

PACS: 66.10.Ed, 81.30.Hd, 81.40.-z, 88.30.M-

В.И. Барбашов, Э.В. Чайка

## ОСОБЕННОСТИ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ ИЗ ScSZr ПРИ ПОЛИМОРФНОМ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ $c \leftrightarrow \beta$ ПОД НАГРУЗКОЙ\*

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

Статья поступила в редакцию 19 марта 2019 года

*Исследовано влияние фазового состава на электропроводность керамики на основе диоксида циркония, стабилизированной оксидом скандия различной концентрации при нагреве. Показано, что в случае однородного фазового состава и отсутствия в процессе нагрева полиморфных переходов в исследуемом интервале температур на кривых  $\lg(\sigma T) - 1/T$  не наблюдаются гистерезисные и аномальные изменения электропроводности. Для двухфазных образцов керамики с повышением концентрации стабилизирующей примеси  $Sc_2O_3$  и уменьшением размера зерна увеличивается количество  $\beta$ -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре, в области средних (600–630 К) температур на кривых  $\lg(\sigma T) - 1/T$  наблюдается скачок электропроводности. Показано, что данный эффект связан с упорядочением кристаллической структуры зерен образца с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.*

**Ключевые слова:** стабилизированный скандием диоксид циркония, полиморфный фазовый переход, механическая нагрузка, ионная проводимость, импедансная спектроскопия

### Введение

Эффективность использования керамики из диоксида циркония в качестве рабочих элементов устройств генерации электроэнергии и датчиков контроля концентрации кислорода определяется величиной ее удельной проводимости, термической стойкостью к разрушению и отсутствием в ней деградиационных явлений. Для керамических материалов характерен значительный разброс значений проводимости, зависящий от метода их изготовления [1]. На величину проводимости влияют размеры зерен, наличие пор, концентрация и вид сопутствующих примесей. Ранее нами было установлено [2,3], что эти факторы воздействуют как на объемную, так и на зернограничную проводимость, меняя их соотношение, в том числе при изменении температуры.

---

\* Публикуется по материалам, представленным на VIII Международной научной конференции «ФТТ-2018. Актуальные проблемы физики твердого тела» (г. Минск, 24–28 сентября 2018 г.): В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, Упорядочение кристаллитов в керамике из ScSZr при полиморфном фазовом переходе под нагрузкой.

В системах  $ZrO_2$ – $Me_2O_3$  наивысшей удельной проводимостью обладает керамика из диоксида циркония, легированная 9.3 mol%  $Sc_2O_3$ . Однако широкому использованию указанной керамики в интервале средних (300–700°C) температур препятствуют деградиационные явления, связанные с диффузией ионов скандия из объема к границам зерен. Попытка замедлить данный процесс путем допирования ионами с большим, чем у Sc, радиусом (Ce, La, Y и т.п.) приводит, как правило, к образованию ромбоэдрической фазы, что способствует разрушению при полиморфном фазовом переходе. Анализ фазовой диаграммы системы  $ZrO_2$ – $Sc_2O_3$  (ScSZ) указывает на существование при комнатной температуре в интервале концентраций 9.3–42.0 mol%  $Sc_2O_3$  стабильных ромбоэдрических  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ -фаз [4].

При нагреве образцов происходит переход из ромбоэдрической в кубическую фазу. Этот фазовый переход проявляет четкие гистерезисные свойства, характерные для полиморфных переходов, и однозначно идентифицируется по аррениусовским зависимостям  $\lg(\sigma T) - 1/T$ . Высокая чувствительность величины ионной проводимости к структурным особенностям керамических ионных проводников делает информативной данную методику при исследовании особенностей полиморфных переходов в ионопроводящих материалах.

Ранее было установлено, что низкотемпературная аномалия и анизотропия ионной проводимости керамики диоксида циркония, стабилизированного скандием, обязаны присутствию ромбоэдрической фазы [5]. Переход в ромбоэдрическую фазу осуществлялся как при нагреве кубической модификации ScSZ, так и путем уменьшения размера зерен керамики. Было обнаружено, что фактором, оказывающим влияние на характер зависимостей  $\lg(\sigma T) - 1/T$ , является величина приложенного механического напряжения.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение особенностей ионной проводимости в керамике из ScSZ при полиморфном переходе  $\alpha \leftrightarrow \beta$  в условиях приложения к образцу одноосного механического напряжения и определение активационных характеристик данного процесса в контексте решения задачи получения керамики с экстремально высокими значениями удельной ионной проводимости.

