

Особенности ионной проводимости кислорода в оксидной нанокерамике

© М.Д. Глинчук, П.И. Быков*, Б. Хилчер**

Институт проблем материаловедения Национальной академии наук Украины,

03680 Киев, Украина

E-mail: glin@materials.kiev.ua

* Киевский национальный университет им. Т. Шевченко,

03127 Киев, Украина

** Институт молекулярной физики,

60179 Познань, Польша

(Поступила в Редакцию 14 февраля 2006 г.)

Рассмотрено влияние поверхностного натяжения на энергию активации проводимости ионов кислорода в нанозеренной керамике. Рассчитана энергия активации диффузии ионов кислорода через кислородные вакансии, которые рассматривались как центры дилатации. Показано, что энергия активации уменьшается с уменьшением размеров наночастиц. На основе функции распределения размеров наночастиц рассчитана функция распределения энергии активации. Получены аналитические выражения зависимостей ионной проводимости от температуры и размеров наночастиц. Формулы хорошо описывают наблюдавшееся ранее увеличение на два-три порядка кислородной проводимости в нанозеренной керамике $ZrO_2 : 16\% Y$. Показано, что поверхностное натяжение в наночастицах определяет механизм существенного увеличения проводимости ионов кислорода, наблюдаемого в образцах нанокерамики, причем главный вклад в проводимость связан с областью вблизи поверхности частицы.

PACS: 78.20.Bh, 78.67.Bf, 66.10.Ed

1. Введение

Последнее время наноматериалы привлекают внимание ученых и инженеров из-за их уникальных физических свойств, причиной которых являются размерные эффекты. Эти эффекты вызваны вкладом поверхности, который возрастает с уменьшением размеров наночастиц. Поэтому наиболее ярко аномалии свойств проявляются в материалах с размером зерен менее 100 nm. Изучение этих нанозеренных материалов выявило улучшенные оптические, электрические и механические свойства, которые могут быть полезными для технических применений [1–3]. В частности, увеличение электрической проводимости, наблюдавшееся в [4,5], создало новые перспективы для твердотельных ионных материалов. Реализация этих перспектив может существенно улучшить характеристики таких устройств, как аккумуляторы, топливные ячейки, газовые датчики и ионные мембраны [6–8]. Очевидно, что для получения материалов с оптимальными свойствами и высокой ионной проводимостью необходимо понимание механизма увеличения проводимости в нанозеренных оксидах. Хотя имеющиеся экспериментальные данные продемонстрировали возрастание ионной проводимости на два-три порядка по сравнению с объемным материалом в нанокристаллической керамике $ZrO_2 : 16\% Y$ со средним размером зерна $\bar{R} = 20$ nm [5], этому интересному явлению не было дано объяснение.

В настоящей работе предложен механизм увеличения ионной проводимости в нанозеренной керамике, связанный с влиянием поверхностного натяжения на энергию

активации диффузии. Учтено распределение размеров наночастиц, которое обязательно существует в реальной керамике. В предположении, что это распределение имеет гауссову форму, рассчитана функция распределения энергии активации. Получены размытие этой функции и уменьшение наиболее вероятного значения энергии активации с ростом ширины функции распределения размеров. Теория хорошо описывает температурные и размерные зависимости проводимости ионов кислорода в $ZrO_2 : 16\% Y$, измеренные в [5].

2. Модель

Известно, что влияние поверхности является причиной аномальных свойств наноматериалов. Поверхностная энергия связана с поверхностным натяжением ϵ , которое для наночастицы сферической формы с радиусом R можно записать в виде [9]

$$\epsilon = \frac{2\alpha}{R}, \quad (1)$$

где α — коэффициент поверхностного натяжения. Если подставить сюда вероятный средний коэффициент поверхностного натяжения в оксидах $\alpha \approx 50$ N/m [10], можно видеть, что в области, где размерные эффекты существенны ($10 \leq R \leq 100$ nm), значения механического напряжения лежат в диапазоне $10^9 \leq \epsilon \leq 10^{10}$ N/m². Таким образом, наночастицы подвергаются влиянию сильного гидростатического давления, которое в 10^4 – 10^5 раз больше атмосферного.

