

УДК 621.315.592:548.73

Влияние фазового состава и локальной кристаллической структуры на транспортные свойства твердых растворов $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$

© 2018 г. Е. А. Агаркова¹, М. А. Борик², В. Т. Бублик³, Т. В. Волкова⁴, А. В. Кулебякин²,
И. Е. Курицина¹, Н. А. Ларина⁴, Е. Е. Ломонова², Ф. О. Милович³, В. А. Мызина²,
П. А. Рябочкина⁴, Н. Ю. Табачкова^{2,3,§}

¹ *Институт физики твердого тела Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна, д. 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия*

² *Институт общей физики им. А. М. Прохорова Российской академии наук,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия*

³ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

⁴ *Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н. П. Огарёва,
ул. Большевикская, д. 68, Саранск, Республика Мордовия, 430005, Россия*

Аннотация. Приведены результаты исследования кристаллической структуры, ионной проводимости и локальной структуры твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ при $(x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14)$. Кристаллы выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере. Исследования фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Транспортные характеристики изучали методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне 400—900 °С. Исследование локальной структуры кристаллов выполняли методом оптической спектроскопии. В качестве спектроскопического зонда использовали ионы Eu^{3+} . В результате исследования локальной структуры твердых растворов систем $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$ выявлены особенности формирования оптических центров, которые отражают характер локализации кислородных вакансий в кристаллической решетке в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида. Установлено, что локальное кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит в рассмотренном случае от вида стабилизирующего оксида (Y_2O_3 или Gd_2O_3). Максимальная проводимость при температуре 900 °С выявлена в кристаллах, содержащих 10 % (мол.) Gd_2O_3 и 8 % (мол.) Y_2O_3 . Эти составы соответствуют t'' -фазе и близки к границе между областями кубической и тетрагональной фаз. Установлено, что в системе $ZrO_2—Y_2O_3$ стабилизация высокосимметричной фазы происходит при меньшей концентрации стабилизирующего оксида, чем в системе $ZrO_2—Gd_2O_3$. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в этом диапазоне составов основное влияние на концентрационную зависимость ионной проводимости оказывает фазовый состав, а не характер локализации кислородных вакансий в кристаллической решетке.

Ключевые слова: диоксид циркония, $ZrO_2—Y_2O_3$, $ZrO_2—Gd_2O_3$, рост кристаллов, ионная проводимость, локальная структура, фазовый анализ

Введение

Материалы на основе диоксида циркония обладают высокой ионной проводимостью при повышен-

ных температурах и поэтому широко используются в качестве твердых электролитов в ТОТЭ [1—3]. Кислород-ионная проводимость твердых растворов на основе диоксида циркония обусловлена наличием

Агаркова Екатерина Алексеевна¹ — аспирант, e-mail: apple33@mail.ru; **Борик Михаил Александрович**² — старший научный сотрудник, e-mail: borik@lst.gpi.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**³ — доктор физ.-мат. наук, профессор e-mail: bublik_vt@ Rambler.ru; **Волкова Татьяна Владимировна**⁴ — канд. физ.-мат. наук, младший научный сотрудник, e-mail: sendboxw@mail.ru; **Кулебякин Алексей Владимирович**² — канд. техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kulebyakin@lst.gpi.ru; **Курицина Ирина Евгеньевна**¹ — младший научный сотрудник, e-mail: koneva@issp.ac.ru; **Ларина Наталия Анатольевна**⁴ — студент, e-mail: saharova.1996@mail.ru; **Ломонова Елена Евгеньевна**² — доктор техн. наук, зав. лабораторией, e-mail: lomonova@lst.gpi.ru; **Милович Филипп Олегович**³ — канд. физ.-мат. наук, инженер, e-mail: philippmilovich@gmail.com; **Мызина Валентина Алексеевна**² — научный сотрудник, e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru; **Рябочкина Полина Анатольевна**⁴ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: ryabochkina@freemail.mrsu.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**^{2,3,§} — канд. физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

§ Автор для переписки

в их анионной подрешетке кислородных вакансий, образующихся из-за необходимости зарядовой компенсации при гетеровалентном замещении ионов Zr^{4+} катионами стабилизирующих оксидов с валентностью $3+$ или $2+$ [4]. Значение ионной проводимости твердых растворов на основе диоксида циркония зависит от вида и концентрации стабилизирующего оксида и определяется целым рядом факторов. Основными из этих факторов являются: фазовый состав, концентрация и подвижность кислородных вакансий, участвующих в переносе заряда.

Зависимость проводимости от вида и концентрации стабилизирующего оксида подробно была изучена в работе [5]. Было показано, что увеличение ионного радиуса стабилизирующего катиона приводит к уменьшению максимального значения ионной проводимости. При этом концентрация стабилизирующего оксида, соответствующая максимальной проводимости, уменьшается с увеличением ионного радиуса стабилизирующего катиона [6].

Подробное рассмотрение влияния взаимодействия кислородных вакансий с катионами стабилизирующего оксида на транспортные свойства оксидов со структурой флюорита приведено в работе [6]. Наличие комплексов различного типа для материалов на основе оксида циркония обсуждается в работах [7—13]. Тип образующихся комплексов можно характеризовать положением кислородных вакансий относительно катионов циркония и легирующей примеси, т. е. локальной структурой кристаллической решетки.

В настоящее время имеется достаточно большое число работ, посвященных компьютерному моделированию локальных дефектов структуры и их взаимодействию в оксидных твердых электролитах, используя разные подходы [10—15]. Одним из экспериментальных методов исследования локальной структуры кристаллов является оптическая спектроскопия. Этот метод, с использованием иона Eu^{3+} в качестве спектроскопического зонда, широко используют для изучения локальной структуры кристаллов, в том числе твердых растворов на основе диоксида циркония [9, 16—18].

Цель работы — установление связи между транспортными характеристиками, структурой и фазовым составом в кристаллах твердых растворов $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$ в зависимости от вида и концентрации стабилизирующего оксида.

Образцы и методы исследования

Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$) выращивали методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере диаметром 130 мм со скоростью роста 10 мм/ч [19]. Все твердые растворы дополнительно легировали 0,1 % (мол.) Eu_2O_3 .

Ионы Eu^{3+} использовали в качестве спектроскопического зонда для исследования локальной кристаллической структуры методом оптической спектроскопии. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл-407» (частота — 5,28 МГц, максимальная выходная мощность 60 кВт). Масса загрузки составляла 6 кг. Для приготовления шихты использовали порошки ZrO_2 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 и Eu_2O_3 чистотой не менее 99,99 %.

Определение фазового состава кристаллов проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8. Фазовый анализ осуществляли на пластинах, вырезанных из кристаллов перпендикулярно направлению $\langle 100 \rangle$. Структуру кристаллов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM 2100, при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для утонения образца использовали ионное травление с помощью установки PIPS II.

