07,09,13

Влияние термообработки на теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2, стабилизированных оксидами скандия, церия и иттрия

© Д.А. Агарков[1], М.А. Борик[2], Е.В. Вакулина[4], Е.В. Ежикова[2], А.В. Кулебякин[2], Е.Е. Ломонова[2], Ф.О. Милович[3], В.А. Мызина[2], П.А. Попов[4], А.А. Реу[2], П.А. Рябочкина[5], Н.Ю. Табачкова[2,3], А.С. Числов[2,3]

[1] Институт физики твердого тела им. Ю.А. Осипьяна РАН, Черноголовка, Россия
[2] Федеральный исследовательский центр „Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН“, Москва, Россия
[3] Национальный исследовательский технологический университет „МИСИС“, Москва, Россия
[4] Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского, Брянск, Россия
[5] Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, Саранск, Россия

E-mail: chislov.as@misis.ru

Поступила в Редакцию 13 января 2026 г.
В окончательной редакции 5 февраля 2026 г.
Принята к публикации 5 февраля 2026 г.

Исследовано влияние термообработки при 1000 °C в течение 400 h на величину теплопроводности кристаллов диоксида циркония, со-легированных оксидами скандия и церия, а также дополнительно легированных оксидом иттрия. Показано, что отжиг кристаллов, в зависимости от состава, приводит к фазовым и структурным изменениям, связанным с упорядочением кислородных вакансий, что отражается на поведении теплопроводности в диапазоне температур 50–300 K. Введение Y_2O_3 в состав стабилизирующих добавок повышает фазовую и структурную устойчивость кристаллов. С ростом суммарной концентрации легирующих примесей влияние отжига на теплопроводность снижается.

Ключевые слова: диоксид циркония, структура, отжиг, физико-химические свойства.

DOI: 10.61011/FTT.2026.02.62723.8970

1. Введение

Материалы на основе диоксида циркония широко используются в высокотемпературной технике в качестве термобарьерных, защитных покрытий, конструкционных материалов, твердых электролитов [1–6]. Работа материалов при повышенных температурах и в окислительных средах требует не только знания их теплофизических характеристик, но и оценки стабильности при длительном высокотемпературном воздействии.

Диоксид циркония имеет три полиморфные модификации: моноклинную, тетрагональную и кубическую. Для предотвращения фазовых переходов в ZrO_2 обычно вводят оксиды щелочноземельных и редкоземельных элементов (РЗЭ), в т. ч. Y_2O_3 и Sc_2O_3 [7–9]. Образующиеся твердые растворы, в зависимости от вида и концентрации стабилизирующих добавок, могут иметь различную кристаллическую структуру и испытывать фазовые переходы в различных температурных интервалах. Согласно диаграммам состояния, в системе $ZrO_2-R_2O_3$ (R = РЗЭ, Y, Sc) существуют разные полиморфные модификации твердых растворов, такие как моноклинная, тетрагональная, кубическая, ромбоэдрическая, характерные для диапазона концентраций введенных примесей от 0 до 40 mol.% R_2O_3 [10–19]. Границы их существования определяются видом легирующей примеси. В настоящее время наиболее детально исследованы диаграммы состояния для системы $ZrO_2-R_2O_3$, хотя даже в этой системе фазовые границы по данным ряда авторов могут различаться [12]. При синтезе материалов, составы которых близки к границам фазового раздела, структура материала может сильно различаться в зависимости от метода получения и режима синтеза. Наиболее сложная диаграмма состояния с существенной неопределённостью положения фазовых границ и узкими областями существования фаз, как отмечено в литературе, характерна для системы $ZrO_2-Sc_2O_3$ [18,19]. Поэтому структура материалов, содержащих Sc_2O_3 в составе твердых растворов, наиболее чувствительна к условиям их получения.

В последние годы значительный интерес вызывают материалы на основе диоксида циркония, легированные несколькими оксидами. Совместное легирование, как правило, направлено на модификацию физико-

химических (в т. ч. теплофизических) свойств и повышение фазовой стабильности при высокотемпературном воздействии. Показано, что со-легирование оксидами редкоземельных элементов позволяет не только оптимизировать теплоизоляционные характеристики иттрия-стабилизированного диоксида циркония (YSZ), но и повысить его жаропрочность [20–23]. Вместе с тем, систематизированные данные о фазовых диаграммах тройных систем остаются ограниченными [14–16], что затрудняет прогнозирование фазовой эволюции и деградации свойств при длительных термообработках. Несмотря на большое число работ, посвященных стабильности твердых растворов на основе ZrO_2 и деградации их физико-химических характеристик [24–32], влияние термообработки на теплофизические свойства (в частности, теплопроводность) исследовано лишь в ограниченном числе публикаций.

Величина теплопроводности является весьма чувствительной к структурным особенностям материала, таким как кислородные вакансии, примесные катионы, комплексы из вакансий и катионов твердого раствора, локально упорядоченные структуры. При исследовании со-легированного несколькими примесями диоксида циркония отмечено, что многочисленные кислородные вакансии и искажение решетки, изменение координационного числа катионов Zr^{4+} и увеличение потенциальной энергии превращения тетрагональной фазы в моноклинную способствуют повышению фазовой стабильности тетрагональной фазы и сохранению высоких механических характеристик при более высоких температурах [33–37]. Кислородные вакансии, катионы примесей, комплексы из них, искажения решетки являются источниками рассеяния фононов; тем самым эти дефекты структуры способствуют снижению теплопроводности материала [22,36]. В настоящее время много работ посвящено легированию диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, оксидами Sc_2O_3 [29,37,38] и CeO_2 [39–41], а также совместному легированию этими оксидами [36]. Как отмечено в литературе, при совместном легировании YSZ оксидами церия и скандия керамический материал CeScYSZ обладает самой низкой теплопроводностью ($1.53\,W/(m\cdot K)$) и фазовой стабильностью при 1500 °C в течение длительного времени [36]. Сочетание низкой теплопроводности с хорошими механическими характеристиками делает такие керамики перспективными материалами для термобарьерных покрытий.

Теплофизические свойства материалов на основе диоксида циркония были исследованы, в основном, на керамических материалах. Для исследования температурных зависимостей теплопроводности используют плотную керамику. При необходимости снижения теплопроводности применяют технологические приемы при синтезе, направленные на формирование особенностей микроструктуры материала, такие как размер зерна, пористость, тип структуры и т. д. Следует отметить, что применение монокристаллических образцов для исследования влияния структурных особенностей материала на величину теплопроводности позволяет не учитывать влияние границ зерен, наличие пор и других особенностей, присущих поликристаллическим керамическим материалам, зависящих от метода синтеза. Исследование монокристаллов позволяет выявить зависимость теплофизических характеристик от состава материала, в частности от состава твердого раствора на основе диоксида циркония.