### Материалы и методика эксперимента

Для изготовления керамических образцов использовали порошки тождественного состава с размером кристаллитов 20–30 nm. Порошки составов  $x$ ScSZ ( $x = 8, 9.3, 10, 12, 14, 20$  mol%  $Sc_2O_3$ ) изготавливали методом обратного совместного осаждения, которое повышает химическую однородность системы по сравнению с керамической методикой. Синтез порошков указанных твердых растворов осуществляли при температуре 1123 K в течение 2 h. Для сравнительных экспериментов использовали порошок состава 10Sc1CeSZ производства DKKK (Япония).

Содержание остаточных примесей ( $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$  и т.д.) в приготовленных порошках не превышало 0.05 mol%. В порошке 10Sc1CeSZ (DKKK) общее содержание остаточных примесей не превышало 0.01 mol%.

После гидростатического прессования давлением 1 GPa образцы спекали при температуре 1500°C в течение 2 h. Плотность спеченных образцов ScSZ составляла  $5.0 \pm 0.1 \text{ g/cm}^3$ . Образцы, изготовленные из порошка 10Sc1CeSZ (DKKK), имели плотность  $5.5 \text{ g/cm}^3$ .

В данной работе для исследования влияния остаточных примесей на ионную проводимость был использован метод импедансной спектроскопии. Измерения импеданса производили по мостовой схеме с применением усилителя УПИ-2. По полученным частотным зависимостям сопротивления по известным методикам измеряли величины полного сопротивления образца  $R_{el}$  и его составляющих – объемного  $R_g$  и зернограничного сопротивления  $R_{gb}$ :  $R_{el} = R_g + R_{gb}$ . Диапазон используемых частот составлял 23 Hz–210 kHz. Выбор такого диапазона был обусловлен необходимостью снижения влияния эффектов переполяризации электродов в низкочастотной области и шунтирования в высокочастотной. Запись импедансной кривой производили при фиксированной температуре. Измерения полной величины электропроводности также осуществляли на измерителе E7-13 на частоте 1 kHz по двухзондовой методике. Сопротивление подводящих проводов было менее 0.3 Ω. В качестве электрических контактов использовали платиновые пластинки, которые прижимались к образцам. Давление одноосного сжатия равнялось примерно 0.3 МПа.

Температуру варьировали в диапазоне 523–823 К, т.е. исследования выполняли при относительно низких температурах. Стабилизацию температуры осуществляли с точностью  $\pm 0.2 \text{ K}$ .

