

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2015. Т. 18, № 4. С. 246–254.
ISSN 1609–3577. DOI: 10.17073/1609-3577-2015-4-246-254

УДК 621.315.592:548.73

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ ОКСИДА ИТТРИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ (ZrO₂)_{0,91-x}(Sc₂O₃)_{0,09}(Y₂O₃)_x (x = 0÷0,02)

© 2015 г. Д. А. Агарков¹, М. А. Борик², С. И. Бредихин¹, В. Т. Бублик³,
Л. Д. Исхакова^{2,4}, А. В. Кулебякин², И. Е. Курицына¹, Е. Е. Ломонова²,
Ф. О. Милович³, В. А. Мызина², С. В. Серяков^{2,3}, Н. Ю. Табачкова³

¹ФГБУН Институт физики твердого тела Российской академии наук,
ул. Академика Осипьяна д. 2, Черноголовка, Московская обл., 142432, Россия

²Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

³Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия

⁴Научный центр волоконной оптики РАН,
ул. Вавилова, д. 38, Москва, 119991, Россия

Исследовано влияние на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства полученных кристаллов введения в твердые растворы ZrO₂ — 9 % (мол.) Sc₂O₃ дополнительного легирующего оксида Y₂O₃ в количестве 1 и 2 % (мол.). Показано, что совместная стабилизация 9 % (мол.) Sc₂O₃ и 2 % (мол.) Y₂O₃ твердых растворов на основе ZrO₂ позволяет получить прозрачные однородные кристаллы с кубической структурой, которые обладают высокой фазовой устойчивостью. Установлено, что механическое измельчение таких кристаллов не изменило их фазовый состав, в порошках сохранилась исходная флюоритовая структура кристаллов. Выявлено, что все исследованные кристаллы обладали высокой микротвердостью и низкой трещиностойкостью. Увеличение концентрации Y₂O₃ в кристаллах обусловило уменьшение максимальных нагрузок на индентор, которые выдерживал образец без появления трещин. Показано, что удельная проводимость носит немонотонный характер в зависимости от концентрации Y₂O₃ в кристаллах. Увеличение в составе твердого электролита содержания Y₂O₃ до 2 % (мол.) уменьшило проводимость кристаллов во всем диапазоне температур, что связано со снижением подвижности носителей заряда из-за увеличения ионного радиуса стабилизирующего иона.

Ключевые слова: твердые электролиты, диоксид циркония, рост кристаллов, монокристаллы, фазовые переходы, двойники, ионная проводимость, механические свойства.

Введение

Использование в твердых электролитах на основе диоксида циркония стабилизирующего оксида скандия приводит к получению материала с повышенной ионной проводимостью. Электролитические мембраны из такого материала позволяют существенно понизить рабочую температуру

электрохимического устройства при сохранении высокой проводимости. Это важно для увеличения ресурса эксплуатации и надежности электрохимических реакторов, твердооксидных топливных элементов, электролизеров и сенсоров [1–5].

По данным разных авторов [6–10], наибольшей ионной проводимостью обладает керамика со-

Агарков Дмитрий Александрович¹ — младший научный сотрудник, e-mail: agarkov@issp.ac.ru; **Борик Михаил Александрович**² — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: boric@lst.gpi.ru; **Бредихин Сергей Иванович**¹ — доктор физ.-мат. наук, зам. директора, заведующий лабораторией спектроскопии дефектных структур, e-mail: bredikh@issp.ac.ru; **Бублик Владимир Тимофеевич**³ — доктор физ.-мат. наук, профессор, e-mail: bublik_vt@rambler.ru; **Исхакова Людмила Дмитриевна**^{2,4} — кандидат хим. наук, зав. аналитическим центром «Научный центр волоконной оптики РАН», e-mail: ldisk@fo.gpi.ru; **Кулебякин Алексей Владимирович**² — кандидат техн. наук, старший научный сотрудник, e-mail: kulebyakin@lst.gpi.ru; **Курицына Ирина Евгеньевна**¹ — младший научный сотрудник, e-mail: koneva@issp.ac.ru; **Ломонова Елена Евгеньевна**² — доктор техн. наук, зав. лабораторией, e-mail: lomonova@lst.gpi.ru; **Милович Филипп Олегович**³ — инженер, e-mail: philippmilovich@gmail.com; **Мызина Валентина Алексеевна**² — научный сотрудник, e-mail: vamyzina@lst.gpi.ru; **Серяков Сергей Вадимович**^{2,3} — младший научный сотрудник(2), аспирант(3), e-mail: Germes.seryakov@yandex.ru; **Табачкова Наталия Юрьевна**³ — кандидат физ.-мат. наук, доцент, e-mail: ntabachkova@gmail.com

става ZrO_2 — (9—10) % (мол.) Sc_2O_3 . Однако во многих работах [6—11] указывают на высокую чувствительность данной керамики к содержанию Sc_2O_3 . Так, в работе [11] отмечено, что керамика с 9,3 % (мол.) Sc_2O_3 показывает наивысшую ионную проводимость. При повышении концентрации Sc_2O_3 до 9,5 % (мол.) в керамике при комнатной температуре, наряду с кубической фазой, наблюдается образование ромбоэдрической фазы. По сравнению с кубической фазой ромбоэдрическая обладает слабой проводимостью. При нагревании ромбоэдрическая фаза переходит в кубическую при температурах от 400 до 600 °С. При стабилизации диоксида циркония оксидом скандия границы существования фаз определены только приблизительно. Это связано с существованием метастабильных фаз в этой системе и, следовательно, с зависимостью фазового состава от метода и условий синтеза материала. В работах [1, 2] показано, что дополнительное легирование твердых растворов ZrO_2 — Sc_2O_3 оксидами иттрия и церия позволяет получать более стабильные кубические твердые растворы с высокой проводимостью.

В отличие от керамики, получение материалов в виде монокристаллов позволяет исключить влияние на электрофизические характеристики материала следующих факторов: размеры зерен; характер распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен; межзеренные напряжения; изменение этих характеристик в условиях высоких температур, близких к рабочим температурам твердооксидных топливных элементов.

Цель работы — оценить влияние на фазовый состав, структуру и электрофизические свойства введения в твердые растворы ZrO_2 — 9 % (мол.) Sc_2O_3 дополнительного легирующего оксида в количестве 1 и 2 % (мол.) Y_2O_3 .

Образцы и методы исследования

Монокристаллы твердых растворов были выращены направленной кристаллизацией расплава в холодном контейнере. Рост кристаллов осуществляли на установке «Кристалл-407» в холодном контейнере диаметром 130 мм при скорости роста 10 мм/ч. Вес наплавленного материала составлял 4—5 кг, скорость кристаллизации 10 мм/ч. Скорость охлаждения слитка закристаллизованного расплава от температуры расплава (~3000 °С) до 1000 °С составляла от 180 до 2000 °С/мин, а далее до комнатной температуры — от 180 до 250 °С/мин. Содержание Y_2O_3 в исходной шихте варьировали от 0 до 2 % (мол.) при постоянном содержании Sc_2O_3 9 % (мол.). Для приготовления шихты использовали порошки оксидов циркония и скандия с содержанием основного вещества не менее 99,99 %.

