

PACS: 66.10.Ed

В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, Е.В. Несова

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ $\text{La}_2\text{O}_3$ НА ПРОВОДИМОСТЬ СИСТЕМЫ $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: v.barbashov@mail.ru

Статья поступила в редакцию 4 ноября 2009 года

*Экспериментально исследовано влияние допирования ионами лантана на ионную проводимость системы  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  в окрестности полиморфного фазового перехода из ромбоэдрической фазы в кубическую. Показано, что примесь лантана смещает гистерезисную петлю в область более высоких температур и увеличивает чувствительность удельной проводимости кубической фазы к изменению температуры. Полученные результаты обсуждаются в рамках барической модели ионной проводимости диоксида циркония.*

**Ключевые слова:** керамика, диоксид циркония, ионная проводимость, влияние примесей, давление, гистерезис

Стабилизированный диоксид циркония относится к классу супериоников – материалов с аномально-высокой диффузионной подвижностью ионов при относительно невысоких температурах, что дает основание считать его перспективным материалом в генераторах, преобразующих непосредственно тепловую энергию в электрическую. Кубическая фаза, обладающая наивысшей проводимостью, может быть стабилизирована различными примесями оксидов металлов, среди которых важное место занимают оксиды трехвалентных металлов, поскольку помимо стабилизирующего воздействия они создают в кристаллической решетке диоксида циркония анионные вакансии, концентрация которых существенным образом влияет на диффузионную подвижность ионов кислорода. В качестве стабилизирующей примеси наиболее широко используются  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , причем последний демонстрирует более высокую удельную проводимость [1].

Исследования фазового состава системы  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$  показали, что в интервале концентраций 9.3–14.0 mol.%  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре стабильной является ромбоэдрическая фаза [2,3]. Нагрев образцов до температур 500–600°C (в зависимости от концентрации допирующей примеси) сопровождается переходом материала в кубическую фазу, проводимость которой более

чем на порядок превосходит проводимость ромбоэдрической фазы. Обнаруженный фазовый переход проявляет четкие гистерезисные свойства, характерные для полиморфных переходов. Особенностью здесь является однозначная идентификация фазового перехода по аррениусовым зависимостям.

Один из наиболее существенных недостатков системы  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$  – нестабильность ее проводящих свойств в зависимости от времени нагрева. Последнее «устраняется» дополнительным допированием системы примесями  $CeO_2$  концентрацией около 1 mol.%. Недавние исследования электрических свойств системы  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$  показали, что кубическую фазу можно активировать с помощью допирования 2 mol.% NiO [4].

Актуальность проблемы получения суперионных проводников с высокой удельной проводимостью, незначительное число работ, посвященных изучению указанного выше полиморфного перехода, уникальный характер этого перехода, заключающийся в высокой чувствительности ионной проводимости в точке перехода, и относительная легкость ее регистрации явились основанием для проведения настоящего исследования по изучению влияния примесей  $La_2O_3$  на проводимость керамики состава 88.5 mol.%  $ZrO_2$  + 10 mol.%  $Sc_2O_3$  + 1 mol.%  $CeO_2$  + 0.5 mol.%  $La_2O_3$ . Идея исследования заключалась в изучении стабилизирующих свойств  $La_2O_3$  с перспективой замены им  $CeO_2$  и в повышении концентрации вакансий, которая во многом определяет суперионные свойства диоксида циркония.

#### Материал и методика исследований

В экспериментах изучали керамику составов 89 mol.%  $ZrO_2$  + 10 mol.%  $Sc_2O_3$  + 1 mol.%  $CeO_2$  и 88.5 mol.%  $ZrO_2$  + 10 mol.%  $Sc_2O_3$  + 1 mol.%  $CeO_2$  + 0.5 mol.%  $La_2O_3$ . Концентрации катионов  $Ce^{4+}$  и  $La^{3+}$  в катионной подрешетке были одинаковы и равнялись 0.9 at.%. Порошки указанных составов изготавливали методом обратного совместного осаждения. В качестве исходных реагентов использовали водные растворы хлоридов ( $ZrOCl_2$ ,  $ScCl_3$ ,  $CeCl_3$ ,  $LaCl_3$ ), осадителем служил водный раствор аммиака. Концентрацию солей в их водных растворах определяли гравиметрическим методом, весовыми формами являлись  $ZrO_2$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $CeO_2$  и  $La_2O_3$ . Относительные погрешности при определении концентраций солей в водных растворах хлоридов  $ZrOCl_2$ ,  $ScCl_3$ ,  $CeCl_3$ ,  $LaCl_3$  соответственно составили 0.5; 1.2; 1.8; 1.0%.

