

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**  
**CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC MATERIALS**

ISSN 2410-6593 (Print), ISSN 2686-7575 (Online)

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-55-66>



УДК 548.736

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

**Нейтроннографическое исследование структурного перехода кубическая–тетрагональная фаза в монокристаллах твердых растворов оксида циркония с оксидом иттрия**

**В.А. Сарин, А.А. Буш<sup>@</sup>**

МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, 119454 Россия

<sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: aabush@yandex.ru

**Аннотация**

**Цели.** Определение фазовых соотношений, кристаллографических характеристик, особенностей микроструктуры и атомно-кристаллической структуры кристаллов оксида циркония, частично и полностью стабилизированных добавками оксида иттрия, выявление кристаллографических и кристаллохимических корреляций с физико-химическими свойствами монокристаллов.

**Методы.** Нейтронноструктурные исследования кристаллов проведены методами времени пролета нейтронов и постоянной длины волны с использованием Фурье дифрактометра высокого разрешения на импульсном быстром реакторе ИБР-2 и четырехкружного нейтронного дифрактометра «Синтекс». Монокристаллы были выращены направленной кристаллизацией из расплавов смесей  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0.03$  и  $0.12$  с разными скоростями роста (10 и 40 мм/ч).

**Результаты.** Установлено, что при выращивании монокристаллов с  $x = 0.03$ – $0.05$  происходит расслоение кристалла на кубическую и тетрагональную фазы, соотношение между которыми зависит от скорости выращивания. При скорости роста 40 мм/ч содержание кубической фазы незначительно. В кристаллах частично стабилизированного диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$  (с добавками 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) установлено когерентное сосуществование кубической и тетрагональной фаз и определен закон двойникования для тетрагональной компоненты (вращение осей элементарной ячейки на  $90^\circ$  вокруг осей **a** (**b**)), возникающего при фазовом переходе из высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную. Для полностью стабилизированного диоксида циркония кубической симметрии (с 12 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) определены смещения атомов кислорода на  $0.3 \text{ \AA}$  из их частных структурных позиций в направлениях  $[100]$  и  $[111]$ . Эти смещения коррелирует с направлениями ионного транспорта.

**Выводы.** Исследования показали, что соотношение между кубической фазой и тетрагональной фазой монокристаллов системы  $\text{ZrO}_2$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$  зависит от скорости выращивания монокристаллов. На одном и том же объемном образце твердого раствора этой системы неразрушающим методом нейтроннографии определено содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и в кубической, и в тетрагональной фазе монокристалла. Определены смещения атомов кислорода из основной позиции кристалла.

**Ключевые слова:** стабилизированные оксидом иттрия кристаллы  $ZrO_2$ , нейтронноструктурный анализ, микроструктура кристаллов, атомно-кристаллическая структура

**Для цитирования:** Сарин В.А., Буш А.А. Нейтроннографическое исследование структурного перехода кубическая–тетрагональная фаза в монокристаллах твердых растворов оксида циркония с оксидом иттрия. *Тонкие химические технологии*. 2021;16(1):55–66. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-55-66>

## RESEARCH ARTICLE

## Neutron-diffraction study of the cubic-tetragonal phase structural transition in the single crystals of the solid solutions of zirconium and yttrium oxides

Viktor A. Sarin, Alexander A. Bush<sup>@</sup>

MIREA – Russian Technological University, Moscow, 119454 Russia

<sup>@</sup>Corresponding author, e-mail: aabush@yandex.ru

### Abstract

**Objectives.** The determination of the phase relations, crystallographic characteristics, microstructure features, and atomic crystal structure of zirconium oxide crystals that are partially and completely stabilized by yttrium oxide additives, and the identification of the crystallographic and crystal-chemical correlations with the physicochemical properties of single crystals.

**Methods.** The neutron structure of the crystals was studied using the neutron time-of-flight and constant wavelength methods using a high-resolution Fourier diffractometer on the IBR-2 pulsed fast reactor and a four-circle neutron diffractometer “Syntex.” Single crystals were grown by directed crystallization from the melts of mixtures  $(1 - x)ZrO_2 \cdot xY_2O_3$ ,  $x = 0.03$  and  $x = 0.12$  with different growth rates (10 and 40 mm/h).

**Results.** It was observed that when growing single crystals with  $x = 0.03$ – $0.05$ , the crystal was stratified into cubic and tetragonal phases, and the ratio between the phases depended on the growth rate. At a growth rate of 40 mm/h, the content of the cubic phase was insignificant. In the crystals of partially stabilized zirconium dioxide ( $ZrO_2$ ) with the additions of 3 mol %  $Y_2O_3$ , the coherent coexistence of cubic and tetragonal phases was established, and the twin law for a tetragonal component (rotation of unit cell axis by  $90^\circ$  around the **a** (**b**) axis) that was observed during the phase transition from high-temperature cubic phase to tetragonal phase was determined. For the fully stabilized zirconium oxide of the cubic symmetry (with 12 mol %  $Y_2O_3$ ), the 0.3 Å displacements of oxygen atoms from their partial structural positions in the directions [100] and [111] were determined. These displacements correlated with the directions of the ion transport.

**Conclusions.** Previous studies have shown that the ratio between the cubic and tetragonal phases of the single crystals of the  $ZrO_2$ – $Y_2O_3$  system depends on the growth rate of the single crystals. The content of  $Y_2O_3$  in the cubic and tetragonal phases of a single crystal was determined using the non-destructive neutronography method on the same volume sample of a solid solution of this system. Moreover, the displacements of oxygen atoms from the main position of the crystal were determined.

**Keywords:** yttrium oxide-stabilized  $ZrO_2$  crystals, neutron structure analysis, crystal microstructure, atomic crystal structure

**For citation:** Sarin V.A., Bush A.A. Neutron-diffraction study of the cubic-tetragonal phase structural transition in the single crystals of the solid solutions of zirconium and yttrium oxides. *Tonk. Khim. Tekhnol. = Fine Chem. Technol.* 2021;16(1):55–66 (Russ., Eng.). <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2021-16-1-55-66>

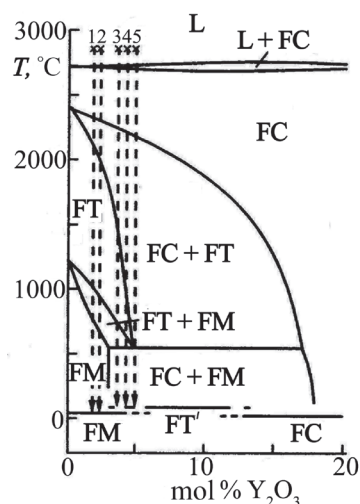
## ВВЕДЕНИЕ

Первое практическое применение твердого электролита на основе керамики из стабилизированного оксидом иттрия оксида циркония было изложено в патенте известного немецкого физико-химика Вальтера Нернста осенью 1897 г. [1]. Патент был посвящен описанию конструкции лампы накаливания, где в качестве элемента накаливания был впервые использован кислородсодержащий твердый электролит. Это была так называемая лампа Нернста, которая работала на открытом воздухе, без вакуумирования колбы. Материалы на основе стабилизированного оксида циркония сейчас широко используются для создания оксидных топливных элементов, твердых, химически стойких электролитов для датчиков содержания кислорода в жидких и газообразных средах в диапазоне высоких температур и т.д. Важным достоинством для разработок конструкций является наличие высоких механических и прочностных свойств, которыми обладают материалы на основе стабилизированного оксида циркония.