Исследования транспортных характеристик кристаллов проводили в температурном интервале 400—900 °С с шагом 50 °С на анализаторе Solartron SI 1260, в частотном диапазоне 1 Гц—5 МГц. Измерения выполняли на пластинах кристаллов размером 7 × 7 мм² и толщиной 0,5 мм с симметричными платиновыми электродами. Для этого на пластины наносили платиновую пасту, после чего проводили отжиг при температуре 950 °С в течение 1 ч на воздухе. Амплитуда прикладываемого переменного сигнала на образец составляла 24 мВ. Детальный анализ частотного спектра импеданса проводили по программе ZView. Сопротивления электролитов рассчитывали из полученных импедансных спектров, далее вычисляли удельную электропроводность кристаллов.

Регистрацию спектров люминесценции при температуре 300 и 77 К осуществляли с помощью спектрометра FHR 1000 фирмы Horiba. В качестве приемника излучения использовали ФЭУ Hamamatsu R928. Возбуждение люминесценции на уровень 5D_1 осуществляли излучением второй гармоники лазеров $YVO_4 : Nd$ (с длиной волны $\lambda_{возб} = 532$ нм). Возбуждение люминесценции на уровень 5L_6 ионов Eu^{3+} осуществляли с помощью третьей гармоники $LiYF_4 : Nd$ лазера с длиной волны 351 нм.

Результаты и их обсуждение

Составы выращенных кристаллов, соответствующие им обозначения и значения плотности кристаллов представлены в табл. 1.

Кристаллы, стабилизированные оксидом гадолиния, по форме, цвету и размерам принципиально не отличались от кристаллов, стабилизированных оксидом иттрия. Все кристаллы имели столбчатую форму, типичную для этого метода выращивания. В исследованном диапазоне со-

Таблица 1

Составы выращенных кристаллов, их обозначения и плотность
 [Compositions of the grown crystals, their designations and density]

ZrO ₂ —Y ₂ O ₃			ZrO ₂ —Gd ₂ O ₃		
Состав кристалла	Обозначение	Плотность, г/см ³	Состав кристалла	Обозначение	Плотность, г/см ³
(ZrO ₂) _{0,96} (Y ₂ O ₃) _{0,04}	4YSZ	6,020(2)	(ZrO ₂) _{0,96} (Gd ₂ O ₃) _{0,04}	4GdSZ	6,251(2)
(ZrO ₂) _{0,92} (Y ₂ O ₃) _{0,08}	8YSZ	6,010(2)	(ZrO ₂) _{0,92} (Gd ₂ O ₃) _{0,08}	8GdSZ	6,394(2)
(ZrO ₂) _{0,90} (Y ₂ O ₃) _{0,10}	10YSZ	5,950(2)	(ZrO ₂) _{0,90} (Gd ₂ O ₃) _{0,10}	10GdSZ	6,481(2)
(ZrO ₂) _{0,88} (Y ₂ O ₃) _{0,12}	12YSZ	5,928(2)	(ZrO ₂) _{0,88} (Gd ₂ O ₃) _{0,12}	12GdSZ	6,533(2)
(ZrO ₂) _{0,86} (Y ₂ O ₃) _{0,14}	14YSZ	5,882(2)	(ZrO ₂) _{0,86} (Gd ₂ O ₃) _{0,14}	14GdSZ	6,586(2)

Таблица 2

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры кристаллов
 (ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x и (ZrO₂)_{1-x}(Gd₂O₃)_x [Phase composition and parameters of the crystal structure
 of crystals (ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x и (ZrO₂)_{1-x}(Gd₂O₃)_x]

ZrO ₂ —Y ₂ O ₃			ZrO ₂ —Gd ₂ O ₃		
Образец	Фаза*	Параметры решетки, нм	Образец	Фаза*	Параметры решетки, нм
4YSZ	<i>t</i>	<i>a</i> = 0,3606(1), <i>c</i> = 0,5169(1)	4GdSZ	<i>t</i>	<i>a</i> = 0,3609(1), <i>c</i> = 0,5182(1)
	<i>t'</i>	<i>a</i> = 0,3626(1), <i>c</i> = 0,5147(2)		<i>t'</i>	<i>a</i> = 0,3636(1), <i>c</i> = 0,5155(2)
8YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5138(1)	8GdSZ	<i>t'</i>	<i>a</i> = 0,3641(1), <i>c</i> = 0,5155(1)
10YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5144(1)	10GdSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5159(1)
12YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5148(1)	12GdSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5167(1)
14YSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5153(1)	14GdSZ	<i>c</i>	<i>a</i> = 0,5175(1)

**t* — тетрагональная модификация ZrO₂, *c* — кубическая модификация ZrO₂.

ставов однородные, прозрачные монокристаллы твердых растворов (ZrO₂)_{1-x}(Y₂O₃)_x были получены при $x = 0,08 \div 0,14$, а твердых растворов (ZrO₂)_{1-x}(Gd₂O₃)_x — при $x = 0,10 \div 0,14$. В отличие от однородных прозрачных монокристаллов 8YSZ, кристаллы 8GdSZ были полупрозрачными, но без видимых дефектов в объеме слитка. Кристаллы 4YSZ были белыми и непрозрачными, также как и кристаллы 4GdSZ.

С увеличением концентрации Y₂O₃ в твердых растворах на основе ZrO₂—Y₂O₃ плотность кристаллов уменьшается, так как плотность Y₂O₃ (4,850 г/см³) меньше плотности ZrO₂ (5,68 г/см³). Плотность Gd₂O₃ (7,407 г/см³) больше, чем плотность ZrO₂, поэтому плотность кристаллов ZrO₂—Gd₂O₃ увеличивается при увеличении концентрации Gd₂O₃.

В табл. 2 приведен фазовый состав и параметры кристаллической структуры для кристаллов ZrO₂ стабилизированных Y₂O₃ и Gd₂O₃.

В кристаллах 4YSZ и 4GdSZ присутствовали две тетрагональные фазы диоксида циркония *t* и *t'* с разной степенью тетрагональности. Наличие этих фаз обусловлено фазовым распадом высоко-

температурного кубического твердого раствора на две метастабильные тетрагональные фазы. При переходе из однофазной кубической области в двухфазную (*c* + *t*) область равновесной фазовой диаграммы системы ZrO₂—Y₂O₃ и ZrO₂—Gd₂O₃ распада на стабильные фазы не происходит. При некотором критическом для данного состава переохлаждении происходит фазовый переход первого рода, сопровождающийся перераспределением стабилизирующей примеси и образованием двух метастабильных тетрагональных фаз, составы которых лежат внутри двухфазной области вблизи равновесных границ. При концентрации стабилизирующего оксида 8 % (мол.) фазовый состав кристаллов зависел от вида стабилизирующего оксида: кристаллы 8GdSZ обладали тетрагональной структурой, а 8YSZ — кубической. При концентрации больше 8 % (мол.) Y₂O₃ и 10 % (мол.) Gd₂O₃ кристаллы были однофазные кубические со структурой типа флюорита. В кубических твердых растворах параметр решетки кристаллов практически линейно увеличивался с ростом концентрации стабилизирующего оксида. При сопоставимых концентрациях параметр решет-