После осаждения полученная суспензия проходила вакуум-фильтрование с последующей промывкой осадка дистиллированной водой. Влажный порошок в дальнейшем проходил дважды стадию термической сушки с последующим растиранием коржа в фарфоровой ступке под слоем ацетона. Синтез порошков указанных твердых растворов осуществляли при температуре 850°C в течение 2 h. Содержание остаточных примесей в приготовленных порошках составляло в mol.%: 0.0095 ( $SiO_2$ ); 0.0057 ( $F_2O_3$ ); 0.0062 ( $Al_2O_3$ ); 0.0097 ( $TiO_2$ ); 0.005 ( $CaO$ ); 0.01 ( $MgO$ ).

Керамические образцы после компактирования с использованием гидростатического давления 0.6 GPa спекали при температуре 1550°C в течение 2 h. Плотность спеченной керамики изученных составов, средний размер зерна и энергия активации для выделенных температурных интервалов приведены в таблице. Измерение сопротивления осуществляли как с использованием импедансной методики, так и на частоте 1 kHz.

Таблица

Плотность, размер зерна и энергия активации исследуемых образцов

№ образца	Состав образца, mol.%	$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	$d$ , $\mu\text{m}$	$E$ , eV	
				$t < 450^\circ\text{C}$	$t > 550^\circ\text{C}$
1	89ZrO <sub>2</sub> + 10Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1CeO <sub>2</sub>	4.88	2	1.17	1.18
2	88.5ZrO <sub>2</sub> + 10Sc <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 1CeO <sub>2</sub> + 0.5La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.68	2	1.19	1.58

Нагрев и охлаждение образцов производили со скоростью, не превышающей 2 K/min.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены аррениусовы зависимости удельной проводимости от обратной температуры для всех исследуемых образцов в режимах медленного нагрева или охлаждения с указанной скоростью. Из рисунка видно, что на зависимостях  $\lg(\sigma T) - 1/T$  обнаруживается скачкообразное изменение удельной проводимости, носящее гистерезисный характер. Удельная проводимость в области гистерезиса изменяется более чем на порядок. Легирование 0.5 mol.% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сужает петлю гистерезиса и смещает ее в область более высоких температур.

Смещение петли гистерезиса в область высоких температур было ранее обнаружено в соединении (ZrO<sub>2</sub>)<sub>1-x</sub>(Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>x</sub> при увеличении  $x$  от 0.10 до 0.11 mol.

Заслуживает внимания большая чувствительность удельной проводимости к изменению температуры для керамики, допированной La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Следствием

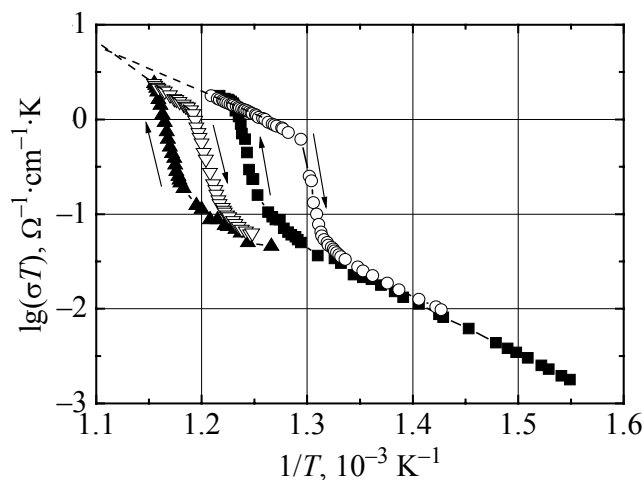


Рис. Аррениусовы зависимости удельной проводимости от температуры для образцов 1 (квадратики) и 2 (треугольники): ■, ▲ – нагрев, □, △ – охлаждение

такой высокой чувствительности является соответственно большая величина энергии активации в высокотемпературной области (см. таблицу). Как показывают экстраполяционные прямые, при температурах выше 620°C керамика, дополнительно допированная лантаном, будет иметь более высокую удельную проводимость.

Ранее [5] в рамках предложенной барической модели ионной проводимости в диоксиде циркония было высказано предположение о том, что увеличение концентрации стабилизирующей примеси  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и др. в диоксиде циркония при постоянной температуре действует аналогично повышению гидростатического давления или температуры. В последнем случае происходит последовательность фазовых переходов в ряду моноклинная  $\rightarrow$  тетрагональная  $\rightarrow$  кубическая фазы. Конечным результатом обоих процессов является образование стабильной кубической модификации диоксида циркония, обладающей максимальной плотностью.

