

PACS: 66.10.Ed

В.И. Барбашов¹, Е.В. Несова²

ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ КЕРАМИКИ ScSZr

¹Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина

²Донецкий национальный университет

Статья поступила в редакцию 30 августа 2017 года

Экспериментально исследовано влияние фазового состава на электропроводность образцов керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия в концентрации 8, 9.5 и 20 mol%, при их нагреве. Показано, что для образцов керамики с однородным фазовым составом на зависимости электропроводности от температуры гистерезисных и аномальных изменений не происходит. Обнаружен рост величины скачка электропроводности в области низких (600–630 K) температур для двухфазных образцов керамики как следствие увеличения в них количества β -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре. Сделан вывод, что особенности электропроводности образцов в окрестности полиморфных фазовых переходов связаны с эффектом упорядочения кристаллической структуры зерен с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.

Ключевые слова: диоксид циркония, электропроводность, фазовый состав, структурное упорядочение, низкотемпературная аномалия

Введение

Вследствие экстремально высокой электропроводности керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, достаточно широко используется в настоящее время в качестве электролита в топливных элементах, датчиках концентрации кислорода, электролизерах и других аналогичных устройствах.

Известно, что для диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, в интервале концентраций 10–13.5 mol% Sc₂O₃ при комнатной температуре стабильной является β -ромбоэдрическая фаза, переход в которую из кубической фазы ZrO₂ при охлаждении образца сопровождается резким уменьшением электропроводности материала [1]. Ромбоэдрическая фаза ZrO₂ образуется по существу в результате наследования структурных свойств примесных кластеров Sc–O–Sc [2].

Как известно, в твердых растворах объединение (или упорядочение) кластеров обычно сопровождается формированием структур [3,4] с уникальными

ми топологическими свойствами – они обладают достаточными степенями свободы в своей структуре, чтобы подстроиться под любые (в частности, «идеальную») длину и угол связи. Причина этого состоит в том, что определенные упорядоченные трехмерные (3D) атомные конфигурации минимизируют энергию механических напряжений, возникающих из-за несоответствия параметров решеток между составляющими твердый раствор соединениями, тогда как случайное расположение атомов не дает такой минимизации. Очевидно, что в напряженных системах различные атомные конфигурации могут иметь совсем разные энтальпии при одном и том же атомном составе. Например, в твердых растворах $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ и $\text{Ga}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ образование фаз структурного упорядочения можно наблюдать при концентрациях в металлической подрешетке $x \approx 0.50$ [5]. Следствием этого является изменение не только кристаллической симметрии нового соединения с кубической на тетрагональную, но и оптических свойств по отношению к неупорядоченному твердому раствору подобного состава. Аналогичные эффекты наблюдались также и для других материалов [6,7].

Несложно пересчитать, что примесные кластеры Sc–O–Sc занимают 1/3 от общего объема диоксида циркония, стабилизированного Sc_2O_3 (при концентрациях выше 9.3 mol%). Можно предположить, что под внешним воздействием (температура, давление, электрическое поле) становится возможным структурное упорядочение этих кластеров в зернах ромбоэдрической фазы керамики на основе диоксида циркония при концентрациях Sc_2O_3 выше 9.3 mol%.

Ранее [8] авторами настоящей работы было впервые экспериментально обнаружено аномальное скачкообразное изменение электропроводности в керамике состава $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol}\% \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol}\% \text{ CeO}_2$ в интервале температур 600–630 К (рис. 1). Как показали рентгеновские исследования, низко-

