

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ МОНОКРИСТАЛЛОВ ДВУОКИСИ ЦИРКОНИЯ
ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. И. Александров, В. Г. Гордон, В. Л. Виноградов,
А. В. Джода, В. В. Осико, Э. Г. Спирidonов, В. М. Татаринцев

УДК 539.54.03

Исследовалась электропроводность монокристаллов кубической двуокиси циркония. Она в 1,5–2 раза выше электропроводности керамики того же состава. При высоких температурах (1500–1700°C) происходит значительное увеличение электропроводности, что связано с частичной потерей кислорода в вакууме.

Исследование электропроводности бинарных и тройных систем двуокиси циркония с окислами редкоземельных и переходных элементов представляет существенный интерес для высокотемпературной техники. Известно значительное число работ [1,2], относящихся к исследованию влияния стабилизирующих добавок (CaO , Y_2O_3 , окислов р.з.э.) на электрофизические свойства керамики из двуокиси циркония. Исследование же монокристаллов указанных систем началось лишь в последнее время [3]. Разработка метода прямого виссочастотного плавления в холодном контейнере [4] позволила получать образцы монокристаллов требуемых для экспериментальных исследований размеров.

Монокристаллы кубической двуокиси циркония, стабилизированные окислами различных элементов, представляющие собой твердые растворы, были получены на воздухе из расплава, по описанному в [4] методу. Исходными материалами служили окислы чистотой 99,95%. Для всех исследованных в данной работе монокристаллов в дальнейшем указан состав, соответствующий процентному составу исходной смеси окислов.

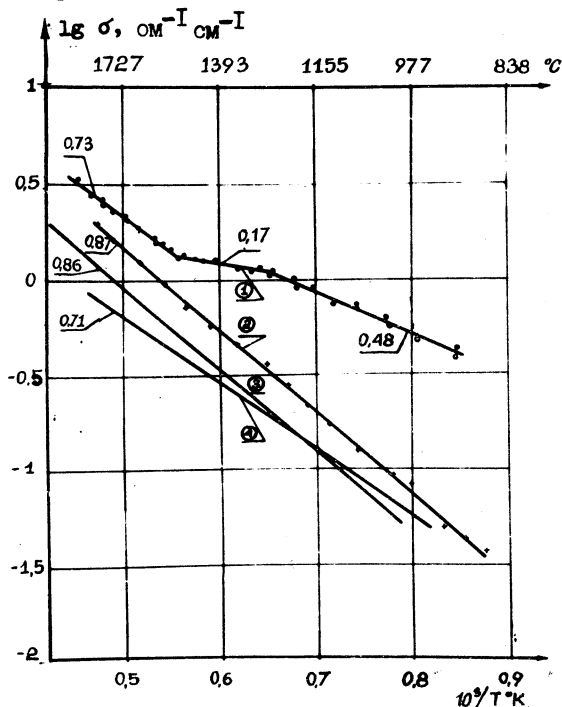
Исследования электропроводности проводились в трубчатой графитовой печи в вакууме $p = 10^{-1}$ мм.рт.ст. или в инертной атмосфере на описанной ранее установке [5]. Для замера истинной температуры прозрачных монокристаллов использовали оптический микро-

пирометр типа ВИМП-0,15М. Непосредственное измерение электропроводности проводилось четырехзондовым методом на переменном токе частотой 50 гц. Образцы имели размеры $3 \times 3 \times 15 \text{ мм}^3$. Ошибка в измерении удельной электропроводности не превышала $\pm 1,5\%$. Изменение температуры образцов проводилось ступенями через 40–60 градусов. При каждой температуре исследуемый образец выдерживался в течение 2–3 минут, после чего замерялись значения его электропроводности и температуры, соответствующей данной ступени. Измерения проводились как при постепенном повышении температуры от 800°C до 1900°C , так и при ступенчатом охлаждении. По полученным кривым зависимости логарифма удельной электропроводности от обратной абсолютной температуры рассчитывались энергии активации проводимости по методике /6/.

При нагревании монокристаллов двуокиси циркония до высоких температур в вакууме или в любой другой среде с недостатком кислорода происходит их частичное восстановление. Кроме того, происходит восстановление некоторых примесных ионов /7/. Для того, чтобы учесть этот эффект, измерения проводились как в процессе нагрева образца в вакууме до 1900°C , так и в процессе последующего понижения его температуры до исходной. Сравнение между собой хода кривых при нагреве и охлаждении позволяет сделать вывод об изменении свойств исследуемых материалов при нагреве до высоких температур в вакууме и вывод о природе их электрической проводимости, и заключить, что потеря кислорода в этих условиях увеличивает проводимость монокристаллов, объясняющуюся анионно-вакансионным механизмом.

