

УДК 544.6.018.462.2:544.02

СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СОЛЕГИРОВАННЫХ ОКСИДАМИ СКАНДИЯ И ЦЕРИЯ¹⁾

© 2018 г. Д. А. Агарков, М. А. Борик¹, С. И. Бредихин, А. В. Кулебякин¹,
И. Е. Курицына, Е. Е. Ломонова¹, Ф. О. Милович², В. А. Мызина¹,
В. В. Осико¹, Е. А. Агаркова, Н. Ю. Табачкова^{2,*}

Институт физики твердого тела РАН

142432, Московская обл., Черноголовка, ул. Академика Осипьяна, 2, Россия

¹Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН

119991, Москва, ул. Вавилова, 38, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”

119049, Москва, Ленинский просп., 4, Россия

**e-mail: ntabachkova@gmail.com*

Поступила в редакцию 04.09.2017 г.

Подписана в печать 12.01.2018 г.

Методом направленной кристаллизации получены кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_{0.01}$ ($x = 0.08-0.10$). Кристаллы выращенных составов были полупрозрачными, опалесцирующими, без трещин, с различной микроструктурой в объеме. В исследуемом диапазоне составов не удалось получить оптически однородные, полностью прозрачные кристаллы. При скорости выращивания 10 мм/час присутствует неоднородное распределение оксида церия по длине слитка. Показано, что введение оксида церия в количестве 1 мол. % увеличивает проводимость кристаллов, но повышение удельной электропроводности зависит от содержания Sc_2O_3 и определяется фазовым составом кристаллов. Наибольшей проводимостью обладают кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}$.

Ключевые слова: твердые электролиты, диоксид циркония, монокристаллы, фазовый состав, структура, ионная проводимость, механические свойства.

DOI: 10.7868/S0424857018060026

ВВЕДЕНИЕ

Материалы на основе диоксида циркония находят широкое применение в качестве твердых электролитов для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) [1, 2]. Одной из важных прикладных задач является разработка новых материалов, обладающих максимальной ионной проводимостью, с целью понижения рабочей температуры твердых электролитов, что повышает их рабочий ресурс, упрощает конструкцию и понижает стоимость материалов, используемых при изготовлении ТОТЭ. С этой точки зрения, одной из наиболее привлекательных систем, обладающих высокой ионной проводимостью при температурах 900–700 °С,

является система $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$. Так, керамический материал $10\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--}90\text{ZrO}_2$ солегиrowанный 1 мол. % CeO_2 обладает ионной проводимостью 16.7 мС/см при 600 °С [3]. Исследованию физико-химических и транспортных свойств материалов этой системы посвящено значительное количество работ [4–9]. Следует отметить, что ионная проводимость керамических образцов одинакового химического состава ($10\text{Sc}1\text{CeSZ}$) в значительной степени зависит от фазового состава, микроструктуры, плотности и других параметров, которые, в свою очередь, определяются методом получения материала [10–12]. В частности, большое влияние на общую ионную проводимость керамических материалов оказывает наличие проводимости по границам зерен.

Целью данной работы является синтез кристаллов системы $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{--CeO}_2\text{--ZrO}_2$ и исследование их физико-химических и транспортных свойств. Как было показано ранее, общая проводимость таких

¹⁾ Публикуется по материалам IV Всероссийской конференции с международным участием “Топливные элементы и энергоустановки на их основе”, Суздаль, 2017.

кристаллических материалов определяется только их объемной проводимостью даже в случае наличия двойниковой структуры [13]. Таким образом, исследование таких кристаллов позволит оценить вклад объемной составляющей проводимости твердого электролита, исключая вклад зернограничной проводимости, что может существенно упростить анализ механизмов ионной проводимости.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_{0.01}$ ($x = 0.08-0.10$) были получены путем направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере [14]. Для сравнения также были получены кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0.08-0.10$).

Химический состав выращенных кристаллов определяли на сканирующем электронном микроскопе JEOL 5910 LV с энергодисперсионной приставкой INCA Energy (Япония). При измерениях состава кристаллов в качестве эталонов использовали плавленые оксиды циркония и скандия и церия. Фазовый анализ проводили рентгенодифрактометрическим методом на дифрактометре Bruker D8 (Германия) при использовании $\text{CuK}\alpha$ -излучения, и методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) на рамановском микроскопе-спектрографе Renishaw inVia (Великобритания). В качестве источника возбуждения использовали лазер с длиной волны 532 нм.

