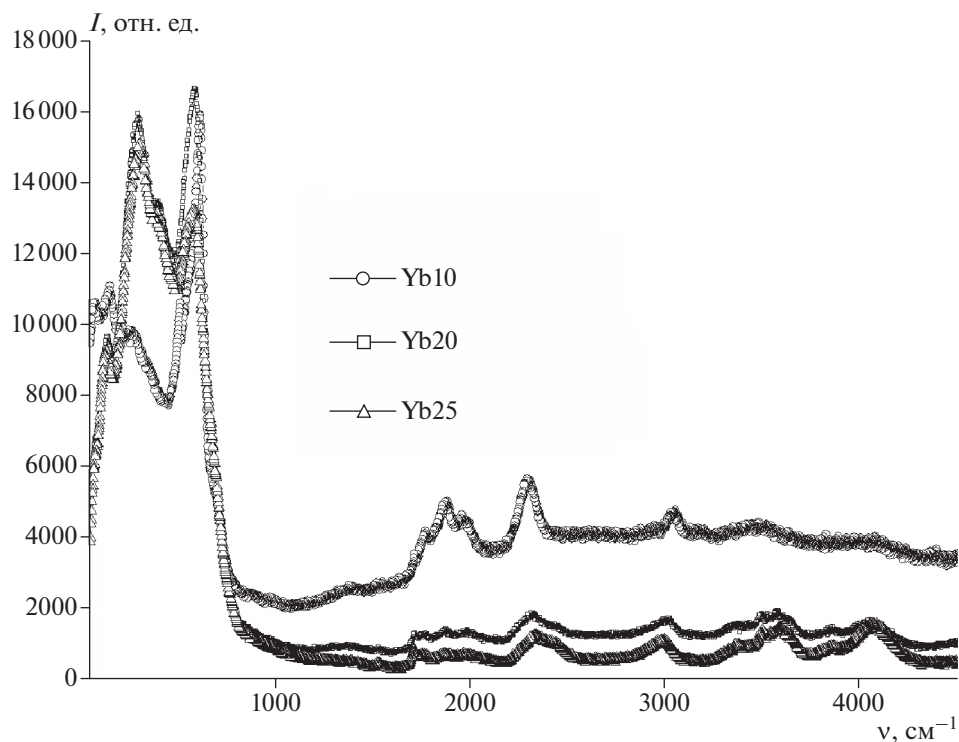


Рис. 2. Спектры КРС,  $\lambda = 532$  нм.

в себя тринадцать полос, шесть из них должны наблюдаться в спектрах КРС:

$$\Gamma = A_g(\text{КРС}) + E_g(\text{КРС}) + 7F_{1u}(\text{ИК}) + 4F_{2g}(\text{КРС}).$$

Отметим, что полоса  $585 \text{ см}^{-1}$  из работы [28] для материала, содержащего 50% иттербия, закономерно изменяется с концентрацией иттербия:  $612-596-595-585 \text{ см}^{-1}$  (табл. 2). Аналогичная ситуация (табл. 2) наблюдается для полос  $527$  и  $395 \text{ см}^{-1}$ . Полосу  $503 \text{ см}^{-1}$  из [28] можно отнести к дефектной структуре флюорита.

С точки зрения дальнего порядка катионной подсистемы, структуры пирохлора и флюорита образуют единую ГЦК-решетку. Разница заключается в том, что при малой концентрации допанта его катионы случайно расположены в матрице катионов циркония, образуя твердый раствор, а при приближении концентрации катионов допанта к 50% возникает упорядочение, сверхструктура. До ее появления, с точки зрения дальнего порядка, для растворов  $(\text{Zr}, \text{Yb})\text{O}_2$  характерна структура типа флюорита с симметрией  $Fm\bar{3}m$ , что видно на рис. 1 и в табл. 1. Вместе с тем, дефектность анионной подсистемы монотонно возрастает с повышением

Таблица 2. Полосы КРС, идентичные для красного и зеленого излучений, в сравнении с литературными данными

$\nu, \text{см}^{-1}$				Структура	Номер линии*
Yb10 (18%)	Yb20 (33%)	Yb25 (40%)	50% Yb [28]		
102	$115 \pm 9$	123		Пирохлор	1
		238		Пирохлор	2
	313	311	315	Пирохлор	3
	385	390	395	Пирохлор	4
		467		Флюорит	5
600	570	555	527	Пирохлор	6
612	596	595	585	Пирохлор	7

\* Совпадает с номерами линий на рис. 4в.

