

УДК 546.82-31+5346.831-31+546.655-31].017:620.181.4

ОБРАЗОВАНИЕ ОКСИДОВ КУБИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ С ОЦК-РЕШЕТКОЙ ТИПА С В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ДИОКСИДАХ ГАФНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ ПРИ НАГРЕВЕ

При исследовании структурных свойств образцов HfO_2 и ZrO_2 с добавкой 5 мол. % In_2O_3 при нагреве в интервале 25–1600 °С в вакууме обнаружены фазовые превращения $\text{M} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{F}^1 \rightarrow (\text{F} + \text{C})$. Фазовые превращения в образцах CeO_2 без добавки и с добавкой 1 мол. % SrO протекают в последовательности $\text{F} \rightarrow \text{F}^1 \rightarrow (\text{F} + \text{C})$. Проведено сравнение этих фазовых превращений с фазовыми превращениями структурных аналогов: CeO_2 и от TbO_2 до ThO_2 . Для диоксидов от HfO_2 до ThO_2 определены ионные радиусы и обнаружена их линейная зависимость от параметров кристаллической решетки. Построена линейная зависимость параметров элементарных ячеек от ионных радиусов катионов соединений Me_2O_3 со структурой типа С (от Sc_2O_3 до Th_2O_3). Обнаружены соединения Hf_2O_3 , Zr_2O_3 и Ce_2O_3 типа С-*Ia3*, которые по параметрам элементарных ячеек и ионным радиусам катионов попадают на эту линейную зависимость. Приведены межплоскостные расстояния структуры и параметры элементарной ячейки как диоксидов, так и оксидов гафния, циркония и церия. Полученные результаты подтверждают существование оксидов Ce_2O_3 , $(\text{Hf}, \text{In})_2\text{O}_3$, $(\text{Zr}, \text{In})_2\text{O}_3$ с ОЦК-структурой кристаллической решетки типа С-*Ia3*.

Ключевые слова: HfO_2 , ZrO_2 , CeO_2 , добавка In_2O_3 , структурные свойства, фазовые превращения, кристаллическая решетка, ОЦК-решетка, ГЦК-решетка, твердый раствор.

ВВЕДЕНИЕ

Тугоплавкие материалы на основе HfO_2 , ZrO_2 и CeO_2 используются в МГД-генераторах, как датчики-газоанализаторы, как материалы в преобразователях энергии, твердого топлива, для режущих инструментов при высоких температурах, для электронной и электрохимической промышленности, в медицинских инструментах и т. д. [1–9]. В литературе появляются новые сведения [10–16] об изменении структуры в диоксидах HfO_2 и ZrO_2 , полученных различными методами при нагреве в разных средах.

Технологии получения HfO_2 и ZrO_2 со структурой типа флюорита указывают на сложные механизмы структурных изменений в этих соединениях. Параметры кристаллической решетки типа флюорита чистых HfO_2 и ZrO_2 при 25 °С не найдены до настоящего времени. Информация о последовательности фазовых превращений при нагреве этих соединений в разных средах противоречива [7–16]. Имеются сведения [8, 14–16] о

присутствии в диоксидах циркония и гафния при растворении в них двухвалентных и трехвалентных оксидов: орторомбической фазы HfO_2 , новой тетрагональной модификации ZrO_2 , кубической фазы типа С-*Ia3* оксида циркония. Поиск новых материалов на основе диоксидов со структурой типа флюорита *Fm3m* остается важной задачей, которую трудно решить без знаний об изменении структурных свойств материалов при нагреве.

Диоксиды гафния и циркония со структурой флюорита являются структурными аналогами соединений TbO_2 , PrO_2 , CeO_2 , UO_2 , ThO_2 с аналогичной структурой типа флюорита — *Fm3m*. Отличительная особенность ZrO_2 и HfO_2 — присутствие в них моноклинной и тетрагональной модификаций, устойчивых при нагреве в разных средах до высоких температур. По-видимому, такое различие в структурных аналогах связано с неодинаковыми размерами радиусов катиона, а следовательно, с разными искажениями в структуре диоксидов. Стабилизирующие добавки (Sc_2O_3 , In_2O_3 , Y_2O_3) с кубической структурой типа С, которая по спектру рентгеновских отражений от плоскостей решеток совпадает со спектром отражений кубических структур РЗЭ типа С-*Ia3*, являются структурными аналогами (всемирная картотека рентгеновских данных ASTM). Стабилизирующие добавки как с мень-



А. Е. Соловьева
E-mail: aesolovyeva39@gmail.com

шими радиусами катионов (Sc_2O_3 , In_2O_3), так и с большими (Y_2O_3 – R_2O_3 , R — редкоземельный элемент) вызывают искажения в структуре HfO_2 и ZrO_2 . Стабилизирующие добавки с кубической структурой, подобной типу флюорита, отличаются от нее присутствием 25 % анионных вакансий в кислородной подрешетке и удвоенным размером элементарной ячейки.

В структуре типа флюорита диоксидов TbO_2 , PrO_2 , CeO_2 связи $\text{Me}-\text{O}$ намного длиннее, чем связи в моноклинной структуре HfO_2 и ZrO_2 , в которых кислород в некоторых направлениях находится в сжатом состоянии. При нагреве образцов этих диоксидов существуют разные пределы критической длины связи $\text{Me}-\text{O}$, при которой атом кислорода отрывается и испаряется. При этом появляются анионные вакансии и структурные напряжения, которые при определенных концентрациях и условиях контролируют фазовые превращения. По-видимому, структура типа флюорита HfO_2 и ZrO_2 не может существовать без анионных вакансий при комнатной температуре. Такую структуру можно получить для чистого HfO_2 при нагреве до 2750°C [6], при введении стабилизирующих добавок оксидов с меньшей валентностью катиона, при обработке разными способами материалов на основе диоксидов. Авторы публикаций [1, 2] изучали полиморфные М–Т-превращения в системе HfO_2 – ZrO_2 при нагреве на воздухе в интервале 25 – 1500°C , а также процессы сдвигового механизма фазового перехода М–Т, сопровождаемого расщеплением рентгеновских линий, и влияние размерного фактора катионов гафния и циркония на температуру фазового превращения. Концентрация кислорода в кристаллической решетке твердых моноклинных растворов не меняется. Фазовые превращения обратимы при охлаждении и являются полиморфными. Сложность установления правильной последовательности фазовых превращений в HfO_2 и ZrO_2 заключается в том, что истинные значения параметров кубической структуры типа флюорита без стабилизирующих добавок при комнатной температуре в литературе не найдены.