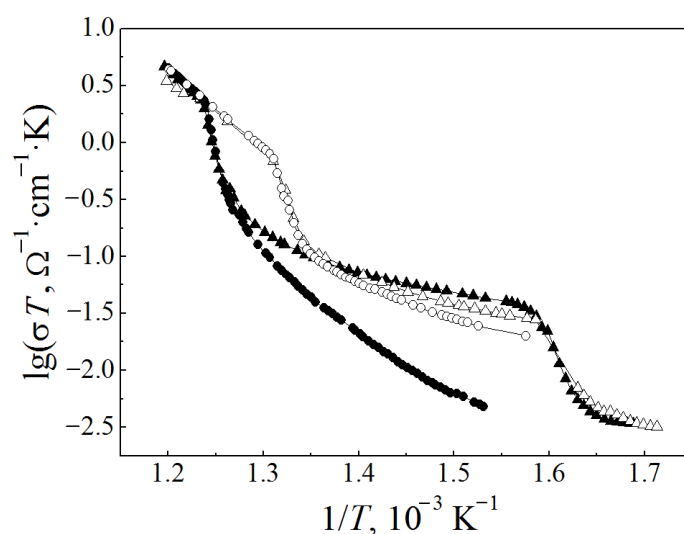


Рис. 1. Аррениусовские зависимости электропроводности керамики состава $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol}\% \text{ Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol}\% \text{ CeO}_2$ в 1-м (○, ●) и 2-м (△, ▲) циклах измерений: зачерненные значки – нагрев, незачерненные – охлаждение [8]

температурная аномалия электропроводности при нагреве материала связана с полиморфным переходом из кубической фазы в β -ромбоэдрическую (рис. 2). В дальнейшем [9] для керамики состава $ZrO_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2O_3 + 0.5 \text{ mol\% La}_2O_3$ было экспериментально подтверждено, что такого рода эффект является следствием структурного упорядочения ее зерен ромбоэдрической фазы.