Далее будем рассматривать плотно упакованные наночастицы как модель нанозеренной керамики, где каждое зерно (частица) подвергается механическому давлению.

Эксперименты показали, что внешнее механическое давление уменьшает энергетические барьеры ионной диффузии, так как оно создает внутренние деформации, непосредственно влияющие на барьеры [11]. Видно, что причиной внутренней деформации в наноматериалах может быть поверхностное натяжение (см. формулу (1)). Чтобы выяснить, как эта деформация повлияет на ионную проводимость, будем рассматривать одномерную диффузию ионов кислорода через кислородные вакансии в нанозеренной оксидной керамике. Очевидно, что диффузия вакансий кислорода в некотором направлении равноценна диффузии ионов кислорода в обратном направлении. Поэтому будем рассматривать диффузию кислородных вакансий. Вакансию кислорода можно рассматривать как центр дилатации с упругим дипольным моментом, равным объему вакансии $P = -V$ [12]. Этот дипольный момент будет „чувствовать“ деформации, созданные поверхностным натяжением; соответственно дополнительную энергию кислородной вакансии в наночастице можно записать в виде

$$\Delta W = -\frac{2\alpha}{R}P = \frac{2\alpha V}{R}, \quad (2)$$

где R можно рассматривать как средний размер частицы в нанозеренной керамике.

Дополнительная энергия (2) может уменьшать энергетический барьер для диффузии в одном направлении и увеличивать его для диффузии в противоположном направлении. Таким образом, результирующий поток можно представить как разницу между разнонаправленными потоками, т. е. [11]

$$K = 2K_0 \operatorname{sh} \frac{\Delta W}{kT}, \quad (3)$$

где коэффициент K_0 связан с тепловым процессом активации, а именно

$$K_0 = K_1 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right). \quad (4)$$

Коэффициент K_1 зависит от колебаний атомной решетки, E_0 — энергия активации процесса диффузии в объеме.

Из выражений (3), (4) следует, что ионный ток может быть представлен в виде

$$I = A \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{\Delta W}{kT}\right). \quad (5)$$

Коэффициент A имеет размерность проводимости и зависит от характеристик образца и ионов, а также от концентрации вакансий. Зависимость ионной проводимости от размера зерна следует из выражения (2).

Подставляя (2) в (5), находим

$$I = A \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \operatorname{sh}\left(\frac{2\alpha V}{kTR}\right). \quad (6)$$

Формулу для энергии активации E можно получить из выражения (6) с помощью простого дифференцирования

$$E = k \frac{d \ln(I/A)}{d(T^{-1})} = E_0 - \frac{2\alpha V}{R} \operatorname{cth}\left(\frac{2\alpha V}{RkT}\right). \quad (7)$$

Из формулы (7) следует, что диффузионный барьер для наночастиц уменьшается благодаря поверхностному натяжению, а его величина зависит от размера частиц. Чтобы проанализировать эту зависимость, а также физический смысл температурной зависимости энергии активации, которая кажется необычной, рассмотрим полученные результаты более подробно.

3. Энергия активации диффузии ионов и ее распределение в нанозеренной керамике

3.1. Энергия активации. На рис. 1 изображена зависимость энергии активации диффузии ионов от температуры и размеров, рассчитанная по формуле (7). На графике видно, что для всех размеров существует широкая область, где энергия активации практически не зависит от температуры, и эта область увеличивается с уменьшением размеров частицы. Кроме того, зависимость $E(T)$ от температуры становится существенной только при $T \geq 2000$ К, что значительно превышает

