



Исследование ионной проводимости с-ZrO₂, стабилизированного CaO и Y₂O₃ методом ТФП

**Г.Б. Байрбаева*¹ , Доломатов М.Ю² ,
Т.И. Шарипов³ , Ж.М. Салиходжа¹**

¹Евразийский национальный университет им Л.Н.Гумилева, Астана, Казахстан

²Уфимский государственный нефтяной технический университет, Уфа, Республика Башкортостан, РФ

³Уфимский университет науки и технологий, Республика Башкортостан, РФ

E-mail: bairbayeva_gb_3@enu.kz, mdolomatov@bk.ru, Sha-t@ya.Ru, sali.zhm64@yandex.kz

Аннотация. В работе методом теории функционала плотности с использованием гибридного функционала ВЗLYP исследована миграция кислородных ионов в кубическом диоксиде циркония, стабилизированном примесями CaO и Y₂O₃. Рассмотрено влияние типа и концентрации замещающих катионов на энергию миграции иона кислорода, а также на особенности формирования кислородных вакансий в кристаллической решетке. Показано, что введение примесных катионов приводит к существенному снижению миграционного барьера по сравнению с нестабилизированным ZrO₂. Это связано с изменением локального электростатического поля, перераспределением зарядовой плотности и ослаблением взаимодействия мигрирующего кислородного иона с окружающими катионами. Снижение энергии миграции способствует увеличению подвижности кислородных ионов и повышению ионной проводимости материала. Установлено, что наиболее благоприятные условия для кислород-ионного переноса реализуются в иттрий-стабилизированных конфигурациях. Для таких систем характерно более эффективное уменьшение миграционного барьера и стабилизация дефектной структуры. Влияние кальциевых примесей также проявляется в снижении энергии миграции, однако зависит от их концентрации и локального расположения в решетке. Полученные результаты важны для направленного конструирования твердооксидных электролитов на основе ZrO₂ с улучшенными транспортными характеристиками.

Ключевые слова: теория функционала плотности, диоксид циркония, электронная структура, ионная проводимость, энергия миграции.

Поступила 18.04.2026. После доработки 21.05.2026. Принята к печати 25.05.2026. Доступно онлайн 30.06.2026.

*автор для корреспонденции

Введение

ZrO₂ обладает высокой диэлектрической постоянной, широкой запрещенной зоной, высоким полем пробоя и превосходной термической стабильностью [1–5]. Используя соответствующие условия синтеза, кислотные свойства диоксида циркония можно регулировать, образуя твердую кислоту с уникальными каталитическими свойствами [6]. Что касается оптических свойств и теплопроводности диоксида циркония, он демонстрирует высокий показатель преломления, широкую оптическую ширину запрещенной зоны, высокую оптическую прозрачность в видимом и ближнем инфракрасном диапазоне и низкую теплопроводность, поэтому его можно применять в виде тонких пленок в качестве оптических датчиков кислорода [7] или высоко отражающих покрытий [8–10] для мощных лазеров. Диоксид циркония также исследовался в качестве биоактивных покрытий на костных имплантах [11]. Проще говоря, диоксид циркония обладает привлекательными каталитическими, диэлектрическими, оптическими и механическими свойствами, и его применение обусловлено сильной корреляцией его свойств с его кристаллической структурой [12].

При комнатной температуре ZrO₂ характеризуется моноклинной кристаллической структурой. С повышением температуры до приблизительно 1170 °C происходит переход в тетрагональную модификацию, устойчивую в диапазоне 1170–2370 °C. При температурах выше 2370 °C и до температуры плавления диоксид циркония существует в кубической фазе [13]. Из всех фаз моноклинная ZrO₂ была наиболее широко исследована, поскольку она является термодинамически стабильной фазой ниже 1170 °C при атмосферном давлении, например, в качестве каталитической подложки или катализатора [14], или биоактивных покрытий на костных имплантах [15].

Диоксид циркония является широкозонным оксидом, свойства которого в значительной степени определяются собственными и индуцированными дефектами, прежде всего кислородными вакансиями. В чистом ZrO₂ образование кислородных вакансий энергетически невыгодно, поэтому его ионная проводимость мала. При легировании стабилизирующими примесями, такими как MgO или Y₂O₃, возникают вакансии кислорода, и именно их миграция определяет кислород-ионный перенос. При этом проводимость реализуется не простым перескоком из любой вакансии, а через образование активных вакансий, окруженных ионами циркония. Такой процесс имеет двухступенчатый характер, а суммарная энергия активации составляет порядка 1.0–1.5 эВ [16].

С точки зрения электронной структуры кислородные вакансии в кубической, тетрагональной и моноклинной фазах ZrO₂ являются центрами локализации заряда и могут выступать как ловушки и для электронов, и для дырок. Расчёты показывают, что дефектные состояния, связанные с одной вакансией кислорода, располагаются в запрещенной зоне, а при увеличении числа вакансий становится энергетически выгодным их сближение с образованием двух вакансий и более крупных комплексов. В тетрагональной фазе возможно формирование упорядоченных цепочек вакансий, а каждая последующая вакансия создаёт дополнительный заполненный уровень в запрещенной зоне. Полученный результат указывает на важную роль поливакансионных дефектных комплексов в процессах переноса заряда и согласуется с представлениями о формировании локализованных проводящих каналов в кислород-дефицитном ZrO₂ [17]. Кроме того, при ионном облучении наблюдаются дополнительные парамагнитные центры, в формировании которых, вероятно, участвуют ионы Zr³⁺ и кислородные вакансии. Эти результаты показывают, что вакансионные дефекты напрямую связаны с термолюминесцентными и ЭПР-характеристиками материала [18].

Энергия активации ионного переноса в ZrO₂ определяется суммой энергии образования кислородной вакансии и барьера её миграции. Поэтому легирование является основным инструментом повышения ионной проводимости и стабилизации требуемых полиморфных модификаций диоксида циркония. В качестве наиболее распространенных примесей используются Yb, Ce и Y, а также Al, Ca, Eu, Mg, Na, Sc и Tb. Их введение изменяет концентрацию кислородных вакансий, фазовый состав и особенности электронной структуры материала. В частности, добавление 10 мол. % Sc стабилизирует кубическую фазу c-ZrO₂, обладающую высокой ионной проводимостью. Легирование Al позволяет варьировать ширину запрещенной зоны и увеличивать коэффициент поглощения в тетрагональной фазе ZrO₂. В свою очередь, ионы лантаноидов не только стабилизируют структуру диоксида циркония, но и существенно влияют на его оптические и люминесцентные свойства [19–27].

Таким образом, совокупность рассмотренных работ показывает, что легирующие добавки в ZrO₂ не только определяют соотношение моноклинной, тетрагональной и кубической фаз, но и контролируют дефектную структуру материала. Именно через концентрацию и конфигурацию кислородных вакансий примеси MgO, CaO и Y₂O₃ влияют на ионный транспорт, тогда как совместное введение CaO и TiO₂ позволяет дополнительно расширить область фазовой стабилизации и улучшить технологические свойства циркониевой керамики. Более того,

легирование ZrO_2 примесными ионами влияет на полную энергию системы, способствуя стабилизации фазы и улучшению ионной проводимости, что важно для применения в твердооксидных топливных элементах [28].

Несмотря на большое число работ по моделированию ZrO_2 , влияние пространственного распределения ионов Ca и Y относительно траектории миграции O_2^- на ионный перенос остаётся неустановленным. Неясно, приводит ли локализация примесей вблизи миграционного канала к снижению энергетического барьера за счёт стабилизации структуры с вакансией или, напротив, вызывает локальные искажения решётки и замедляет перенос.

В работе методом DFT с гибридным функционалом B3LYP исследована миграция кислорода в с- ZrO_2 , стабилизированном кальцием и иттрием. Рассмотрено влияние кислородных вакансий, локального расположения примесей CaO и Y_2O_3 , а также концентрации замещающих атомов на энергетический профиль миграции. Новизна работы состоит в сравнительном анализе различных конфигураций замещения и в установлении определяющей роли ближайшего катионного окружения в формировании низкоэнергетических путей кислород-ионного переноса.

Методология

Идеальный кристалл с- ZrO_2 имеет структуру типа флюорита и принадлежит пространственной группе $Fm\bar{3}m$. В этой структуре катион Zr^{4+} координирован восемью анионами O^{2-} , а каждый ион кислорода окружён четырьмя эквивалентными атомами циркония. Такая трёхмерная кубическая решётка служит исходной моделью для анализа кислород-ионной миграции.

