

PACS: 66.30.Dn, 82.47.Ed

В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова

## О БАРИЧЕСКОМ МЕХАНИЗМЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина  
E-mail: yurkom@inbox.ru

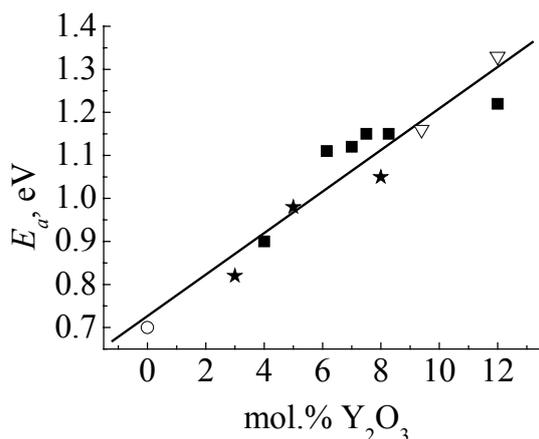
Статья поступила в редакцию 12 марта 2008 года

*Предложена барическая модель ионной проводимости в диоксиде циркония, предполагающая контролируемый характер влияния гидростатического давления на диффузионную подвижность ионов кислорода. В качестве механизма создания высокого давления рассматривается допирование керамики катионными примесями, имеющими больший ионный радиус и меньшую массу по сравнению с ионами циркония. Сравнение модели с экспериментальными данными показывает удовлетворительное согласие.*

В последние годы заметно активизировались исследования электрических свойств твердых электролитов на основе диоксида циркония, что во многом объясняется перспективами использования данного материала в качестве рабочих элементов электрических генераторов. Экспериментальные работы в данной области сконцентрировались в основном на двух направлениях: поиске новых составов, обладающих высокой удельной проводимостью, и использовании нанотехнологий при изготовлении ионных проводников.

В последнем случае для наноразмерных кристаллов удалось повысить удельную проводимость более чем на порядок по сравнению с кристаллами микронных размеров [1].

Для объяснения обнаруженных эффектов был предложен целый ряд моделей, удовлетворительно описывающих эксперименты. Здесь необходимо отметить работу [2], авторы которой объяснили рост удельной проводимости кристаллов при уменьшении их размеров повышением гидростатического давления внутри кристалла вследствие действия сил поверхностного натяжения. Одним из основных постулирующих моментов данной работы является предположение об увеличении коэффициента диффузии с ростом гидростатического давления. Действительно, подобные эффекты наблюдались для некоторых материалов в газостатах при относительно невысоких давлениях  $P < 0.1$  МПа [3]. В абсолютном большинстве экспериментальных



**Рис. 1.** Зависимость энергии активации от концентрации стабилизирующей примеси Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ○ – теоретическое значение; ★ – данные авторов; ▽, ■ – литературные данные соответственно для монокристалла и керамики

работ (см., напр., обзор [4]) было показано, что рост гидростатического давления замедляет диффузионные процессы в твердых телах: будь то движение точечных дефектов, переползание дислокаций или процессы рекристаллизации.

Из анализа экспериментальных работ [5–8] следует, что в области относительно невысоких температур ( $T = 500\text{--}700\text{ К}$ ) удельная проводимость при  $T = \text{const}$  с ростом концентрации стабилизирующей примеси уменьшается, а энергия активации соответственно возрастает (рис. 1). Влияние концентрации стабилизирующей примеси аналогично действию гидростати-

ческого давления или повышению температуры, рост которых приводит к последовательным фазовым переходам в ряду моноклинная → тетрагональная → кубическая фазы. Конечным результатом обоих процессов является образование стабильной кубической модификации диоксида циркония.

В ранее выполненных исследованиях было установлено, что легирование кристаллов ионами примеси, имеющими отличный от ионов матрицы размер, может приводить к созданию внутри кристалла как «положительных», так и «отрицательных» давлений [9]. Рассмотрим механизм действия стабилизирующей примеси окиси иттрия, а затем полученные выводы распространяем на другие оксиды, используемые в качестве стабилизаторов фаз высокого давления диоксида циркония.

Известно, что высокая удельная проводимость диоксида циркония при относительно невысоких температурах обязана малой энергии активации диффузионного движения ионов кислорода и достаточно высокой концентрации вакансий, образованных при легировании диоксида циркония стабилизирующими примесями. Согласно «прыжковой» модели, получившей наибольшее распространение, выражение для удельной проводимости имеет вид [10]:

$$\sigma = \frac{Nvq^2l^2}{kT} \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $N$  – концентрация кислородных вакансий;  $v$  – частота перескоков диффундирующих ионов, которая, как правило, отождествляется с дебаевской частотой  $\nu_D$ ;  $q$  – заряд иона;  $k$  – постоянная Больцмана;  $E_a$  – энергия активации.

