

# ФОНОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СУБМИКРОННЫХ КЕРАМИК НА ОСНОВЕ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$

*В. В. Иванов<sup>a</sup>, Е. И. Саламатов<sup>b</sup>, А. В. Таранов<sup>c\*</sup>, Е. Н. Хазанов<sup>c</sup>*

<sup>a</sup> *Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук  
620016, Екатеринбург, Россия*

<sup>b</sup> *Физико-технический институт Уральского отделения Российской академии наук  
426000, Ижевск, Россия*

<sup>c</sup> *Институт радиотехники и электроники им. В. А. Котельникова Российской академии наук  
125009, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 мая 2009 г.

Изучены особенности кинетики фононов субтерагерцевого диапазона частот в образцах керамики на основе твердых электролитов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$  в области гелиевых температур. Показано, что аномалии транспортных характеристик фононов в данной системе обусловлены образованием структурных дефектов, связанных с положением вакансий в анионной подрешетке относительно примесных катионов. Из анализа экспериментальных результатов определена энергия активации соответствующей двухуровневой системы  $\Delta = 8.53$  К.

## 1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время керамики и композиты на их основе находят широкое применение не только в качестве новых конструкционных материалов, но и как рабочие элементы высокотехнологичных устройств. Возможность реализовать свойства исходного материала в структуре керамики открывает широкие перспективы, связанные с экономичностью, реализацией сложных конструктивных форм, большой апертуры, создания новых приборов и устройств, материалы для которых не могут быть синтезированы в виде монокристаллов значительного размера. В работах [1, 2] было показано, что использование керамики на основе твердых растворов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$  позволяет реализовать изменение условий ионной проводимости, зависящей не только от молярного состава твердого раствора, но и от особенностей структуры самой керамики, что делает ее перспективным материалом для широкого спектра электрохимических устройств, работающих в условиях температур 600–800°C [3, 4].

Важным микроскопическим параметром твердых растворов электролитов, определяющим наряду с ионной проводимостью и их стабильность, является распределение вакансий по неэквивалентным узлам анионной подрешетки. (Согласно условию электронейтральности в системах  $\text{Re}^{4+}\text{-O:Re}^{3+}\text{-O}$ , где Re — редкоземельный металл в степени окисления 4+ или 3+, на каждые два катиона в степени окисления 3+ приходится одна вакансия в анионной подрешетке.) В последние годы этой проблеме посвящено много как экспериментальных, так и теоретических работ, большинство из которых выполнено для иттрий-стабилизированного диоксида циркония  $\text{ZrO}_2\text{:Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) [5–10], который, обладая уникальными прочностными характеристиками, широко применяется в различных областях науки и техники. Экспериментальные исследования системы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$  ограничены высокотемпературными свойствами [11–13], а спектроскопические исследования, которые дают надежные данные для теории, представлены в литературе крайне недостаточно. Кроме того, теоретические расчеты этой системы в стандартном приближении функционала локальной плотности с хаббардовской параметризаци-

\*E-mail: taranov@mail.cplire.ru, AVAT@mail.ru

ей (LDA+U) [14], хотя и возможны в принципе, но затруднены необходимостью релаксировать кислородную вакансию и одновременно манипулировать двумя хаббардовскими параметрами для  $f$ -электронов на узлах Ce и Gd.

Поэтому необходимо развитие новых экспериментальных методов для определения энергетических параметров кристаллической структуры этих сложных систем. Используемый в данной работе метод фононной спектроскопии позволяет получать информацию как о структуре неупорядоченных систем, так и о релаксационных процессах в том случае, если энергия релаксации сопоставима с энергией фононов. Так, исследования особенностей структуры твердых растворов замещения иттрий-редкоземельных алюминидов  $Y_{3-x}Re_xAl_5O_{12}$  ( $Re = Er, Ho$ ) методом фононной спектроскопии в субтерагерцевом диапазоне частот, проведенные в работах [15, 16], показали, что транспортные кинетические характеристики фононов могут зависеть не только от количества примеси замещения, но и от энергии образования вакансии в анионной подрешетке, которая в твердых растворах определяется их положением относительно примесных атомов. Если разница энергий двух конфигураций оказывается близка к энергии инжектируемых фононов и переходы между ними эффективно влияют на транспортные свойства фононов, то из анализа транспортных характеристик фононов можно делать выводы об энергетических характеристиках точечных дефектов в системе.