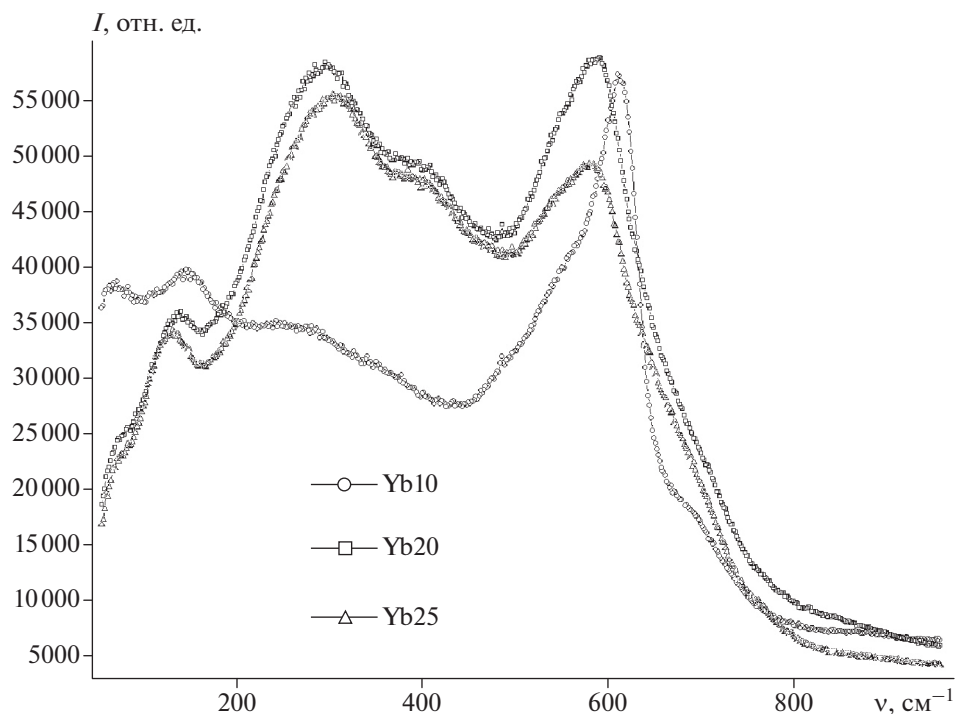


Рис. 3. Спектры КРС,  $\lambda = 785$  нм.

концентрации допанта, так как катионы допанта трехзарядные. Однако отследить изменение структуры анионной подсистемы методами исследования дальнего порядка не удается.

Структуру ближнего порядка позволяют изучить методы колебательной спектроскопии. Кислородные вакансии взаимодействуют между собой и с дефектами типа  $\text{Yb}_{\text{Zr}}$ . При высоких температурах это взаимодействие нивелируется, а кислородные вакансии оказываются случайным образом распределены в истинной структуре флюорита. При понижении температуры кислородные вакансии образуют ассоциаты, которые не только уменьшают общее количество подвижных носителей заряда, но и элиминируют часть узлов, через которые мог бы проходить перенос. Именно с этих позиций описываются особенности поведения ионной проводимости в твердых растворах на основе диоксида циркония. Поскольку комнатная температура (295 К) достаточно низкая, подвижность кислородных вакансий практически отсутствует и формирования ассоциатов не происходит, полученные результаты по колебательной спектроскопии можно рассматривать как результаты изучения данных ассоциатов.