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на приборе для гидростатического взвешивания фирмы "Сарториус" (Швейцария). Исследование микротвердости кристаллов проводили на микротвердомере DM 8 В AUTO (Affri, Италия) при нагрузке 50 г.

Исследования проводимости кристаллов на основе диоксида циркония проводили в температурном интервале 400–900 °С с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI 1260 (Solartron Analytical, Великобритания) в частотном интервале 1 Гц – 5 МГц с амплитудой переменноточкового сигнала 24 мВ. Для измерений

были использованы пластины площадью $7 \times 7 \text{ мм}^2$ и толщиной 0.5 мм. Для формирования токовых контактов на противоположные стороны кристаллов наносили платиновую пасту, которую вжигали при температуре 950 °С в течение 1 ч на воздухе. Обработку импедансных спектров осуществляли с помощью программы ZView (ver. 2.8). Удельную проводимость кристаллов рассчитывали из данных, полученных при обработке импедансных спектров, с учетом геометрических размеров образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены составы выращенных кристаллов и используемые далее обозначения. Выращенные кристаллы были полупрозрачными, опалесцирующими, без трещин и имели форму и размеры, аналогичные кристаллам диоксида циркония, стабилизированного оксидами скандия и/или иттрия [14, 15]. На рис. 1 приведен внешний вид кристаллов. На вставках показаны оптические изображения микроструктуры, полученные в проходящем свете на полированных пластинах толщиной 1 мм (увеличение $25\times$). Окраска кристаллов, солегированных оксидом церия, была неравномерной, меняясь от бесцветной до темно-оранжевой. Неравномерность окраски связана как с изменением валентного состояния иона церия в процессе охлаждения кристалла после роста, так и с колебаниями концентрации примеси оксида церия в процессе кристаллизации. В первом случае неоднородность проявляется в виде снижения интенсивности окраски вплоть до появления бесцветных участков на поверхности, что наиболее характерно для кристаллов, растущих ближе к периферии слитка закристаллизованного расплава. Такое изменение окраски свидетельствует о снижении концентрации трехвалентного катиона церия, имеющего полюсы поглощения в видимой области и придающего кристаллам оранжевую окраску [16]. В процессе охлаждения слитка переход $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ происходит по мере диффузии кислорода с периферии слитка. Отжиг кристаллов на воздухе в диапазоне

Таблица 1. Состав, плотность и микротвердость выращенных кристаллов

Обозначение	Состав	Плотность, г/см ³	Микротвердость, HV, кг/мм ²
8Sc1CeSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}(\text{CeO}_2)_{0.01}$	5.850 ± 0.003	1660 ± 20
9Sc1CeSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0.90}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}(\text{CeO}_2)_{0.01}$	5.791 ± 0.004	1680 ± 20
10Sc1CeSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}(\text{CeO}_2)_{0.01}$	5.757 ± 0.004	1720 ± 20
8ScSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.08}$	5.862 ± 0.004	1610 ± 20
9ScSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0.91}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.09}$	5.807 ± 0.001	1640 ± 20
10ScSZ	$(\text{ZrO}_2)_{0.89}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.10}$	5.763 ± 0.002	1580 ± 20