Однако керамические материалы на основе оксида циркония все же обладают определенными механическими недостатками, например, низкой трещиностойкостью, плохой антифрикционностью, хрупкостью. Поэтому принципиально новым шагом в материаловедении композитных материалов на основе оксида циркония явилась разработка в Институте общей физики Российской академии наук способа получения монокристаллов на основе оксида циркония методом направленной кристаллизации расплава в «холодном контейнере» с использованием прямого высокочастотного нагрева и производство этим способом как полностью стабилизированного диоксида циркония (ПСДЦ), обладающего высокой ионной проводимостью, так и сравнительно нового материала, частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ), обладающего высокими механическими и трибологическими характеристиками [2].

### КРИСТАЛЛОГРАФИЯ ФАЗ ОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Чистый диоксид циркония имеет три полиморфные фазы [3]: кубическую ( $Fm-3m$ ) при  $T > 2640$  К, тетрагональную ( $P4_2/nmc$ ) при  $T = 1440-2640$  К и моноклинную фазу ( $P2_1/c$ ) при  $T < 1440$  К. Моноклинная и тетрагональная фазы могут рассматриваться как искаженные модификации кубической структуры типа флюорита. Фазы с кубической структурой могут быть получены при комнатной температуре путем добавления в  $ZrO_2$  стабилизирующих оксидов типа  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $SeO_2$ ,  $Y_2O_3$ , и т.д. Фазовая диаграмма системы  $ZrO_2-Y_2O_3$  приведена на рис. 1. В системе  $ZrO_2-Y_2O_3$  интерес представляют области фазовой диаграммы, где существуют тетрагональная фаза



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма системы  $ZrO_2-Y_2O_3$  в области, богатой диоксидом циркония; пунктирные линии – линии охлаждения исходных составов:  $(1-x)ZrO_2 \cdot xY_2O_3$  с  $x = 0.0086$  (1), 0.0100 (2), 0.0178 (3), 0.0200 (4), 0.0234 (5) [3] (L – жидкая фаза, FC, FT и FM – флюоритные кубическая, тетрагональная и моноклинная фазы соответственно).

**Fig. 1.** Phase diagram of the  $ZrO_2-Y_2O_3$  system in the region rich in zirconium dioxide; dotted lines are the cooling lines of the initial compositions:  $(1-x)ZrO_2 \cdot xY_2O_3$  with  $x = 0.0086$  (1), 0.0100 (2), 0.0178 (3), 0.0200 (4), and 0.0234 (5) [3] (L – liquid phase, FC, FT, and FM – fluorite cubic, tetragonal, and monoclinic phases, respectively).

(~3 mol %  $Y_2O_3$ ) и кубическая (>8 mol %  $Y_2O_3$ ) фаза. В области 3 mol % фазовый переход при понижении температуры осуществляется через область сосуществования кубической и тетрагональной фаз. Образующую тетрагональную фазу принято называть метастабильной  $t$ -фазой. Считается, что возникающие при этом сжимающие напряжения улучшают механические свойства тетрагонального диоксида циркония по сравнению с полностью стабилизированным (кубическим) диоксидом циркония. В литературе по исследованию систем на основе оксида циркония рассматриваются две образующиеся при этом тетрагональные фазы  $t'$  и  $t''$  [4–6].

В механических свойствах монокристаллов по сравнению с керамикой есть особенности, которые связаны не только с отсутствием границ зерен, присущих керамике. Принципиальным является факт, что в монокристалле тетрагональная фаза образует доменную микроструктуру [7].

Образование микроструктуры монокристаллов зависит от типа и концентрации стабилизирующих оксидов, также как и от остаточных температурных напряжений, возникающих в процессе роста и охлаждения монокристалла. Однако основные исследования материалов на основе диоксида циркония

выполнялись на поликристаллических образцах. Микроструктура монокристаллов тетрагонального диоксида циркония пока является слабо изученной с кристаллографической точки зрения. Ряд вопросов остается непонятным. Например, как соотносятся между собой с точки зрения симметрии кубическая и тетрагональная фазы в области их сосуществования после фазового перехода, каким законом симметрии связаны домены в тетрагональной фазе. Чтобы получить дополнительную информацию о микроструктуре тетрагональной фазы на основе диоксида циркония и предпринято настоящее исследование. Применение нейтронной дифракции, с одной стороны, обусловлено сопоставимой рассеивающей способностью элементов, входящих в состав кристалла, и, следовательно, более точным определением структурных параметров атомов кислорода, а с другой – большой проникающей способностью нейтронов, что позволяет исследовать относительно большие образцы с линейными размерами до нескольких мм.

### ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Установить фазовые соотношения и кристаллографические характеристики для микроструктуры монокристаллов, выращенных направленной кристаллизацией из расплавов смесей  $97\text{ZrO}_2 \cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $88\text{ZrO}_2 \cdot 12\text{Y}_2\text{O}_3$  с разными скоростями роста (10 и 40 мм/ч).
2. Определить содержание кислорода в образцах с 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и образцах, выращенных из области с 12 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , по зависимости от параметров элементарной ячейки от концентрации.
3. Выявить кристаллографические и кристаллохимические корреляции с физико-химическими свойствами монокристаллов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

#### *Выращивание оксидных монокристаллов направленной кристаллизацией с использованием прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере*

Кристаллы частично стабилизированного и полностью стабилизированного диоксида циркония  $\text{ZrO}_2$  (3 и 12 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере с использованием прямого высокочастотного нагрева на установке «Кристалл-407» (Физический институт Российской академии наук, Москва, Россия) [2]. Скорости выращивания варьировались от 10 до 40 мм/ч. Размеры полученных кристаллов составляли 5–20 мм в поперечном сечении и 40 мм высотой. При кристаллизации расплава монокристаллы ЧСДЦ  $\text{ZrO}_2$  (3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) при высокой температуре имели кубическую структуру типа флюорита, а по мере снижения температуры испытывали

полиморфные превращения, в соответствии с фазовой диаграммой (рис. 1). При этом сохранялась внешняя форма кристалла, аналогичная форме монокристалла однофазного кубического твердого раствора на основе диоксида циркония, однако в отличие от последнего, оптически прозрачного, кристаллы ЧСДЦ были непрозрачными.

Композиция кристаллов для данной работы задавалась составом исходной шихты. Варьируемым параметром для монокристаллов с 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  являлась скорость роста, которая составляла 10 и 40 мм/ч. Кристаллы для структурного исследования диаметром 5 мм вырезались из крупных столбчатых кристаллов.

### *Нейтроннографические установки*

В данной работе было необходимым использование нейтроннографической установки с высоким разрешением по межплоскостному расстоянию. Это было продиктовано необходимостью прецизионного измерения параметров решетки и уверенного разделения по измеренным параметрам элементарной ячейки фаз, образующихся в системе после фазового перехода в процессе роста кристаллов, определения их соотношения при варьировании скорости роста. С другой стороны, знание параметров элементарной ячейки с высокой точностью позволяет, используя известную их зависимость от концентрации, определить концентрации содержания элементов в системе и, в первую очередь, кислорода.

Для экспериментов с высоким разрешением использовался Фурье дифрактометр высокого разрешения (ФДВР) на импульсном реакторе ИБР-2 в Дубне (Россия) и, соответственно, метод времени пролета нейтронов [8, 9]. Предварительно для кристаллов были выведены основные оси на нейтроннографическом спектрометре СНИМ (спектрометр нейтронный импульсный магнитный, Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия) [10]. Для дифракционных исследований монокристаллов на центральный стол спектрометра ставился трехкружный гониометр, который представлял из себя  $\chi$ -кольцо с эйлеровым седлом и осями  $\phi$  и  $\omega$ . Таким образом кристалл свободно мог быть выведен в любое отражающее положение. Программное обеспечение позволяло осуществлять поиск на кристалле с неизвестной ориентировкой любого кристаллографического направления по заданному межплоскостному расстоянию  $d$  [11]. Доюстировка образцов осуществлялась на гониометре установки ФДВР.