Обращает на себя внимание факт, что нам удалось выделить полосу порядка  $470 \text{ см}^{-1}$ , которая хорошо известна для диоксидов церия, урана и тория, имеющих структуру флюорита [22]. Для этих оксидов доля кислородных вакансий невелика, и, по-видимому, это является причиной того, что колебание с симметрией  $F_{2g}$ , определяемое колебанием трех катионов, является столь заметным. Поскольку в растворах на основе диоксида циркония концентрация кислородных вакансий растет медленнее, чем концентрация дефектов  $\text{Yb}_{\text{Zr}}$ ,

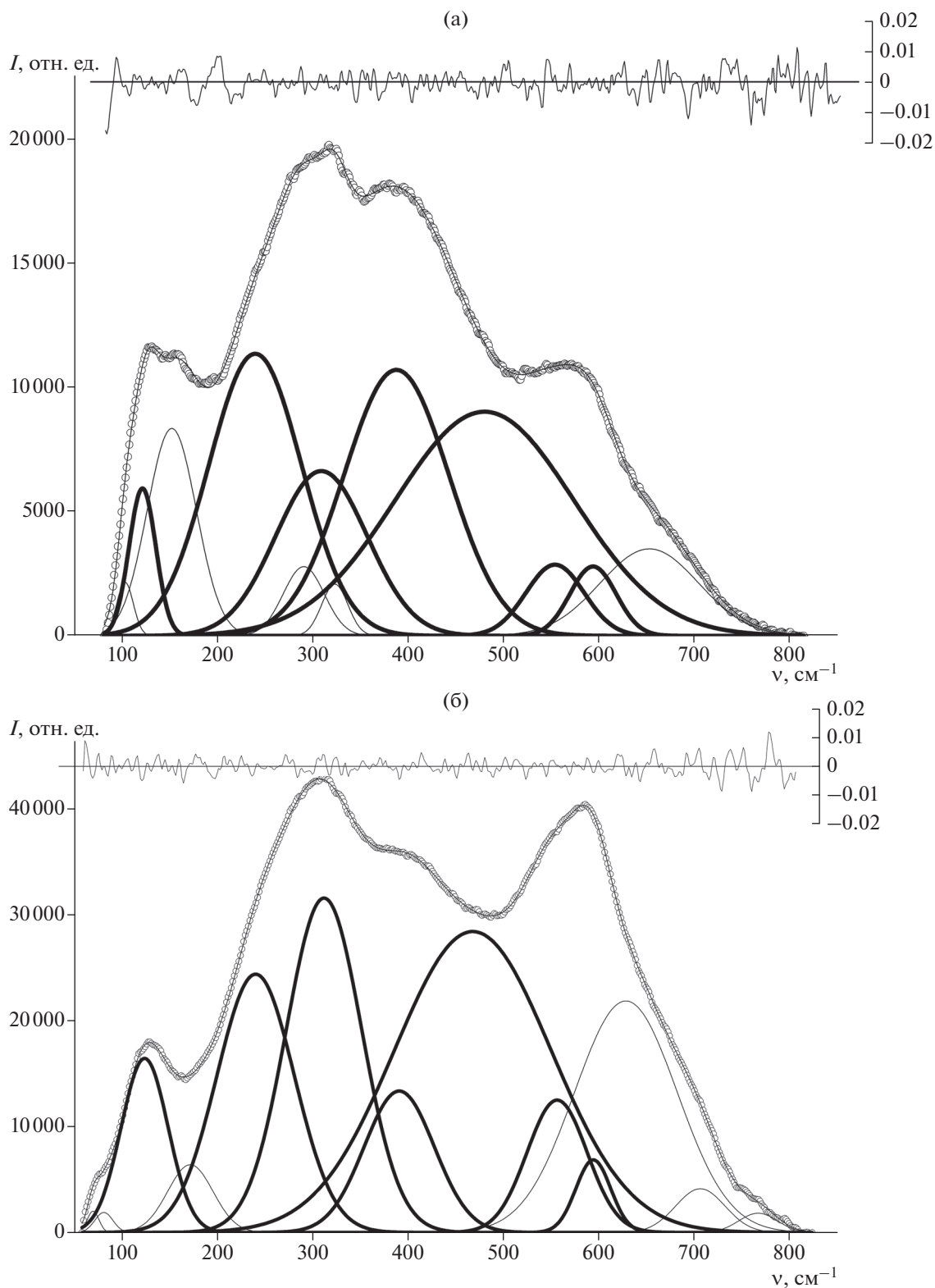
при повышении концентрации допанта, то именно при высоких концентрациях иттербия (40% для образца Yb25 и 50% для  $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) это колебание оказывается заметным. Смещение его частоты ( $503 \text{ см}^{-1}$  в [28]) обусловлено тем, что не только катионы циркония, но и катионы иттербия обуславливают его частоту.