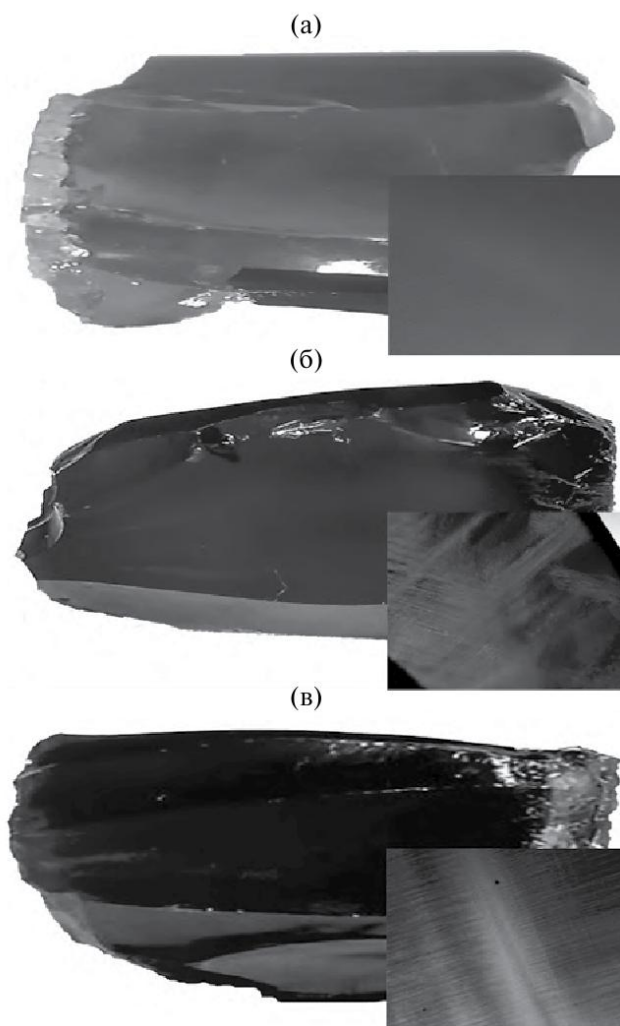


Рис. 1. Внешний вид кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_{0.01}$: а – 8Sc1CeSZ, б – 9Sc1CeSZ, в – 10Sc1CeSZ. На вставках показаны оптические изображения микроструктуры, полученные в проходящем свете.

температур 400–1200 °С позволяет устранить неоднородность окраски и приводит к получению бесцветных кристаллов. Отжиг в вакууме при температурах порядка 1200–1400 °С приводит к переходу $\text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$ и соответственно к однородному окрашиванию кристаллов в разные оттенки – от оранжевого до темно-красного в зависимости от состава [16]. Если неравномерность окраски связана с колебаниями концентрации оксида церия в процессе кристаллизации, тогда в кристалле возникают области или полосы с окраской разной интенсивности, что связано с оттеснением по высоте слитка в процессе кристаллизации примеси церия, имеющей эффективный коэффициент распределения меньше единицы [16]. В таких случаях локальное увеличение концентрации оксида церия вызвано нарушением нормальной кристаллизации из-за концентрационного

переохлаждения на фронте кристаллизации, приводящем к быстрой кристаллизации области, обогащенной оттесняемой примесью. Таким образом, в исследуемом диапазоне составов не удалось получить оптически однородные, прозрачные кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_{0.01}$ в отличие от кристаллов, солегирированных оксидами скандия и иттрия [17].

Методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии было исследовано распределение оксидов скандия и церия по длине кристаллов, которое показало неоднородное распределение концентрации оксида церия по длине кристалла. Оттеснение легирующей примеси по высоте слитка при кристаллизации привело к разнице концентраций оксида церия в начале и конце слитка почти в 2 раза. Поэтому для исследования структуры и для измерения транспортных характеристик образцы вырезали из середины слитков, где концентрация оксидов церия и скандия соответствовала их содержанию в исходной шихте.

Анализ плотности и микротвердости кристаллов (табл. 1) показывает, что солегирирование оксидом церия приводит к уменьшению их плотности и увеличению микротвердости по сравнению с кристаллами, стабилизированными только оксидом скандия. При фиксированной концентрации оксида церия в кристаллах их плотность уменьшается, а микротвердость растет с увеличением концентрации оксида скандия.

Фазовый анализ методом рентгеновской дифрактометрии показал, что кристаллы 8Sc1CeSZ и 9Sc1CeSZ являются тетрагональными, а у кристалла 10Sc1CeSZ кубическая структура. В табл. 2 приведены параметры решетки исследуемых кристаллов $x\text{Sc1CeSZ}$ и для сравнения – кристаллов серии $x\text{ScSZ}$. Видно, что при солегирировании оксидом церия параметр решетки a увеличивается, а c – уменьшается по сравнению с кристаллами, стабилизированными только оксидом скандия. Соответственно уменьшается степень тетрагональности ($c/\sqrt{2a}$) кристаллов и параметры структуры 8Sc1CeSZ и 9Sc1CeSZ становятся ближе к кубической, чем параметры структуры кристаллов 8ScSZ и 9ScSZ. Из-за большего ионного радиуса Ce^{4+} по сравнению с Zr^{4+} параметр решетки кубической фазы в кристалле 10Sc1CeSZ больше, чем в 10ScSZ. В табл. 2 приведены также параметры решетки кристаллов после отжига при 1200 °С, так как отжиг кристаллов $x\text{Sc1CeSZ}$ на воздухе приводит к переходу $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ и может повлиять на изменение параметров их структуры. Из данных табл. 2 видно, что уменьшение концентрации трехвалентных катионов церия после отжига повлияло на изменение параметров структуры только в кристалле 8Sc1CeSZ. Степень тетрагональности кристалла 8Sc1CeSZ после отжига увеличилась, что связано с уменьшением размеров ионов церия при