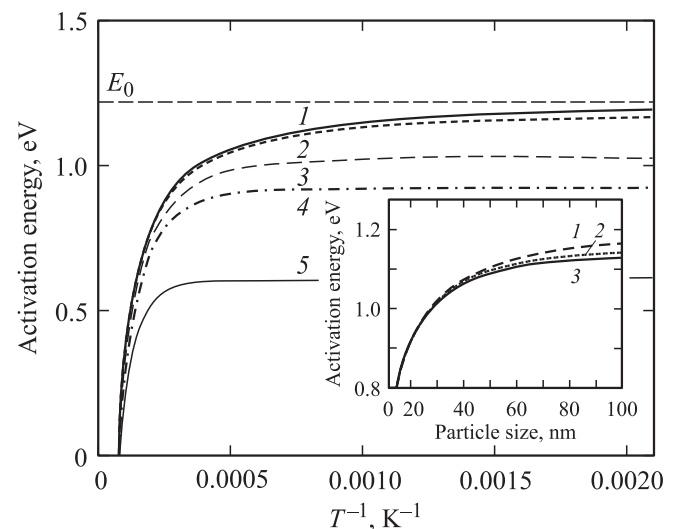


Рис. 1. Температурная зависимость энергии активации диффузии ионов для нескольких размеров наночастиц R , nm: 1200 (1), 100 (2), 30 (3), 20 (4), 10 (5). На вставке: зависимость энергии активации диффузии ионов от размеров частиц для нескольких значений температуры T , К: 100 (1), 800 (2), 1000 (3).

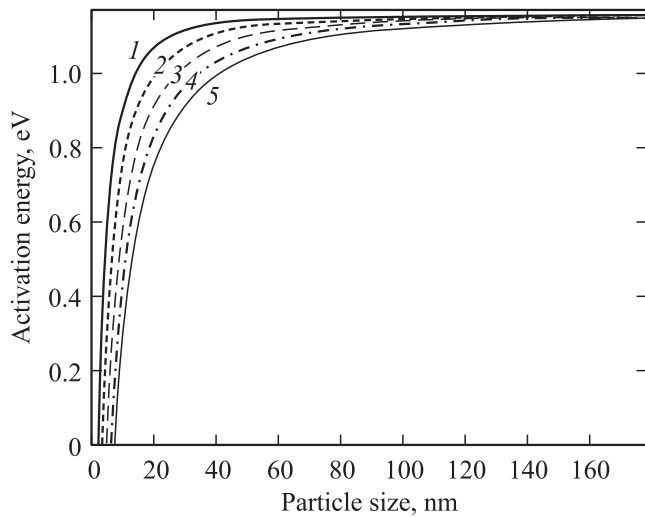


Рис. 2. Зависимость энергии активации диффузии ионов от размеров частиц при разных значениях коэффициента поверхностного натяжения α , N/m: 25 (1), 50 (2), 75 (3), 100 (4), 125 (5) при $T = 800$ К.

обычную температурную область наблюдения ионной проводимости, которую мы рассматриваем (например, рабочая температура топливных ячеек находится в районе 1200 К [6]). Поэтому будем рассматривать температуры $T \leq 1500$ К, где зависимость энергии активации от температуры пренебрежимо мала даже для частиц микронного размера (кривая 1 на рис. 1). Уменьшение энергетического барьера диффузии с уменьшением размеров наночастиц, а именно при $R < 100$ nm, ясно прослеживается на рис. 1. Величина снижения барьера зависит от параметров в формуле (7) и главным образом от значений α и V , а точнее от их произведения. Для построения графиков на рис. 1 мы приравняли V объему вакансии O^{2-} , т.е. $V = 1.68 \cdot 10^{-3}$ nm², $\alpha = 50$ N/m было взято как вероятное значение коэффициента поверхностного натяжения для оксидов. Для этих параметров энергия активации в наночастицах размером $R = 10$ и 20 nm соответственно в 2 и 1.5 раза меньше, чем для зерен микронного размера. Для $R > 100$ nm энергия E близка к E_0 . Отметим, что и на рис. 1, и на остальных графиках было взято значение $E_0 = 1.23$ eV, что соответствует объемному материалу ZrO₂ : 16%Y [5]. Эти же параметры были использованы в расчетах графика на вставке к рис. 1, где построена зависимость энергии активации от размеров частиц для нескольких температур, актуальных для ионной проводимости. Резкое снижение значения E для $R \leq 40$ nm прослеживается при всех рассматриваемых температурах, в то время как для $40 < R < 100$ nm $E(R)$ снижается медленнее, а его значение становится немного меньше с ростом температуры. Для иллюстрации на рис. 2 изображена зависимость энергии активации от размеров частиц при разных значениях коэффициента поверхностного натяжения α . Видно, что, хотя значения E практически

совпадают в диапазоне $R \geq 100$ nm для всех выбранных нами α , есть существенная разница между кривыми на участке $R < 100$ nm. Таким образом, измерения энергии активации ионной диффузии в образцах нанозеренной керамики со средним размером зерна $R \leq 100$ nm можно использовать в качестве метода измерения коэффициента α на основе сравнения наблюдаемого и рассчитанного поведения $E(R)$.

