

## Теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе $ZrO_2$ , стабилизированных оксидами скандия и иттрия, в интервале температур 50–300 К

© М.А. Борик<sup>1</sup>, А.В. Кулебякин<sup>1</sup>, Е.Е. Ломонова<sup>1</sup>, В.А. Мызина<sup>1</sup>,  
П.А. Попов<sup>2</sup>, Ф.О. Милович<sup>3</sup>, Н.Ю. Табачкова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,  
Москва, Россия

<sup>2</sup> Брянский государственный университет им. акад. И.Г. Петровского,  
Брянск, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
Москва, Россия

E-mail: tfgubry@mail.ru

(Поступила в Редакцию 30 мая 2018 г.)

В интервале температур 50–300 К экспериментально определена теплопроводность монокристаллических образцов твердых растворов  $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$  ( $x = 0.09, 0.10$ ) и  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.003–0.10$ ;  $y = 0.01–0.025$ ). Анализ результатов проведен с учетом фазового состава и особенностей дефектной структуры кристаллов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-02-00566.

DOI: 10.21883/FTT.2018.12.46743.150

### 1. Введение

Материалы на основе диоксида циркония широко используются в технике и медицине благодаря таким их свойствам, как высокие механические и оптические характеристики, низкая теплопроводность, высокая ионная проводимость, химическая и биологическая стойкость [1–3]. Эти свойства определяют возможности практического использования в микро- и оптоэлектронике в виде диэлектрических подложек и тонких пленок [4,5], делают чрезвычайно перспективным их применение в качестве твердых электролитов в виде пленок и тонких мембран в различных электрохимических устройствах для датчиков кислорода, кислородных насосов и твердооксидных топливных элементов [6,7], позволяют находить применение в фотонике в качестве пассивных, активных оптических материалов [8,9], способствуют их широкому использованию для защитных и термобарьерных покрытий [9,10], а также в медицине для имплантатов и зубных протезов.

Для всех этих применений материалов на основе диоксида циркония весьма важной является информация об их теплофизических характеристиках, в частности, теплопроводности, данные о которой в литературе ограничены небольшим количеством исследованных материалов в узком диапазоне составов и, преимущественно, на керамических образцах [10,11]. Небольшое число работ выполнено на монокристаллах диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия в более широких интервалах концентраций стабилизирующей примеси [12–14].

Свойства материалов на основе диоксида циркония определяются их составом, одним из компонентов которого является стабилизирующий оксид, образующий с  $ZrO_2$  твердый раствор. Структура и свойства твердого раствора определяются видом и концентрацией стабилизирующего оксида, а также способом получения материала [3]. В состав этих твердых растворов с разными целями вводят широкий спектр легирующих примесей [1–3], что также изменяет структуру и свойства материала, в том числе и теплофизические. Величина теплопроводности является весьма чувствительной к структурным особенностям материала, таким как: кислородные вакансии, примесные катионы, комплексы вакансий и катионов примесей, образующихся в результате гетерогенного замещения, локально упорядоченные структуры и так далее. Это позволяет применить методику экспериментального определения температурной зависимости теплопроводности в качестве весьма полезного инструментария для выявления структурных особенностей кристаллических материалов.

Ранее нами было проведено систематическое экспериментальное исследование теплопроводности монокристаллических образцов на основе диоксида циркония в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида иттрия в области температур от 50 К до 300 К в широком диапазоне составов 0–8 mol.%  $Y_2O_3$  [14].

Целью настоящей работы является исследование теплопроводности монокристаллов оксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, а также монокристаллов, солегирированных оксидами скандия и иттрия.

## 2. Эксперимент

Кристаллы твердых растворов  $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$  ( $x = 0.09, 0.10$ ) и  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.003-0.10; y = 0.01-0.025$ ) были выращены на установке „Кристалл-407“ методом направленной кристаллизации расплава с использованием прямого индуцированного нагрева в водоохлаждаемом медном тигле 130 mm в диаметре при скорости роста 10 mm/hour [3]. Рабочей атмосферой являлся воздух. В качестве исходных материалов использовали оксиды циркония, скандия, иттрия квалификации ОСЧ.

Фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 при использовании  $CuK_\alpha$  излучения. Структуру кристаллов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM-2100 фирмы JEOL, при ускоряющем напряжении 200 kV. Для утонения образца использовали ионное травление на установке PIPS II.

Измерения теплопроводности проводили на образцах, вырезанных параллельно оси роста, имеющих произвольную кристаллографическую ориентацию, так как в работе [14] была показана слабость анизотропии теплопроводности моноклинной и тетрагональной модификаций YSZ.

