

08,16,19

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

© Д.А. Агарков^{1,3,6}, М.А. Борик¹, Г.М. Кораблева³, А.В. Кулебякин¹, И.Е. Курицына³, Е.Е. Ломонова¹, Ф.О. Милович⁴, В.А. Мызина¹, П.А. Попов⁵, П.А. Рябочкина², Н.Ю. Табачкова^{1,4}

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. акад. И.Г. Петровского, Брянск, Россия

⁶ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет), Долгопрудный, Московская обл., Россия

E-mail: tfbgubry@mail.ru

Поступила в Редакцию 28 июля 2020 г.

В окончательной редакции 28 июля 2020 г.

Принята к публикации 30 июля 2020 г.

Исследовано влияние термообработки при 1000°C в течение 400 h на величину теплопроводности кристаллов, стабилизированных оксидом скандия, $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ($x = 0.08-0.10$), и совместно оксидами скандия и иттрия, $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ ($x = 0.003-0.20$; $y = 0.02-0.025$). Для кристаллов диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, наиболее заметные изменения теплопроводности касаются кристаллов 9ScSZ, в которых происходят изменения фазового состава, и появляется заметное количество ромбоэдрической фазы. Для кристаллов 8ScSZ эти изменения менее заметны и вызваны преимущественно упорядочением кислородных вакансий и изменениями микроструктуры образцов, а для кристаллов 10ScSZ практически отсутствуют. Минимальное значение электропроводности имеют кристаллы 10ScSZ, как до, так и после отжига, что определяется наибольшим содержанием оксида скандия в твердом растворе. Небольшие изменения теплопроводности касаются кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония, солегированного оксидами скандия и иттрия. Для кубических кристаллов 8Sc2YSZ и 10Sc2YSZ изменения в величине теплопроводности, характере температурной зависимости теплопроводности и фазовом составе кристаллов практически отсутствуют. Введение в твердые растворы на основе диоксида циркония наряду с оксидом скандия оксида иттрия позволяет повысить стабильность их фазового состава и структурно зависящих тепло- и электрофизических характеристик.

Ключевые слова: диоксид циркония, монокристаллы, отжиг, теплопроводность, изменения микроструктуры.

DOI: 10.21883/FTT.2020.12.50213.160

1. Введение

Высокотемпературные материалы на основе диоксида циркония широко используются в технике в качестве твердых электролитов в различных электрохимических устройствах, в качестве термобарьерных покрытий компонентов газотурбинных и дизельных двигателей с целью повышения их рабочей температуры и энергоэффективности [7,8], в качестве конструктивных элементов, способных работать при высоких температурах в окислительных средах [1–9]. Для многих применений материалов на основе диоксида циркония требуется знание их теплофизических характеристик.

Рабочими условиями эксплуатации таких материалов часто являются повышенные температуры и окислительные среды. Старению материалов в условиях, приводящих к изменению их фазового состава, структуры и физико-химических свойств посвящено довольно большое число работ [10–16]. Исследовано изменение теплофизических характеристик материалов на основе диоксида циркония при воздействии высоких температур [14–16]. На процессы старения большое влияние оказывают легирующие примеси, вводимые с целью модификации их структурных, механических, тепло- и электрофизических характеристик для конкретных применений.

Согласно кинетической теории, в случае материалов ZrO_2 , стабилизированных Y_2O_3 или совместно Sc_2O_3 и

Y_2O_3 , внутренний теплоперенос в основном регулируется направленным движением несущих энергию фононов [17,18]. В области повышенных температур необходимо учитывать и фотонный вклад. Величина теплопроводности является весьма чувствительной к структурным особенностям материала, таким как: кислородные вакансии, примесные катионы, комплексы вакансий и катионов примесей, локально упорядоченные структуры. Это позволяет применить методику экспериментального определения температурной зависимости теплопроводности в качестве весьма полезного инструментария для выявления структурных особенностей кристаллических материалов и их изменений под воздействием внешних условий [17–19]. При исследовании керамических материалов на основе диоксида циркония внимание привлекали твердые растворы диоксида с тетрагональной структурой, солегирированные оксидами иттрия и скандия [19]. Введение оксида скандия в стабилизированный оксидом иттрия ZrO_2 позволяет получить t -фазу при относительно широком варьировании легирования и формировать больше вакансий кислорода для усиления рассеяния фононов [20]. Кроме того, Sc^{3+} и Zr^{4+} имеют большую разницу в массе, которая может значительно увеличить рассеяние фононов и значительно уменьшить теплопроводность. По сравнению с $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$, твердые растворы $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ имеют меньшую среднюю длину свободного пробега фононов и, соответственно, меньшую теплопроводность, которая постепенно уменьшается с увеличением содержания Sc^{3+} [19]. Такие материалы обладают сочетанием хороших механических характеристик и низкой теплопроводностью, что делает их перспективными материалами для термобарьерных покрытий.

Ранее нами была исследована теплопроводность монокристаллов твердых растворов на основе ZrO_2 , солегирированных оксидами скандия и иттрия [21]. Дополнительное введение оксида иттрия в диоксид циркония, стабилизированный оксидом скандия, используется для стабилизации кубической и тетрагональной модификаций диоксида циркония. Было показано, что теплопроводность кристаллов диоксида циркония, стабилизированных оксидом скандия и совместно стабилизированных оксидами скандия и иттрия, снижается с увеличением содержания Sc_2O_3 . Это снижение более интенсивное, чем с увеличением содержания в кристалле стабилизирующего Y_2O_3 , особенно в области концентраций оксида скандия более 9 mol.%. Наличие двойниковой структуры и включений второй фазы также способствует снижению теплопроводности твердых растворов на основе диоксида циркония.