Экспериментальные исследования керамических образцов дополнительно затруднены зависимостью их физических свойств от (микро)наноструктуры материала, которая, в свою очередь, определяется как свойствами исходных порошков, так и методом их синтеза. С целью изучения структурных характеристик керамик на основе твердых растворов  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$  ( $x = 0.09 - 0.3$ ) в данной работе исследовались особенности транспорта тепловых фононов субтерагерцевых частот.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКИ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ

Исходные нанопорошки синтезировались методом испарения мишени излучением  $CO_2$ -лазера и методом химического сжигания (образцы 806ХС и 997ХС). Как показали исследования, все порошки являлись однофазным твердым раствором состава  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$  с варьированной молярной до-

лей Gd  $x = 0.09-0.3$  и кубическим типом решетки ( $a_0 = 0.5424$  нм при  $x = 0.20$ ). Технологические условия синтеза керамик на основе  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ , результаты рентгеноструктурного и фазового анализа состава, электронной микроскопии, электропроводности исследуемых образцов изложены в работе [1]. Все образцы имели плотность, близкую к теоретической (0.99). Основные технологические и структурные параметры образцов приведены в таблице.

## 3. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Метод фононной спектроскопии в субтерагерцевом диапазоне частот основан на анализе транспорта слабонеравновесных тепловых фононов в исследуемом образце в области гелиевых температур, когда сочетание высокой эффективности рассеяния фононов на дефектах структуры и малой вероятности неупругих процессов фонон-фононного взаимодействия в условиях гелиевых температур позволяет реализовать режим диффузионного распространения, при котором тепловые фононы после взаимодействия с дефектами структуры регистрируются измерительной системой до того, как успеют провзаимодействовать друг с другом [17].

Исследуемые образцы представляли собой плоскопараллельные полированные пластинки толщиной  $L = (2-3) \cdot 10^{-2}$  см и площадью  $0.5$  см<sup>2</sup>. Пленки инжектора фононов из золота и детектора (олово) наносились на противоположные грани образцов методом термического напыления в вакууме. Эксперименты проводились в жидком гелии в диапазоне температур 2.4–3.8 К. Изменение температуры осуществлялось методом откачки паров гелия. Точность измерений температуры была не хуже  $10^{-3}$  К. Рабочая точка болометра смещалась в результате наложения слабого магнитного поля. Измеряемой в эксперименте величиной являлось время прихода на детектор (болометр) максимума диффузионного сигнала  $t_m$  тепловых фононов, инжектированных из пленки металла, расположенной на противоположной грани образца и нагреваемой коротким (порядка  $10^{-7}$  с) импульсом тока до температуры  $T_h$  ( $\Delta T = T_h - T_0 \ll T_0$ ,  $T_0$  — температура термостата). Такой подход позволял, считая  $T_h \approx T_0$  и меняя температуру термостата, получить температурную зависимость  $t_m(T)$ . В условиях плоской геометрии источника фононов ( $L \gg d$ ,  $d$  — линейный размер источника)