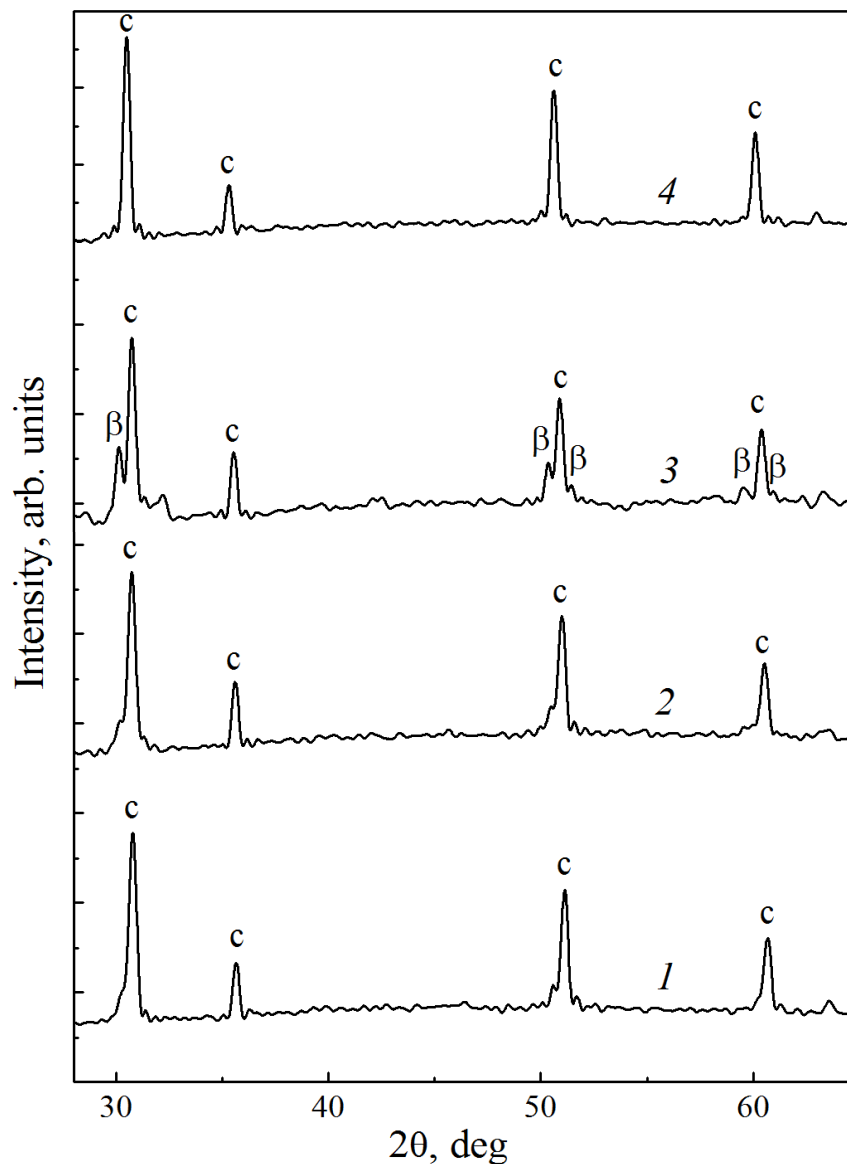


Рис. 2. Рентгеновский спектр образца состава $ZrO_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2O_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ [8], полученный при температурах T , К: 1 – 293, 2 – 563, 3 – 763, 4 – 963

С учетом вышеупомянутых публикаций, а также исследований изменения фазового состава керамики из диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия, с изменением температуры, выполненных S. Lukich [10], была сформулирована цель настоящей работы: рассмотреть влияние фазового состава на электропроводность образцов этой керамики при их нагреве.

Материалы и методики

В экспериментах исследовали образцы керамики диоксида циркония, стабилизированного 8, 9.5 и 20 mol% Sc₂O₃. Для керамических образцов использовали порошки, приготовленные методом обратного совместного осаждения. Компактирование порошков проводили холодным изостатическим прессованием (ХИП) при давлении 1 GPa. Подготовленные порошковые компакты спекали при температуре 1550°C в электрической печи в течение 2 h. Полученные образцы спеченной керамики всех изученных составов имели плотность, определенную по общепринятой методике, – примерно 85% от теоретической.

Измерения электропроводности исследуемых образцов керамики проводили двухконтактным методом. В качестве электрического контакта использовали серебро, которое наносили вжиганием на подготовленные поверхности образцов при температуре ~ 723 K.

Результаты и их обсуждение

На рис. 3 приведены зависимости удельной электропроводности исследуемых образцов керамики от обратной температуры $\lg\sigma-1/T$ в режимах медленного нагрева и охлаждения со скоростью ≤ 2 K/min.

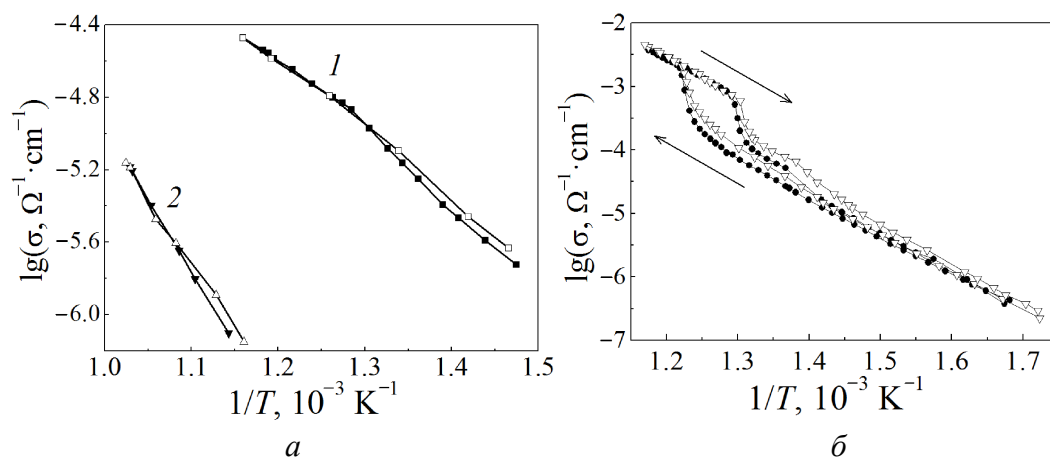


Рис. 3. Зависимости ионной проводимости керамики составов ZrO₂ + 8 mol% Sc₂O₃ (a, кривые 1), ZrO₂ + 20 mol% Sc₂O₃ (a, кривые 2) и ZrO₂ + 9.5 mol% Sc₂O₃ (б): зачерненные значки – нагрев, незачерненные – охлаждение

Из рис. 3,а видно, что исследуемые образцы керамики диоксида циркония, стабилизированного 8 и 20 mol% Sc₂O₃, при их нагреве не проявляют гистерезисных и аномальных изменений. Отсутствие последних в низкотемпературной области на зависимостях $\lg\sigma-1/T$ связано с тем, что в процессе нагрева образцы не испытывали полиморфных переходов. Это является прямым следствием однородности их фазового состава [1]. Для образца керамики с содержанием 8 mol% Sc₂O₃ преимущественной фазой являлась кубическая, а с содержанием 20 mol% – γ -ромбоэдрическая фаза.