Из выращенных кристаллов вырезали образцы для исследования размером (10 × 10 × 2 мм³), не содержащие трещин.

Химический состав кристаллов определяли рентгеноспектральным методом на электронном сканирующем микроскопе JEOL 5910 LV. Фазовый состав образцов контролировали методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС) на рамановском микроскопе-спектрографе Renishaw inVia и методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8, при использовании CuK_α -излучения. Структуру кристаллов исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии с помощью микроскопа JEM 2100 при ускоряющем напряжении 200 кВ. Для утонения образца использовали ионное травление с помощью установки PIPS II.

Высокотемпературные КРС-спектры получали с помощью лабораторной установки, состоящей из высокотемпературной атмосферной печи, оптической схемы на базе элементов производства ООО «Авеста-Проект» (Россия), дифракционного монохроматора МДР-6 (АО «Ломо», Россия), а также ССД-камеры (Princeton Instruments, США) [12].

Плотность определяли методом гидростатического взвешивания на приборе фирмы «Сарториус» (погрешность измерения — 0,05 %). Исследование микротвердости кристаллов проводили на микротвердомере DM 8V AUTO при нагрузках 100—300 гр.

Транспортные характеристики кристаллов изучали в температурном интервале 450—900 °С с шагом 50 °С на анализаторе Solartron SI 1260, в частотном диапазоне от 1 Гц до 5 МГц. Измерения выполняли на пластинах кристаллов размером 7 × 7 мм² и толщиной 0,5 мм с симметричными платиновыми электродами. Для этого на пластины наносили платиновую пасту, после чего отжигали при температуре 950 °С в течение 1 ч на воздухе. Амплитуда прикладываемого переменного сигнала на образец составляла 24 мВ. Детальный анализ частотного спектра импеданса был проведен по программе ZView. Сопротивления электролитов рассчитывали из полученных импедансных спектров, далее вычисляли удельную электропроводность кристаллов.

Результаты и их обсуждение

Методом направленной кристаллизации расплава в холодном контейнере были выращены кристаллы ZrO_2 , стабилизированные 9 % (мол.) Sc_2O_3 и дополнительно легированные 1 и 2 % (мол.) Y_2O_3 . Описание полученных кристаллов приведено в табл. 1. Размеры кристаллов в поперечном сечении составляли от 10 до 15 мм, а длина кристаллов — от 30 до 45 мм. Кристаллы 9ScSZ были полупрозрачными, трещины в них отсутствовали (рис. 1, а). При добавлении 1 % (мол.) Y_2O_3 в кристаллах появлялись прозрачные области (рис. 1, б). Прозрачные области находились в нижней части кристалла, соответствующей началу кристаллизации, а полупрозрачные области были расположены в верхней части кристалла (конец кристаллизации). Для некоторых кристаллов,

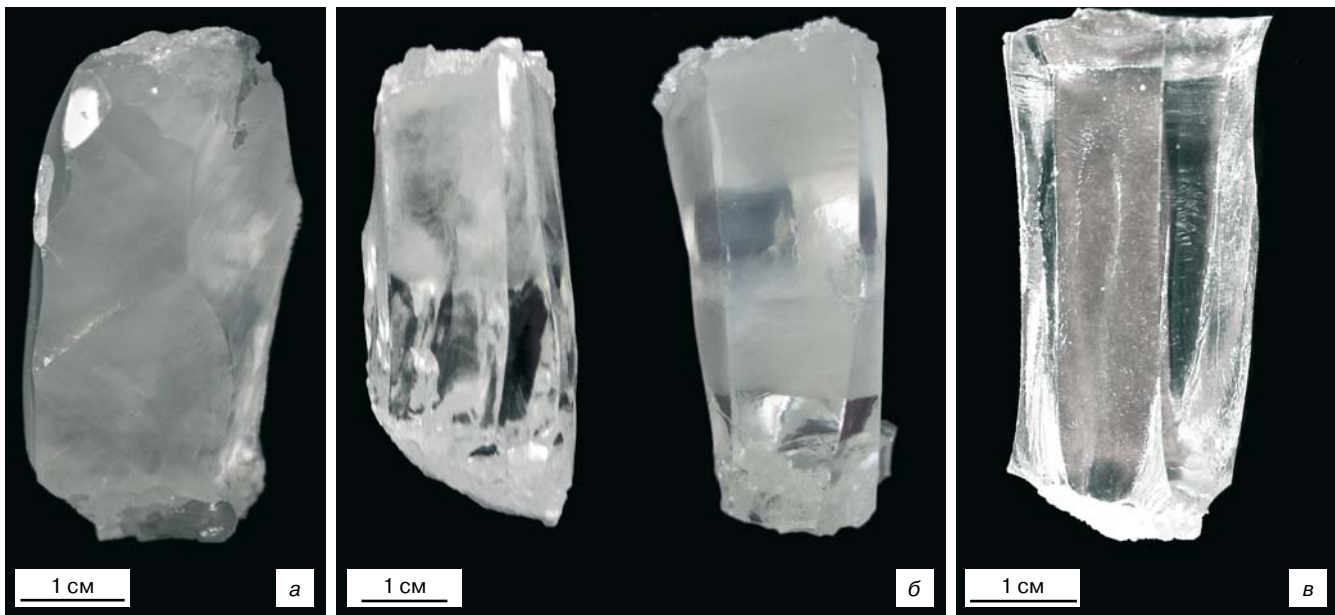


Рис. 1. Кристаллы 9ScSZ (а), 9Sc1YSZ (б) и 9Sc2YSZ (в)
Fig. 1. (a) 9ScSZ, (б) 9Sc1YSZ and (в) 9Sc2YSZ Crystals

Таблица 1

Составы, обозначения и внешний вид кристаллов $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) [Compositions, Notations and Appearance of the $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) Crystals]

Образец	Состав кристаллов, % (мол.)			Внешний вид
	ZrO ₂	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	
9ScSZ	91	9	0	Полупрозрачный кристалл, без трещин
9Y1ScSZ	90	9	1	Чередование прозрачных и полупрозрачных областей в кристалле
9Sc2YSZ	89	9	2	Полностью прозрачные, однородные монокристаллы

вырезанных из центральной части слитка закристаллизованного расплава, можно было видеть чередование прозрачных и полупрозрачных областей (см. рис. 1, б). Увеличение содержания Y₂O₃ до 2 % (мол.) приводило к получению прозрачных однородных монокристаллов (см. рис. 1, в).