Таблица

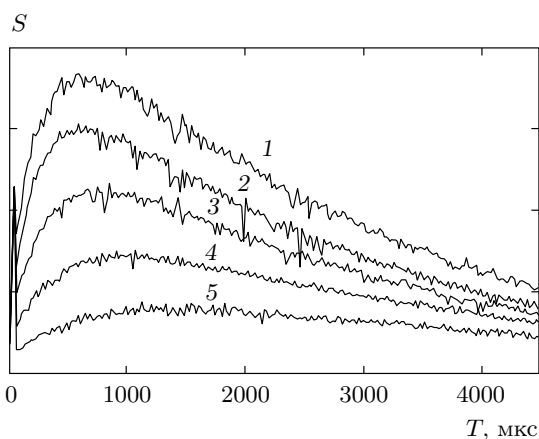
№ образца	$T/t$ , °C/мин	$x$	$R$ , нм	$D_{T=3.76 \text{ К}}$ , см <sup>2</sup> /с	$l_{tr}$ , 10 <sup>-6</sup> см	$l_0$ , 10 <sup>-4</sup> см	$v$ , 10 <sup>3</sup> см/с
911	1300/0	0.091	200	0.570	4.62	1.33	3.71
913	1300/0	0.126	200	0.425	3.48	1.23	3.66
917	1300/0	0.151	200	0.176	1.45	0.63	3.63
904	1300/0	0.2	200	0.260	2.18	1.23	3.57
905	1300/0	0.2	200	0.365	3.07	1.65	3.57
801	1300/0	0.3	≥ 200	0.195	1.70	1.15	3.43
519	1200/0	0.2	110	0.152	1.28	0.68	3.57
997 ХС	1460/60	0.2	≫ 200	0.69	5.80	2.87	3.57
806 ХС	1300/100	0.3	> 200	0.212	1.85	1.58	3.43

*Примечание.*  $T/t$  — температура и время выдержки при спекании образцов,  $R$  — средний размер зерна керамики,  $v$  — средняя по поляризациям скорость акустических волн в образцах с соответствующей концентрацией  $x$  примеси Gd,  $l_0$  — расчетное значение длины свободного пробега фононов при  $T = 3.76$  К в предположении отсутствия двухуровневой системы.

$$t_m = \frac{L^2}{2D(T)}, \quad D(T) = \frac{1}{3} l_{tr} v, \quad (1)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии,  $v$  — средняя скорость фононов,  $l_{tr}$  — длина свободного пробега тепловых фононов. В области гелиевых температур длины свободного пробега тепловых фононов в монокристаллах оксидов достигают долей сантиметра. В плотных диэлектрических керамиках на их основе средние размеры зерна (кристаллита)  $R$  лежат в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-3}$  см. Поэтому причиной изотропизации потока тепловых фононов является их рассеяние на межзеренных границах [18]. В условиях данной модели, когда  $qR \gg 1$  ( $q$  — волновой вектор фонона), межзеренную границу можно рассматривать как плоский слой конечной толщины с акустическим импедансом, отличным от акустического импеданса материала зерна. При этом, как правило, наблюдается  $l_{tr}/R \gg 1$ ,  $\partial D/\partial T < 0$  и  $D \sim Rv f_\omega$  ( $f_\omega$  — вероятность прохождения тепловых фононов через межзеренную границу). Модель [18] позволяет оценить толщину и акустический импеданс межзеренной границы.

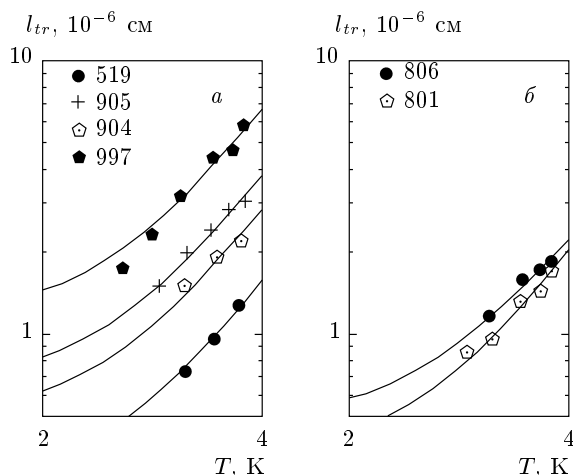
На рис. 1 представлены сигналы регистрируемого болометром импульса тепловых фононов для ряда температур в образце керамики состава  $\text{Ce}_{0.909}\text{Gd}_{0.091}\text{O}_{2-y}$ . По мере роста температуры фононов наблюдается уменьшение времени прихода максимума  $t_m$  (рост коэффициента диффузии фононов). Абсолютные значения длины свободного пробега при  $T = 3.76$  К составляли  $l = 4.6 \cdot 10^{-6}$  см и уменьшались по мере уменьшения энергии