Само же распределение атомов в элементарной ячейке и расстояния между ними являются очень важными характеристиками, с которыми связываются основные свойства кристалла. Эта задача решалась с использованием метода постоянной длины

волны, и эксперимент был проведен на нейтронографической установке для исследования монокристаллов на стационарном водо-водяной ядерном реакторе ВВР-ц в Обнинске (Россия) [12].

**Микроструктура, параметры элементарной ячейки и фазовый состав монокристаллов системы оксид циркония–оксид иттрия**

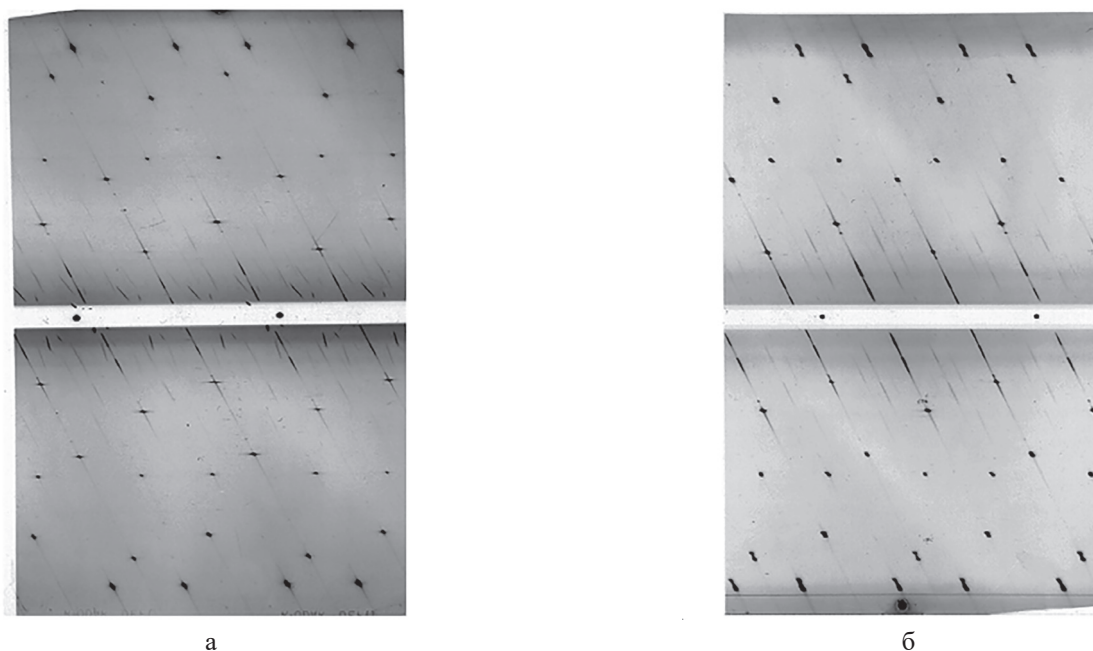
Для того чтобы понять «кристаллографическое» состояние кристаллов и микроструктуру (соотношение фаз, модель двойникового кристалла после фазового перехода) было проведено исследование обратной решетки монокристаллов первоначально фотометодом на медном излучении на рентгеновском «Вейсенберге» (рис. 2), а затем, с целью достижения лучшего разрешения на установке «нейтронный фотометод» (нейтронный Вейсенберг, Институт им. Хана и Мейтнер, Берлин, Германия) и на установке «плоского конуса (E2)» (Институт им. Хана и Мейтнер) на реакторе постоянной мощности в Берлинском нейтронном центре [13]. Геометрия расположения дифракционных отражений и параметры решетки, определенные по нейтронограмме вращения и по развертке «0» слоевой для кристалла с 12 mol %  $Y_2O_3$ , позволили установить, что исследуемые кристаллы обладают кубической симметрией, параметр решетки  $a = 5.15 \text{ \AA}$  и закон погасания отражений соответствует пространственной группе  $Fm\bar{3}m$ . На нейтронограмме вращения и на «0» слоевой (рис. 3а, 3б) также хорошо видно диффузное рассеяние, которое обусловлено дефектной структурой кристалла.

Нейтронограмма вращения и нулевая слоевая кристалла с 3 mol %  $Y_2O_3$  вокруг оси [110] приведена на рис. 3в и 3г. Расчет показал, что период вдоль этого направления удвоен по отношению к кубической ячейке. Также удвоен по отношению к кубическому кристаллу период вдоль направления оси «а» на развертке нулевой слоевой при вращении по оси [110]. Для объяснения наблюдаемой геометрии расположения рефлексов в обратной решетке было высказано предположение о возможном двойниковании в ожидаемой тетрагональной фазе после фазового перехода из кубической фазы и предложен закон двойникования: вращение осей прямой решетки кристалла на  $90^\circ$  вокруг оси «а» и/или оси «б». Схема двойникования приведена на рис. 4.

Рефлексов, которые могли бы принадлежать к моноклинной фазе не обнаружено. Исходя из закона двойникования следует ожидать характерное расщепление рефлексов вдоль направления  $[h00]$ . Очевидно, что расщепление рефлексов можно увидеть только на нейтронограммах высокого разрешения.

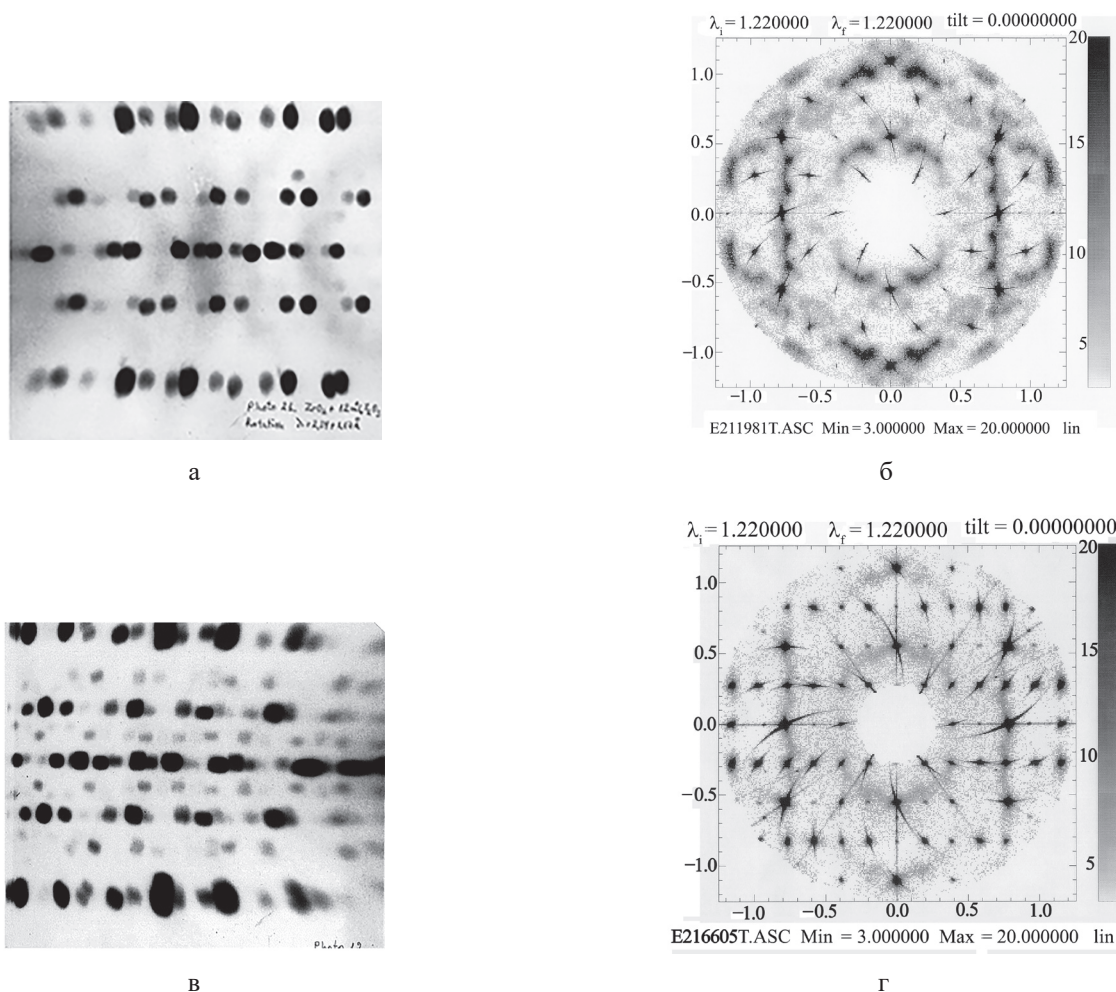
Для этого на нейтронографической установке ФДВР измерялись дифракционные спектры отражений типа  $(h00)$  и  $(hh0)$  от монокристаллов с 3% содержанием  $Y_2O_3$ , выращенных со скоростью роста 10 мм/ч и 40 мм/ч, а также от монокристалла с 12% содержанием  $Y_2O_3$ .