Настоящая работа посвящена изучению структурных свойств образцов на основе HfO_2 и ZrO_2 с добавкой 5 мол. % In_2O_3 при нагреве в интервале 25 – 1600°C в вакууме, а также CeO_2 без добавки и с добавкой 1 мол. % SrO при нагреве на воздухе, определению правильной закономерности фазовых превращений, а также сравнению структурных изменений в других структурных аналогах и теоретическому обоснованию закономерности фазовых превращений в этих диоксидах. Для снижения температур фазовых превращений и уменьшения искажений в структуре HfO_2 и ZrO_2 в раствор вводили добавку In_2O_3 с катионом, близким к катионам циркония и гафния.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследуемые образцы содержали 95 мол. % ZrO_2 + 5 мол. % In_2O_3 ; 95 мол. % HfO_2 + 5 мол. % In_2O_3 ; 100 мол. % чистого CeO_2 ; 99 мол. % CeO_2 + 1 мол. % SrO . Образцы готовили из следующих порошков: In_2O_3 и ZrO_2 квалификации ос. ч., HfO_2 марки ГО-2, CeO_2 марки ЦО-1, SrO квалификации х. ч. а. Сухие порошки (без связки) перемешивали с последующим прессованием при 400°C под давлением 0,5 ГПа в среде воздуха. Полученные образцы (в виде таблеток) на основе HfO_2 и ZrO_2 содержали моноклинную модификацию, образцы на основе CeO_2 — структуру типа флюорита F. Образцы на основе HfO_2 и ZrO_2 исследовали методом высокотемпературной рентгенографии с помощью приставки УВД-2000 к модернизированной установке ДРОН-0,5 в Cu K_α -излучении в вакууме (10^{-3} – 10^{-4} Па) в интервале 25 – 1600°C через каждые 100°C . Образцы при каждой температуре выдерживали до равновесного состояния: выдержка в течение 1 ч, определение фазового состава в диапазоне углов 10 – 70° для определения индексов линий. Основные сильные линии исследовали в интервале углов 10 – 30° . Изменение формы линий кристаллической решетки кубических модификаций проводили методом медленной съемки профиля линии (311) до постоянной величины; затем профиль линий измеряли 3 раза. После охлаждения образцов в камере приставки проводили юстировку и измеряли параметры кристаллической решетки методом построения профиля линий по точкам. Точность определения параметров элементарной ячейки $\pm 5 \cdot 10^{-5}$ нм.

Образцы на основе CeO_2 , содержащие фазу типа флюорита F^1 , отжигали на воздухе при 1900°C с последующей закалкой в воде. Такой способ получения образцов применяли в связи со сложными кинетическими условиями фазовых превращений, протекающих в CeO_2 при нагреве в вакууме. Для сравнения с фазовыми превращениями в твердых растворах на основе HfO_2 и ZrO_2 устойчивость фазы F^1 CeO_2 исследовали на воздухе в интервале 25 – 1500°C .

Микроструктуру образцов CeO_2 исследовали на микроскопе МБИ-11; изменение микроструктуры образцов на основе HfO_2 и ZrO_2 из-за технических сложностей исследовать не удалось. Коэффициенты преломления определяли иммерсионным методом с помощью рефрактометра.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рентгенограмма образца на основе ZrO_2 при нагреве в вакууме в интервале 25 – 1600°C показана на рис. 1.

Моноклинная фаза ZrO_2 переходит в тетрагональную фазу при 1100°C . Нагрев образцов до

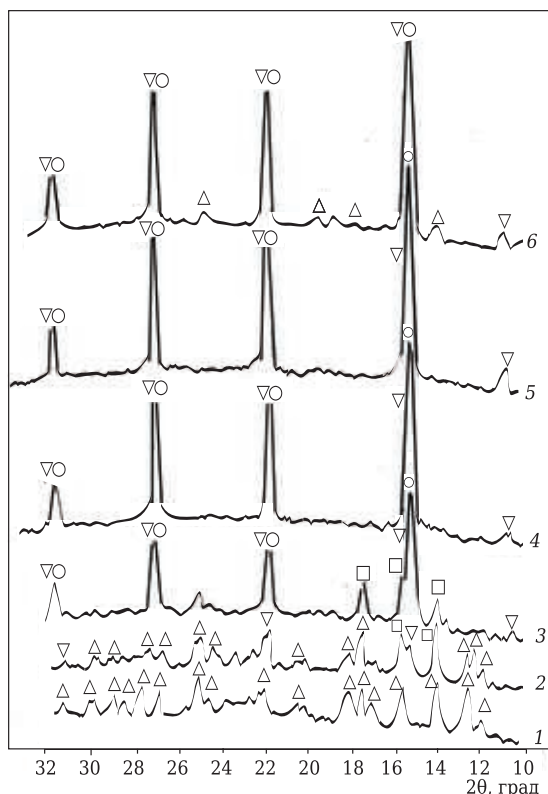


Рис. 1. Рентгенограмма образца 95 мол. % ZrO_2 + 5 мол. % In_2O_3 при нагреве в вакууме в интервале 25–1600 °C: 1 — при 1000 °C; 2 — при 1100 °C; 3 — при 1200 °C; 4 — при 1300 °C; 5 — при 1600 °C; 6 — при 25 °C после нагрева; Δ — моноклинная фаза; $\square$ — тетрагональная фаза; ∇ — кубическая фаза типа С; $\circ$ — кубическая фаза типа флюорита F

1200 °C приводит к появлению смеси фазы типа флюорита, слабых сверхструктурных линий от плоскостей (211), (332), (510) и следов тетрагональной фазы. Этот фазовый переход протекает по сдвиговому механизму. На это указывает присутствие высокой интенсивности расщепленных линий (111), (200), (202) и (311), характерных для кубической фазы типа флюорита F. При 1300 °C образцы состоят из смеси двух кубических фаз: типа флюорита F и типа С. На присутствие кубической фазы типа С указывают дополнительные сверхструктурные линии (211), (332) и (510), от-

личающиеся от линий фаз типа флюорита F, а также расщепление интенсивных линий типа флюорита F на две. Интенсивность первой линии, характерной для С-фазы, меньше, чем второй, на 1–2 % (рис. 2). Такая смесь фаз сохраняется в интервале 1300–1600 °C. При охлаждении до 25 °C в смеси появляются следы моноклинной модификации ZrO_2 , что указывает на частичный распад фазы типа флюорита. Профиль рентгеновской линии от плоскости (311) для образца на основе ZrO_2 после охлаждения от 1600 °C до комнатной температуры показан на рис. 2.

Полученные результаты указывают на образование твердого раствора на основе ZrO_2 с добавкой In_2O_3 , в структуре которого происходят сдвиговые превращения (см. рис. 2). Фаза F¹ типа флюорита, которая образуется в результате возникновения анионных вакансий при растворении In_2O_3 , распадается на фазу F и кубическую фазу типа С-*Ia3*, что, по-видимому, связано с перераспределением атомов кислорода и анионных вакансий в кислородной подрешетке и упорядочением.

Аналогичные изменения структуры наблюдаются в образцах состава 95 мол. % HfO_2 + 5 мол. % In_2O_3 при нагреве в интервале 25–1600 °C в вакууме. Различие структурных свойств образцов твердого раствора на основе HfO_2 заключается в повышении температуры превращений моноклинной фазы в тетрагональную фазу до 1200 °C. Смесь двух фаз типа флюорита F и типа С существует в интервале 1400–1600 °C, а при охлаждении до комнатной температуры сохраняется с меньшим уширением рентгеновских линий от плоскостей (311) и (622), что видно на рис. 3. Это указывает на меньшее искажение кристаллических решеток диоксида и оксида гафния, которое связано с меньшим радиусом катиона гафния по сравнению с катионом циркония и имеет размер, близкий к радиусу катиона индия.