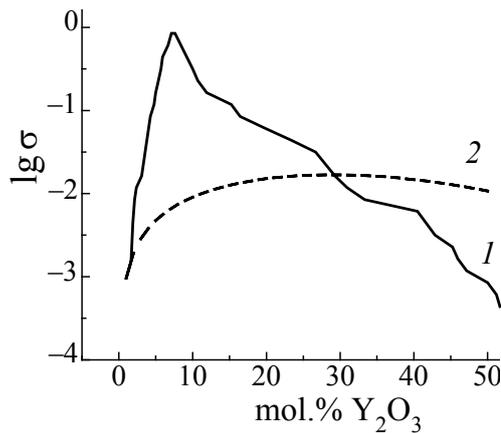


Рис. 2. Экспериментальная [11] (1) и теоретическая (2) зависимости удельной проводимости  $ZrO_2$  от концентрации  $Y_2O_3$

С ростом гидростатического давления энергия активации возрастает на величину  $E_p$ :

$$E_p = \int_0^P p dV = \frac{(\Delta V)^2}{2V_0} K, \quad (2)$$

где  $V_0$  – начальный объем кристалла,  $\Delta V$  – изменение объема,  $K$  – модуль всестороннего сжатия.

Изменение объема кристалла диоксида циркония вследствие легирования его ионами иттрия будет равно

$$\Delta V = \alpha n \frac{M}{\mu} N_a \frac{4}{3} \pi (r_Y^3 - r_{Zr}^3), \quad (3)$$

где  $n$  – концентрация ионов иттрия;  $M$  – масса кристалла;  $\mu$  – молярная масса диоксида циркония;  $r_Y$  и  $r_{Zr}$  – ионные радиусы соответственно иттрия и циркония;  $\alpha$  – коэффициент пропорциональности, который находится из соотношения  $P_0 = \alpha K \frac{(\Delta V)_0}{V_0}$ , устанавливающего соответствие между величи-

ной гидростатического давления  $P_0 \cong 4$  ГПа и концентрацией окиси иттрия  $n_0 \cong 8$  mol.%.

Необходимость введения коэффициента  $\alpha$  обусловлена высокой чувствительностью объема элементарной ячейки диоксида циркония к воздействию внешнего давления: замена иона циркония на ион иттрия показывает разность объемов  $0.62 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$ , что примерно на порядок ниже экспериментально наблюдаемого изменения объема [12].

Вид зависимости  $\sigma(n)$ , рассчитанный с использованием уравнения (1), приведен на рис. 1 и показывает не только качественное, но и удовлетворительное количественное согласие с экспериментом. На последнем моменте не будем заострять внимание, поскольку в рамках данной простой модели мы использовали подгоночный параметр  $\alpha$ . По-видимому, задача его нахождения в рамках теории упругости является достаточно реальной.

Качественное описание концентрационной зависимости удельной проводимости диоксида циркония при легировании его ионами иттрия дает основание для использования данной модели для других стабилизирующих примесей, в частности примесей скандия. Ионы иттрия и циркония имеют практически одинаковую массу, но при этом их объемы, как указывалось выше, отличаются на величину  $0.62 \cdot 10^{-30} \text{ m}^3$  ( $r_Y > r_{Zr}$ ). Радиусы ионов скандия и циркония отличаются незначительно, однако масса первого практически в два раза меньше, нежели второго. Последнее позволяет привлечь к данному анализу результаты исследований колебательного спектра кристаллов и его

изменение при легировании примесями, отличающимися массой от атомов матричного материала. В частности, при легировании более легкой примесью массой  $m$  в кристалле появляется локальная мода колебаний частотой [13]:

$$\nu \cong \nu_D \sqrt{\frac{m_0^2}{2m_0m - m^2}}. \quad (4)$$

Вследствие того, что примесный ион (в данном случае ион скандия) в два раза меньше по массе замещаемого им иона циркония, это означает создание в локальной области расположения примесного иона избыточного давления. Как и в случае ионов иттрия, легирование скандием будет приводить к росту гидростатического давления, которое при концентрации легирующей примеси  $n_0 \cong 10.5 \text{ mol.}\%$  приведет к образованию кубической модификации диоксида циркония.

В рамках рассматриваемой модели очевиден вывод, что использование скандия в качестве легирующей примеси как средства повышения удельной проводимости диоксида циркония оказывается более предпочтительным перед иттрием, поскольку для образования стабильного диоксида циркония нужна большая концентрация скандия по сравнению с иттрием. Более того, появление локальных мод колебаний частотой  $\nu > \nu_D$  означает, по своей сути, рост числа попыток термоактивационного преодоления потенциального барьера.