На рис. 2 стрелкой показан состав кристаллов 9ScSZ на участке фазовой диаграммы ZrO₂—Sc₂O₃ [13, 14]. Существуют несколько вариантов диаграмм состояния ZrO₂—Sc₂O₃, которые значительно отличаются друг от друга, особенно в области состава ZrO₂ — 9 % (мол.) Sc₂O₃. Равновесный фазовый состав при температурах ниже 1000 °С достоверно не установлен. Судя по диаграммам состояния, кубическая фаза (с) при остывании может испытывать превращения в тетрагональную (t), ромбоэдрическую (r), а по некоторым данным, и в моноклинную (m) [15].

Данные по трехкомпонентной диаграмме состояния ZrO₂—Sc₂O₃—Y₂O₃ в литературе отсутствуют.

Анализ распределения Sc₂O₃ и Y₂O₃ по длине кристаллов показал, что состав всех исследованных образцов однороден и концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ практически соответствуют их содержанию в исходной шихте. Все исследованные образцы проявляют слабую тенденцию к уменьшению концентрации Sc₂O₃ по длине кристалла, что указывает на то, что эффективный коэффициент распределения Sc₂O₃ незначительно больше 1. На рис. 3 приведено распределение Sc₂O₃ и Y₂O₃ в кристалле состава 9Sc1YSZ.

Вблизи с границей полупрозрачных и прозрачных областей кристалла 9Sc1YSZ в нескольких точках были измерены концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ (табл. 2). Разница в концентрациях Y₂O₃ в области полупрозрачных и прозрачных участков кристалла очень мала и близка к 1 % (мол.). Из данных табл. 2 видно, что увеличение концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ позволяет получить прозрачные однородные кристаллы. Это соответствует внешнему виду и распределению концентрации Sc₂O₃ и Y₂O₃ по длине кристалла. Уменьшение концентрации к концу кристаллизации расплава (см. рис. 3), слегка обедненного легирующей

Таблица 2

Состав прозрачных и полупрозрачных областей кристалла 9Sc1YSZ [Composition of Transparent and Semitransparent 9Sc1YSZ Crystal Regions]

Область кристалла	Концентрация, % (мол.)	
	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
Полупрозрачная область	8,38 ± 0,13	0,71 ± 0,20
Прозрачная область	8,86 ± 0,14	1,08 ± 0,19

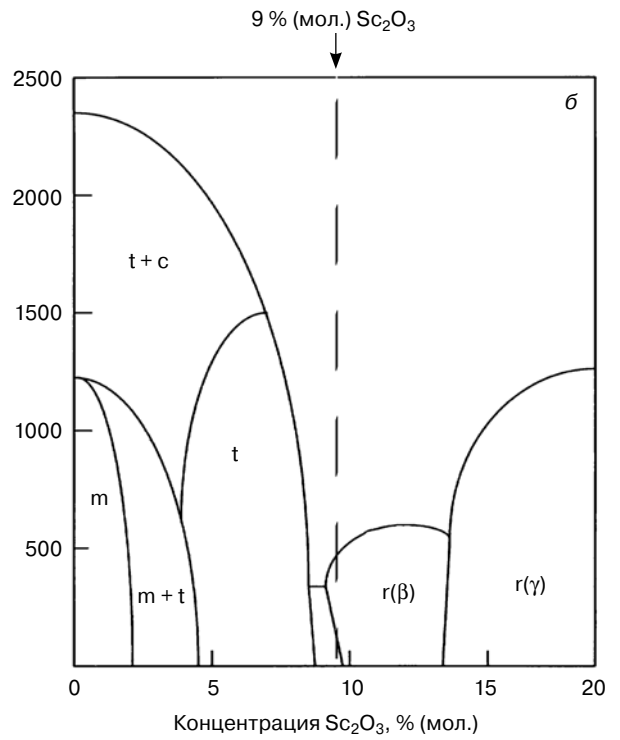
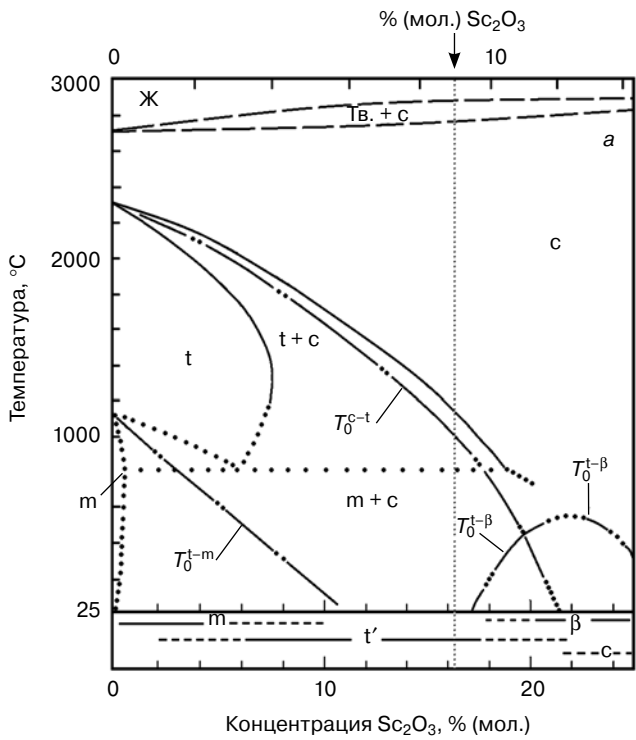


Рис. 2. Диаграммы состояния $ZrO_2-Sc_2O_3$: а — [13]; б — [14]
Fig. 2. $ZrO_2-Sc_2O_3$ Phase Diagrams: (a) [13] and (б) [14]

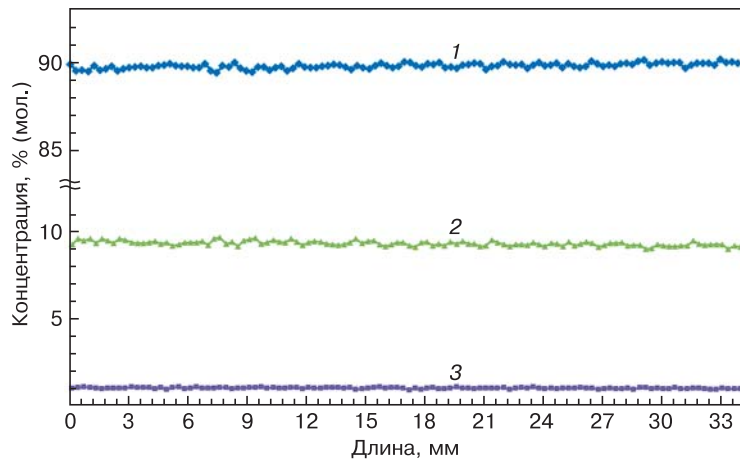


Рис. 3. Распределение оксидов скандия и иттрия по длине кристалла 9Sc1YSZ:
1 — ZrO_2 ; 2 — Sc_2O_3 ; 3 — Y_2O_3
Fig. 3. Scandia and Yttria Distributions Along the 9Sc1YSZ Crystal:
(1) ZrO_2 ; (2) Sc_2O_3 ; (3) Y_2O_3

ми оксидами Sc_2O_3 и Y_2O_3 , приводит к образованию полупрозрачной области в верхней части кристалла (см. рис. 1, б). Близость концентраций Sc_2O_3 и Y_2O_3 в прозрачных и полупрозрачных областях кристалла 9Sc1YSZ может приводить к их чередованию по длине кристалла (рис. 1, б). Такой эффект наблюдали в кристаллах, вырезанных из центральной части слитка закристаллизованного расплава. Из-за меньших осевых градиентов температур в этой части слитка колебания концентраций легирующих оксидов могут быть больше. Это характерно при выращивании кристаллов на основе диоксида циркония методом направленной кристаллизации в холодном контейнере [16].