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 и зависящих от метода синтеза.

Целью настоящей работы было исследование влияния термообработки при $1000^\circ C$ в течение 400 h на величину теплопроводности кристаллов ZrO_2 , стабилизированных оксидами скандия и иттрия.

2. Экспериментальная часть

Кристаллы твердых растворов $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ($x = 0.08–0.10$) и $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ ($x = 0.003–0.20$; $y = 0.02–0.025$) были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере на установке „Кристалл-407“. Диаметр холодного контейнера 120 mm, частота высокочастотной установки 5.28 MHz, рабочая атмосфера — воздух, скорость кристаллизации 10 mm/h. Исходные материалы — порошкообразные оксиды чистотой не менее 99.99 mass.% основного вещества.

Отжиг проводился в высокотемпературной печи сопротивления Supertherm HT04/16 на воздухе при температуре $1000^\circ C$ в течение 400 h.

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

Для исследования структуры кристаллов использовали оптическую и электронную просвечивающую микроскопию.

Измерения теплопроводности проводили на образцах, вырезанных параллельно оси роста, имеющих произвольную кристаллографическую ориентацию, так как величина анизотропии теплопроводности моноклинной и тетрагональной модификаций твердых растворов на основе диоксида циркония весьма незначительна [22]. Измерение после отжига проведено на тех же образцах, теплопроводность которых была определена непосредственно после роста. Экспериментальное определение теплопроводности в температурном интервале 50–300 K осуществлялось абсолютным стационарным методом продольного теплового потока. Описание аппаратуры и методики измерений приведено в [23]. Погрешность определения абсолютной величины теплопроводности не превышала $\pm 6\%$.

3. Результаты и обсуждение

Составы термообработанных кристаллов, их обозначения в тексте статьи и фазовый состав приведены в табл. 1.

Кристаллы после роста имели разный фазовый состав (табл. 1) и разный внешний вид. Кристаллы твердых растворов на основе диоксида циркония с оксидом скандия не были оптически однородными и прозрачными [24]. Показано, что эти кристаллы имели двойниковую структуру, возникающую в результате фазовых переходов из высокотемпературной кубической фазы в

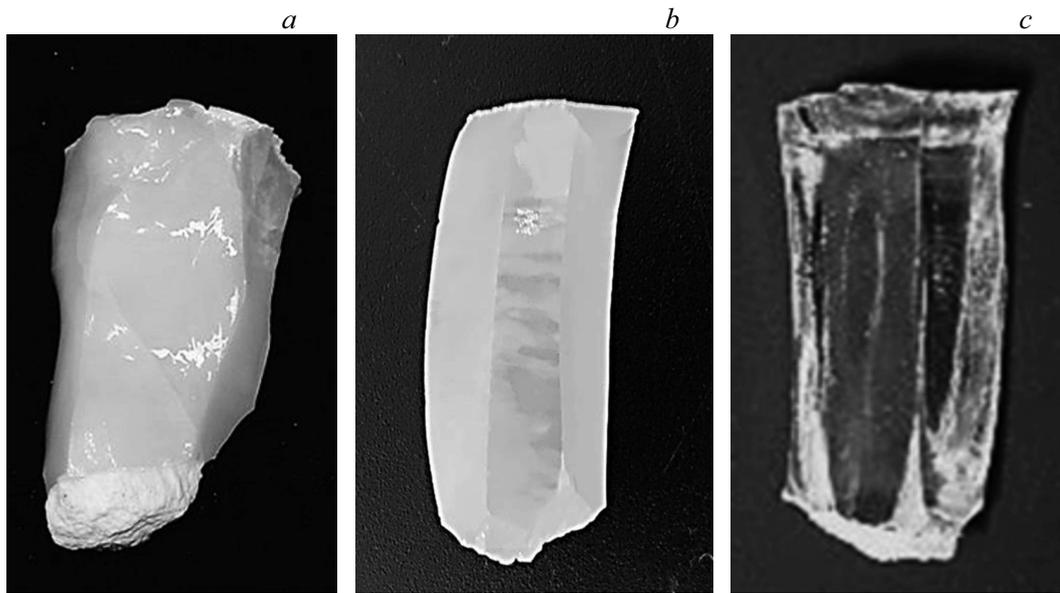


Рис. 1. Внешний вид кристаллов: (a) — 0.3Sc2.5YSZ, 0.8Sc2YSZ; (b) — 8ScSZ, 9ScSZ, 10ScSZ; (c) — 9Sc2YSZ, 10Sc2YSZ.