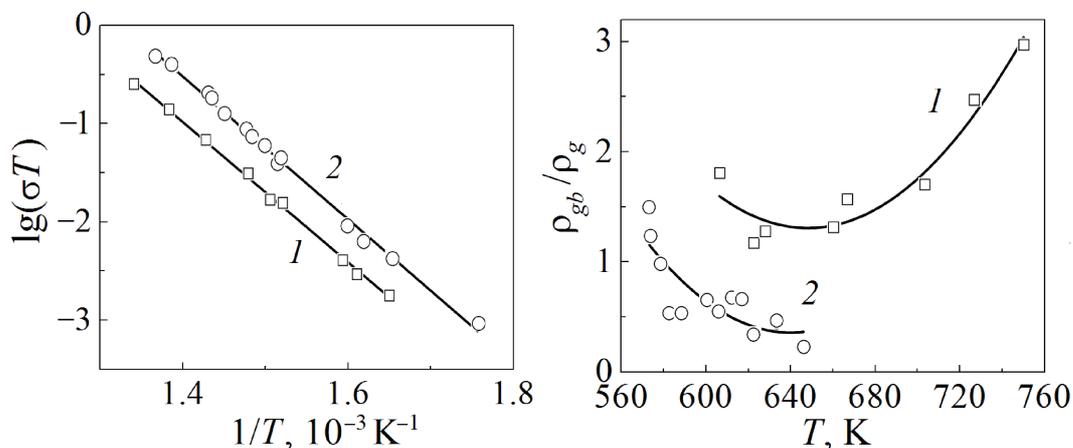
### Результаты и их обсуждение

Изучение влияния примесного состава на проводимость керамики из диоксида циркония, стабилизированного скандием, осуществляли с помощью импедансной методики на образцах 10ScSZ и 10Sc1CeSZ (DKKK), которые отличаются примерно в 5 раз концентрацией сопутствующих примесей. Другая особенность указанных материалов – их однофазный состав: согласно данным рентгеноструктурных исследований образцы находились в кубической фазе со структурой флюорита. Здесь представляется важным отметить результаты работ [1,5], авторы которых с помощью более чувствительной методики комбинационного рассеяния света показали, что материал находится преимущественно в  $t''$ -фазе, которая имеет степень тетрагональности  $c/a = 1$ , но принадлежит к пространственной группе симметрии  $P4_2/nmc$  вследствие небольшого смещения атомов кислорода в анионной подрешетке вдоль оси  $c$ .

На рис. 1 представлены зависимости удельной проводимости от обратной температуры керамики 10ScSZ (кривая 1) и 10Sc1CeSZ (2), полученные из импедансных измерений. Как видно, в исследуемом диапазоне температур удельная электропроводность более чистого твердого электролита в три раза выше, чем примесного.

Концентрация сопутствующих примесей влияет на характер температурных зависимостей объемной  $\rho_g$  и зернограничной  $\rho_{gb}$  составляющих удель-

ного сопротивления твердого электролита. На рис. 2 приведены зависимости отношения  $\rho_{gb}/\rho_g$  для керамики 10ScSZ (1) и 10Sc1CeSZ (2). Видно, что рост температуры вызывает существенное уменьшение зернограничной составляющей сопротивления, следствием чего должен стать контролирующий механизм электропроводности, связанный с объемным сопротивлением твердого электролита. Полученный результат согласуется с данными, представленными в работе [1] для керамики 10Sc1YSZ (DKKK) и монокристаллов аналогичного состава.



**Рис. 1.** Влияние примесности на электропроводность твердых электролитов при различной температуре: 1 – 10ScSZ (содержание примесей менее 0.05 mol%), 2 – 10Sc1CeSZ (DKKK) (содержание примесей менее 0.01 mol%)

**Рис. 2.** Температурная зависимость отношения зернограничной  $\rho_{gb}$  и объемной  $\rho_g$  составляющих удельного сопротивления твердых электролитов: 1 – примесного 10ScSZ, 2 – чистого 10Sc1CeSZ (DKKK)

Следует отметить, что контролирующий характер зернограничной составляющей электросопротивления в более примесных электролитах ScSZ обусловлен не только абсорбцией примесей на границах зерен, но и формированием в приграничной области ромбоэдрической фазы. Возможность образования такой фазы была показана в исследованиях [1,6] при проведении ресурсных испытаний. По-видимому, именно этот механизм реализуется в опытах по изучению электропроводности керамики из ScSZ под нагрузкой [7].

Особенности поведения ионной проводимости данной керамики при нагреве под нагрузкой, связанные с присутствием ромбоэдрической фазы, послужили основанием для проведения специальных экспериментов на образцах стабилизированного скандием диоксида циркония, находящихся практически полностью в ромбоэдрической фазе. На рис. 3 представлены результаты рентгеноструктурных исследований керамики 12ScSZ, указывающие на нахождение материала преимущественно в ромбоэдрической  $\beta$ -фазе.

Температурные зависимости удельной проводимости керамики, находящейся в ромбоэдрической  $\beta$ -фазе, приведены на рис. 4. Как видно, после перехода при нагреве керамики 12ScSZ из ромбоэдрической фазы в кубическую и последующем охлаждении (1-й цикл режима нагрев–охлаждение) происходит формирование высокопроводящей ромбоэдрической фазы, проводимость которой при 400°C почти на порядок выше, чем в исходном состоянии. Последующие нагревы и охлаждения образца без перехода в кубическую фазу показывают стабильность высокопроводящего состояния ромбоэдрической фазы.