На дифрактограммах для тетрагональных образцов (рис. 5а, 5б) действительно наблюдается расщепление рефлексов. Однако самый интенсивный



**Рис. 2.** Вейсенбергограмма слоев  $(0hl)$  кристалла  $(1-x)ZrO_2 \cdot xY_2O_3$ :  $x = 0.12$ , кубическая фаза (а);  $x = 0.03$ , тетрагональная фаза (б).

**Fig. 2.** Weissenberg film of the layers  $(0hl)$  of the  $(1-x)ZrO_2 \cdot xY_2O_3$  crystal: (a)  $x = 0.12$ , cubic phase; (b)  $x = 0.03$ , tetragonal phase.



**Рис. 3.** Обратная решетка монокристаллов  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ : нейтронограммы вращения кристаллов с  $x = 0.12$  (а) и  $0.03$  (в). Ось вращения  $[110]$ .

Установка нейтронный «Вейсенберг»; развертки «0» слоя с  $x = 0.12$  (б) и  $0.03$  (г). Ось вращения  $[110]$ . Установка E2.

Нейтронный дифрактометр «плоский конус».

**Fig. 3.** Reciprocal lattice of  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystals: (a, c) the neutronograms of the rotation of crystals with  $x = 0.12$  (a) and  $0.03$  (c).

The axis of rotation  $[110]$ . Weisenberg neutron installation.

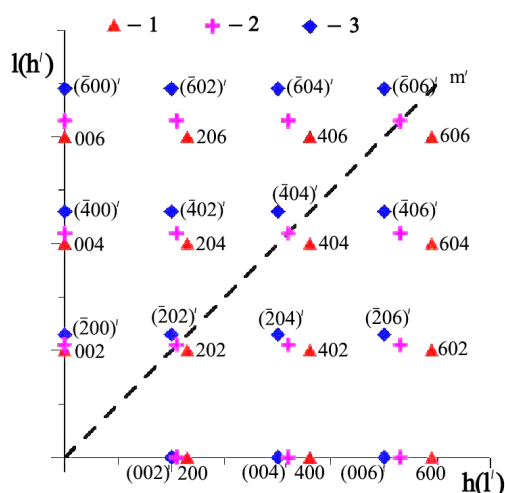
(b, d) scan «0» layer with  $x = 0.12$  (b) and  $0.03$  (d). The axis of rotation  $[110]$ .

The installation of E2. Flat cone neutron diffractometer.

пик (400) показал расщепление не на ожидаемые два, а на три пика. Данные о межплоскостных расстояниях, рассчитанные из дифракционного спектра вдоль направления  $[h00]$  и соответствующие им параметры элементарной ячейки приведены в табл. 1. Исходя из фазовой диаграммы и измеренных значений параметров можно предложить модель сосуществования тетрагональной и кубической фаз в исследуемом образце. Целесообразно сопоставить дифракционные спектры для двух образцов с 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (тетрагональная + кубическая фазы) и образцов с 12 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Видно, что в соответствии со значениями структурных факторов в чисто кубическом образце с 12 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  отсутствует рефлекс 600. В тетрагональных образцах с 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с при-

месью кубической фазы есть только рефлексы 600 и 006, принадлежащие тетрагональной фазе и отсутствует рефлекс 600 от кубической фазы. В тоже время в тетрагональном образце с примесью кубической фазы дифракционный спектр в районе отражения 400 состоит из трех рефлексов, из них два крайних рефлекса соответствуют тетрагональным рефлексам 400 и 004 и один рефлекс в центре соответствует положению рефлекса 400 кубической фазы.

На дифракционных спектрах хорошо видно, что содержание кубической фазы в кристаллах ЧСДЦ с 3 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  с одновременным присутствием тетрагональной и кубической фаз, заметно выше в кристаллах, скорость роста которых составляла 10 мм/ч. Здесь уместно заметить, что специальное материаловедческое



**Рис. 4.** Обратная решетка монокристалла  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $x = 0.03$ . Сечение  $h0l$ . Когерентное сосуществование тетрагональной и кубической фаз.

Закон двойникования в тетрагональной фазе: вращение вокруг оси  $a (=b)$  на  $90^\circ$ . Эквивалентно плоскости симметрии  $m' = (110)$  в кубической фазе.

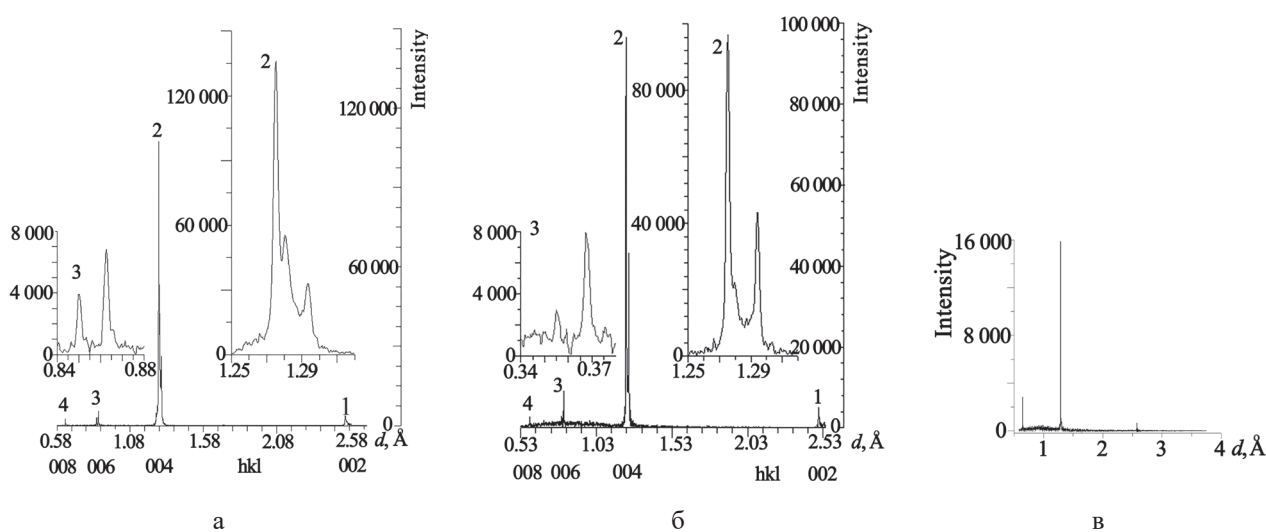
Первая компонента двойника тетрагональной фазы (1); кубическая фаза (2); вторая компонента двойника тетрагональной фазы (3).