Таблица 1. Состав исследованных кристаллов и соответствующие им обозначения

Состав $ZrO_2-R_2O_3-R'_2O_3$, mol.%			Обозначение	Фазовый состав
ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃		
92	8	—	8ScSZ	<i>t</i> -ZrO ₂
91	9	—	9ScSZ	<i>t</i> -ZrO ₂
90	10	—	10ScSZ	<i>c</i> -ZrO ₂ <i>r</i> -ZrO ₂
97.8	0.3	2.5	0.3Sc2.5YSZ	<i>t</i> -ZrO ₂ <i>t'</i> -ZrO ₂
97.2	0.8	2	0.8Sc2YSZ	<i>t</i> -ZrO ₂ <i>t'</i> -ZrO ₂ <i>m</i> -ZrO ₂
89	9	2	9Sc2YSZ	<i>c</i> -ZrO ₂
88	10	2	10Sc2YSZ	<i>c</i> -ZrO ₂

низкотемпературные тетрагональную и/или ромбоэдрическую фазы. Дополнительное введение в состав монокристаллов оксида иттрия позволяло получить прозрачные однородные монокристаллы 9Sc2YSZ, 10Sc2YSZ с кубической структурой [25]. Выращенные кристаллы частично стабилизированного диоксида циркония, легированные оксидами иттрия и скандия, 0.3Sc2.5YSZ и 0.8Sc2YSZ, имели форму и размеры, аналогичные форме и размерам кристаллов диоксида циркония, частично стабилизированного только оксидом иттрия (ЧЦИ) [26] с концентрацией, близкой к суммарной концентрации стабилизирующих оксидов. Они также имели аналогич-

ную структуру двойников в объеме кристаллов [26]. После отжига внешний вид кристаллов не изменяется (рис. 1).

Результаты измерения теплопроводности $k(T)$ после отжига кристаллов при 1000°C в течение 400 h представлены графически на рис. 2 и 3, а в численном выражении — в табл. 2. Для сравнения на рис. 2 и рис. 3 приведены температурные зависимости теплопроводности тех же образцов кристаллов непосредственно после роста.

Анализ полученных результатов по исследованию теплопроводности до и после отжига выполнен с учетом фазового состава монокристаллов. После отжига в течение 400 h при 1000°C для кристаллов ряда составов происходят изменения фазового состава, а часть из них сохраняет фазовый состав без изменения. При небольших изменениях фазового состава более чувствительным к этим изменениям, по сравнению с методом рентгеновской дифракции, является метод спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС).

На рис. 4 приведены спектры КРС кристаллов (8–10)ScSZ до и после отжига.

Если до отжига значения теплопроводности тетрагональных кристаллов ScSZ с содержанием 8 и 9 mol.% близки друг к другу, и $k(T)$ монотонно возрастает с температурой, что характерно для структурно разупорядоченных сред [3,21,27], то после отжига разница в теплопроводности этих кристаллов усиливается, и теплопроводность 8ScSZ выше теплопроводности кристаллов 9ScSZ во всем интервале исследуемых температур. Зависимость теплопроводности от температуры делается более существенной с изменением наклона обеих кривых, поскольку имеет место снижение теплопроводности кристаллов 8ScSZ и 9ScSZ в области

Таблица 2. Значения теплопроводности исследованных кристаллов при различных температурах

Образец	$k, \text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$							
	50 K		100 K		200 K		300 K	
	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг	рост	отжиг
8ScSZ	1.50	1.28	1.66	1.71	2.16	2.33	2.42	2.67
9ScSZ	1.51	0.81	1.68	1.25	2.12	2.01	2.40	2.36
10ScSZ	0.67	0.70	1.10	1.10	1.77	1.78	2.05	2.06
0.8Sc2YSZ	3.44	2.99	3.36	3.09	3.38	3.48	3.44	3.60
0.3Sc2.5YSZ	2.96	2.69	2.92	2.95	3.12	3.37	3.28	3.48
9Sc2YSZ	1.15	1.143	1.31	1.32	1.87	1.89	2.14	2.17
10Sc2YSZ	1.05	1.027	1.30	1.28	1.83	1.79	2.20	1.99

температур 50–100 К. Более существенно это снижение для кристаллов 9ScSZ, для которых в результате отжига происходят заметные изменения в фазовом составе, связанные с появлением в них ромбоэдрической фазы. Эти изменения хорошо видны при сравнении спектров комбинационного рассеяния света до и после отжига (рис. 4).

До отжига спектры КРС кристаллов 9ScSZ имеют вид, характерный для спектров КРС тетрагональной фазы [28,29], линии которых довольно сильно уширены, что не исключает присутствие небольшого количества второй фазы, в частности, закаленной высокотемпературной кубической фазы. После отжига в них появляются линии, характерные для спектров ромбоэдрической фазы (рис. 4). То есть при отжиге в результате фазовых превращений может происходить деградация закаленной высокотемпературной кубической фазы в тетрагональную и ромбоэдрическую фазы, что понижает величину теплопроводности. При температурах 300 К теплопроводность кристаллов 8ScSZ и 9ScSZ практически сравнима с теплопроводностью кристаллов до отжига. Это связано с ростом концентрации фононов при увеличении температуры, приводящим к усилению фонон-фононного рассеяния, и к приближению средней длины свободного пробега фононов к минимальному значению, сравнимому с междоузельным расстоянием в кристалле.

Следует отметить, что после отжига температурная зависимость теплопроводности кристаллов 10ScSZ практически совпадает с зависимостью $k(T)$ кристаллов до отжига. Это связано с практически мало изменившимся фазовым составом материала, состоявшим преимущественно из ромбоэдрической фазы в смеси с кубической фазой. Практическое отсутствие изменений фазового состава хорошо видно по спектрам КРС кристаллов до и после отжига (рис. 4).