$$[V_{\text{O}}] = [V_{\text{O}}]_0 + 1/2[\text{Yb}_{\text{Zr}}],$$

при повышении концентрации допанта, то именно при высоких концентрациях иттербия (40% для образца Yb25 и 50% для  $\text{Yb}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ) это колебание оказывается заметным. Смещение его частоты ( $503 \text{ см}^{-1}$  в [28]) обусловлено тем, что не только катионы циркония, но и катионы иттербия обуславливают его частоту.

Линии, отнесенные к локальной структуре пирохлора (табл. 2), выявляются для всех приведенных составов. Спецификой структуры пирохлора является наличие существенной доли кислородных вакансий  $V_{\text{O}}$  и трехзарядного допирующего катиона  $\text{Yb}_{\text{Zr}}$ , обуславливающего появление вакансий. Ассоциаты этих двух дефектов обязаны появиться при понижении температуры. Именно они представлены в табл. 2. Более подробная идентификация данных полос требует дополнительных исследований.

Важным и неожиданным результатом данного исследования является обнаружение целого ряда полос неупругого рассеяния света, не являющихся стоксовскими. Этот результат объясняет раз-



**Рис. 4.** Обработка спектров КРС на примере образца Yb25: а, б – описание наблюдаемых спектров совокупностью линий гауссовой формы ( $\lambda = 785$  (а), 532 нм (б)); экспериментальные результаты представлены точками, фитинговая кривая и парциальные кривые – линиями, сверху – зависимость относительной разности эксперимента и фитинговой кривой от волнового числа; в – сравнение разложения спектров, полученных при использовании источника с разной длиной волны: 1 – 785 нм, 2 – 532 нм.

