

Теплопроводность кубических монокристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидом иттрия

© М.А. Борик¹, Т.В. Волкова², А.В. Кулебякин¹, И.Е. Курицына³, Е.Е. Ломонова¹, В.А. Мызина¹, Ф.О. Милович⁴, П.А. Рябочкина², Н.Ю. Табачкова^{1,4}, А.И. Зенцова⁵, П.А. Попов⁵

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия

² Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, Саранск, Россия

³ Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка, Россия

⁴ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия

⁵ Брянский государственный университет им. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

Поступила в Редакцию 23 августа 2019 г.

В окончательной редакции 23 августа 2019 г.

Принята к публикации 3 сентября 2019 г.

Исследована температурная зависимость теплопроводности кубических монокристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидом иттрия от 8 до 40 mol.% в интервале температур 50–300 К. Анализ данной зависимости выполнен с учетом фазового состава, особенностей локальной структуры и электрофизических характеристик этих монокристаллов.

Ключевые слова: диоксид циркония, теплопроводность, упорядочение дефектов.

DOI: 10.21883/FTT.2020.01.48759.571

1. Введение

Для технического применения материалов на основе диоксида циркония весьма важной является информация об их теплофизических характеристиках, в частности теплопроводности, данные о которых в литературных источниках ограничены. Значения теплопроводности таких материалов широко варьируются в зависимости от вида и концентрации стабилизирующих оксидов и дополнительно введенных легирующих добавок. Кроме того, существует зависимость характеристик материала от способа и режимов его получения. Это касается, в первую очередь, керамических материалов, для которых в зависимости от способа синтеза меняются размер зерен, протяженность их границ, распределение компонентов твердого раствора между зернами и границами и т.д. В соответствии с этим, исследование монокристаллических образцов твердых растворов на основе диоксида циркония позволяет получить более однозначную информацию о зависимости теплофизических характеристик от структурных особенностей кристаллической решетки.

Ранее нами была исследована теплопроводность в интервале температур 50–300 К монокристаллических образцов твердых растворов с тетрагональной структурой $ZrO_2-Y_2O_3$, в которых концентрация оксида иттрия изменялась в интервале от 0.5 до 8 mol.% [1]. Было показано, что значения теплопроводности монокристал-

лических твердых растворов широко варьируются в зависимости от содержания стабилизирующей примеси оксида иттрия и они значительно выше соответствующих величин для керамических аналогов [2–6].

Известно несколько работ, в которых исследовалась теплопроводность монокристаллических образцов $ZrO_2-Y_2O_3$ с высоким содержанием стабилизирующей примеси Y_2O_3 . Однако в отношении выявленного характера концентрационной зависимости теплопроводности они являются противоречивыми. По данным [7], переход от 8 mol.% Y_2O_3 до 17.6 mol.% Y_2O_3 сопровождается снижением на 1/10 теплопроводности при $T = 300$ К, и наблюдается инверсия графиков температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ в области $T \sim 90$ К. Шеллинг и Филлпот [8] теоретически, методом молекулярно-динамического моделирования, выявили монотонное снижение высокотемпературной теплопроводности при увеличении содержания Y_2O_3 от 4 до 20 mol.%. Авторы работы [9] ссылаются на частное сообщение Хассельмана с сотрудниками о росте связанной с теплопроводностью температуропроводности кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$ при увеличении концентрации Y_2O_3 от 16 до 37 wt.% (от 9.4 до 24.2 mol.%).

В указанных работах, а также в [10,11] отмечается слабость температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ концентрированных твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ в области температур выше комнатной.

Теплопроводность образцов монокристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0.08-0.40$

T, К	k, W/(m · K)							
	x = 0.08	x = 0.10	x = 0.12	x = 0.14	x = 0.15	x = 0.20	x = 0.35	x = 0.40
50	1.20	1.17	1.35	1.25	1.36	2.20	5.97	6.00
100	1.43	1.39	1.54	1.46	1.53	2.21	3.84	3.95
200	1.98	1.89	1.98	1.96	2.04	2.37	2.85	3.00
300	2.38	2.30	2.38	2.34	2.40	2.48	2.64	2.81

Описанные выше результаты свидетельствуют о целесообразности дальнейших исследований теплопроводности твердых растворов на основе диоксида циркония.

