

PACS numbers: 61.46.Hk, 71.15.Ap, 73.22.Dj, 76.30.Kg, 81.07.Bc, 81.07.Wx, 81.16.Pr

Свойства нанокристаллического тетрагонального диоксида циркония в системе $ZrO_2-Y_2O_3-Cr_2O_3$

Т. Е. Константинова, В. В. Токий, И. А. Даниленко, Г. К. Волкова,
С. В. Горбань, Н. В. Токий, Д. Л. Савина

*Донецкий физико-технический институт им. А. А. Галкина НАН Украины,
ул. Р. Люксембург, 72,
83114 Донецк, Украина*

Установлен механизм влияния примесного хрома на торможение процесса кристаллизации и размер нанокристаллов тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Экспериментально обнаружена немонотонная температурная зависимость концентрации парамагнитных центров. На основе результатов компьютерного моделирования она объясняется образованием ассоциатов анионных вакансий с примесными центрами хрома.

Встановлено механізм впливу домішкового хрому на гальмування процесу кристалізації і розмір нанокристалів тетрагонального діоксиду цирконію, стабілізованого ітрієм. Виявлено експериментально немонотонну температурну залежність концентрації парамагнетних центрів. На основі результатів комп'ютерного моделювання її пояснено утворенням асоціатів аніонних вакансій із домішковими центрами хрому.

The mechanism of doping chromium influence on inhibition of crystallization process and size of tetragonal zirconia nanocrystals stabilized with yttrium is determined. Nonmonotonous temperature dependence of paramagnetic centres concentration is experimentally revealed. It can be explained by formation of associates of anion vacancies with the chromium impure centres using the results of computer simulation.

Ключевые слова: нанокристаллические частицы, диоксид циркония, хром, иттрий, рентгеноструктурный анализ, ЭПР-спектроскопия, компьютерное моделирование.

(Получено 23 ноября 2007 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

При исследованиях тройной системы $ZrO_2-Y_2O_3-Cr_2O_3$ на монокристаллах каждая компонента играет свою уже определенную к настоящему времени роль. Эта роль и определила диапазон исследованных концентраций каждой компоненты. Диоксид циркония обладает уникальным сочетанием разнородных свойств: прозрачностью в широкой области спектра, прочностью, трещиностойкостью, износостойкостью, термостойкостью, химической устойчивостью, ионной проводимостью, стабильностью к излучению, в том числе и нейтронному потоку, биологической совместимостью и т.д. [1]. Вот почему, естественно, он является превалирующей компонентой данной системы. Иттрий является стабилизатором высокотемпературных фаз диоксида циркония [2, 3].

В частности, уже 3 мол.% Y_2O_3 достаточно для стабилизации тетрагональной фазы. Для стабилизации кубической фазы используют от 8 мол.% Y_2O_3 . При этом механизм стабилизации высокотемпературных фаз до сих пор не ясен. Одной из возможных причин стабилизации называют высокую концентрацию кислородных вакансий, производимую заменой Zr^{4+} с ионным радиусом 0,084 нм на Y^{3+} с ионным радиусом 0,097 нм, и как следствие ожидание больших искажений локальной симметрии и таким образом сильных модификаций спектроскопических свойств некоторых ионов примеси [4, 5]. Вот почему изучение анизотропии спектроскопических свойств иттрием стабилизированного диоксида циркония (ИСДЦ), легированного ионами ряда переходных или редкоземельных элементов, имеет значительный интерес [6]. В частности $3d$ -ионы — хорошие кандидаты, чтобы показать отличные спектроскопические свойства в зависимости от различного окружения, в которое они могут быть размещены. И поэтому $3d^3$ -ион Cr^{3+} с ионным радиусом 0,063 нм, значительно меньшим ионного радиуса циркония, является хорошим примером, который и стал предметом исследования, когда стали доступны большие монокристаллы ИСДЦ хорошего оптического качества. В работах [4, 5] была изучена анизотропия спектроскопических свойств Cr -легированных ИСДЦ монокристаллов электронным парамагнитным резонансом (ЭПР), оптическим поглощением, методами эмиссии и делается вывод, что хром при введении его в количестве 0,05 вес.% Cr_2O_3 — подходящий инструмент для изучения микроструктуры ИСДЦ кристаллов.