Аналогичные результаты наблюдали в системе HfO_2 – Eu_2O_3 на образцах, полученных методом осаждения и закаленных на воздухе от 960–1900 °C. Фаза типа флюорита появляется в

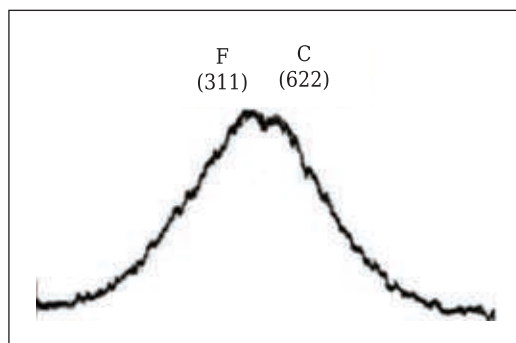


Рис. 2. Твердый раствор на основе ZrO_2 с добавкой 5 мол. % In_2O_3 содержит смесь двух кубических фаз: типа С и типа флюорита F

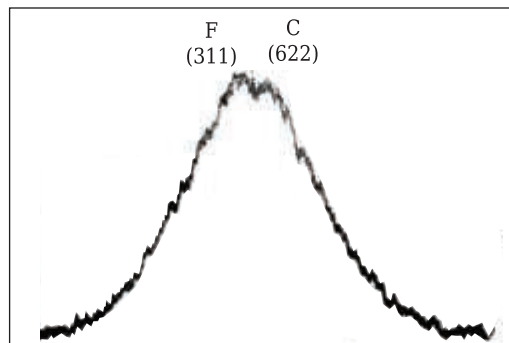


Рис. 3. Твердый раствор на основе HfO_2 с добавкой 5 мол. % In_2O_3 содержит смесь двух кубических фаз: С — типа *Ia3*; F — типа флюорита

образцах с содержанием 5 мол. % Eu_2O_3 после отжига и закалки от 1000 °С. Смесь твердого раствора на основе фаз типа флюорита F и типа C наблюдали в образцах состава 42–45 мол. % Eu_2O_3 после отжига при 1400 °С [6].

Подобное изменение структуры ZrO_2 наблюдали авторы статей [10, 11] после воздействия на образцы импульсным лазерным излучением. Параметры кристаллической решетки типа флюорита образцов чистого ZrO_2 , полученные после облучения и рассчитанные по приведенным межплоскостным расстояниям, составляют 0,5040, 0,4960, 0,5062 и 0,5042 нм [10, 11]. На рентгенограмме основные рентгеновские линии, характерные для фазы типа флюорита F диоксида циркония, расщеплены; интенсивность расщепленных линий различается незначительно. В смеси присутствуют дополнительные слабые линии с межплоскостными расстояниями 0,295, 0,255, 0,181 и 0,154 нм. Эти линии указывают на присутствие фазы, характерной для оксида циркония состава Zr_2O_3 с кубической решеткой типа C в смеси с кубической решеткой типа F диоксида циркония [10, 11].

Авторы публикации [13] с помощью компьютерного моделирования на основе квантово-механического подхода исследовали устойчивость частиц кубической фазы ZrO_2 и получили теоретический параметр решетки фазы типа флюорита $F a = 0,522$ нм. При оптимизации геометрии в кубической фазе F получили параметр решетки $\text{ZrO}_2 a = 0,505$ нм, который совпал с экспериментальным значением параметра [10, 11] и в то же время отличался от теоретического показателя [13]. Таким образом, компьютерное моделирование на основе квантово-механического подхода в определении параметра элементарной ячейки ZrO_2 может приводить к ошибочным результатам, возможно, из-за размера радиуса катиона циркония, используемого в моделировании.

Характерное расщепление основных линий фазы типа флюорита и их интенсивность в образцах на основе ZrO_2 и HfO_2 с добавкой 5 мол. % In_2O_3 , обнаруженные авторами настоящей статьи (см. рис. 1–3), подтверждаются данными, приведенными в публикациях [8, 10, 11, 13].

Существование двух кубических фаз типа F и типа C наблюдается в структурных аналогах: TbO_2 , PrO_2 , CeO_2 , UO_2 , ThO_2 . В литературе [16–23] приводятся результаты исследований соединений со степенью окисления тория +2, +3, +4 и урана +2, +3, +4, +5, +6; обнаружены и показаны их структурные параметры. Устойчивыми соединениями тория и урана с кислородом являются ThO_2 и UO_2 со структурой типа флюорита с ГЦК-решеткой, которые в восстановительных условиях переходят в Th_2O_3 и U_2O_3 с кубической структурой типа C с ОЦК-решеткой; проводится их сравнение с лантаноидами; указываются

ионные радиусы и энергии ионизации от оксида до диоксида как для тория, так и для урана.

Фазовые превращения в соединениях структурных аналогов, имеющих модификацию типа флюорита, при нагреве должны протекать в следующей последовательности: $F \rightarrow F^1 \rightarrow (F + C)$. Фаза F типа флюорита без анионных вакансий считается упорядоченной, фаза F^1 типа флюорита с содержанием анионных вакансий — неупорядоченной по содержанию анионных вакансий, фаза типа C — кубическая с ОЦК-решеткой с содержанием упорядоченных анионных вакансий. Примером такой последовательности фазовых превращений являются CeO_2 и твердые растворы на его основе. Образование фазы F^1 типа флюорита и фазы типа C в образцах чистого CeO_2 и твердого раствора на основе CeO_2 с добавкой 1 мол. % SrO типа флюорита наблюдали в образцах, полученных методом закалки в воде от 1900 °С на воздухе. Образование C-фазы в обоих случаях протекает в следующей последовательности: $F \rightarrow F^1 \rightarrow (F + C)$. Температура появления фазы F^1 в CeO_2 и в твердых растворах на его основе зависит от среды нагрева [24]. Фазовое превращение $F^1 \rightarrow (F + C)$ в чистом CeO_2 протекает в интервале 1800–2000 °С на воздухе с образованием краевых и винтовых дислокаций и испарением фазы типа C по винтовым дислокациям [24, 25].

Устойчивость F^1 -фазы чистого CeO_2 и твердого раствора на основе CeO_2 с добавкой 1 мол. % SrO исследовали при нагреве в интервале 25–1500 °С на воздухе. Распад фазы F^1 типа флюорита чистого CeO_2 происходит при 1500 °С. Фазовый состав CeO_2 изменяется при 1500 °С (4 ч выдержки), что указывает на механизм сдвига в решетке фазы типа флюорита при превращении диоксида церия. Кинетика распада фазы типа F^1 , которая показывает процесс расщепления рентгеновских линий, характерных для линий фазы типа флюорита, приведена ниже:

Выдержка CeO_2 -образцов с фазой F^1 при 1500 °С на воздухе, мин.....						
30	60	120	180	240	300	
a , нм.....	0,5528	0,5528	0,5526	0,5525	0,5521	0,5521

*Отражение от плоскости (311).

Микроструктура образцов CeO_2 без добавки после нагрева при 1500 °С на воздухе изменяется (рис. 4). При 1500 °С и выдержке 4 ч в образцах по границам зерен фазы типа флюорита появляются зерна кубической формы, характерные для фазы типа C; увеличение выдержки до 6 ч приводит к росту этих зерен.

Определены показатели преломления фазы F^1 образцов CeO_2 , закаленных от 1900 °С на воздухе в воду. Зерна в образцах с кубической фазой F^1 типа флюорита имели серую окраску с показателем преломления $N = 2,38 \pm 0,003$. После

распада этой фазы при 1500 °C на фазы (F + C) показатель преломления изменился: для фазы типа F (светлое) $N = 2,4 \pm 0,003$, для фазы типа C (темно-серое) $N = 2 \pm 0,003$.