Целью настоящей работы являлось исследование температурной зависимости теплопроводности кубических монокристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидом иттрия от 8 до 40 mol.% в интервале температур 50–300 К.

2. Экспериментальная часть

Кубические кристаллы $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0.08-0.40$, выращивались направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере [12–14]. Был использован водоохлаждаемый холодный контейнер диаметром 130 мм, частота высокочастотного генератора для прямого нагрева диэлектрика в холодном контейнере равнялась 5.28 МГц, скорость опускания контейнера с расплавом относительно индуктора при кристаллизации составляла 10 мм/ч. Для обозначения кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ в тексте используется традиционная аббревиатура YSZ (иттрием стабилизированный диоксид циркония — Yttrium stabilized zirconia), перед которой цифрой обозначено содержание оксида иттрия в mol.%.

Измерения теплопроводности проводились на образцах, вырезанных параллельно оси роста, имеющих произвольную кристаллографическую ориентацию.

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

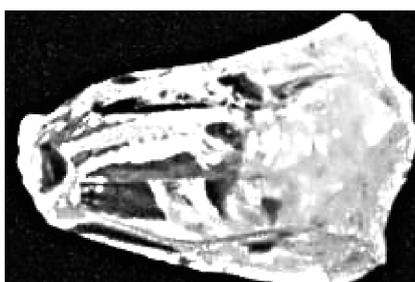
ше комнатной температуры измерения теплопроводности проводились динамическим методом на измерителе теплопроводности ИТЛ-400 с погрешностью в пределах $\pm 10\%$.

3. Результаты и обсуждение

Выращенные монокристаллы YSZ были прозрачными и однородными, имели размеры от 5 до 20 мм в поперечном сечении и высотой от 30 до 40 мм. При скорости роста 10 мм/ч с увеличением концентрации оксида иттрия более 20 mol.% размеры поперечного сечения монокристаллов уменьшались (рис. 1).

Температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ монокристаллов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$, где $x = 0.08, 0.10, 0.12, 0.14, 0.15, 0.20, 0.35, 0.40$, представлены на рис. 2, а значения теплопроводности — в таблице.

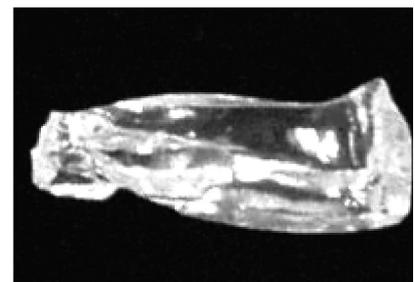
Видно, что для кристаллов с содержанием оксида иттрия $x = 0.08-0.15$ значения теплопроводности близки, а при увеличении температуры теплопроводность растет незначительно. Величины теплопроводности этих кристаллов наименьшие в исследуемом диапазоне концентраций. При изменении температуры от 50 до 300 К значения теплопроводности меняются от $\sim 1.2-1.4$ до ~ 2.4 W/(m · K). Разница в теплопроводности этих составов заметна только при температуре 50 К, при которой видно, что теплопроводность кристаллов 12YSZ и 15YSZ немного выше, чем теплопроводность кристаллов 8YSZ, 10YSZ и 14YSZ. Теплопроводность кристаллов 20YSZ выше, чем теплопроводность кристаллов с содержанием оксида иттрия от $x = 0.08$ до 0.15, причем изменение ее с температурой в интервале от 50 до 300 К



8 mol. %



15 mol. %



40 mol. %

Рис. 1. Внешний вид кристаллов.