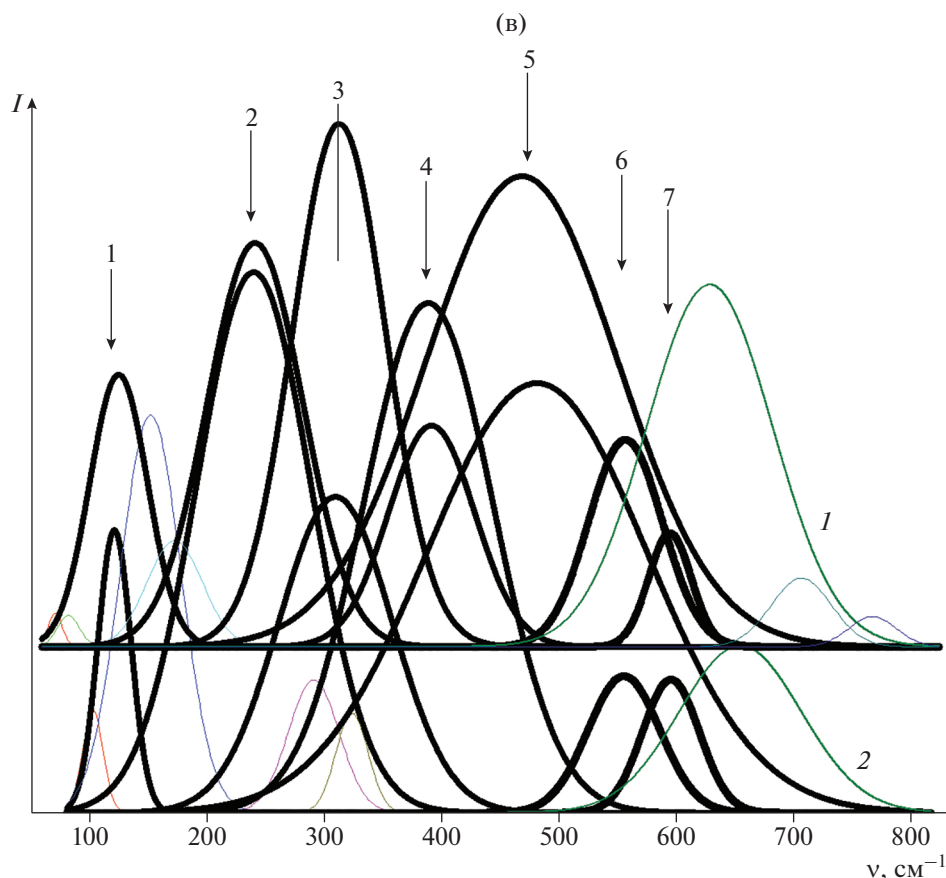


Рис. 4. Окончание

личие спектров КРС в твердых растворах на основе диоксида циркония, полученных с применением красного и зеленого излучений, так же как и их сложный характер по сравнению с диоксидами церия, тория и урана. Корректное выделение именно стоксовских рефлексов позволит проводить изучение локальной симметрии в материалах на основе  $ZrO_2$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучена структура дальнего (дифракция рентгеновских лучей) и ближнего (спектроскопия КРС) порядков для образцов диоксида циркония, допированных 10, 20 и 25% оксида иттербия. Исследования ближнего порядка выполнены с применением монохроматических источников с различной длиной волны (532 и 785 нм). Это позволяет выделить стоксовские рефлексы. Показано, что доминирующей структурой является пирохлор, что, по-видимому, отражает образование ассоциатов кислородных вакансий и катионов при комнатной температуре.

Обнаружено большое количество полос, зависящих от длины волны используемого излучения,

т.е. не являющихся стоксовыми. В таком аспекте спектры КРС для данных материалов рассмотрены впервые.

### БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено с использованием оборудования центра коллективного пользования Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН при участии А. Ахмадеева в рамках выполнения программы бюджетного финансирования (номер регистрации темы АААА-А19-119020190044-1).

Авторы благодарят В.П. Горелова за предоставление образцов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с. Washington: Technical Information Center, 1984.
2. Перфильев М.В., Демин А.К., Кузин Б.Л., Липилин А.С. Высокотемпературный электролиз газов. М.: Наука, 1988. 232 с.
3. Чеботин В.Н. Химическая диффузия в твердых телах. М.: Наука, 1989. 208 с.