**Fig. 4.** Reciprocal lattice of the  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystal with  $x = 0.03$ . Section  $h0l$ . Coherent coexistence of tetragonal and cubic phases. The twinning law in the tetragonal phase: rotation around the axis  $a (=b)$  by  $90^\circ$ . Equivalent to the plane of symmetry  $m' = (110)$  in the cubic phase. (1) The first component of the twin of the tetragonal phase; (2) the cubic phase; and (3) the second component of the twin of the tetragonal phase.

исследование показало, что скорость выращивания 10 мм/ч является оптимальной для получения кристаллов ЧСДЦ, обладающих необходимыми функциональными и эксплуатационными характеристиками, которые должны быть, например, у конструкционного материала для электрохирургического инструмента [14].

По полученным в настоящей работе параметрам элементарной ячейки (табл. 1) с использованием соотношения  $a_{\text{куб}} = 5.1063 + 0.200x$ , Å, где  $x$  – это содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в соответствии с формулой  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  [15], была определена концентрация оксида иттрия в тетрагональной фазе  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  в работе [16] предлагались соотношения:  $a_{\text{тетр}} = 5.060 + 0.6980x$ , Å;  $c_{\text{тетр}} = 5.195 - 0.6180x$ , Å. Согласно данным табл. 1 расчеты по этим соотношениям для кубической фазы дали  $\sim 3$  mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а для тетрагональной  $\sim 4$  mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Учитывая приближенный характер формул можно говорить о близком содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в двух фазах исследуемых образцов.

В целом же можно говорить о том, что в области 3–5 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  при охлаждении происходит расслоение кристалла на кубическую и тетрагональную фазы практически с одинаковым содержанием оксида иттрия  $\sim 3$  mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Следов моноклинной фазы не наблюдается. Таким образом данные настоящего исследования согласуются с данными работы [17], согласно которым моноклинная фаза в монокристаллах, выращенных из расплава появляется только при содержании  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ниже 2.5 mol %. При этом, как показывает настоящее исследование, кубическая и тетрагональная фазы кристаллографически строго ориентированы, когерентно связаны плоскостями типа  $\{100\}$ .



**Рис. 5.** Дифракционные спектры высокого разрешения по направлению  $[h00]$  для монокристаллов  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ ;  $x = 0.03$ , 10 мм/ч (а);  $x = 0.03$ , 40 мм/ч (б);  $x = 0.12$  (в).

**Fig. 5.** High-resolution diffraction spectra in the direction of  $[h00]$  for the  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystals: (a)  $x = 0.03$ , 10 mm/h; (b)  $x = 0.03$ , 40 mm/h; and (c)  $x = 0.12$  mol.

**Таблица 1.** Данные по межплоскостным расстояниям  $d$  и максимумам интенсивности  $I_{\max}$  на дифракционных рефлексах, полученные из дифракционного спектра по времени пролета от монокристалла  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $x = 0.03$ . ФДВР. Направление  $\langle h00 \rangle$ . Индексы  $hkl$  приведены для тетрагональной установки

**Table 1.** Data on interplanar distances  $d$  and  $I_{\max}$  intensity maxima on diffraction reflexes, which were obtained from the time-of-flight diffraction spectrum from the  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  single crystal with  $x = 0.03$ . HRFD. The direction of the  $\langle h00 \rangle$ .  $hkl$  indexes are given for the tetragonal setting

$hkl$	$d, \text{Å}$	$I_{\max}$	$a, \text{Å}$
200	2.5498	3.385	5.0996
300	1.7134	0.500	5.1402
400	1.2934	19.439	5.1736
	1.2795	31.287	5.1180
	1.2745	75.891	5.0980
600	0.8623	2.650	5.1738
	0.8499	1.442	5.0994
800	0.6375	3.565	5.1000
020	2.5491	2.858	5.0982
040	1.2927	33.530	5.1708
	1.2799	32.471	5.1196
	1.2745	74.292	5.0980
060	0.8619	10.074	5.1714
	0.8496	3.759	5.0976
080	0.6375	5.601	5.1000
002	2.5475	1.335	5.0950
004	1.2919	28.905	5.1676
	1.2792	25.943	5.1168
	1.2738	60.040	5.0952
006	0.8619	6.993	5.1714
	0.8492	2.181	5.0952
008	0.6371	6.118	5.0968

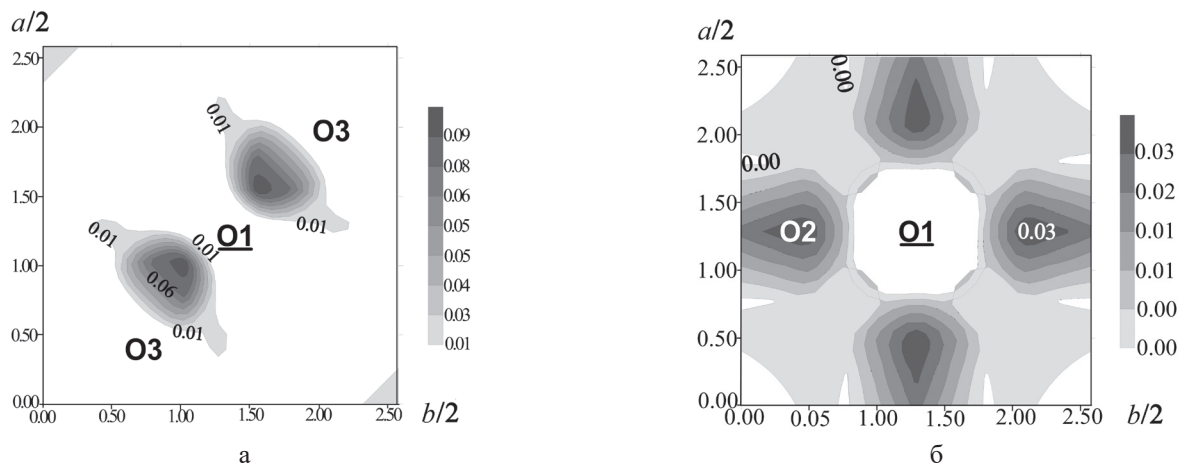
**Смещения атомов кислорода из основной позиции в кубической фазе**

С целью детального изучения структурных особенностей твердого раствора системы оксид циркония–оксид иттрия в кубической фазе было проведено нейтронструктурное исследование монокристалла с 12 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Эксперимент выполнялся на стационарном реакторе в филиале Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова в г. Обнинске, Россия. Набор интегральных интенсивностей Брэгговских рефлексов был получен на четырехкружном нейтронном дифрактометре «Синтекс» фирмы *Синтекс*, США. Монохроматическая длина волны составляла  $\lambda = 1.167 \text{ Å}$ . После уточнения методом наименьших квадратов позиционных и тепловых параметров структуры были выполнены разностные синтезы Фурье ядерной плотности. На разностных синтезах Фурье ядерной плотности (рис. 6а и 6б) от монокристалла кубической фазы в области основной позиции атома кислорода O1 отмечаются дополнительные

пики с координатами, приведенными в табл. 2а и 2б, т.е. для кислорода наблюдается не только вакансия в его основной позиции  $\delta c$ , но и внедренные, смещенные из основной позиции атомы кислорода O2, расположенные статистически в позиции  $48g$  и O3 – в позиции  $32f$ . Общий вид структуры с основными и со смещенными атомами представлен на рис. 7а. Смещения атомов кислорода O3 на  $0.3 \text{ Å}$  из основной позиции в тетрагональной фазе вдоль направления  $[100]$  (рис. 7б, табл. 3) отмечались и в исследованиях на поликристаллах [18].