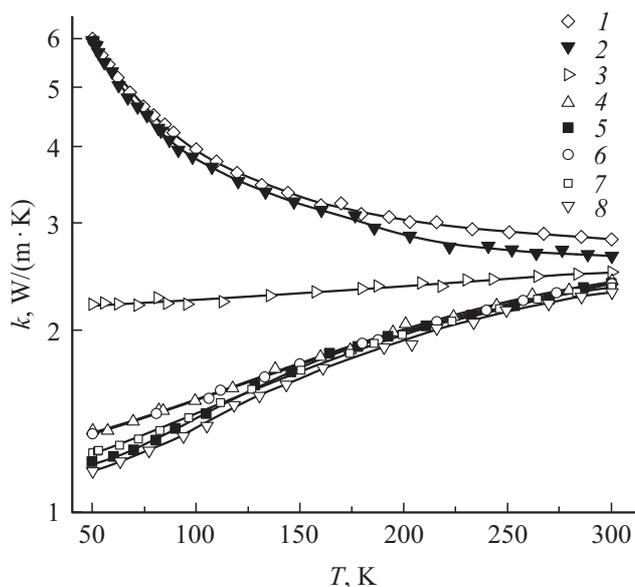


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ монокристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ где $x = 0.40$ (1), 0.35 (2), 0.20 (3), 0.15 (4), 0.08 (5), 0.12 (6), 0.14 (7), 0.10 (8).

практически отсутствует. При дальнейшем увеличении концентрации оксида иттрия существенно меняется величина и характер температурной зависимости теплопроводности. Для кристаллов 35YSZ и 40YSZ величина теплопроводности при 50 К увеличивается в ~ 6 раз и с увеличением температуры снижается, приближаясь при 300 К к значениям теплопроводности кристаллов остальных составов.

Принципиально разный характер температурной зависимости теплопроводности для твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, где $x = 0.08-0.15$ и при $x = 0.35-0.40$, можно объяснить следующим образом. С одной стороны, рост концентрации фононов при увеличении температуры должен приводить к росту теплопроводности. С другой — увеличение концентрации фононов будет способствовать усилению фонон-фононного рассеяния и приводить к уменьшению длины их свободного пробега. В свою очередь, уменьшение длины свободного пробега будет обеспечивать уменьшение теплопроводности. Эти два конкурирующих фактора и будут определять температурный ход теплопроводности. При невысоких концентрациях фононов будет доминировать первый фактор, и теплопроводность будет возрастать с ростом температуры. При достижении концентрации фононов определенной величины доминирующим будет второй фактор. В соответствии с этим теплопроводность с ростом температуры, достигнув максимума, начнет убывать.

Если в диэлектрике с разупорядоченной структурой имеют место структурно упорядоченные области с наличием ближнего порядка, размеры которых соизмеримы с атомными, рассеяние фононов на границе этих областей будет преобладать при различных значениях темпера-

тур. 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.

Характер зависимостей теплопроводности от температуры для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, где $x = 0.08-0.15$ (рис. 2), свидетельствует о том, что для них доминирующим является первый фактор.

Для кристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, где $x = 0.35-0.40$, количество анионных вакансий возрастает. В работе [16] нами показано, что для данных твердых растворов возрастает относительная доля позиций ионов Y^{3+} , имеющих вакансию в первой координационной сфере, а также имеются позиции Y^{3+} , которые содержат две кислородные вакансии в ближайшей координационной сфере, расположенные вдоль диагонали на грани кубической кислородной ячейки. Кроме того, в данных кристаллах выявлены позиции Y^{3+} , имеющие вакансии как в первой, так и в ближайших к ней координационных сферах. Таким образом, количество дефектных комплексов, образованных с участием кислородных вакансий в кристаллах $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, где $x = 0.35-0.40$, значительно выше, нежели в кристаллах с $x = 0.08-0.15$. Данный факт должен привести к значительному рассеянию фононов на этих дефектных комплексах.

Выявленное в настоящей работе уменьшение теплопроводности в области температур от 50 до 200 К для твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, где $x = 0.35-0.40$, по-видимому, обусловлено тем, что при увеличении числа фононов в них значительным образом будет возрастать интенсивность фонон-фононного рассеяния на описанных выше дефектных комплексах и уменьшаться длина свободного пробега фононов. В области температур 200–300 К рассеяние фононов на дефектах структуры будет доминирующим, что обеспечит независимость длины свободного пробега фононов от температуры. Это хорошо видно на температурной зависимости теплопроводности $k(T)$ монокристаллов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$, где $x = 0.35-0.40$, в области температур 200–300 К.