Ранее нами была исследована теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2, со-легированных оксидами скандия, церия и иттрия [41]. Были исследованы монокристаллы с суммарным содержанием легирующих примесей скандия, церия, иттрия от 9 до 11.5 mol.%. Содержание оксида скандия составляло от 8 до 10 mol.%, содержание оксида церия — от 0.5 до 1 mol.%, оксида иттрия — от 0.5 до 2 mol.%. В связи с этим наибольшее влияние на теплопроводность оказывала концентрация Sc_2O_3, увеличение которой способствовало уменьшению теплопроводности кристаллов. Полученные результаты показывают, что изменение соотношения концентрации легирующих примесей приводило к изменению фазового состава и, соответственно, структуры твердого раствора, что отражалось на величине его теплопроводности. Увеличение количества дефектов флюоритовой структуры в кристаллах связано: с наличием двойниковой структуры, характерной для тетрагональной и ромбоэдрических фаз; с содержанием нескольких фаз в кристалле или областей с локальным упорядочением кислородных вакансий; с изменением числа катионов циркония с координационным числом меньшим, чем 8. Это способствует снижению теплопроводности твердых растворов на основе диоксида циркония.

Целью настоящей работы было исследование фазовой устойчивости твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y$, где $x = 0.08-0.1$; $y = 0.005-0.01$ и $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$, где $x = 0.08-0.1$; $y = 0.005-0.01$; $z = 0.005-0.02$, и влияния термообработки при 1000 °C в течение 400 h на величину их теплопроводности.

2. Экспериментальная часть

Направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере на установке „Кристалл-407“ были выращены две серии кристаллов твердых растворов на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидами скандия и церия $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y$, где $x = 0.08-0.1$; $y = 0.005-0.01$, и стабилизированных одновременно оксидами скандия, церия и иттрия $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$, где $x = 0.08-0.1$; $y = 0.005-0.01$; $z = 0.005-0.02$. Диаметр холодного контейнера — 120 mm, частота высокочастотной установки 5.28 MHz, рабочая

Таблица 1. Состав исследованных кристаллов, обозначения и их плотность до и после отжига

Состав $ZrO_2-R_2O_3-R'_2O_3$, mol.%				Обозначение	Плотность, g/cm^3	
ZrO_2	Sc_2O_3	CeO_2	Y_2O_3		после роста	после отжига
91	8.5	0.5	–	8.5Sc0.5CeSZ	5.776 ± 0.002	5.80 ± 0.002
90	9	1	–	9Sc1CeSZ	5.791 ± 0.001	5.789 ± 0.001
90	9.5	0.5	–	9.5Sc0.5CeSZ	5.778 ± 0.001	5.759 ± 0.001
89.5	10	0.5	–	10Sc0.5CeSZ	5.738 ± 0.001	5.706 ± 0.008
89.5	8	0.5	2	8Sc0.5Ce2YSZ	5.829 ± 0.001	5.807 ± 0.005
88.5	9	0.5	2	9Sc0.5Ce2YSZ	5.788 ± 0.002	5.759 ± 0.001
91	8	0.5	0.5	8Sc0.5Ce0.5YSZ	5.829 ± 0.001	5.799 ± 0.014
90	9	0.5	0.5	9Sc0.5Ce0.5YSZ	5.785 ± 0.002	5.742 ± 0.017
89.5	9.5	0.5	0.5	9.5Sc0.5Ce0.5YSZ	5.767 ± 0.001	5.756 ± 0.005

атмосфера — воздух, скорость кристаллизации 10 mm/h. Исходными материалами служили порошкообразные оксиды чистотой не менее 99.99 wt.% основного вещества.

Термообработку проводили в высокотемпературной печи Supertherm HT04/16 на воздухе при температуре 1000 °C в течение 400 h тех же образцов, теплопроводность которых была определена непосредственно после роста кристаллов.

Фазовый анализ проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 при использовании CuK_α-излучения и методом спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС). В качестве источника возбуждения использовали лазер с длиной волны 532 nm.

Микроструктуру кристаллов исследовали методом оптической микроскопии на стереомикроскопе Discovery V12. Для исследования структуры кристаллов использовали оптическую микроскопию.

Экспериментальное определение теплопроводности кристаллов после отжига в температурном интервале 50–300 K осуществлялось абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Описание аппаратуры и методики измерений приведено в [42]. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превышала ±6 %. Образцы в виде параллелепипедов с размерами $\sim 7\times7\times(15-20)$ mm были вырезаны из кристаллов вдоль оси роста, направление кристаллографической ориентации было произвольным. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на электронных весах CE 224-C фирмы „Сарториус“.

3. Результаты и обсуждение

В таблице 1 приведены состав, обозначения и плотность до и после отжига исследованных образцов кристаллов.

После отжига все кристаллы ScCeSZ и ScCeYSZ изменили цвет. Окрашенные в оранжево-красный цвет кристаллы после отжига стали бесцветными, при этом сохранили объемное светорассеяние и соответствующую микроструктуру (рис. 1). Изменение цвета связано с изменением валентного состояния $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ при отжиге [43–45]. После отжига в кристаллах ScCeSZ появились области со структурой, более характерной для ромбоэдрической фазы [42] (рис. 1, *b, d, f–h*). Области с такой структурой в кристаллах ScCeYSZ после отжига отсутствовали.

На рис. 2 представлены графики $k(T)$ температурных зависимостей теплопроводности кристаллов ScCeSZ до и после термообработки при температуре 1000 °C в течение 400 h, в численном выражении для нескольких температур значения теплопроводности приведены в таблице 2.

Исследование теплопроводности выращенных из расплава кристаллов серии ScCeSZ с суммарной концентрацией солегирующих оксидов от 9 до 10.5 mol.% показало, что температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ до термообработки слабая и значения теплопроводности (см. таблицу 2) низкие, что свидетельствует о существенных процессах фононного рассеяния в данных кристаллических материалах [31,36,42,46,47]. В [41] показано, что с увеличением концентрации оксида скандия в кристаллах происходит снижение теплопроводности, связанное с замещением части катионов Zr^{4+} на катионы Sc^{3+}. Атомная масса катиона скандия (44.96 u) в два раза меньше массы катионов циркония (91.22 u). Введение в состав кристаллов катионов Ce^{3+} с большей массой, чем у Zr^{4+} и Sc^{3+} (140.12 u), оказывает существенно меньшее влияние на теплопроводность кристаллов из-за малой концентрации введенной примеси оксида церия по сравнению с концентрацией оксида скандия.