Расчёты выполнены в рамках теории функционала плотности с использованием гибридного функционала B3LYP, реализованного в пакете CRYSTAL23. В качестве модели использовалась суперячейка 222, содержащая 96 атомов. Начальный параметр решётки принимался равным 5.10 Å. Использовались базисные наборы из библиотеки CRYSTAL: Zr — HAYWSC-3111(32111df) G, O — 8-411, Ca — 86-511d3G, Y — buljan_1999. Во всех расчётах применялась ограниченная по спину схема.

В квантовой химии широко используется обменный функционал B3LYP. Гибридные функционалы аппроксимируют обменно-корреляционный функционал теории функционала электронной плотности, используя сумму обменной энергии, вычисленной методом HF, и обменно-корреляционной энергии, полученной другим способом. В этом случае обменная энергия выражается через орбитали Кона-Шэма, а не через электронную плотность, поэтому такой функционал называется неявным. Применение решений, полученных методом HF, улучшает точность расчета параметров, которые плохо описываются ab initio функционалами. Обычно такие функционалы строятся как линейная комбинация обменного функционала и набора обменно-корреляционных функционалов, оперирующих электронной плотностью. Наиболее часто используемый функционал этого типа – B3LYP (трехпараметрический функционал Беке, Ли-Янга-Парра). Он определяется следующим выражением [29,30]

$$E_{XC}^{B3LYP} = E_{XC}^{LDA} + a(E_X^{HF} - E_X^{LDA}) + b(E_X^{GGA} - E_X^{LDA}) + c(E_C^{GGA} - E_C^{LDA}) \quad (1)$$

где, $a=0.2$, $b=0.72$, $c=0.81$, B3- функционал Беке, LYP- корреляционный функционал Ли, Янга и Парра.

Дефектные конфигурации строились путём замещения одного, двух и трёх атомов Zr атомами Ca или Y с введением кислородных вакансий для зарядовой компенсации. В целом, система сохраняет электрическую нейтральность. Рассматривались два типа расположения замещающих катионов, на пути миграции кислорода и вне пути миграции. Это позволило проследить влияние как концентрации замещающих атомов, так и их пространственного положения на энергетический профиль переноса.

Энергетические характеристики систем определялись по полной энергии без полной геометрической релаксации атомных позиций и параметров решётки. Такой подход использовался для сохранения единого кубического каркаса и корректного сопоставления миграционных барьеров для различных дефектных конфигураций в пределах одной структурной модели. В этом случае изменение энергии отражает главным образом влияние локального поля и конфигурации дефектов на перенос кислорода.

Для идеального с- ZrO_2 рассчитанная ширина запрещённой зоны составила 5.28 эВ, что близко к экспериментальному значению 6.1 эВ [31]. Сходимость расчётов обеспечивалась строгими критериями: порог по энергии составлял 10–6 эВ, порог по градиенту – 4.510–4 эВ/Å, максимальное смещение атомов – 1.810–3 Å.

Миграция кислорода моделировалась путём последовательного смещения атома кислорода между соседними узлами кислородной подрешётки с расчётом полной энергии системы вдоль выбранной траектории. На этой основе строились энергетические профили миграции, определялись локальные минимумы и максимумы, а также высоты миграционных барьеров.

В периодической расчётной модели концентрация ионов замещения определялась как доля замещённых атомов в катионной подрешётке. При замещении части атомов Zr атомами замещения концентрация рассчитывалась по формуле

$$C_Y = \frac{N_Y}{N_{Zr} + N_Y} \times 100\%, \quad (2)$$

где N_d — число атомов замещения в суперячейке, а $N_{Zr} + N_d$ — общее число катионных узлов. Поэтому далее концентрация примеси указывается в ат.% по катионной подрешётке, что соответствует общепринятой практике описания периодических DFT-моделей.

Это позволило установить влияние концентрации замещающих катионов и их положения относительно траектории переноса на энергетический рельеф кислород-ионной миграции в c-ZrO₂.

Результаты и обсуждение

Ионная проводимость c-ZrO₂, стабилизированного CaO, при расположении примеси вне пути миграции

В настоящем подразделе исследуется влияние замещения атомов циркония кальцием на миграцию кислородной вакансии в c-ZrO₂. Соответствующие концентрации кальция по катионной подрешётке составляют 3.125; 6.25 и 9.375 ат.% соответственно. Во всех рассмотренных конфигурациях атомы кальция располагались вне траектории миграции кислородной вакансии, что даёт возможность оценить влияние примесных катионов на энергию миграции за счёт искажений кристаллической решётки и изменения локального дефектного окружения (рисунок 1).

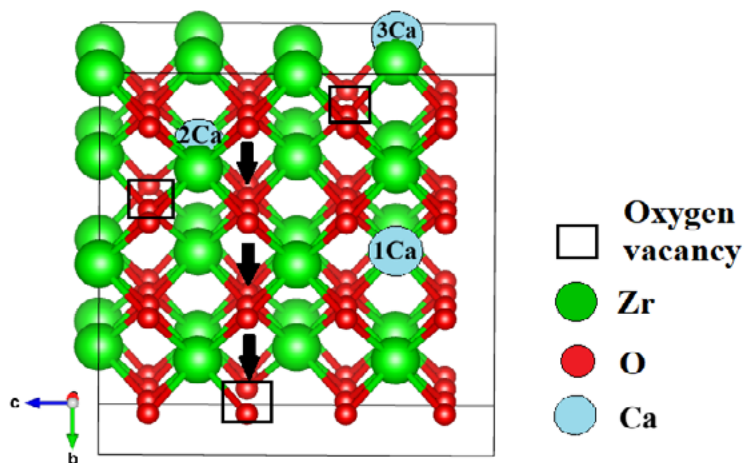


Рисунок 1. Миграция кислорода при замещении одного, двух, трех атомов Zr атомами Ca в c-ZrO₂.

На рисунке 2 представлена зонная структура ZrO₂ с одним атомом Ca и одной кислородной вакансией. Видно, что ниже уровня Ферми располагается валентная зона, а выше уровня Ферми до 4,8 эВ располагается запрещенная зона, следовательно, система является диэлектриком. Уменьшение ширины запрещённой зоны при введении комплекса Ca + V_o связано с появлением локализованных дефектных уровней в запрещённой зоне ZrO₂. Эти уровни обусловлены кислородной вакансией и локальной релаксацией структуры вблизи дефектного комплекса, что приводит к уменьшению эффективной ширины запрещённой зоны. Однако в запрещенной зоне при энергиях 2,15 и 4,1 эВ обнаруживаются уровни, соответствующие кислородной вакансии и ионам кальция, что свидетельствует о дефектно-индуцированной модификации электронной структуры под действием комплекса CaZr+V_o. Основные состояния зоны проводимости расположены в области 4.5–6.0 эВ.

На рисунке 3 представлены полная и парциальная плотности состояний для ZrO₂, содержащего один атом Ca и одну V_o. Вблизи уровня Ферми DOS практически обращается в нуль, что указывает на сохранение диэлектрического характера системы. Основной вклад в валентную зону в диапазоне энергии - 0.7÷2.1eV вносят 2p-состоя-

ния O, тогда как интенсивные состояния зоны проводимости в диапазоне 4.65–6.1 эВ преимущественно связаны с $5s^2$ и $4d^2$ -состояниями атомов циркония. Вклад кальция в DOS очень мал и проявляется при диапазонах энергии $-2.2 \div 0$ эВ, $2 \div 2,5$ эВ и $4.2 \div 6$ эВ. Вклад кислородной вакансии в DOS также очень мал, в диапазоне энергии $-2.1 \div -1$ эВ меньше, чем вклад Ca. DOS выше уровня Ферми в диапазоне энергий $2 \div 2.4$ и $4 \div 6$ эВ в несколько раз выше, чем у Ca.