В работе [19] дополнительно к смещению атомов кислорода отмечалось и смещение атомов циркония из своих основных позиций, а в целом такой ближний порядок со смещенными атомами в усредненной элементарной ячейке трактовался авторами [19] как память кристаллом твердого раствора равновесной конфигурации исходных оксидов циркония и иттрия. Наличие статистических позиций атомов кислорода вдоль направления  $[100]$  и  $[111]$  можно рассматривать как доменную структуру анионной подрешетки, которую обычно

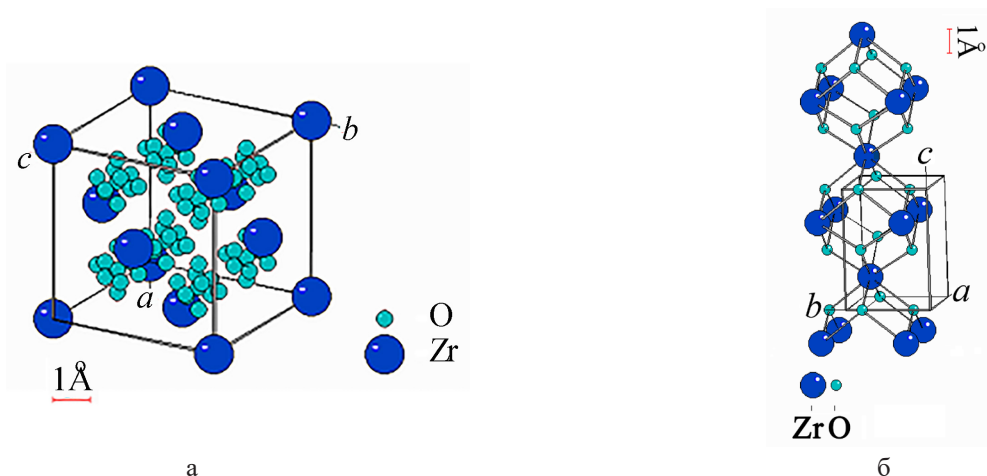




**Рис. 6.** Кристалл  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $x = 0.12$ :

разностный синтез Фурье ядерной плотности. Сечение элементарной ячейки  $z/c = 0.20$  (а);  
разностный синтез Фурье ядерной плотности. Сечение элементарной ячейки  $z/c = 0.25$  (б).

**Fig. 6.** Crystal  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  with  $x = 0.12$ : (a) the difference Fourier synthesis of the nuclear density. The cross section of the unit cell  $z/c = 0.20$ ; (b) the difference Fourier synthesis of the nuclear density. The cross section of the unit cell  $z/c = 0.25$ .



**Рис. 7.** Кристаллическая структура  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $x = 0.12$ . Усредненная элементарная ячейка (пространственная группа  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5.143 \text{ \AA}$ ). Разупорядочение в кислородной подъячейке: показаны основные позиции и внедренные атомы кислорода (масштаб размеров атомов кислорода специально уменьшен, чтоб показать разупорядочение в кислородной подъячейке) (а).

Кристаллическая структура  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $x = 0.03$  (пространственная группа  $P4_2/nmc$ ,  $a = 5.09$ ,  $c = 5.17 \text{ \AA}$ ).

Усредненная элементарная ячейка. Показаны основные позиции и внедренные атомы кислорода (масштаб размеров атомов кислорода специально уменьшен, чтоб показать атомы в кислородной подъячейке) (б).

**Fig. 7.** (a) Crystal structure of the  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  with  $x = 0.12$ . Averaged unit cell (space group  $Fm\bar{3}m$ ,  $a = 5.143 \text{ \AA}$ ). Disorder in the oxygen subcell: the main positions and embedded oxygen atoms are shown (the scale of the size of oxygen atoms is especially reduced to show disordering in the oxygen subcell).

(b) Crystal structure of  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $x = 0.03$ . ( $P4_2/nmc$ ,  $a = 5.09$ ,  $c = 5.17 \text{ \AA}$ ). Averaged unit cell.

The main positions and embedded oxygen atoms are shown (the scale of the size of oxygen atoms is especially reduced to show the atoms in the oxygen subcell).

связывают с более легким направлением движения ионного транспорта. В данном случае эти, установленные в настоящей работе, смещения предполагают двумерную сетку движения ионов кислорода из позиции  $8c$  как в направлении положения  $48g$ , так и положения  $32f$ . Однако надо иметь ввиду, что подобное рассуждение относится только к единичным атомам,

например, к одному из 8 основных атомов кислорода в независимой части элементарной ячейки или к одному из 48 или 32 внедренных атомов кислорода. Если посмотреть на структуру элементарной ячейки, приведенную на рис. 6, то становится понятным, что надо иметь ввиду все возможные направления общего типа  $\langle 100 \rangle$  и  $\langle 111 \rangle$ .

**Таблица 2а.** Координаты атомов  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$  в кристаллической структуре кристалла  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  с  $x = 0.12$   
**Table 2a.** The coordinates  $x/a$ ,  $y/b$ , and  $z/c$  of the atoms in the crystal structure of the  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  crystal,  $x = 0.12$

Атом Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{is/eq}), \text{Å}^2$	$q$	$N$
Zr1	0	0	0	0.80(9)	0.8(14) Zr/0,2(13) (Y)	4a
O1	1/4	1/4	1/4	2.72(7)	0.80(2) (O)	8c
O2	0.122(24)	1/4	1/4	2.50(4)	0.008 (O)	48g
O3	0.298(13)	$-x + 1/2$	$-x + 1/2$	2.52(4)	0.01 (O)	32f

*Примечание:*  $B(\text{is/eq})$  – фактор изотропных тепловых колебаний атома,  $q$  – заселенность позиции атома,  $N$  – обозначение и кратность позиции атома согласно интернациональным таблицам.

*Note:*  $B(\text{is/eq})$  is the factor of the isotropic thermal vibrations of the atom,  $q$  is the population of the position of the atom, and  $N$  is the designation and multiplicity of the position of the atom according to international tables.

**Таблица 2б.** Расстояния между атомами в структуре кристалла  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0.12$ , Å  
**Table 2b.** The distance between the atoms in the crystal structure of  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0.12$ , Å

Атом Atom	O1	O2	O3
Zr(Y)	2.14; 2.23; 2.30	1.93; 2.67	2.13; 2.66

**Таблица 3.** Координаты атомов  $x/a$ ,  $y/b$ ,  $z/c$  в кристаллической структуре кристалла  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $x = 0.03$ . Пространственная группа  $P4_2/nmc$   
**Table 3.** The coordinates  $x/a$ ,  $y/b$ , and  $z/c$  of the atoms in the crystal structure of the  $(1-x)\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Y}_2\text{O}_3$  crystal,  $x = 0.03$ . Space group  $P4_2/nmc$

Атом Atom	$x/a$	$y/b$	$z/c$	$B(\text{is/eq}), \text{Å}^2$	$N$
Zr1	3/4	1/4	3/4	0.52(9)	2
O1	1/4	1/4	0.4731(13)	2.2(2)	4

*Примечание:*  $B(\text{is/eq})$  – фактор изотропных тепловых колебаний атома;  $N$  – обозначение и кратность позиции атома согласно интернациональным таблицам.