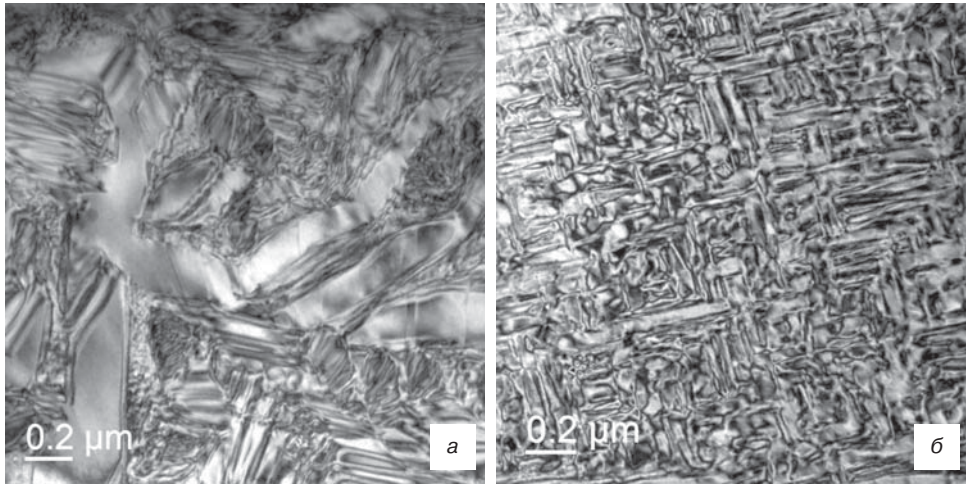


Рис. 1. Изображение двойников в кристаллах 4GdSZ (а) и 4YSZ (б)
Fig. 1. Image of twins in (a) 4GdSZ and (б) 4YSZ crystals

ки кубических кристаллов стабилизированных Y_2O_3 был меньше, чем у кристаллов стабилизированных Gd_2O_3 . Следует отметить, что стабилизация кубической фазы в кристаллах, солегированных Y_2O_3 , происходит при меньшей концентрации Y_2O_3 в твердом растворе, чем в кристаллах, солегированных Gd_2O_3 . Это может быть связано с зависимостью механизма стабилизации высокотемпературной фазы от вида стабилизирующей примеси. В двойных системах $ZrO_2—Y_2O_3$ уменьшение ионного радиуса снижает температуру перехода из высокотемпературной кубической фазы в низкотемпературную тетрагональную [20]. Это будет приводить к сохранению высокотемпературной кубической фазы при комнатной температуре при меньшей концентрации стабилизирующего оксида.

Исследование кристаллов методом просвечивающей микроскопии показало, что структура кристаллов 4YSZ и 4GdSZ состояла из двойников (рис. 1). Плоскостью двойникового является плоскость {110}. В кристаллах 4GdSZ наблюдали крупные двойники (см. рис. 1, а), которые, в свою очередь, состояли из более мелких двойников, т. е. каждый из двойников содержал внутри двойник следующего порядка. В кристаллах 4YSZ двойниковая структура была более однородной, а размеры двойников меньше (см. рис. 1, б).

Отличие в морфологии и дисперсности двойниковой структуры в кристаллах 4YSZ и 4GdSZ может быть связано с тем, что в соответствии с фазовыми диаграммами $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$ переход из однофазной

кубической в двухфазную область при охлаждении кристаллов, стабилизированных 4 % (мол.) Y_2O_3 , происходит при более низких температурах, чем в кристаллах, стабилизированных 4 % (мол.) Gd_2O_3 . Разная температура фазовых переходов может отражаться на морфологии и размерах двойников. В кристаллах 4YSZ двойникование идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов 4GdSZ,

где двойникование сначала идет в более крупных доменах, которые, в свою очередь, тоже двойникуются.

На рис. 2 приведено изображение структуры кристаллов 8GdSZ и 8YSZ. В тетрагональных кристаллах 8GdSZ наблюдали мелкодисперсную двойниковую структуру (рис. 2, а), а в кристаллах 8YSZ двойников не было, что характерно для однофазных кубических монокристаллов (рис. 2, б). Но на дифракционных картинах от кристаллов 8YSZ наблюдали рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа 110 и 112 свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и, следовательно, о нарушении симметрии, характерной для пространственной группы $Fm\bar{3}m$. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллы 8YSZ являются тетрагональными (t'' -фаза), а не кубическими как это следует из данных рентгеновской дифрактометрии. Существование t'' -фазы было обнаружено в работе [21]. Эта фаза была описана как имеющая степень тетрагональности $c/a = 1$, но при-

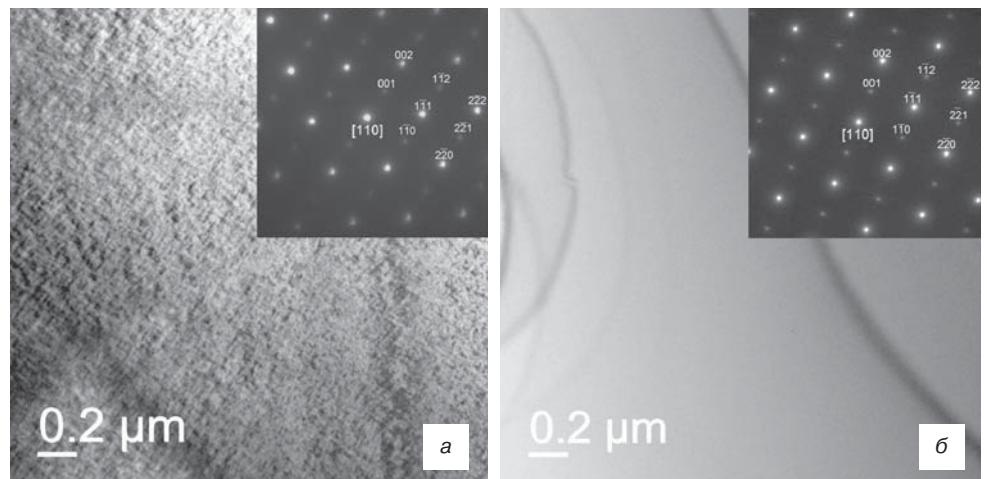


Рис. 2. Изображение структуры кристаллов 8GdSZ (а) и 8YSZ (б).
Вставка — электронограммы
Fig. 2. Image of the structure of (a) 8GdSZ and (б) 8YSZ crystals.
Insert — electron diffraction patterns

надлежащая к пространственной группе симметрии $R4_2/nmc$ вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке.

Анализ электронограмм кристаллов, принадлежащих к кубической фазе по данным рентгеновской дифрактометрии, показал, что кристаллы 8YSZ, 10YSZ и 10GdSZ, 12GdSZ принадлежат к t'' -фазе. Из исследованного диапазона составов только кристаллы 12YSZ, 14YSZ и 14GdSZ обладали кубической флюоритовой структурой.