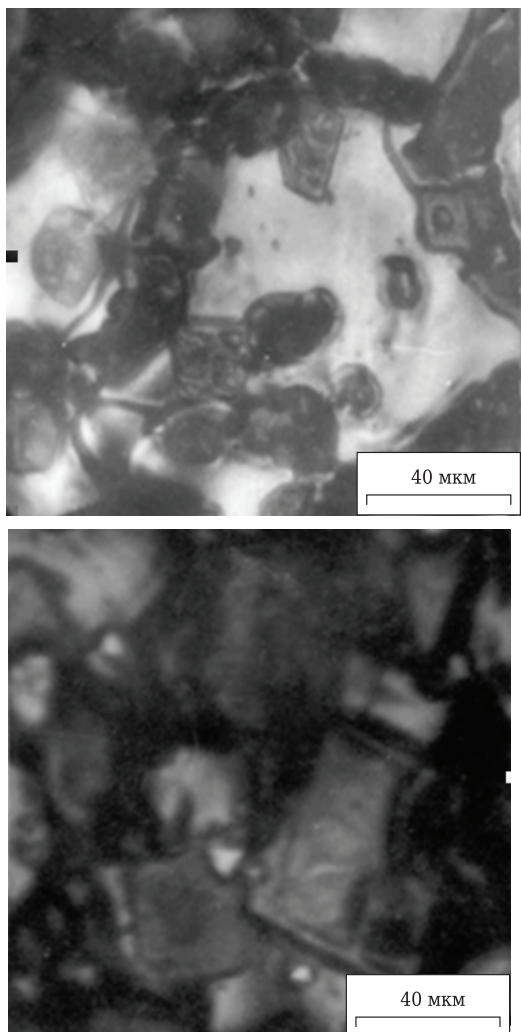


Рис. 4. Микроструктура образца чистого CeO_2 после распада фазы типа флюорита F^1 при 1500 °C с выдержкой при этой температуре 4–6 ч: светлое — фаза типа F; темное — фаза типа C

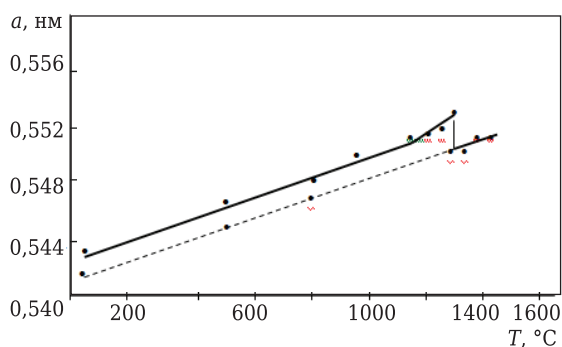


Рис. 5. Изменение параметра a элементарной ячейки твердого раствора CeO_2 на основе фазы F^1 с содержанием 1 мол. % SrO при нагреве в интервале 25–1500 °C на воздухе: сплошная линия — нагрев; пунктирная — охлаждение до 25 °C

Исследование образцов твердого раствора на основе CeO_2 с добавкой 1 мол. % SrO проводили при нагреве через каждые 100 °C до 1200 °C и каждые 50 °C в интервале 1200–1500 °C. Твердый раствор на основе CeO_2 с добавкой 1 мол. % SrO при нагреве на воздухе в интервале 25–1500 °C распадается с выделением кубических фаз: CeO_2 типа флюорита F и фазы типа C Ce_2O_3 . При 1350 °C наблюдались скачкообразное уменьшение параметра элементарной ячейки фазы типа F^1 (рис. 5) и изменение фазового состава (рис. 6).

Дальнейшее повышение температуры приводило к росту параметра решетки a прямолинейной зависимости. При охлаждении образца до комнатной температуры наблюдалось уменьшение параметра a , что указывает на выделение фазы типа флюорита с измененной концентрацией анионных вакансий.

Структура типа флюорита F^1 распадается на две фазы: типа флюорита $F-Fm\bar{3}m$ и типа C— $Ia\bar{3}$. На рентгенограмме (см. рис. 6) наблюдается перераспределение интенсивности линий фазы типа C. Увеличение интенсивности рентгеновских линий фазы типа C CeO_2 от плоскости (211)

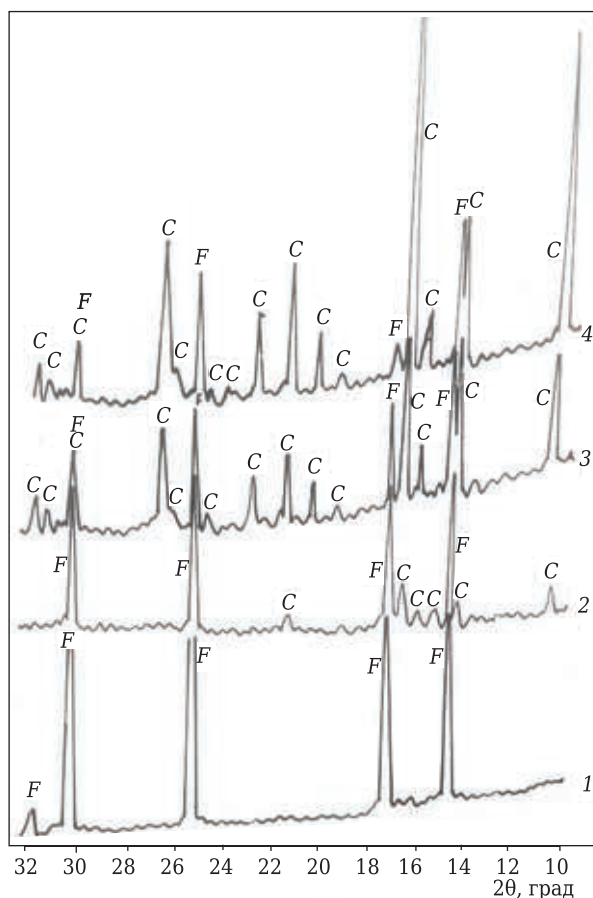


Рис. 6. Рентгенограмма образца состава $\text{CeO}_2 + 1$ мол. % SrO при нагреве в интервале 25–1500 °C на воздухе: 1 — при 25 °C; 2 — при 1350 °C; 3 — при 1500 °C; 4 — при 25 °C после нагрева; F — фаза флюорита с ГЦК-решеткой; C — фаза с ОЦК-решеткой

связано с разными напряженностью и ориентацией кристаллов этой фазы. Микроструктура образца твердого раствора CeO_2 с добавкой 1 мол. % SrO на основе фазы F^1 содержит зерна серого цвета (рис. 7) с $N = 2,36 \pm 0,003$. Это свидетельствует о наличии в структуре F^1 анионных вакансий и центров окраски, которые при определенных концентрациях приводят к распаду и образованию фазы типа F твердого раствора CeO_2 с уменьшением анионных вакансий в решетке; цвет центра зерен изменяется от серого до белого.

Уменьшение анионных вакансий в кристаллической решетке фазы типа F приводит к росту отражательной способности структуры этой фазы, кубическая фаза типа C в виде нитевидных кристаллов выделяется по границам зерен. Нитевидные кристаллы появляются за счет напряжений в кристаллической решетке, возникающих в зависимости от химического состава оксида. Снимки (см. рис. 4 и 7) сделаны с одних и тех же зерен образца до нагрева и после охлаждения до комнатной температуры от 1500°C . Появление фазы типа C по границам зерен, в которых наблюдаются высокие напряжения, связанные со стоком дефектов к границам зерен, окрашены в темно-серый и черный цвет. Увеличение выдержки при 1500°C приводит к рекристаллизации зерен фазы типа C . Распад фазы F^1 происходит при 1350°C , параметр кристаллической решетки фазы F^1 скачкообразно уменьшается (см. рис. 5). На рентгенограмме появляются две фазы: F и C (см. рис. 6).