*Note:*  $B(\text{is/eq})$  is the factor of the isotropic thermal vibrations of the atom;  $N$  is the designation and multiplicity of the position of the atom according to international tables.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Установлено, что при выращивании монокристаллов системы  $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  из области фазовой диаграммы с 3–5 mol %  $\text{Y}_2\text{O}_3$  со скоростью роста 10 и 40 мм/ч происходит расслоение кристалла на кубическую и тетрагональную фазы. Соотношение между кубической фазой и тетрагональной фазой зависит от скорости выращивания монокристаллов. При скорости роста 40 мм/ч содержание кубической фазы незначительно.

2. Установлено, что для микроструктуры образцов характерно наличие композитной структуры, состоящей из микродвойниковой структуры тетрагональных фаз и когерентно связанной с ней по плоскостям  $\{100\}$  кубических фаз. Закон двойникования тетрагональной фазы – вращение осей элементарной ячейки на  $90^\circ$  вокруг осей  $a$  ( $b$ ).

3. По прецизионно измеренным параметрам элементарной ячейки установлено, что содержание  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и в кубической, и в тетрагональной фазе монокристалла

составляет 3–4 mol %. Это определение выполнено на одном и том же объемном образце неразрушающим методом нейтроннографии.

4. В элементарной ячейке кубического кристалла определено смещение атомов кислорода на 0.3 Å из основной позиции кристалла. Смещение атомов кислорода в направлениях  $[100]$  и  $[111]$  коррелирует с направлениями ионного транспорта.

### Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ: проект FSFZ-0706-2020-0022.

### Acknowledgments

The study was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation: project FSFZ-0706-2020-0022.

### Вклад авторов

**В.А. Сарин** – проведение рентгенно- и нейтронноструктурных экспериментов, обработка результатов, написание текста статьи;

**А.А. Буш** – проведение рентгеноструктурных экспериментов, обработка экспериментальных результатов, написание текста статьи.

#### Authors' contribution

**V.A. Sarin** – conducting X-ray and neutron structural experiments, processing results, and writing the text of the article;

**A.A. Bush** – conducting X-ray structural experiments, processing experimental results, and writing the text of the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflicts of interest.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nerst W. Electrical glow light: US Patent 623.811. Appl. 02.10.1897.
2. Кузьминов Ю.С., Ломонова Е.Е., Осико В.В. *Тугоплавкие материалы из холодного тигля*. М: Наука; 2004. 372 с. ISBN 5-02-002820-7
3. Scott H.G. Phase relationships in the yttria-rich part of the yttria-zirconia system. *J. Mater. Sci.* 1977;12(2):311–316. <https://doi.org/10.1007/BF00566272>
4. Yashima M., Ishizawa N., Yoshimura M. In: *Science and Technology of Zirconia. Conference Proceedings*. Vol. V. Badwal S.P.S., Bannister M.J., Hannink R.H. (Eds.). Lancaster: Technomic Publishing; 1993. P.125–135. ISBN 1566760739.
5. Swain M.V. Grain-size dependence of toughness and transformability of 2 mol % Y-TZP ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986;5(11):1159–1162. <https://doi.org/10.1007/BF01742233>
6. Borik M.A., Bublik V.T., Vishnyakova M.A., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu., Timofeev A.A. Structure and Phase Composition Studies of Partially Stabilized Zirconia. *J. Surface Investig. X-ray, Synch. Neutron Tech.* 2011;5(1):166–171. <https://doi.org/10.1134/S1027451011020042>
7. Chan C.-J., Lange F.F., Ruhle M., Jue J.-F., Virkar A.V. Ferroelastic Domain Switching in Tetragonal Zirconia Single Crystals—Microstructural Aspects. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991;74(4):807–813. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06929.x>
8. Aksenov V.L., Balagurov A.M., Simkin V.G., Bulkin A.P., Kudrjashev V.A., Trounov V.A., Antson O., Hiismaki P., Tiitta A. Performance of the High Resolution Fourier Diffractometer at the IBR-2 Pulsed Reactor. *J. Neutron Res.* 1997;5(4):181–200. <https://doi.org/10.1080/10238169708200223>
9. Балагуров А.М., Бобриков И.А., Бокучава Г.Д., Журавлёв В.В., Симкин В.Г. Корреляционная фурье-дифрактометрия: 20-летний опыт эксплуатации на реакторе ИБР-2. *Физика элементарных частиц и атомного ядра*. 2015;46(3):454–501.
10. Georgiev D., Nietz V.V., Petukhova T.B., Sirotin A.P., Yakovlev A.A. Spectrometer for Neutron Studies of Condensed Matter with a Pulsed Magnetic Field. *J. Neutron Research.* 1997;5(3):109–122. <https://doi.org/10.1080/10238169708200217>
11. Георгиев Д., Петухова Т.Б., Сарин В.А., Дудка А. П. Система управления трехкружным гониометром и регистрации нейтронных спектров при исследовании монокристаллов методом дифракции по времени пролета. В сб.: *Тезисы докладов 2-й национальной конференции РСНЭ-99*. Москва, 23–27 мая 1999 г. М.: Изд-во ИК РАН; 1999. С. 430.

## REFERENCES

1. Nerst W. Electrical glow light: US Patent 623.811. Appl. 02.10.1897.
2. Kuz'minov Yu.S., Lomonova E.E., Osiko V.V. *Tugoplavkie materialy iz kholodnogo tighya (Refractory Materials from Cold Crucible)*. Moscow: Nauka; 2004. 372 p. (in Russ.). ISBN 5-02-002820-7
3. Scott H.G. Phase relationships in the yttria-rich part of the yttria-zirconia system. *J. Mater. Sci.* 1977;12(2):311–316. <https://doi.org/10.1007/BF00566272>
4. Yashima M., Ishizawa N., Yoshimura M. In: *Science and Technology of Zirconia. Conference Proceedings*. Vol. V. Badwal S.P.S., Bannister M.J., Hannink R.H. (Eds.). Lancaster: Technomic Publishing; 1993. P.125–135. ISBN 1566760739.
5. Swain M.V. Grain-size dependence of toughness and transformability of 2 mol % Y-TZP ceramics. *J. Mater. Sci. Lett.* 1986;5(11):1159–1162. <https://doi.org/10.1007/BF01742233>
6. Borik M.A., Bublik V.T., Vishnyakova M.A., Lomonova E.E., Myzina V.A., Tabachkova N.Yu., Timofeev A.A. Structure and Phase Composition Studies of Partially Stabilized Zirconia. *J. Surface Investig. X-ray, Synch. Neutron Tech.* 2011;5(1):166–171. <https://doi.org/10.1134/S1027451011020042>
7. Chan C.-J., Lange F.F., Ruhle M., Jue J.-F., Virkar A.V. Ferroelastic Domain Switching in Tetragonal Zirconia Single Crystals—Microstructural Aspects. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991;74(4):807–813. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb06929.x>
8. Aksenov V.L., Balagurov A.M., Simkin V.G., Bulkin A.P., Kudrjashev V.A., Trounov V.A., Antson O., Hiismaki P., Tiitta A. Performance of the High Resolution Fourier Diffractometer at the IBR-2 Pulsed Reactor. *J. Neutron Res.* 1997;5(4):181–200. <https://doi.org/10.1080/10238169708200223>
9. Balagurov A.M., Bobrikov I.A., Bokuchava G.D., Zhuravlev V.V., Simkin V.G. Correlation Fourier Diffractometry: 20 Years of Experience at the IBR-2 reactor. *Fizika elementarnykh chastits i atomnogo yadra = Physics of Elementary Particles and Atomic Nuclei*. 2015;46(3):454–501 (in Russ.).
10. Georgiev D., Nietz V.V., Petukhova T.B., Sirotin A.P., Yakovlev A.A. Spectrometer for Neutron Studies of Condensed Matter with a Pulsed Magnetic Field. *J. Neutron Research.* 1997;5(3):109–122. <https://doi.org/10.1080/10238169708200217>
11. Georgiev D., Petukhova T.B., Sarin V.A., Dudka A.P. A system for controlling a three-circle goniometer and recording neutron spectra in the study of single crystals by time-of-flight diffraction. In: *Proceedings Second National Conference of RSNE-99*, Moscow, May 23–27, 1999. P. 430 (in Russ.).

