

ТВЕРДЫЕ СМЕСИ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ И ИТТРИЯ: ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И МИКРОСКОПИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Б.Т. Мелех*, М.Е. Компан, Ю.М. Байков
Физико-технический институт им.А.Ф.Иоффе РАН
*e-mail: Melekh@gvg.ioffe.rssi.ru

Цель данной работы, как она представлена в заглавии тезисов, не претендует на новизну не только в плане постановки задачи, но и в аспекте исследуемых объектов и используемой методологии. Поэтому авторы не приводят обширнейший список работ, предполагая предназначение этих тезисов для компетентной аудитории и, особенно, тематики конференции. Имеется в виду та сторона интеллект-ёмких технологий, которая связана с эффективным сочетанием получения необходимых для инженерных разработок феноменологических соотношений, их поиском и обоснованием на основе, как разнообразных микроскопических методов, так и теоретических подходов.

Диоксид циркония привлекает внимание исследователей как фундаментального, так прикладного направлений физической химии твердого тела, причём не только и не столько как индивидуальное соединение, а в качестве компонента твердого раствора, например, с полуторным оксидом иттрия. Согласно имеющимся многочисленным фазовым диаграммам имеется область составов, которые изображаются, как затвердевшая смесь ZrO_2 и Y_2O_3 . Эта область составов примерно от 2 до 7.9 мол.% оксида иттрия. Обычно она изображается как смесь М+Т (моноклинная и тетрагональная фазы, соответственно). Однако наличие моноклинной фазы в этой части фазовой диаграммы отмечается в образцах, приготовленных в результате синтеза «снизу». В тоже время при приготовлении из расплава, например, методом высокочастотного плавления в «холодном тигле» в области комнатных температур ситуация менее ясная. Она осложняется существованием двух тетрагональных фаз, отмеченных еще в 1978 году В.П. Гореловым [1]. Более того, несмотря на близкие структурные характеристики, эти две фазы различаются альтернативной способностью трансформироваться в «соседние» фазы - моноклинную или флюоритовую фазы. Это обстоятельство представляется весьма интересным с точки зрения проблемы фазовых переходов в оксидах металлов вообще. Дело в том, что диоксид циркония чистый и допированный иттрием до 2 мол % оксида иттрия показывает бездиффузионный фазовый переход Т - М похожий на таковой у близкого родственника - диоксида ванадия. Правда у последнего имеет место жесткая конкуренция за роль «управителя» фазовым переходом между фононой и электронной подсистемами. Тем не менее, скорость ФП у диоксида циркония столь высока (при 1200 °С), что состояние тетрафазы не замораживается(!).

В свое время в ходе плановых работ с различными формами диоксида циркония (фианиты и т.п.) методом ВЧ плавления в холодном тигле

Б.Т. Мелехом были приготовлены твердые фазы с содержанием диоксида иттрия 2.75, 4.24 и 5.72 мол% (данные приведены «по загрузке»). Это прочные материалы, прозрачные или молочно-белые, сохраняющиеся на воздухе уже более 10 лет. По рентгеновским данным это образцы тетрагональной структуры. Моноклинная и флюоритная (кубическая) фазы отмечались лишь как следы. Однако эта область составов долгое время не привлекала внимание специалистов разного профиля в области детальных физико-химических исследований. В последние три года виртуальная научно-исследовательская группа в Институте Иоффе приняла решение подключиться к исследованию выше упомянутых составов, особенно в связи с тематикой данной конференции. Уже при первых измерениях спектров КР у этих образцов были установлены характерные для тетрагональной фазы пики в области 100 – 600 см⁻¹.

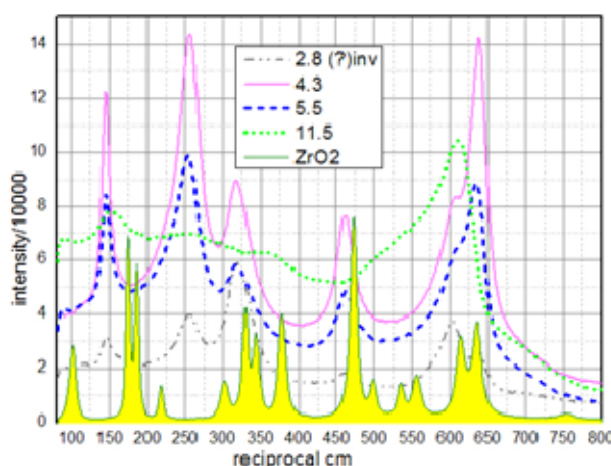


Рисунок 1. Спектры КР изучаемых образцов и ZrO₂ (коммерческий, исходный). Кривая (2.8) показана для образца, пришедшего после отжига при 900°C к «нормальному» виду, который имеют кривые (4.3) и (5.5). (см. текст)