Исследование особенностей локальной структуры кристаллов твердых растворов $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$, формируемой с учетом кислородных вакансий, проводили методом оптической спектроскопии. На рис. 3 и 4 представлены спектры люминесценции для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$), легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{возб} = 532$ нм) при температуре 300 и 77 К.

Сравнительный анализ спектров люминесценции кристаллов $ZrO_2—Gd_2O_3$ свидетельствует о том, что по форме и положению линий они выявляют значительное сходство со спектрами люминесценции кристаллов $ZrO_2—Y_2O_3$ при сопоставимых концентрациях стабилизирующего оксида.

Так как энергетический зазор между уровнями 7F_0 и 7F_1 ионов Eu^{3+} , оцененный из спектров люминесценции, для кристаллов диоксида циркония стабилизированных Gd_2O_3 (Y_2O_3) составляет ~ 200 см $^{-1}$, то уровень 7F_1 при температуре $T = 77$ К оказывается незаселенным. Следовательно, возбуждение спектров люминесценции для кристаллов $ZrO_2—Gd_2O_3$ и $ZrO_2—Y_2O_3$, при $T = 300$ К происходит как через переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$, так и через переход ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$, а при $T = 77$ К возбуждение люминесценции осуществляется через переход ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ ионов Eu^{3+} .

В спектрах люминесценции кристаллов с концентрацией Gd_2O_3 (Y_2O_3) от 4 до 14 % (мол.), зарегистрированных как при $T = 300$ К, так и при $T = 77$ К для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, относительная интенсивность линии с максимумом 585,5 нм увеличивается по отношению к линиям в области 586,6 и 587,3 нм.

С учетом особенностей изменения спектров люминесценции, зарегистрированных при возбуждении излучением с $\lambda_{возб} = 532$ нм при $T = 300$ и 77 К, для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} в кристаллах ZrO_2 с различным содержанием стабилизирующего оксида идентифицировали типы оптических центров ионов Eu^{3+} в кристаллах $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$.

Линия с максимумом 585,5 нм относится к оптическому центру типа I. Этот тип центра соответствует иону Eu^{3+} , который имеет в ближайшем окружении одну кислородную вакансию и находится в окружении кислородного семивершинника.

Точечная симметрия данного оптического центра иона Eu^{3+} должна быть тригональной (C_{3v}). Уровень 7F_1 иона Eu^{3+} в этом случае должен быть расщеплен на две штарковских компоненты. Наличие дополнительных искажений приводит к понижению симметрии, и в этом случае уровень 7F_1 иона Eu^{3+} будет расщеплен на три штарковские компоненты [16]. Спектры люминесценции, представленные на рис. 3 и 4 для кристаллов $ZrO_2—Gd_2O_3$ и $ZrO_2—Y_2O_3$, являются суперпозицией спектров для различных оптических центров ионов Eu^{3+} с неоднородно уширенными спектральными линиями. В соответствии с этим не представлялось возможным однозначно определить число штарковских компонент, соответствующих уровню 5D_1 , для оптического центра Eu^{3+} типа I.

Линии с максимумами 586,6 и 587,3 нм в спектрах люминесценции при $T = 300$ К для кристаллов $ZrO_2—Y_2O_3$ и $ZrO_2—Gd_2O_3$, а также линии с максимумами 586,7 и 587,3 нм в спектрах люминесценции при $T = 77$ К, отнесены к оптическим центрам ионов Eu^{3+} типа II. Для данного типа центров кислородные вакансии в первой координационной сфере отсутствуют, но присутствуют во второй. Локальная симметрия таких центров соответствует C_1 . В соответствии с результатами работы [16], для этих центров Eu^{3+} расщепление уровня 7F_1 кристаллическим полем меньше по сравнению с расщеплением для центров типа I.

Редкоземельные ионы с характерными для них сверхчувствительными переходами между энергетическими уровнями редкоземельных ионов могут выступать в качестве «спектроскопического зонда» для выявления особенностей локальной структуры кристаллов [22, 23].

В работах [24, 25] на примере исследования интенсивностей сверхчувствительных оптических переходов между энергетическими уровнями редкоземельных ионов в кристаллах гранатов показано, что интенсивность сверхчувствительных переходов редкоземельных ионов в них значительно возрастает, если точечная симметрия редкоземельного иона соответствует C_{2v} , C_2 , C_1 .

Для ионов Eu^{3+} сверхчувствительным является переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Его интенсивность будет значительным образом зависеть от кристаллического окружения. В то же время интенсивность магнитодипольного перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ Eu^{3+} не чувствительна к кристаллическому окружению. Поэтому, увеличение отношения интенсивностей переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu^{3+} в исследуемых кристаллах может свидетельствовать об увеличении в них относительной доли более низкосимметричных центров.

Значения отношения интегральных интенсивностей линий для сверхчувствительного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и магнитодипольного ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ переходов ионов Eu^{3+} ,

