

06

Изменение механизма проводимости в кристаллах на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3

© М.А. Борик¹, С.И. Бредихин², В.Т. Бублик³, А.В. Кулебякин¹,
И.Е. Курицына², Е.Е. Ломонова¹, Ф.О. Милович³,
В.А. Мызина¹, В.В. Осико¹, С.В. Серяков^{1,3},
Н.Ю. Табачкова^{3,¶}

¹ Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва

² Институт физики твердого тела РАН, Черноголовка

³ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва

[¶] E-mail: ntabachkova@gmail.com

Поступило в Редакцию 16 июня 2016 г.

Рассмотрена взаимосвязь структуры, фазового состава и транспортных характеристик твердых электролитов на основе ZrO_2 в зависимости от концентрации стабилизирующей примеси Y_2O_3 . Показано, что границы двойников не приводят к появлению дополнительного механизма ускорения ионной проводимости в кристаллах $ZrO_2-Y_2O_3$. Максимальной проводимостью обладают кристаллы $ZrO_2-(8-10) \text{ mol.}\% Y_2O_3$, содержащие t'' -фазу, в которой атомы кислорода смещены из положений высокой симметрии, характерной для кубической фазы.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.06.44400.16372

Твердые растворы на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ являются одним из основных материалов для мембран в твердооксидных топливных элементах [1]. Факторы, от которых зависят свойства твердых электролитов на основе диоксида циркония, обсуждаются во многих работах. Так, в работе [2] показано, что проводимость материала определяется главным образом фазовым составом. В работе [3] сделано предположение, что взаимодействие доменных (двойниковых) стенок с кислородными вакансиями может являться дополнительным механизмом, повышающим ионную проводимость в кристаллах. Другой подход к рассмотрению механизмов проводимости материалов на основе ZrO_2 связан с обра-

зованием дефектных комплексов, включающих вакансию кислорода и его ближайшее кислородное и катионное окружение, которые заметно влияют на подвижность кислородных вакансий [4]. Но эта теория подтверждается главным образом для кубических твердых растворов, в которых высока концентрация вакансий кислорода. Таким образом, следует отметить, что влияние концентрации стабилизирующего оксида на величину проводимости нельзя однозначно отнести к одному механизму. Цель данной работы — установить связь между транспортными характеристиками, структурой и фазовым составом в кристаллах твердых растворов $ZrO_2-Y_2O_3$ в зависимости от концентрации стабилизирующего оксида. Чтобы упростить интерпретацию результатов и исключить влияние границ зерен на диффузионные процессы, влияющие на электрофизические свойства материала, исследования проводили на монокристаллах.

Кристаллы ZrO_2 — (2.5, 2.8, 3.0, 3.2, 3.7, 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0, 10.0, 12.0 и 15.0) mol.% Y_2O_3 выращивали методом направленной кристаллизации расплава в водоохлаждаемом медном тигле [5]. Фазовый состав и структуру исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии. Измерения проводимости проводили в температурном интервале 400–900°C с использованием анализатора частотных характеристик Solartron SI1260 в частотном интервале 1 Hz–5 MHz.

В таблице приведены фазовый состав и параметры решетки кристаллов, определенные методом рентгеновской дифрактометрии. В кристаллах с концентраций Y_2O_3 от 2.5 до 5.0 mol.% присутствовали две тетрагональные фазы диоксида циркония t и t' с разной степенью тетрагональности и разной концентрацией Y_2O_3 . Наличие этих фаз обусловлено фазовым распадом высокотемпературного кубического твердого раствора на две метастабильные тетрагональные фазы. При переходе из однофазной кубической области в двухфазную ($c + t$) область равновесной фазовой диаграммы системы $ZrO_2-Y_2O_3$ распада на стабильные фазы не происходит. А при некотором критическом для данного состава переохлаждении происходит переход первого рода, сопровождающийся перераспределением стабилизирующей примеси и образованием двух метастабильных тетрагональных фаз, составы которых лежат внутри двухфазной области вблизи равновесных границ. Концентрацию Y_2O_3 в t - и t' -фазе рассчитывали по формуле, приведенной в работе [6]. Количество растворенного Y_2O_3 в t' -фазе было приблизительно в два

Фазовый состав и параметры решетки кристаллов $ZrO_2-Y_2O_3$, определенные методом рентгеновской дифрактометрии