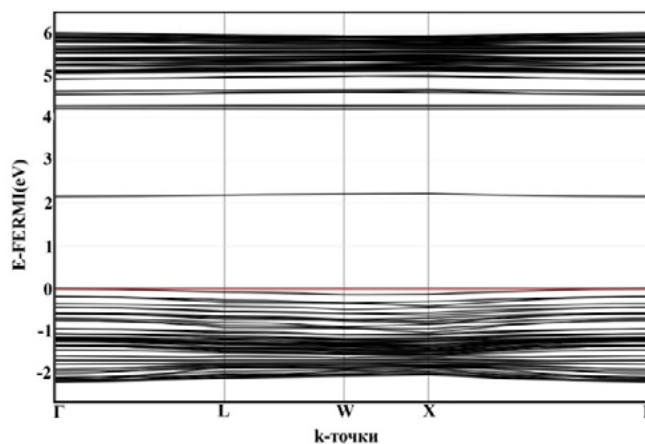


Рисунок 2. Зонная структура $Zr_{31}Ca_1O_{63}$

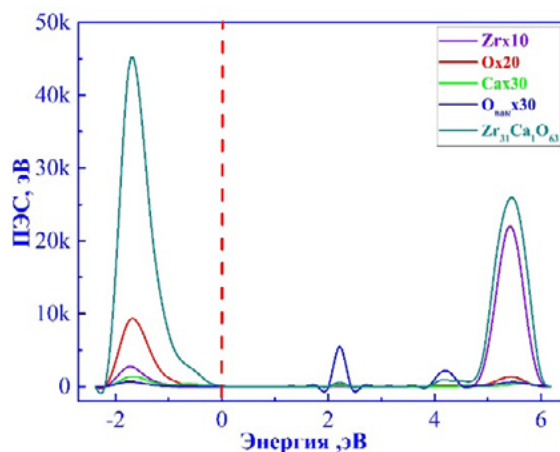


Рисунок 3. Полная плотность электронных состояний $Zr_{31}Ca_1O_{63}$

На рисунке 4 представлена зависимость полной энергии системы от координаты миграции для кубической структуры $Zr_{31}Ca_1O_{63}$, в которой один атом кальция расположен вне пути миграции кислородной вакансии.

На начальном пути энергия уменьшается от ~ 0.2 эВ и достигает локального минимума порядка $0.08\text{--}0.10$ эВ при $r=0.4\text{--}0.5$ Å. Затем наблюдается резкий рост энергии с формированием первого выраженного максимума ~ 0.9 эВ при 1.3 Å. После этого кривая снова снижается и при $r=2.1$ Å достигает минимума ~ 0.07 эВ. В области $r=2.4\text{--}2.5$ Å фиксируется менее выраженный локальный максимум порядка 0.45 эВ, после которого формируется наиболее глубокий минимум при $r=2.8\text{--}2.9$ Å, где энергия становится близкой к нулю.

При дальнейшем увеличении координаты миграции энергия возрастает и достигает широкого максимума ~ 1.03 эВ при $r=3.8$ Å. Далее кривая понижается до локального минимума ~ 0.37 эВ при $r=4.6$ Å, после чего вблизи $r=5$ Å наблюдается узкий максимум ~ 0.88 эВ. Следующий локальный минимум составляет около 0.30 эВ и реализуется при $r=5.4\text{--}5.5$ Å. Наибольшая энергия миграции соответствует расстоянию $r=6.4$ Å, где полная энергия достигает ~ 1.15 эВ. Затем энергия уменьшается до ~ 0.46 эВ при $r=7.2$ Å и вновь возрастает до 1.0 эВ.

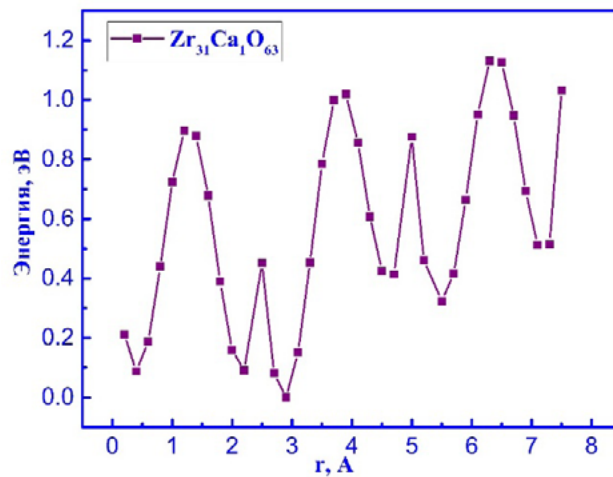


Рисунок 4. Зависимость полной энергии системы от расстояния миграции кислорода при замещении одного атома Zr на Ca в $Zr_{31}Ca_1O_{63}$.

Также нами рассмотрена система $Zr_{30}Ca_2O_{62}$, содержащая два атома кальция и две кислородные вакансии. Как показывает зонная структура, данная конфигурация остается диэлектриком. На рисунках 5–6 представлены зонная структура, полная и частичные плотности системы $Zr_{30}Ca_2O_{62}$. Валентная зона располагается ниже уровня Ферми $-2,9 \pm 0$ эВ. В диапазоне $-1,3 \pm 2,9$ эВ преобладает плотность электронных состояний кислорода. Плотности электронных состояний (ПЭС) ионов кальция и кислородных вакансий очень малы, а ПЭС ионов циркония значительно больше, чем у ионов кальция и кислородных вакансий, но в 2,5 раза меньше, чем у кислорода. В запрещенной зоне видны электронные уровни, в диапазонах энергии $1,2 \pm 1,9$ эВ и $3,2 \pm 3,9$ эВ, соответствующие кислородным вакансиям и ионам кальция. Плотность электронных состояний ионов Ca вблизи уровня Ферми значительно меньше по сравнению с вкладом состояний, связанных с кислородной вакансией. Это указывает на то, что смещение уровня Ферми обусловлено преимущественно дефектными состояниями кислородной вакансии, тогда как вклад Ca-состояний является незначительным. Это указывает на смещение уровня Ферми в сторону зоны проводимости и уменьшению ширины запрещенной зоны при увеличении концентрации кальция. Зона проводимости расположена в области примерно 3.9–5.5 эВ.

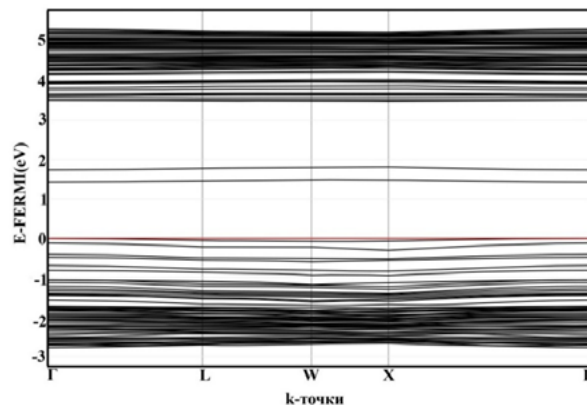


Рисунок 5. Зонная структура $Zr_{30}Ca_2O_{62}$

На рисунке 6 представлены полная и частичная плотности состояний для ZrO_2 с двумя атомами Ca и двумя кислородными вакансиями. Вблизи уровня Ферми DOS практически равна нулю, что указывает на наличие запрещенной зоны.

Валентная зона формируется преимущественно 2p-состояниями кислорода с основным максимумом в области $-2,9 \pm -1,3$ эВ. Вклад кальция проявляется в той же энергетическом диапазоне. В интервале 1.4–1.8 эВ и 3.3–3.9 эВ наблюдаются дефектные состояния, связанные преимущественно с кислородными вакансиями. Нижняя часть зоны проводимости в диапазоне 4.3–5.4 эВ формируется главным образом 4d-состояниями циркония.

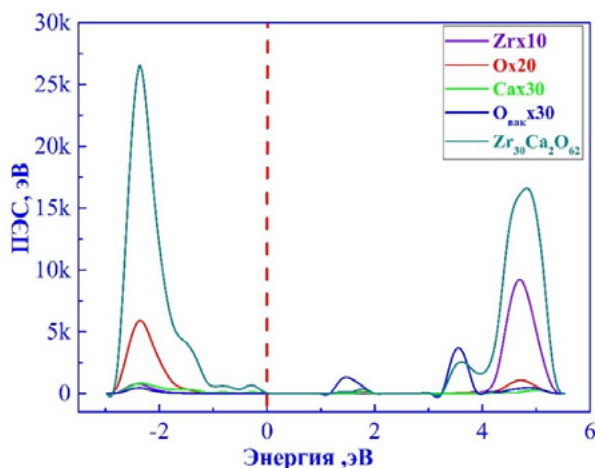


Рисунок 6. Полная плотность электронных состояний $Zr_{30}Ca_2O_{62}$

Для системы $Zr_{30}Ca_2O_{62}$ энергия миграции кислородной вакансии описывается локальными минимумами и максимумами. Первый выраженный максимум ~ 1.2 эВ наблюдается при $r=1.3$ Å, тогда как глубокий минимум, близкий к 0 эВ, реализуется при $r=2.9$ Å. В средней части траектории формируются дополнительные барьеры ~ 0.9 эВ при $r=3.8$ Å и ~ 1.1 эВ при $r=5$ Å. Наибольшая энергия миграции достигает ~ 1.4 эВ при $r=6.4-6.5$ Å. Полученные результаты показывают, что увеличение числа атомов Ca приводит к росту миграционных барьеров (рисунок 7).