Фазовый состав кристаллов и порошков, полученных из кристаллов, исследовали методом рентгеновской дифрактометрии (табл. 3). Измерения на порошках проводили с целью оценки фазовой устойчивости кристаллов к механическим воздействиям.

Из данных табл. 3 видно, что кристаллы 9ScSZ не испытывают фазового перехода при истирании. Это говорит о том, что, в отличие от кристаллов ZrO_2 , частично стабилизированных Y_2O_3 [17], в кристаллах 9ScSZ не может быть реализован трансформационный меха-

Таблица 3

Фазовый состав кристаллов и порошков твердых растворов $(ZrO_2)_{0,91-x}(Sc_2O_3)_{0,09}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$)

[Phase Composition of $(ZrO_2)_{0,91-x}(Sc_2O_3)_{0,09}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) Solid Solution Crystals and Powders]

Образец	Вид образца	Фазовый состав	
		кристаллов	порошков
9ScSZ	Полупрозрачный	t	t
9Sc1YSZ	Полупрозрачный	c + t	c + t
	Прозрачный	c	
9Sc2YSZ	Прозрачный	c	c

c — кубическая модификация ZrO_2 ;
t — тетрагональная модификация ZrO_2 .

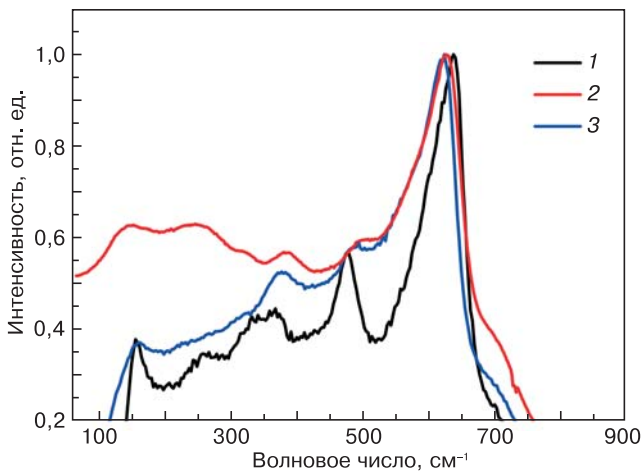


Рис. 4. Спектры КРС исследованных кристаллов:
1 — 9ScSZ; 2 — 9Sc2YSZ; 3 — 9Sc1YSZ

Fig. 4. Raman Spectra of the Crystals:
(a) 9ScSZ, (b) 9Sc2YSZ and (b) 9Sc1YSZ

низм упрочнения. При этом механизме упрочнения продвигающаяся микротрещина индуцирует мартенситный тетрагонально–моноклинный переход, который поглощает энергию напряжений и блокирует продвигающуюся микротрещину. Для систем с диоксидом циркония характерны малые коэффициенты диффузии катионов при температурах ниже 1400 °C [18]. Существование в кристаллах 9ScSZ только одной тетрагональной фазы вызвано тем, что температура перехода из кубической в двухфазную область составляет 1000 °C (см. рис. 2, а), согласно работе [13], или еще меньше [14] (см. рис. 2, б). Это приводит к закалке ниже 1400 °C кубической фазы, которая, не испытывая изменения состава при остывании, переходит в тетрагональную структуру с параметрами, близкими к кубической.

В кристаллах ZrO_2 , стабилизированных 9% (мол.) Sc_2O_3 и дополнительно легированных Y_2O_3 , появляется кубическая фаза. В полупрозрачных областях кристаллов 9Sc1YSZ кубическая фаза существует наряду с тетрагональной, а прозрачные области кристаллов — однофазные, кубические. Но кубическая фаза в этих областях неустойчива, и при истирании часть кубической фазы переходит в тетрагональную. В кристаллах 9Sc2YSZ существует только кубическая модификация ZrO_2 , и фазового перехода в этих кристаллах при истирании не наблюдали.

Фазовый состав кристаллов исследовали также методом КРС (рис. 4). В спектре КРС кристалла 9ScSZ видно, кроме линий тетрагональной фазы, присутствие дополнительной линии (366 см^{-1}). В работе [19] эту линию относят к кислородным дефектам в тетрагональных твердых растворах $ZrO_2—Sc_2O_3$. Однако появление дополнительной линии, возможно, связано с наличием включений ромбоэдрической фазы в данных кристаллах.

В кристаллах 9Sc2YSZ положение линий совпадает с положением линий, характерных для кубиче-

ской фазы. В спектрах кристаллов 9Sc1YSZ присутствуют линии тетрагональной и кубической фаз.

Методом высокотемпературной спектроскопии КРС определяли температуры фазовых переходов в кристаллах 9ScSZ и 9Sc1YSZ. Спектры КРС снимали в температурном интервале 20—900 °C с шагом в 100 °C (рис. 5). Для кристаллов 9ScSZ (рис. 6, а) с увеличением температуры все линии спектра показывали непрерывный сдвиг и отсутствие существен-