**Рис. 1.** Сигнал фононной неравновесности при различных температурах термостата для образца 911: 1 —  $T = 3.76$  К, 2 — 3.64 К, 3 — 3.44 К, 4 — 3.13 К, 5 — 2.81 К

тепловых фононов. При среднем размере зерна  $R \approx 200$  нм выполнялось условие  $R \gg l_{tr}$ , что свидетельствовало об интенсивном рассеянии фононов внутри зерна. В условиях эксперимента  $qR \gg 1$  фононный спектр керамики аналогичен фононному спектру материала зерна, поэтому средняя по поляризациям скорость фононов в твердых растворах различного состава определялась согласно выражению

$$v^{-3} = \frac{1}{3} (v_l^{-3} + 2v_t^{-3}). \quad (2)$$



**Рис. 2.** Температурная зависимость длины свободного пробега в образцах различной длины с содержанием примеси  $x = 0.2$  (а) и  $x = 0.3$  (б). Значения длины образцов:  $2.6 \cdot 10^{-2}$  см (519),  $2.7 \cdot 10^{-2}$  см (905),  $2.7 \cdot 10^{-2}$  см (904),  $2.65 \cdot 10^{-2}$  см (997),  $2.6 \cdot 10^{-2}$  см (806),  $2.6 \cdot 10^{-2}$  см (801)

Продольная  $v_l$  и сдвиговая  $v_t$  скорости акустических волн были рассчитаны на основании данных [19] по измерению модулей упругости с учетом изменений плотности и конечной пористости в образцах состава  $\text{CeO}_2:10; 20\% \text{Gd}_2\text{O}_3$  с пролонгацией зависимостей  $v(x)$  до  $x = 0.3$ . Данные  $v$  для исследованных образцов, а также кинетические характеристики рассеяния тепловых фононов при  $T = 3.76$  К представлены в таблице.

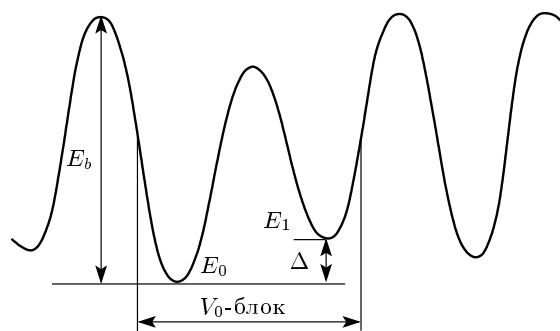
На рис. 2 представлены температурные зависимости длины свободного пробега фононов в интервале  $T = 2.4\text{--}3.8$  К для образцов двух составов —  $x = 0.2$  (рис. 2а),  $x = 0.3$  (рис. 2б) и с различным размером зерна. Во всех случаях  $l_{tr} \ll R$ .

Одинаковый характер наблюдаемых зависимостей  $l_{tr}(T)$  ( $\partial D/\partial T > 0$ ) свидетельствует об одном и том же механизме рассеяния для образцов, синтезированных в различных условиях из порошков, полученных различными методами. В плотных диэлектрических керамиках на основе оксидов  $\partial D/\partial T < 0$ , а значения коэффициента диффузии фононов при  $T = 3.8$  К и  $R = 200$  нм, согласно рис. 1 из работы [20], составляют  $D \approx 10$  см<sup>2</sup>/с, что соответствует значениям  $l_{tr} \geq 10^{-4}$  см, и, следовательно, рассеяние на межзеренных границах не может быть ответственным за наблюдаемый эффект. Наблюдается уменьшение  $l_{tr}$  с ростом концентрации примеси, которое невозможно объяснить рэлеевским рассеянием на дефекте массы (ионы Gd в катионной решетке

Ce). Согласно работе [21] при  $T = 3.8$  К оценки длины свободного пробега относительно упругого рассеяния на примеси замещения составляют значения порядка долей сантиметра. Необходимо отметить характерную для керамики корреляцию между длиной свободного пробега и размером зерна: с ростом размера зерна возрастает и  $l_{tr}$ .