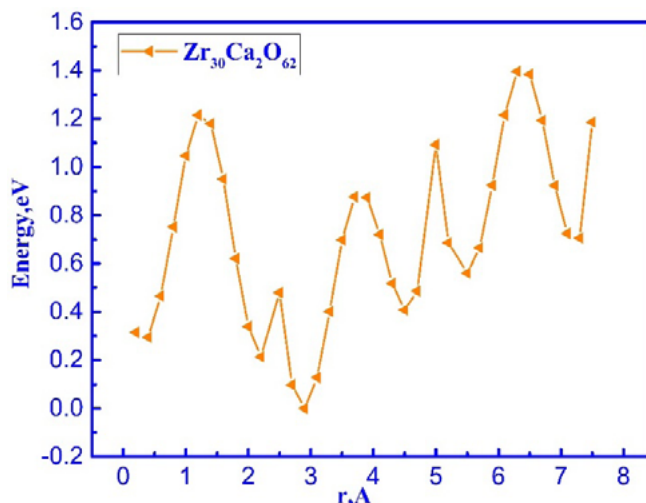


Рисунок 7. Зависимость полной энергии системы от расстояния миграции кислорода при замещении двух атомов Zr на Ca в $c-ZrO_2$

Дальнейшее увеличение концентрации кальция было рассмотрено для $Zr_{29}Ca_3O_{61}$, содержащей три атома Ca и три вакансии кислорода. Анализ системы позволяет проследить, как изменяется электронная структура ZrO_2 при росте содержания кальция и одновременном усилении дефектного возмущения кристаллической решётки.

На рисунках 8–9 представлены зонная структура и плотность электронных состояний системы $Zr_{29}Ca_3O_{61}$. Уровень Ферми принят за 0 эВ. На рисунке представлена зонная структура $Zr_{29}Ca_3O_{61}$ вдоль направления высокой симметрии $\Gamma-L-W-X-\Gamma$.

Из рисунков видно, что валентная расположена ниже уровня Ферми в диапазоне энергии $0 \div -2,8$ эВ. В диапазоне $-2,8 \div 1$ эВ парциальные плотности электронных состояний имеют значения выше 0. В этом диапазоне максимальная плотность наблюдается у атомов кислорода, около 280 единиц. Плотность электронных состояний у атомов циркония порядка 50 единиц, а у ионов кальция и кислородных вакансий намного меньше, чем у ионов кислорода и циркония.

Зона проводимости расположена выше уровня Ферми на 3,9 эВ, т.е. ширина запрещённой зоны значительно сужается из-за примеси и наблюдается смещение уровня Ферми в правую сторону на 0,8–1 эВ. В зоне проводимости в диапазоне 3,9–5,6 эВ основной вклад в ПЭС дают ионы циркония, вклады ионов кислорода и кислородных вакансий около 30–35 единиц, а вклады ионов кальция очень малы. В зоне проводимости в диапазоне энергии 1,2–3,9 эВ наблюдаются небольшие полосы ПЭС, соответствующие кислородным вакансиям и ионам кальция. Вклад ионов кальция очень незначительный, около нескольких единиц. Эти небольшие полосы ПЭС кислородных вакансий и ионов кальция соответствуют одинаковым интервалам энергии, что означает о связанном состоянии ионов кальция и кислородных вакансий.

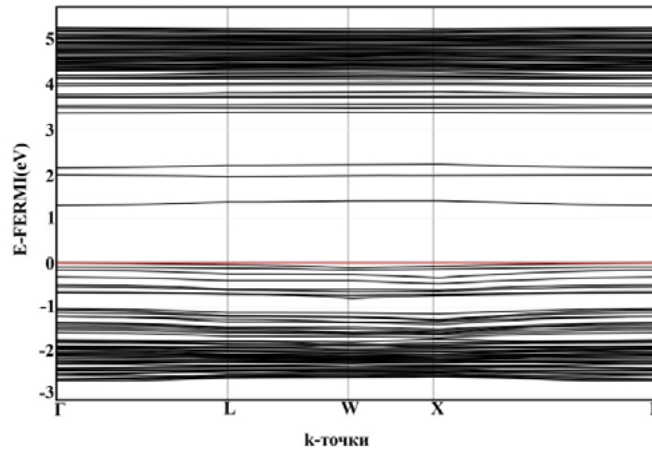


Рисунок 8. Зонная структура $\text{Zr}_{29}\text{Ca}_3\text{O}_{61}$

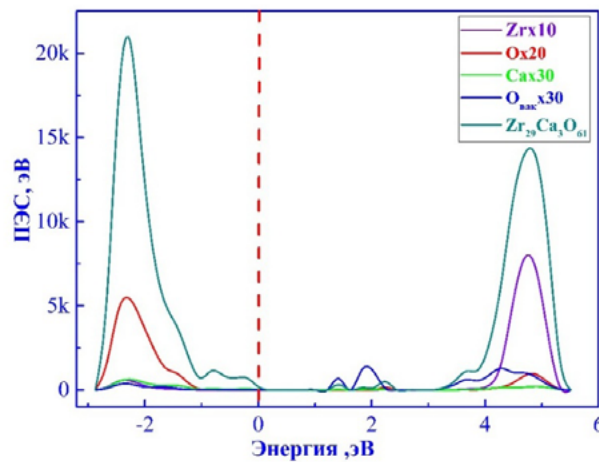


Рисунок 9. Плотность электронных состояний $\text{Zr}_{29}\text{Ca}_3\text{O}_{61}$

На рисунке 10 показана энергия миграции для системы $\text{Zr}_{29}\text{Ca}_3\text{O}_{61}$. Первый высокий максимум ~ 1.0 эВ реализуется при $r=1.3$ Å, наиболее глубокий минимум, близкий к 0 эВ, наблюдается при $r=2.8\text{--}2.9$ Å, а наибольший энергетический барьер ~ 1.05 эВ достигается при $r=5$ Å. Дополнительные максимумы ~ 0.88 и ~ 0.94 эВ формируются при $r=3.8$ и $r=6.4\text{--}6.5$ Å соответственно. Это указывает на то, что при увеличении концентрации Ca до 9.375 атм% миграция кислородной вакансии сопровождается существенным искажением энергии миграции.

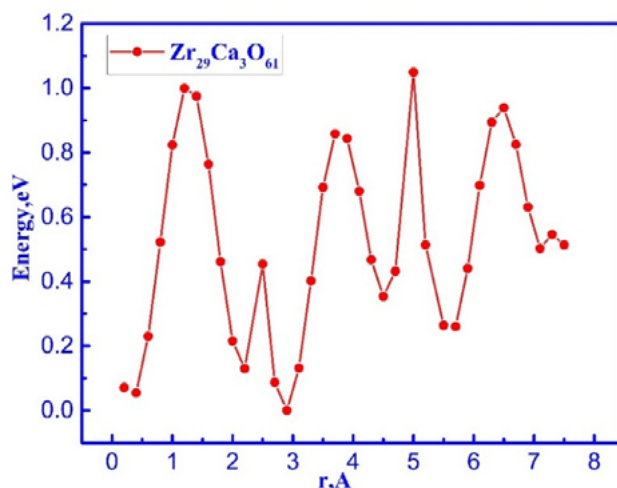


Рисунок 10. Зависимость полной энергии системы от расстояния миграции кислорода при замещении трех атомов Zr на Ca в $c\text{-ZrO}_2$

Однако энергии миграции демонстрируют немонотонную зависимость от числа атомов Ca. Для одного атома Ca максимальный барьер составляет около 1.15 эВ. При двух атомах Ca барьер возрастает до 1.40 эВ, что указывает на менее благоприятные условия миграции. Для трёх атомов Ca максимальный барьер снижается до 1.05 эВ. Таким образом, миграция кислорода в Ca-стабилизированном кубическом ZrO_2 определяется не только концентрацией кальция, но и пространственным расположением примесных атомов.