До отжига температурная зависимость теплопроводности $k(T)$ кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония 0.8Sc2YSZ и 0.3Sc2.5YSZ очень слабая. Учитывая высокую чувствительность теплопроводности

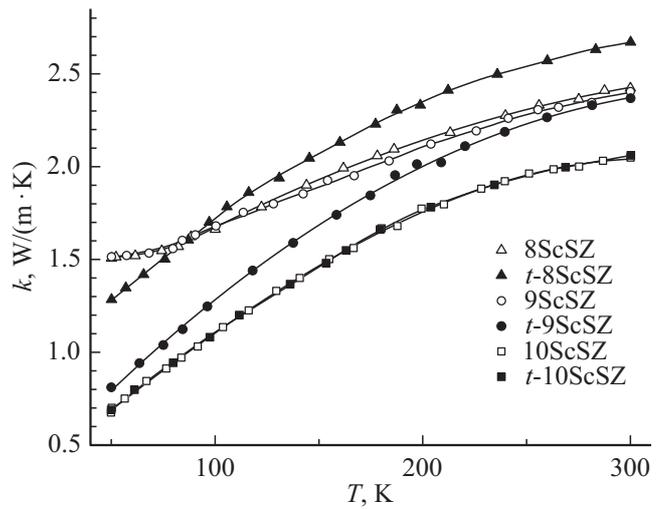


Рис. 2. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов ScSZ до и после отжига.

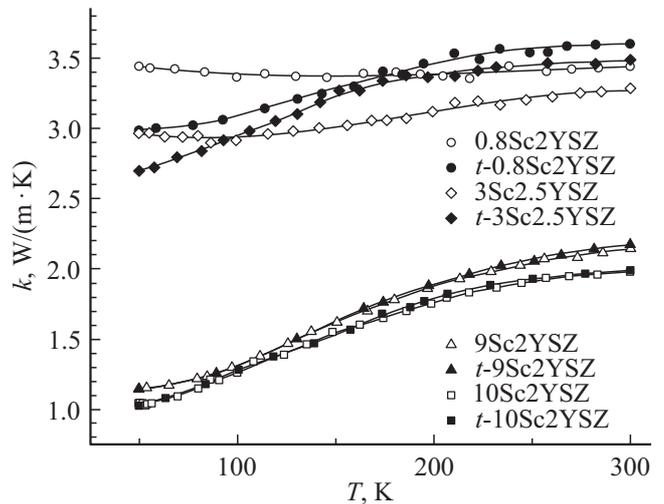


Рис. 3. Температурная зависимость теплопроводности кристаллов ScYSZ до и после отжига.

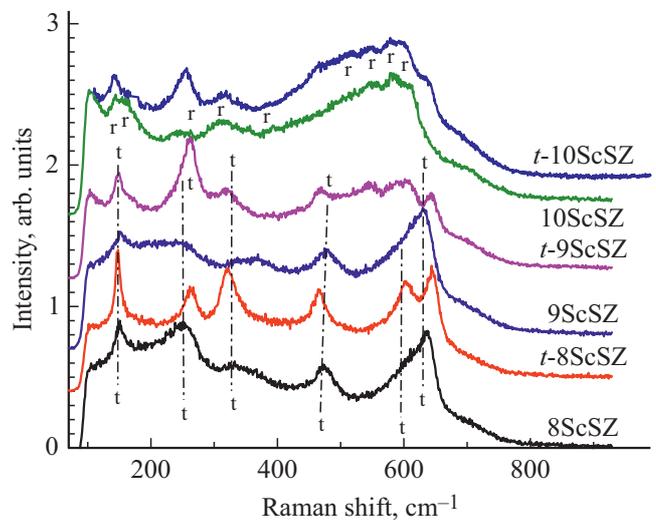


Рис. 4. Спектры КРС кристаллов (8–10)ScSZ до и после отжига.

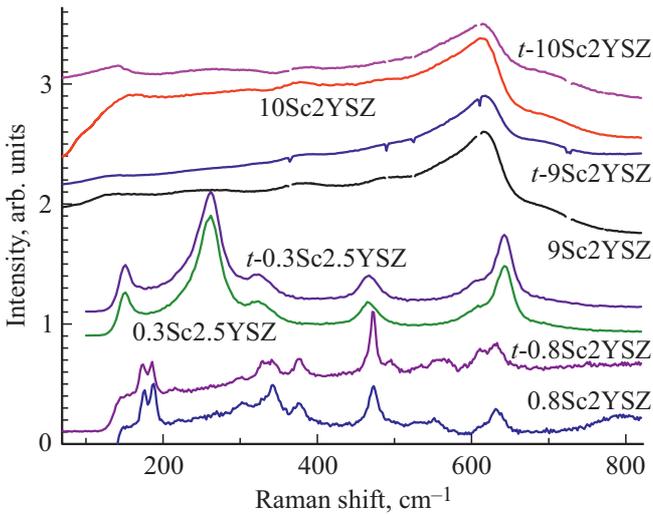


Рис. 5. Спектры КРС кристаллов ScYSZ до и после отжига arb. units.