Таблица 2. Фазовый состав и параметры решетки исследуемых кристаллов по данным рентгеновской дифрактометрии до и после отжига на воздухе при температуре 1200 °С

Образец	Фазовый состав	Параметры решетки					
		до отжига			после отжига		
		<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>c</i> /√2 <i>a</i>	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	<i>c</i> /√2 <i>a</i>
8Sc1CeSZ	<i>t</i>	0.3599	0.5114	1.005	0.3597	0.5123	1.007
9Sc1CeSZ	<i>t</i>	0.3597	0.5110	1.005	0.3597	0.5111	1.005
10Sc1CeSZ	<i>c</i>	0.5093			0.5093		
8ScSZ	<i>t</i>	0.3596	0.5123	1.007	0.3596	0.5123	1.007
9ScSZ	<i>t</i>	0.3595	0.5122	1.007	0.3595	0.5122	1.007
10ScSZ	<i>c</i>	0.5091			0.5091		
	<i>r</i>	0.3562	0.9010		0.3562	0.9010	

Примечание. *c* – кубическая модификация ZrO₂, *t* – тетрагональная модификация ZrO₂, *r* – ромбоэдрическая модификация ZrO₂.

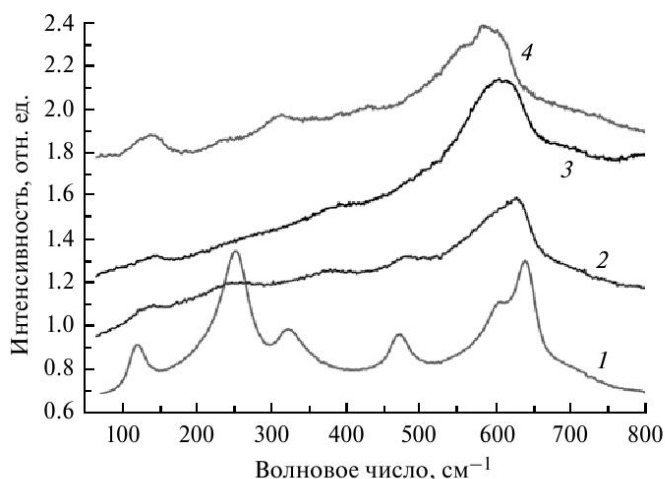


Рис. 2. Спектры КРС кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$: 1 – 8Sc1CeSZ, 2 – 9Sc1CeSZ, 3 и 4 – разные участки кристалла 10Sc1CeSZ.

переходе $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$ и уменьшением количества вакансий, так как замещение иона Zr^{4+} в решетке на Ce^{4+} не требует зарядовой компенсации. Но в кристаллах с большим содержанием оксида скандия 9Sc1CeSZ и 10Sc1CeSZ параметры структуры после отжига практически не изменились.

Фазовый состав кристаллов $x\text{Sc}1\text{CeSZ}$ исследовали также методом КРС (рис. 2). Спектр кристаллов 8Sc1CeSZ и 9Sc1CeSZ соответствует спектру кристаллов тетрагональной фазы, что совпадает с данными фазового состава, определенными методом рентгеновской дифрактометрии. Но в кристалле 10Sc1CeSZ, кроме кубической фазы, методом КРС были обнаружены области с ромбоэдрической структурой. На рис. 2 приведены два спектра КРС для образца 10Sc1CeSZ, полученные

от разных областей кристалла, вид спектров кубической и ромбоэдрической фазы существенно отличаются [18]. Наличие ромбоэдрической фазы в кристалле 10Sc1CeSZ было обнаружено преимущественно в верхней его части, что может быть связано с увеличением концентрации оксида церия к концу слитка из-за отеснения примеси при кристаллизации.

На рис. 3 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых кристаллов 8Sc1CeSZ, 9Sc1CeSZ, 10Sc1CeSZ, а также для сравнения – данные по температурной зависимости удельной проводимости кристаллов 8ScSZ, 9ScSZ, 10ScSZ. Сравнение величин проводимости кристаллов