12. Кодесс Б.Н., Сарин В.А. Нейтронный дифрактометр для определения структурных характеристик монокристаллов. *Измерительная техника*. 2014;(11):51–54.

13. Robertson T., Graf H.A., Michaelsen R., Vorderwisch (Eds.) *Neutron-scattering. Instrumentation at the Research Reactor BER II*. Berlin Neutron Scattering Center (BENSCH); 1996. 55 p. Available from: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:28021933](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28021933)

14. Белов С.В., Борик М.А., Данилейко Ю.К., Шулутоко А.М., Ломонова Е.Е., Осико В.В., Салюк В.А. Новый биполярный электрохирургический инструментарий на основе диоксида циркония. *Мед. техника*. 2013;2(278):20–24.

15. Yashima M., Ishizava N., Yoshimura M. Application of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: II, Applicability of Vegard's Law. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992;75(6):1550–1557. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04223.x>

16. Ingel R.P., Lewis D. Lattice Parameters and Density for  $Y_2O_3$ -Stabilized  $ZrO_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1986;69(4):325–332. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04741.x>

17. Абоимов М.А., Борик М.А., Гогоци Г.А., Калабухова В.Ф., Ломонова Е.Е., Мызина В.А. Исследование фазовых переходов в кристаллах частично стабилизированного диоксида циркония. *Неорган. материалы*. 1997;33(3):344–351.

18. Steele D. and Fender B.E.F. The Structure of Cubic  $ZrO_2:YO_{1.5}$  Solid Solutions by Neutron Scattering. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1974;7(1):1–11. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/1/009>

19. Ishizawa N., Matsushima Y., Hayashi M., Ueki M. Synchrotron radiation study of yttria-stabilized zirconia,  $Zr_{0.758}Y_{0.242}O_{1.879}$ . *Acta Cryst.* 1999;B55(5):726–735. <https://doi.org/10.1107/s0108768199005108>

12. Kodess B.N., Sarin V.A. A Neutron diffractometer for determining the structural characteristics of single crystals. *Meas. Tech.* 2015;57(11):1299–1303. <https://doi.org/10.1007/s11018-015-0624-3>

[Kodess B.N., Sarin V.A. A Neutron diffractometer for determining the structural characteristics of single crystals. *Izmerit. Tekh. = Meas. Tech.* 2014;(11):51–54 (in Russ.)]

13. Robertson T., Graf H.A., Michaelsen R., Vorderwisch (Eds.) *Neutron-scattering. Instrumentation at the Research Reactor BER II*. Berlin Neutron Scattering Center (BENSCH); 1996. 55 p. Available from: [https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig\\_q=RN:28021933](https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:28021933)

14. Belov S.V., Borik M.A., Danileiko Ju.K., Shulutko A.M., Lomonova E.E., Osiko V.V., Salyuk V.A. New Bipolar Electrosurgical Tools Based on Zirconia. *Biomed. Eng.* 2013;47(2):78–82. <https://doi.org/10.1007/s10527-013-9339-4>

[Belov S.V., Borik M.A., Danileiko Ju.K., Shulutko A.M., Lomonova E.E., Osiko V.V., Salyuk V.A. New Bipolar Electrosurgical Tools Based on Zirconia. *Med. Tekh. = Biomed. Eng.* 2013;2(278):20–24 (in Russ.)]

15. Yashima M., Ishizava N., Yoshimura M. Application of an Ion-Packing Model Based on Defect Clusters to Zirconia Solid Solutions: II, Applicability of Vegard's Law. *J. Am. Ceram. Soc.* 1992;75(6):1550–1557. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb04223.x>

16. Ingel R.P., Lewis D. Lattice Parameters and Density for  $Y_2O_3$ -Stabilized  $ZrO_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* 1986;69(4):325–332. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1986.tb04741.x>

17. Aboimov M.A., Borik M.A., Gogotsi G.A., Kalabukhova V.F., Lomonova E.E., Myzina V.A. Phase transformations in crystals of partially stabilized zirconia. *Inorg. Mater.* 1997;33(3):285–291.

[Aboimov M.A., Borik M.A., Gogotsi G.A., Kalabukhova V.F., Lomonova E.E., Myzina V.A. Phase transformations in crystals of partially stabilized zirconia. *Neorgan. Mater. = Inorg. Mater.* 1997;33(3):344–351 (in Russ.)]

18. Steele D., Fender B.E.F. The Structure of Cubic  $ZrO_2:YO_{1.5}$  Solid Solutions by Neutron Scattering. *J. Phys. C.: Solid State Phys.* 1974;7(1):1–11. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/7/1/009>

19. Ishizawa N., Matsushima Y., Hayashi M., Ueki M. Synchrotron radiation study of yttria-stabilized zirconia,  $Zr_{0.758}Y_{0.242}O_{1.879}$ . *Acta Cryst.* 1999;B55(5):726–735. <https://doi.org/10.1107/s0108768199005108>

#### Об авторах:

**Сарин Виктор Анатольевич**, к.ф.-м.н., ведущий инженер НИИ материалов твердотельной электроники ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: vic.fet@yandex.com. Scopus Author ID 7005455400.

**Буш Александр Андреевич**, д.т.н., профессор, директор НИИ материалов твердотельной электроники ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119454, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 78). E-mail: aabush@yandex.ru. Scopus Author ID 7201882802, Researcher ID R-2287-2016, <https://orcid.org/0000-0003-3990-9847>

#### About the authors:

**Viktor A. Sarin**, Cand. Sci. (Phys.–Math.), Leading Engineer, Research Institute of Solid-State Electronics Materials, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: vic.fet@yandex.com. Scopus Author ID 7005455400.

**Alexander A. Bush**, Dr. Sci. (Eng.), Professor, Director of the Research Institute of Solid-State Electronics Materials, MIREA – Russian Technological University (78, Vernadskogo pr., Moscow, 119454, Russia). E-mail: aabush@yandex.ru. Scopus Author ID 7201882802, Researcher ID R-2287-2016, <https://orcid.org/0000-0003-3990-9847>

Поступила: 25.11.2020; получена после доработки: 09.12.2020; принята к опубликованию: 04.02.2021.

The article was submitted: November 25, 2020; approved after reviewing: December 09, 2020; accepted for publication: February 04, 2021.