Температурная зависимость теплопроводности кристалла 20YSZ имеет промежуточный характер между зависимостями $k(T)$ кристаллов с содержанием оксида иттрия от 8 до 15 mol.% и с его содержанием от 35 до 40 mol.%. Это обусловлено тем, что при данных концентрациях начинают формироваться дефектные комплексы, состоящие из катиона с вакансиями в первой и ближайшей к ней координационных сферах, а также комплексы с двумя кислородными вакансиями в ближайшей координационной сфере. Но их относительные доли еще малы, что и показывает промежуточный характер температурной зависимости теплопроводности.

На рис. 3 приведен график концентрационной зависимости теплопроводности $k(x)$ твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$. Для полноты картины здесь добавлены две точки — для составов с содержанием 43.5

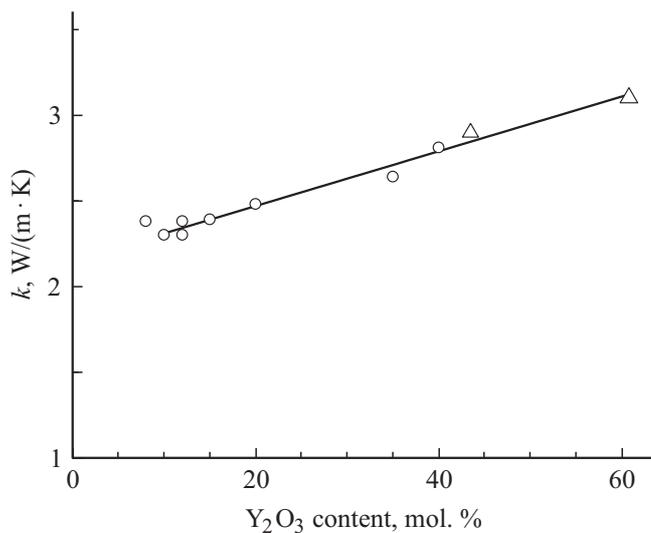


Рис. 3. Концентрационная зависимость теплопроводности твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ при $T = 300 \text{ K}$.

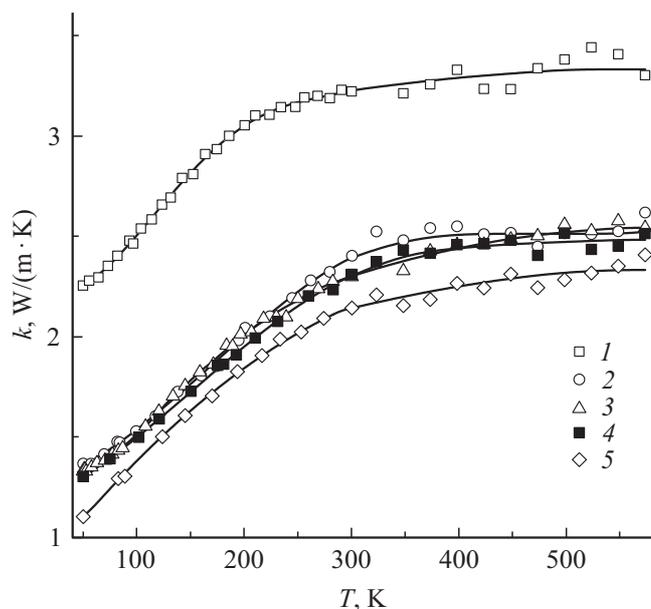


Рис. 4. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов ZrO_2 с различным стабилизирующим составом в интервале температур 50–573 K: 1.7Sc2YSZ (1), 15YSZ (2), 9Sc1CeSZ (3), 12YSZ (4), 9Y1CeSZ (5).

и 60.8 mol.% Y_2O_3 из [7]. Этот график демонстрирует проявление упорядочения дефектов в исследованных твердых растворах.

Что касается характера выявленной зависимости, то начиная с 10 mol.%, она удовлетворительно описывается линейной функцией $k(x) = 0.016x + 2.148$ ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, x — в mol.%).