Кристаллы представляют собой диэлектрики с разупорядоченной флюоритовой структурой, где имеют ме-

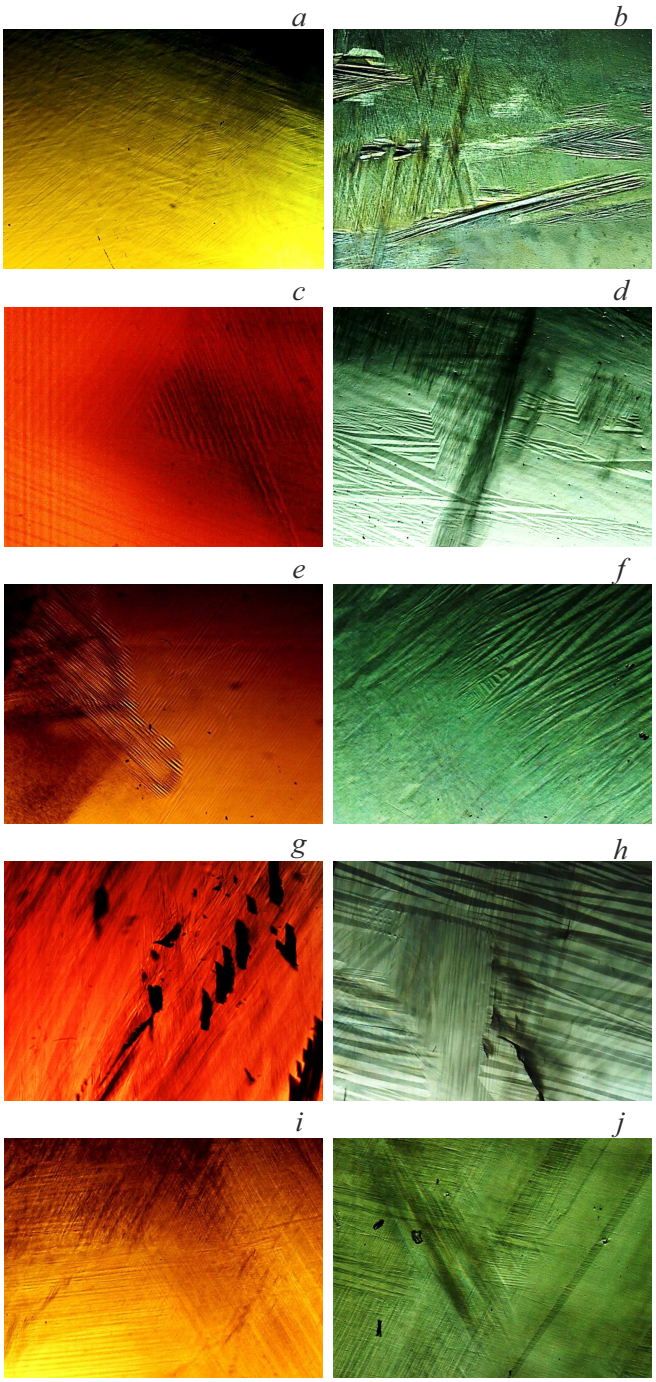


Рис. 1. Микроструктура в объеме кристаллов твердых растворов до и после отжига: 8.5Sc0.5CeSZ — *a*) до отжига, *b*) после отжига; 9Sc1CeSZ — *c*) до отжига, *d*) после отжига; 9.5Sc0.5CeSZ — *e*) до отжига, *f*) — после отжига; 10Sc0.5CeSZ — *g*) до отжига, *h*) после отжига; 8Sc0.5Ce0.5YSZ — *i*) до отжига, *j*) после отжига.

сто кислородные вакансии, дислокации и структурно упорядоченные области с наличием ближнего порядка, размеры которых соизмеримы с атомными. Рассеяние фононов на границе этих областей будет преобладать при различных значениях температур. В этом случае длина свободного пробега фононов не должна зависеть от температуры. В соответствии с этим коэффициент теплопроводности этих диэлектриков будет пропорционален T^3 при низких температурах и не будет зависеть от T при высоких температурах.

После отжига происходят небольшие изменения характера температурной зависимости и величины теплопроводности, и они зависят от состава кристаллов (рис. 2 и таблица 2). Заметное снижение теплопроводности для кристаллов 8.5Sc0.5CeSZ, 9Sc1CeSZ, 9.5Sc0.5CeSZ отмечено в диапазоне температур 50–100 K, а в диапазоне температур 200–300 K значения теплопроводности до и после отжига сближаются. Таким образом, крутизна графиков $k(T)$ после отжига для кристаллов 8.5Sc0.5CeSZ, 9Sc1CeSZ, 9.5Sc0.5CeSZ увеличивается. Если для составов 8.5Sc0.5CeSZ, 9Sc1CeSZ величина теплопроводности после отжига при 300 K практически равна теплопроводности до отжига, то для образца 9.5Sc0.5CeSZ ее величина немного снижается (таблица 2, рис. 1). Термообработка кристалла 10Sc0.5CeSZ не повлияла на характер температурной зависимости и величину теплопроводности в исследуемом диапазоне температур.

На изменения теплопроводности кристаллов влияют изменения локальной структуры в кристаллической решетке и фазового состава при термообработке. Было показано [47], что при упорядочении дефектов в кристаллической решетке с образованием областей с ближним порядком (дефектные комплексы) увеличивается крутизна температурной зависимости проводимости по сравнению с крутизной при случайном распределении дефектов. Кроме того, было отмечено [47], что упорядочение кислородных вакансий и образование фазы с тетрагональной структурой во время выдержки при высоких температурах по-разному влияют на теплопроводность. В отличие от упорядочения кислородных вакансий с образованием областей локальной структуры, переход в тетрагональную структуру можно описать как смещение кислородных колонн. Авторы показали, что структурное преобразование в тетрагональную фазу гораздо менее эффективно для рассеяния фононов, что увеличивает теплопроводность. Это было подтверждено путем сравнения теплопроводности образца 9.7 mol.% Y_2O_3, измеренной после синтеза и после отжига при 750 °C в течение 8 месяцев.