3.2. Функция распределения энергии активации. В реальной нанозеренной керамике существует распределение размеров зерен, параметры которого зависят от технологии приготовления образца. Это распределение может существенно повлиять на наблюдаемые характеристики материала (см. [13]), поэтому его необходимо учесть. Предположим, что функция распределения размеров $F(R)$ имеет гауссову форму

$$F(R) = \frac{1}{\Delta\sqrt{\pi}(\operatorname{erf}(R_0/\Delta) + 1)} \exp\left[-\left(\frac{R - R_0}{\Delta}\right)^2\right], \quad (8)$$

где R_0 и $\Delta\sqrt{\ln 2}$ — соответственно наиболее вероятный размер и полуширина на полувысоте.

Среднее значение размера частиц \bar{R} , которое может измеряться экспериментально, связано с параметрами функции распределения следующим образом:

$$\frac{\bar{R}}{\Delta} = \frac{R_0}{\Delta} + \frac{\exp[-(R_0/\Delta)^2]}{\sqrt{\pi}(1 + \operatorname{erf}(R_0/\Delta))}. \quad (9)$$

Видно, что для узкой функции распределения $R_0 = \bar{R}$ при $R_0/\Delta > 1.5$ [13].

Воспользуемся соотношением между энергией активации и радиусом наночастицы, представленным в формуле (7), и рассчитаем функцию распределения энергии активации с помощью известного соотношения статистической физики [14]

$$f(E) = F(R) \left| \frac{dR}{dE} \right|. \quad (10a)$$

Учитывая формулы (7) и (8), получаем

$$f(E) = \frac{\exp(-(R - R_0)/\Delta)^2}{\Delta\sqrt{\pi} \operatorname{erf}\left(\frac{R_0}{\Delta}\right) \left| \frac{\alpha V}{R^2} \operatorname{cth} \frac{\alpha V}{RkT} + \frac{\alpha^2 V^2}{R^3 kT} (1 - \operatorname{cth}^2 \frac{\alpha V}{RkT}) \right|}. \quad (10b)$$

Формула (10b) представляет зависимость функции распределения энергии активации от размеров частиц, коэффициента поверхностного натяжения и объема кислородной вакансии, причем зависимостью $f(E)$ от температуры можно пренебречь в области $T \leq 2000$ К. На построенном графике (рис. 3) видно, что с увеличением ширины функции распределения размеров наиболее вероятное значение энергии активации возрастает, форма функции распределения становится несимметричной с

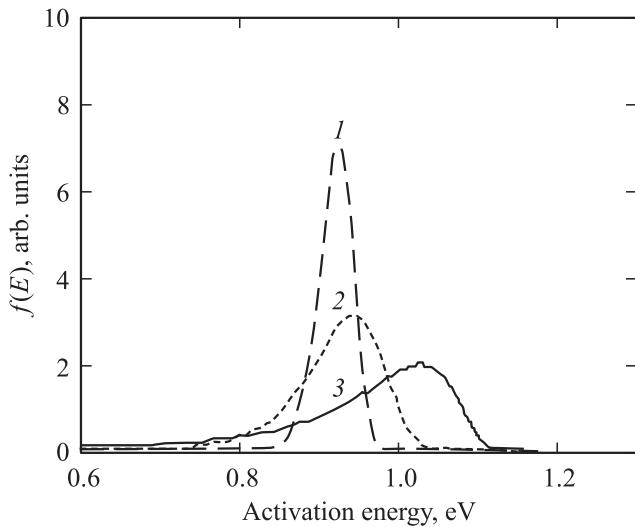


Рис. 3. Функция распределения энергии активации диффузии ионов для разных параметров функции распределения размеров наночастиц (см. уравнение (8)): $\Delta = 2$ (1), 10 (2), 20 nm (3); $R_0 = 20$ nm, $\alpha = 50$ N/m.