Цвет в центральной части зерен образцов твердого раствора изменяется от серого до белого, $N = 2,38 \pm 0,003$; показатель преломления темно-серой фазы, которая выделяется по границам зерен, $1,98 \pm 0,003$. Изменения N фаз ($F+C$) и параметра кристаллической решетки как чистого CeO_2 , так и твердого раствора указывают на изменение химического состава диоксида церия. Это связано с образованием анионных вакансий в кислородной подрешетке чистого CeO_2 и дополнительных напряжений в твердом растворе замещения, которые изменяют температуру распада фазы F^1 на CeO_2 и Ce_2O_3 . Следовательно, определенные концентрации дефектов контролируют фазовые превращения и в диоксиде церия, и в твердом растворе на его основе.

По данным [10, 11], микроструктура образцов ZrO_2 состоит из частиц, середина которых имеет светлую фазу, окруженную темной фазой по контуру, аналогично как у зерен чистого CeO_2 , так и твердого раствора CeO_2 с добавкой 1 мол. % SrO после нагрева на воздухе. Такое различие окраски частиц в отражениях указывает на разные коэффициенты преломления и присутствие разных фаз. Можно утверждать, что облучение лазером образцов ZrO_2 [10, 11] приводит к испарению кислорода из решетки ZrO_2 и появлению

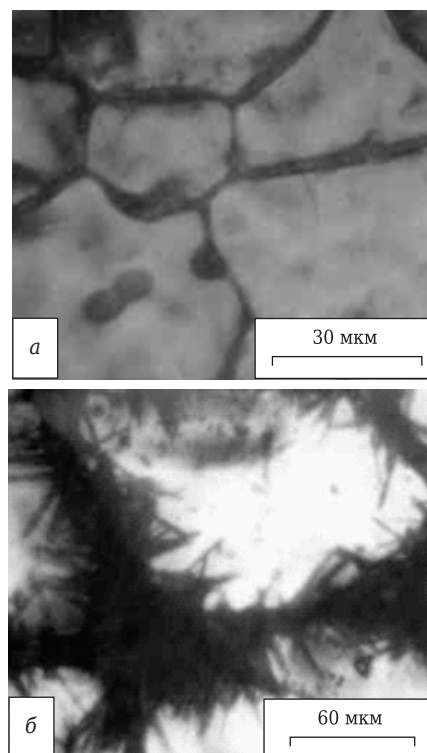


Рис. 7. Микроструктура однофазного твердого раствора типа F^1 на основе CeO_2 с добавкой 1 мол. % SrO после закалки в воде от 1900°C (а) и распад твердого раствора на две фазы при нагреве в интервале $25\text{--}1500^\circ\text{C}$ на воздухе (б): сверху — темно-серые зерна; снизу — фазы типа F (светлое) и типа C (черное) при двукратном увеличении

анионных вакансий в структуре, которые влияют на фазовые превращения. Аналогичные изменения структуры должны протекать в структурных аналогах диоксидов, имеющих кубическую решетку типа флюорита.

Авторы [26] исследовали нанопорошки ZrO_2 с добавкой 9,8 мол. % Y_2O_3 после лазерного облучения. Размер частиц полученных нанопорошков составлял 9–10 нм. Цвет частиц был в основном серым; отдельные частицы имели черный цвет. По цвету полученных наночастиц можно, по-видимому, предположить, что образуется твердый раствор типа флюорита с неупорядоченной фазой типа F^1 (основная масса — частицы серого цвета). Цвет зерен образцов фазы F^1 аналогичен цвету зерен образцов CeO_2 и ZrO_2 (см. рис. 4 и 7 [10, 11]). Единичные частицы ZrO_2 черного цвета, возможно, имеют фазу типа C . Эти данные подтверждают изменение химического состава ZrO_2 при растворении добавки Y_2O_3 и появление в структуре ZrO_2 анионных вакансий, которые образуются при облучении частиц лазером [26]. Подобные закономерности фазовых превращений $F^1 \rightarrow (F + C)$ должны наблюдаться как у чистых, так и у легированных диоксидов циркония, гафния и других структурных аналогов типа флюорита.

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В ДИОКСИДАХ СТРУКТУРЫ ТИПА ФЛЮОРИТА

Для построения правильной модели образования твердого раствора на основе диоксидов гафния, циркония с добавками оксидов типа Me_2O_3 необходимо определить точные значения радиусов катионов циркония, гафния, церия, индия, образующих твердый раствор. Значения ионных радиусов в диоксидах и оксидах нельзя рассматривать как абсолютные: каждая шкала ионных радиусов пригодна для описания определенного структурного типа соединений. Основой такой пригодности может служить линейность зависимости параметров кристаллической решетки соединений от радиуса катиона (при фиксированном анионе). Ионные радиусы катионов по шкале Белова – Бокия наиболее пригодны для структур типа NaCl. Параметр элементарной ячейки по этой шкале можно определить по формуле

$$a = 2(r_k + r_a), \frac{\Delta a_F}{\Delta r_k} = 2, \quad (1)$$

где r_k — радиус катиона; r_a — радиус аниона.

Для структур типа флюорита (F-фаза) используется шкала Темплтона и Добена, по которой выполняется соотношение

$$\frac{\Delta a_F}{\Delta r_k} = \frac{4}{\sqrt{3}} = 2,3094 = D_F, \quad (2)$$

где Δa_F — изменения параметра решетки фазы типа флюорита; Δr_k — изменение радиуса катиона; D_F — коэффициент для кубических структур типа флюорита.

Каждая устойчивая структура может отклоняться от стехиометрии при нагреве в разных средах. Актиниды ThO_2 и UO_2 имеют ГЦК-структуру и являются структурными аналогами лантаноидов TbO_2 , PrO_2 и CeO_2 , а следовательно, должны обладать такими же низшими оксидами. Диоксиды HfO_2 , ZrO_2 , TbO_2 , PrO_2 , CeO_2 , UO_2 и ThO_2 являются структурными аналогами по структуре типа флюорита. Зависимость параметра решетки этих диоксидов от ионного радиуса катиона должна быть линейной. Параметр решетки фазы F по шкале Темплтона и Добена для каждого вышеуказанного соединения определяется по формуле

$$a_F = D_F(r_k + r_a). \quad (3)$$

По значениям параметра кристаллической решетки для каждого соединения можно найти радиус катиона по шкале Темплтона и Добена.

ГЦК-структура HfO_2 типа флюорита с параметром элементарной ячейки $a_F = 0,53$ нм существует при $2750^\circ C$, а при более низких температурах — в виде твердого раствора с добавками других оксидов [6]. Истинный параметр чистой

кубической структуры типа флюорита HfO_2 при $25^\circ C$ неизвестен. По данным [17], ионный радиус катиона гафния совпадает с ионным радиусом катиона циркония, в то время как они должны различаться.

Стабилизирующие добавки типа Me_2O_3 имеют кубическую структуру типа C, близкую к типу флюорита и отличающуюся от него содержанием 0,25 анионных вакансий и удвоенным параметром кристаллической решетки. Вакантные и занятые анионные позиции закономерно чередуются. Для одного октанта элементарной ячейки упорядоченной структуры типа C можно записать параметр решетки оксидов типа Me_2O_3 через ионные радиусы по формуле

$$0,5a_C = D_C(r_k + 0,75r_A + 0,25r_{v(O)}), \quad (4)$$

где a_C — параметр решетки; D_C — коэффициент для кубических структур типа Me_2O_3 и редкоземельных оксидов по шкале Темплтона и Добена; r_k — ионный радиус катиона; r_A — радиус аниона; $r_{v(O)}$ — радиус анионной вакансии.