Сравнение конфигураций с 1Ca, 2Ca и 3Ca, соответствующих 3.125; 6.25 и 9.375 атм. % Ca по катионной подрешётке, показывает, что даже при расположении атомов кальция вне траектории миграции они существенно влияют на энергию переноса кислородной вакансии. Во всех случаях миграция имеет сложную поэтапную динамику с несколькими промежуточными максимумами. Максимальный барьер составляет около 1.15 эВ для 1Ca, 1.4 эВ для 2Ca и 1.05 эВ для 3Ca. Полученные данные свидетельствуют о нелинейном характере зависимости миграционных характеристик от концентрации кальция. Следовательно, определяющее значение имеет не только содержание примесных атомов, но и их пространственное распределение в кристаллической решётке, так как именно оно задаёт локальные энергетические неоднородности и, следовательно, условия миграции кислородной вакансии.

По сравнению с кальцием и магнием, стабилизация иттрием характеризуется более мягкой зарядовой компенсацией. При замещении Zr^{+4} ионами Y^{+3} для образования одной кислородной вакансии требуется два атома иттрия, тогда как для катионов Ca^{+2} и Mg^{+2} каждый примесный атом вносит более сильное отклонение заряда. В результате Y-стабилизация обычно приводит к менее резкому искажению локального электростатического поля и формирует более благоприятные условия для миграции кислородных ионов по сравнению с Ca- и Mg-содержащими структурами (рисунок 11).

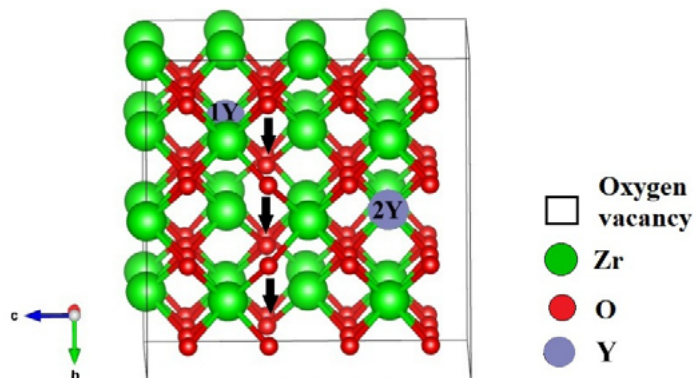


Рисунок 11. Миграция кислорода при замещении двух атомов Zr атомами Y в $c\text{-ZrO}_2$

Для исследования влияния примесей иттрия на электронную структуру диоксида циркония была рассмотрена система $Zr_{30}Y_2O_{61}$, содержащая два атома Y и три кислородных вакансии. Такая модель соответствует зарядовой компенсации при замещении двух ионов Zr^{+4} двумя ионами Y^{+3} , что сопровождается образованием одной вакансии кислорода.

На рисунках 12–13 представлены зонная структура и ПЭС системы $Zr_{30}Y_2O_{61}$. Энергия отсчитана относительно уровня Ферми, который принят за 0 эВ. Полная плотность состояний хорошо согласуется с зонной структурой.

Валентная зона располагается в области примерно в энергетическом интервале $-4,8 \div 0$ эВ и состоит из большого числа близко расположенных подзон. В интервале энергии $-4,8 \div -2,75$ эВ наблюдаются полосы ПЭС, соответствующие ионам кислорода, циркония, иттрия и кислородным вакансиям. ПЭС ионов кислорода имеют самые высокие значения порядка 830 ед., ПЭС ионов циркония около 175 ед., ионов иттрия около 90 ед. и ПЭС кислородных вакансии несколько единиц. В валентной зоне также наблюдаются небольшие ПЭС в интервалах $-1 \div -0,3$ эВ и $-0,3 \div 0$ эВ. В этих интервалах преобладает вклад ПЭС кислородных вакансий, который составляет около 30 и 20 ед., а вклад ионов иттрия – 10 и 5 ед.

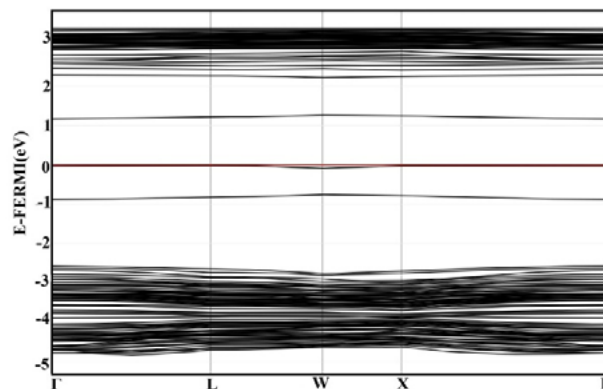


Рисунок 12. Зонная структура $Zr_{30}Y_2O_{61}$

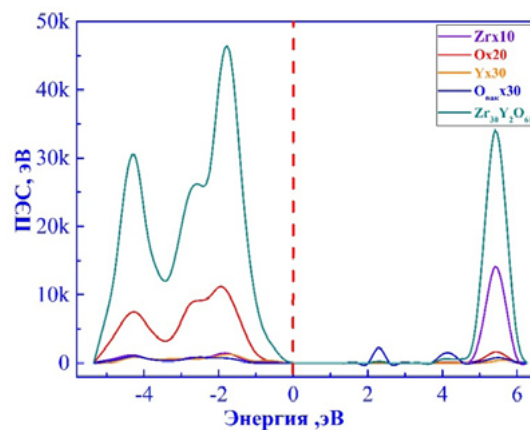


Рисунок 13. Полная плотность электронных состояний $Zr_{30}Y_2O_{61}$

Зона проводимости находится выше уровня Ферми в интервале энергии $0 \div 3,8$ эВ. В интервалах энергии $1,2 \div 1,45$ эВ и $2,1 \div 2,8$ эВ наблюдаются примесные уровни, соответствующие ионам иттрия и кислородным вакансиям. В интервале энергии $2,3 \div 3,8$ эВ преимущественный вклад в ПЭС вносят ионы циркония, около 1100 ед., вклад ионов кислорода около 80 ед. Вклады ионов иттрия и кислородных вакансии около 35 и 20 ед., соответственно. Введение в структуру ZrO₂ стабилизирующей примеси иттрия приводит к изменению электронной структуры, которое выражается в смещении уровня Ферми вправо и сужении ширины запрещенной зоны.

Для структуры $Zr_{30}Y_2O_{61}$ энергия миграции кислородной вакансии изменяется периодически вдоль рассматриваемой траектории. На начальном участке энергия составляет около 0.1 эВ, затем быстро возрастает и достигает первого локального максимума порядка 1.5 эВ при $r \approx 1.2-1.3$ Å. После этого энергия постепенно снижается и в области $r \approx 2.5-2.7$ Å достигает локального минимума, близкого к $0-0.05$ эВ (рисунок 14).

Далее профиль повторяет аналогичное поведение. Во второй части траектории энергия вновь возрастает до ~1.5 эВ при $r \approx 3.8-4.0 \text{ \AA}$, после чего уменьшается до минимума, практически равного 0 эВ, в области $r \approx 5.1-5.2 \text{ \AA}$. На заключительном участке наблюдается еще один максимум порядка 1.5 эВ при $r \approx 6.4-6.5 \text{ \AA}$, после чего энергия снова снижается и к концу траектории достигает значения около 0.1 эВ.

Таким образом, для структуры, в которой замещающий атом расположен вне линии миграции иона, характерен периодическое поведение энергии барьера с тремя близкими по величине локальными максимумами около 1.5 эВ и несколькими минимумами, близкими к 0 эВ. Это указывает на повторяющийся характер энергии миграции вдоль линии миграции и на сравнительно умеренную величину энергетического барьера для перемещения кислородной вакансии.