В этом сообщении приведены более детальные измерения и обработка спектров КР. Детализация складывалась из трех моментов. Во-первых, было обращено внимание на «тонкие» различия спектров между образцами разного состава. Во-вторых, образцы подвергались нагреву выше 900°C длительностью до 8 часов, в т.ч. двукратно. В-третьих, спектры «как измерено» подвергались математической обработке – «разложение на гауссианы». При этой процедуре две части спектров рассматривались отдельно с учетом принятых в литературе подходов. Одна из них - 400 – 600 см⁻¹ – характерна для кислородной составляющей решетки. Другая часть – 100 – 360 см⁻¹ – характерна для структуры решетки в целом. В результате этих процедур было показано, прежде всего, что действительно в исследуемых образцах сосуществуют на уровне типа эвтектики две тетрагональные фазы. Насколько нам известно, это было показано впервые методом КР.

Конкретная цель наших тезисов состоит в сопоставлении данных очень свежей публикации большой группы авторов [2], где проведено сопоставление связи между характеристиками электропроводности (σ (См/см) и $E_{\text{акт}}$ (эВ)),

структурой и фазовым составом в монокристаллах твердых растворов ZrO_2 – Y_2O_3 в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида в материалах, полученных методом направленной кристаллизации из расплава. Оставляя в стороне вопрос о понятиях «твердый раствор» с учетом микро-гетерогенности, обсуждаемой в [2] материалов, авторы данных тезисов сопоставили результаты [2] с таковыми после тщательного исследования спектров КР группы образцов полученных методом «индуктивного плавления», концентрируя внимание на область содержания Y_2O_3 менее 7 мол%.

Первые три состава наиболее четко отличаются от моноклинного ZrO_2 и флюоритного образца (11.5 мол% Y_2O_3) в области вблизи 250 см^{-1} , что характерно для тетрагональной модификации, существование которой подтверждают данные рентгеновской дифракции. Однако еще 40 лет назад Горелов [1] обратил внимание на фактически прямые доказательства существования двух тетрагональных модификаций в смеси оксидов циркония и иттрия. В работе [2] феноменология фазовой диаграммы дополнена микроскопическими данными об изменении соотношения двух тетрафаз с изменением химического катионного состава (Zr/Y) и, что наиболее интересно, проведено сопоставление с феноменологией ионной проводимости.

