

Краткое сообщение
УДК 548.313.4 + 544.6.018.4
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.013

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ ZnO НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ПЕРОВСКИТА LaInO_3

Анастасия Вячеславовна Егорова¹, Ксения Геннадьевна Белова², Ирина Евгеньевна Анимитца³

^{1, 2, 3}*Институт высокотемпературной электрохимии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия*

^{1, 2, 3}*Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия*

¹*anastasia.obrubova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3599-6552>*

²*ksenia.belova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0768-7039>*

³*irina.animitsa@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0757-9241>*

Аннотация

Приведены результаты исследования электрических свойств твердых растворов на основе перовскита индата лантана. Образцы с общей формулой $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ были синтезированы твердофазным методом. Были определены границы области гомогенности, произведено уточнение структуры, морфологии, а также исследованы электрические свойства однофазных образцов.

Ключевые слова:

перовскит, акцепторное допирование, электропроводность, ионный перенос

Для цитирования:

Егорова А. В., Белова К. Г., Анимитца И. Е. Влияние допирования ZnO на электропроводность перовскита LaInO_3 // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 78–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.013

Original article

EFFECT OF ZnO DOPING ON CONDUCTIVITY LaInO_3 PEROVSKITE

Anastasia V. Egorova¹, Ksenia G. Belova², Irina E. Animitsa³

^{1, 2, 3}*Institute of High Electrochemistry UB RAS, Yekaterinburg, Russia*

^{1, 2, 3}*Ural Federal University, Yekaterinburg, Russia*

¹*anastasia.obrubova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-3599-6552>*

²*ksenia.belova@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0003-0768-7039>*

³*irina.animitsa@urfu.ru, <http://orcid.org/0000-0002-0757-9241>*

Abstract

The paper presents results of the investigation of electrical properties of solid solutions based on perovskite LaInO_3 . The $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$ powders were synthesized via solid state method. The homogeneity region was determined. Structure, phase composition and conductivity have been investigated.

Keywords:

perovskite, acceptor doping, conductivity, ionic transport

For citation:

Egorova A. V., Belova K. G., Animitsa I. E. Effect of ZnO doping on conductivity LaInO_3 perovskite // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 78–81. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.013

Введение

Одной из задач современного неорганического материаловедения является поиск новых функциональных материалов для их дальнейшего практического применения в различных электрохимических устройствах. Основные требования для использования электролитов на основе оксидных систем — это высокая ионная проводимость и химическая стойкость в широком интервале $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$, $p\text{CO}_2$. Соединения со структурой типа перовскита в этом отношении привлекают значительный интерес. Так как химическую нестойкость перовскитов $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3$ по отношению к кислотным газам связывают с присутствием в составе щелочноземельных металлов [1], то перовскиты с общей формулой $\text{A}^{3+}\text{B}^{3+}\text{O}_3$ являются перспективными объектами для исследований [2–4].

В настоящей работе для исследований выбран индат лантана LaInO_3 со структурой перовскита [5, 6]. Недопированный индат лантана обладает низким уровнем электропроводности, однако электрические характеристики могут быть оптимизированы за счет акцепторного замещения катионов в А- и/или

В-подрешетках [3, 7–9]. Допированные LaInO_3 материалы являются кислород-ионными проводниками, однако не исключается возможность протонной проводимости в среде с повышенным содержанием паров воды [8, 9].

В качестве допанта в настоящей работе используется цинк. Введение цинка в В-подрешетку LaInO_3 будет приводить к образованию вакансий кислорода, так как заряд акцепторной примеси Zn'_{In} будет компенсироваться появлением соответствующего числа вакансий кислорода $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$. Кроме того, введение цинка улучшит спекаемость образцов и позволит получить более плотную керамику; также присутствие цинка, в противоположность щелочноземельным элементам, не приводит к карбонизации керамики, соответственно, что позволит увеличить химическую устойчивость.

Результаты

Был осуществлен синтез образцов состава $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$, где $x = 0-0,2$, по стандартной керамической технологии. По результатам РФА установлено, что область гомогенности ограничена составом 7 мол. %. Твердые растворы имеют ромбическую сингонию с пр. гр. Pnma аналогично исходной матрице LaInO_3 . Обработка рентгенограмм по методу Ритвельда показана на рис. 1 для составов с $x = 0,05$ и $x = 0,07$.