На рис. I приведены результаты исследований температурной зависимости удельной электропроводности для монокристаллов $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ мол.}\% \text{ Sc}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2 + 6 \text{ мол.}\% \text{ Sc}_2\text{O}_3$. Для ZrO_2 , по-видимому, концентрация 6 мол. % Sc_2O_3 недостаточна для полного торможения полиморфного перехода, что приводит к изменению прозрачности и механического состояния материала в ходе эксперимента. Электропроводность $\text{ZrO}_2 - 10 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ в области низких температур совпадает с данными работы /3/. Измерение прямого и обратного хода кривых проводимости показало их совпадение в пределах ошибки эксперимента для монокристаллов обоих составов. Сравнение экспериментальных данных по электропроводности, полученных нами для монокристалла $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$, с литера-

турными данными /8-9/ для керамических образцов того же состава показывает, что монокристаллы имеют удельную электропроводность в 1,5-2 раза более высокую. Энергии активации проводи-

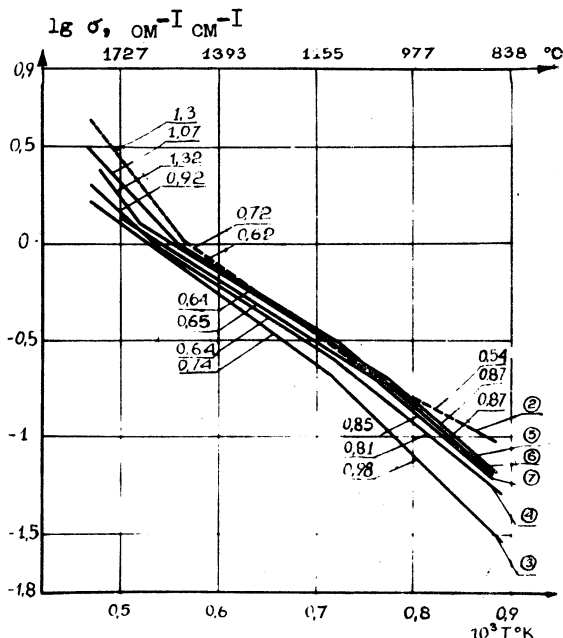


Р и с.1. Зависимость удельной электропроводности от температуры для двойных монокристаллических систем (нагрев в вакууме). 1 - $\text{ZrO}_2 + 6$ мол.% Sc_2O_3 ; 2 - $\text{ZrO}_2 + 10$ мол.% Y_2O_3 ; 3 - $\text{ZrO}_2 + 10$ мол.% Y_2O_3 (поликрист.) /8/; 4 - $\text{ZrO}_2 + 10$ мол.% Y_2O_3 (поликрист.) /9/. Указаны энергии активации проводимости в электрон-вольтах

мости и характер зависимости электропроводности от температуры близки для обоих типов материалов.

На рис.2 представлены результаты измерений высокотемпературной электропроводности для серии тройных монокристаллических систем с добавкой 10 мол.% Y_2O_3 и одного из окислов редкоземельных

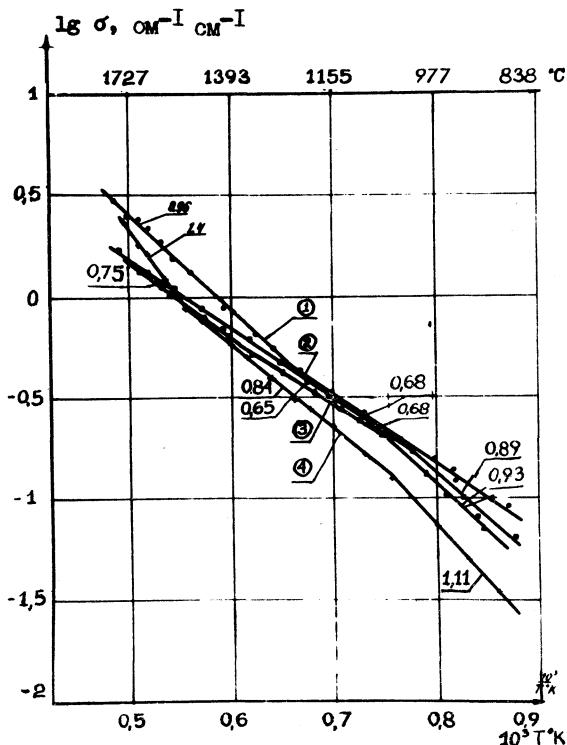
элементов в количестве I вес.% от общего количества материала. Если сравнить кривые зависимости электропроводности от обратной температуры для этих монокристаллов с кривой для $ZrO_2 + 10$ мол.%