В отличие от упомянутых выше исследований анизотропии свойств хрома в монокристаллах ИСДЦ [4, 5] наши работы [1, 7–11] посвящены исследованию влияния хрома на формирование нанокристаллов ИСДЦ, привлекающих внимание своим применением, как для твердых электролитов, так и для носителей катализаторов.

Если в монокристаллах основное внимание уделялось анизотропии спектроскопических свойств хрома, то в наших работах на по-

рошковых системах наночастиц [1, 7] исследовано влияние хрома, как на спектроскопические, так и на фазовые соотношения в тройной системе. Для облегчения интерпретации экспериментальных данных использовалось компьютерное моделирование на нанокластерах [8–11]. Если в монокристаллах речь шла о введении 0,05 вес.% Cr_2O_3 , в 16% иттрием стабилизированный кубический диоксид циркония, то в наших работах мы исследуем промежуточную область легирования от 0,5 до 5 мол.% Cr_2O_3 , в порошковых системах наночастиц 3 мол.% иттрия стабилизированного тетрагонального диоксида циркония (ЗИСТДЦ).

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы в системе $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--Cr}_2\text{O}_3$ получены соосаждением смеси соответствующих гидроксидов в результате смешения раствора аммиака и водных растворов оксинитрата циркония и нитратов иттрия и хлорида хрома.

Соосаждение проводили при $\text{pH} \rightarrow 9$, после часового перемешивания, полученную смесь гидроксидов, осадок отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой, а затем высушивали при 100°C . После этого образцы прокаливали при температурах 350° , 400° , 500° , 600° , 650° , 700° , 750° , 800° , 900° и 1000°C в течение 2 ч.

В работе исследованы образцы 3 мол.%-иттрием стабилизированного нанокристаллического ZrO_2 , а также образцы дополнительно легированные 0,5 и 5 мол.% Cr_2O_3 .

Рентгеноструктурный анализ (РСА) и определение размеров области когерентного рассеяния (ОКР) проводили на дифрактометре ДРОН-ЗМ в отфильтрованном CuK_α -излучении. Определение среднего размера ОКР D проводили рентгенографическим методом, основанным на гармоническом анализе профиля дифракционных максимумов [12]. Для оценки ОКР тетрагональной фазы регистрировали дифракционный максимум (101). Съемку проводили по точкам с интервалом 0,01 градуса и экспозицией 10 с. Для учета инструментального уширения линий использовали образец α -кварца.

Физико-химические особенности исследуемых порошкообразных образцов, определяемые условиями их получения (отжиг при относительно невысоких температурах), позволили полностью отнести полученную величину физического уширения рентгеновских линий β к дисперсности и оценить размеры ОКР [13].

Средний размер ОКР оценивали по формуле Селякова–Шеррера [12]:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos(\theta)},$$

где λ — длина волны рентгеновского излучения, нм; β — физиче-

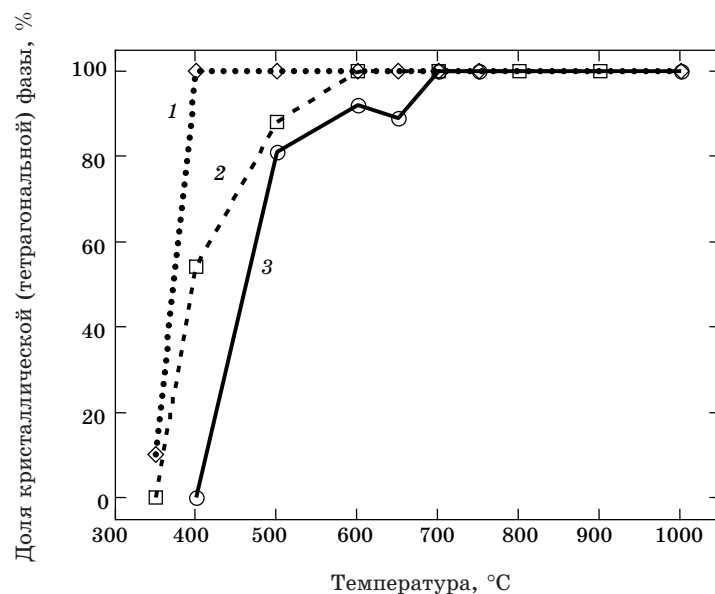


Рис. 1. Влияние легирования вторым элементом на кристаллизацию в системе $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3 + x\% Cr_2O_3$ по данным РСА. 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,5$; 3 — $x = 5$.