Ранее было показано [30,48–50], что введение в кристаллы $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_y$ оксида церия в диапазоне составов $x = 0.08–0.10$, $y = 0.005–0.010$ не позволило получить однофазных кубических кристаллов. Фазовый состав кристаллов до отжига представлял собой смесь нескольких фаз — тетрагональной, кубической и ромбоэдрической, в зависимости от концентрации компонентов твердого раствора. Так, при увеличении суммарной концентрации со-легирующих оксидов церия и скандия более 10 mol.% в фазовом составе кристалла

Таблица 2. Теплопроводность образцов монокристаллов ScCeSZ

T, K	k, W/(m · K)									
	8.5Sc0.5CeSZ		9Sc1CeSZ		9.5Sc0.5CeSZ		10Sc0.5CeSZ		10ScSZ	
	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг
50	1.41	0.74	1.33	0.69	1.30	0.62	0.48	0.45	0.67	0.69
100	1.53	1.15	1.54	1.23	1.53	1.13	0.94	0.93	1.10	1.11
200	2.00	1.88	2.00	1.92	1.98	1.83	1.70	1.65	1.76	1.77
300	2.32	2.29	2.30	2.33	2.31	2.21	2.05	2.04	2.04	2.06

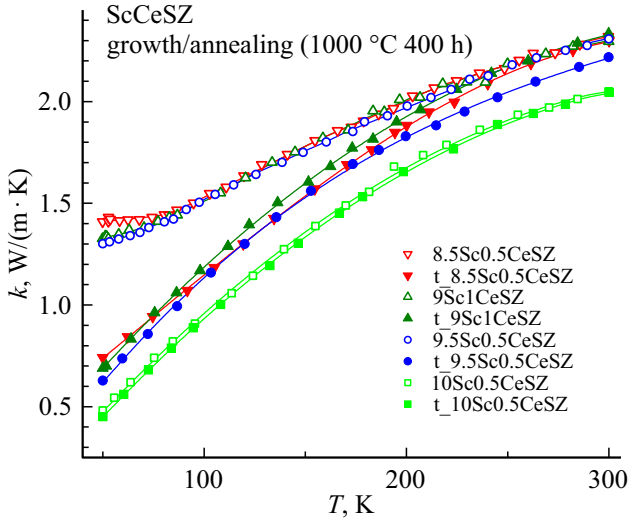


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов ScCeSZ: 8.5Sc0.5CeSZ; 9Sc1CeSZ; 9.5Sc0.5CeSZ и 10Sc0.5CeSZ до и после (префикс t_) термообработки.

присутствует ромбоэдрическая фаза в смеси с кубической [31,49–50]. В работе [30] была исследована фазовая стабильность и транспортные характеристики кристаллов твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y$ и $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$ ($x = 0.08-0.10$; $y = 0.005-0.010$; $z = 0.005-0.02$) после отжига при температуре 1000 °C в течение 400 h. Рентгеноструктурные и рамановские исследования фазового состава кристаллов, со-легированных скандием и церием, показали, что отжиг приводит к изменению фазового состава. В кристаллах, в которых ранее присутствовали только тетрагональная и кубическая фазы, появляется фаза ромбоэдрическая. При отжиге кристаллов 9Sc1CeSZ, 9.5Sc0.5CeSZ появление ромбоэдрической фазы происходит за счет уменьшения концентрации кубической фазы, а содержание тетрагональной фазы практически не изменяется [30].

На рис. 3 приведены спектры комбинационного рассеяния кристаллов ScCeSZ до и после отжига, на которых проводились исследования влияния отжига на теплопроводность.

Можно видеть, как после отжига изменяются спектры КРС, что указывает на изменения фазового состава кристаллов. Кристаллы 8.5Sc0.5CeSZ, имеющие после роста спектр КРС, близкий к спектру кристаллов 9Sc1CeSZ, после отжига имеют спектр, более характерный для тетрагональной структуры, в котором линии ромбоэдрической структуры практически отсутствуют. Для кристаллов же 9Sc1CeSZ линии спектра КРС, характерные для ромбоэдрической структуры, отчетливо просматриваются в диапазоне 500–607 cm^{-1} [50]. Спектры КРС кристаллов 10Sc0.5CeSZ практически не меняются после отжига, что свидетельствует о сохранении фазового состава, представляющего смесь ромбоэдрической и кубической фаз [50].

Таким образом, в результате длительного отжига (400 h) при температуре 1000 °C появление в твердых растворах 8.5Sc0.5CeSZ, 9Sc1CeSZ, 9.5Sc0.5CeSZ локальных областей, имеющих в результате упорядочения кислородных вакансий структуры, близкие к структуре ромбоэдрической и тетрагональной фаз, вызывает умень-

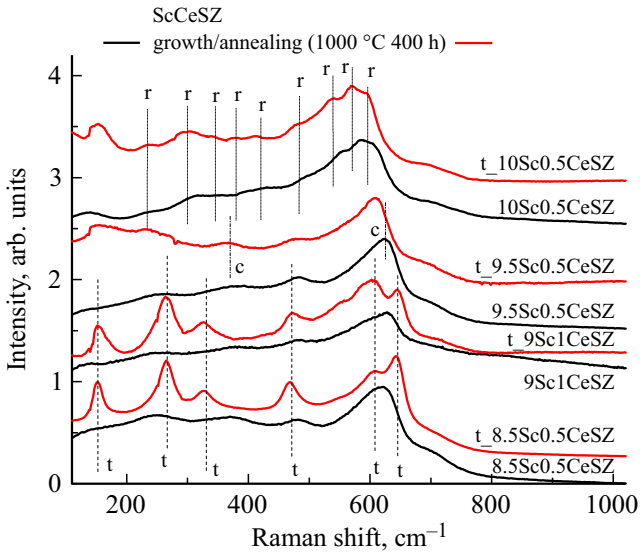


Рис. 3. Спектры КРС кристаллов ScCeSZ до и после отжига при температуре 1000 °C в течение 400 h (r — ромбоэдрическая фаза, t — тетрагональная фаза, c — кубическая фаза).

шение теплопроводности этих кристаллов при низких температурах и повышение крутизны температурной зависимости теплопроводности. Более заметное увеличение содержания ромбоэдрической фазы в кристаллах 9.5Sc0.5CeSZ после отжига приводит к снижению теплопроводности и при температуре 300 K. Для кристаллов 10Sc0.5CeSZ, имеющих наименьшую теплопроводность среди исследованных кристаллов, присутствие ромбоэдрической и кубической фаз как после роста, так и после отжига, приводит к тому, что теплопроводность и характер ее температурной зависимости практически не меняются после отжига.

При одинаковом суммарном содержании легирующих примесей оксидов скандия и церия в кристаллах 9Sc1CeSZ и 9.5Sc0.5CeSZ, увеличение содержания оксида скандия и уменьшение содержания оксида церия приводит к более существенным изменениям фазового состава после отжига и, соответственно, теплопроводности (таблица 2, рис. 2). В соответствии с результатами количественного определения фазового состава методом рентгеновской дифракции [30], в кристаллах 9Sc1CeSZ после отжига появляется до ~ 5 wt.% ромбоэдрической фазы за счет снижения содержания кубической фазы от ~ 15 до 10 wt.%. А для кристаллов 9.5Sc0.5CeSZ эти изменения более существенны. Содержание ромбоэдрической фазы в кристаллах 9.5Sc0.5CeSZ после отжига составляет до ~ 15 wt.%, а содержание кубической фазы уменьшается от ~ 20 до 5 wt.%. Бóльшее содержание ромбоэдрической фазы после отжига в кристаллах 9.5Sc0.5CeSZ, чем в кристаллах 9Sc1CeSZ, приводит к тому, что теплопроводность кристаллов 9.5Sc0.5CeSZ понижается во всем исследованном диапазоне температур, а теплопроводность кристаллов 9Sc1CeSZ при температурах 200–300K после отжига практически не меняется.