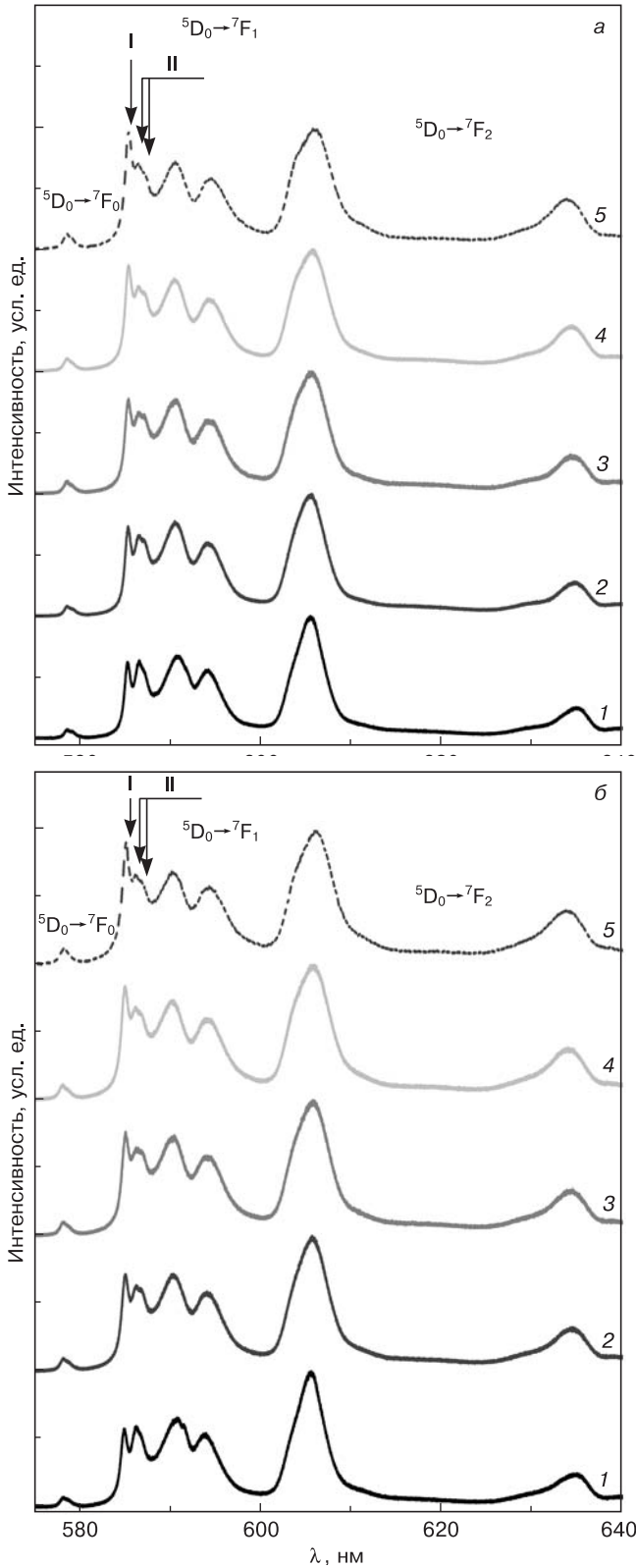


Рис. 3. Спектры люминесценции для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (а) и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ (б), легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{возб} = 532$ нм) при $T = 300$ К: 1 — $x = 0,04$; 2 — $0,08$; 3 — $0,10$; 4 — $0,12$; 5 — $0,14$

Fig. 3. Luminescence spectra for (a) $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ and (б) $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ crystals doped with Eu^{3+} ions due to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions of Eu^{3+} ions when excited to the level of 5D_1 ($\lambda_{exc} = 532$ nm) at $T = 300$ K: (1) $x = 0.04$, (2) 0.08 , (3) 0.10 , (4) 0.12 and (5) 0.14

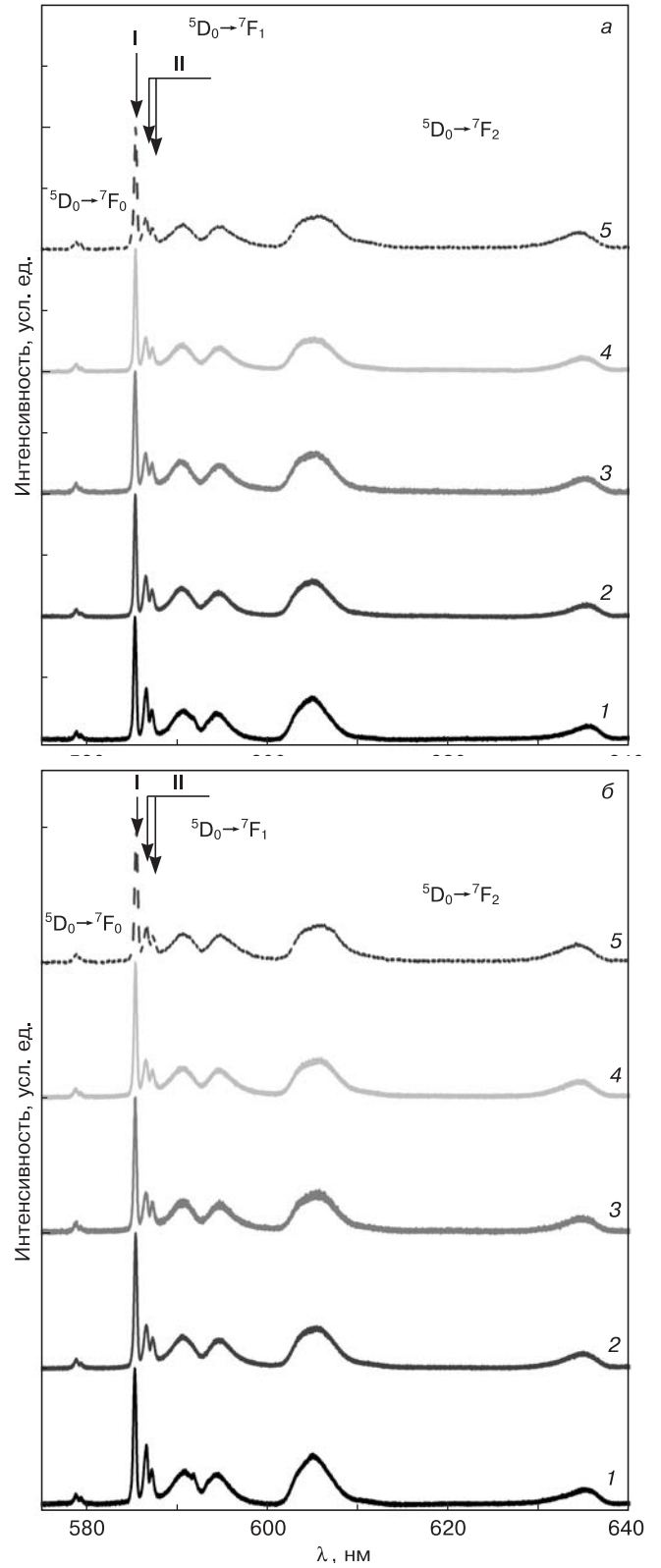


Рис. 4. Спектры люминесценции для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ (а) и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ (б), легированных ионами Eu^{3+} , обусловленные переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ионов Eu^{3+} при возбуждении на уровень 5D_1 ($\lambda_{возб} = 532$ нм) при $T = 77$ К: 1 — $0,04$; 2 — $0,08$; 3 — $0,10$; 4 — $0,12$; 5 — $0,14$

Fig. 4. Luminescence spectra for (a) $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ and (б) $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ crystals doped with Eu^{3+} ions due to ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transitions of Eu^{3+} ions when excited to the level of 5D_1 ($\lambda_{exc} = 532$ nm) at $T = 77$ K: (1) $x = 0.04$, (2) 0.08 , (3) 0.10 , (4) 0.12 and (5) 0.14

полученные из спектров люминесценции (см. рис. 3 и 4) представлены в табл. 3.

Из табл. 3 следует, что значения отношения интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ионов Eu^{3+} возрастают с ростом концентрации стабилизирующих оксидов Gd_2O_3 (Y_2O_3), что обусловлено увеличением относительной доли низкосимметричных оптических центров Eu^{3+} .

Обобщая особенности локальной структуры кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3$ можно заключить, что локальное кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ и $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ ($x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$), формируемое с участием кислородных вакансий по кислороду, определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит в данном случае от его вида: Y_2O_3 или Gd_2O_3 . Относительная доля позиций ионов Eu^{3+} (Y^{3+}, Gd^{3+}), в которых кислородная вакансия находится в ближайшей координационной сфере, возрастает при концентрациях стабилизирующего оксида (Y_2O_3, Gd_2O_3) выше 8 % (мол.).