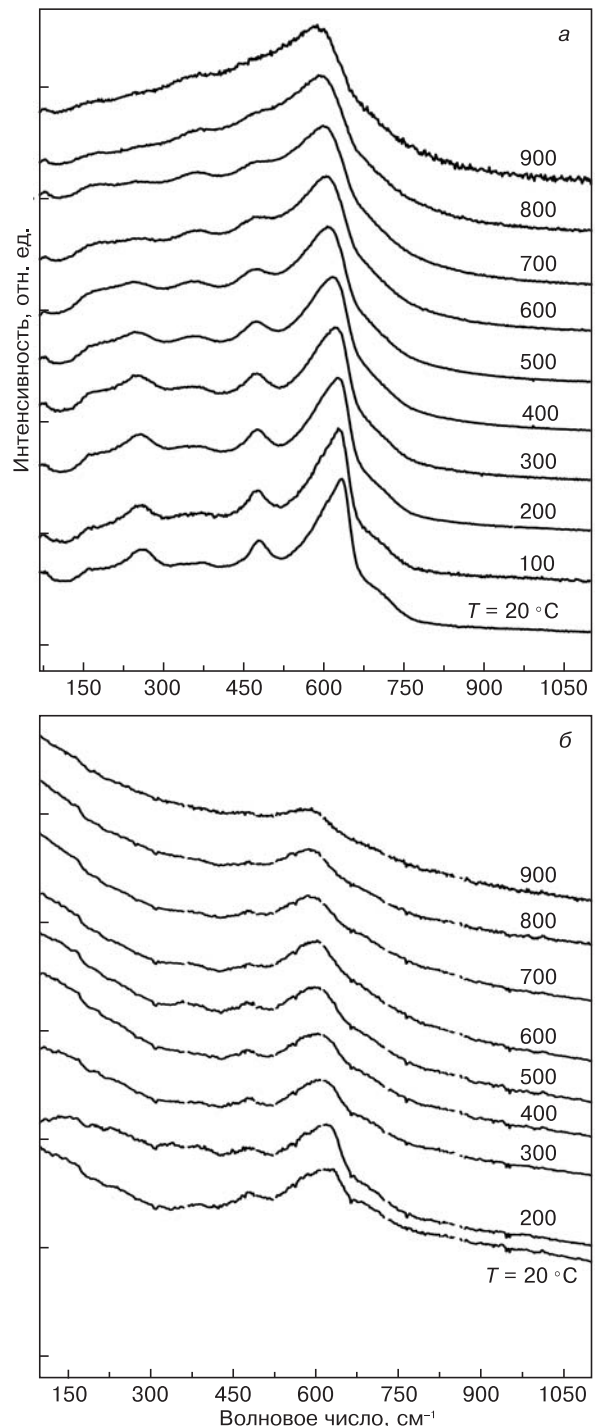


Рис. 5. Спектры КРС исследованных кристаллов в диапазоне температур от 20 до 900 °C:
а — 9ScSZ; б — 9Sc1YSZ

Fig. 5. Raman Spectra of the Crystals in the 20—900 °C Range:
(a) 9ScSZ and (b) 9Sc1YSZ

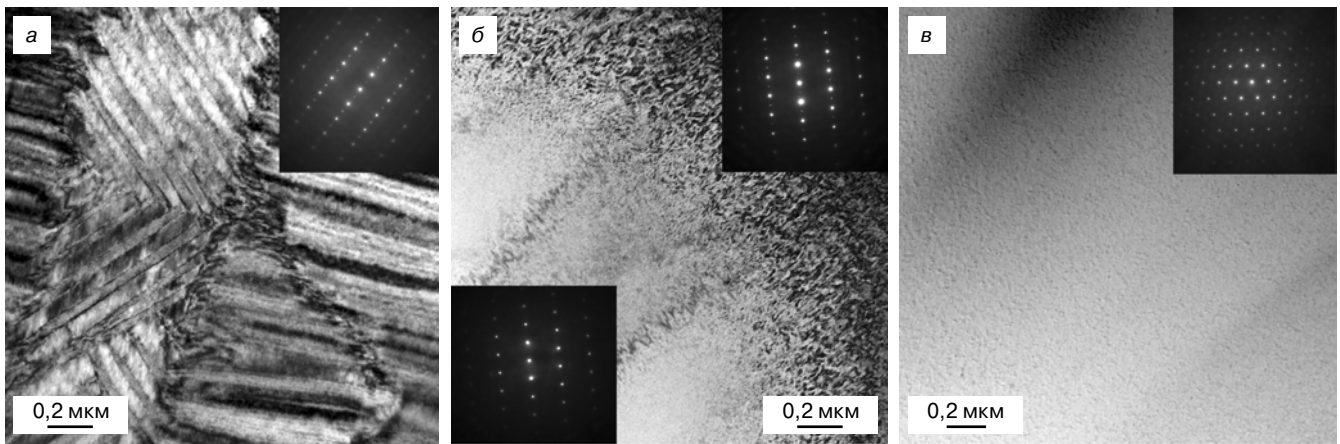


Рис. 6. ПЭМ-изображения структуры исследованных кристаллов:

а — 9ScSZ, вставка — дифракционная картина t-ZrO₂; б — 9Sc1YSZ, вставка — дифракционная картина с-ZrO₂ (внизу), t-ZrO₂ (вверху); в — 9Sc2YSZ, вставка — дифракционная картина с-ZrO₂

Fig. 6. TEM Images of the Crystals:

(а) 9ScSZ, Inset: t-ZrO₂ Diffraction Pattern; (б) 9Sc1YSZ, Inset: (top) c-ZrO₂ and (bottom) t-ZrO₂ Diffraction Patterns; (в) 9Sc2YSZ, Inset: c-ZrO₂ Diffraction Pattern

ных изменений спектров КРС до 700 °С. В диапазоне температур 700—900 °С происходит уменьшение интенсивности линий тетрагональной фазы, а при 900 °С пропадают линии тетрагональной фазы 326 и 475 см⁻¹. В кристаллах 9Sc1YSZ уменьшение интенсивности линий, принадлежащих тетрагональной фазе, наблюдали уже при температуре 600 °С (см. рис. 6, б). Таким образом, в кристаллах 9Sc1YSZ, в которых наряду с тетрагональной фазой имеется и некоторое количество кубической фазы, переход тетрагональной в кубическую фазу начинается при температуре 600 °С. Это ниже температуры начала перехода в кристаллах 9ScSZ на 100 °С.

В табл. 4 приведены данные по плотности и механическим характеристикам кристаллов. При увеличении концентрации Y₂O₃ плотность кристаллов уменьшается. Это связано с тем, что на значение плотности исследуемых кристаллов оказывает влияние не только концентрация Y₂O₃, удельный вес которого больше, чем Sc₂O₃, но и фазовый состав кристаллов. Хотя в состав тетрагонального кристалла 9ScSZ вводится более тяжелый Y₂O₃, плотность кристаллов уменьшается, так как 9Sc1YSZ пред-

ставляет собой смесь тетрагональной и кубической фаз, а кристалл 9Sc2YSZ полностью кубический. Все исследованные кристаллы обладали высокой микротвердостью и низкой трещиностойкостью. Увеличение концентрации Y₂O₃ в кристаллах приводило к необходимости уменьшения максимальных нагрузок на индентор, которые выдерживает образец без появления трещин. При этих нагрузках и была измерена микротвердость, значения которой приведены в табл. 4.

Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что для кристаллов 9Sc1YSZ характерно наличие двойников. Из рис. 6, а видно, что первичные двойниковые пластины кристалла, в свою очередь, так же двойнируются. Следы плоскостей вторичного двойнирования находятся под углом ~60° к следу плоскости первичного двойнирования. Формирование двойников при кубическо-тетрагональном переходе в кристаллах 9ScSZ аналогично формированию двойниковой структуры в кристаллах ZrO₂—Y₂O₃ [17]. Следует отметить, что наличие двойников способствует улучшению механических характеристик мате-

Таблица 4

Плотность и механические характеристики кристаллов (ZrO₂)_{0,91-x}(Sc₂O₃)_{0,09}(Y₂O₃)_x (x = 0÷0,02) [Density and Mechanical Properties of (ZrO₂)_{0,91-x}(Sc₂O₃)_{0,09}(Y₂O₃)_x (x = 0÷0,02) Crystals]

Образец	Вид образца	Плотность, г/см ³	Микротвердость HV, кгс/мм ²	Нагрузка, Н
9ScSZ	Полупрозрачный	5,807 ± 0,001	1590 ± 20	2,0
9Sc1YSZ	Полупрозрачный	5,788 ± 0,005	1610 ± 20	1,5
	Прозрачный	5,769 ± 0,005	1715 ± 20	1,0
9Sc2YSZ	Прозрачный	5,760 ± 0,001	1650 ± 20	0,5

риала и не приводит к растрескиванию кристаллов при фазовом переходе. При измерении микротвердости кристаллов (см. табл. 4) кристаллы 9ScSZ выдерживают при индентировании большие нагрузки без растрескивания по сравнению с кристаллами, содержащими кубическую фазу. Но отсутствие трансформационного механизма упрочнения приводит к существенно более низким значениям трещиностойкости этих кристаллов по сравнению с частично стабилизированными кристаллами ZrO₂—Y₂O₃ [17].