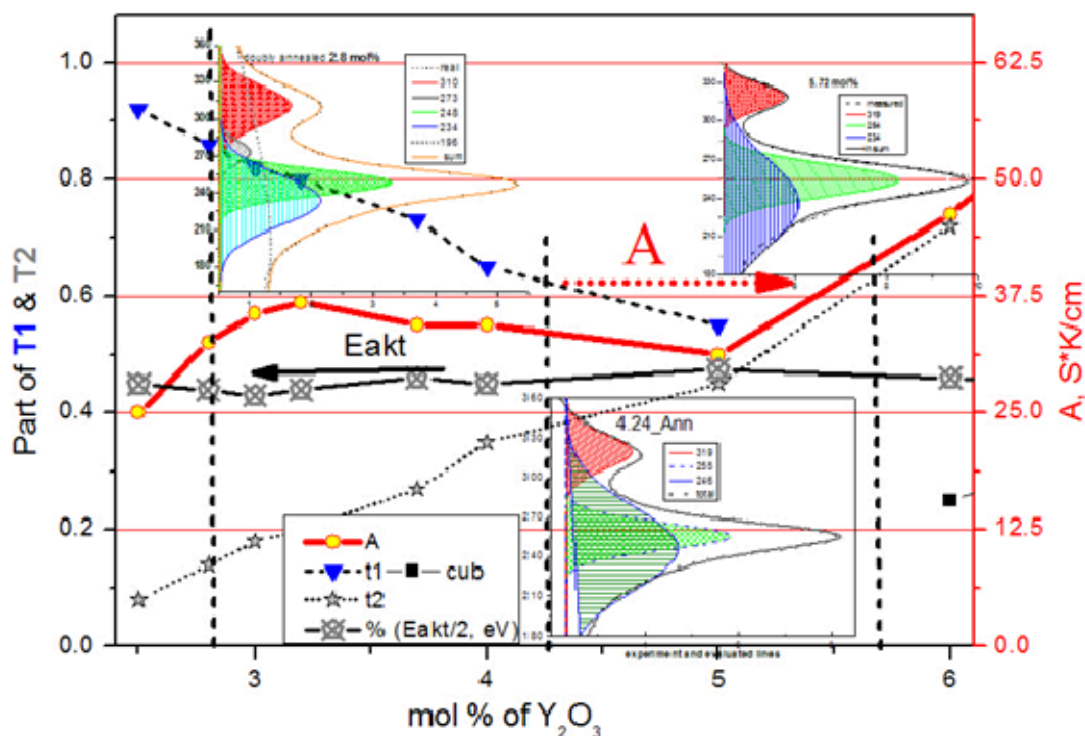


Рисунок 2. Сопоставление литературных данных [2] и спектров КР, образцов, составы которых указаны вертикальными штриховыми линиями. Мольные доли тетрафаз по данным [2]: t1, t2, cub соответствуют t , t' , c . Раздвоение пика $\approx 250\text{ см}^{-1}$ обусловлено наличием двух тетрафаз.

Приведенные в работе [2] экспериментальные данные о зависимости $\sigma(T)$ и о слабой зависимости $E_{\text{акт}} \approx 0.9\text{ эВ}$ от соотношения Zr/Y (черные символы и кривая на рисунке 2) позволяют вычислить предэкспоненциальный фактор (A) по обычно принимаемой зависимости (1) $\sigma T = A \exp(-E_{\text{акт}}/T)$ (1). Параметр A

содержит эффективную, в определенном смысле, концентрацию носителей заряда, коими предполагаются ионы кислорода. Зависимость этого параметра от химического состава имеет два экстремума. Первый из них (3.2 мол%) обусловлен наличием двух модификаций тетрафазы, которые представлены по данным [2] и, по-видимому, по-разному способствуют подвижности ионов кислорода. Более того, как они «включены» в общую проводимость – параллельно или последовательно – не обсуждаем.

Показанные КР спектры в области 160-360 см^{-1} не вызывают сомнений в отношении раздвоенности пиков в области 250 см^{-1} и наличием двух компонент, различающихся по «остроте» пиков, сдвинутых на 10 см^{-1} . Между образцами с 5.72 и 4.24 мол.% Y_2O_3 заметно различие как между высотами пиков 238 см^{-1} (зеленые) и 243 см^{-1} (синие), так и их шириной. Отличается от них спектр для образца с 2.8 мол%: очень широкая полоса с максимумом 196 см^{-1} , что может быть истолковано, как наличие «остатков» моноклинной фазы, которая существует ниже 1.9 мол%. Y_2O_3 . (То же можно высказать и о пике 274 см^{-1}).

Спектры КР снимали с помощью спектрографа HORIBA JY MRS 320 с разрешением менее 1 см^{-1} . Для измерений использовали кристаллические образцы, полученные путем разрушения монокристаллов, полученных при синтезе. Дополнительно отбирали образцы с хорошо выраженной кристаллическостью. Представленные здесь спектры являются типичными представителями группы образцов данного состава. Для демонстрации проведения отбора на рисунке 2 показан спектр одного из 8 образцов состава 2.8 мол% по загрузке, который показал явно выпадающие из общей массы. Оказалось, что после проведения отжига при 900°C эффект существенно исчез. На образцах состава 4.24 мол% воздействие нагрева не изменяло общей картины, поэтому детали здесь не обсуждаются.

Список литературы

1. Горелов В.П. // Труды Института Электрохимии. 1978. Т.69. в.26. С.69-75.
2. Борик М.А., Бредихин С.И., Бублик В.Т., Кулебякин А.В., Курицына И.Е., Ломонова Е.Е., Милович Ф.О., Мызина В.А., Осико В.В., Серяков С.В., Табачкова Н.Ю.. // Письма в ЖТФ. 2017. Т.48. в.6. С.23-30.