ское уширение, рад. Погрешность оценки величины ОКР D составляла 8–10%.

Данные РСА (рис. 1, кривая 1) и ОКР (рис. 2, кривая 1) позволяют утверждать, что образцы 3-итрий стабилизированного ZrO_2 , полученные при температуре отжига $350^\circ C$, имеют средний размер ОКР $D = 13,3$ нм и находятся в стабилизированном состоянии, характеризующимся тетрагональной структурой. Последняя сохраняется и при дальнейших изотермических отжигах при температурах $400^\circ, 600^\circ, 650^\circ, 700^\circ, 750^\circ$ и $1000^\circ C$. При этом величина D достигает размера 10,5, 14, 13,9, 16,5, 18,3 и 36 нм соответственно.

По данным приведенным на рис. 1, кривая 2 и на рис. 2, кривая 2 видно, что образцы 3%-итрий стабилизированного ZrO_2 , дополнительно легированные 0,5 мол.% Cr_2O_3 , полученные при температуре отжига $350^\circ C$, находятся в рентгеноаморфной фазе. После отжига при температуре 400° и $500^\circ C$ образцы находятся в переходном гетерофазном состоянии: в них присутствует как тетрагональная фаза, так и рентгеноаморфная. Тетрагональная фаза имеет средний размер ОКР $D = 10,7$ и $10,3$ нм соответственно. Последняя сохраняется и при дальнейших изотермических отжигах при температурах $600^\circ, 700^\circ, 800^\circ$ и $900^\circ C$. При этом величина D достигает размера 11,5, 14,1, 16,6 и 21,6 нм соответственно. Как видно из рис. 1, кривая 3 и рис. 2, кривая 3 образцы 3-итрий стабилизированного ZrO_2 , дополнительно

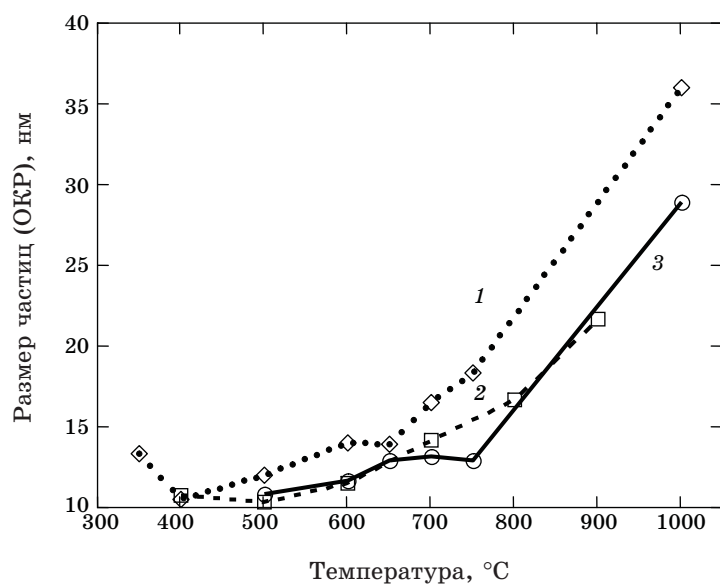


Рис. 2. Влияние легирования вторым элементом на размер частиц (ОКР) в системе $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3 + x\% Cr_2O_3$. 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,5$; 3 — $x = 5$.