На рис. 6, б приведено изображение области сопряжения кубической и тетрагональной фаз в кристалле 9Sc1YSZ.

Энергия активации и удельная проводимость кристаллов твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) в диапазоне температур 973—1173 К [Activation Energy and Conductivity of $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$) Solid Solution Crystals at 973—1173 К]

Образец	E_a , эВ		$E_a = E_{as} + E_m$		Удельная проводимость, $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$			
	673—823 К	823—1173 К	E_{as}	E_m	973 К	1073 К	1123 К	1173 К
9ScSZ	1,36	0,79	0,57	0,79	0,024	0,054	0,075	0,097
9Sc1YSZ	1,33	0,63	0,70	0,63	0,033	0,063	0,077	0,094
9Sc2YSZ	1,37	0,77	0,60	0,77	0,019	0,043	0,057	0,072

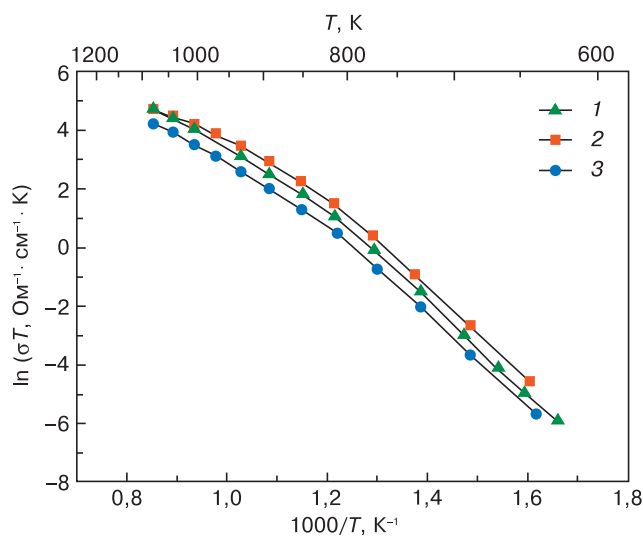


Рис. 7. Температурные зависимости проводимости исследованных кристаллов:

1 — 9ScSZ; 2 — 9Sc2YSZ; 3 — 9Sc1YSZ

Fig. 7. Conductivity of the Crystals as a Function of Temperature: (1) 9ScSZ; (2) 9Sc2YSZ; (3) 9Sc1YSZ

Двойники тетрагональной фазы в этом кристалле мелкодисперсные и однородные по размерам. Таким образом, вид и размеры двойников в тетрагональном кристалле 9ScSZ и в кристалле, где есть смесь кубической и тетрагональной фаз 9Sc1YSZ, отличаются. В кубических кристаллах 9Sc2YSZ двойники отсутствуют (см. рис. 6, в).

На рис. 7 в аррениусовских координатах приведены температурные зависимости удельной проводимости исследуемых кристаллов. Хорошо видно, что проводимость кристаллов 9Sc1YSZ выше проводимости кристаллов 9ScSZ почти во всем диапазоне температур. Как показали исследования фазового состава, кристаллы 9Sc1YSZ после роста, наряду с тетрагональной фазой, содержат и кубическую фазу. Поэтому проводимость данных кристаллов при температурах до 900 °С выше проводимости тетрагональных кристаллов 9ScSZ. При температуре 900 °С кристаллы 9ScSZ и 9Sc1YSZ становятся полностью кубическими, и значения проводимости для этих составов практически совпадают. Добавление в состав твердого электролита 2 % (мол.) Y_2O_3

приводит к уменьшению проводимости. Из исследуемых твердых электролитов кристаллы 9Sc2YSZ обладают меньшими значениями проводимости во всем диапазоне температур. Согласно данным, приведенным в табл. 5, энергия активации кристаллов 9Sc1YSZ при высоких температурах меньше энергии активации кристаллов 9Sc2YSZ. Таким образом, с увеличением концентрации Y_2O_3 подвижность носителей уменьшается. При этом энергия ассоциации с ростом концентрации Y_2O_3 уменьшается от 0,7 до 0,6 эВ. Это согласуется с результатами исследования керамических материалов [20]. В работе [20] показано, что с увеличением концентрации Y_2O_3 проводимость уменьшается, что связывают со снижением подвижности носителей заряда из-за увеличения ионного радиуса стабилизирующего оксида.

Заключение

Методом направленной кристаллизации расплава впервые выращены кристаллы твердых растворов $(\text{ZrO}_2)_{0,91-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,09}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ($x = 0 \div 0,02$). Показано, что стабилизация легирующими примесями 9 % (мол.) Sc_2O_3 и 2 % (мол.) Y_2O_3 позволяет получить прозрачные однородные кристаллы ZrO_2 с кубической структурой. Установлено, что состав всех исследованных образцов однороден по длине кристалла, концентрация Sc_2O_3 и Y_2O_3 практически соответствует их содержанию в исходной шихте.

Сравнение данных фазового анализа, выполненного на кристаллах и порошках, показало, что кристаллы 9Sc2YSZ обладают высокой фазовой устойчивостью, так как механическое измельчение кристаллов не приводит к изменению фазового состава. Обнаружено, что в двухфазных кристаллах 9Sc1YSZ переход тетрагональной в кубическую фазу начинается при температуре 600 °С. Это ниже температуры начала перехода в однофазном тетрагональном кристалле 9ScSZ на 100 °С.

Увеличение в составе твердого электролита содержания Y_2O_3 до 2 % (мол.) приводит к уменьшению проводимости кристаллов 9Sc2YSZ по сравнению с кристаллами 9Sc1YSZ во всем диапазоне температур.

Это связано со снижением подвижности носителей заряда из-за увеличения ионного радиуса стабилизирующего иона.