к нарушению периодичности кристаллического поля в области низких температур, это можно интерпретировать как сравнительно менее существенное проявление процессов фоновонного рассеяния в данных кристаллических материалах, несмотря на имеющуюся в них развитую двойниковую структуру [20]. В отличие от солегированных кристаллов с большими концентрациями примесей (11–12 mol.%) величина теплопроводности кристаллов с малыми суммарными концентрациями примесей заметно выше. По характеру температурной зависимости она близка к $k(T)$ для кристаллов 2.5YSZ [22], когда k уменьшается с повышением температуры и затем начинает возрастать, в результате получается зависимость с минимумом, смещенным в сторону низких температур. После отжига величина теплопроводности кристаллов меняется не очень значительно, но меняется характер зависимости $k(T)$. При низких температурах 50–100 К теплопроводность ниже, чем до отжига, а при повышении температуры до комнатной происходит увеличение теплопроводности до значений, слегка превышающих значения до отжига. Аналогично случаям с кристаллами с более высокими концентрациями примесей, с повышением температуры увеличивается значение теплопроводности. Характер температурной зависимости близок к характеру $k(T)$ составов с содержанием оксида иттрия от 3 до 15 mol.% [22,30]. Следует отметить увеличение после отжига в кристаллах 0.8Sc2YSZ концентрации моноклинной фазы, что видно по данным рентгеновской дифракции (табл. 2) и по спектрам КРС кристаллов после отжига (рис. 5).

Моноклинная фаза отличается более высокой теплопроводностью по сравнению с тетрагональной [22], и теплопроводность кристаллов 0.8Sc2YSZ оказывается выше теплопроводности тетрагональных кристаллов 0.3Sc2.5YSZ. Очевидно, что отжиг этих кристаллов

приводит к снижению разупорядоченности в твердых растворах за счет упорядочения кислородных вакансий, когда локальное окружение катионов циркония приближается к более устойчивому для них координационному числу, равному 7, характерному для моноклинной фазы ZrO_2 , из-за частичной деградации тетрагональной фазы.

Для кристаллов 9Sc2YSZ и 10Sc2YSZ изменения величины теплопроводности, характера температурной зависимости $k(T)$ и фазового состава практически отсутствуют (рис. 3 и 5, табл. 2). Таким образом, в отличие от диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, введение в состав твердого раствора на основе диоксида циркония наряду с оксидом скандия оксида иттрия позволяет не только получить однофазные ку-

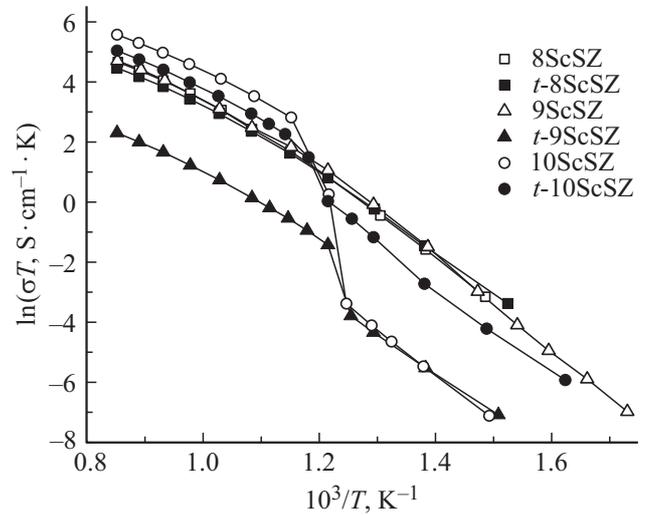


Рис. 6. Температурные зависимости удельной проводимости монокристаллических образцов твердых растворов ScSZ до и после отжига 1000°C/400 h.

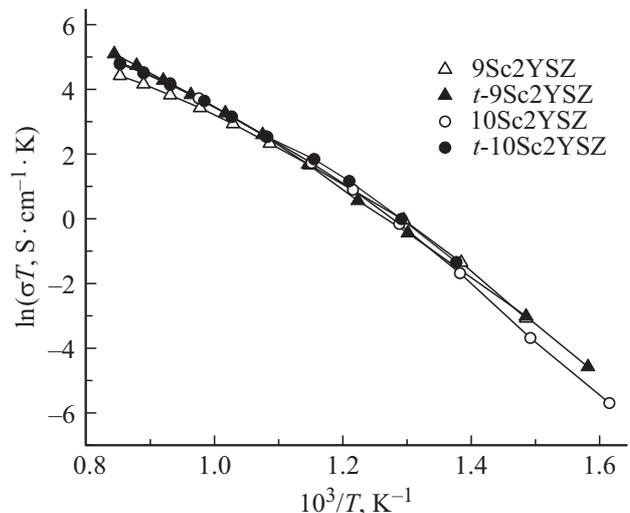


Рис. 7. Температурные зависимости удельной проводимости монокристаллических образцов твердых растворов ScYSZ до и после отжига 1000°C/400 h.