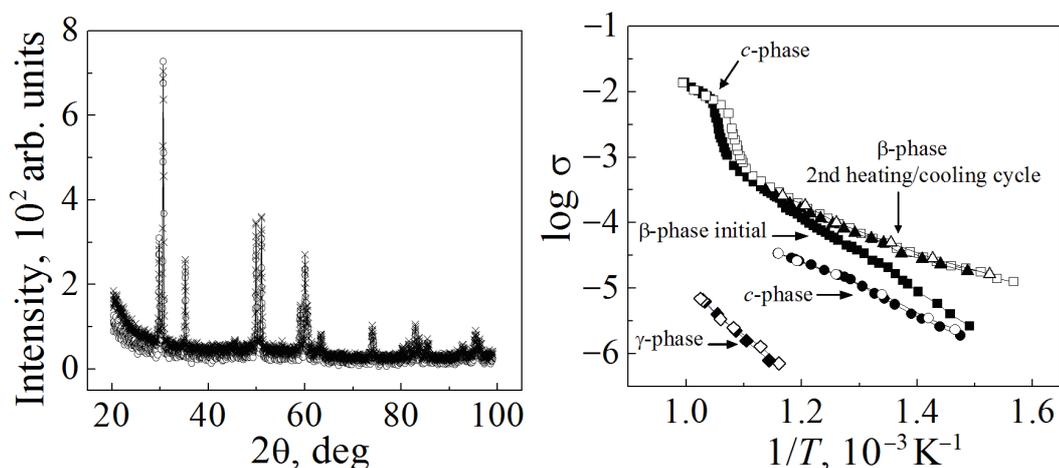


Рис. 3. Рентгеновские спектры образца 12ScSZ: 1 (○) – в исходном состоянии, 2 (×) – после проведения серии измерений ионной проводимости

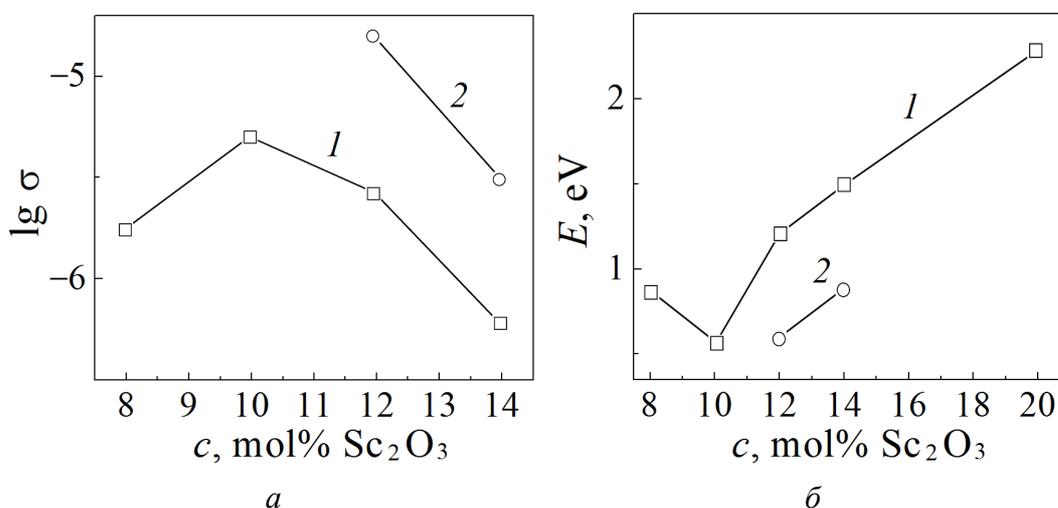
Рис. 4. Температурные зависимости удельной проводимости керамики составов  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$  с различной концентрацией  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , %: ■, □, ▲, △ – 12; ●, ○ – 8; ◆, ◇ – 20 (зачерненные символы – нагрев, незачерненные – охлаждение); ■, □ – 1-й температурный цикл, ▲, △ – 2-й цикл

На этом же рисунке для сравнения приведены зависимости удельной проводимости образцов, находящихся в однофазном состоянии: 8ScSZ ( $c$ -фаза) и 20ScSZ ( $\gamma$ -фаза). Для таких образцов особенности на зависимостях  $\lg \sigma - 1/T$  не обнаруживаются, а кривые нагрева и охлаждения практически совпадают. Образец, находящийся в  $\gamma$ -фазе, нагревался до температуры ниже температуры перехода в кубическую фазу.