Концентрация Y_2O_3 , mol.%	Фазовый состав*	Пространственная группа	Объемная доля фаз, %	a , nm	c , nm	$c/\sqrt{2}a$
2.5	$t-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	92 ± 5	0.3603(1)	0.5179(1)	1.017
	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	8 ± 5	0.3618(1)	0.5152(1)	1.007
2.8	$t-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	86 ± 5	0.3603(1)	0.5175(1)	1.016
	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	14 ± 5	0.3619(1)	0.5151(1)	0.006
3.0	$t-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	82 ± 5	0.3604(1)	0.5173(1)	1.015
	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	18 ± 5	0.3619(1)	0.5150(1)	1.006
3.2	$t-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	80 ± 5	0.3605(1)	0.5172(1)	1.015
	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	20 ± 5	0.3620(1)	0.5148(2)	1.006
3.7	$t-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	73 ± 5	0.3606(1)	0.5171(1)	1.014
	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	27 ± 5	0.3620(1)	0.5147(2)	1.005
4.0	$t-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	65 ± 5	0.3606(1)	0.5170(1)	1.014
	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	45 ± 5	0.3620(1)	0.5147(2)	1.005
5.0	$t-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	55 ± 5	0.3608(1)	0.5166(1)	1.012
	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	45 ± 5	0.3623(1)	0.5147(2)	1.005
6.0	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	75 ± 5	0.3624(1)	0.5144(2)	1.004
	$c-ZrO_2$	$Fm\bar{3}m$	25 ± 5	0.5134(1)		
7.0	$t'-ZrO_2$	$P4_2/nmc$	63 ± 5	0.3625(1)		
	$c-ZrO_2$	$Fm\bar{3}m$	37 ± 5	0.5136(1)	0.5142(2)	1.003
8.0	$c-ZrO_2$	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0.5138(1)		
10.0	$c-ZrO_2$	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0.5144(1)		
12.0	$c-ZrO_2$	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0.5148(1)		
15.0	$c-ZrO_2$	$Fm\bar{3}m$	100 ± 1	0.5154(1)		

* t — тетрагональная модификация ZrO_2 , c — кубическая модификация ZrO_2 .

раза больше, чем в t -фазе для всех кристаллов с концентрацией Y_2O_3 от 2.5 до 5.0 mol.%. При увеличении концентрации Y_2O_3 от 2.5 до 5.0 mol.% увеличивалось количество обогащенной Y_2O_3 t' -фазы и уменьшалось количество обедненной Y_2O_3 t -фазы. В кристаллах, содержащих 6 и 7 mol.% Y_2O_3 наблюдали смесь t' -фазы и фазы с кубической флюоритовой структурой. По данным рентгеновской дифрактометрии фазовый состав кристаллов, содержащих от 8 mol.% Y_2O_3 и выше, был кубическим.

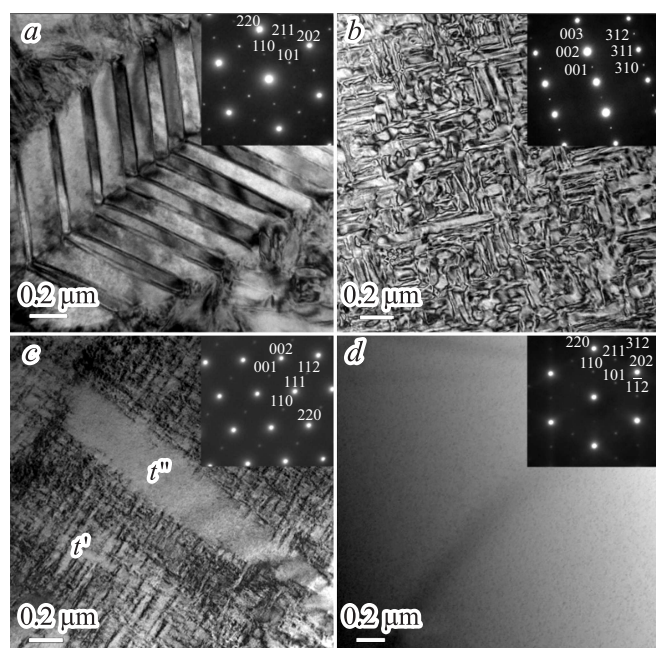


Рис. 1. Изображения двойников в образцах ZrO_2 с концентрацией стабилизирующей примеси Y_2O_3 , mol.%: *a* — 2.5, *b* — 3.7, *c* — 6.0, *d* — 8.0. На вставках дифракционные картины от соответствующих областей кристаллов.