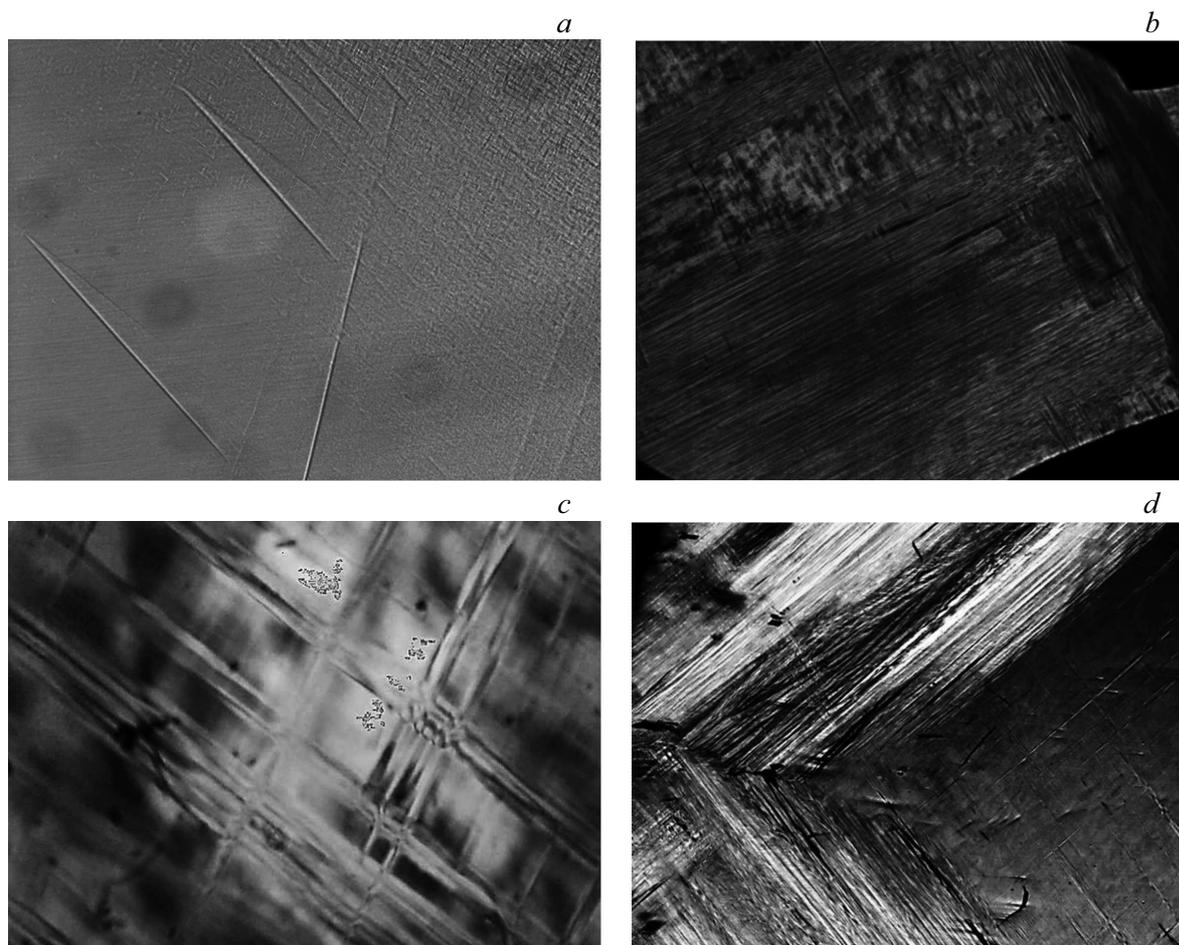


Рис. 8. Микроструктура образцов кристаллов 8ScSZ (a), 9ScSZ (b), 10ScSZ (c, d) после отжига.

бические кристаллы при содержании 9–10 mol.% Sc_2O_3 , но и повысить стабильность его фазового состава и структурно зависящих теплофизических характеристик во всем исследованном интервале температур. При этом наименьшая теплопроводность имеет место при содержании оксида скандия 10 mol.% как после роста, так и после отжига.

Электропроводность кристаллов, как и теплопроводность, является структурно зависимой характеристикой кристаллов на основе диоксида циркония [24,25,31]. На рис. 6 и 7 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых монокристаллических образцов твердых растворов ScSZ и ScYSZ до и после отжига при температуре 1000°C в течение 400 h.

Для кристаллов 8ScSZ изменения проводимости практически отсутствуют. На приведенных графиках температурных зависимостей удельной электропроводности хорошо видны более существенные изменения проводимости кристаллов (9–10)ScSZ после отжига. На температурной зависимости проводимости кристаллов 9ScSZ появился скачок, связанный с появлением в кристалле ромбоэдрической фазы. Для кристаллов 10ScSZ произо-

шло уменьшение проводимости в диапазоне температур (823–1173 K), сохранился скачок проводимости на температурной зависимости, но уменьшились его величина и температурный диапазон по сравнению со скачком проводимости после роста.

Как показали исследования образцов кристаллов после отжига на оптическом микроскопе, в образцах монокристаллов (8–10)ScSZ после отжига повышается степень их неоднородности (рис. 8) из-за укрупнения структурных элементов и более четкого разделения их границ в объеме кристалла. Характер микроструктуры кристаллов 8ScSZ сохранился [24], но структурные элементы стали крупнее и более отчетливо видны при исследовании на оптическом микроскопе (рис. 8, a).