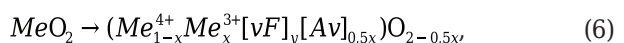
Коэффициент D_C для этих известных структур как для типа флюорита, так и для типа C определяется по зависимости

$$a_C/2a_F = D_C/D_F, \quad (5)$$

где D_C — коэффициент для кубических соединений с ОЦК-решеткой, $D_C = 2,336$.

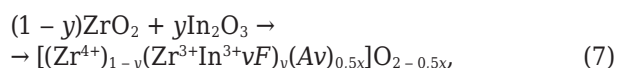
По найденным значениям параметров элементарных ячеек ZrO_2 и HfO_2 можно определить радиусы катионов циркония и гафния.

Соединения MeO_2 со структурой типа флюорита при нагреве в зависимости от среды устойчивы до определенных температур, выше которых происходят испарение кислорода из решетки и образование анионных вакансий:



где Av — анионные вакансии; vF — центры окраски, которые образуются по реакции $Me^{3+} + Av \rightarrow Me^{4+} + \text{центр окраски}$.

Образование твердого раствора замещения на основе ZrO_2 с добавками In_2O_3 протекает по реакции замещения двух катионов Zr^{4+} катионами In^{3+} ; при таком замещении образуется одна анионная вакансия в кислородной подрешетке:



где y — концентрация добавки; x — концентрация анионных вакансий.

Приведенный теоретический расчет параметров элементарных ячеек диоксидов типа флюорита (как растворителя) и оксидов типа C (как добавки в твердый раствор) можно использовать для предсказания возможного растворения и получения аналогичных фаз определяемых составов.

СРАВНЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ С ЛИТЕРАТУРНЫМИ ДАННЫМИ ПО ДИОКСИДАМ ГАФНИЯ, ЦИРКОНИЯ И ЦЕРИЯ

В настоящей работе определены величины: для диоксида гафния (параметр элементарной ячейки $a = 0,50183$ нм, размер зерен 7–8 мкм, $N = 2,09 \pm 0,005$) и диоксида циркония ($a = 0,50590$ нм, размер зерен 8–10 мкм, $N = 2,13 \pm 0,005$). Параметр решетки $a = 0,50590$ нм для диоксида циркония совпадает с параметром элементарной ячейки, указанным в данных [8, 10, 11, 13]. По экспериментально найденным и литературным значениям параметров элементарных ячеек фазы типа флюорита для структурных аналогов были рассчитаны ионные радиусы катионов соединений MeO_2 типа флюорита CaF_2 по шкале Темплтона и Добена (табл. 1).

Полученная зависимость линейная, что указывает на принадлежность всех аналогов соединений типа MeO_2 к структуре типа флюорита. Сравнительные значения межплоскостных расстояний и параметры элементарных ячеек фазы типа флюорита HfO_2 , ZrO_2 и CeO_2 приведены в табл. 2.

В смеси с фазой типа флюорита диоксидов гафния, циркония и церия была обнаружена фаза типа С оксидов гафния, циркония и церия и проведено сравнение их структур. Оксиды типа Me_2O_3 имеют кубическую структуру типа С, которая близка к типу флюорита. В структуре, которой содержится 0,25 анионных вакансий с удвоенным параметром кристаллической решетки. Параметры решетки оксидов со структурой типа С должны прямолинейно зависеть от ионного радиуса по шкале Темплтона и Добена.

Определены параметры решеток, показатели преломления оксидов гафния ($a = 1,01522$ нм, размер зерен 7–8 мкм, $N = 1,96 \pm 0,005$), оксида циркония ($a = 1,02345$ нм, размер зерен 8–10 мкм, $N = 1,97 \pm 0,005$) и оксида церия ($a = 1,0944$ нм). Зависимость параметра решетки таких структур типа С от ионного радиуса по шкале Темплтона и Добена показана на рис. 8. Значения радиусов катионов попадают на прямолинейную зависимость от параметров решетки соединений как для структуры типа флюорита, так и для структурных аналогов с ОЦК-решеткой типа С (см. табл. 1, рис. 8).

Вероятность попадания на линейную зависимость (см. рис. 8) для оксида циркония $P = 0,833$, для оксида гафния $P = 0,875$. Высокие вероятности подтверждают существование фазы типа С этих соединений при фазовых превращениях диоксидов циркония, гафния и церия при нагреве в

разных средах до высоких температур. Межплоскостные расстояния фазы типа С гафния, циркония, церия и радиусы анионных вакансий, рассчитанные по формуле (4), приведены в табл. 3.

Авторы статьи [8] приводят фрагменты рентгенограммы новой тетрагональной фазы t^1 , которую обнаружили в образцах твердого рас-

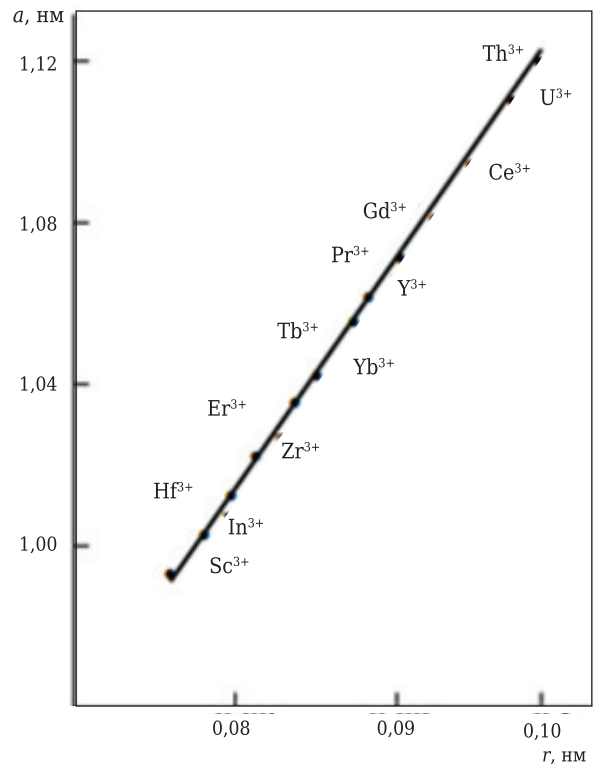


Рис. 8. Зависимость параметра a кристаллической решетки от радиуса катиона r структурных аналогов соединений типа С по шкале Темплтона и Добена

Таблица 2. Межплоскостные расстояния рентгеновских линий hkl и параметр a кристаллической решетки соединений с ГЦК-структурой типа флюорита

Показатель	HfO_2	ZrO_2	CeO_2	I/I_0 , имп/с
<i>hkl:</i>				
111	0,2892	0,2921	0,3120	100
200	0,2509	0,2529	0,2705	60
202	0,1773	0,1788	0,1912	80
311	0,1513	0,1525	0,1631	60
222	0,1449	0,1460	0,1562	12
400	0,1254	0,1264	0,1352	10
331	0,1151	0,1161	0,1241	25
420	0,1122	0,1131	0,1210	16
422	0,1024	0,1032	0,1104	20
520	0,0932	0,09395	0,1004	14
521	0,0916	0,09237	0,0988	13
a , нм	0,5018	0,5059	0,5410	–

Таблица 1. Параметр a кристаллической решетки и ионные радиусы r_k структурных аналогов соединений типа флюорита по шкале Темплтона и Добена

Показатель	HfO_2	ZrO_2	TbO_2	PrO_2	CeO_2	UO_2	ThO_2
a , нм	0,5018	0,5059	0,522	0,528	0,541	0,547	0,554
r_k , нм	0,0800	0,0817	0,089	0,091	0,096	0,098	0,110

Таблица 3. Межплоскостные расстояния рентгеновских линий hkl , параметр a кристаллической решетки и радиусы $r_{v(o)}$ анионных вакансий структурных соединений с ОЦК-решеткой типа С