Образец керамики диоксида циркония, стабилизированного 9.5 mol% Sc_2O_3 , в области высоких (750–900 К) температур при нагреве демонстрирует скачкообразное изменение гистерезисного характера удельной электропроводности на кривых $\lg\sigma-1/T$ (рис. 3,б), что обусловлено полиморфным переходом материала из β -ромбоэдрической фазы в кубическую. При последующем охлаждении образца происходит обратный фазовый переход из кубической фазы в β -ромбоэдрическую, носящий гистерезисный характер. Особенностью данного перехода является формирование упорядоченной кристаллической структуры в зернах образца под действием механической нагрузки [11], о чем говорит изменение относительной величины пиков интенсивности на рентгеновских спектрах (рис. 4) (аналогом данного явления может служить эффект текстурирования). Вследствие такого упорядочения растет электропроводность образца.

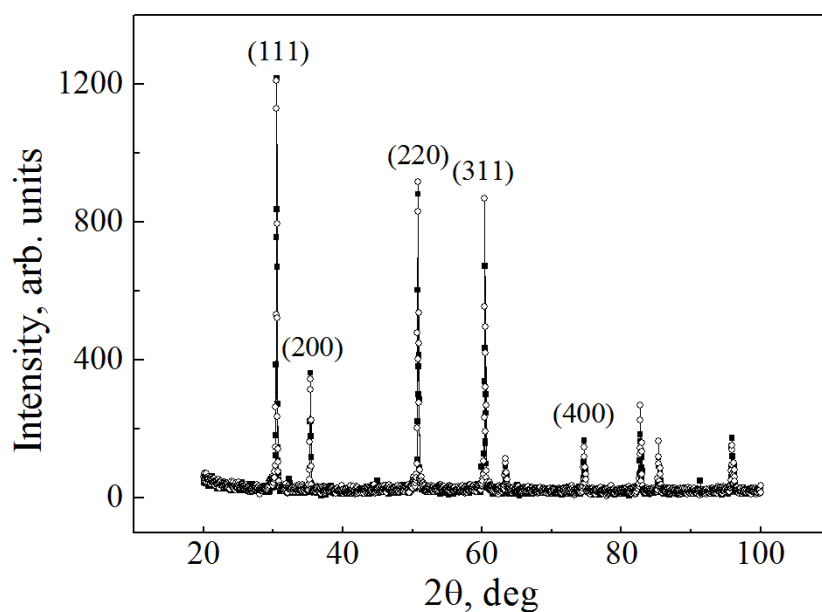


Рис. 4. Рентгеновские спектры образца $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$: исходного (●) и после проведения серии измерений ионной проводимости (○)

В области низких (600–630 К) температур обнаруживается небольшой скачок удельной электропроводности, связанный с переходом из кубической фазы в β -ромбоэдрическую (низкотемпературная аномалия электропроводности).

Сравнение с результатами ранее проведенных исследований показывает, что величина скачка электропроводности в области низкотемпературной аномалии определяется концентрацией стабилизирующей примеси (Sc_2O_3) и размерами зерен исследуемых образцов. С увеличением концентрации Sc_2O_3 и уменьшением размера зерна исследуемых образцов величина скачка электропроводности в данной области будет выше.