#### 4. МОДЕЛЬ ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЫ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для объяснения полученных результатов обратимся к выполненным в работе расчетам [9, 10] энергетических характеристик вакансий в анионной подрешетке иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ) — твердого электролита с той же кристаллической структурой, что и  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ . Согласно результатам этих работ, энергия образования вакансии в кислородной позиции зависит от ее расположения относительно примесных ионов иттрия. В работе [10] для ряда концентраций оксида иттрия были рассчитаны энергии образования вакансии для всех возможных конфигураций. Оказалось, что наиболее энергетически выгодной конфигурацией (основное состояние с энергией  $E_0$ ) является такая, в которой два иона иттрия находятся во второй координационной сфере от вакансии. Энергия всех остальных конфигураций, отделенных друг от друга энергетическим барьером высотой порядка  $E_b \approx 1$  эВ, больше  $E_0$  на 200–300 К. (Заметим, что разница равновесных энергий между конфигурациями составляет малую величину относительно высоты энергетического барьера и не определяет высокотемпературную электропроводность системы  $\sigma(T) \sim \exp(-E_b/T)$ .) Ближайшая по энергии к основному состоянию конфигурация с энергией  $E_1$  содержит по одному примесному иону в первой и во второй координационных сферах и возникает при перескоке вакансии из основного состояния  $E_0$  в одно из соседних положений. В работе [10] предполагалось, что переходы вакансии между двумя этими положениями дают малый вклад в макроскопическую (long range) диффузию, т. е. после перехода в высокоэнергетическую конфигурацию  $E_1$  наиболее вероятным является возвращение вакансии назад. Это приводит к тому, что время жизни такого комплекса ( $V_0$ -блок в терминологии работы [10]) достаточно большое и поэтому его можно рассматривать как двухуровневую систему (ДУС) с  $\Delta = E_1 - E_0 \approx 200$  К. (Схематично образование  $V_0$ -блока показано на рис. 3.) Присутствие ДУС в



**Рис. 3.** Схематичное изображение энергетического профиля при движении вакансии по узлам анионной подрешетки, иллюстрирующее образование  $V_0$ -блоков

системе приводит к дополнительному вкладу в теплоемкость, максимум которой достигается при температуре  $T \approx 0.4\Delta$ . Вычисленные в работе [10] значения теплоемкости находятся в хорошем соответствии с экспериментальными результатами [5].

При столь больших значениях  $\Delta \approx 200$  К в соединении YSZ двухуровневые системы не влияют на распространение субтегагерцевых фононов, что и наблюдалось экспериментально в этой системе [22]. (При  $T = 3$  К энергия тепловых фононов, соответствующих максимуму спектральной плотности планковского распределения, составляет  $\hbar\omega = 2.8k_B T \approx 0.7$  мэВ  $\approx 7$  К). Предположим, что в системе  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ , обладающей такой же структурой, как и YSZ, в тех же условиях эксперимента может реализоваться аналогичная ситуация с другими значениями  $\Delta$ , при которых взаимодействие фононов с ДУС будет определяющим. Чтобы убедиться в том, что такая ситуация реализуется в исследуемой системе, обратимся к модели диффузионного распространения фононов в системе с ДУС, которая была предложена в работах [23, 24] для объяснения аномалий в температурных и концентрационных зависимостях прихода сигнала фононной неравновесности и его формы в иттрий-алюминиевых гранатах с парамагнитными примесями. Согласно результатам этих работ ДУС являются центрами захвата неравновесных фононов и в уравнении теплопроводности (температуропроводности) могут быть формально описаны как равномерно распределенные в пространстве точечные источники, знак которых меняется в зависимости от координаты и времени. При достижении тепловым импульсом данной точки источник имеет отрицательный знак, отбирая тепловую энергию из фо-

