

6. С.А. Пульнев, А.И. Прядко, С.Г. Ястребов, В.И. Николаев. Эффект памяти формыв монокристаллах Cu – Al – Ni, линейные и вращательные двигатели на их основе // ЖТФ, Т. 88, №6, 2018, с. 843-849.
7. J. Jani, M. Leary, A. Subic. Designing shape memory alloy linear actuators: A review // Journal of Intelligent Material Systems and Structures Vol. 28(13), 2017, pp. 1699–1718.

## **СТРУКТУРА И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

**Табачкова Н. Ю., Милович Ф. О., Числов А. С., Курицына И. Е., Ломонова Е. Е., Мызина В. А., Борик М. А., Кулебякин А. В., Войцицкий В. П.**

<sup>1</sup>*Черноголовка, Россия, Институт физики твердого тела РАН*

<sup>2</sup>*Москва, Россия, Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН*

<sup>3</sup>*Москва, Россия, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»*

*Chislov.artem@bk.ru*

Материалы на основе  $ZrO_2$ , совместно стабилизированные  $Sc_2O_3$  и  $Y_2O_3$ , используемые в твердооксидных топливных элементах, вызывают большой интерес, поскольку они обладают наивысшей ионной проводимостью среди твердых электролитов на основе  $ZrO_2$ . Применение таких материалов позволяет понизить рабочую температуру топливного элемента до  $800^\circ C$ , что весьма важно для увеличения стабильности, ресурса эксплуатации и надежности электрохимических устройств. На практике твердые электролиты используются, в основном, в виде газоплотных керамических мембран, получаемых различными методами керамической технологии. Структурные, механические и электрические свойства таких керамических материалов в значительной степени зависят от их микроструктуры (размеров зерен, характера распределения компонентов твердого раствора по объему и границам зерен, наличия пор и т.д.), которые в свою очередь определяются технологическими условиями синтеза. В отличие от керамики, при получении материалов в виде монокристаллов, влияние этих факторов можно исключить.

Все исследования в данной работе выполнены на монокристаллических образцах. Методом направленной кристаллизации расплава были выращены монокристаллы твердых растворов на основе  $ZrO_2$ , солегированные  $Sc_2O_3$  и  $Y_2O_3$  в широком диапазоне составов  $(ZrO_2)_{1-x-y}(Sc_2O_3)_x(Y_2O_3)_y$  ( $x = 0.003 - 0.12$ ;  $y = 0.005 - 0.045$ ). Проведено исследование структуры и фазового состава полученных кристаллов методами рентгенодифракционного анализа, просвечивающей электронной микроскопии и комбинационного рассеяния света. Транспортные характеристики кристаллов измеряли методом импедансной спектроскопии.

В работе показано, что получение однородных монокристаллов как полностью стабилизированного, так и частично стабилизированного диоксида циркония возможно при определенных концентрациях стабилизирующих оксидов. Так для получения монокристаллов полностью стабилизированного диоксида циркония суммарная концентрация стабилизирующих оксидов скандия и иттрия находится в интервале концентраций 10 - 12 мол.%, а для получения кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония в интервале 2.8 - 4 мол.%. Кристаллы с

концентрациями вне указанных пределов содержали дефекты в объеме в виде трещин и включений и не представляли интереса для практического использования.

Рентгенодифрактометрические исследования полученных кристаллов показали, что однородные, прозрачные кристаллы полностью стабилизированного диоксида циркония были однофазными с кубической флюоритовой структурой. Параметр решетки кубических твердых растворов при постоянной концентрации  $Y_2O_3$  уменьшался с увеличением концентрации  $Sc_2O_3$ . Для оценки фазовой устойчивости твердых растворов к механическим воздействиям кристаллы истирали в порошок и контролировали изменение фазового состава. Из однородных прозрачных полностью кубических кристаллов изменение фазового состава при истирании установлено только для образца содержащего 10 мол.%  $Sc_2O_3$  и 2 мол.%  $Y_2O_3$ . Для кристаллов этого состава после приготовления порошков наблюдали частичный переход кубической фазы в ромбоэдрическую.

Кристаллы полностью стабилизированного диоксида циркония обладали высокой микротвердостью и низкой трещиностойкостью. При увеличении содержания суммарной концентрации стабилизирующих оксидов и содержания оксида иттрия значение микротвердости кристаллов увеличивается. Но увеличение содержания  $Y_2O_3$  в твердых растворах приводило к необходимости уменьшения максимальных нагрузок на индентор, которые выдерживает образец без появления трещин.