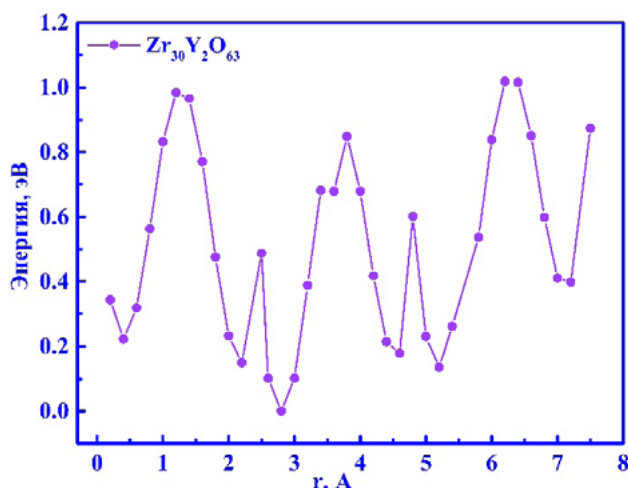


Рисунок 14. Зависимость полной энергии системы от расстояния миграции кислорода при замещении двух атомов Zr на Y в с-ZrO₂.

Заключение

Сравнение рассмотренных конфигураций показывает, что ключевым фактором является расположение замещающих катионов относительно траектории миграции кислорода. В случаях, когда катионное замещение реализуется на пути миграции, формируются более высокие энергетические барьеры. Если же замещающие катионы расположены вне траектории миграции, энергетический барьер уменьшается, а условия миграции иона кислорода оказываются более благоприятными.

Таблица 1 показывает, что энергетические барьеры миграции кислорода в с-ZrO₂ существенно зависят как от природы замещающего катиона, так и от его положения относительно траектории переноса. Для конфигураций с атомами Ca значение максимальной энергии миграции находится в диапазоне 1.05–1.40 эВ, что указывает на относительно слабое искажение потенциального рельефа переноса при удалённом положении замещающих катионов.

Для системы Zr₃₀Y₂O₆₁ энергия миграции становится более периодическим. Минимальные значения энергии составляют 0–0.05 эВ, тогда как максимальный барьер не превышает ~1.5 эВ. Следовательно, в этом случае перенос иона кислорода (или кислородной вакансии) протекает значительно легче.

Таблица 1. Энергетические барьеры миграции кислорода в с-ZrO₂ при различных конфигурациях замещения Ca и Y

Конфигурация замещения	Число замещающих атомов	Минимальный барьер, эВ	Максимальный барьер, эВ
Zr ₃₁ Ca ₁ O ₆₃	1	0.45	1.15
Zr ₃₀ Ca ₂ O ₆₃	2	0.50	1.40
Zr ₂₉ Ca ₃ O ₆₁	3	0.46	1.05
Zr ₃₀ Y ₂ O ₆₁	2	0.05	1.0

Для Ca⁺² и Y⁺³ барьеры миграции выше при расположении примеси вдоль пути миграции и ниже при расположении вне пути. При этом влияние Y⁺³ выражено сильнее, чем Ca⁺². Следовательно, наиболее благоприятные условия миграции кислородной вакансии реализуются при расположении замещающих атомов вне траектории переноса.

Полученные результаты важны для понимания того, как замещающие катионы и кислородные вакансии влияют на стабилизацию кубической структуры ZrO₂ и на энергию миграции ионов кислорода. Установленные закономерности могут быть использованы при выборе легирующей примеси для твердооксидных топливных элементов и кислородных сенсоров.

Таким образом, поставленная в работе цель достигнута. Показано, что энергетический профиль миграции кислорода в кубическом ZrO₂ определяется концентрацией и пространственным распределением атомов Ca и Y, а также их положением относительно траектории переноса. Установлено, что управление распределением катионных замещений и кислородных вакансий является одним из основных факторов, определяющих кислород-ионную проводимость диоксида циркония. Это открывает возможности для целенаправленного формирования твердооксидных электролитов с улучшенными транспортными характеристиками.

Вклад авторов

Байрбаева Г.Б. – проведение основных квантово-химических расчетов, написание текста статьи, интерпретация результатов исследования.

Доломатов М.Ю. – анализ результатов расчетов, критический пересмотр его содержания, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

Шарипов Т.И. – анализ результатов расчетов, критический пересмотр содержания статьи, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

Салиходжа Ж.М. – проведение основных расчетов, написание текста статьи, интерпретация результатов исследования, согласие нести ответственность за все аспекты работы, надлежащее изучение и решение вопросов, связанных с достоверностью данных или целостностью всех частей статьи.

Список литературы

1. S. Chatterjee, S.K. Samanta, H.D. Banerjee, C.K. Maiti, Deposition of high-k ZrO₂ films on strained SiGe layers using microwave plasma, *Electronics Letters* 37(6), pp. 390-392 (2001).
2. M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev, Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si (001), *Applied Physics Letters* 76(4), pp. 436-438 (2000).
3. C.C. Lin, Y.P. Chang, H.B. Lin, C.H. Lin, Effect of non-lattice oxygen on ZrO₂-based resistive switching memory, *Nanoscale Research Letters* 7(1), p. 187 (2012).
4. V. Chauhan, R. Gupta, V. Kumar, J. Ram, F. Singh, M. Prasad, R. Kumar, High energy (150 MeV) Fe¹¹⁺ ion beam induced modifications of physic-chemical and photoluminescence properties of high-k dielectric nanocrystalline zirconium oxide thin films, *Ceramics International* 45(15), pp. 18887-18898 (2019).
5. X. Dong, G. Xia, Q. Zhang, L. Li, H. Gong, J. Bi, S. Wang, Room-temperature UV-ozone assisted solution process for zirconium oxide films with high dielectric properties, *Ceramics International* 43(17), pp. 15205-15213 (2017).
6. D.A. Ward, E.I. Ko, One-step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids, *Journal of Catalysis* 150(1), pp. 18-33 (1994).
7. H.G. Floch, P.F. Belleville, Damage-resistant sol-gel optical coatings for advanced lasers at CEL-V: Code: F13, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2(1), pp. 695-705 (1994).
8. X. Wang, G. Wu, B. Zhou, J. Shen, Improvement on laser-induced damage threshold of sol-gel ZrO₂ coatings by crystal structure tuning, *Optics Express* 20(22), pp. 24482-24487 (2012).
9. Q. Zhang, X. Li, J. Shen, G. Wu, J. Wang, L. Chen, ZrO₂ thin films and ZrO₂/SiO₂ optical reflection filters deposited by sol-gel method, *Materials Letters* 45(6), pp. 311-314 (2000).
10. G. Wang, F. Meng, C. Ding, P.K. Chu, X. Liu, Microstructure, bioactivity and osteoblast behavior of monoclinic zirconia coating with nanostructured surface, *Acta Biomaterialia* 6(3), pp. 990-1000 (2010).
11. N.C.S. Selvam, A. Manikandan, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO₂) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science*

