

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 538.915:539.2:546.514.9

© 1993

МЕХАНИЗМ СТАБИЛИЗАЦИИ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ  $ZrO_2$ И.И.Наумов, Г.А.Ольховский,  
О.И.Великозатный, Н.Н.Апаров

1. Диоксид циркония,  $ZrO_2$ , относят к перспективным материалам высокотемпературной техники. При понижении температуры ниже 2600 К его высокотемпературная кубическая ( $c$ ) модификация со структурой флюорита становится нестабильной и переходит в тетрагональную ( $t$ ) с удвоением числа атомов на ячейку ( $3 \rightarrow 6$ ) [1]. Для предотвращения  $c \rightarrow t$  перехода (оно сопровождается увеличением объема и способно привести к растрескиванию материала) кубическую фазу "стабилизируют" добавлением структурно близких оксидов, таких как  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  и др. [2]. Хотя механизм стабилизирующего влияния ионов  $Ca^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ , а также связанных с ним кислородных вакансий остается пока неизвестным, в понимании геометрии и движущих сил самого  $c \rightarrow t$  перехода достигнуты определенные успехи.

Согласно [1,3],  $c \rightarrow t$  переход заключается в конденсации продольной оптической моды колебаний ( $LO$ ) с волновым вектором  $k = (0, 0, 2\pi/a)$  (точка  $X$  зоны Бриллюэна), приводящей к перетасовочному смещению ионов кислорода вдоль кристаллографической оси  $\langle 001 \rangle$  (см. рисунок). Конденсация моды сопровождается однородной тетрагональной дисторсией решетки, причем  $e_{xx} = e_{yy} \neq e_{zz}$ . Переход  $c \rightarrow t$  может идти вторым родом, поскольку в разложении свободной энергии по степеням параметра порядка (смещениям  $u$  в моде  $LO$ ) нет кубического инварианта [1,3].

Расчеты квадрата частоты  $\omega^2$  моды  $LO$  методом ЛППВ с "полным" потенциалом показали, что  $\omega^2 < 0$ , т.е. при  $T = 0$  К кубическая фаза была бы механически неустойчивой [4]. Ее стабилизация при высоких температурах возникает благодаря ангармоническим эффектам, приводящим к перенормировке квадрата  $\omega^2$  (он становится положительным).

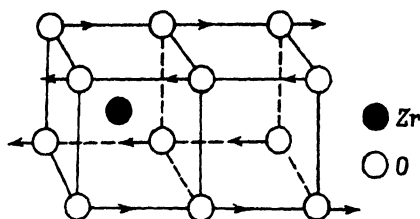


Рис. Смещения атомов, отвечающие продольной оптической моде колебаний с  $k(0, 0, 2\pi/a)$ .

Константы Маделунга для  
кубической (с), промежуточной  
(i) и тетрагональной (t) структур

	c	i	t
$\alpha_{11}$	-2.484655	-2.484655	-2.484628
$\alpha_{22}$	-6.150415	-6.184307	-6.188436
$\alpha_{12}$	-0.869179	-0.832715	-0.829467

К сожалению, работа [4] не дает ответа на вопрос о том, какие взаимодействия ответственны за развитие неустойчивости с-фазы при ее охлаждении. Попытке определить такие взаимодействия и на этой основе предложить механизм стабилизации данной фазы и посвящено настоящее сообщение.

2. Поскольку силы связи в с-фазе  $ZrO_2$  носят преимущественно ионный характер [4-7], рассмотрим энергетику  $c \rightarrow t$  перехода в чисто ионной системе, т.е. системе, состоящей из положительных ( $z_1 = z_{Zr} = 4$ ) и отрицательных ( $z_2 = z_O = -2$ ,  $z_2 = -z_1/2$ ) точечных зарядов. Для удобства анализа будем полагать, что переход  $c \rightarrow t$  осуществляется в два этапа. Первый этап отвечает "вмораживанию" оптической моды  $LO$  с амплитудой  $u = 0.65a$  ( $a$  — параметр решетки), а второй — тетрагональному искажению решетки, характеризующемуся деформациями  $e_{xx} = e_{yy} = -0.002$  и  $e_{zz} = 0.023$  [1]. Энергия системы точечных зарядов (в целом электронейтральной ячейки, так как  $z_1 + 2z_2 = 0$ ) есть, как известно, электростатическая энергия Маделунга. В расчете на "молекулу"  $ZrO_2$  ее удобно представить в виде

$$E = (z_1^2 \alpha_{11} + z_2^2 \alpha_{22} + z_1 z_2 \alpha_{12}) / 2r_0. \quad (1)$$

где  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{22}$  и  $\alpha_{12}$  — константы Маделунга, характеризующие взаимодействие ионов  $Zr-Zr$ ,  $O-O$ , и  $Zr-O$ ;  $r_0 = (3\Omega/4\pi)$ ;  $\Omega$  — объем, приходящийся на "молекулу"  $ZrO_2$ . Рассчитанные методом Эвальда-Фукса константы Маделунга  $\alpha_{11}$ ,  $\alpha_{12}$  и  $\alpha_{22}$  для с- и t-структур, а также для промежуточной i-структуры, отвечающей первому этапу  $c \rightarrow t$  перехода, приведены в таблице.