Было исследовано влияние отжига на плотность кристаллов (таблица 1). в серии кристаллов ScCeSZ добавление оксида скандия (плотность 3.864 g/cm^3) к диоксиду циркония (плотность 5.68 g/cm^3) снижает плотность материала, а со-легирование оксидом церия (плотность 7.65 g/cm^3) ее увеличивает. На величину плотности влияет структурный тип твердого раствора. Среди присутствующих в кристаллах ScCeSZ кубической, ромбоэдрической и тетрагональной фаз наибольшая плотность принадлежит последней. Поэтому плотность кристаллов 10Sc0.5CeSZ, содержащих в составе кубическую и ромбоэрическую фазы, ниже, чем плотность кристаллов 8.5Sc0.5CeSZ и 9.5Sc0.5CeSZ, основное содержание в которых составляет тетрагональная фаза [31,48–49]. После отжига плотность кристаллов 8.5Sc0.5CeSZ практически не изменилась, поскольку в кристаллах сохранилась преимущественно тетрагональная фаза. Для остальных кристаллов появление ромбоэдрической фазы приводит к снижению плотности после отжига. Кроме того, в результате отжига часть катионов церия изменила свое валентное состояние $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$, что связано с изменением ионного радиуса катиона церия и снижением числа кислородных вакансий. Это также может приводить к изменениям плотности. CeO_2 имеет бóльшую плотность упаковки и бóльшую плотность, чем Ce_2O_3. Значения плотности для этих оксидов составляют 7.65 и 6.2 g/cm^3 соответственно. Однако концентрация оксида церия в кристаллах мала (0.5 mol.%), а изменение валентного состояния происходит только для части его катионов [43,44], в связи с чем изменения плотности по этой причине после отжига можно считать несущественными.

На рис. 4 и в таблице 3 представлены температурные зависимости теплопроводности кристаллов ScCeYSZ до и после термообработки при температуре 1000 °C в течение 400 h.

Как было отмечено в работах [48–50], дополнительное легирование кристаллов ScCeSZ оксидом иттрия позволяет получить однородные однофазные кубические кристаллы (8Sc0.5Ce2YSZ, 9Sc0.5Ce2YSZ). Кристаллы составов (8–9.5)Sc0.5Ce0.5YSZ имели в своем составе кубическую и тетрагональную фазы. Влияние отжига при 1000 °C в течение 400 h на фазовый состав этих кристаллов и их транспортные характеристики рассмотрено в работе [30]. Отмечено, что отжиг не вызвал принципиальных изменений фазового состава кристаллов ScCeYSZ. За исключением образца 8Sc0.5Ce0.5YSZ, параметры решетки кристаллической структуры после отжига для всех кристаллов остались практически без изменений. В образце 8Sc0.5Ce0.5YSZ (суммарная концентрация солегирующих оксидов равна 9 mol.%) произошло увеличение степени тетрагональности решетки из-за увеличения параметра c и уменьшения параметра a тетрагональной фазы. Эти изменения после отжига объяснены уменьшением размера ионов церия в результате перехода $Ce^{3+} \rightarrow Ce^{4+}$ и уменьшением количества вакансий, вызванных тем, что замена иона Zr^{4+} на ион Ce^{4+} в решетке не требует компенсации заряда [30]. Во всех остальных кристаллах с более высокой общей концентрацией стабилизирующих оксидов параметры решетки после отжига практически не изменились. На рис. 5 приведены спектры КРС кристаллов ScCeYSZ до и после отжига.

Практически для всех кристаллов ScCeYSZ после отжига в спектре КРС увеличилась интенсивность линий, характерных для тетрагональной фазы. Эти линии наиболее выражены в спектре КРС кристаллов 8Sc0.5Ce0.5YSZ и 9Sc0.5Ce0.5YSZ с суммарной концентраций солегирующих оксидов 9 и 10 mol.%. Для кристалла 9Sc0.5Ce2YSZ спектр КРС мало изменился и остался характерным для кубической фазы с дополнительной линией 480 cm^{-1}, что свидетельствует о присутствии после отжига в кристаллах фазы t″, близкой к кубической [30]. В отличие от ScCeSZ, в кристаллах ScCeYSZ после отжига ромбоэдрическая фаза не появляется.

Для кристаллов серии ScCeYSZ дополнительно введенный оксид иттрия с плотностью 5.016 g/cm^3, меньшей, чем у диоксида циркония, оказывает меньшее

Таблица 3. Теплопроводность образцов монокристаллов ScCeYSZ до и после отжига

T, K	k, W/(m · K)									
	8Sc0.5Ce0.5 YSZ		9Sc0.5Ce0.5 YSZ		9.5Sc0.5Ce0.5 YSZ		8Sc0.5Ce2 YSZ		9Sc0.5Ce2 YSZ	
	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг
50	1.54	1.29	1.37	1.08	1.21	1.11	1.19	1.05	1.07	1.00
100	1.63	1.77	1.52	1.47	1.41	1.40	1.40	1.41	1.30	1.31
200	2.12	2.45	2.03	2.08	1.93	1.96	1.93	2.04	1.80	1.86
300	2.42	2.73	2.34	2.40	2.26	2.30	2.25	2.33	2.12	2.17

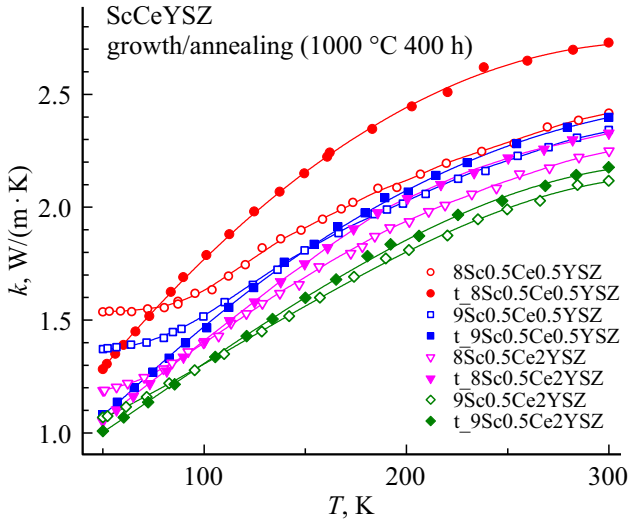


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов ScCeYSZ: 8Sc0.5Ce0.5YSZ; 9Sc0.5Ce0.5YSZ; 8Sc0.5Ce2YSZ; 9Sc0.5Ce2YSZ до и после термообработки.