Детальное прямое исследование структуры методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что кристаллы с концентрацией стабилизирующей примеси 2.5–5.0 mol. % Y_2O_3 обладали развитой двойниковой структурой (рис. 1). Плоскостью двойникования является плоскость $\{110\}$. В кристаллах с концентрацией 2.5–3.2 mol.% Y_2O_3 наблюдали крупные двойники (рис. 1, *a*), которые в свою очередь состояли из более мелких двойников, т. е. каждый из двойников содержал внутри двойник следующего порядка. Морфология и взаимное расположение двойников в кристаллах 3.7–5.0 mol.% Y_2O_3 отличались от кристаллов с меньшими концентрациями Y_2O_3 , двойниковая структура была более однородной, а размеры двойников меньше (рис. 1, *b*). Такое изменение

морфологии и дисперсности двойниковой структуры с увеличением концентрации стабилизирующей примеси позволяет предположить, что двойникование в кристаллах, содержащих 3.7–5.0 mol.% Y_2O_3 , идет одновременно и локализуется в малых объемах, в отличие от образцов с концентрацией стабилизирующей примеси от 2.5–3.2 mol.% Y_2O_3 , где двойникование сначала идет в более крупных двойниках, которые в свою очередь тоже двойниваются. При охлаждении кристалла переход из однофазной кубической в двухфазную область, в соответствии с диаграммой состояния, идет при более низких температурах при увеличении концентрации Y_2O_3 , что и отражается на морфологии и размерах двойников. Исследование кристаллов с концентрацией 6 и 7 mol.% Y_2O_3 показало, что кристаллы представляют собой смесь мелкодисперсной двойниковой структуры, принадлежащей t' -фазе, и совершенных, бездефектных областей второй фазы (рис. 1, *c*). В образцах составов 8–12 mol.% Y_2O_3 двойников не было, что характерно для однофазных кубических монокристаллов (рис. 1, *d*). Но на дифракционных картинах от кристаллов, содержащих 8 и 10 mol.% Y_2O_3 , а также от локальных бездефектных включений в кристаллах с концентрацией 6 и 7 mol.% Y_2O_3 наблюдаются рефлексы, запрещенные для кубической решетки и разрешенные для тетрагональной структуры. Наличие рефлексов типа 110 и 112 свидетельствует об упорядоченном смещении атомов кислорода и соответственно нарушении симметрии, характерной для пространственной группы $Fm \bar{3}m$. Эти данные свидетельствуют о том, что кристаллы, содержащие 8 и 10 mol.% Y_2O_3 и бездефектные области в кристаллах с концентрацией 6 и 7 mol.% Y_2O_3 , являются тетрагональными (t'' -фаза), а не кубическими, как это следует из данных рентгеновской дифрактометрии. Существование t'' -фазы было обнаружено в работе [7]. Эта фаза была описана как имеющая степень тетрагональности $c/a = 1$, но принадлежащая к пространственной группе симметрии $R4_2/mnc$ вследствие смещения атомов кислорода в анионной подрешетке. Дифракционные картины от кристаллов 12 и 15 mol.% Y_2O_3 соответствовали кубической флюоритовой структуре.

Исследование влияния концентрации Y_2O_3 на ионную проводимость кристаллов на основе ZrO_2 показало немонотонное изменение проводимости с увеличением концентрации стабилизирующего оксида (рис. 2). Как видно из рис. 2, на графике зависимости проводимости и энергии активации от состава твердого раствора $ZrO_2-Y_2O_3$ при 900°C есть два максимума ионной проводимости для составов $ZrO_2-3.2$ mol.%

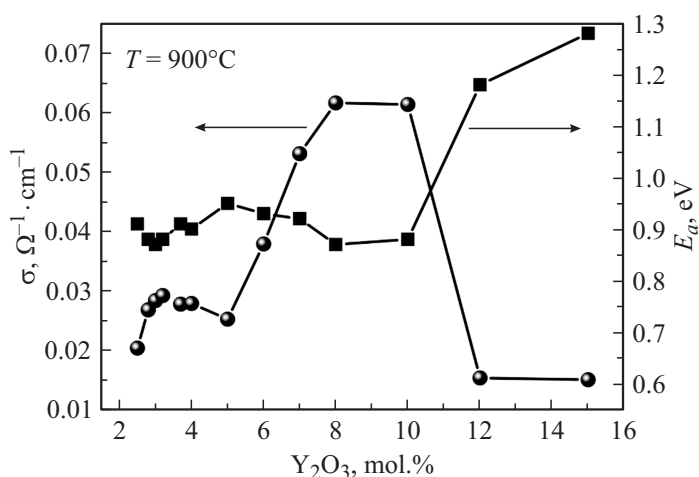


Рис. 2. Зависимость проводимости и энергии активации от концентрации Y_2O_3 .

