

PACS: 66.10.Ed

В.И. Барбашов, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Л.Я. Барбашова,
Е.В. Несова

БАРИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В КЕРАМИКЕ СОСТАВА $ZrO_2\text{--}Y_2O_3\text{--}Al_2O_3$

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 12 января 2009 года

Экспериментально методом импедансной спектроскопии исследовано влияние допирования примесями Al_2O_3 на ионную проводимость частично и полностью стабилизированного диоксида циркония. Обнаружен рост полного удельного сопротивления твердых электролитов и показан качественно различный характер поведения его зернограничной и объемной составляющих в зависимости от концентрации Al_2O_3 . Полученные результаты анализируются в рамках барической модели и объясняются степенью близости к точке полиморфного перехода в кубическую фазу.

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

Одной из важнейших задач в области широкомасштабного практического применения твердых электролитов на основе диоксида циркония является повышение их удельной проводимости в области относительно невысоких температур. В последние годы наибольший резонанс вызвала работа [1], в которой было обнаружено, что легирование 1 mol.% Al_2O_3 керамики из диоксида циркония, стабилизированной иттрием, приводит к повышению ее удельной проводимости более чем на порядок. Обнаруженный эффект авторы объяснили образованием в границах зерен высокопроводящего соединения $Zr\text{--}Y\text{--}Al$. Аналогичный результат был получен в работе [2] на керамике, изготовленной при спекании коммерческих порошков. Для керамики, спеченной из порошков с низким содержанием сопутствующих примесей, наблюдалось увеличение удельного сопротивления с ростом концентрации Al_2O_3 .

В выполненных ранее нами экспериментах [3] по исследованию совместного действия примесей $Al_2O_3\text{--}SiO_2$ суммарной концентрацией, не превышающей 1 Wt.%, было показано, что допирование примесями приводит к уменьшению удельной проводимости керамики из частично стабилизированного диоксида циркония ($0.95 ZrO_2 + 0.05 Al_2O_3$) и практически не влияет на проводимость ке-

рамики из стабилизированного диоксида циркония ($0.92 \text{ ZrO}_2 + 0.08 \text{ Y}_2\text{O}_3$). Противоречивый характер результатов по влиянию примесей Al_2O_3 на проводимость керамики на основе диоксида циркония и ранее обнаруженный нами эффект влияния состава и концентрации остаточных примесей в керамике состава $0.89 \text{ ZrO}_2 + 0.10 \text{ Y}_2\text{O}_3 + 0.01 \text{ CeO}_2$ [4] продиктовали постановку задачи настоящего исследования: изучить влияние малых концентраций Al_2O_3 на удельную проводимость керамики на основе диоксида циркония, стабилизированной Y_2O_3 , имеющей минимально допустимое содержание остаточных примесей.

Материал и методика исследований

В экспериментах использовали керамику ZrO_2 с 5 mol.% Y_2O_3 (5YSZ), полученную спеканием при температуре 1600°C в течение 2 h, и керамику ZrO_2 с 10 mol.% Y_2O_3 (10YSZ), спеченную при 1550°C в течение 2 h. Для изготовления образцов применяли порошок тождественного состава с размером кристаллитов 20–30 nm. Содержание дополнительных примесей в исходном порошке не превышало 0.05%. Для исследования электрических свойств образцы керамики обоих составов изготавливали в виде дисков диаметром около 20 mm и толщиной 2 mm. Плотность спеченной керамики составляла 86 и 84% от теоретической соответственно для составов 5YSZ и 10YSZ. В качестве электрического контакта применяли серебро, которое наносили на подготовленную поверхность образца по общепринятой методике. При изготовлении образцов на стадии компактирования использовали гидростатическое давление величиной 0.6 GPa. Электропроводность образцов измерялась методом импедансной спектроскопии и не отличалась от описанной ранее.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1,а приведены зависимости полного удельного сопротивления электролита ρ_{el} , его объемной ρ_{vol} и зернограничной ρ_{gb} составляющих для частично стабилизированного диоксида циркония от концентрации Al_2O_3 , полученные при температуре 560 K. Из зависимостей видно, что удельное сопротивление твердого электролита растет с увеличением концентрации допирующей примеси, при этом основной вклад оказывает объемная составляющая удельного сопротивления твердого электролита.

Характер влияния примеси оксида алюминия на полную проводимость стабилизированного диоксида циркония такой же, как и для частично стабилизированного диоксида циркония: с ростом концентрации Al_2O_3 полное удельное сопротивление электролита увеличивается (рис. 1,б). Отметим, что наблюдаемый при температуре 635 K рост удельного сопротивления для данного состава электролита практически полностью обязан увеличению его зернограничной составляющей.