Выполненный цикл измерений ионной проводимости керамики из ScSZr с различным содержанием стабилизирующей примеси позволил построить изотермические концентрационные зависимости величины ионной проводимости от концентрации  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ . На рис. 5,а приведены такие зависимости для керамики 12ScSZ при 400°C, свидетельствующие об увеличении удельной проводимости примерно на порядок. Отметим, что полученные значения проводимости для упорядоченного состояния выше примерно в три

раза, чем у керамики 10ScSZ, которая по имеющимся литературным данным обладает наивысшей проводимостью.

На рис. 5,б представлены концентрационные зависимости энергии активации диффузионного движения ионов кислорода, из анализа которых следует, что энергия активации в упорядоченном состоянии ромбоэдрической фазы для концентрации 12 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сравнима по величине с ее минимальным значением, полученным ранее для концентрации 10 mol% Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Рис. 5.** Зависимость удельной проводимости (а) и энергии активации диффузионного движения ионов кислорода (б) в керамике ScSZr от концентрации Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 1 – при 1-м температурном цикле, 2 – при последующих циклах

Измерение проводимости образцов ромбоэдрической фазы в ортогональном исходному направлению при  $T = 400^\circ\text{C}$  показывает меньшую (более чем на порядок) величину проводимости, что свидетельствует об анизотропии свойств поликристаллической керамики, которая индуцируется при полиморфном переходе под действием механической нагрузки.

Для сравнения на рис. 3 приведены рентгенограммы, снятые для одной поверхности образца 12ScSZ, находящегося в исходном состоянии (кривая 1) и после проведения серии измерений (кривая 2). Вид спектров показывает, что в обоих случаях при комнатной температуре образец находится в ромбоэдрической фазе. Обращает на себя внимание изменение относительной величины пиков интенсивности, что указывает на упорядочение кристаллитов при фазовом переходе под действием приложенного внешнего механического напряжения, которое в определенной степени можно сравнить с эффектом текстурирования поликристаллов. Тестовые испытания при  $T = 500^\circ\text{C}$  в течение  $\sim 100$  h показали стабильность электрических характеристик образца, что делает перспективным применение данного материала в качестве  $\lambda$ -датчиков и других устройств, где рабочим элементом служит керамика данного состава.

На возможность формирования упорядоченного состояния указывают результаты импедансной спектроскопии образцов, из которых следует, что вы-

сокопроводящее состояние керамики ScSZr, индуцированное под действием внешней механической нагрузки при полиморфном переходе, обязано формированию упорядоченного состояния кристаллитов с ориентацией, соответствующей наивысшему значению проводимости, о чем свидетельствует рост ее объемной составляющей.

### Выводы

Изучено влияние фазового состава на электропроводность керамики на основе диоксида циркония, стабилизированной оксидом скандия в концентрации 8, 9.5, 12, 14, 20 и 30 mol%, при нагреве. Экспериментально показано, что в случае однородного фазового состава образцов керамики и отсутствия в процессе их нагрева полиморфных переходов в исследуемом интервале температур гистерезисных и аномальных изменений электропроводности на кривых  $\lg(\sigma T) - 1/T$  не наблюдается. Для двухфазных образцов керамики с повышением концентрации стабилизирующей примеси  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  и уменьшением размера зерна образцов растет количество  $\beta$ -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре, что сопровождается увеличением скачка электропроводности в области средних (600–630 К) температур на кривых  $\lg(\sigma T) - 1/T$ . Данный эффект может быть объяснен упорядочением кристаллической структуры зерен образцов с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.

В заключение авторы считают своим долгом выразить благодарность профессору Ю.А. Добровольскому (Институт проблем химической физики РАН) за техническое содействие, способствующее успешному выполнению работы.