широкими крыльями. Это связано с тем, что энергия активации возрастает для больших частиц и уменьшается для малых.

Очевидно, что из-за существования функции распределения энергии активации все физические величины, зависящие от нее, следует также усреднять. Соответственно вычисление средних значений этих величин надо выполнять с помощью функции распределения размеров или энергии активации.

4. Ионная проводимость в наночастицах

Безразмерный ионный ток может быть представлен как $\sigma = I/A$ (см. формулу (6)). Видно, что он зависит от температуры и размера частиц. Подробный вид этой зависимости показан на рис. 4. Для реальной области температур $T \leq 2000$ K ток увеличивается линейно как функция $1/T$ с понижением температуры. Наклон прямых линий определяет энергию активации. Видно, что наклон и энергия активации уменьшаются при уменьшении размера от 200 до 10 nm (прямые 1–3 на рис. 4), тогда как для больших размеров они практически не меняются. Это поведение находится в полном согласии с выводами предыдущего раздела.

Модель, которая использовалась для описания токов ионов в наночастицах, основана на влиянии поверхностной энергии, связанной с поверхностным натяжением, на диффузию ионов кислорода по кислородным вакансиям. Однако, как было показано в [15], при рассмотрении сегнетоэлектрических наночастиц с учетом вклада поверхностного натяжения свойства меняются особенно сильно в области, близкой к поверхности

(оболочка частицы), в то время как внутри частицы они близки к свойствам объемного материала (ядро частицы). Модель „оболочки“, которая „чувствует“ влияние поверхности и „ядра“ со свойствами, подобными объемному материалу, была недавно предложена для описания спектров радиоспектроскопии в оксидах [16]. Поскольку отношение вклада оболочки к вкладу ядра возрастает с уменьшением размеров частиц, предложенная модель позволила успешно объяснить наблюдаемое изменение спектров ЯМР ^{17}O в нанопорошке MgO от спектра с одной линией, характерного для объемного материала, к спектру с двумя линиями, обусловленными оболочкой и ядром, при уменьшении размеров частиц. Измерения спектров ЭПР в $\text{ZrO}_2 : 8\% \text{ Y}$ подтвердили существование оболочки и ядра, а именно для наночастиц со средним размером около 30 nm было показано, что размер „оболочки“ составляет несколько nm [17]. С этой точки зрения не исключено, что увеличение ионной проводимости в нанозернистой керамике связано с вкладом „оболочки“ наночастицы.

С другой стороны, именно оболочка может быть насыщена примесями и дефектами и, в частности, кислородными вакансиями. Учитывая, что вакансии подобно обычным электронным центрам вблизи поверхности будут существенно чувствовать влияние поверхности, можно предположить, что значительная часть увеличения ионной проводимости может быть обусловлена вкладом оболочки частицы.

По нашему мнению, термин „граница зерна“ (толщиной в несколько nm), используемый в экспериментальных работах (см. работу [5] и ссылки в ней), и наш термин „оболочка частицы“ близки друг к другу. Вклад межзеренного пространства в ионную проводимость, как было показано в [5], не зависит от размеров частиц и может быть исключен из рассмотрения.

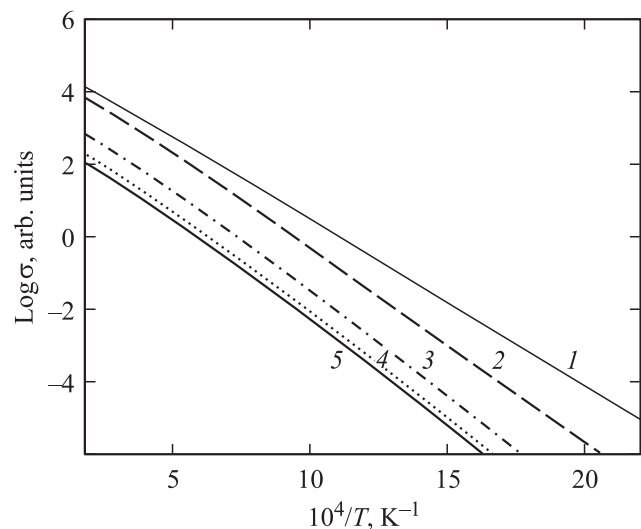


Рис. 4. Температурная зависимость ионной проводимости для разных размеров наночастиц R , nm: 10 (1), 20 (2), 200 (3), 1000 (4), 1200 (5) при $\alpha = 25$ N/m.