Ранее нами в рамках «прыжковой» модели ионной проводимости диоксида циркония выделялась особая роль барического механизма [5]:

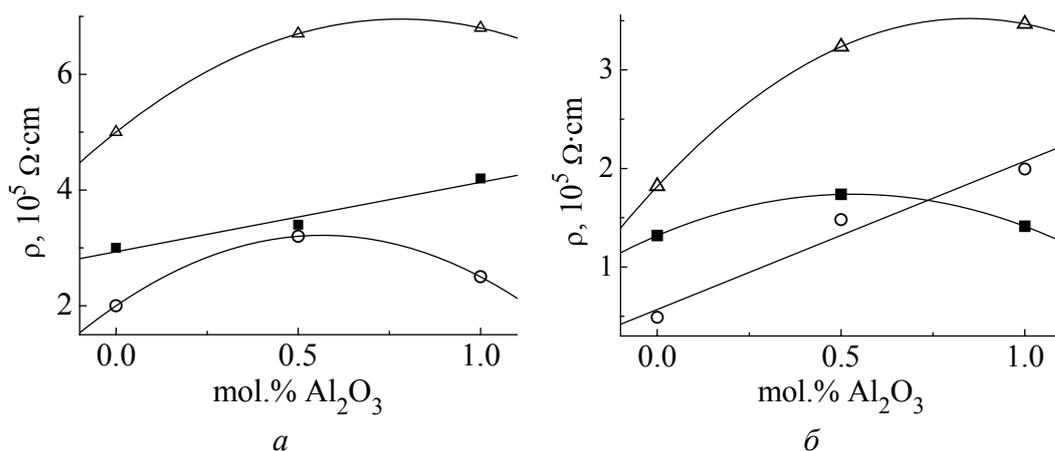


Рис. 1. Зависимости полного удельного сопротивления ρ_{el} ($-\Delta-$) и его зернограничной ρ_{gb} ($-\circ-$) и объемной ρ_{vol} ($-\blacksquare-$) составляющих для керамик 5YSZ (а) и 10YSZ (б) от концентрации Al_2O_3 при $T = 560$ К (а) и $T = 635$ К (б)

$$\sigma = \frac{nvq^2l^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_0 + E_P}{kT}\right),$$

где $E_P \sim n^2$ – «барическая» добавка к энергии активации.

Согласно предложенной модели повышение удельной проводимости диоксида циркония в области малых концентраций стабилизирующей примеси ($n < n_0$, где n_0 – концентрация примеси, при которой происходит образование кубической фазы диоксида циркония) обусловлено в первую очередь ростом числа вакансий кислорода, участвующих в транспортировке в электрическом поле ионов кислорода. С другой стороны, увеличение концентрации стабилизирующей примеси эквивалентно росту величины гидростатического давления, что должно приводить к замедлению диффузионных процессов. При $n > n_0$ данный процесс становится контролирующим, что и приводит к уменьшению удельной проводимости диоксида циркония в области больших концентраций стабилизирующей примеси.

Поведение ионов алюминия и иттрия в приграничной области во многом определяется характером границ поликристалла. Для диоксида циркония, находящегося преимущественно в тетрагональной фазе (частично стабилизированный диоксид циркония, синтезированный при температуре 1350°C), и для стабилизированного диоксида циркония характерно образование большеугловых границ. Синтезирование частично стабилизированного диоксида циркония при температуре 1600°C приводит не только к увеличению доли кубической фазы, но и к возникновению малоугловых границ между тетрагональной и кубической фазами. Как было установлено в работах [2,6], для большеугловых границ имеет место процесс миграции ионов иттрия в границы зерен, и там же обнаруживается присутствие ионов алюминия.

В малоугловых границах в областях кубической фазы концентрация ионов иттрия достигает n_0 , но при этом ионы алюминия не фиксируются и, по-

видимому, они либо мигрируют в узловыe точки, либо выходят на поверхность пор.

Воспользуемся данными приведенных выше работ при анализе результатов экспериментов по исследованию влияния примесей на проводимость диоксида циркония. Как следует из рис. 1,а, зернограничная составляющая удельного сопротивления для частично стабилизированного диоксида циркония с ростом концентрации Al_2O_3 практически не изменяется. Этот результат соответствует случаю малоугловой границы, который характерен для частично стабилизированного диоксида циркония, синтезированного при высокой температуре: ионы алюминия не обнаруживаются в границе и поэтому не могут оказывать негативного влияния на ионную проводимость.

Для стабилизированного диоксида циркония (рис. 1,б) основной вклад в рост сопротивления твердого электролита с увеличением концентрации Al_2O_3 оказывает его зернограничная составляющая. Данная ситуация характерна для большеугловых границ, в которые мигрируют ионы алюминия, повышая тем самым их электрическое сопротивление.