Полученный результат может быть без существенных изменений распространен на другие примеси (Ca, Mg), используемые в качестве стабилизаторов фазы высокого давления диоксида циркония. Основными параметрами, принимаемыми во внимание при таком рассмотрении, должны быть масса и ионный радиус допирующей примеси, а также близость вещества к точке полиморфного перехода.

В рамках предложенной модели находит свое объяснение значительное увеличение (более чем на порядок) удельной проводимости диоксида циркония при легировании его окисью алюминия. Замена в приповерхностном слое кристалла иона иттрия на ион алюминия будет сопровождаться образованием высокочастотных мод колебаний, способствующих росту удельной проводимости. В этом случае отпадает необходимость в привлечении достаточно спорного предположения о том, что алюминий связывает кремний и вновь образованное в границе зерна соединение имеет существенно более высокую проводимость по сравнению с остальным материалом кристалла.

Обсуждаемая модель дает непротиворечивое объяснение росту удельной проводимости при снижении размеров зерна  $R$ . Уменьшение  $R$  приводит к усилению роли поверхностной энергии  $\gamma$ , что выражается в росте гидростатического давления внутри зерна:

$$P = \frac{2\gamma}{R}. \quad (5)$$

Увеличение давления внутри кристалла будет означать реализацию полиморфного перехода при меньшем количестве стабилизирующей примеси, что приведет к появлению «мягких» мод колебаний, способствующих активизации диффузионных процессов. Последнее означает, что удельная проводимость кристалла будет увеличиваться. Тем не менее следует указать, что данный механизм увеличения удельной проводимости диоксида циркония имеет свои ограничения: существует некоторый критический размер кристалла  $R_0$ , когда при  $R < R_0$  величина давления станет заметно выше давления полиморфного перехода  $P > P_0$ , что будет приводить к «подавлению» активационных процессов, в том числе диффузионного движения ионов кислорода.

И, наконец, последнее, на чем, по мнению автора, следует акцентировать внимание. Представляется заслуживающей внимания идея создания высокого давления внутри кристалла не только за счет варьирования ионного радиуса примеси, но и путем изменения соотношения масс атомов допирующей примеси и матричного материала.

Автор выражает глубокую благодарность Г.Я. Акимову, И.Ю. Прохорову и В.М. Юрченко за плодотворные дискуссии.

1. *I. Kosacki, H.U. Anderson, Ionics* **6**, 294 (2000).
2. *М.Д. Глинчук, П.И. Быков, Б. Хилчер, ФТТ* **48**, 2079 (2006).
3. *Л.Н. Лариков, С.В. Земский, Влияние высоких давлений на вещество, Наукова думка, Киев* (1987), т. 1.
4. *Твердые тела под высоким давлением, В. Пол, Д. Варгшауэр (ред.), Мир, Москва* (1966).
5. *I. Vitiņš, J. Solid State Electrochem* **5**, 479 (2001).
6. *Y. Suzuki, T. Takahashi, N. Nagae, Solid State Ionics* **3**, 483 (1981).
7. *P. Aberland, J.F. Baumard, Phys. Rev.* **B26**, 1005 (1982).
8. *В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Огнеупоры и техническая керамика* № 11, 5 (2006).
9. *R. Sobczak, H. Boller, R. Bittner, Mh. Chem.* **99**, 2227 (1968).
10. *А.К. Иванов-Шуц, И.В. Мурин, Ионика твердого тела, Изд-во С.-Петерб. ун-та, СПб* (2000), т. 1.
11. *Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер, А.Д. Неуймин, Ю.М. Полежаев, Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония, Metallurgia, Москва* (1985).
12. *Современная кристаллография, Наука, Москва* (1979), т. 1.
13. *А. Марадудин, Дефекты и колебательный спектр кристаллов, Мир, Москва* (1968).

*V.I. Barbashov, Yu.A. Komysa, E.V. Nesova*

## ON BARIC DEPENDENCE OF IONIC CONDUCTIVITY IN ZIRCONIA

A baric model is proposed for ionic conductivity in zirconia with controlling character of hydrostatic pressure effect on the diffusion mobility of oxygen ions. Mechanism of high-

pressure generation is in the doping of ceramics with cation impurities having a larger ionic radius and a smaller mass as compared to zirconium ions. The model is in a good agreement with experimental data.

**Fig. 1.** Dependence of activation energy on concentration of stabilizing impurity  $Y_2O_3$ :  $\circ$  – theoretical value;  $\star$  – data by authors;  $\nabla$ ,  $\blacksquare$  – literary data for single crystal and ceramics, respectively

**Fig. 2.** Experimental [11] (1) and theoretical (2) dependences of  $ZrO_2$  conductivity on  $Y_2O_3$  concentration