Показатель	Hf ₂ O ₃	Zr ₂ O ₃	Ce ₂ O ₃	I/I_0 , имп/с
hkl :				
211	0,4145	0,4179	0,4468	20
222	0,2930	0,2954	0,3159	98
400	0,2538	0,2558	0,2736	58
411	0,2393	0,2412	0,2579	15
332	0,2164	0,2182	0,2333	10
510	0,1991	0,2007	0,2146	25
440	0,1801	0,1809	0,1935	78
611	0,1647	0,1661	0,1775	10
541	0,1566	0,1593	0,1638	8
622	0,1530	0,1543	0,1650	57
631	0,1497	0,1509	0,1614	12
444	0,1465	0,1477	0,1579	10
800	0,1269	0,1279	0,1368	8
662	0,1164	0,1174	0,1255	18
840	0,1135	0,1144	0,1224	13
844	0,1036	0,1044	0,1117	18
1040	0,0943	0,0950	0,1016	12
1041	0,0938	0,0946	0,1011	13
a , нм	1,01522	1,02345	1,0944	–
$r_{v(o)}$, нм	0,1373	0,1375	0,1380	–

твор на основе ZrO₂ с добавками 2,8–4,0 мол. % Y₂O₃, после нагрева при 1600 °С на воздухе. Рентгеновские линии (600) и (006) t^1 -фазы расщеплены незначительно, интенсивность первой линии этой фазы меньше, чем второй, примерно на 2 %, как и у исследуемых в настоящей статье диоксидов гафния, циркония и церия (см. рис. 2, 3). В индексах для тетрагональной фазы t^1 , показанных на рентгенограмме, параметры решетки новой тетрагональной фазы t^1 в твердом растворе на основе ZrO₂ авторы не указывают (приводят только $c/a = 1,004$).

Эта величина близка к двум кубическим решеткам аналогично (см. рис. 2, 3) настоящему исследованию. Рассчитанные параметры решетки для фазы t^1 по данным [8]: для плоскости (600) $a = 0,5678$ нм, для плоскости (006) $c = 0,5699$ нм; $c/a = 1,004$. Полученные значения для параметров новой (t^1) тетрагональной модификации слишком высоки для ZrO₂, поэтому возникает сомнение, что эта фаза принадлежит к тетрагональной модификации. По данным [8] для моноклинной модификации d (100) межплоскостное расстояние 0,508 нм, для тетрагональной модификации d (200) межплоскостное расстояние 0,256 нм. Таким образом, авторы статьи [8] получили противоречивые результаты: новая фаза типа t^1 не может принадлежать к тетрагональной модификации.

Если индцировать полученные межплоскостные расстояния фазы t^1 в кубической индексации (1040) и (520), то получим следующие параметры решетки твердого раствора, состоящего из двух фаз: типа флюорита на основе ZrO₂ $a = 0,5091$ нм и фазы типа С на основе Zr₂O₃ $a = 1,0236$ нм. Оба значения сравнительно хоро-

шо совпадают с полученными результатами (см. табл. 2, 3) и данными [10, 11, 13] по параметру кристаллической решетки циркония. Увеличение параметров кристаллических решеток фазы типа флюорита ZrO₂ и фазы типа С Zr₂O₃ [8] связано с большим радиусом катиона растворимой добавки Y₂O₃. В статье [8] показана микроструктура твердого раствора на основе ZrO₂ с добавкой 2,8 мол. % Y₂O₃, в котором одновременно присутствуют фазы моноклинная и тетрагональная, а также зерна размерами примерно 5 нм, которые отличаются как от моноклинной, так и от тетрагональной фазы. По нашим предположениям, эти зерна содержат смесь двух кубических фаз (F + С).

Приведенный в настоящей работе теоретический расчет параметров элементарных ячеек диоксидов типа флюорита как растворителя и оксидов типа С как добавки в твердый раствор можно использовать для предположений о возможном растворении и получении аналогичных фаз в других аналогичных системах.

Полученные результаты в настоящем исследовании указывают на правильную последовательность фазовых превращений M–T–F¹–(F + С) в диоксидах гафния, циркония и церия при нагреве. Образование анионных вакансий в структуре типа флюорита F приводит к появлению неупорядоченной фазы типа F¹ с содержанием анионных вакансий и центров окраски, которые изменяют цвет образцов и отражательную способность за счет напряжений в решетке, которые являются источниками рассеяния отраженных световых лучей от поверхности образцов. Увеличение в решетке диоксида анионных вакансий приводит к их упорядочению. Появление двух упорядоченных анионных вакансий в кислородной подрешетке диоксида приводит к сдвиговому механизму и появлению фазы типа С оксида. Смесь двух кубических фаз типа флюорита и типа С существует до 1600 °С и сохраняется при охлаждении до комнатной температуры.

По найденным величинам радиусов анионных вакансий для диоксидов, а также оксидов гафния ($r_{v(o)} = 0,1373$ нм), оксидов циркония ($r_{v(o)} = 0,1375$ нм) и оксидов церия ($r_{v(o)} = 0,1380$ нм) можно утверждать, что в стабилизированных диоксидах циркония и церия должна существовать ионная проводимость, так как радиус кислорода меньше радиуса анионной вакансии. Эти данные могут объяснить механизм двухступенчатой миграции кислорода в стабилизированном диоксиде циркония, выражающейся в формировании активных кислородных вакансий и перескоков ионов кислорода по анионным вакансиям [27]. В стабилизированном диоксиде гафния может существовать только протонная проводимость, так как кислород не может смещаться в анионную вакансию. Понимание таких

изменений структуры в диоксидах важны в технике приборостроения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате исследования образцов на основе диоксида гафния и циркония с добавками 5 мол. % In_2O_3 при нагреве в интервале 25–1600 °С в вакууме обнаружены фазовые превращения: $\text{M} \rightarrow \text{T} \rightarrow \text{F}^1 \rightarrow (\text{F} + \text{C})$. Появление неупорядоченной фазы типа флюорита F^1 связано с образованием анионных вакансий как при растворении добавки оксида индия, так и при испарении кислорода из кристаллической решетки диоксидов при нагреве. Фаза типа F^1 неустойчива и при нагреве распадается на фазы F и C , аналогично фазовым превращениям в диоксиде церия при нагреве в среде воздуха. Определены параметры элементарных ячеек фаз типа флюорита и типа C диоксидов гафния, циркония и церия. По значениям определенных параметров решеток фаз типа флюорита и типа C диоксидов и оксидов гафния, циркония и структурных аналогов были определены ионные радиусы катионов. На прямолинейной зависимости параметров кубиче-

ческой структуры типа C от радиуса катиона для структурных аналогов показано, что полученные значения параметров кристаллической решетки и радиусы катионов для оксидов Hf_2O_3 и Zr_2O_3 попадают на эту прямую. Полученные результаты подтверждают существование соединений Hf_2O_3 и Zr_2O_3 .

Для оксидов гафния, циркония и церия приведены межплоскостные расстояния, параметры элементарных ячеек и радиусы анионных вакансий. Эти данные могут использоваться в рентгенографии для обнаружения кубических модификаций диоксидов типа флюорита и оксидов типа C в структурных аналогах соединений. По найденным величинам анионной вакансии в оксидах гафния, циркония и церия можно разделить эти оксиды с анионной проводимостью для оксидов циркония и церия и протонной проводимостью для оксида гафния.

Полученные экспериментальные и теоретические результаты настоящей работы могут использоваться для получения тугоплавких материалов с заданными свойствами на основе соединений типа флюорита CaF_2 с добавками оксидов типа C – Ia3 .