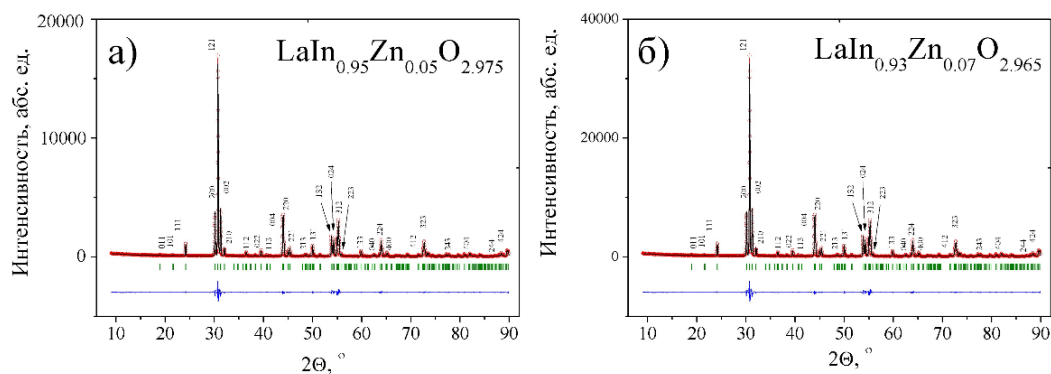


Рис. 1. Наблюдаемые, рассчитанные и разностные рентгеновские профили, угловые положения рефлексов для фаз $\text{LaIn}_{0,95}\text{Zn}_{0,05}\text{O}_{2,975}$ (а) и $\text{LaIn}_{0,93}\text{Zn}_{0,07}\text{O}_{2,965}$ (б) показаны штрихами

Произведен расчет параметров элементарной ячейки твердых растворов $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$. Полученные данные представлены в таблице в сравнении со структурными параметрами фазы LaInO_3 .

Структурные характеристики образцов $\text{LaIn}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-1/2x}$

x , моль %	a , Å	b , Å	c , Å	$V_{\text{яч.}}$, Å ³	$\rho_{\text{рен.}}$ г/см ³
0	5,939(3)	8,218(5)	5,724(2)	69,85	7,17
5	5,938(4)	8,217(9)	5,724(0)	69,84	7,11
7	5,939(4)	8,216(9)	5,723(3)	69,83	7,08

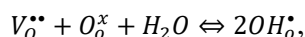
При введении допанта наблюдается уменьшение параметров b и c , параметр a мало меняется. В целом видно, что при замене индия цинком уменьшается объем ячейки. Так как размерные характеристики индия ($r_{\text{In}} = 0,80$ Å) и замещающего иона ($r_{\text{Zn}} = 0,74$ Å) сопоставимы, то значительного искажения элементарной ячейки не происходит. Стоит отметить, что для полученных индатов характерно общее свойство перовскитов состава $\text{A}^{+3}\text{B}^{+3}\text{O}_3$, а именно узкие области гомогенности, не более 10 мол. %.

Для исследований электрических свойств образцы были компактированы в виде таблеток. Методом гидростатического взвешивания была определена относительная плотность керамических образцов. Установлено, что Zn-содержащие образцы обладают относительной плотностью 95–99 %.

Электропроводность образцов была изучена методом электрохимического импеданса в частотном диапазоне 500 Гц — 1 МГц с использованием измерителя параметров импеданса Elins Impedancemeter Z-1000P. Измерение электропроводности проводили в интервале температур 200–1000 °С при варьировании параметров $p\text{O}_2$, $p\text{H}_2\text{O}$. Типичные годографы импеданса в сухом и влажном воздухе показаны

на рис. 2 на примере образца $x = 0,05$. Спектры однотипные, состоят из одной полуокружности, исходящей из начала координат, которую можно отнести к объемным свойствам образца, что подтверждается небольшими значениями емкости $C_{об} \sim 10^{-11}$ Ф.

На графике виден отклик сопротивления на смену влажности. Сопротивление во влажном воздухе гораздо ниже, хотя вид спектров при различных pH_2O схож. Такое поведение связано с появлением в системе подвижных носителей тока (протонов) в соответствии с квазихимическим уравнением:



где O_o^x — кислород в регулярной позиции; $V_O^{\bullet\bullet}$ — двукратно ионизированные вакансии кислорода; $OH_o^{\bullet}$ — протон, локализованный на кислороде, стоящем в регулярной позиции.