- 389(1), pp. 91-98 (2013).
12. E.H. Kisi, C.J. Howard, Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation, *Key Engineering Materials* 153, pp. 1-36 (1998).
 13. R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83(3), pp. 461-487 (2000).
 14. C. Piconi, G. Mascauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 20(1), pp. 1-25 (1999).
 15. В.Г. Заводинский, О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония, *Физика твердого тела* 46(3), с. 441-445 (2004).
 16. Т.В. Перевалов, Моделирование атомной и электронной структуры вакансий и поливакансий кислорода в ZrO_2 , *Физика твердого тела* 60(3), с. 421-425 (2018).
 17. А.К. Даулетбекова, С.В. Никифоров, Д.В. Ананченко, Г.М. Аралбаева, Г.А. Ахметова-Абдик, Радиационные дефекты в наноструктурных компактах ZrO_2 , облученных электронными и ионными пучками, *Вестник НЯЦ РК №2*, с. 43-48 (2023).
 18. P. Gayathri, V. Balasubramani, P. Balraju, M.A. Sayed, M. Shkir, Ultra-high photosensitivity response in MIS SBDs enabled by Zn-integrated $ZrO_2@Zn$ interfacial layers for photovoltaic device, *Physica B: Condensed Matter* 714, p. 417506 (2025).
 19. A.M. Aboaraia, I.M. Sharaf, S. Alradaddi, A.B.G. Trabelsi, F.H. Alkallas, Advanced supercapacitors: benefit from the electrode material cubic- ZrO_2 by doping with Gd, *Physica B: Condensed Matter* 714, p. 417519 (2025).
 20. Z. Cheng, H. Ren, Y. Wang, S. Ta, P. Zhang, Y. Yang, W. Deng, Effects of Yb_2O_3 as stabilizer and sensitizer on the luminescence properties of cubic ZrO_2 single crystals, *Crystal Growth & Design* 22(9), pp. 5481-5488 (2022).
 21. M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, Catalytic activity of CeO_2-ZrO_2 mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation, *Catalysis Today* 68(1-3), pp. 53-61 (2001).
 22. P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, Effect of dopants on zirconia stabilization — an X-ray absorption study: I, trivalent dopants, *Journal of the American Ceramic Society* 77(1), pp. 118-128 (1994).
 23. J.P. Winczewski, S. Zeiler, S. Gabel, D. Maestre, B. Merle, J.G.E. Gardeniers, A.S. Arce, Additive manufacturing of 3D yttria-stabilized zirconia microarchitectures, *Materials & Design* 238, p. 112701 (2024).
 24. Y. Feng, J. Wu, Q. Chi, W. Li, Y. Yu, W. Fei, Defects and aliovalent doping engineering in electro ceramics, *Chemical Reviews* 120(3), pp. 1710-1787 (2020).
 25. C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller, Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system: Part II: Scandia-stabilized zirconia, *Solid State Ionics* 176(3-4), pp. 261-268 (2005).
 26. A. King, R. Singh, R. Anand, S.K. Behera, B.B. Nayak, Phase and luminescence behavior of Ce-doped zirconia nanopowders for latent fingerprint visualization, *Optik* 242, p. 167087 (2021).
 27. Q. Xue, X. Huang, L. Wang, H. Zhang, J. Zhang, Computational and experimental investigations of defect interaction and ionic conductivity in doped zirconia, *Physical Review Applied* 10(1), p. 014032 (2018).
 28. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* 58(8), pp. 1200-1211 (1980).
 29. W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalieri, R. Dovesi, Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code, *Computer Physics Communications* 180(10), pp. 1753-1759 (2009).
 30. R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi, Y.N. Xu, W.Y. Ching, Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 , *Physical Review B* 49(8), pp. 5133-5142 (1994).

Г.Б. Байрбаева¹, М.Ю. Долوماتов², Т.И. Шарипов³, Ж.М. Салиходжа¹

¹Л.Н. Гумилева атындағы Еуразия ұлттық университеті, Астана, Қазақстан

²Уфа мемлекеттік мұнай-техникалық университеті, Уфа, Башқұртстан, РФ

³Уфа ғылым және технологиялар университеті, Башқұртстан, РФ

(E-mail: bairbayeva_gb_3@enu.kz, mdolomatov@bk.ru, Sha-t@ya.Ru, sali.zhm64@yandex.kz)

**СаО және Y_2O_3 -пен тұрақтандырылған с- ZrO_2 -нің иондық
өткізгіштігін тығыздық теориясы функционалы әдісімен зерттеу**

Аңдатпа. Жұмыста тығыздық функционалы теориясы әдісімен B3LYP гибриді функционалын қолдана отырып, CaO және Y₂O₃ қоспаларымен тұрақтандырылған кубтық цирконий диоксидіндегі оттегі иондарының миграциясы зерттелді. Оттегі ионының миграция энергиясына алмастырушы катиондардың түрі мен концентрациясының әсері, сондай-ақ кристалдық торда оттегі вакансияларының түзілу ерекшеліктері қарастырылды. Қоспа катиондарын енгізу тұрақтандырылмаған ZrO₂-пен салыстырғанда миграциялық тосқауылдың айтарлықтай төмендеуіне әкелетіні көрсетілді. Бұл жергілікті электростатикалық өрістің өзгеруімен, заряд тығыздығының қайта таралуымен және миграцияланатын оттегі ионының қоршаған катиондармен өзара әрекеттесуінің әлсіреуімен байланысты. Миграция энергиясының төмендеуі оттегі иондарының қозғалғыштығын арттырып, материалдың иондық өткізгіштігінің жоғарылауына ықпал етеді. Оттегі-иондық тасымал үшін ең қолайлы жағдайлар иттриймен тұрақтандырылған конфигурацияларда жүзеге асатыны анықталды. Мұндай жүйелер үшін миграциялық тосқауылдың тиімдірек төмендеуі және ақаулық құрылымның тұрақтануы тән. Кальций қоспаларының әсері де миграция энергиясының төмендеуінен байқалады, алайда ол олардың концентрациясына және тордағы жергілікті орналасуына байланысты. Алынған нәтижелер жақсартылған тасымалдау сипаттамалары бар ZrO₂ негізіндегі қатты оксидті электролиттерді бағытты түрде құрастыру үшін маңызды.

Түйін сөздер: тығыздық функционалы теориясы, цирконий диоксиді, электрондық құрылым, иондық өткізгіштік, миграция энергиясы.

G.B. Bairbayeva^{*1}, M.Yu. Dolomatov², T.I. Sharipov³, Zh.M. Salikhodzha¹

¹L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan

²Ufa State Petroleum Technological University, Ufa, Bashkortostan, Russian Federation

³Ufa University of Science and Technology, Bashkortostan, Russian Federation

(E-mail: bairbayeva_gb_3@enu.kz, mdolomatov@bk.ru, Sha-t@ya.Ru, sali.zhm64@yandex.kz)

DFT study of the ionic conductivity of CaO- and Y₂O₃-stabilized c-ZrO₂

Abstract. In this work, the migration of oxygen ions in cubic zirconium dioxide stabilized with CaO and Y₂O₃ impurities was studied using density functional theory with the hybrid B3LYP functional. The influence of the type and concentration of substituting cations on the migration energy of an oxygen ion, as well as on the formation features of oxygen vacancies in the crystal lattice, was considered. It was shown that the introduction of impurity cations leads to a significant decrease in the migration barrier compared with unstabilized ZrO₂. This is associated with changes in the local electrostatic field, redistribution of charge density, and weakening of the interaction between the migrating oxygen ion and the surrounding cations. A decrease in migration energy contributes to an increase in the mobility of oxygen ions and enhances the ionic conductivity of the material. It was established that the most favorable conditions for oxygen-ion transport are realized in yttrium-stabilized configurations. Such systems are characterized by a more effective reduction of the migration barrier and stabilization of the defect structure. The effect of calcium impurities is also manifested in a decrease in migration energy; however, it depends on their concentration and local arrangement in the lattice. The obtained results are important for the targeted design of solid oxide electrolytes based on ZrO₂ with improved transport characteristics.

Keywords: density functional theory, zirconium dioxide, band structure, ionic conductivity, migration energy.

References

1. S. Chatterjee, S.K. Samanta, H.D. Banerjee, C.K. Maiti, Deposition of high-k ZrO₂ films on strained SiGe layers using microwave plasma, *Electronics Letters* 37(6), pp. 390-392 (2001).
2. M. Copel, M. Gribelyuk, E. Gusev, Structure and stability of ultrathin zirconium oxide layers on Si (001), *Applied Physics Letters* 76(4), pp. 436-438 (2000).
3. C.C. Lin, Y.P. Chang, H.B. Lin, C.H. Lin, Effect of non-lattice oxygen on ZrO₂-based resistive switching memory, *Nanoscale Research Letters* 7(1), p. 187 (2012).
4. V. Chauhan, R. Gupta, V. Kumar, J. Ram, F. Singh, M. Prasad, R. Kumar, High energy (150 MeV) Fe¹¹⁺ ion beam induced modifications of physico-chemical and photoluminescence properties of high-k dielectric nanocrystalline zirconium oxide thin films, *Ceramics International* 45(15), pp. 18887-18898 (2019).
5. X. Dong, G. Xia, Q. Zhang, L. Li, H. Gong, J. Bi, S. Wang, Room-temperature UV-ozone assisted solution process for