легированные 5 мол.% Cr_2O_3 , полученные при температурах отжига до $450^\circ C$, находятся в рентгеноаморфной фазе. После отжига при температуре 500° , 600° и $650^\circ C$ образцы находятся в «переходном» состоянии: в них присутствует как тетрагональная фаза, так и рентгеноаморфная. Тетрагональная фаза имеет средний размер ОКР $D = 10,8$, $11,6$ и $12,9$ нм соответственно. Последняя сохраняется и при дальнейших изотермических отжигах при температурах 700° , 750° и $1000^\circ C$. При этом величина D достигает размера $13,1$, $12,9$ и $28,9$ нм соответственно.

Легирование образцов ZrO_2 оксидом хрома (0,5 и 5 мол.%) заметно сдвигает температурные интервалы существования метастабильной тетрагональной модификации. Увеличение температуры, при которой рентгеноаморфная фаза сохраняет устойчивость, наблюдается уже для образца ZrO_2 , легированного 0,5 мол.% Cr_2O_3 .

Как видно из рис. 2, после отжига при $400^\circ C$ размер ОКР образца $ZrO_2 + 0,5$ мол.% Cr_2O_3 (10,7 нм) практически совпадает с аналогичной величиной, характеризующей чистый ZrO_2 (10,5 нм). Однако дальнейшее увеличение размеров ОКР легированных хромом нанокристаллов с повышением температуры происходит медленнее: в интервале температур отжига от 400 до $700^\circ C$, они возрастают всего до 14 нм. Дальнейший отжиг при температуре 800 и $900^\circ C$ приводит к увеличению размеров ОКР.

Аналогичные результаты были получены для образца ZrO_2 , леги-

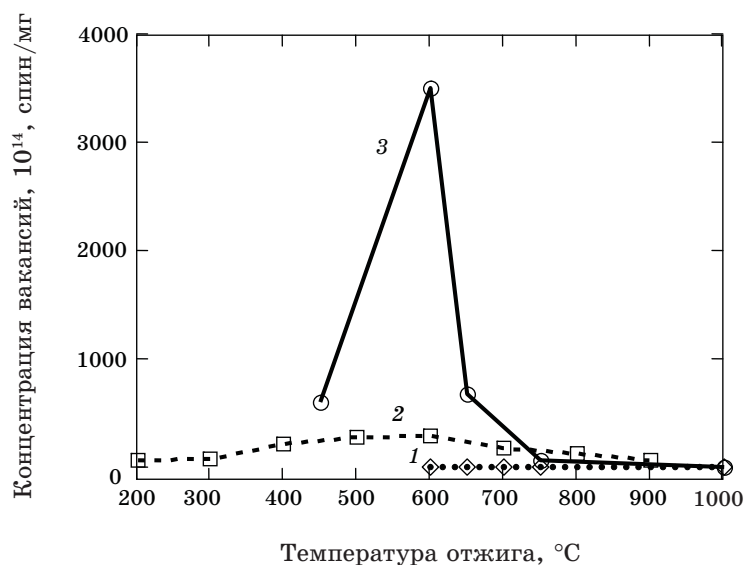


Рис. 3. ЭПР-исследования влияния легирования вторым элементом на концентрацию кислородных вакансий в системе $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3 + x\% Cr_2O_3$. 1 — $x = 0$; 2 — $x = 0,5$; 3 — $x = 5$.

рованного 5 мол.% Cr_2O_3 , который при одинаковых температурах отжига характеризуется меньшими размерами ОКР, чем образец ZrO_2 .

ЭПР спектроскопия была использована для изучения всех образцов после прокаливании на воздухе при различных температурах. Спектры ЭПР были записаны при комнатной температуре на воздухе на Varian E-115 (спектрометр, работающий в X полосе ($r = 9,2$ ГГц) с полевой модуляцией 100 кГц). Для ЭПР измерений использовали нанопорошки диоксида циркония. Параметры ЭПР были калиброваны сравнением с эталоном Mn/ZnS (расстояние между его первой и шестой линией составляло — 34,05 мТл). Число спинов на миллиграмм определялось сравнением площадей сигнала образца с таковой у эталона марганца ($2,09 \cdot 10^{15}$ спинов).