влияние на плотность кристаллов из-за малых концентраций по сравнению с концентрацией оксида скандия. Определяющим является содержание скандия и фазовый состав кристаллов. После отжига плотность кристаллов меняется не очень существенно и в меньшей степени для кристаллов ScCeSZ (таблица 1).

Температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ до и после термообработки в серии кристаллов ScCeYSZ для состава 9Sc0.5Ce2YSZ практически не изменилась во всем температурном интервале (рис. 4). Наибольшие изменения теплопроводности можно отметить для кристаллов 8Sc0.5Ce0.5YSZ, теплопроводность которых уменьшилась в диапазоне температур 50–70 K и увеличилась в диапазоне 70–300 K, в результате чего существенно изменилась степень температурной зависимости теплопроводности. Эти изменения, видимо, связаны с заметным увеличением содержания тетрагональной фазы в кристалле 8Sc0.5Ce0.5YSZ и упорядочением кислородных вакансий. С увеличением суммарного содержания легирующей примеси в кристаллах ScCeYSZ теплопроводность кристаллов падает. Температурная зависимость теплопроводности после отжига меняется аналогичным образом, как и для 8Sc0.5Ce0.5YSZ, т. е. увеличивается крутизна кривой $k(T)$ и повышается теплопроводность при 300 K после отжига. Но с увеличением суммарной концентрации солегирующих оксидов в кристаллах уменьшается разница теплопроводности до и после отжига (рис. 5, таблица 3).

Таким образом, имеет место различное влияние отжига на теплопроводность кристаллов ScCeSZ и ScCeYSZ. В случае составов ScCeSZ с появлением ромбоэдрической фазы происходит уменьшение теплопроводности в интервале температур 50–200 K, а далее в интервале 200–300 K теплопроводность приближается к ее значениям до отжига. В результате отжига в кристаллах ScCeYSZ увеличивается содержание тетрагональной фазы, и с увеличением температуры до комнатной теплопроводность растет, превышая свои доотжиговые значения. В исследованных образцах ScCeYSZ в результате отжига не отмечено появления ромбоэдрической

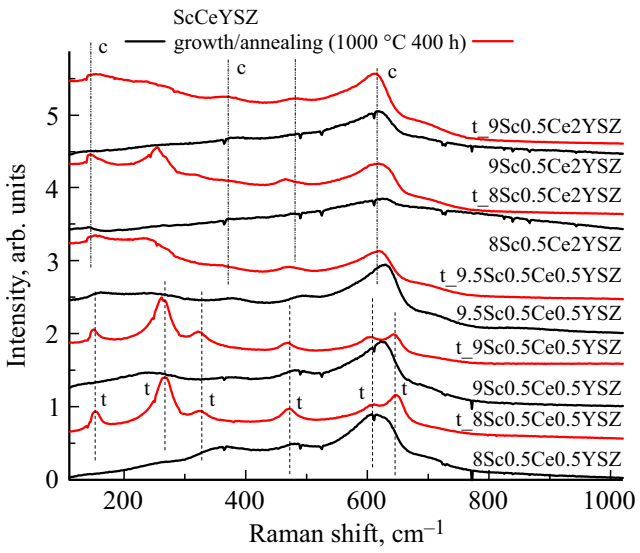


Рис. 5. Спектры КРС кристаллов ScCeYSZ до и после отжига при температуре 1000 °C в течение 400 h.

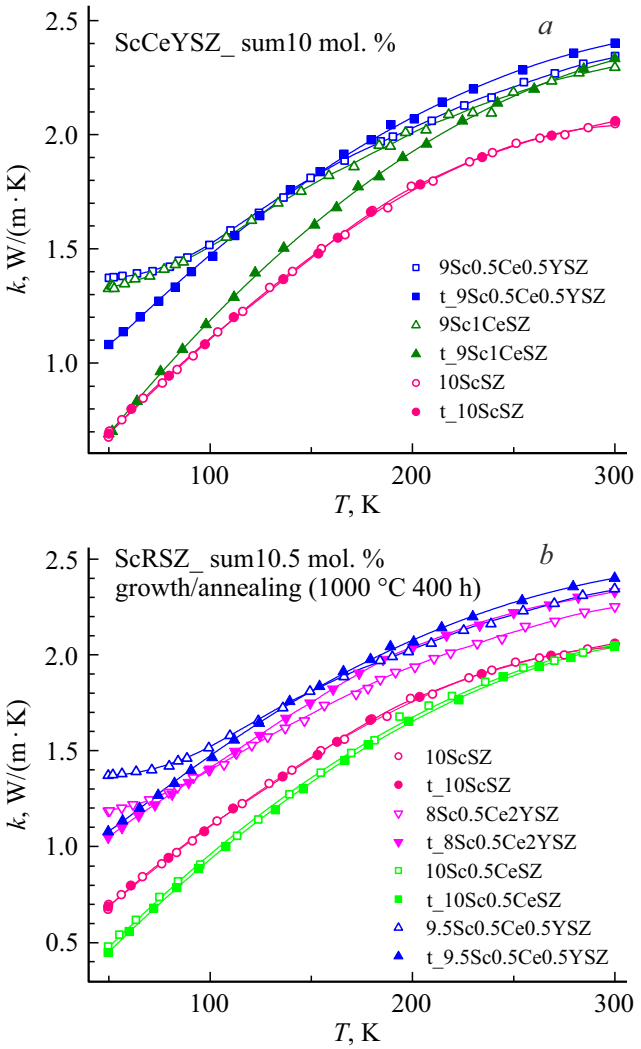


Рис. 6. Сравнение температурных зависимостей теплопроводности до и после отжига при одинаковых суммарных концентрациях легирующих примесей: *a*) 10 mol.%; *b*) 10.5 mol.%.

фазы, а только увеличение содержания тетрагональной фазы и/или локальных областей с упорядочением кислородных вакансий в составах 8Sc0.5Ce0.5YSZ, 9Sc0.5Ce0.5YSZ и 9.5Sc0.5Ce0.5YSZ. В результате этих структурных изменений увеличивается крутизна температурной зависимости $k(T)$ и абсолютные значения теплопроводности k. Наиболее заметна эта тенденция изменения теплопроводности после отжига для кристаллов 8Sc0.5Ce0.5YSZ. С ростом суммарной концентрации легирующей примеси величина изменения теплопроводности при отжиге уменьшается.