Выводы

Исследовано влияние фазового состава на электропроводность образцов керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом скандия в концентрации 8, 9.5 и 20 mol%, при их 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 $\lg\sigma-1/T$ не наблюдается. В случае двухфазных образцов керамики с увеличением концентрации стабилизирующей примеси (Sc_2O_3) и уменьшением размера зерна исследуемых образцов происходит увеличение количества β -ромбоэдрической фазы при комнатной температуре, что сопровождается ростом величины скачка электропроводности в области низких (600–630 К) температур на кривых $\lg\sigma-1/T$. Показано, что данный эффект связан с упорядочением кристаллической структуры зерен образца с ромбоэдрической фазой под действием механической нагрузки.

1. R. Chiba, F. Yoshimura, J. Yamaki, T. Ishii, T. Yonezawa, K. Endou, *Solid State Ionics* **104**, 259 (1997).
2. J.A. Kilner, B.C.H. Steele, in: *Non-stoichiometric oxides*, O.T. Sorensen (ed.), Academic Press, New York (1981).
3. J.L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1400 (1986).
4. G.P. Srivastava, J.L. Martins, A. Zunger, *Phys. Rev.* **B31**, 2561 (1985).
5. П.В. Середин, Э.П. Домашевская, И.Н. Арсентьев, Д.А. Винокуров, А.Л. Станкевич, Т. Prutskij, *Физика и техника полупроводников* **47**, № 1, 3 (2013).
6. Jun Wang, Gang Lian, Haibin Si, Qilong Wang, Deliang Cui, Ching-Ping Wong, *ACS Nano* **10**, 405 (2016).
7. Chunshuang Yan, Gang Chen, Yongqiang Zhang, Dahong Chen, Jian Pei, Zhuangzhuang Qiu, *New J. Chem.* **40**, 6588 (2016).
8. V.I. Barbashov, G.G. Levchenko, E.V. Nesova, N.E. Pismenova, *ECS Transactions* **32(1)**, No. 5, 5 (2011).
9. V. Barbashov, N. Pismenova, E. Nesova, O. Radionova, *Phys. Status Solidi* **A209**, 727 (2012).
10. S. Lukich, *Vibrational and mechanical properties of 10 mol% Sc_2O_3 -1 mol% CeO_2 - ZrO_2 electrolyte ceramics for solid oxide fuel cells*, Orlando (2007).
11. В.И. Барбашов, Э.В. Чайка, *Огнеупоры и техническая керамика* № 7–8, 26 (2016).

V.I. Barbashov, E.V. Nesova

EFFECT OF PHASE COMPOSITION ON THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF THE ScSZr CERAMICS

The effect of phase composition on the electrical conductivity of the ScSZr ceramics with scandia content of 8, 9.5 and 20 mol% was studied experimentally under heating. It is shown that in the samples of ceramics characterized by homogeneous phase composition, hysteresis loops and anomalous behavior of the temperature dependence of electrical

conductivity are not observed. In two-phase ceramic samples, a significant increase in the jump of electric conductivity is found at low (600–630 K) temperatures. This is due to increasing amount of the β -rhombohedral phase in these samples at room temperature. A conclusion is made that the specific features of the electrical conductivity of the samples in the vicinity of the polymorphic phase transitions are associated with ordering the crystal structure of grains in rhombohedral phase under mechanical load.

Keywords: zirconia, electric conductivity, phase composition, structural ordering, low-temperature anomaly

Fig. 1. Arrhenius dependences of electric conductivity in the $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ ceramics at the 1st (\circ , \bullet) and 2nd (Δ , \blacktriangle) cycles of testing: black signs – heating, open signs – cooling [8]

Fig. 2. X-ray spectrum of the $\text{ZrO}_2 + 10 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3 + 1 \text{ mol\% CeO}_2$ sample [8] registered at the temperature of T , K: 1 – 293, 2 – 563, 3 – 763, 4 – 963

Fig. 3. Dependences of ionic conductivity of the ceramics $\text{ZrO}_2 + 8 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (a , curves 1), $\text{ZrO}_2 + 20 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (a , curves 2) and $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ (b): black signs – heating, open signs – cooling

Fig. 4. X-ray spectra of the $\text{ZrO}_2 + 9.5 \text{ mol\% Sc}_2\text{O}_3$ sample: the original one (\bullet) and that after the series of measurements of ionic conductivity (\circ)