На рис. 5 приведены зависимости удельной электропроводности кристаллов $ZrO_2-Gd_2O_3$ и $ZrO_2-Y_2O_3$ при температуре 1173 К. Из рис. 5 видно, что изменение проводимости с увеличением концентрации стабилизирующего оксида как в случае Y_2O_3 , так и в случае Gd_2O_3 имеет аналогичный характер. Однако максимум проводимости твердых растворов $ZrO_2-Gd_2O_3$ сдвинут в область более высоких концентраций относительно максимума проводимости твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$. Так, максимальную проводимость твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ наблюдали при содержании 8–10 % (мол.) Y_2O_3 , в то время как для твердого раствора $ZrO_2-Gd_2O_3$ эта концентрация составляла 10–12 % (мол.) Gd_2O_3 . Отметим, что максимальная проводимость в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ была выше аналогичной величины для

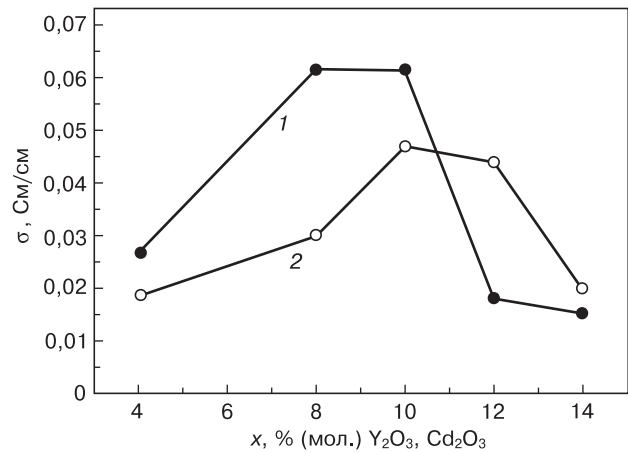


Рис. 5. Проводимость кристаллов σ при температуре 1173 К: 1 — $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$; 2 — $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$

Fig. 5. Conductivity of crystals σ at a temperature of 1173 K: (1) $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ and (2) $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$

системы $ZrO_2-Gd_2O_3$. Увеличение концентрации Y_2O_3 выше 10 % (мол.) и Gd_2O_3 выше 12 % (мол.) приводило к падению проводимости.

Значения проводимости тетрагональных кристаллов 4GdSZ и 4YSZ при 1173 К были близкими. При увеличении концентрации Gd_2O_3 от 4 до 10 % (мол.) проводимость кристаллов увеличивается с ростом концентрации Gd_2O_3 . Максимальной проводимостью обладают кристаллы 10GdSZ, содержащие t'' -фазу. Для системы $ZrO_2-Y_2O_3$ появление t'' -фазы наблюдали в кристаллах с меньшей концентрацией стабилизирующего оксида (8YSZ), и эти кристаллы также характеризуются максимальной проводимостью. При переходе от t'' -фазы к кубической наблюдается уменьшение ионной проводимости с увеличением концентрации Gd_2O_3 или Y_2O_3 .

Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном тигле выращены кристаллы твер-

Таблица 3

Отношение интегральных интенсивностей спектральных линий для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, оцененное из спектров люминесценции с $\lambda_{\text{возб}} = 532$ нм при температуре 300 и 77 К
 [Ratio of the integral intensities of the spectral lines for the transitions ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ and ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, estimated from the luminescence spectra with $\lambda_{\text{exc}} = 532$ nm at a temperature of 300 and 77 K]

Образец	Отношение интегральных интенсивностей для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$		Образец	Отношение интегральных интенсивностей для переходов ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	
	$T = 300$ К	$T = 77$ К		$T = 300$ К	$T = 77$ К
4GdSZ	1,1	0,9	4YSZ	1,1	0,9
8GdSZ	1,2	1,0	8YSZ	1,1	0,9
10GdSZ	1,2	1,0	10YSZ	1,1	1,0
12GdSZ	1,2	1,0	12YSZ	1,3	1,1
14GdSZ	1,3	1,1	14YSZ	1,3	1,2

дых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ при $x = 0,04, 0,08, 0,10, 0,12, 0,14$. Показано, что в исследованном диапазоне составов однородные, прозрачные монокристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ были получены при $x = 0,08 \div 0,14$, а твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ — при $x = 0,10 \div 0,14$.

Установлено, что стабилизация кубической фазы в кристаллах, солегированных Y_2O_3 , происходит при меньшей концентрации Y_2O_3 в твердом растворе, чем в кристаллах, солегированных Gd_2O_3 . Это может быть связано с зависимостью механизма стабилизации высокотемпературной фазы от вида стабилизирующей примеси.

Установлено, что локальное кристаллическое окружение ионов Eu^{3+} в твердых растворах $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ и $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Gd}_2\text{O}_3)_x$ определяется концентрацией стабилизирующего оксида и практически не зависит в данном случае от вида стабилизирующего оксида (Y_2O_3 или Gd_2O_3). Максимальную проводимость при температуре 1173 К наблюдали в кристаллах, содержащих 10 % (мол.) Gd_2O_3 и 8 % (мол.) Y_2O_3 . Эти составы соответствуют t'' -фазе и близки к границе между областями кубической и тетрагональной фаз. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что в рассмотренном диапазоне составов основное влияние на концентрационную зависимость ионной проводимости оказывает фазовый состав, а не характер локализации кислородных вакансий в кристаллической решетке.