При отжиге происходит формирование групп включений с более четко выраженными границами. После отжига присутствуют полупрозрачные области (рис. 8, c), в которых элементы включений укрупнились и стали более рельефны. При большем увеличении изображений хорошо видно, что эти элементы пересекаются под прямыми углами (рис. 8, c). В отдельных частях кристалла присутствуют двойники, характерные для ромбоэдрической фазы (рис. 8, d), для которых свой-

ственно небольшое число мелких микротрещин. Такое изменение микроструктуры образцов, видимо, связано и с разделением фаз кубической и ромбоэдрической. Эти особенности микроструктуры и двухфазность кристалла $10ScSZ$ приводят к наименьшим значениям величины теплопроводности среди исследованных кристаллов. С другой стороны, присутствие ромбоэдрической фазы в виде включений в объеме кристалла, оказывает меньшее влияние на температурную зависимость удельной электропроводности, уменьшая скачок и диапазон изменения проводимости. Возможно также, что на характер фазового перехода в кристаллах $(9-10)ScSZ$ повлияло и перераспределение скандия между псевдокубической t'' -фазой и ромбоэдрической фазой в процессе отжига.

Отжиг приводит к упорядочению кислородных вакансий. Для кристаллов $ScSZ$ кислородные вакансии могут располагаться либо в первой координационной сфере катионов Zr^{4+} , обеспечивая им более стабильное координационное число, равное 7, либо рядом с катионами Sc^{3+} , имеющими ионный радиус, близкий к ионному радиусу циркония. В первом случае подвижность кислорода увеличивается, что приводит к росту электропроводности. А во втором случае происходит рост числа комплексов, состоящих из противоположно заряженных трехвалентных катионов и вакансий, что способствует снижению подвижности кислорода, уменьшению электропроводности. Но такие комплексы способны не только снизить величину электропроводности. Они являются дефектами структуры, вызывающими рассеяние фононов и снижающими теплопроводность кристаллов. Для кристаллов $8ScSZ$ при температурах $50-100$ К характерно снижение теплопроводности и практическое отсутствие изменений электропроводности, что показывает небольшое превалирование процесса упорядочения по первому варианту. Для кристаллов $9ScSZ$ при температурах $50-100$ К характерно более существенное снижение теплопроводности и заметное уменьшение электропроводности кристаллов. Это свидетельствует об увеличении числа дефектных комплексов. При этом наряду с комплексами, в которых трехвалентный катион имеет в своем ближайшем окружении одну кислородную вакансию, присутствуют комплексы с двумя кислородными вакансиями, что характерно для упорядоченной ромбоэдрической фазы [32]. Кроме того, присутствие ромбоэдрической фазы в кристалле вызвало появление характерных для нее микротрещин, что также снижает величину теплопроводности. В случае кристаллов $10ScSZ$ изменения в теплопроводности и в электропроводности после отжига малы, поскольку в их составе уже содержались оба типа дефектных комплексов, и менялось только их соотношение.

Значения теплопроводности и электропроводности кубических кристаллов $9Sc2YSZ$ и $10Sc2YSZ$ практически не изменились после отжига при $1000^\circ C$ в течение 400 h.

4. Заключение

Исследовано влияние термообработки при $1000^\circ C$ в течение 400 h на величину теплопроводности кристаллов, стабилизированных оксидом скандия, $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$ ($x = 0.08-0.10$), и совместно оксидами скандия и иттрия, $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$ ($x = 0.003-0.20$; $y = 0.02-0.025$). Теплопроводность кристаллов $8ScSZ$ и $9ScSZ$ в области температур $50-100$ К в результате отжига понижается, а при температурах ~ 300 К слегка повышается. Более существенные изменения касаются кристаллов $9ScSZ$, что связано с появлением в них ромбоэдрической фазы и изменением характера микроструктуры кристаллов. В случае кристаллов $10ScSZ$ изменение соотношения кубической и ромбоэдрической фаз, изменение микроструктуры кристаллов и появление микротрещин, характерных для ромбоэдрической фазы, оказывают слабое влияние на величину теплопроводности. Наименьшую теплопроводность этого материала в большей степени определяет наибольшее содержание оксида скандия в твердом растворе. Малый радиус катиона скандия (0.87 \AA), который близок к радиусу катиона циркония (0.84 \AA), приводит к сильной разупорядоченности твердых растворов и образованию комплексов дефектов из трехвалентных катионов и кислородных вакансий, объединенных противоположными зарядами. Увеличение количества дефектных комплексов с увеличением концентраций Sc_2O_3 может привести к увеличению рассеяния фононов на этих комплексах, что способствует снижению теплопроводности. Структурные изменения при отжиге еще более заметны на температурной зависимости электропроводности, они приводят к снижению величины электропроводности кристаллов.

В отличие от диоксида циркония, стабилизированного только оксидом скандия, введение в состав твердого раствора наряду с оксидом скандия оксида иттрия позволяет повысить стабильность его фазового состава и структурно зависящих теплофизических и электрофизических характеристик исследуемых составов во всех исследованных интервалах температур. Наибольшей устойчивостью обладают однофазные кубические кристаллы $9Sc2YSZ$ и $10Sc2YSZ$. Отжиг частично стабилизированных кристаллов приводит к изменению вида температурной зависимости теплопроводности, который становится аналогичным виду $k(T)$ кристаллов $8-15 \text{ mol. \% YSZ}$ с более высокими значениями концентрации легирующего оксида. Это связано как с упорядочением кислородных вакансий, так и с изменением фазового состава. В кристаллах $0.8Sc2YSZ$ с большим содержанием оксида скандия изменения теплопроводности происходят из-за частичной дегградации тетрагональной фазы и увеличения содержания моноклинной фазы с большей теплопроводностью. А в кристаллах $0.3Sc2.5YSZ$ с меньшим содержанием оксида скандия практически отсутствуют фазовые превращения, и основную роль в изменении теплопроводности играет упорядочение кислородных вакансий.