Более сложным представляется объяснение концентрационных зависимостей объемной составляющей удельного сопротивления. Здесь прослеживается тенденция активации ионами алюминия, находящимися в границах зерен, процесса миграции ионов иттрия в границы зерен. По-видимому, кластер $(\text{Y}^{1+}-\text{O}^{2-}-\text{Y}^{1+})$ является энергетически менее выгодным образованием, нежели кластер $(\text{Y}^{1+}-\text{O}^{2-}-\text{Al}^{1+})$. Последнее представляется достаточно правдоподобным, если учесть радиусы ионов, Å: $r_{\text{Zr}}^{4+} = 0.98$, $r_{\text{Y}}^{3+} = 1.16$, $r_{\text{Al}}^{3+} = 0.57$.

Сделанное предположение позволяет объяснить зависимости объемной части удельного сопротивления от концентрации допирующей примеси Al_2O_3 . В частично стабилизированном диоксиде циркония активация процесса миграции ионов иттрия в границы зерен будет сопровождаться снижением его содержания в объеме зерна. Результатом этого станет уменьшение числа кислородных вакансий, что затруднит процесс диффузии ионов кислорода во внешнем электрическом поле. Более того, уменьшение концентрации стабилизирующей примеси в объеме кристалла «удалит» точку равновесия фаз в область существования моноклинной фазы, которая обладает низкой удельной проводимостью. Следствием этих процессов будет увеличение объемной части сопротивления частично стабилизированного диоксида циркония с ростом концентрации Al_2O_3 .

Активация процесса миграции ионов иттрия в границы зерен окисью алюминия в стабилизированном диоксиде циркония приведет к снижению величины давления, создаваемого ионами стабилизирующей примеси, и приблизит кристалл к равновесной концентрации этой примеси n_0 . Данный процесс будет сопровождаться уменьшением объемной составляющей удельного сопротивления стабилизированного диоксида циркония, что и наблюдается в эксперименте (рис. 1,б).

Авторы выражают благодарность И.Ю. Прохорову, Ю.А. Комысе за полезные обсуждения и помощь, оказанную при проведении данной работы.

Работа выполнена в рамках совместного проекта НАН Украины и Сибирского отделения РАН.

1. *A.J. Feighery, J.T.S. Irvine, Solid State Ionics* **121**, 209 (1999).
2. *A. Rizea, D. Chirlesan, C. Petot, G. Petit-Ervas, Solid State Ionics* **146**, 341 (2002).
3. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Ю.Б. Ткаченко, Г.Я. Акимов, Огнеупоры и техническая керамика* № 3, 9 (2007).
4. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Г.Я. Акимов, Огнеупоры и техническая керамика* № 12, 15 (2006).
5. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова, ФТВД* **18**, № 3, 148 (2008).
6. *Koji Matsui, Hideharu Horikoshi, Nobukatsu Ohmschi, Michiharu Ohgai, Hidehiro Yoshida, Yuichi Ikuhara, J. Am. Ceram. Soc.* **86**, 1401 (2003).

В.И. Барбашов, Г.Я. Акимов, В.М. Тимченко, Л.Я. Барбашова, О.В. Несова

БАРИЧНІ АСПЕКТИ ІОННОЇ ПРОВІДНОСТІ В КЕРАМІЦІ СКЛАДУ $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$

Експериментально методом імпедансної спектроскопії досліджено вплив легування домішками Al_2O_3 на іонну провідність частково й повністю стабілізованого діоксиду цирконію. Виявлено ріст повного питомого опору твердих електролітів і показано якісно різний характер поведінки його зернограничної й об'ємної складових залежно від концентрації Al_2O_3 . Отримані результати аналізуються в рамках баричної моделі й пояснюються ступенем близькості до точки поліморфного переходу в кубічну фазу.

Ключові слова: кераміка, діоксид цирконію, іонна провідність, вплив домішок, тиск

V.I. Barbashov, G.Ya. Akimov, V.M. Timchenko, L.Ya. Barbashova, E.V. Nesova

A BARIC MODEL OF IONIC CONDUCTIVITY IN CERAMICS OF THE $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$ COMPOSITION

Alumina doping effect on ionic conductivity in the fully or partially stabilized zirconia was studied experimentally using impedance spectroscopy. It was found that the complex specific resistance grows with alumina content in these solid electrolytes, the grain boundary and volume components showing essentially different behavior. Obtained results were analyzed using the baric model of ionic conductivity and interpreted in terms of proximity to the cubic phase polymorphic transition point.

Keywords: ceramics, zirconia, ionic conductivity, influence of impurities, pressure

Fig. 1. Dependences of the complex specific resistance ρ_{el} ($-\Delta-$) and its grain-boundary ρ_{gb} ($-\circ-$) and volume ρ_{vol} ($-\blacksquare-$) components for ceramics 5YSZ (a) and 10YSZ (b) on Al_2O_3 concentration for $T = 560$ K (a) and $T = 635$ K (b)