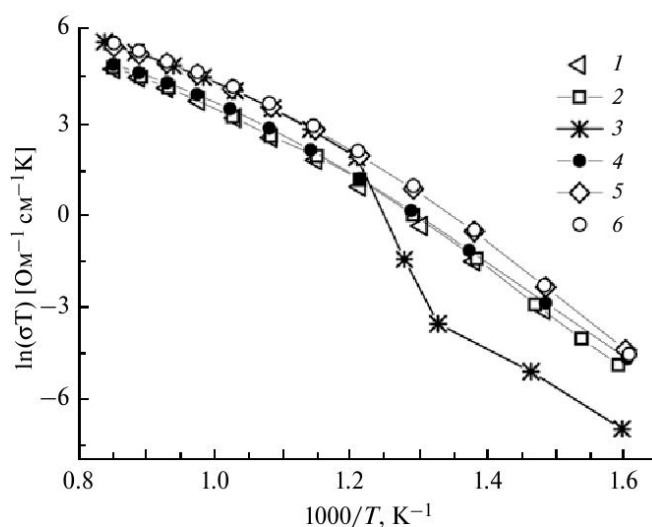


Рис. 3. Температурные зависимости удельной объемной проводимости кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$.

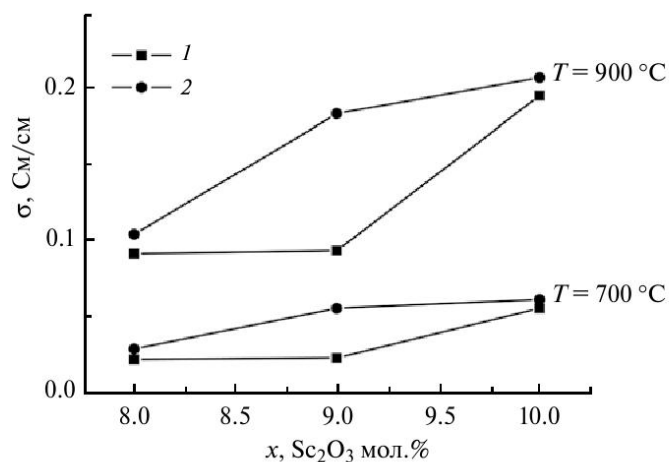


Рис. 4. Сравнение ионной проводимости кристаллов σ при температуре 700 °C и 900 °C: 1 – $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$, 2 – $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_y$.

8Sc1CeSZ и 9Sc1CeSZ с проводимостью кристаллов 8ScSZ и 9ScSZ показывает, что солегирование оксидом церия повышает проводимость, причем для кристаллов с 9 мол. % Sc_2O_3 более значительно, чем для кристаллов с 8 мол. % Sc_2O_3 (рис. 4). Увеличение проводимости может быть связано со структурой кристаллов 8Sc1CeSZ и 9Sc1CeSZ, а именно – с меньшей степенью тетрагональности, чем у кристаллов 8ScSZ, 9ScSZ. Но нагрев кристаллов на воздухе при температуре 950 °C, при вжигании платиновой пасты для нанесения электродов, будет приводить к изменению степени тетрагональности 8Sc1CeSZ в отличие от структуры кристаллов 9Sc1CeSZ, поэтому разница проводимости кристаллов 8ScSZ и 8Sc1CeSZ существенно меньше, чем для кристаллов 9ScSZ и 9Sc1CeSZ. Введение 1 мол. % CeO_2 в кристаллы, стабилизированные 10 мол. % Sc_2O_3 , убирает скачок на температурной зависимости удельной объемной проводимости, связанный с фазовым переходом ромбоэдрической фазы в кубическую в районе 550 °C. Проводимость кристаллов 10Sc1CeSZ больше, чем у 10ScSZ во всем температурном интервале.

Таким образом, в исследованном диапазоне составов солегирование кристаллов оксидом церия повышает проводимость, но повышение их удельной электропроводности зависит от содержания Sc_2O_3 в исходном составе и определяется фазовым составом кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом направленной кристаллизации получены кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{CeO}_2)_{0.01}$ ($x = 0.08-0.10$). Показано, что кристаллы выращенных составов были полупрозрачными, опалесцирующими, без трещин, с различной микроструктурой

в объеме. В исследуемом диапазоне составов не удалось получить оптически однородные, полностью прозрачные кристаллы. При скорости кристаллизации 10 мм/ч присутствует неоднородное распределение оксида церия по длине слитка.

По данным фазового анализа солегирование кристаллов оксидом церия приводит к увеличению стабильности тетрагональных фаз и уменьшению тенденции формирования низкосимметричной ромбоэдрической фазы по сравнению с кристаллами, стабилизированными только оксидом скандия.