Экспериментальное определение теплопроводности в температурном интервале 50–300 K осуществлялось абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Описание аппаратуры и методики измерений приведено в [15]. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превышала  $\pm 6\%$ .

## 3. Результаты и обсуждение

Составы выращенных кристаллов и соответствующие им обозначения, используемые в дальнейшем в тексте, представлены в табл. 1.

Стабилизация диоксида циркония оксидом скандия не позволяет вырастить монокристаллы 9ScSZ и 10ScSZ оптически однородными и прозрачными, что свидетельствует о сохранении фазовых переходов и неоднородности материала при комнатных температурах [7]. Дополнительное введение в состав монокристаллов оксида иттрия привело к получению прозрачных однородных кристаллов 8Sc2YSZ, 9Sc2YSZ, 10Sc1YSZ, 10Sc2YSZ [16]. Кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония 0.8Sc2YSZ и 0.3Sc2.5YSZ были непрозрачными, молочно-белого цвета и по внешнему виду соответствовали кристаллам ЧСЦ, стабилизированным 2–2.5 mol.% оксида иттрия [14].

При использовании в качестве стабилизатора оксида скандия, твердые растворы, как и в случае оксида иттрия, кристаллизуются из расплава с кубической флюоритовой структурой, а в процессе охлаждения в них происходят фазовые превращения. Гетеровалентное замещение катионов циркония (4+) на катионы скандия (3+), так же как и на катионы иттрия (3+), способствует

**Таблица 1.** Состав исследованных кристаллов и соответствующие им обозначения

Состав $ZrO_2-R_2O_3-R'_2O_3$ , mol.%			Обозначение
ZrO <sub>2</sub>	Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
91	9	—	9ScSZ
90	10	—	10ScSZ
90	8	2	8Sc2YSZ
89	10	1	10Sc1YSZ
89	9	2	9Sc2YSZ
88	10	2	10Sc2YSZ
97.2	0.8	2	0.8Sc2YSZ
97.2	0.3	2.5	0.3Sc2.5YSZ

образованию вакансий кислорода, количество которых определяется концентрацией стабилизирующего оксида [2,3]. Трехвалентный катион скандия имеет меньший ионный радиус ( $Sc^{3+}$ : 0.87 Å) по сравнению с катионом иттрия ( $Y^{3+}$ : 1.019 Å), и очень близкий к ионному радиусу катиона циркония ( $Zr^{4+}$ : 0.84 Å), что приводит к определенным проблемам со стабилизацией кубической структуры диоксида циркония. Масса катиона скандия (44.9559 u) в два раза меньше массы катионов циркония (91.22 u) и иттрия (88.9059 u).

Фазовый состав скандийсодержащих кристаллов, структура и физико-химические свойства существенно отличаются от таковых для кристаллов, стабилизированных оксидом иттрия [7]. В ранее опубликованных нами работах [7,16] показано, что кристаллы 9ScSZ и 10ScSZ неоднородные, в то время как кристаллы 9ScSZ являются тетрагональными, кристаллы 10ScSZ — кубические, но те и другие содержат локальные включения ромбоэдрической фазы. Результаты исследования [17] показали, что кристаллы 8Sc2YSZ, 9Sc2YSZ, 10Sc1YSZ и 10Sc2YSZ являются однофазными кубическими со структурой флюорита. В настоящей работе исследован фазовый состав кристаллов 0.8Sc2YSZ и 0.3Sc2.5YS, и показано, что кристаллы 0.8Sc2YSZ содержат трансформируемую тетрагональную фазу ( $t$ ) с локальными включениями моноклинной фазы, а кристаллы 0.3Sc2.5YS имеют в составе трансформируемую и нетрансформируемую ( $t'$ ) тетрагональные фазы.

В табл. 2 представлены данные фазового анализа кристаллов и их плотность.