Во всех образцах наблюдался сигнал с $g_{\parallel} = 1,957$ и $g_{\perp} = 1,975$ связываемый с ионами Zr^{3+} локализованными в октаэдрическом положении с сильной тетрагональной дисторсией [14, 15] и относимый в более поздних исследованиях [16, 17] к кислородным вакансиям в объеме наночастиц диоксида циркония. Концентрация спинов (10^{14} спин/мг) в синтезируемых образцах в зависимости от концентрации хрома и условий термической обработки представлена на рис. 3.

Из данных, приведенных на рис. 3, видно, что концентрация парамагнитных центров немонотонно изменяется с температурой прокаливания, проходя через максимальное значение. Увеличение сте-

пени легирования хромом резко увеличивает эту немонотонность и сдвигает максимум в более низкие температуры. Установлено резкое увеличение с температурой и концентрацией хрома (при прокаливании до температур не выше 600°C) концентрации парамагнитных центров связанных с кислородными вакансиями в тетрагональной 3 мол. % иттрием стабилизированной модификации диоксида циркония дополнительно легированного ZrO_2 (0,5 и 5 мол. % Cr_2O_3), синтезированного на основе гидроксидных прекурсоров и не менее резкое снижение с температурой и концентрацией хрома (при прокаливании при температурах выше 600°C) концентрации этих же парамагнитных центров в этих же системах.

3. КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Интерпретация экспериментальных данных может быть, несомненно, облегчена использованием компьютерных моделей. Такие вычисления влияния легирования на электронную структуру диоксида циркония в рамках кластерной и ячеечной моделей мы провели, как уже отмечалось в работах [8–11]. Особенности легирования хромом ИСТДЦ, представленные на рис. 1 и 2, при сравнении с результатами моделирования [10] позволили, как уже отмечалось в [1], установить механизм влияния примесного атома хрома на процесс кристаллизации и размер кристаллитов. Увеличивая энергию связи водорода с пластиной аморфного диоксида циркония, хром задерживает кристаллизацию, а вместе с ней и увеличение размеров нанокристаллитов. Результаты ЭПР-исследований влияния легирования хромом на концентрацию парамагнитных центров, связываемых с кислородными вакансиями в объеме наночастиц, на первый взгляд, находятся в противоречии с установившимися представлениями о том, что кислородные вакансии порождаются катионами с большим ионным радиусом, чем у циркония. Объяснение данных ЭПР-исследований потребует в настоящей работе провести сравнение электронной структуры анионной кислородной вакансии (рассмотренной нами ранее в работе [18]) и примесных центров иттрия и хрома (рассмотренных нами ранее в работах [8, 9]).

Наш подход использует теорию сильной связи и основывается на одноэлектронном уравнении Шредингера. Главная особенность состоит в использовании метода LCAO (линейная комбинация атомных орбиталей) для исследования системы атомов. В этом методе индивидуальные одноэлектронные волновые функции системы представляются в виде разложения по базисным функциям атомного типа, локализованных в точках расположения атомов. Эти орбитали на разных атомах предполагаются ортогональными. Однако атомные орбитали не являются собственными функциями рассматриваемой квантово-механической системы, поскольку матричные элементы

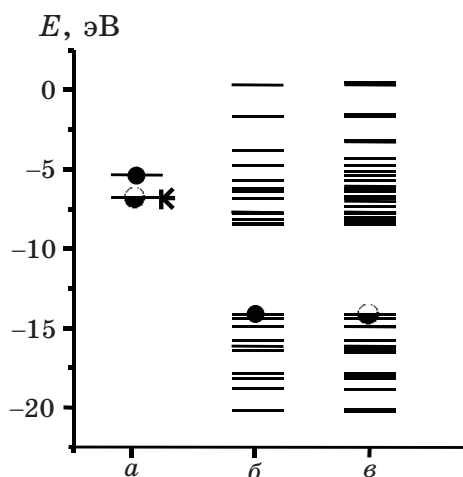


Рис. 4. Энергетический спектр одноэлектронных молекулярных орбиталей диоксида циркония и ИСДЦ. *a* — Y с 3 валентными электронами; *б* — Zr_9O_{18} ; *в* — Y + Zr_8O_{18} .