Финансирование работы

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

Конфликт интересов

Авторы подтверждают, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] S.P.S. Badwal, M.J. Bannister, R.H.J. Hannink. Science and technology of zirconia V. Technomic Publ. Co., Lancaster, Basel (1993). P. 190.
- [2] R.N. Basu. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. Chapter 12 in Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology / Ed. S. Basu. Anamaya Publishers. New Delhi, India (2006). P. 286.
- [3] S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic. Solid State Ionics **136–137**, 91 (2000).
- [4] O. Yamamoto, Y. Arachi, H. Sakai, Y. Takeda, N. Imanishi, Y. Mizutani, M. Kawai, Y. Nakamura. Ionics **4**, 403 (1998).
- [5] W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann. Introduction to Ceramics. Wiley Interscience. N.Y. (1976). 1056 p.
- [6] R.L. Jones. Thermal barrier coatings. In Metallurgical and Ceramic Protective Coatings / Ed. K.H. Stern. Chapman & Hall, London (1996). P. 194.
- [7] D.R. Clarke, M. Oechsner, N.P. Padture. MRS Bull. **37**, 891 (2012).
- [8] D.R. Clarke, S.R. Phillpot. Mater. Today **8**, 22 (2005).
- [9] R.H.J. Hannink, P.M. Kelly, B.C. Muddle. J. Am. Ceram. Soc. **83**, 461 (2004).
- [10] S. Lawson. J. Eur. Ceram. Soc. **15**, 485 (1995).
- [11] C. Pecharromán, J.F. Bartolomé, J. Requena, J.S. Moya, S. Deville, J. Chevalier, G. Fantozzi, R. Torrecillas. Adv. Mater. **15**, 507 (2003).
- [12] S.P.S. Badwal. Solid State Ionics **143**, 39 (2001).
- [13] W. Araki, T. Koshikawa, A. Yamaji, T. Adachi. Solid State Ionics **180**, 1484 (2009).
- [14] G.Di Girolamo, C. Blasi, M. Schioppa, L. Tapfer. Ceram. Int. **36**, 961 (2010).
- [15] R.L. Jones, R.F. Reidy, D. Mess. Surf. Coat. Technol. **82**, 70 (1996).
- [16] H. Liu, S. Li, Q. Li, Y. Li. Mater. Des. **31**, 2972 (2010).
- [17] A. Du, C. Wan, Z. Qu, W. Pan. J. Am. Ceram. Soc. **92**, 2687 (2009).
- [18] H. Lehmann, D. Pitzer, G. Pracht, R. Vassen, D. Stöver. J. Am. Ceram. Soc. **86**, 1338 (2003).
- [19] 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).
- [20] M. Yoshimura, M. Yashima, T. Noma, S. Sömiya. J. Mater. Sci. **25**, 2011 (1990).
- [21] М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Попов, Ф.О. Милович, Н.Ю. Табачкова. ФТТ **60**, 2478 (2018).
- [22] П.А. Попов, В.Д. Соломенник, Е.Е. Ломонова, М.А. Борик, В.А. Мызина. ФТТ **54**, 615 (2012).
- [23] P.A. Popov, A.A. Sidorov, E.A. Kulchenkov, A.I. Anishchenko, I.C. Avetissov, N.I. Sorokin, P.P. Fedorov. Ionics **23**, 233 (2017).
- [24] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, V.A. Panov, P.A. Ryabochkina, S.V. Seryakov, N.Yu. Tabachkova. J. Cryst. Growth **443**, 54 (2016).
- [25] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, S.V. Seryakov, N.Yu. Tabachkova. J. Cryst. Growth **457**, 122 (2017).
- [26] M.A. Borik, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, S.V. Seryakov, N.Yu. Tabachkova. J. Eur. Ceram. Soc. **35**, 1889 (2015).
- [27] 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).
- [28] H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura. J. Am. Ceram. Soc. **81**, 2885 (1998).
- [29] Y. Hemberger, N. Wichtner, C. Berthold, K.G. Nickel. Int. J. Appl. Ceram. Technol. **13**, 116 (2016).
- [30] М.А. Борик, Т.В. Волкова, А.В. Кулебякин, И.Е. Курицына, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Ф.О. Милович, П.А. Рябочкина, Н.Ю. Табачкова, А.И. Зенцова, П.А. Попов. ФТТ **62**, 191 (2020).
- [31] M.A. Borik, S.I. Bredikhin, V.T. Bublik, A.V. Kulebyakin, I.E. Kuritsyna, E.E. Lomonova, F.O. Milovich, V.A. Myzina, V.V. Osiko, P.A. Ryabochkina, N.Yu. Tabachkova. J. Am. Ceram. Soc. **100**, 5536 (2017).
- [32] Д.А. Агарков, М.А. Борик, Т.В. Волкова, Г.М. Елисева, А.В. Кулебякин, Н.А. Ларина, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, П.А. Рыбачкина, Н.Ю. Табачкова. J. Lumin. **222**, 117170 (2020).

Редактор К.В. Емцев