5. Сравнение с экспериментом

Подробные измерения для нанозеренных пленок $ZrO_2 : 16\%Y$ с толщиной 330 nm были проведены недавно [5]. Поскольку было показано, что все свойства практически совпадают со свойствами объемного поликристалла, для всех размеров пленок больше 100 nm будем рассматривать образцы как нанозеренную керамику.

Поскольку механическое давление, вызванное поверхностным натяжением, — основная идея нашей модели, начнем со сравнения теории с наблюдавшейся зависимостью механического напряжения от размеров наночастиц. Эта зависимость была получена в [5] на основе анализа формы дифракционной линии рентгеновского излучения. Учитывая линейную связь через упругий модуль S между механической деформацией $\Delta d/d$ и напряжением, даваемым уравнением (1), а именно $\epsilon = S\Delta d/d = 2\alpha/\bar{R}$, можно ожидать линейную зависимость деформации от обратного размера наночастицы. Из рис. 5 следует, что эта зависимость (прямая линия) действительно наблюдалась экспериментально (точки) для всех образцов, кроме одного, с самым малым средним размером частицы. По нашему мнению, это может быть связано с ростом неточности измерений для чрезвычайно малых наночастиц. Заметим, что не зависящая от размера часть напряжения может быть связана с вкладом ядра частиц. Учитывая, что $S \cong 3 \cdot 10^{12} \text{ N/m}^2$ для $ZrO_2 : 16\%Y_2O_3$ [18], можно оценить значение коэффициента поверхностного натяжения из экспериментальных точек, которые лежат на прямой линии рис. 5. Оценка дает значение коэффициента $\alpha \cong 15 \text{ N/m}$.

Перейдем к сравнению измеренного и рассчитанного тока ионов кислорода и к описанию экспериментальных данных для нанозеренной керамики $ZrO_2 : 16\%Y$ [15]. Учитывая распределение размеров нанозерен в керамике

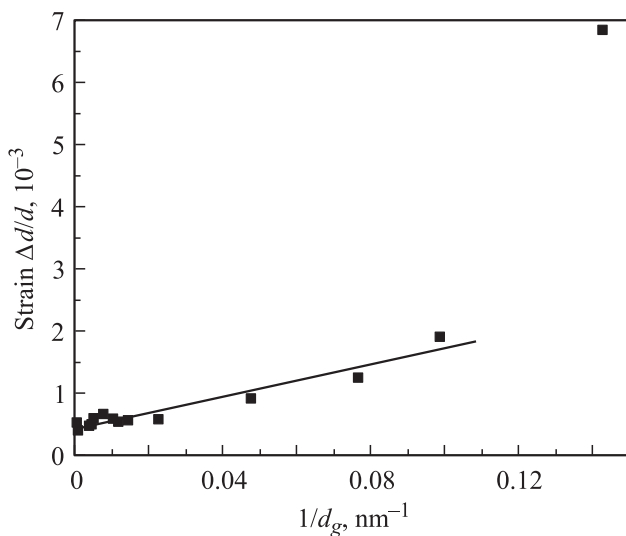


Рис. 5. Зависимость механического напряжения от размеров наночастиц. Сплошная линия — теория (см. уравнение (1)); точки — эксперимент [5].