Исследование наноразмерных структур в кристаллах, стабилизированных оксидами скандия и иттрия, показало [7,17], что двойникование связано с фазовыми переходами кубической фазы либо в тетрагональную, либо в ромбоэдрическую фазу и носит различный характер. Формирование двойниковой структуры при кубическо-тетрагональном переходе в кристаллах 9ScSZ аналогично формированию двойниковой структуры в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3$  [7,16]. С помощью просвечивающей микроскопии получено изображение двойников в тетрагональном кристалле 9ScSZ (рис. 1, а). Вид и размеры двойников в кристалле, где есть смесь куби-

**Таблица 2.** Фазовый состав кристаллов и порошков твердых растворов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x-y}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x(\text{Y}_2\text{O}_3)_y$ 

Образец	Фазовый состав	Пространственная группа	Параметры решетки, Å	Плотность, g/cm <sup>3</sup>	Лит. источник
9ScSZ	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> <i>r</i> -ZrO <sub>2</sub> ( < 5%)	<i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>nmc</i>	<i>a</i> = 3.59529(3), <i>c</i> = 5.1221(4)	5.807(1)	[7], [16]
10ScSZ	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub> <i>r</i> ZrO <sub>2</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> <i>R</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>a</i> = 5.0910(3) <i>a</i> = 3.5629(5), <i>c</i> = 9.0109(5)	5.759(2)	[7], [16]
8Sc2YSZ	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>a</i> = 5.1012(5)	5.816(1)	[7]
10Sc1YSZ	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>a</i> = 5.0932(5)	5.749(1)	[7]
9Sc2YSZ	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>a</i> = 5.0982(5)	5.760(1)	[7]
10Sc2YSZ	<i>c</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>	<i>a</i> = 5.0961(5)	5.720(1)	[7]
0.8Sc2YSZ	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> <i>m</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>nmc</i> <i>P2</i> <sub>1</sub> / <i>c</i>		6.059(2)	Настоящая работа
0.3Sc2.5YSZ	<i>t</i> -ZrO <sub>2</sub> <i>t'</i> -ZrO <sub>2</sub>	<i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>nmc</i> <i>P4</i> <sub>2</sub> / <i>nmc</i>		6.086(2)	Настоящая работа

Примечание. *c* — ZrO<sub>2</sub> — кубическая модификация; *t* — ZrO<sub>2</sub> — тетрагональная модификация; *m* — ZrO<sub>2</sub> — моноклинная модификация.

**Таблица 3.** Теплопроводность (W/(m · K)) образцов ScYSZ

Состав кристаллов	<i>T</i> , K			
	50	100	200	300
9ScSZ	1.51	1.68	2.12	2.40
10ScSZ	0.67	1.10	1.77	2.05
8Sc2YSZ	1.13	1.38	1.93	2.20
10Sc1YSZ	1.32	1.60	2.24	2.53
9Sc2YSZ	1.15	1.31	1.87	2.14
10Sc2YSZ	1.04	1.26	1.76	1.98
0.8Sc2YSZ	3.44	3.36	3.37	3.44
0.3Sc2.5YSZ	2.97	2.91	3.12	3.28

ческой и тетрагональной фазы, отличаются от характера двойниковой структуры в кристаллах 10ScSZ, где имеет место переход кубической в ромбоэдрическую фазу в локальных областях кристалла (рис. 1, *b*). В частично стабилизированных кристаллах присутствуют тетрагональные фазы с характерным для кристаллов ЧСЦ двойникованием (рис. 1, *c*), в которых присутствуют тетрагональные фазы [18].

В однофазных кубических кристаллах 8Sc2YSZ, 9Sc2YSZ, 10Sc1YSZ, 10Sc2YSZ двойниковая структура отсутствует.