Библиографический список

1. **Сухаревский, Б. Я.** Осевое термическое расширение твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{–HfO}_2$ / Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Доклады АН СССР. — 1971. — Т. 199, № 4. — С. 1086–1088.
2. **Сухаревский, Б. Я.** Полиморфное превращение твердых растворов системы и границы флюоритоподобных кубических твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{–HfO}_2$ / Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Сб. науч. работ «Электронное строение и физические свойства твердого тела». — Киев : Наукова думка, 1971. — Ч. 2. — С. 9–16.
3. **Сухаревский, Б. Я.** Определение границ флюорита — кубических растворов $\text{HfO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3$ / Б. Я. Сухаревский, А. М. Гавриш, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Доклады АН СССР. — 1973. — Т. 208, № 5. — С. 1386–1388.
4. **Гавриш, А. М.** Рентгенографическое изучение фазовых соотношений в системах $\text{HfO}_2\text{–CaO}$, $\text{HfO}_2\text{–Y}_2\text{O}_3$ / А. М. Гавриш, Б. Я. Сухаревский, Е. И. Зоз, А. Е. Соловьева // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. — 1973. — Т. 2, № 2. — С. 469–472.
5. **Зоз, Е. И.** Термическое расширение твердых растворов в системе $\text{ZrO}_2\text{–HfO}_2\text{–CaO}$ / Е. И. Зоз, А. М. Гавриш, А. Е. Соловьева // Неорганические материалы. Изв. АН СССР. — 1975. — Т. 11, № 3. — С. 559–561.
6. **Глушкова, В. Б.** Диоксид гафния и его соединения с оксидами редкоземельных элементов / В. Б. Глушкова, М. В. Кравчинская, А. К. Кузнецов, П. А. Тихонов. — Л. : Наука, 1984. — 176 с.
7. **Шевченко, В. Я.** Техническая керамика / В. Я. Шевченко, С. М. Баранов. — М. : Наука, 1993. — 235 с.
8. **Milovich, F. O.** Study of the structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconium) after heat treatment of 1600 °C / F. O. Milovich, N. Y. Tabachova, V. T. Bublik [et al.] // Nonmaterials: Application and Properties. — 2013. — Vol. 2, № 4. — 04NABM03.

9. **Akopov, F. A.** Cerium dioxide-based high temperature air heaters / F. A. Akopov // Refract. Ind. Ceram. — 2019. — Vol. 60, № 2. — P. 160–162.

Акопов, Ф. А. Высокотемпературные нагреватели на основе диоксида церия для воздушной среды / Ф. А. Акопов // Новые огнеупоры. — 2019. — № 3. — С. 40–43.

10. **Кузьменко, А. П.** Нанокластерное упорядочение диоксида циркония на кремнии при лазерной абляции / А. П. Кузьменко, Н. А. Кузьменко, М. В. Петерсон // Международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» ODPO-10, Ростов-на-Дону, пос. Лоо, 12–17 сентября 2007 г. : тр. симпозиума. — С. 101–103.

11. **Пугачевский, М. А.** Диспергирование диоксида циркония лазерным излучением / М. А. Пугачевский, В. Г. Заводинский, А. П. Кузьменко // Журнал технической физики. — 2011. — Т. 81, вып. 2. — С. 98–103.

12. **Никишина, Е. Е.** Диоксиды циркония и гафния, стабилизированные оксидами редкоземельных элементов (Y, Sc, Er) новые методы синтеза и свойства / Е. Е. Никишина, Е. Н. Лебедева, Д. В. Дробот // Химия и технология неорганических материалов. — 2018. — Т. 13, № 5. — С. 30–37.

13. **Заводинский, В. Г.** О стабильности кубического диоксида циркония и стехиометрических наночастиц диоксида циркония / В. Г. Заводинский, А. Н. Чибисов // ФТТ. — 2006. — Т. 48, вып. 2. — С. 343–347.

14. **Лопато, Л. М.** Закономерности строения диаграмм состояния систем, содержащих диоксиды циркония и гафния и тугоплавкие оксиды II–IV групп Периодической системы / Л. М. Лопато // Высокотемпературная химия силикатов и оксидов : тез. докл. 6-го Всесоюзного совещания. — Л. : Наука, 1988. — С. 3–5.

15. **Рябочкина, П. А.** Структура, фазовый состав и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов

$ZrO_2-Y_2O_3-Er_2O_3$ / П. А. Рябочкина, П. А. Борик, Е. Е. Ломонова [и др.] // ФТТ. — 2015. — Т. 57, вып. 8. — С. 1549–1553.

16. **Solovyeva, A. E.** Modeling of the mechanism of phase transitions in ZrO_2 with small additions of In_2O_3 at high temperatures in a vacuum / A. E. Solovyeva // Nonmaterials: Application and Properties. — 2014. — Vol. 3, № 2. — 024MA08.

17. **Самсонов, Г. В.** Физико-химические свойства окислов : справ. / Г. В. Самсонов, А. Л. Борисова, Т. Г. Жидкова [и др.] ; под ред. Г. В. Самсонова. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Металлургия, 1978. — 471 с.

18. **Громов, Б. В.** Введение в химическую технологию урана / Б. В. Громов. — М. : Атомиздат, 1978. — 336 с.

19. **Несмеянов, А. Н.** Радиохимия / А. Н. Несмеянов. — М. : Химия, 1978. — 530 с.

20. **Кац, Д.** Актиноиды / Д. Кац, Г. Сиборг, Л. Моресс. — М. : Мир, 1997. — 664 с.

21. **Сиборг, Г.** Химия актиноидов / Г. Сиборг. — М. : Мир, 1997. — 28 с.

22. **Бекман, И. Н.** Радиохимия : лекции / И. Н. Бекман. — М. : МГУ им. М. В. Ломоносова, 2006. — 568 с.

23. **Леонов, А. И.** Высокотемпературная химия кислородных соединений церия / А. И. Леонов. — Л. : Наука, 1970. — 202 с.

24. **Соловьева, А. Е.** Влияние дефектов структуры на фазовые превращения в кристаллах со структурой флюорита при термическом воздействии / А. Е. Соловьева // Доклады Национальной академии наук Украины. — 2004. — № 1. — С. 62–69.

25. **Соловьева, А. Е.** Моделирование механизма взаимодействия дефектов в SeO_{2-x} при высоких температурах на воздухе / А. Е. Соловьева // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — Т. 9, № 4. — С. 369–373.

26. **Сафронов, А. П.** Электрофоретическое осаждение нанопорошков на пористые поверхности / А. П. Сафронов, Е. Г. Калинина, Ю. А. Котов [и др.] // Российские нанотехнологии. — 2006. — Т. 1, № 1/2. — С. 162–169.

27. **Заводинский, В. Г.** О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония / В. Г. Заводинский // ФТТ. — 2004. — Т. 46, вып. 3. — С. 441–446. ■

Получено 17.09.20
© А. Е. Соловьева, 2021 г.

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ



NN21 — 18-я Международная конференция по наноматериалам и нанотехнологиям
6–9 июля 2021 г., г. Салоники, Греция
www.nanotextnology.com



The International Nanotech & Nanoscience Conference & Exhibition
NANOTECH FRANCE 2021
23 - 25 June 2021 | Paris, France
Nanotechnology for a better world
NANOTECH FRANCE 2021 — Международная конференция и выставка по наноматериалам и нанотехнологиям
23–25 июня 2021 г. Париж, Франция
www.setcor.org