4. *Balkanski M., Takahashi T., Tuller H.L.* Solid State Ionics. Amsterdam: Elsevier, 1992. 345 p.
5. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 1. СПб.: СПбГУ, 2000. 616 с.
6. *Singhal S.C., Kendall K.* High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Elsevier, 2003. 429 p.
7. *Maier J.* Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids. N.Y.: Wiley, 2004. 539 p.
8. *Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В.* Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: СПбГУ, 2010. 1000 с.
9. *Ramadhani F., Hussain M.A., Mokhlis H., Hajimolana S.* Optimization Strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Application: A Literature Survey // *Renew. Sustain. Energy Rev.* 2017. V. 76. P. 460–484.
10. *Liu T., Zhang X., Wang X., Yu J., Li L.* A review of Zirconia-Based Electrolytes // *Ionics.* 2016. V. 22. P. 2249–2262.
11. *Шкерин С.Н.* Поверхностный фазовый переход в кислородпроводящих твердых растворах со структурой типа флюорита // *Изв. Академии наук. Сер. физ.* 2002. Т. 66. С. 890–891.
12. *Shkerin S.* The YSZ Electrolyte Surface Layer: Existence, Properties and Effect on Electrode Characteristics // *Fuel Cell Technologies: State and Perspectives / Eds. Sammes N. et al.* N.Y.: Springer, 2005. P. 301–306.
13. *Ivanov V., Shkerin S., Rempel A., Khrustov V., Lipilin A., Nikonov A.* The Grain Size Effect for the YSZ Grain Boundary Conductivity // *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010. V. 10. № 11. P. 7411–7415.
14. *Иванов В.В., Шкерин С.Н., Ремпель Ал.А., Хрустов В.Р., Липилин А.С., Никонов А.В.* Электропроводность твердого электролита на основе диоксида циркония с размером зерна в субмикронном диапазоне // *Доклады РАН.* 2010. Т. 433. № 2. С. 206–208.
15. *Власов А.Н.* Температурная зависимость электропроводности твердых электролитов диоксид циркония – диоксид редкоземельного элемента // *Электрохимия.* 1989. Т. 25. Вып. 5. С. 699–702.
16. *Власов А.Н.* Концентрационная зависимость электропроводности твердых электролитов на основе диоксида циркония // *Электрохимия.* 1989. Т. 25. Вып. 10. С. 1313–1316.
17. *Власов А.Н., Шулик И.Г.* Влияние размера иона добавки на электропроводность твердых электролитов диоксид циркония – оксид редкоземельного элемента // *Электрохимия.* 1990. Т. 26. Вып. 7. С. 909–913.
18. *Власов А.Н.* Некоторые закономерности старения твердых оксидных электролитов  $ZrO_2 + Y_2O_3$  и  $ZrO_2 + Ho_2O_3$  // *Электрохимия.* 1983. Т. 19. Вып. 2. С. 1624–1628.
19. *Власов А.Н., Иноземцев М.В.* Кинетика старения метастабильных твердых электролитов на основе диоксида циркония // *Электрохимия.* 1985. Т. 21. Вып. 6. С. 764–787.
20. *Vlasov A.N., Perfiliev M.V.* Ageing of  $ZrO_2$ -Based Solid Electrolyte // *Solid State Ionics.* 1987. V. 25. P. 245–253.
21. *Власов А.Н.* Кинетика старения однофазных твердых электролитов на основе диоксида циркония // *Электрохимия.* 1991. Т. 27. Вып. 11. С. 1479–1483.
22. *Keramidas V.G., White W.B.* Raman Spectra of Oxides with the Fluorite Structure // *J. Chem. Physics* 1973. V. 59. № 3. P. 1561–1562.
23. *Ломонова Е.Е., Агарков Д.А., Борика М.А., Елисева Г.М., Кулебякина А.В., Курицына И.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Числов А.С., Табачкова Н.Ю.* Твердые электролиты  $ZrO_2-Sc_2O_3$ , легированные оксидами  $Yb_2O_3$  или  $Y_2O_3$  // *Электрохимия.* 2020. Т. 56. № 2. С. 127–132.
24. *Long D.A.* The Raman effect: A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules. N.Y.: Wiley, 2002. 610 p.
25. *Cui J., Hope G.* Raman and Fluorescence spectroscopy of  $CeO_2$ ,  $Er_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Tm_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $La_2O_3$ , and  $Tb_4O_7$  // *J. Spectrosc.* V. 2015. Article ID 940172. <https://doi.org/10.1155/2015/940172>
26. *Тимофеев В.Б.* Оптическая спектроскопия объемных полупроводников и наноструктур. СПб.: Лань, 2014. 512 с.
27. *Khabibrakhmanov R., Shurukhina A., Rudakova A., Barinova D., Ryabchuk V., Emeline A., Kataeva G., Serpone N.* UV-induced Defect Formation in Cubic  $ZrO_2$ . Optical Demonstration of Y, Yb and Er Dopants Interacting with Photocarriers // *Chem. Phys. Lett.* 2020. V. 742. 137136.
28. *Paul B., Singh K., Jaron T., Roy A., Chowdhury A.* Structural properties and the fluorite–Pyrochlore Phase Transition in  $La_2Zr_2O_7$ : The Role of Oxygen to Induce Local Disordered States // *J. Alloys Compounds.* 2016. V. 686. P. 130–136.