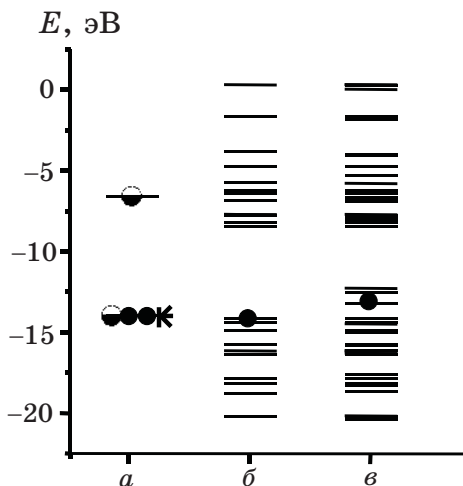


Рис. 5. Энергетический спектр одноэлектронных молекулярных орбиталей чистого и легированного хромом диоксида циркония. *a* — Cr с 6 валентными электронами; *б* — Zr_9O_{18} ; *в* — Cr + Zr_8O_{18} .

гамильтониана между орбиталями различных атомов не равны нулю и мы используем для расчета диагональных элементов данные [19, 20] для энергии *s*-, *p*- и *d*-состояний.

Для нахождения собственных функций и собственных значений энергии нашей системы, необходимо диагонализировать симметрич-

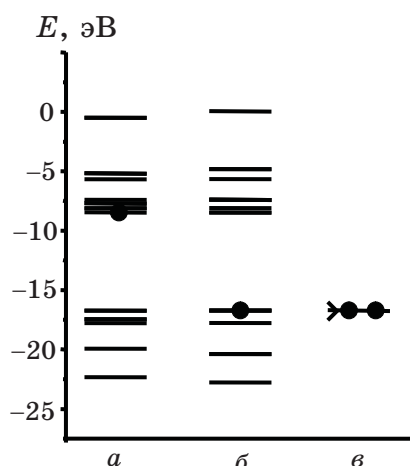


Рис. 6. Энергетический спектр одноэлектронных молекулярных орбиталей диоксида циркония с анионной вакансией и без нее. *a* — Zr_4O_7 ; *б* — Zr_4O_8 ; *в* — O с 4 валентными электронами.

ную матрицу $H_{\mu\nu}$.

Зонная структура идеального бездефектного ZrO_2 представлена на рис. 4, б, 5, б и 6, б, где четко наблюдается запрещенная зона выше верхнего полностью заполненного уровня. Верхний полностью заполненный (двумя электронами) уровень отмечен сплошным черным кружком. Заполненная зона состоит, как из связанных орбиталей Zr и O, так и из орбиталей, локализованных только на атомах кислорода. Мы видим, что атомный *p*-уровень кислорода сохраняет свое положение, также как и *d*-уровень циркония в свободной зоне. При этом электроны с *d*-уровней переходят на *p*-уровни кислорода, обеспечивая ионный характер связи. Неспаренные электроны и, следовательно, парамагнитные центры отсутствуют.

При моделировании ячейки диоксида циркония стабилизированного иттрием базисную систему ограничивают: для кислорода это $2P_x$, $2P_y$, $2P_z$ атомные волновые функции, а для циркония, иттрия это $5S$ и $4D_{xy}$, $4D_{yz}$, $4D_{zx}$, $4D_{x^2-y^2}$, $4D_{3z^2-r^2}$ атомные функции.

Волновая функция электронов, локализованных на примесном иттрии, чьи коэффициенты являются решением системы уравнений (4), дается в виде суммы слагаемых $5s$ - и $4d$ -орбиталей каждого атома циркония, $2p$ -орбиталей каждого атома кислорода, и $5s$ - и $4d$ -орбиталей примесного атома иттрия.

При моделировании примесный иттрий помещался в один из катионных узлов ячейки, замещая атом циркония.

На рисунке 4, в мы видим одноэлектронные молекулярно-орбитальные энергии, полученные, когда один из катионных узлов час-

тицы замещался иттрием. Верхний уровень с одним электроном способным поменять направление спина, отмечен наполовину черным кружком. Потенциалы ионизации Y для $5S$ - и $4D$ -орбиталей показаны на рис. 4, *a*.