1. И.Е. Курицына, С.И. Бредихин, Д.А. Азарков, М.А. Борик, А.В. Кулебякин, Ф.О. Милович, Е.Е. Ломонова, В.А. Мызина, Н.Ю. Табачкова, *Электрохимия* **54**, 554 (2018).
2. В.И. Барбашов, В.М. Тимченко, Ю.Б. Ткаченко, *Огнеупоры и техническая керамика* № 11-12, 10 (2009).
3. V. Barbashov, E. Nesova, G. Akimov, *Phys. Status Solidi* **B250**, 628 (2013).
4. R. Chiba, F. Yoshimura, T. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou, *Solid State Ionics* **104**, 259 (1997).
5. Q.A. Islam, M.W. Raja, C. Satra, R.N. Basu, *Bull. Mater. Sci.* **38**, 1473 (2015).
6. М.А. Борик, С.И. Бредихин, А.В. Кулебякин, И.Е. Куритсына, Е.Е. Ломонова, Ф.О. Милович, В.А. Мызина, В.В. Осико, В.А. Панов, П.А. Рыбачкина, С.В. Сeryakov, Н.Ю. Табачкова, *J. Cryst. Growth* **443**, 54 (2016).
7. В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, *Огнеупоры и техническая керамика* № 7-8, 26 (2016).

V.I. Barbashov, E.V. Chaika

## SPECIFIC FEATURES OF IONIC CONDUCTIVITY IN THE ScSZr CERAMICS DURING STRESS-INDUCED $c \leftrightarrow \beta$ POLYMORPHIC TRANSITION

The effect of phase composition on ionic conductivity behavior in the scandia-stabilized zirconia ceramics during heating is studied at varied scandia concentrations. It was found that the homogeneous single-phase (cubic) ceramics revealed no hysteresis or kinks in Arrhenius plots ( $\log(\sigma T)$  versus  $1/T$ ) indicating on polymorphic transitions in the course of heating within the temperature range under study (from 523 to 823 K). Unlike the homogeneous material, two-phase ceramics demonstrates a conductivity jump in the medium temperature range (600–630 K) of Arrhenius plot, which increases with an increment in scandia concentration or a decrease in the grain size, being accompanied by a rise in rhombohedral phase  $\beta$  content at room temperature. It is shown that this effect is related to intragrain crystal structure ordering under mechanical stresses arising in the ceramics containing the rhombohedral phase.

**Keywords:** scandia stabilized zirconia, polymorphic phase transformation, mechanical load, ionic conduction, impedance spectroscopy

**Fig. 1.** Doping effect on the conductivity of solid electrolytes at different temperatures: 1 – 10ScSZ (content of impurities < 0.05 mol%); 2 – 10Sc1CeSZ (DKKK) (content of impurities < 0.01 mol%)

**Fig. 2.** Temperature dependence for the ratio between partial resistances of the grain boundary and the grain bulk: 1 – 10ScSZ (content of impurities < 0.05 mol%); 2 – 10Sc1CeSZ (DKKK) (content of impurities < 0.01 mol%)

**Fig. 3.** X-ray diffraction patterns of the 12ScSZ specimen: 1 ( $\circ$ ) – the initial state, 2 ( $\times$ ) – after a series of measurements of ionic conductivity

**Fig. 4.** Temperature dependences of conductivity in the  $(ZrO_2)_{1-x}(Sc_2O_3)_x$  ceramics with different concentration of  $Sc_2O_3$ , %:  $\blacksquare, \square, \blacktriangle, \triangle$  – 12;  $\bullet, \circ$  – 8;  $\blacklozenge, \lozenge$  – 20 (black and white symbols indicate heating and cooling, respectively);  $\blacksquare, \square$  – the 1st temperature cycle,  $\blacktriangle, \triangle$  – the 2nd cycle

**Fig. 5.**  $Sc_2O_3$  stabilizing impurity concentration dependences of conductivity ( $a$ ) and activation energy of the oxygen ion diffusion ( $b$ ) in the ScSZ ceramics: 1 – at the 1st temperature cycle, 2 – at succeeding cycles