Показано, что введение оксида церия в количестве 1 мол. % увеличивает проводимость кристаллов, но повышение их удельной электропроводности зависит от содержания Sc_2O_3 в исходном составе и определяется фазовым составом кристаллов. Наибольшей проводимостью обладают кристаллы 10Sc1CeSZ, в которых присутствует кубическая фаза.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект 16-13-00056).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Goodenough J.B. Oxide-ion electrolytes, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 2003, vol. 33, p. 91.
2. Kharton V.V., Marques F.M.B., and Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review, *Solid State Ionics*, 2004, vol. 174, p. 135.
3. Omar S., and Bonanos N. Ionic Conductivity Ageing Behaviour of 10 mol. % Sc_2O_3 – 1 mol. % CeO_2 – ZrO_2 Ceramics, *J. Mater. Sci.*, 2010, vol. 45, p. 6406.
4. Kumar A., Jaiswal A., Sanbui M., and Omar S. Scandia Stabilized Zirconia-Ceria Solid Electrolyte ($X\text{Sc}1\text{CeSZ}$, $5 < x < 11$) for IT-SOFCs: Structure and Conductivity Studies, *Scripta Mater.*, 2016, vol. 121, p. 10.
5. Lee D.-S., Kim W.S., Choi S.H., Kim J., Lee H.-W. and Lee J.-H. Characterization of ZrO_2 co-doped with Sc_2O_3 and CeO_2 electrolyte for application of intermediate temperature SOFCs, *Solid State Ionics*, 2005, vol. 176, p. 33.
6. Wang Z., Cheng M., and Bi Z. Structure and impedance of ZrO_2 doped with Sc_2O_3 and CeO_2 , *Mater Lett.*, 2005, vol. 59, p. 2579.
7. Omar S., Najib W.B., Chen W. and Bonanos N. Electrical conductivity of 10 mol% Sc_2O_3 – 1 mol % M_2O_3 – ZrO_2 ceramics, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 95, p. 1965.
8. Liu M., He C., Wang J., Wang W.G., and Wang Z. Materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 502, p. 319.
9. Abbas H.A., Argirusis C., Kilo M., Wiemhöfer H.D., Hammad F.F., and Hanafi Z.M. Preparation and

- conductivity of ternary scandia-stabilised zirconia, *Solid State Ion.*, 2011, vol. 184, p. 6.
10. Tan J., Su Y., Tang H., Hu T., Yu Q., Tursun R. and Zhang X. Effect of calcined parameters on microstructure and electrical conductivity of 10Sc1CeSZ, *J. Alloy. Compd.*, 2016, vol. 686, p. 394.
 11. Liu M., He C.R., Wang W.G., and Wang J.X. Synthesis and characterization of 10Sc1CeSZ powders prepared by a solid-liquid method for electrolyte-supported solid oxide fuel cells. *Ceram. Int.*, 2014, vol. 40, p. 5441.
 12. Lee D., Lee I., Jeon Y., Song R. Characterization of scandia stabilized zirconia prepared by glycine nitrate process and its performance as the electrolyte for ITSOFC, *Solid State Ion.*, 2005, vol. 176, p. 1021.
 13. Borik M.A., Bredikhin S.I., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E. and Tabachkova N.Y. The impact of structural changes in ZrO_2 - Y_2O_3 solid solution crystals grown by directional crystallization of the melt on their transport characteristics. *Materials Letters*, 2017, vol. 205, p. 186.
 14. Osiko V.V., Borik M.A., and Lomonova E.E. Synthesis of Refractory Materials by Skull Melting Technique, *Springer Handbook of Crystal Growth*, 2010, Part B, p. 433.
 15. Borik M.A., Bredikhin S.I., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Panov V.A., Ryabochkina P.A., Seryakov S.V. and Tabachkova N.Yu. Melt growth, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ solid solution crystals ($x = 0.035-0.11$), *J. Crystal Growth*, 2016, vol. 443, p. 54.
 16. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 374 с. [Kuz'minov, Ju.S., Lomonova E.E., Osiko V.V. *Tugoplavkie materialy iz holodnogo tiglja*, М.: Nauka, 2004. 374 p.]
 17. Borik M.A., Bredikhin S.I., Bublik V.T., Kulebyakin A.V., Kuritsyna I.E., Lomonova E.E., Milovich F.O., Myzina V.A., Osiko V.V., Ryabochkina P.A., Seryakov S.V., and Tabachkova, N.Yu. Phase composition, structure and properties of $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ solid solution crystals ($x = 0.08-0.11$; $y = 0.01-0.02$) grown by directional crystallization of the melt", *J. Crystal Growth*, 2017, vol. 457, p. 122.
 18. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., and Yoshimura M. β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, x-ray diffraction, and Raman scattering, *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, p. 6493.