На рис. 6 приведено сравнение температурных зависимостей теплопроводности до и после отжига кристаллов ScSZ [31], ScCeSZ и ScCeYSZ при одинаковых суммарных концентрациях легирующих примесей 10 mol.% (рис. 6, *a*) и 10.5 мол.% (рис. 6, *b*).

Хорошо видно, что при суммарном содержании легирующих примесей 10 mol.% (рис. 6, *a*) кристаллы 10ScSZ имеют наименьшую теплопроводность, которая практически не меняется при отжиге. Введение примесей CeO_2 и Y_2O_3 немного увеличивает теплопроводность кристаллов. После отжига образцов ScCeSZ в диапазоне температур 50–100 K она резко снижается до значений, равных теплопроводности кристаллов 10ScSZ. В случае кристаллов ScCeYSZ изменения теплопроводности в низкотемпературной области существенно меньше, а при повышении температуры до комнатной теплопроводность становится немного выше, чем ее значения до отжига.

При содержании легирующих примесей 10.5 mol.% (рис. 6, *b*) кристаллы 10Sc0.5CeSZ демонстрируют теплопроводность ниже, чем 10ScSZ, из-за увеличения содержания легирующих примесей при практически одинаковом фазовом составе [31]. Теплопроводность кристаллов 10Sc0.5CeSZ, как и 10ScSZ, практически не изменилась при отжиге. Следует отметить, что величина изменения теплопроводности кристаллов 8Sc0.5Ce2YSZ и 9.5Sc0.5Ce0.5YSZ (рис. 6, *b*) вследствие отжига меньше, чем в случае кристаллов 9Sc0.5Ce0.5YSZ и 9Sc1CeSZ с суммарным содержанием легирующей примеси 10 mol.% (рис. 6, *a*).

4. Заключение

Исследовано влияние термообработки при 1000 °C в течение 400 h на величину теплопроводности кристаллов, стабилизированных оксидами скандия и церия $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y$, где $x = 0.08-0.1$, $y = 0.005-0.01$, и стабилизированных одновременно оксидами скандия, церия и иттрия $(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$, где $x = 0.08-0.1$, $y = 0.005-0.01$, $z = 0.005-0.02$.

Показано, что воздействие длительного отжига (400 h) при температуре 1000 °C на кристаллы, со-легированные оксидами скандия и церия, $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y$, где $x = 0.08-0.1$, $y = 0.005-0.01$, может приводить к фазовой неустойчивости твердых растворов и соответствующему изменению теплопроводности в зависимости от состава. В случае кристаллов 8.5Sc0.5CeSZ, 9Sc1CeSZ, 9.5Sc0.5CeSZ появление в твердых растворах в результате упорядочения кислородных вакансий локальных областей со структурами, близкими к структурам ромбоэдрической и тетрагональной фаз, вызывает уменьшение теплопроводности при низких температурах (50–100 K). Более заметное увеличение содержания ромбоэдрической фазы в кристаллах 9.5Sc0.5CeSZ после отжига приводит к снижению теплопроводности и при комнатной температуре. Присутствие в кристаллах 10Sc0.5CeSZ ромбоэдрической и кубической фаз до и после отжига показывает слабость влияния отжига на теплопроводность и сохраняет ее минимальные, среди других исследованных составов, значения.

Исследование кристаллов, со-легированных оксидами скандия, церия и иттрия,

$(ZrO_2)_{1-x-y-z}(Sc_2O_3)_x(CeO_2)_y(Y_2O_3)_z$, где $x=0.08-0.1$, $y=0.005-0.01$, $z=0.005-0.02$, показало, что дополнение стабилизирующего состава иттрием повышает их фазовую устойчивость и позволяет уменьшить влияние отжига на теплопроводность. При отжиге кристаллов ScCeSZ с появлением ромбоэдрической фазы происходит уменьшение низкотемпературной теплопроводности. В кристаллах ScCeYSZ в результате отжига не отмечено появления ромбоэдрической фазы, а только увеличение содержания тетрагональной фазы и/или локальных областей с упорядочением кислородных вакансий. В результате этих структурных изменений в кристаллах ScCeYSZ увеличивается крутизна температурной зависимости теплопроводности и ее абсолютные значения. В наибольшей степени этот эффект наблюдается для состава 8Sc0.5Ce0.5YSZ. С ростом суммарной концентрации легирующих примесей влияние отжига на теплопроводность снижается.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (код научной темы FZRS-2025-0001) в рамках Государственного задания Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования „Национального исследовательского Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарёва“ с использованием оборудования Центров коллективного пользования Федерального исследовательского центра „Института общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук“ и Брянский государственный университет им. академика И.Г. Петровского.