Из рисунка 4, *b* мы видим, что орбитали, обусловленные с иттрием, отсутствуют в запрещенной зоне и появляются в валентной зоне. Неспаренный электрон иттрия оказывается в валентной зоне, образуя в ней положительную дырку, локализованную на ионе кислорода.

При моделировании влияния примеси хрома на электронную структуру диоксида циркония в процессе моделирования проводились аналогичные расчеты с заменой атома иттрия на атом хрома и соответственно $5s$ - и $4d$ -орбиталей атома иттрия на $4s$ - и $3d$ -орбитали атома хрома. Результаты расчетов представлены на рис. 5, *a*, *b*, *c*. В отличие от иттрия уровни, связанные с хромом, располагаются в запрещенной зоне, образуя глубокие донорные уровни и на верхнем заполненном уровне, мы видим два электрона. Следовательно, центр примесного хрома замещения в такой модели диоксида циркония непарамагнитен.

При моделировании влияния анионной вакансии на электронную структуру диоксида циркония в процессе моделирования проводились аналогичные расчеты, в которых для создания кислородной вакансии удалялся один атом кислорода. Результаты расчетов для анионной вакансии представлены на рис. 6. В отличие от хрома, заполненные уровни обусловленные дефектом (вакансией) располагаются не в запрещенной зоне, а в зоне проводимости, образуя мелкие донорные уровни, и на верхнем заполненном уровне мы также видим два электрона. Следовательно, центр, обусловленный анионной вакансией в такой модели диоксида циркония, непарамагнитен.

Совместный анализ результатов моделирования примесных иттрия, хрома и кислородной вакансии показывает, что анионная кислородная вакансия становится парамагнитным центром в ИСДЦ, отдавая свой электрон с верхнего полностью заполненного уровня иону кислорода с дыркой, образованной иттрием. В результате такой перезарядки анионная кислородная вакансия, образуя ассоциат с примесным иттрием, становится парамагнитным центром с неспаренным $4d$ -электроном, который и дает наблюдаемый нами ЭПР-сигнал. Следует отметить, что вклад в ЭПР-сигнал дают не все вакансии, а только ассоциированные. Вводя хром в такой кристалл ИСДЦ, мы увеличиваем вероятность образования ассоциатов анионной кислородной вакансии теперь уже с примесным центром хрома. Однако в этом случае электрон вакансии переходит не на дырочный уровень кислорода, а на $3d$ -уровень примесного хрома, оставляя неспаренным свой второй электрон на $4d$ -уровне. Таким образом, в случае легирования хромом мы получаем парамагнитные ассоциаты анион-

ной кислородной вакансии с примесью, по крайней мере, в два раза мощнее, чем с иттрием. А если учесть, что, получив дополнительный электрон, заполнение уровней примесного хрома может измениться за счет распаровывания электронов хрома, то наблюдаемая нами на ЭПР повышенная эффективность легирования хромом ЗИСТДЦ становится понятной.

Наблюдаемое нами резкое снижения парамагнитного сигнала в температурной области появления ионной проводимости тоже говорит в пользу нашего объяснения наблюдаемого ЭПР сигнала ассоциатами анионной кислородной вакансии с примесями. А более резкое снижение сигнала для более легированных хромом частиц и смещение его максимума в область более низких температур, согласуется с выводом нашей работы [11] о том, что хром должен снижать энергетический барьер миграции кислородной вакансии, увеличивая ионную проводимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами установлен механизм влияния примесного хрома на кристаллизацию и размер нанокристалла ИСТДЦ. Увеличивая энергию связи водорода с пластиной аморфного диоксида циркония, хром тормозит процесс кристаллизации, смещая его в область более высоких температур и времен. Вместе с кристаллизацией тормозится при достаточно умеренных температурах отжига и увеличение размеров кристалла.