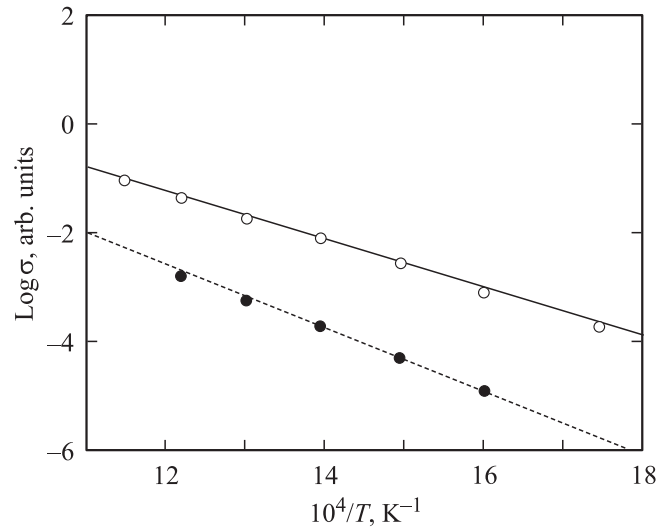


Рис. 6. Сравнение теории с экспериментом [5] для $\bar{R} = 10 \text{ nm}$ (светлые точки) и 1200 nm (темные точки) для температурной зависимости ионной проводимости.

и то, что только среднее значение ионной проводимости можно измерять, усредним выражение (6) с функцией распределения размеров $F(R)$, даваемой формулой (8), т. е.

$$\frac{I_0}{A} = \int_0^\infty F(R) \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{2\alpha V}{RkT}\right) dR. \quad (11)$$

Упростим формулу (11), учитывая, что образцы $ZrO_2 : 16\%Y$ имели очень узкие функции распределения размеров зерен [5]. Это позволяет записать формулу (11) в виде

$$\frac{I_0}{A} \approx \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \text{sh}\left(\frac{2\alpha V}{\bar{R}kT}\right), \quad (12)$$

где $\bar{R} = R_0$, так как из-за узкого распределения значения среднего и самого вероятного размеров частицы совпадают.

Сравнение экспериментальной зависимости тока ионов кислорода от температуры с теоретическими выражениями (11) либо (12) выполнялось при $\alpha = 25 \text{ N/m}$ и $\Delta = 0.45 \text{ nm}$, $R_0 = 10 \text{ nm}$ для наночастиц с $\bar{R} = 10 \text{ nm}$ и при $\Delta = 65 \text{ nm}$, $R_0 = 1200 \text{ nm}$ для частиц с $\bar{R} = 1200 \text{ nm}$. Из рис. 6 видно, что экспериментальные точки очень хорошо ложатся на сплошную прямую линию ($\bar{R} = 10 \text{ nm}$) и на штриховую линию ($\bar{R} = 1200 \text{ nm}$), которые были построены с помощью формулы (11). Параметры функции распределения Δ и R_0 , использованные для „сшивки“, показали, что распределение размеров было действительно узким, так что приближенная формула (12) может успешно использоваться вместо формулы (11). Отметим, что сравнение экспериментальных данных с рассчитанными по формуле (11) при $\alpha = 20 \text{ N/m}$ ($R_0 = 10 \text{ nm}$, $\Delta = 0.475 \text{ nm}$) или при 15 nm ($R_0 = 10 \text{ nm}$, $\Delta = 0.525 \text{ nm}$) также приводит