Результаты исследования электрических свойств твердых растворов показаны на рис. 3 в виде концентрационных зависимостей электропроводности. Исследования показали, что замещение цинком в В-подрешетке увеличило проводимость относительно недопированной фазы на ~ 2 порядка величины.

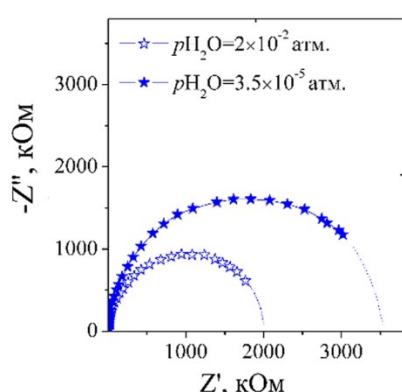


Рис. 2. Годографы импеданса $LaIn_{0.95}Zn_{0.05}O_{2.965}$, полученные в сухом (закрытые значки) и во влажном (открытые значки) воздухе

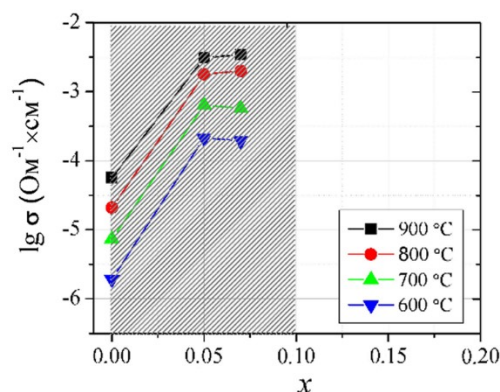


Рис. 3. Концентрационные зависимости проводимости образцов $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$

Как видно, небольшие концентрации допанта приводят к существенному увеличению электропроводности материала, но на концентрационных зависимостях не наблюдается дальнейшего роста электропроводности с увеличением концентрации допанта. Это может быть связано с увеличением взаимодействия дефектов между собой при увеличении их концентрации, что в целом нивелирует ожидаемое возрастание проводимости образцов.

Для образца с 7 мол. % было проведено разделение проводимости на парциальные вклады. Исследования проводимости в зависимости от pO_2 показали, что образец является кислород-ионным проводником с некоторой долей вклада электронной проводимости p -типа в сухой атмосфере при повышении парциального давления паров воды в атмосфере и снижении температуры до 500 °C и ниже, фаза демонстрирует доминирующий протонный перенос.

Для полученных фаз был проведен анализ химической устойчивости к CO_2 и парам H_2O . Порошки $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ ($x = 0, 0,05, 0,07$) были обработаны в потоке углекислого газа и воздуха (в соотношении 1 : 1) в течение 12 ч при 500 °C. По рентгенограммам обработанных образцов проводили оценку химической устойчивости фаз. Установлено, что введение цинка повышает химическую устойчивость индата лантана. Обработка в атмосфере с высоким pH_2O показала возможность интеркаляции OH^- -групп и отсутствие гидролизного разложения фаз.

Выводы

Были получены новые фазы $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$, область гомогенности ограничена составом $x = 0,07$. Введение цинка увеличивает общее значение проводимости. Твердые растворы $LaIn_{1-x}Zn_xO_{3-1/2x}$ характеризуются высокой относительной плотностью. Кроме того, допирование повышает устойчивость керамики к углекислому газу. Таким образом, допирование цинком может быть альтернативой для акцепторного допирования щелочноземельными металлами.