Y_2O_3 и ZrO_2 — (8–10) mol.% Y_2O_3 . Дальнейшее увеличение концентрации Y_2O_3 (выше 10 mol.%) приводило к резкому падению проводимости.

В диапазоне концентраций от 2.5 до 5.0 mol.% Y_2O_3 происходит изменение фазового состава и морфологии двойниковой структуры, причем изменения в фазовом составе при увеличении концентрации Y_2O_3 происходят монотонно: увеличивается количество t' -фазы и уменьшается количество t -фазы. А изменение морфологии двойниковой структуры имеет качественно аналогичную с изменением проводимости закономерность. При концентрации Y_2O_3 в кристаллах 2.5–3.2 mol.% это крупные двойники с иерархической структурой. В области 3.2 mol.% Y_2O_3 наблюдается первый небольшой максимум проводимости. Для кристаллов с содержанием 3.7–5.0 mol.% Y_2O_3 двойниковая структура становится более однородной и дисперсной, количество двойниковых границ растет. При этом проводимость для твердых растворов с концентрацией 3.7–5.0 mol.% Y_2O_3 заметно падает. Такой габитус двойников, как у кристаллов с концентрацией 3.7–5.0 mol.% Y_2O_3 возникает за счет взаимодействия двойников с точечными дефектами, что может приводить к образованию дефектных комплексов, которые снижают подвижность кислородных вакансий и проводимость материала.

В кристаллах 6–7 mol.% Y_2O_3 появляются области t'' -фазы, свободные от мелкодисперсной двойниковой структуры, и проводимость растёт. Кристаллы, содержащие 8–10 mol.% Y_2O_3 , представляют собой однофазные монокристаллы t'' -фазы. Данные кристаллы обладают максимальной проводимостью в области исследуемых составов. При увеличении концентрации стабилизирующей примеси от 10 до 12 mol.% Y_2O_3 наблюдаются резкий спад проводимости и резкое увеличение энергии активации. При этом происходят и изменения в фазовом составе. Кристаллы, содержащие 10 mol.% Y_2O_3 , ещё тетрагональные, а 12 mol.% Y_2O_3 — кубические. Мы полагаем, что резкое падение проводимости при увеличении концентрации от 10 до 12 mol.% Y_2O_3 связано с изменением симметрии расположения атомов кислорода в ячейке при переходе от тетрагональной фазы t'' к кубической, а не с постепенным образованием ассоциаций вакансий. Ассоциация вакансий с образованием комплексов проявляется при дальнейшем увеличении концентрации Y_2O_3 . В однофазных кубических кристаллах 12–15 mol.% Y_2O_3 с увеличением концентрации вакансий увеличивается энергия активации, проводимость не растёт, возможно, за счёт образования вакансионных комплексов.

Таким образом, анализ влияния концентрации стабилизирующей примеси на проводимость позволяет отметить следующее: границы двойников не приводят к появлению дополнительного механизма ускорения ионной проводимости в кристаллах, в частности при увеличении концентрации Y_2O_3 от 3.7 до 5.0 mol.% плотность двойниковых границ увеличивается, а проводимость падает. Максимальной проводимостью обладают кристаллы ZrO_2 — (8–10) mol.% Y_2O_3 , содержащие t'' -фазу, в которой атомы кислорода смещены из положений высокой симметрии, характерной для кубической фазы, что приводит к их повышенной диффузионной подвижности.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 16-13-00056).

Список литературы

- [1] *Badwal S.P.S., Bannister M.J., Hannink R.H.J.* Science and technology of zirconia V. Lancaster, Pa: Technomic Pub. Co, 1993. 862 p.
- [2] *Araki W., Koshikawa T., Yamaji A., Adachi T.* // Solid State Ionics. 2009. V. 180. P. 1484–1489.

-
- [3] *Tataryn T., Savytskii D., Paulmann C., Bismayer U.* // *Radiat. Phys. Chem.* 2009. V. 78. P. 101–104.
- [4] *Yugami H., Koike A., Ishigame M.* // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44. P. 9214–9222.
- [5] *Borik M.A., Lomonova E.E., Osiko V.V.* // *J. Cryst. Growth.* 2005. V. 275. P. 2173–2179.
- [6] *Yamashita I., Tsukuma K.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. P. 1634–1639.
- [7] *Yashima M., Sasaki S., Kakihana M.* et al. // *Acta Crystallogr. B. Struct. Sci.* 1994. V. 50. P. 663–672.