нонной подсистемы, а после прохождения теплового импульса — положительный, отдавая накопленную энергию фононам. При этом сигналы на болометре формируются из двух групп фононов, что приводит в общем случае к двум максимумам на кривой фононной неравновесности. Первый из них (быстрый процесс) формируют фононы, которые в процессе распространения только упруго взаимодействовали с дефектами структуры. Второй же максимум (медленный процесс) формируют фононы, которые успели квазиупруго провзаимодействовать с двухуровневой подсистемой. Значение сигнала фононной неравновесности в этих точках определяется отношением времен  $\alpha = t_0/\tau$ , где  $t_0$  — время прихода максимума сигнала в отсутствие ДУС, а  $\tau$  — время энергообмена между двухуровневой подсистемой и фононами. При медленном энергообмене ( $\alpha \ll 1$ ) двухуровневая подсистема не успевает провзаимодействовать с тепловым импульсом и на болометре регистрируется только быстрый процесс. С ростом  $\alpha$  величина второго максимума возрастает (соответственно убывает величина первого) за счет увеличения доли фононов, успевших провзаимодействовать с ДУС. При  $\alpha \gg 1$  сигнал фононной неравновесности несет информацию только о медленном процессе и определяется отношением теплоемкостей двухуровневой подсистемы и фононов:

$$D = \frac{D_0}{1 + nc_{Us}/c_{ph}} < D_0, \tag{3}$$

здесь  $c_{Us}, c_{ph}$  — теплоемкости соответственно ДУС и фононов,  $n$  — количество ДУС,  $D_0$  — коэффициент диффузии в отсутствие ДУС. Физический смысл этого выражения заключается в том, что при большей теплоемкости двухуровневой подсистемы фонон в процессе диффузионного распространения по образцу с коэффициентом диффузии  $D_0 = 1/3l_0v$  может многократно захватываться ДУС, накопив тем самым время задержки.

Из рис. 1 следует, что в системе  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$  регистрируется информация только об одном процессе, и, согласно проведенным оценкам, это процесс медленный. Таким образом, для описания эксперимента можно пользоваться выражением (3). Зная фононную теплоемкость одного моля вещества

$$c_{ph} = \frac{12}{5} R_g \pi^4 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3,$$

где  $R_g$  — универсальная газовая постоянная,  $\Theta$  — температура Дебая, и теплоемкость ДУС

$$c_{Us} = k_B \left( \frac{\Delta}{T} \right)^2 \frac{\exp(-\Delta/T)}{(1 + \exp(-\Delta/T))^2},$$

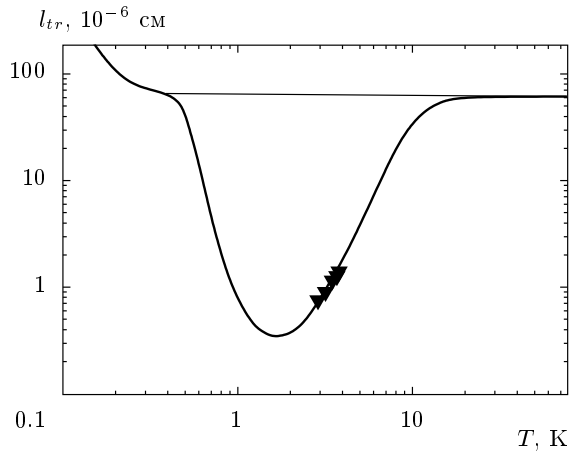


Рис. 4. Формирование температурной зависимости длины свободного пробега фононов системы с ДУС. Экспериментальные точки относятся к образцу 917

можно подобрать остальные параметры ( $\Delta$ ,  $n$  и  $l_0$ ).