Предположим, что заряды  $z_1$  и  $z_2$ , а также объем  $\Omega$  в процессе превращения не изменяются, тогда константы  $\alpha_{ij}$  дают исчерпывающую информацию об изменении энергии при переходах  $c \rightarrow i \rightarrow t$ . Прежде всего заметим, что при переходе  $c \rightarrow i$  та часть энергии, которая обусловлена взаимодействием пар  $Zr-Zr$ , не изменяется, поскольку константы  $\alpha_{11}$  в с- и i-структурах совпадают (это, очевидно, связано с тем, что конденсация моды  $LO$  соответствует лишь смещению ионов O). Вклады же в  $E$ , связанные с взаимодействием пар  $Zr-O$  и  $O-O$ , уменьшаются, несмотря на то что, например, константа  $\alpha_{12}$  возрастает; последнее обусловлено тем обстоятельством, что произведение зарядов  $z_1 \cdot z_2$  отрицательно. Таким образом, при  $c \rightarrow i$  переходе электростатическая энергия системы уменьшается, причем как за счет межйонных взаимодействий  $Zr-O$ , так и  $O-O$ . Этот вывод сохраняется и в случае  $i \rightarrow t$  перехода с той лишь поправкой, что изменения энергий в этом случае оказываются на порядок меньшими (см. таблицу). Последнее естественно, поскольку тетрагональные деформации представляют собой лишь аккомодацию решетки к статической волне  $LO$ -смещений. Причины уменьшения электростатической энергии в рамках принятой модели "жестких" ионов ( $z_1, z_2 = \text{const}$ ) при  $c \rightarrow i$  переходе нетрудно понять. Как уже упоминалось, квадрат частоты моды  $LO$  определяется лишь взаимодействием ионных пар  $Zr-O$  и  $O-O$ . Если эти взаимодействия ограничить кратчайшими расстояниями, то их вклад в  $\omega^2$  окажется пропорциональным со-

$$[f''_{12} + 2f'_{12}/r] / m \Big|_{r=a\sqrt{3}/4}, \quad f'_{22}/r \cdot m \Big|_{r=a/2},$$

где  $f_{12}(r)$  и  $f_{22}(r)$  — потенциалы взаимодействия ионов  $Zr-O$  и  $O-O$  соответственно,  $f'(r) = df/dr$ ,  $f''(r) = d^2f/dr^2$ ,  $m$  — масса ионов кислорода. В ионной решетке  $f_{12}(r) = z_1 \cdot z_2/r$ , а  $f_{22}(r) = z_2^2/r$ , но в этом случае величина  $[f''_{12}(r) + 2f'_{12}(r)/r]$  тождественно равна нулю, а  $f'_{22}(r)$  отрицательна в силу одноименности зарядов  $O$ . Таким образом, понижение энергии при конденсации  $LO$ -фононов следует прежде всего связывать с отталкиванием ионов кислорода, разделенных расстоянием  $a/2$ .

В действительности  $ZrO_2$  не является чисто ионным соединением, а содержит еще и ковалентную составляющую сил связи [4-7]. Более того, при переходе  $c \rightarrow t$  эта составляющая несколько увеличивается, приводя к уменьшению эффективных зарядов  $z_1$  и  $|z_2|$  [7], а следовательно, к уменьшению и выигрыша а электростатической энергии. Несмотря на это, мы полагаем, что с понижением температуры и уменьшением параметра решетки  $a$  нестабильность  $c$ -фазы обусловлена именно кулоновским межиионным взаимодействием — отталкиванием ионов кислорода, образующих пары. Данное предположение подтверждает то обстоятельство, что именно отталкивание между атомами кислорода ответственно за изменение энергии сцепления в ряду диоксидов  $HfO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  и  $SnO_2$  [8]. Это предположение подтверждают и результаты расчетов электронной структуры  $ZrO_2$  при различных параметрах решетки методом ЛМТО-ПАС. В этом методе кристалл разбивается на сферы Вигнера-Зейтца равновеликого объема, распределение зарядов внутри которых сферически симметризуется. Кулоновские поля подобных сфер аналогичны полям точечных ионов.