Библиографический список

1. Science and technology of zirconia V / Ed. by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink. Lancaster: Technomic Pub. Co., 1993. 862 p.
2. Basu R. N. Materials for solid oxide fuel cells. Ch. 12 // Recent trends in fuel cell science and technology. New Delhi (India): Anamaya Publishers, 2007. P. 284—329. DOI: 10.1007/978-0-387-68815-2
3. Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y. Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells // *Ionics*. 1998. V. 4, Iss. 5—6. P. 403—408. DOI: 10.1007/BF02375884
4. Кузьминов Ю. С., Ломонова Е. Е., Осико В. В. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. М.: Наука, 2004. 369 с.
5. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N. Electrical conductivity of the $\text{ZrO}-\text{Ln}_2\text{O}_3$ (Ln = lanthanides) system // *Solid State Ionics*. 1999. V. 121, Iss. 1—4. P. 133—139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2
6. Kilner J. A., Brook R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides // *Solid State Ionics*. 1982. V. 6, Iss. 3. P. 237—252. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90045-5
7. Kilner J. A., Waters C. D. The effects of dopant cation—oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides // *Solid State Ionics*. 1982. V. 6, Iss. 3. P. 253—259. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90046-7
8. Goff J. P., Hayes W., Hull S., Hutchings M. T., Clausen K. N. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 59, Iss. 22. P. 14202—14219. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.14202
9. Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. Relationship between local structures and ionic conductivity in $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ studied by site-selective spectroscopy // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44, Iss. 17. P. 9214—9222. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9214
10. Catlow C. R. A. Transport in doped fluorite oxides // *Solid State Ionics*. 1984. V. 12. P. 67—73. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90131-0
11. Zavodinsky V. G. The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia // *Phys. Solid State*. 2004. V. 46, Iss. 3. P. 453—457. DOI: 10.1134/1.1687859
12. Tokiy N. V., Perekrstov B. I., Savina D. L., Danilenko I. A. Concentration and temperature dependences of the oxygen migration energy in yttrium-stabilized zirconia // *Phys. Solid State*. 2011. V. 53. P. 1827—1901. DOI: 10.1134/S1063783411090290
13. Ding H., Virkar A. V., Liu F. Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia // *Solid State Ionics*. 2012. V. 215. P. 16—23. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.014
14. Li X., Hafskjold B. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1995. V. 7. P. 1255—1271. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/007
15. Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity // *Phys. Rev. B*. 2001. V. 64, Iss. 17. P. 174103-1—174103-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.174103
16. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias // *J. Solid State Chem*. 1984. V. 54, Iss. 2. P. 179—192. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2
17. Voron'ko Yu. K., Zufarov M. A., Sobol' A. A., Ushakov S. N., Tsybmal L. I. Spectroscopy and structure of Eu^{3+} centers in partially stabilized zirconia and hafnia // *Inorganic Materials*. 1997. V. 33, Iss. 4. P. 379—389.
18. Borik M. A., Volkova T. V., Kuritsyna I. E., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu. Features of the local structure and transport properties of $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Eu}_2\text{O}_3$ solid solutions // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 770. P. 320—326. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.117
19. Borik M. A., Lomonova E. E., Osiko V. V., Panov V. A., Porodinkov O. E., Vishnyakova M. A., Voron'ko Yu. K., Voronov V. V. Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties // *J. Cryst Growth*. 2005. V. 275, Iss. 1—2. P. e2173—e2179. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.244
20. Андриевская Е. Р. Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов. Киев: Наукова Думка, 2010. 472 с.
21. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in $\text{ZrO}_2-\text{YO}_{1.5}$ solid solutions // *Acta Cryst. B*. 1994. V. 50, Iss. 6. P. 663—672. DOI: 10.1107/S0108768194006257
22. Judd B. R. Three-particle operators for equivalent electrons // *Phys. Rev.* 1966. V. 141, Iss. 1. P. 4—14. DOI: 10.1103/PhysRev.141.4
23. Krupke, W. F. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals // *Phys. Rev.* 1966. V. 145, Iss. 1. P. 325—337. DOI: 10.1103/PhysRev.145.325
24. Bol'shakova E. V., Malov A. V., Ryabochkina P. A., Ushakov S. N., Nishchev K. N. Intensities of hypersensitive transitions in garnet crystals doped with Er^{3+} ions // *Opt. Spectrosc.* 2011. V. 110, Iss. 6. P. 910—916. DOI: 10.1134/S0030400X11060038
25. Borik M. A., Volkova T. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu., Chabushkin A. N. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals // *Opt. Spectrosc.* 2017. V. 122, Iss. 4. P. 580—587. DOI: 10.1134/S0030400X17040087

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФ 18-79-00323.

Статья поступила в редакцию 18 января 2019 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2018, vol. 21, no. 3, pp. 156—165.
DOI: 10.17073/1609-3577-2018-3-156-165

Influence of phase composition and local crystal structure on the transport properties of $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ and $ZrO_2\text{--}Gd_2O_3$ solid solutions

E. A. Agarkova¹, M. A. Borik², V. T. Bublik³, T. V. Volkova⁴, A. V. Kulebyakin², I. E. Kuritsyna¹,
N. A. Larina⁴, E. E. Lomonova², F. O. Milovich³, V. A. Myzina², P. A. Ryabochkina⁴, N. Yu. Tabachkova^{2,3,§}

¹ *Institute of Solid State Physics Russian Academy of Sciences,
2 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow Region 142432, Russia*

² *Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia*

³ *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninskiy Prospekt, Moscow 119049, Russia*

⁴ *National Research Ogarev Mordovia State University,
68 Bolshevistskaya Str., Saransk 430005, Republic of Mordovia, Russia*

Abstract. The results of investigation of crystal structure, ion conductivity and local structure of solid solutions $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ and $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0.04, 0.08, 0.10, 0.12, 0.14$). The crystals were grown by directional crystallization of the melt in a cold container. The phase composition of the crystals was studied by X-ray diffractometry and transmission electron microscopy. Transport characteristics were studied by impedance spectroscopy in the temperature range 400—900 °C. The local crystal structure was studied by optical spectroscopy. Eu^{3+} ions were used as a spectroscopic probe. The results of the study of the local structure of solid solutions of $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ and $ZrO_2\text{--}Gd_2O_3$ systems revealed the peculiarities of the formation of optical centers, which reflect the nature of the localization of oxygen vacancies in the crystal lattice depending on the stabilizing oxide concentration. It is established that the local crystal environment of Eu^{3+} ions in solid solutions $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ and $(ZrO_2)_{1-x}(Gd_2O_3)_x$ is determined by the stabilizing oxide concentration and practically does not depend on the type of stabilizing oxide (Y_2O_3 or Gd_2O_3). The maximum conductivity at 900 °C was observed in crystals containing 10 mol.% Gd_2O_3 and 8 mol.% Y_2O_3 . These compositions correspond to the t' -phase and are close to the boundary between the regions of the cubic and tetragonal phases. It was found that in the system $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ stabilization of the highly symmetric phase occurs at a lower stabilizing oxide concentration than in the system $ZrO_2\text{--}Gd_2O_3$. Analysis of the data obtained allows us to conclude that in this range of compositions the main influence on the concentration dependence of the ion conductivity has a phase composition, rather than the nature of the localization of oxygen vacancies in the crystal lattice.

Keywords: zirconia, $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$, $ZrO_2\text{--}Gd_2O_3$, crystal growth, ion conductivity, local structure, phase analysis