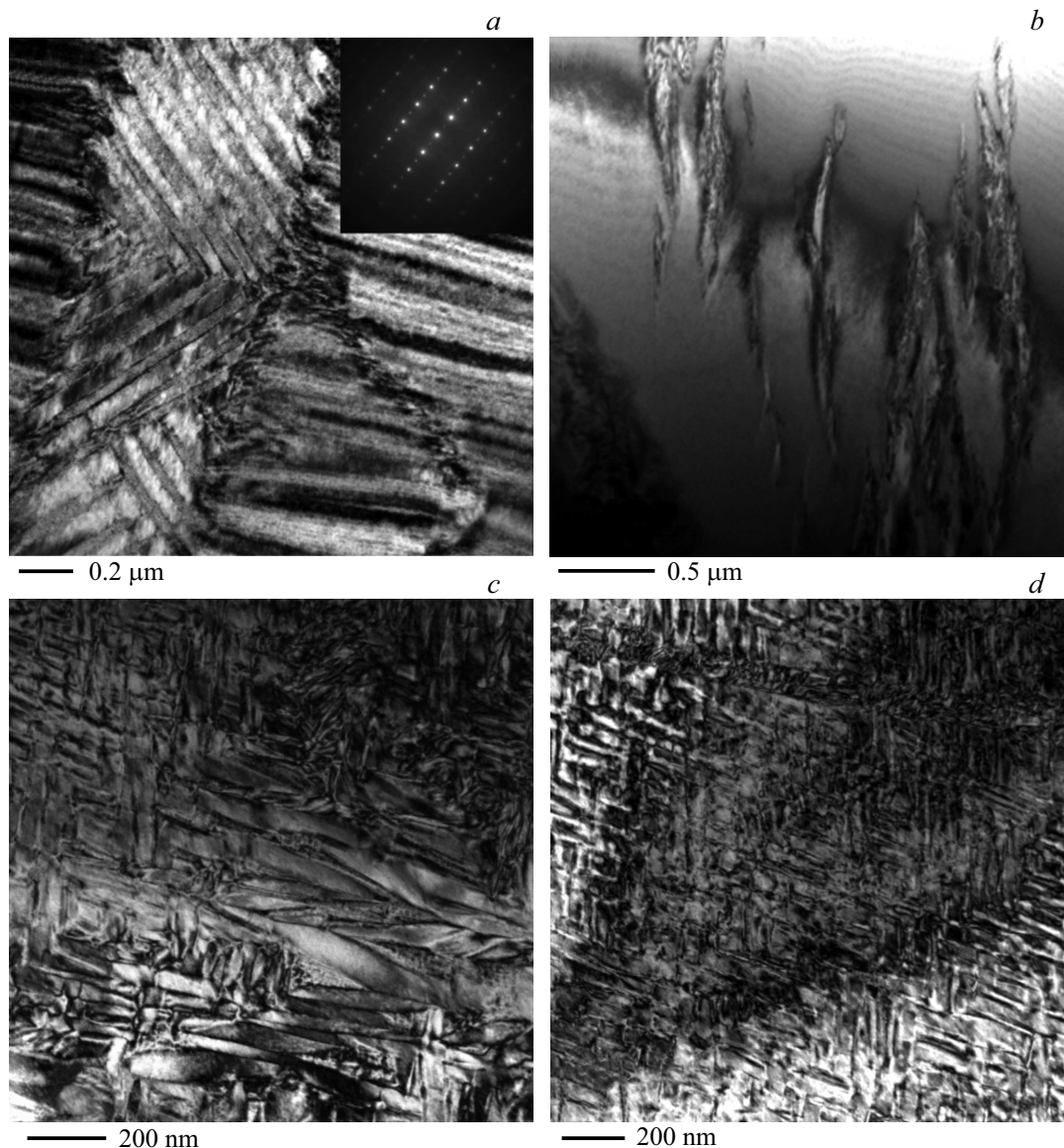
Результаты измерения теплопроводности  $k(T)$  представлены графически на рис. 2, а в численном выражении — в табл. 3.

Видно, что во всех случаях температурная зависимость теплопроводности  $k(T)$  слабая, особенно для кристаллов с малыми концентрациями стабилизирующих примесей 0.8Sc2YSZ и 0.3Sc2.5YSZ. Это обстоятельство и малые значения низкотемпературной теплопроводности

однозначно свидетельствуют о существенных процессах фононного рассеяния в данных кристаллических материалах.

Зависимости  $k(T)$  для кристаллов 0.8Sc2YSZ и 0.3Sc2.5YSZ близки к  $k(T)$  для кристаллов 2.5YSZ, ранее исследованным в работе [14], когда  $k$  уменьшается с повышением температуры и затем начинает возрастать, в результате получается зависимость с минимумом, смещенным в сторону низких температур. Это связано с тем, что стабилизация диоксида циркония оксидом скандия приводит к большей разупорядоченности твердого раствора, в том числе и по кислородным вакансиям, так как ионный радиус скандия (0.84 Å) ближе к ионному радиусу циркония (0.87 Å), в отличие от иттрия (1.019 Å). По данным исследования большого числа авторов, образующаяся вакансия при гетероценном замещении иона циркония более крупным ионом примеси из-за стерического фактора вакансии располагается во второй координационной сфере иона примеси, т.е. рядом с катионом циркония, а не иттрия [19]. При ионном радиусе, близком к ионному радиусу циркония, стерический фактор позволяет и вакансиям располагаться произвольно, в том числе, и рядом с ионами скандия. Это может привести к образованию комплексов дефектов, объединенных противоположными зарядами ( $Y'_{\text{Zr}}$ ,  $V_{\text{O}}^{**}$ ), что также окажет влияние на теплопроводность материала. Хорошо видно, что увеличение содержания скандия в кристаллах 0.8Sc2YSZ и 0.3Sc2.5YSZ приводит к снижению теплопроводности при одинаковой суммарной концентрации стабилизирующей примеси.

С увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов теплопроводность снижается. Суммарная концентрация стабилизирующих оксидов в группе кристаллов с высокими концентрациями меняется от 9



**Рис. 1.** ПЭМ-изображения структуры кристаллов 9ScSZ — тетрагональная фаза (a), 10ScSZ кубическая + ромбоэдрическая фазы (b) [7,16], 0.8Sc<sub>2</sub>YSZ трансформируемая тетрагональная и моноклинная фазы (c), 0.3Sc<sub>2</sub>.5YSZ трансформируемая и нетрансформируемая тетрагональные фазы (d).

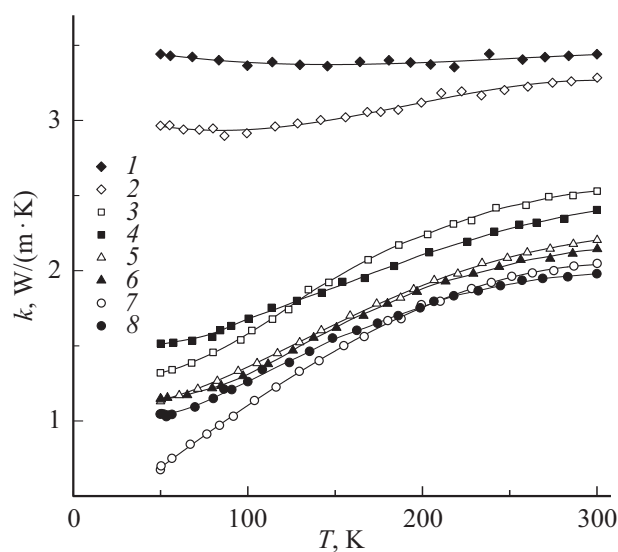
до 12 mol.%, пропорционально этим концентрациям кристаллы содержат соответствующее число кислородных вакансий, т.е. на каждые два катиона приходится одна кислородная вакансия для соблюдения электронейтральности [20]. Как увеличение суммарного числа введенных катионов, так и кислородные вакансии вызывают снижение величины теплопроводности.

В этой группе зависимость  $k(T)$  монотонно возрастает с температурой. Поведение теплопроводности этих составов характерно для структурно разупорядоченных сред [20,21].

Для кристаллов диоксида циркония 9ScSZ и 10ScSZ, которые стабилизированы только оксидом скандия, имеют разный фазовый состав, не однофазны и имеют двойникованную локальную структуру, достаточно сильно

проявляется зависимость от концентрации. В группе с высоким содержанием легирующих примесей для кристаллов 10ScSZ характерно минимальное значение теплопроводности, а для кристаллов 9ScSZ практически максимальное. Зависимость  $k$  от температуры для кристаллов 9ScSZ по характеру совпадает с  $k(T)$  для кристаллов 8YSZ в [14], т.е. просматривается выход на низкотемпературное плато, характерное для стекол, и величины теплопроводности близки друг к другу (для 8YSZ значения  $k$  меняются от 1.2 до 2.38 W/(m·K), а для 9ScSZ от 1.5 до 2.40 W/(m·K)).

Для солегируемых оксидами скандия и иттрия кристаллов 8Sc<sub>2</sub>YSZ, 9Sc<sub>2</sub>YSZ, 10Sc<sub>1</sub>YSZ, 10Sc<sub>2</sub>YSZ теплопроводности различаются слабо, несмотря на то, что суммарная концентрация варьируется от 10 до 12 mol.%.



**Рис. 2.** Температурная зависимость теплопроводности кристаллов: 0.8Sc2YSZ (1), 0.3Sc2.5YSZ (2), 10Sc1YSZ (3), 9ScSZ (4), 8Sc2YSZ (5), 9Sc2YSZ (6), 10ScSZ (7), 10Sc2YSZ (8).