Модель [23, 24] является феноменологическим обобщением микроскопической модели [25] и позволяет получить выражение для коэффициента диффузии в системе с ДУС в самом общем виде, которое может быть использовано для центров захвата любой природы. В частности, в работе [26] в качестве центров захвата были рассмотрены мелкие металлические включения в диэлектрической матрице. В данной работе представление о возможном характере зависимости  $l_{tr}(T)$  дает рис. 4.

На рис. 4 качественно показано формирование согласно выражению (3) экспериментально наблюдаемой зависимости  $l_{tr}(T)$  в широком температурном интервале. Тонкая линия относится к  $l_0$  и соответствует коэффициенту диффузии в керамиках без ДУС, рассчитанному в модели [27]. Согласно этой модели при малых температурах наблюдается рэлеевское рассеяние фононов на зернах керамики, непрерывно переходящее в геометрическое при возрастании температуры. Если значение  $\Delta$  таково, что при этих же температурах теплоемкость ДУС достигает максимума и выполняется условие  $n c_{Us} \gg c_{ph}$ , то зависимость, рассчитанная из выражения (3) (жирная линия), будет близка к экспериментальной.

На рис. 5 точками представлены экспериментальные зависимости  $l_{tr}(1/T)$  для образцов с одинаковым размером зерен ( $R \sim 200$  нм) и различной концентрацией примеси. Сплошными линиями изображены теоретические зависимости, рассчитанные с использованием формулы (3). При расчетах темпе-

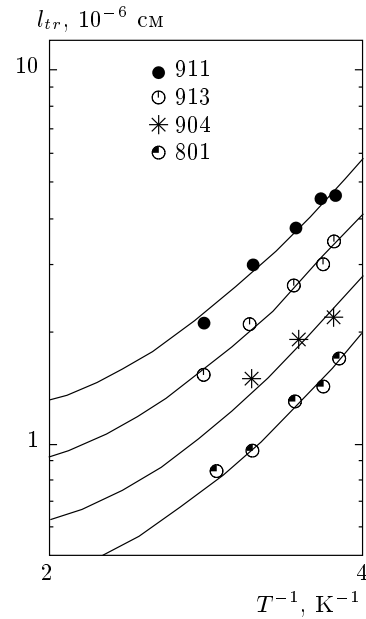


Рис. 5. Температурная зависимость  $l_{tr}(1/T)$  для образцов одного размера с  $R = 200$  нм и различным содержанием примеси:  $x = 0.091$  (911),  $x = 0.126$  (913),  $x = 0.20$  (904),  $x = 0.30$  (801)

ратура Дебая для образцов с различной концентрацией примеси вычислялась по формуле [13]

$$\Theta = \frac{\hbar}{k_B} \frac{2\pi}{a} \left( \frac{3N}{4\pi} \right)^{1/3} v,$$

где  $a$  — постоянная решетки,  $N$  — число атомов в элементарной ячейке, а значения  $v$  для каждой концентрации представлены в таблице. Было найдено, что значение  $\Delta = 8.53$  К позволяет получить лучшее для всех образцов соответствие теоретических зависимостей с экспериментом. При этом для всех образцов по порядку величины  $l_0 \approx 1.5 \cdot 10^{-4}$  см, а концентрация ДУС ( $V_0$ -блоков) пропорциональна концентрации атомов гадолиния, но примерно на порядок меньше —  $n = 0.08x$ , что представляется вполне разумным значением с учетом присутствия в рассматриваемой системе ионов церия с различной степенью окисления. Сплошные линии на рис. 2 также вычислены с помощью выражения (3) с теми же значениями  $\Delta$  и  $\Theta$ , а найденные значения  $l_0$  представлены в таблице.