References

1. *Science and technology of zirconia* V. Ed. by S. P. S. Badwal, M. J. Bannister, R. H. J. Hannink. Lancaster: Technomic Pub. Co., 1993, 862 p.
2. Basu R. N. *Materials for solid oxide fuel cells*. Ch. 12. *Recent trends in fuel cell science and technology*. New Delhi (India): Anamaya Publishers, 2007, pp. 284—329. DOI: 10.1007/978-0-387-68815-2
3. Yamamoto O., Arachi Y., Sakai H., Takeda Y., Imanishi N., Mizutani Y., Kawai M., Nakamura Y. Zirconia based oxide ion conductors for solid oxide fuel cells. *Ionics*, 1998, vol. 4, no. 5—6, pp. 403—408. DOI: 10.1007/BF02375884
4. Kuzminov Yu. S., Lomonova E. E., Osiko V. V. *Tugoplavkiye materialy iz kholodnogo tiglya* [Refractory materials from a cold crucible]. Moscow: Nauka, 2004. 369 p. (In Russ.)
5. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishi N. Electrical conductivity of the $ZrO\text{--}Ln_2O_3$ ($Ln = \text{lanthanides}$) system. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 121, no. 1—4, pp. 133—139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2
6. Kilner J. A., Brook R. J. A study of oxygen ion conductivity in doped non-stoichiometric oxides. *Solid State Ionics*, 1982, vol. 6, no. 3, pp. 237—252. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90045-5
7. Kilner J. A., Waters C. D. The effects of dopant cation—oxygen vacancy complexes on the anion transport properties of non-stoichiometric fluorite oxides. *Solid State Ionics*, 1982, vol. 6, no. 3, pp. 253—259. DOI: 10.1016/0167-2738(82)90046-7
8. Goff J. P., Hayes W., Hull S., Hutchings M. T., Clausen K. N. Defect structure of yttria-stabilized zirconia and its influence on the ionic conductivity at elevated temperatures. *Phys. Rev. B*, 1999, vol. 59, no. 22, pp. 14202—14219. DOI: 10.1103/PhysRevB.59.14202
9. Yugami H., Koike A., Ishigame M., Suemoto T. Relationship between local structures and ionic conductivity in $ZrO_2\text{--}Y_2O_3$ studied by site-selective spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 1991, vol. 44, no. 17, pp. 9214—9222. DOI: 10.1103/PhysRevB.44.9214
10. Catlow C. R. A. Transport in doped fluorite oxides. *Solid State Ionics*, 1984, vol. 12, pp. 67—73. DOI: 10.1016/0167-2738(84)90131-0
11. Zavadinsky V. G. The mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconia. *Phys. Solid State*, 2004, vol. 46, no. 3, pp. 453—457. DOI: 10.1134/1.1687859
12. Tokiy N. V., Perekrestov B. I., Savina D. L., Danilenko I. A. Concentration and temperature dependences of the oxygen migration energy in yttrium-stabilized zirconia. *Phys. Solid State*, 2011, vol. 53, pp. 1827—1901. DOI: 10.1134/S1063783411090290
13. Ding H., Virkar A. V., Liu F. Defect configuration and phase stability of cubic versus tetragonal yttria-stabilized zirconia. *Solid*

Information about authors:

Ekaterina A. Agarkova¹ — Postgraduate Student (apple33@mail.ru); **Mikhail A. Borik²**: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (boric@lst.gpi.ru); **Vladimir T. Bublik³**: Dr. Sci. (Phys.—Math.), Professor (ublik_vt@rambler.ru); **Tatyana V. Volkova⁴**: Cand. Sci. (Phys.—Math.), Junior Researcher (sendboxvv@mail.ru); **Aleksey V. Kulebyakin²**: Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (kulebyakin@lst.gpi.ru); **Irina E. Kuritsyna¹**: Junior Researcher (koneva@issp.ac.ru); **Natalia A. Larina⁴**: Student (saharova.1996@mail.ru); **Elena E. Lomonova²**: Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (lomonova@lst.gpi.ru); **Filipp O. Milovich³**: Cand. Sci. (Phys.—Math.), Engineer (philippmilovich@gmail.com); **Valentina A. Myzina²**: Researcher (vamyzina@lst.gpi.ru); **Polina A. Ryabochkina⁴**: Dr. Sci. (Phys.—Math.), Professor (ryabochkina@freemail.mrsu.ru); **Natalia Yu. Tabachkova^{2,3,§}**: Cand. Sci. (Phys.—Math.), Associate Professor (ntabachkova@gmail.com)

§ Corresponding author

State Ionics, 2012, vol. 215, pp. 16—23. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.03.014

14. Li X., Hafskjold B. Molecular dynamics simulations of yttrium-stabilized zirconia. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 1995, vol. 7, pp. 1255—1271. DOI: 10.1088/0953-8984/7/7/007

15. Eichler A. Tetragonal Y-doped zirconia: Structure and ion conductivity. *Phys. Rev. B.*, 2001, vol. 64, no. 17, pp. 174103-1—174103-8. DOI: 10.1103/PhysRevB.64.174103

16. Dexpert-Ghys J., Faucher M., Caro P. Site selective spectroscopy and structural analysis of yttria-doped zirconias. *J. Solid State Chem.*, 1984, vol. 54, no. 2, pp. 179—192. DOI: 10.1016/0022-4596(84)90145-2

17. Voron'ko Yu. K., Zufarov M. A., Sobol' A. A., Ushakov S. N., Tsymbal L. I. Spectroscopy and structure of Eu^{3+} centers in partially stabilized zirconia and hafnia. *Inorganic Materials*, 1997, vol. 33, no. 4, pp. 379—389.

18. Borik M. A., Volkova T. V., Kuritsyna I. E., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu. Features of the local structure and transport properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$ solid solutions. *J. Alloys Compounds*, 2019, vol. 770, pp. 320—326. DOI: 10.1016/j.jallcom.2018.08.117

19. Borik M. A., Lomonova E. E., Osiko V. V., Panov V. A., Porodinkov O. E., Vishnyakova M. A., Voron'ko Yu. K., Voronov V. V. Partially stabilized zirconia single crystals: growth from the melt and investigation of the properties. *J. Cryst Growth*, 2005, vol. 275, no. 1-2, pp. e2173—e2179. DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2004.11.244

20. Andrievskaya E. R. *Fazovye ravnovesiya v sistemakh oksidov hafniya, tsirkoniya, itriya s oksidami redkozemel'nykh elementov* [Phase equilibria in systems of oxides of hafnium, zirconium, yttrium with oxides of rare-earth elements]. Kiev. Naukova Dumka, 2010, 472 p. (In Russ.)

21. Yashima M., Sasaki S., Kakihana M., Yamaguchi Y., Arashi H., Yoshimura M. Oxygen-induced structural change of the tetragonal phase around the tetragonal-cubic phase boundary in $\text{ZrO}_2\text{-YO}_{1.5}$ solid solutions. *Acta Cryst. B*, 1994, vol. 50, no. 6, pp. 663—672. DOI: 10.1107/S0108768194006257

22. Judd B. R. Three-particle operators for equivalent electrons. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 141, no. 1, pp. 4—14. DOI: 10.1103/PhysRev.141.4

23. Krupke, W. F. Optical absorption and fluorescence intensities in several rare-earth-doped Y_2O_3 and LaF_3 single crystals. *Phys. Rev.*, 1966, vol. 145, no. 1, pp. 325—337. DOI: 10.1103/PhysRev.145.325

24. Bol'shakova E. V., Malov A. V., Ryabochkina P. A., Ushakov S. N., Nishchev K. N. Intensities of hypersensitive transitions in garnet crystals doped with Er^{3+} ions. *Opt. Spectrosc.*, 2011, vol. 110, no. 6, pp. 910—916. DOI: 10.1134/S0030400X11060038

25. Borik M. A., Volkova T. V., Lomonova E. E., Myzina V. A., Ryabochkina P. A., Tabachkova N. Yu., Chabushkin A. N. Spectroscopy of optical centers of Eu^{3+} ions in partially stabilized and stabilized zirconium crystals. *Opt. Spectrosc.*, 2017, vol. 122, no. 4, pp. 580—587. DOI: 10.1134/S0030400X17040087

Acknowledgements. This work was supported by the grant of the Russian Science Foundation 18-79-00323.

Received January 18, 2019

* * *