По величине теплопроводность солегированных кристаллов ниже теплопроводности 9ScSZ, но выше теплопроводности 10ScSZ. Можно отметить, что увеличение концентрации оксида скандия в большей степени влияет на снижение теплопроводности материала, чем увеличение концентрации оксида иттрия (см. табл. 3). Особенно хорошо это видно при сравнении с теплопроводностью кристаллов 9ScSZ и 10Sc1YSZ (рис. 2), в диапазон изменения которой практически попадает теплопроводность кристаллов 8Sc2YSZ, 9Sc2YSZ, 10Sc1YSZ, 10Sc2YSZ, солегированных оксидами скандия и иттрия с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов от 10 до 12 mol.% и концентрацией иттрия от 1 до 2 mol.%. Это связано с большей разницей массы катионов скандия и циркония, чем иттрия и циркония, а также с наличием в кристаллах с тетрагональной структурой и присутствием второй ромбоэдрической фазы двойниковой наноструктуры, в отличие от оптически однородных, однофазных кубических кристаллов 8Sc2YSZ, 9Sc2YSZ, 10Sc1YSZ, 10Sc2YSZ. Теплопроводность кристаллов с большей суммарной концентрацией примеси (11 mol.%, 10Sc1YSZ) при приближении к комнатной температуре оказывается выше, чем теплопроводность кристаллов с меньшей концентрацией примеси (9 mol.%).

#### 4. Заключение

Теплопроводность кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом скандия, с увеличением содержания  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  снижается более интенсивно, чем с увеличением содержания в кристалле стабилизирующего  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , особенно в области концентраций более 9 mol.%. Наличие двойниковой структуры и включений второй

фазы также способствует снижению теплопроводности твердых растворов на основе диоксида циркония.

#### Список литературы

- [1] В.В. Осико, Е.Е. Ломонова. Вестн. РАН **82**, 790 (2012).
- [2] J. Chevalier, L. Gremillard. J. Am. Ceram. Soc. **92**, 1901 (2009).
- [3] Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. Наука, М. (2004). С. 372.
- [4] A.N. Buzynin, T.N. Grishina, T.V. Kiselyov, L.A. Kosuhina, N.V. Kravchenko, E.E. Lomonova, V.A. Panov, M.S. Sidorov, M.A. Trishenkov, A.M. Filachev. Optical Memory and Neural Networks (Information Optics) **18**, 312 (2009).
- [5] А.Н. Бузынин, Е.Е. Ломонова, Н.В. Кравченко, М.С. Сидоров, М.А. Тришенков, А.М. Филачев, П.Е. Хакуашев. Прикладная физика **2**, 96 (2009).
- [6] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai. Solid State Ionics **121**, 133 (1999).
- [7] М.А. Борик, С.И. Бредихин, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, И.Е. Куритсына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, П.А. Рыбачкина, Н.Ю. Табачкова. J. Am. Ceram. Soc. **100**, 5536 (2017).
- [8] М.А. Борик, Е.Е. Ломонова, А.А. Ляпин, А.В. Кулебякин, П.А. Рябочкина, С.Н. Ушаков, А.Н. Чабушкин. Квантовая электрон. **43**, 838 (2013).
- [9] A.N. Chabushkin, A.A. Lyapin, P.A. Ryabochkina, O.L. Antipov, S.A. Artemov, E.E. Lomonova. Laser Phys. **28**, 035803 (2018).
- [10] S.A. Tsipas. J. Eur. Ceram. Soc. **30**, 61 (2010).
- [11] P. Heydt, C. Luo, D.R. Clarke. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 1539 (2001).
- [12] G.E. Youngblood, R.W. Rice, R.I. Ingel. J. Am. Ceram. Soc. **71**, 255 (1988).
- [13] J.F. Bisson, D. Fournier. J. Am. Ceram. Soc. **83**, 1993 (2000).
- [14] П.А. Попов, В.Д. Соломенник, Е.Е. Ломонова, М.А. Борик, В.А. Мызина. ФТТ **54**, 615 (2012).
- [15] P.A. Popov, A.A. Sidorov, E.A. Kul'chenkov, A.M. Anishchenko, I.C. Avetissov, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov. Ionics **23**, 233 (2017).
- [16] М.А. Борик, С.И. Бредихин, А.В. Кулебякин, И.Е. Куритсына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, В.А. Панов, П.А. Рыбачкина, С.В. Сeryakov, Н.Ю. Табачкова. J. Cryst. **44**, 354 (2016).
- [17] М.А. Борик, С.И. Бредихин, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, И.Е. Куритсына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, П.А. Рыбачкина, С.В. Сeryakov, Н.Ю. Табачкова. J. Cryst. Growth. **457**, 122 (2017).
- [18] М.А. Борик, В.Т. Бублик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, Н.Ю. Табачкова. J. Alloys Compd. **586**, S231 (2014).
- [19] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold, K.G. Nickel. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **13**, 116 (2016).
- [20] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. Докл. РАН **421**, 183 (2008).
- [21] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. Докл. РАН **421**, 614 (2008).

Редактор К.В. Емцев