- zirconium oxide films with high dielectric properties, *Ceramics International* 43(17), pp. 15205-15213 (2017).
6. D.A. Ward, E.I. Ko, One-step synthesis and characterization of zirconia-sulfate aerogels as solid superacids, *Journal of Catalysis* 150(1), pp. 18-33 (1994).
 7. H.G. Floch, P.F. Belleville, Damage-resistant sol-gel optical coatings for advanced lasers at CEL-V: Code: F13, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 2(1), pp. 695-705 (1994).
 8. X. Wang, G. Wu, B. Zhou, J. Shen, Improvement on laser-induced damage threshold of sol-gel ZrO₂ coatings by crystal structure tuning, *Optics Express* 20(22), pp. 24482-24487 (2012).
 9. Q. Zhang, X. Li, J. Shen, G. Wu, J. Wang, L. Chen, ZrO₂ thin films and ZrO₂/SiO₂ optical reflection filters deposited by sol-gel method, *Materials Letters* 45(6), pp. 311-314 (2000).
 10. G. Wang, F. Meng, C. Ding, P.K. Chu, X. Liu, Microstructure, bioactivity and osteoblast behavior of monoclinic zirconia coating with nanostructured surface, *Acta Biomaterialia* 6(3), pp. 990-1000 (2010).
 11. N.C.S. Selvam, A. Manikandan, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Comparative investigation of zirconium oxide (ZrO₂) nano and microstructures for structural, optical and photocatalytic properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 389(1), pp. 91-98 (2013).
 12. E.H. Kisi, C.J. Howard, Crystal structures of zirconia phases and their inter-relation, *Key Engineering Materials* 153, pp. 1-36 (1998).
 13. R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle, Transformation toughening in zirconia-containing ceramics, *Journal of the American Ceramic Society* 83(3), pp. 461-487 (2000).
 14. C. Piconi, G. Maccauro, Zirconia as a ceramic biomaterial, *Biomaterials* 20(1), pp. 1-25 (1999).
 15. V.G. Zavodinskii, O mekhanizme ionnoi provodimosti v stabilizirovannom kubicheskom dioksidi tsirkoniya [On the mechanism of ionic conductivity in stabilized cubic zirconium dioxide], *Fizika Tverdogo Tela [Physics of the Solid State]* 46(3), p. 441-445 (2004) [in Russian]
 16. T.V. Perevalov, Modelirovanie atomnoi i elektronnoi struktury vakansii i polivakansii kisloroda v ZrO₂ [Modeling of the atomic and electronic structure of oxygen vacancies and oxygen divacancies in ZrO₂], *Fizika Tverdogo Tela [Physics of the Solid State]* 60(3), p. 421-425 (2018) [in Russian]
 17. A.K. Dauletbekova, S.V. Nikiforov, D.V. Ananchenko, G.M. Aralbayeva, G.A. Akhmetova-Abdik, Radiatsionnye defekty v nanostrukturnykh kompaktnykh ZrO₂, obluchennykh elektronnyimi i ionnyimi puchkami [Radiation defects in nanostructured ZrO₂ compacts irradiated with electron and ion beam], *Vestnik Natsional'nogo Yadernogo Tsentra Respubliki Kazakhstan [Bulletin of the National Nuclear Center of the Republic of Kazakhstan]* №2, c. 43-48 (2023) [in Russian]
 18. P. Gayathri, V. Balasubramani, P. Balraju, M.A. Sayed, M. Shkir, Ultra-high photosensitivity response in MIS SBDs enabled by Zn-integrated ZrO₂@Zn interfacial layers for photovoltaic device, *Physica B: Condensed Matter* 714, p. 417506 (2025).
 19. A.M. Aboaraia, I.M. Sharaf, S. Alradaddi, A.B.G. Trabelsi, F.H. Alkallas, Advanced supercapacitors: benefit from the electrode material cubic-ZrO₂ by doping with Gd, *Physica B: Condensed Matter* 714, p. 417519 (2025).
 20. Z. Cheng, H. Ren, Y. Wang, S. Ta, P. Zhang, Y. Yang, W. Deng, Effects of Yb₂O₃ as stabilizer and sensitizer on the luminescence properties of cubic ZrO₂ single crystals, *Crystal Growth & Design* 22(9), pp. 5481-5488 (2022).
 21. M. Thammachart, V. Meeyoo, T. Risksomboon, S. Osuwan, Catalytic activity of CeO₂-ZrO₂ mixed oxide catalysts prepared via sol-gel technique: CO oxidation, *Catalysis Today* 68(1-3), pp. 53-61 (2001).
 22. P. Li, I.W. Chen, J.E. Penner-Hahn, Effect of dopants on zirconia stabilization — an X-ray absorption study: I, trivalent dopants, *Journal of the American Ceramic Society* 77(1), pp. 118-128 (1994).
 23. J.P. Winczewski, S. Zeiler, S. Gabel, D. Maestre, B. Merle, J.G.E. Gardeniers, A.S. Arce, Additive manufacturing of 3D yttria-stabilized zirconia microarchitectures, *Materials & Design* 238, p. 112701 (2024).
 24. Y. Feng, J. Wu, Q. Chi, W. Li, Y. Yu, W. Fei, Defects and aliovalent doping engineering in electro ceramics, *Chemical Reviews* 120(3), pp. 1710-1787 (2020).
 25. C. Haering, A. Roosen, H. Schichl, M. Schnöller, Degradation of the electrical conductivity in stabilised zirconia system: Part II: Scandia-stabilized zirconia, *Solid State Ionics* 176(3-4), pp. 261-268 (2005).
 26. A. King, R. Singh, R. Anand, S.K. Behera, B.B. Nayak, Phase and luminescence behavior of Ce-doped zirconia nanopowders for latent fingerprint visualization, *Optik* 242, p. 167087 (2021).
 27. Q. Xue, X. Huang, L. Wang, H. Zhang, J. Zhang, Computational and experimental investigations of defect interaction and ionic conductivity in doped zirconia, *Physical Review Applied* 10(1), p. 014032 (2018).

28. S.H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis, *Canadian Journal of Physics* 58(8), pp. 1200-1211 (1980).
29. W.F. Perger, J. Criswell, B. Civalleri, R. Dovesi, Ab-initio calculation of elastic constants of crystalline systems with the CRYSTAL code, *Computer Physics Communications* 180(10), pp. 1753-1759 (2009).
30. R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi, Y.N. Xu, W.Y. Ching, Experimental and theoretical determination of the electronic structure and optical properties of three phases of ZrO_2 , *Physical Review B* 49(8), pp. 5133-5142 (1994).

Сведения об авторах:

Байрбаева Г.Б. – автор для корреспонденции, преподаватель кафедры теплоэнергетики, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул. Кажымукана 13, Астана, Казахстан.

Доломатов М.Ю. – профессор, доктор химических наук, Уфимский государственный нефтяной технический университет, 450062, улица Космонавтов, 1 Уфа, Республика Башкортостан, РФ.

Салиходжа Ж.М. – к.ф.-м.н., доцент кафедры технической физики, Евразийский национальный университет имени Л.Н.Гумилева, ул. Кажымукана 13, Астана, Казахстан.

Шарипов Т.И. - доцент, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры электроники и физики наноструктур, Уфимский университет науки и технологий, ул. Заки Валиди, 32, 450076, Уфа, Россия.

Байрбаева Г.Б. – хат-хабар авторы, жылуэнергетика кафедрасының оқытушысы, Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан көшесі 13, Астана, Қазақстан.

Доломатов М.Ю. – химия ғылымдарының докторы, профессор, Уфа мемлекеттік мұнай техникалық университеті, 450062, Космонавттар көшесі, 1, Уфа, Башқұртстан Республикасы, РФ.

Салиходжа Ж.М. – физика-математика ғылымдарының кандидаты, техникалық физика кафедрасының доценті, Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университеті, Қажымұқан көшесі 13, Астана, Қазақстан.

Шарипов Т.И. – физика-математика ғылымдарының кандидаты, доцент, электроника және наноқұрылымдар физикасы кафедрасының доценті, Уфа ғылым және технологиялар университеті, Заки Валиди көшесі, 32, 450076, Уфа, Ресей, +79273210087

Bairbayeva G.B. – corresponding author, lecture, Department of Thermal Power Engineering, L.N. Gumilyov Eurasian National University, 13 Kazhymukan str., Astana, Kazakhstan.

M. Yu. Dolomatov – Professor, Doctor of Chemical Sciences, Ufa State Petroleum Technological University, 1 Kosmonavtov Street, 450062 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russian Federation.

Salikhodzha Zh.M. – PhD, Associate Professor, Department of Technical Physics, L.N. Gumilyov Eurasian National University, Astana, Kazakhstan.

Sharipov T.I. - Associate Professor, Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Department of Electronics and Physics of Nanostructures, Ufa University of Science and Technology, 32 Zaki Validi St., 450076, Ufa, Russia.



Copyright: © 2026 by the authors. Submitted for possible open access publication under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY NC) license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).