Библиографический список

1. **Badwal, S. P. S.** Scandia-zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation / S. P. S. Badwal, F. T. Ciacchi, D. Milosevic // *Solid State Ionics*. – 2000. – V. 136–137. – P. 91–99. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00356-8
2. **Kharton, V. V.** Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review / V. V. Kharton, F. M. B. Marques, A. Atkinson // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 174, iss. 1–4. – P. 135–149. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.06.015
3. **Fergus, J. W.** Electrolytes for solid oxide fuel cells / J. W. Fergus // *J. Power Sources*. – 2006. – V. 162, iss. 1. – P. 30–40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062
4. **Yokokawa, H.** Solid oxide electrolytes for high temperature fuel cells / H. Yokokawa, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, M. E. Brito // *Electrochimica Acta*. – 2005. – V. 73, iss. 1. – P. 20–30.
5. **Politova, T. I.** Investigation of scandia-yttria-zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells— influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(1-x)}(ZrO_2)_{89}$ / T. I. Politova, J. T. S. Irvine // *Solid State Ionics*. – 2004. – V. 168, N 1–2. – P. 153–165. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.007
6. **Wakako, A.** Fracture mechanism of scandia-doped zirconia / A. Wakako, D. Hanashiro, Y. Arai, J. Malzbender // *Acta Materialia*. – 2013. – V. 61, iss. 8. – P. 3082–3089. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.068
7. **Fujimori, H.** Structural changes of scandia-doped zirconia solid solutions: rietveld analysis and saman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1998. – V. 81, iss. 11. – P. 2285–2293. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x
8. **Simoncic, P.** Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth / P. Simoncic, A. Navrotsky // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2007. – V. 90, iss. 7. – P. 2143–2150. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01678.x
9. **Spirin, A.** Scandia-stabilized zirconia doped with yttria: Synthesis, properties, and ageing behavior / A. Spirin, V. Ivanov, A. Nikonov, A. Lipilin, S. Paranin, V. Khrustov, A. Spirina // *Solid State Ionics*. – 2012. – V. 225. – P. 448–452. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.022
10. **Tataryn, T.** Twin structure of the $ZrO_2-Sc_2O_3$ crystal / T. Tataryn, D. Savytskii, C. Paulmann, U. Bismayer // *Crystal Ra-*

diation Physics and Chemistry. – 2009. – V. 78, iss. 10. – P. 101–104. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.03.088

11. **Shobit, O.** Electrical conductivity of 10 mol% Sc_2O_3 -1 mol% M_2O_3 - ZrO_2 ceramics / O. Shobit, W. B. Najib, W. Chen, N. Bonanos // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 2012. – V. 95, iss. 6. – P. 1965–1972. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05126.x

12. **Agarkov, D. A.** Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy / D. A. Agarkov, I. N. Burmistrov, F. M. Tsybrov, I. I. Tartakovskii, V. V. Kharton, S. I. Bredikhin, V. V. Kveder // *ECST*. – 2015. – V. 68, iss. 1. – P. 2093–2103. DOI: 10.1149/06801.2093ecst

13. **Yashima, M.** Metastable-stable phase diagrams in the zirconia-containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application / M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *Solid State Ionics*. – 1996. – V. 86–88, Pt 2. – P. 1131–1149. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00386-4

14. **Chiba, R.** Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol-gel method / R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou // *Solid State Ionics*. – 1997. – V. 104, iss. 3–4. – P. 259–266. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00423-2

15. **Sheu, T.-S.** Phase relationships in the $ZrO_2-Sc_2O_3$ and $ZrO_2-In_2O_3$ systems / T.-S. Sheu, J. Xu, T.-Y. Tien // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1993. – V. 76, iss. 8. – P. 2027–2032. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb08328.x

16. **Кузьминов, Ю. С.** Тугоплавкие материалы из холодного тигля / Ю. С. Кузьминов, Е. Е. Ломонова, В. В. Осико. – М.: Наука, 2004. – 372 с.

17. **Borik, M. A.** Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content / M. A. Borik, V. T. Bublik, A. V. Kulebyakin, E. E. Lomonova, F. O. Milovich, V. A. Myzina, V. V. Osiko, N. Y. Tabachkova // *J. Alloys and Compounds*. – 2014. – V. 586. – P. 231–235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126

18. **Андривеская, Е. Р.** Фазовые равновесия в системах оксидов гафния, циркония, иттрия с оксидами редкоземельных элементов / Е. Р. Андривеская. – К.: Наукова думка, 2010. – 472 с.

19. **Fujimori, H.** β -cubic phase transition of scandia-doped zirconia solid solution: Calorimetry, X-ray diffraction, and Raman scattering / H. Fujimori, M. Yashima, M. Kakihana, M. Yoshimura // *J. Appl. Phys.* – 2002. – V. 91, iss. 10. – P. 6493–6498. DOI: 10.1063/1.1471576

20. **Arachi, Y.** Electrical conductivity of the $ZrO-Ln_2O_3$ (Ln =lanthanides) system / Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishai // *Solid State Ionics*. – 1999. – V. 121, N 1–4. – P. 133–139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ офи_м (№ 14-29-04081 и № 13-03-12408).

Статья поступила в редакцию 26 декабря 2015 г.

ISSN 1609-3577 *Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronic Technics*. 2015, vol. 18, no. 4, pp. 246–254.

Influence of yttria dopant on the structure and properties of $(ZrO_2)_{0.91-x}(Sc_2O_3)_{0.09}(Y_2O_3)_x$ ($x = 0-0.02$) crystals

Dmitry A. Agarkov¹ — Junior Researcher (agarkov@issp.ac.ru); **Mikhail A. Borik**² — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (borik@lst.gpi.ru); **Sergey I. Bredihin**¹ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Deputy Director, Head of Laboratory (bredikh@issp.ac.ru); **Vladimir T. Bublik**³ — Dr. Sci. (Phys.-Math.), Professor (ublik_vt@rambler.ru); **Ludmila D. Iskhakova**^{2,4} — Cand. Sci. (Chem.), Head of the Analytical Center (ldisk@fo.gpi.ru); **Aleksej V. Kulebyakin**² — Cand. Sci. (Eng.), Senior Researcher (kulebyakin@lst.gpi.ru); **Irina E. Kuritsyna**¹ — Junior Researcher (koneva@issp.ac.ru); **Elena E. Lomonova**² — Dr. Sci. (Eng.), Head of Laboratory (lomonova@lst.gpi.ru); **Filipp O. Milovich**³ — Engineer (philippmilovich@gmail.com); **Valentina A. Myzina**² — Researcher (vamyzina@lst.gpi.ru); **Sergei V. Seryakov**^{2,3} — Junior Researcher (2), Postgraduate Student (3) (Germes.seryakov@yandex.ru); **Nataliya Yu. Tabachkova**³ — Cand. Sci. (Phys.-Math.), Assoc. Prof. (ntabachkova@gmail.com)

¹ *Institute of Solid State Physics RAS, 2 Academician Ossipyan Str., Chernogolovka, Moscow District 142432, Russia*

² *Prokhorov General Physics Institute RAS, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia*

³ *National University of Science and Technology «MISIS», 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

⁴ *Fiber Optics Research Center RAS, 38 Vavilov Str., Moscow 119991, Russia*

Abstract. We have studied the influence of dopant Y_2O_3 oxide (1 and 2 mol.%) on the phase composition, structure and electrical properties of the $ZrO_2 - 9$ mol.% Sc_2O_3 solid solution. We have shown that stabilization of ZrO_2 jointly with 9 mol.% Sc_2O_3 and 2 mol.% Y_2O_3 allows one to obtain transparent homogeneous crystals with a cubic structure which have a high phase stability. Mechanical grinding of these crystals did not lead to a change in the phase composition of the powders. The powders inherited the original structure of the fluorite crystals. All the test crystals had high microhardness and low fracture toughness. Increasing the concentration of Y_2O_3 in crystals led to the need to reduce maximum loads on the indenter that the sample could

withstand without cracking. We have shown that the conductivity varies nonmonotonically with increasing Y_2O_3 concentration in the crystals. An increase in the Y_2O_3 content to 2 mol. % in the composition of the solid electrolyte reduces the conductivity of the crystals in entire temperature range which is caused with a decrease in carrier mobility due to increasing ion radius of the stabilizing ion.