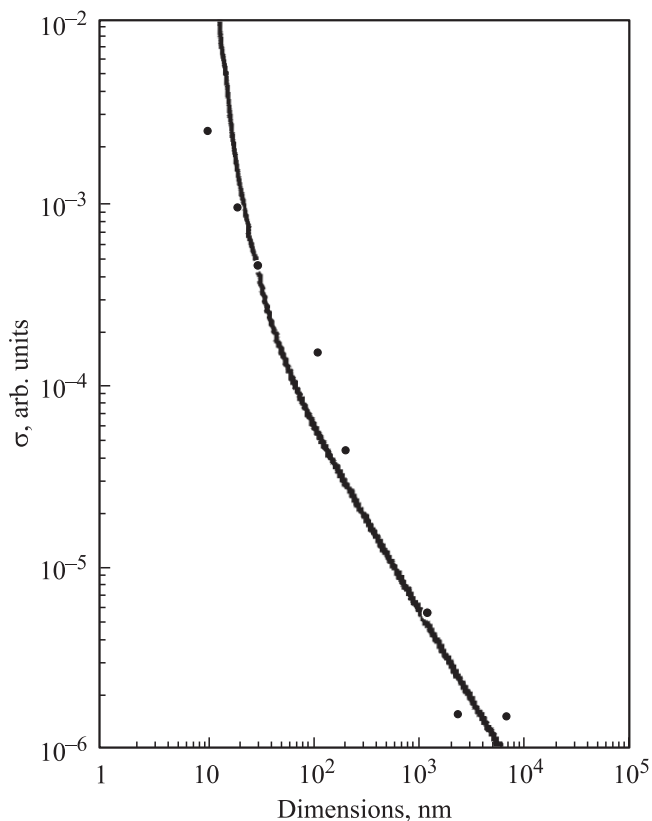


Рис. 7. Зависимость ионной проводимости от размеров. Сплошная линия — теория, точки — эксперимент [5].

к хорошему согласованию результатов. Но именно при $\alpha = 25 \text{ N/m}$ достигается наилучшее сшивание. Таким образом, можно предположить, что значение α для $\text{ZrO}_2 : 16\% \text{ Y}_2\text{O}_3$ может находиться в промежутке между 15 и 25 N/m. Сравнение теоретической и наблюдаемой размерных зависимостей тока ионов, возникающего на границах зерен, представлено на рис. 7. На графике видно, что формула (12) без свободных параметров достаточно хорошо сшивает экспериментальные точки. Это говорит о существенном вкладе оболочки частиц в ионную проводимость. Таким образом, проведенный анализ показал, что именно поверхностное натяжение наночастиц является механизмом, ответственным за существенное увеличение проводимости ионов кислорода в нанозеренных образцах, причем главный вклад в проводимость связан с оболочкой частицы.

Список литературы

- [1] A.P. Alivisatos. *MRS* **20**, 23 (1995).
- [2] *Nanophase materials, Synthesis-Properties-Applications* / Eds G.C. Hadjipanayis, R.W. Siegel. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (1994).
- [3] N. Setter, R. Waser. *Acta Mater.* **48**, 151 (2000).
- [4] I. Kosacki, H.U. Anderson. *Appl. Phys. Lett.* **69**, 4171 (1996).
- [5] I. Kosacki, H.U. Anderson. *Ionics* **6**, 294 (2000).
- [6] N.Q. Minh, T. Takahashi. *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*. Elsevier Science B.V., Amsterdam, Netherlands (1995).
- [7] A. Pawlowski, B. Hilczner. *Key Engineering Materials* **155–156**, 199 (1998).
- [8] I. Kosacki, H.U. Anderson. *Sensors and Actuators B* **48**, 263 (1998).
- [9] L. Landau, E. Lifshits. *Statistical Physics, Part I*. Pergamon Press, Oxford (1982).
- [10] Wenhui Ma, Mingsheng Zhang, Zuhong Lu. *Phys. Stat. Sol. (a)* **166**, 811 (1998).
- [11] S.D. Gerckerken, I.Ya. Dechtyar. *Diffusion in metals and alloys in solid phase*. Moscow (1960).
- [12] А.М. Косевич. *Физическая механика реальных кристаллов*. Наукова думка, Киев (1981).
- [13] M.D. Glinchuk, P.I. Bykov. *J. Phys.: Cond. Mat.* **16**, 6779 (2004).
- [14] D.J. Hudson. *Statistics for Physicists*. Geneva (1967).
- [15] M.D. Glinchuk, A.N. Morosovska. *Phys. Stat. Sol.* **238**, 81 (2003).
- [16] M.D. Glinchuk, A.N. Morosovska, A.M. Slipenyuk, I.P. Bykov. *Appl. Magn. Res.* **24**, 333 (2003).
- [17] A.M. Slipenyuk, M.D. Glinchuk, I.P. Bykov, A.V. Ragulya, V.P. Klimenko, T.E. Konstantinova, I.A. Danilenko. *Ferroelectrics* **298**, 289 (2004).
- [18] Landolt-Börstein. *Numerical Data and Functiona Relationships in Science and Technology*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-N. Y. (1979). Vol. 11.