Выявленные в настоящей работе закономерности температурных зависимостей теплопроводности от концентрации стабилизирующего оксида иттрия коррелируют с

результатами исследований влияния локальной структуры на удельную электропроводность твердых растворов $\text{ZrO}_2\text{—Y}_2\text{O}_3$ в исследуемом диапазоне концентраций [16]. Так, при увеличении концентрации кислородных вакансий и, соответственно, числа дефектных комплексов различных типов электропроводность твердых растворов уменьшается, поскольку они служат „ловушками“ кислородных вакансий, снижая их подвижность.

Результаты измерений теплопроводности образцов диоксида циркония с различным составом стабилизирующих оксидов в широком температурном интервале представлены на рис. 4. Полученные на двух различных установках результаты в области сопряжения температурных областей вполне совместимы. Однако в области температуры выше комнатной теплопроводность во всех исследованных случаях практически постоянна, что соответствует указанным выше литературным данным.

4. Заключение

Температурные зависимости теплопроводности кубических кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия в диапазоне концентраций от 8 до 40 mol.%, различны для разных интервалов концентрации стабилизирующего оксида, что отражает структурные изменения твердых растворов при увеличении концентрации кислородных вакансий, вызванных гетеро-валентным замещением катионов циркония катионами стабилизирующего оксида. Изменения теплопроводности кубических кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, в зависимости от состава коррелируют с изменениями электропроводности, которая также связана со структурными изменениями твердого раствора.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 18-02-00566 и Госзадания № 3.8326.2017/8.9 на оборудовании Центров коллективного пользования Института общей физики РАН и Брянского государственного университета.

Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] П.А. Попов, В.Д. Соломенник, Е.Е. Ломонова, М.А. Борик, В.А. Мызина. ФТТ **54**, 615 (2012).
- [2] S.A. Tsipas. J. Eur. Ceram. Soc. **30**, 61 (2010).
- [3] P. Heydt, C. Luo, D.R. Clarke. J. Am. Ceram. Soc. **84**, 1539 (2001).
- [4] D.P.H. Hasselman, L.F. Johnson, L.D. Bentsen, R. Syed, H.L. Lee, M.V. Swain. Am. Ceram. Soc. Bull. **66**, 799 (1987).

- [5] S. Raghavan, H. Wang, R.B. Dinwiddie, W.D. Porter, M.J. Mayo. *Scripta Mater.* **39**, 1119 (1998).
- [6] D.D. Hass, A.J. Slifka, H.N.G. Wadley. *Acta Mater.* **49**, 973 (2001).
- [7] J.-F. Bisson, D. Fournier, M. Poulain, O. Lavigne, R. Mevrel. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 1993 (2000).
- [8] P. Schelling, S.R. Phillpot. *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 2997 (2001).
- [9] G.E. Youngblood, R.W. Rice, R.I. Ingel. *J. Am. Ceram. Soc.* **71**, 255 (1988).
- [10] K.W. Schlichting, N.P. Padture, P.G. Klemens. *J. Mater. Sci.* **36**, 3003 (2001).
- [11] A.J. Slifka, B.J. Filla, J.K. Stalick. Thermal conductivity 25. Thermal expansion 13: joint conferences / Ed. C. Uher, D. Morelli. In: *Proc. Conf.* (1999). P. 147.
- [12] Ю.С. Кузьминов, Е.Е. Ломонова, В.В. Осико. Тугоплавкие материалы из холодного тигля. Наука, М. (2004). 372 с.
- [13] V.V. Osiko, M.A. Borik, E.E. Lomonova. In: *Springer Handbook of Crystal Growth* / Ed. G. Dhanaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (2010). P. 433.
- [14] E.E. Lomonova, V.V. Osiko. In: *Crystal Growth Technology* / Ed. H.J. Scheel, T. Fukuda. John Wiley & Sons, Chichester, England (2003). P. 461.
- [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, Т.В. Волкова, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.Н. Чабушкин. *Оптика и спектроскопия* **122**, 4, 599 (2017).

Редактор Ю.Э. Китаев