Keywords: solid electrolytes, zirconia, crystal growth, single crystals, phase transitions, twins, ionic conductivity, mechanical properties

References

1. Badwal S. P. S., Ciacchi F. T., Milosevic D. Scandia–zirconia electrolytes for intermediate temperature solid oxide fuel cell operation. *Solid State Ionics*, 2000, vol. 136–137, pp. 91–99. DOI: 10.1016/S0167-2738(00)00356-8
2. Kharton V. V., Marques F. M. B., Atkinson A. Transport properties of solid oxide electrolyte ceramics: a brief review. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 174, no. 1–4, pp. 135–149. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.06.015
3. Fergus J. W. Electrolytes for solid oxide fuel cells. *J. Power Sources*, 2006, vol. 162, no. 1, pp. 30–40. DOI: 10.1016/j.jpowsour.2006.06.062
4. Yokokawa H., Sakai N., Horita T., Yamaji K., Brito M. E. Solid oxide electrolytes for high temperature fuel cells. *Electrochemistry*, 2005, vol. 73, no. 1, pp. 20–30.
5. Politova T. I., Irvine J. T. S. Investigation of scandia–yttria–zirconia system as an electrolyte material for intermediate temperature fuel cells—influence of yttria content in system $(Y_2O_3)_x(Sc_2O_3)_{(11-x)}(ZrO_2)_{89}$. *Solid State Ionics*, 2004, vol. 168, no. 1–2, pp. 153–165. DOI: 10.1016/j.ssi.2004.02.007
6. Wakako A., Hanashiro D., Arai Y., Malzbender J. Fracture mechanism of scandia–doped zirconia. *Acta Materialia*, 2013, vol. 61, no. 8, pp. 3082–3089. DOI: 10.1016/j.actamat.2013.01.068
7. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Structural changes of scandia–doped zirconia solid solutions: rietveld analysis and saman scattering. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1998, vol. 81, no. 11, pp. 2285–2293. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1998.tb02710.x
8. Simoncic P., Navrotsky A. Systematics of phase transition and mixing energetics in rare earth. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2007, vol. 90, no. 7, pp. 2143–2150. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2007.01678.x
9. Spirin A., Ivanov V., Nikonov A., Lipilin A., Pararin S., Khrustov V., Spirina A. Scandia–stabilized zirconia doped with yttria: Synthesis, properties, and ageing behavior. *Solid State Ionics*, 2012, vol. 225, pp. 448–452. DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.022
10. Tataryn T., Savvitskii D., Paulmann C., Bismayer U. Twin structure of the ZrO_2 – Sc_2O_3 crystal. *Crystal Radiation Physics and Chemistry*, 2009, vol. 78, no. 10, pp. 101–104. DOI: 10.1016/j.radphyschem.2009.03.088
11. Shobit O., Najib W. B., Chen W., Bonanos N. Electrical conductivity of 10 mol% Sc_2O_3 –1 mol% M_2O_3 – ZrO_2 ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 2012, vol. 95, no. 6, pp. 1965–1972. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2012.05126.x
12. Agarkov D. A., Burmistrov I. N., Tsybrov F. M., Tartakovskii I. I., Kharton V. V., Bredikhin S. I., Kveder V. V. Analysis of interfacial processes at the SOFC electrodes by in-situ Raman spectroscopy. *ECST*, 2015, vol. 68, no. 1, pp. 2093–2103. DOI: 10.1149/06801.2093ecst
13. Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. Metastable–stable phase diagrams in the zirconia–containing systems utilized in solid-oxide fuel cell application. *Solid State Ionics*, 1996, vol. 86–88, pt 2, pp. 1131–1149. DOI: 10.1016/0167-2738(96)00386-4
14. Chiba R., Yoshimura F., Yamaki J., Ishii T., Yonezawa T., Endou K. Ionic conductivity and morphology in Sc_2O_3 and Al_2O_3 doped ZrO_2 films prepared by the sol–gel method. *Solid State Ionics*, 1997, vol. 104, no. 3–4, pp. 259–266. DOI: 10.1016/S0167-2738(97)00423-2
15. Sheu T.-S., Xu J., Tien T.-Y. Phase relationships in the ZrO_2 – Sc_2O_3 and ZrO_2 – In_2O_3 systems. *J. Amer. Ceram. Soc.*, 1993, vol. 76, no. 8, pp. 2027–2032. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1993.tb08328.x
16. Kuzminov Yu. S., Lomonova E. E., Osiko V. V. *Tugoplavkie materialy iz kholodnogo tiglya* [Refractory materials from a cold crucible]. Moscow: Nauka, 2004. 372 p.
17. Borik M. A., Bublik V. T., Kulebyakin A. V., Lomonova E. E., Milovich F. O., Myzina V. A., Osiko V. V., Tabachkova N. Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. *J. Alloys and Compounds*, 2014, vol. 586, pp. 231–235. DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.01.126
18. Andrievskaya E. R. *Fazovye ravnovesiya v sistemakh oksidov gafniya, tsirkoniya, ittriya s oksidami redkozemel'nykh elementov* [Phase equilibria in systems of hafnium, zirconium, yttrium oxides with oxides of rare–earth elements]. Kiev: Naukova dumka, 2010. 472 p.
19. Fujimori H., Yashima M., Kakihana M., Yoshimura M. β –cubic phase transition of scandia–doped zirconia solid solution: Calorimetry, X–ray diffraction, and Raman scattering. *J. Appl. Phys.*, 2002, vol. 91, no. 10, pp. 6493–6498. DOI: 10.1063/1.1471576
20. Arachi Y., Sakai H., Yamamoto O., Takeda Y., Imanishai N. Electrical conductivity of the ZrO – Ln_2O_3 (Ln = lanthanides) system. *Solid State Ionics*, 1999, vol. 121, no. 1–4, pp. 133–139. DOI: 10.1016/S0167-2738(98)00540-2

Acknowledgements. The work was carried out with financial support from Russian Federal Property Foundation grants Nos. 14–29–04081 and 13–03–12408.

Received December 26, 2015