$$z_i = Z_i - \int_{S_i} \rho_i(r) dr, \quad (2)$$

где  $Z_i$  — заряд ядра, а  $\rho_i(r)$  — сферически-симметричное распределение заряда в сфере Вигнера-Зейтца радиуса  $s_i$ . Следовательно, зарядам  $z_1$  и  $z_2$ , фигурирующим в (1), соответствуют заряды  $z_i$  ( $i = 1, 2$ ) из (2). Расчеты показывают (детали см. в [7]), что при уменьшении параметра решетки от  $a = 9.96$  до  $a = 7.00$  ат. ед. величина  $z_2^2/r$ , пропорциональная вкладу в  $\omega^2$  моды  $LO$  от взаимодействий  $O-O$ , увеличивается от 0.38 до 0.51 ат.ед. энергии, подтверждающая высказанное выше предположение.

3. В свете изложенного механизм стабилизации кубической фазы  $ZrO_2$  при добавлении оксидов  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  и др. представляется следующим. В силу того, что при замещении ионов циркония на ионы  $Me^{2+}$  образуется одна вакансия на каждый замещенный ион циркония, а при замещении на ионы  $Me^{3+}$  образуется одна вакансия на каждые два замещенных иона циркония [8], эти вакансии разрежают кислородную подрешетку, уменьшая отталкивание между ее ближайшими узлами. Действительно, как показывают расчеты [7], в  $ASA$ -сферы вакансий натекает меньший заряд, чем в соответствующие сферы ионов кислорода до их замещения [7] (уменьшается заряд  $z_2$ ; см. (2)). С другой стороны, в силу присутствия ионов  $Me^{2+}$  или  $Me^{3+}$  (вместо  $Zr^{4+}$ ) приток заряда в собственно кислородные  $ASA$ -сферы [7] также уменьшается, что дополнительно ослабляет

отталкивание в парах О-О. Таким образом, при наличии добавок СаО, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. перенос заряда от подрешетки металла к подрешетке кислорода уменьшается, что и стабилизирует последнюю относительно конденсации моды LO.

### Список литературы

- [1] Negita K. // Acta Met. 1989. V. 37. N 1. P. 313-317.
- [2] Heuer H., Chaim R., Lanteri V. // Acta Met. 1987. V. 35. P. 661-665.
- [3] Ishibashi Y., Dvorak V. // J. Phys. Soc. Jap. 1989. V. 58. N 11. P. 4211-4214.
- [4] Jansen H.J.F., Gardner J.A. // Physica B. 1988. V. 150. P. 10-18.
- [5] Morinaga H., Adachi H., Tsukada M. // J. Phys. Chem. Sol. 1983. V. 44. N 4. P. 301-306.
- [6] Zandiehnam F., Murray R.A. // Physica B. 1988. V. 150. P. 19-24.
- [7] Наумов И.И., Ольховик Г.А., Великохатный О.И., Апаров Н.Н. // Изв. РАН. Неорганические материалы. 1992. Т. 28. № 4. С. 805-811.
- [8] Medvedeva N.I., Zhukov V.P., Khodos M.Ya., Gubanov V.A. // Phys. Stat. Sol. (b). 1990. V. 60. N 2. P. 517-527.

Институт физики прочности  
и материаловедения РАН  
Томск

Поступило в Редакцию  
9 июня 1992 г.

УДК 541.14

© Физика твердого тела, том 35, № 4, 1993  
Solid State Physics, vol. 35, N 4, 1993

## О СВЯЗИ МЕЖДУ ЭНЕРГИЕЙ $(\sigma + \pi)$ -ПЛАЗМОНА И УДЕЛЬНОЙ ПЛОТНОСТЬЮ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ОБРАЗЦОВ C<sub>60</sub>

Ю.М.Шульга, А.С.Лобач

Известно, что плазменная частота  $\omega_p$  для свободного электронного газа определяется концентрацией электронов  $n$

$$\omega_p = (4\pi n e^2 / m)^{1/2}, \quad (1)$$

где  $e$  и  $m$  — заряд и масса электрона соответственно [1]. Частота плазменных колебаний электронов в твердом теле отличается от соответствующей величины для свободных электронов обычно вследствие поляризации ионного остова. Для частоты плазмона, скорректированного на поляризацию остова, имеем выражение [1].

$$\omega_p' = (4\pi n e^2 / m \epsilon_{core})^{1/2}. \quad (2)$$

Значение  $\epsilon_{core}$  можно рассчитать из уравнения

$$(\epsilon_{core} - 1) / (\epsilon_{core} + 2) = (4\pi / 3) \left( \sum N_i \alpha_i \right), \quad (3)$$

где  $N_i$  — плотность атомов с ионным остовом, имеющим поляризуемость  $\alpha_i$  [2].