Аналогичный результат наблюдается при уменьшении размера зерна [6], что связано с увеличением давления внутри кристалла за счет действия сил поверхностного натяжения.

Согласно «прыжковой» модели выражение для удельной проводимости имеет вид [7]:

$$\sigma = \frac{Nvq^2l^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $N$  – концентрация кислородных вакансий;  $v$  – частота перескоков диффундирующих ионов, которая, как правило, отождествляется с дебаевской частотой  $\nu_D$ ;  $q$  – заряд иона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $E_a$  – энергия активации.

С ростом гидростатического давления энергия активации возрастает на величину

$$E_p = \int_0^p p dV. \quad (2)$$

Давление, индуцированное в кристаллической решетке вблизи примесного иона, будет тем выше, чем большие значения имеют отношения  $r_{\text{dop}}/r_{\text{Zr}}$  и  $m_{\text{Zr}}/m_{\text{dop}}$  [6].

Допирование ионами лантана ( $r_{\text{La}}/r_{\text{Zr}} = 1.31$ ) будет приводить к аналогичному действию, как и допирование ионами церия ( $r_{\text{Ce}}/r_{\text{Zr}} = 1.13$ ;  $m_{\text{Ce}} \approx m_{\text{La}}$ ), и, следовательно, к смещению гистерезисной кривой в область более высоких температур, что и наблюдается в эксперименте (рисунок). Поскольку ионы лантана трехвалентны, это должно приводить, как предполагалось, к образованию дополнительного количества кислородных вакансий, способствующих росту удельной проводимости твердого электролита. Результатом такого влияния является повышение чувствительности удельной проводимости кубической фазы образцов при легировании их лантаном. Можно ожидать,

что удаление церия из данного соединения положительным образом скажется на ионной проводимости, поскольку это действие приведет к уменьшению величины гидростатического давления и, как следствие, к росту коэффициента диффузии направленного движения ионов кислорода в электрическом поле.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность за содействие настоящим исследованиям Г.Я. Акимову и А.Д. Васильеву.

1. *S. Skinner and J.A. Kilner*, *Materials Today* **3**, 30 (2003).
2. *J. Moulson and J.M. Herbert*, *Electroceramics, Materials, Properties, Applications*, Chapman & Hall, London, UK (1990), chapter 4.
3. *S.P.S. Badwal, F.T. Ciacchi, D. Milosevic*, *Solid State Ionics* **91**, 136 (2000).
4. *Jong Hoop Joo, Gyeong Man Choi*, *Solid State Ionics* **180**, 252 (2009).
5. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова*, *ФТВД* **18**, № 3, 148 (2008).
6. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко*, *ФТТ* **50**, 2165 (2008).
7. *А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурун*, *Ионика твердого тела*, Изд-во С.-Петерб. ун-та, СПб (2000), т. 1.

*В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, О.В. Несова*

### ВПЛИВ ДОМІШОК $\text{La}_2\text{O}_3$ НА ПРОВІДНІСТЬ СИСТЕМИ $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$

Експериментально досліджено вплив допіювання іонами лантану на іонну провідність системи  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  поблизу поліморфного фазового перетворення з ромбоєдричної фази в кубічну. Показано, що домішка лантану зміщує гістерезисну петлю в регіон високих температур та збільшує чутливість питомої провідності кубічної фази до зміни температури. Отримані результати обговорюються в термінах баричної моделі іонної провідності двоокису цирконію.

**Ключові слова:** кераміка, двоокис цирконію, іонна провідність, вплив домішок, тиск, гістерезис

*V.I. Barbashov, V.M. Timchenko, E.V. Nesova*

### EFFECT OF THE $\text{La}_2\text{O}_3$ DOPANTS ON CONDUCTIVITY OF $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$ SYSTEM

The effect of La doping on conductivity of  $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  system was studied experimentally for a region of the polymorphic transformation from the rhombohedral phase to the cubic one. La doping displaces the hysteresis loop to a region of high temperatures and increases the sensitivity of conductivity for the cubic phase to changes in tempera-

ture. The obtained results are discussed within the framework of the baric model for the ionic conductivity of zirconia.

**Keywords:** ceramics, zirconia, ionic conductivity, influence of dopants, pressure, hysteresis

**Fig.** Arrhenius dependences of conductivity on temperature for samples 1 (squares) and 2 (triangles): ■, ▲ – heating, □, △ – cooling