Экспериментально установлено резкое увеличение с температурой и концентрацией хрома (при отжиге до температур не выше 600°C) концентрации парамагнитных центров обусловленных кислородными вакансиями в тетрагональной 3 мол.% иттрием стабилизированной модификации диоксида циркония дополнительно легированного ZrO_2 (0,5 и 5 мол.% Cr_2O_3), синтезированного на основе гидроксидных прекурсоров и не менее резкое снижение с температурой и концентрацией хрома (отжиг при температурах выше 600°C) этой концентрации в этих же системах. Учитывая, что ионы Cr, имеют значительно меньший ионный радиус ($Cr^{3+} = 0,063$ нм, $Cr^{4+} = 0,056$ нм), чем замещаемый ион циркония ($Zr^{4+} = 0,084$ нм), мы отдаем предпочтение при объяснении наблюдаемого влияния хрома не выводу об увеличении концентрации анионных кислородных вакансий, а выводу об увеличении концентрации парамагнитных ассоциатов этих вакансий с примесным хромом.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Т. Е. Константинова, И. А. Даниленко, В. В. Токий, Г. К. Волкова, В. А.

- Глазунова, Н. В. Токий, Н. П. Пилипенко, А. С. Дорошкевич, И. К. Носолев, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **2**, вып. 2: 609 (2004).
2. J. S. Thorp, A. Aypar, and J. S. Ross, *J. Mater. Sci.*, **7**: 729 (1972).
 3. J. Shinar, D. S. Tannhauser, and B. I. Silver, *Solid State Commun.*, **56**: 221 (1985).
 4. E. A. Zhilinskaya, V. N. Lazukin, I. V. Chepeleva, and V. V. Osiko, *Phys. Status Solidi (b)*, **98**: 419 (1980).
 5. P. J. Alonso, R. Alcalá, J. Casas-Gonzalez, R. Cases, and V. M. Orera, *J. Phys. Chem. Solids*, **50**, No. 11: 1185 (1989).
 6. R. I. Merino and V. M. Orera, E. E. Lomonova and S. Kh. Batygov, *Phys. Rev. B*, **52**: 6150 (1995).
 7. T. Konstantinova, I. Danilenko, A. Dobrikov, G. Volkova, V. Tokiy, S. Gorban, *CIMTEC'2002 (July 14–18, 2002, Florence)*, p. 5.
 8. V. Tokiy, D. Savina, N. Tokiy, T. Konstantinova, and V. Varyuhin, *ФТВД*, **8**, № 4: 56 (1998).
 9. V. Tokiy, D. Savina, N. Tokiy, T. Konstantinova, and V. Varyuhin, *9-th CIMTEC-World Forum on New Materials. Symposium IV—Diamond Films* (Ed. P. Vincenzini) (1999), p. 193.
 10. N. Tokiy, T. Konstantinova, D. Savina, and V. Tokiy, *CIMTEC'2002 (July 14–18, 2002, Florence)*, p. 127.
 11. N. Tokiy, T. Konstantinova, V. Tokiy, and D. Savina, *8-th International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells—SOFC VIII (April 27–May 2, 2003, Paris)*, p. 181.
 12. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электроннооптический анализ* (Москва: 1994).
 13. М. А. Кривоглаз, *Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах* (Киев: Наукова думка: 1983).
 14. M. J. Torralvo, M. A. Alario, and J. Soria, *J. Catal.*, **86**: 473 (1984).
 15. C. Morterra, E. Giamello, E. Orio, and M. Volante, *J. Phys. Chem.*, **94**: 3111 (1990).
 16. H. Liu, L. Feng, X. Zhang, and Q. Xue, *J. Phys. Chem.*, **99**: 332 (1995).
 17. T. Riemer and H. Knoziger, *J. Phys. Chem.*, **100**: 6739 (1996).
 18. V. V. Tokiy, N. V. Tokiy, T. E. Konstantinova, and V. N. Varyuhin, *British Ceramic Proceedings*, No. 60: 491 (1999).
 19. У. Харрисон, *Электронная структура и свойства твердых тел. Физика химической связи* (Москва: Мир: 1983), тт. 1, 2.
 20. W. A. Harrison, *Phys. Rev. B*, **41**: 6008 (1990).