Конфликт интересов

Авторы подтверждают, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] J. Chevalier, A. Liens, H. Reveron, F. Zhang, P. Reynaud, T. Douillard, L. Preiss, V. Sergo, V. Lughi, M. Swain, N. Courtois. J. Am. Ceram. Soc. **103**, *3*, 1482 (2020).
[2] M. Sabzi, S.M. Dezfuli, Z. Balak. Int. J. Min. Met. Mater. **26**, *8*, 1020 (2019).
[3] F. Kazemi, F. Arianpour, M. Taheri, A. Saberi, H.R. Rezaie. Int. J. Min. Met. Mater. **27**, *5*, 693 (2020).
[4] E. Peng, X. Wei, U. Garbe, D. Yu, B. Edouard, A. Liu, J. Ding. J. Mater. Sci. **53**, *1*, 247 (2018).
[5] Q. Li, X. Hao, Y. Gui, H. Qiu, Y. Ling, H. Zheng, M. Omran, L. Gao, J. Chen, G. Chen. Ceram. Int. **47**, *19*, 27188 (2021).
[6] C. Piconi, G. Maccauro. Biomater. **20**, *1*, 1 (1999).
[7] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. J. Am. Ceram. Soc. **83**, *3*, 461 (2000).
[8] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke. J. Am. Ceram. Soc. **92**, *9*, 1901 (2009).
[9] B. Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest. J. Eur. Ceram. Soc. **24**, *7*, 2031 (2004).
[10] M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. Solid State Ionics **86–88**, *Part 2*, 1131 (1996).
[11] Y. Suzuki. Solid State Ionics **81**, *3–4*, 211 (1995).
[12] T. Götsch, W. Wallisch, M. Stöger-Pollach, B. Klötzer, S. Penner. AIP Advances **6**, *2*, 025119 (2016).
[13] M. Chen, B. Hallstedt, L.J. Gauckler. Solid State Ionics **170**, *3–4*, 255 (2004).
[14] E.R. Andrievskaya. J. Eur. Ceram. Soc. **28**, *12*, 2363 (2008).
[15] C. Wang. PhD Thesis. Max-Planck-Institut für Metallforschung, Stuttgart (2006). 169 p.
[16] N.R. Rebollo, A.S. Gandhi, C.G. Levi. In: High Temperature Corrosion and Materials Chemistry IV / Eds E. Opila, P. Hou, T. Maruyama, B. Pieraggi, E. Wuchina. Electrochem. Soc. Proc. **PV-2003-16**, 431 (2003).
[17] L. Li, O. Van der Biest, S.-G. Huang, J. Vleugels, P.-L. Wang. J. Shanghai Univ. (English Edition), **10**, *1*, 65 (2006).
[18] R. Ruh, H.J. Garrett, R.F. Domagala, V.A. Patel. J. Am. Ceram. Soc. *60*, *9–10*, 399 (1977).
[19] T.-S. Sheu, J. Xu, T.-Y. Tien. J. Am. Ceram. Soc. **76**, *8*, 2027 (1993).
[20] M. Bahamirian, S.M.M. Hadavi, M.R. Rahimipour, M. Farvizi, A. Keyvani. Metall. Mater. Trans. A **49**, *6*, 2523 (2018).
[21] K. Bobzin, L. Zhao, M. Öte, T. Königstein. Surf. Coatings Technol. **366**, 349 (2019).
[22] X. Wei, G. Hou, Y. An, P. Yang, X. Zhao, H. Zhou, J. Chen. Ceram. Int. **47**, *5*, 6875 (2021).
[23] S. Lawson. J. Eur. Ceram. Soc. **15**, *6*, 485 (1995).
[24] C. Pecharromán, J.F. Bartolomé, J. Requena, J.S. Moya, S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, R. Torrecillas. Adv. Mater. **15**, *6*, 507 (2003).
[25] S.P.S. Badwal. Solid State Ionics **143**, *1*, 39 (2001).
[26] W. Araki, T. Koshikawa, A. Yamaji, T. Adachi. Solid State Ionics **180**, *28–31*, 1484 (2009).
[27] G. Di Girolamo, C. Blasi, M. Schioppa, L. Tapfer. Ceram. Int. **36**, *3*, 961 (2010).
[28] H. Liu, S. Li, Q. Li, Y. Li. Mater. Design **31**, *6*, 2972 (2010).
[29] D.A. Agarkov, M.A. Borik, V.T. Bublik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, V.A. Kolotygin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, N.Yu. Tabachkova. J. Alloy. Compd. **791**, 445 (2019).
[30] Д.А. Агарков, М.А. Борик, Г.М. Кораблева, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, П.А. Попов, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова. ФТТ **62**, *12*, 2093 (2020). [D.A. Agarkov, M.A. Borik, G.M. Korableva, A.B. Кулебякин, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Popov, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova. Phys. Solid State **62**, *12*, 2357 (2020).]
[31] Q.-L. Li, X.-Z. Cui, S.-Q. Li, W.-H. Yang, C. Wang, Q. Cao. J. Therm. Spray Technol. **24**, *1–2*, 136 (2015).
[32] L. Sun, H. Guo, H. Peng, S. Gong, H. Xu. Progr. Natur. Sci. **23**, *4*, 440 (2013).
[33] S. Raghavan, H. Wang, W.D. Porter, R.B. Dinwiddie, M.J. Mayo. Acta Materialia **49**, *1*, 169 (2001).
[34] Z.Z. Wang, Y. Bai, W. Fan, Y. Gao, Q. Liu, R.J. Wang, W.Z. Tao, F. Ma. Comput. Mater. Sci. **174**, 109478 (2020).
[35] W. Fan, Y. Bai, Z.Z. Wang, J.W. Che, Y. Wang, W.Z. Tao, R.J. Wang, G.Y. Liang. J. Eur. Ceram. Soc. **39**, *7*, 2389 (2019).
[36] W. Fan, Z.Z. Wang, Y. Bai, J.W. Che, R.J. Wang, F. Ma, W.Z. Tao, G.Y. Liang. J. Eur. Ceram. Soc. **38**, *13*, 4502 (2018).

[37] F. Yang, X. Zhao, P. Xiao. Acta Materialia **60**, *3*, 914 (2012).
[38] X. Huang, D. Wang, M. Lamontagne, C. Moreau. Mater. Sci. Eng. B **149**, *1*, 63 (2008).
[39] R. Ahmadi-Pidani, R. Shoja-Razavi, R. Mozafarinia, H. Jamali. Ceram. Int. **38**, *8*, 6613 (2012).
[40] М.А. Борик, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Попов, Ф.О. Милович, Н.Ю. Табачкова. ФТТ **61**, *12*, 2390 (2019). [M.A. Borik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, P.A. Popov, V.A. Myzina, F.O. Milovich, N.Yu. Tabachkova. Phys. Solid State **61**, *12*, 2397 (2019).]
[41] P.A. Popov, A.A. Sidorov, E.A. Kul'chenkov, A.M. Anishchenko, I.C. Avetissov, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov. Ionics **23**, *1*, 233 (2017).
[42] M.A. Borik, R.M. Eremina, E.E. Lomonova, V.A. Myzina, V.V. Osiko, I.I. Fazlizhanov, V.A. Shustov, I.V. Yatsyk. Modern Electron. Mater. **3**, *3*, 95 (2017).
[43] D. Agarkov, M. Borik, G. Eliseeva, A. Kulebyakin, E. Lomonova, F. Milovich, V. Myzina, Y. Parkhomenko, E. Skryleva, N. Tabachkova. Crystals **10**, *1*, 49 (2020).
[44] V.M. Orera, R.I. Merino, F. Peñ a. Solid State Ionics **72**, *2*, 224 (1994).
[45] П.А. Попов, П.П. Федоров, В.А. Конюшкин, А.Н. Накладов, С.В. Кузнецов, В.В. Осико, Т.Т. Басиев. Докл. РАН **421**, *5*, 614 (2008).
[46] M. Févre, A. Finel, R. Caudron, R. Mévrel. Phys. Rev. B **72**, *10*, 104118 (2005).
[47] D.A. Agarkov, M.A. Borik, V.T. Bublik, S.I. Bredikhin, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, N.Yu. Tabachkova. Solid State Ionics **322**, 24 (2018).
[48] M.A. Borik, A.S. Chislov, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, V.A. Kolotygin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, N.Yu. Tabachkova. Data in Brief **25**, 104061 (2019).
[49] D.A. Agarkov, M.A. Borik, S.I. Bredikhin, I.N. Burmistrov, G.M. Eliseeva, V.A. Kolotygin, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova, T.V. Volkova. J. Materiomics **5**, *2*, 273 (2019).
[50] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. J. Am. Ceram. Soc. **81**, *11*, 2885 (1998).

Редактор Е.В. Толстякова