По данным комбинационного рассеяния света все кристаллы полностью стабилизированного диоксида циркония являются тетрагональными ( $t''$ -фаза), а не кубическими как это следовало из данных рентгеновской дифрактометрии. В литературе  $t''$ -фаза описана как имеющая степень тетрагональности  $c/a=1$ , но принадлежащая к пространственной группе симметрии  $P4_2/nmc$  вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке.

Сопоставление данных о фазовом составе кристаллов полностью стабилизированного диоксида циркония, полученных разными методами исследования показало, что кристаллы, которые идентифицируются по данным рентгеновской дифрактометрии как кубические, на самом деле имеют тетрагональную структуру  $t''$ -фазы, которая возникает из-за небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке вдоль оси  $c$ .

Исследование транспортных характеристик кристаллов полностью стабилизированного диоксида циркония показало, что солегирование  $Y_2O_3$  влияет на проводимость кристаллов различным образом и зависит от содержания  $Sc_2O_3$  в исходном составе. При фиксированных значениях  $Sc_2O_3$  в солегированных кристаллах максимальной проводимостью обладают составы с суммарной концентрацией стабилизирующих оксидов 10 мол.%: 10 мол.  $Sc_2O_3$ ; 9 мол.%  $Sc_2O_3$  и 1 мол.%  $Y_2O_3$ ; 8 мол.%  $Sc_2O_3$  и 2 мол.%  $Y_2O_3$ , 7 мол.%  $Sc_2O_3$  и 3 мол.%  $Y_2O_3$ .

В литературе есть мнение, что добавление  $Y_2O_3$  к скандиевым системам приводит к уменьшению проводимости. Как следует из приведенных нами результатов исследований эта закономерность, по-видимому, не является универсальной. Мы полагаем, что на величину проводимости оказывает влияние не только концентрация вакансий, возможная ассоциация вакансий, но и степень тетрагональности структуры, влияющая на подвижность ионов кислорода. Возможно, положение кислорода, как в кубической структуре, так и в явно выраженной тетрагональной структуре снижает подвижность кислорода по сравнению с неустойчивым его положением в решетке  $t''$ -фазы.

Фазовый анализ кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония показал, что во всех исследуемых кристаллах присутствовали две тетрагональные

фазы диоксида циркония  $t$  и  $t'$ , принадлежащие к пространственной группе симметрии  $R42/mnc$ . Для всех полученных кристаллов степень тетрагональности изменялась незначительно и составляла для  $t$ -фазы  $c/\sqrt{2}a = 1,014-1,015$ , а для  $t'$ -фазы  $c/\sqrt{2}a = 1,004-1,005$ . Судя по данным о степени тетрагональности  $t$ -фаза является трансформируемой, и при воздействии механических напряжений может подвергаться мартенситному переходу в моноклинную форму. А  $t'$ - фаза с соотношением  $c/a = 1,004-1,005$  не будет испытывать тетрагонально-моноклинного перехода. При увеличении суммарной концентрации стабилизирующей примеси незначительно увеличивается количество  $t'$ -фазы и уменьшается количество  $t$ -фазы. Исследование методом ПЭМ показало, что структура всех частично стабилизированных кристаллов двойниковая, областей свободных от двойникования нет. Плоскостью двойникования является плоскость  $\{110\}$ . С увеличением суммарной концентрации стабилизирующих оксидов размеры двойников незначительно уменьшаются. Исследование механических свойств кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония показало высокие значения микротвердости и трещиностойкости. Значения трещиностойкости для кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония превышают значения трещиностойкости кристаллов полностью стабилизированного диоксида циркония в 4-5 раз. Высокие значения трещиностойкости кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония обусловлены наличием двойников и механизмом трансформационного упрочнения, за который ответственна трансформируемая  $t$ -фаза.

Значения проводимости кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония для всех исследуемых составов довольно близки. Для кристаллов содержащих суммарную концентрацию стабилизирующих оксидов иттрия и скандия от 3,2 до 4 мол.% значения проводимости при температуре 1173 К составляют порядка  $0,03 \text{ Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ . Несмотря на то, что значения проводимости кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония меньше значений проводимости для полностью стабилизированного диоксида циркония в 3-5 раз, кристаллы исследованных составов имеют значения проводимости в 1,5-2 раза выше по сравнению с проводимостью кристаллов стабилизированных только оксидом иттрия, при сопоставимых концентрациях. Высокие значения микротвердости и трещиностойкости полученные для кристаллов частично стабилизированного диоксида циркония могут позволить использовать данные составы для электролитических мембран, позволяя существенно уменьшить их толщину и тем самым снизить сопротивление.

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №16-13-00056.*