Список источников

1. Somekawa T., Matsuzaki Y., Sugahara M., et al. Physicochemical properties of Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}-based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance // *Int J Hydrogen Energy*. 2017. V. 42. P. 16722–16730.
2. Kumar B. V. N., Samuel T., Bevara S., et al. Bright blue emissions on UV-excitation of LaBO₃ (B = In, Ga, Al) perovskite structured phosphors for commercial solid-state lighting applications // *Chim Techno Acta*. 2022. V. 9. P. 3–9.
3. Okuyama Y., Kozai T., Ikeda S., et al. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y) // *Electrochim Acta*. 2014. V. 125. P. 443–449.
4. Filonova E., Medvedev D. Recent Progress in the Design, Characterisation and Application of LaAlO₃- and LaGaO₃-Based Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes // *Nanomaterials*. 2022. V. 12.
5. Galazka Z., Irmscher K., Ganschow S., et al. Melt Growth and Physical Properties of Bulk LaInO₃ Single Crystals // *Phys Status Solidi*. 2021. V. 218. P. 2100016.
6. Jang D. H., Lee W.-J., Sohn E., et al. Single crystal growth and optical properties of a transparent perovskite oxide LaInO₃ // *J Appl Phys*. 2017. V. 121. P. 125109.
7. Sood K., Singh K., Pandey O. P. Co-existence of cubic and orthorhombic phases in Ba-doped LaInO₃ and their effect on conductivity // *Phys B Condens Matter*. 2015. V. 456. P. 250–257.
8. Okuyama Y., Ymaguchi T., Matsunaga N., Sakai G. Proton Conduction and Incorporation into La_{1-x}Ba_xYb_{0.5}In_{0.5}O_{3-δ} // *Mater Trans*. 2018. V. 59. P. 14–8.
9. Okuyama Y., Ikeda S., Sakai T., et al. Incorporation of a proton into La_{0.9}Sr_{0.1}(Yb_{1-x}M_x)O_{3-δ} (M = Y, In) // *Solid State Ion*. 2014. V. 262. P. 865–869.

References

1. Somekawa T., Matsuzaki Y., Sugahara M., et al. Physicochemical properties Ba(Zr,Ce)O_{3-δ}-based proton-conducting electrolytes for solid oxide fuel cells in terms of chemical stability and electrochemical performance. *Int J. Hydrogen Energy*, 2017, vol. 42, pp. 16722–16730.
2. Kumar B. V. N., Samuel T., Bevara S., et al. Bright blue emissions on UV-excitation of LaBO₃ (B = In, Ga, Al) perovskite structured phosphors for commercial solid-state lighting applications. *Chim Techno Acta*, 2022, vol. 9, pp. 3–9.
3. Okuyama Y., Kozai T., Ikeda S., et al. Incorporation and conduction of proton in Sr-doped LaMO₃ (M = Al, Sc, In, Yb, Y). *Electrochim Acta*, 2014, vol. 125, pp. 443–449.
4. Filonova E., Medvedev D. Recent Progress in the Design, Characterisation and Application of LaAlO₃- and LaGaO₃-Based Solid Oxide Fuel Cell Electrolytes. *Nanomaterials*, 2022, vol. 12.
5. Galazka Z., Irmscher K., Ganschow S., et al. Melt Growth and Physical Properties of Bulk LaInO₃ Single Crystals. *Phys Status Solidi*, 2021, vol. 218, p. 2100016.
6. Jang D. H., Lee W.-J., Sohn E., et al. Single crystal growth and optical properties of a transparent perovskite oxide LaInO₃. *J Appl Phys*, 2017, vol. 121, p. 125109.
7. Sood K., Singh K., Pandey O. P. Co-existence of cubic and orthorhombic phases in Ba-doped LaInO₃ and their effect on conductivity. *Phys B Condens Matter*, 2015, Vol. 456, pp. 250–257.
8. Okuyama Y., Ymaguchi T., Matsunaga N., Sakai G. Proton Conduction and Incorporation into La_{1-x}Ba_xYb_{0.5}In_{0.5}O_{3-δ}. *Mater Trans*, 2018. vol. 59, pp. 14–8.
9. Okuyama Y., Ikeda S., Sakai T., et al. Incorporation of a proton into La_{0.9}Sr_{0.1}(Yb_{1-x}M_x)O_{3-δ} (M = Y, In). *Solid State Ion.*, 2014, vol. 262, pp. 865–869.

Информация об авторах

А. В. Егорова — младший научный сотрудник;

К. Г. Белова — кандидат химических наук, научный сотрудник;

И. Е. Анимита — доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник.

Information about the authors

A. V. Egorova — Junior Researcher;

K. G. Belova — PhD (Chemistry), Researcher;

I. E. Animitsa — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher.

Статья поступила в редакцию 06.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 06.02.2022; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.