## 5. ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе экспериментально исследованы кинетические характеристики субтера-

герцевых фононов в образцах керамики на основе твердых растворов электролитов  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ . Для объяснения обнаруженных anomalно низких значений и нетривиальной температурной зависимости длины свободного пробега фононов были привлечены результаты теоретических расчетов энергии образования вакансии в анионной подрешетке в зависимости от ее положения относительно примесных ионов в системе YSZ с аналогичной кристаллической структурой. Анализ экспериментальных результатов показал, что если в исследуемой системе, так же как и в системе YSZ, образуются структурные дефекты, связанные с наличием вакансий, то их можно описать как ДУС с энергией  $\Delta = 8.53$  К. Полученные результаты могут быть использованы при проведении расчетов полной энергии системы  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$ .

Авторы благодарны С. А. Останину за обсуждение результатов и полезные замечания.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 07-02-00391-а).

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Иванов, Ю. А. Котов, В. П. Горелов и др., *Электрохимия* **11**, 694 (2005).
2. T. Suzuki, I. Kosacki, and Harlan U. Anderson, *Sol. St. Ion.* **151**, 111 (2002).
3. S. M. Haile, *Materials Today* **3**, 24 (2003).
4. H. Inaba and H. Tagawa, *Sol. St. Ion.* **83**, 1 (1996).
5. T. Tojo, T. Atake, T. Mori, and H. Yamamura, *J. Therm Anal. Calorim.* **57**, 447 (1999).
6. D. Vlachos, A. J. Craven, and D. W. McComb, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, 10799 (2001).
7. C. Degueldre, P. Tissot, H. Lartigue, and M. Pouchon, *Thermochimica Acta* **403**, 26273 (2003).
8. S. A. Ostanin and E. I. Salamatov, *JETP Lett.* **74**, 552 (2001); S. Ostanin, E. Salamatov, A. J. Craven et al., *Phys. Rev. B* **66**, 132105 (2002).
9. S. Ostanin, A. J. Craven, D. W. McComb et al., *Phys. Rev. B* **65**, 224109 (2002).
10. S. Ostanin and E. Salamatov, *Phys. Rev. B* **68**, 172106 (2003).
11. H. Hayashi, M. Kanoh, Ch. Ji Quan et al., *Sol. St. Ion.* **132**, 227 (2000).
12. T. Hisashige, Y. Yamamura, and T. Tsuji, *J. Alloys Comp.* **408-412**, 1153 (2006).
13. Y. Wang, K. Duncan, E. D. Wachsman, and F. Ebrahimi, *Sol. St. Ion.* **178**, 53 (2007).
14. V. I. Anisimov, F. Aryasetiawan, and A. I. Lichtenstein, *J. Phys.: Condens. Matter* **9**, 767 (1997).
15. С. Н. Иванов, А. В. Таранов, В. А. Ацаркин, В. В. Демидов, *ЖЭТФ* **94**, 274 (1988).
16. С. Н. Иванов, А. Г. Козорезов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **100**, 1591 (1991).
17. С. Н. Иванов, Е. Н. Хазанов, А. В. Таранов, *ФТТ* **29**, 672 (1987).
18. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **119**, 546 (2001).
19. A. Atkinson and A. Selcuk, *Sol. St. Ion.* **134**, 59 (2000).
20. А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **134**, 595 (2008).
21. S. N. Ivanov, E. N. Khazanov, T. Paszkiewicz, M. Wilczynski, and A. V. Taranov, *Z. Phys. B* **99**, 535 (1996).
22. Ю. Н. Барабаненков, В. В. Иванов, С. Н. Иванов, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, О. Л. Хасанов, *ЖЭТФ* **129**, 131 (2006).
23. Е. И. Саламатов, *ФТТ* **44**, 935 (2002).
24. Е. И. Саламатов, *ФТТ* **45**, 691 (2003).
25. А. Г. Козорезов, *ЖЭТФ* **100**, 1577 (1991).
26. О. В. Карбань, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, О. Л. Хасанов, *ЖЭТФ* **135**, 758 (2009).
27. В. В. Иванов, Е. И. Саламатов, А. В. Таранов, Е. Н. Хазанов, *ЖЭТФ* **133**, 339 (2008).