Р и с.2. Зависимость удельной электропроводности от температуры для монокристаллических систем с окислами редкоземельных элементов (нагрев в вакууме). 1 - $ZrO_2 + 10$ мол.% $Y_2O_3 + 1$ вес.% CeO_2 ; 2 - $ZrO_2 + 10$ мол.% $Y_2O_3 + 1$ вес.% Pr_2O_3 ; 3 - $ZrO_2 + 10$ мол.% $Y_2O_3 + 1$ вес.% Nd_2O_3 ; 4 - $ZrO_2 + 10$ мол.% $Y_2O_3 + 1$ вес.% Sm_2O_3 ; 5 - $ZrO_2 + 10$ мол.% $Y_2O_3 + 1$ вес.% Tb_2O_3 ; 6 - $ZrO_2 + 10$ мол.% $Y_2O_3 + 1$ вес.% Yb_2O_3 . Указаны энергии активации проводимости в электрон-вольтах

Y_2O_3 (рис.1), то можно сделать вывод, что добавление дополнительно I вес.% окисла редкоземельного элемента увеличивает электропроводность монокристаллов во всей исследуемой области температур. Введение этих окислов в один и тот же исходный состав в одинаковом количестве позволяет сравнить между собой влияние того или

инного окисла редкоземельного элемента на электропроводность. Из рис.2 видно, что температурные зависимости электропроводности большинства исследованных монокристаллов имеют два перегиба. Пе-



Р и с.3. Зависимость удельной электропроводности от температуры для монокристаллических систем с окислами переходных элементов (нагрев в вакууме). 1 - $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1 \text{ вес.}\% \text{ CuO}$; 2 - $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1 \text{ вес.}\% \text{ V}_2\text{O}_5$; 3 - $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1 \text{ вес.}\% \text{ Mn}_2\text{O}_3$; 4 - $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ мол.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1 \text{ вес.}\% \text{ TiO}_2$. Указаны энергии активации проводимости в электрон-вольтах

регион в области температур 1000-1100°C можно объяснить частичным переходом низкотемпературной моноклинной модификации кристаллической решетки в более высокотемпературную тетрагональную, не приводящим, однако, к механическому разрушению монокристал-

ла. Перегибы на кривых в области температур 1500–1700°C, вероятно, соответствуют переходу от примесной проводимости к собственной, т.е. проводимости по анионным вакансиям матрицы. При этих температурах, однако, на электропроводность большое влияние оказывает частичное восстановление материала в вакууме, которое упоминалось выше. Оно приводит к значительному увеличению электропроводности, причем энергия активации проводимости сильно зависит от порядкового номера и валентности редкоземельного элемента.

При длительном пропускании тока через образец он становится непрозрачным, темным, но при последующем нагреве на воздухе до 1000°C исходный цвет и прозрачность монокристаллов восстанавливаются.

Легко заметить, что почти по всей исследованной области температур электропроводность сначала растет с атомным номером редкоземельного элемента от Ce к Pt, затем падает у Nd и опять постепенно растет от Nd до Yb.

На рис.3 представлены зависимости электропроводности от температуры для серии тройных монокристаллических систем с различной третьей компонентой, которой является окисел одного из переходных элементов. Здесь у большинства материалов также имеют место перегибы на кривых электропроводности в тех же температурных областях, что и у предыдущей группы материалов. Исключение составляет лишь $ZrO_2 + 10 \text{ мол}\% \text{ Y}_2O_3 + 1 \text{ вес.}\% \text{ CuO}$, у которого температурная зависимость электропроводности имеет единственный перегиб при температуре около 1240°C.

Поступила в редакцию
9 января 1976 г.

Л и т е р а т у р а

1. D. W. Strickler, W. G. Karlson. J. Amer. Ceram. Soc., 47, 122 (1964).
2. В. Г. Гордон, А. Б. Иванов, Б. В. Лукин, В. А. Николаева, В. А. Петров, А. И. Реков, В. Е. Серебренникова, Э. Г. Спиридонов, Г. И. Стовровский, Л. И. Федотов, Л. П. Фомина. "Electricity from MHD, 1968", vol. V, p. 3031, Intern. Atomic Energy Agency, Vienna, 1968.

3. В. И. Александров, В. С. Воронько, Ю. С. Кузьминов, В. В. Осико
В. М. Татаринцев, Краткие сообщения по физике ФИАН № 3, 3 (1975)
4. В. И. Александров, В. В. Осико, А. М. Прохоров, В. М. Татарин-
цев, Вестник АН СССР № 12, 29 (1973).
5. В. Г. Гордон, Э. Г. Спиридонов, Огнеупоры, № 5, 46 (1969).
6. J. Millet, D. Yerouchalmi. Revue de l'Institut Francais du
Petrole, vol. XXII, N 7-8, p. 1121, juil-août 1967.
7. В. И. Александров, С. X. Батыгов, Ю. К. Воронько, Б. И. Денкер,
Е. Е. Ломонова, В. В. Осико, В. М. Татаринцев. Изв. АН СССР,
сер. Неорганические материалы, II, № 4, 664 (1975).
8. J. P. Loup, Z. M. Mihalovic. Bull. Soc. Fr. Ceram. N 74, 3
(1967).
9. J. Millet, C. Deportes, M. Guillon. Revue Generale de l'
Electricite, 76, N 1, 45, janvier 1967.