

Механо-электрический эффект в твердых электролитах

© В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса

Донецкий физико-технический институт Национальной академии наук Украины,
83114 Донецк, Украина

E-mail: yurkom@inbox.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 2004 г.
В окончательной редакции 27 мая 2004 г.)

Экспериментально исследован механо-электрический эффект в твердых электролитах $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% \text{ Sc}_2O_3$ и $ZrO_2 + 8 \text{ mol.}\% \text{ Y}_2O_3$. Механические испытания поликристаллических образцов осуществлялись по схеме четырехполюсного изгиба в атмосфере воздуха. Показано, что на стороне растяжения изогнутого образца индуцируется отрицательный заряд, величина которого зависит от внешней механической нагрузки и температуры испытаний. Высказано предположение, что в основе наблюдаемых явлений лежит эффект восходящей диффузии вакансий в неоднородном поле механических напряжений. Производится сравнение теоретической модели с экспериментальными результатами.

1. Введение

Перспективы широкого использования твердых электролитов в качестве термоэлектрических преобразователей энергии существенно активизировали в последние два десятилетия исследования физических свойств этих материалов [1–4]. Наибольшее число работ посвящено созданию функциональной керамики для тепловых элементов с высокой удельной проводимостью на основе использования легированных различными окислами диоксидов циркония и церия [5]. Акцент на материаловедческих аспектах исследований твердых электролитов оставил в стороне проблему изучения взаимосвязи механических и электрических свойств в этих материалах. Из ранее выполненных исследований механо-электрического эффекта на оксидах металлов следует указать на работу [6], в которой для данных материалов, по мнению самих же авторов, был получен противоречивый результат.

На неоксидных твердых электролитах, так называемых супериониках RbI , Na_4RbI_5 , $\beta-Al_2O_3$ и др., изучению механического воздействия на их электрические свойства посвящен ряд работ [7–11]. При воздействии сосредоточенной или распределенной нагрузки на поликристаллы Na_4RbI_5 обнаружены прямой и обратный „бароэлектрический“ эффекты [7–11]. Особенностью указанных экспериментов является отличный от изучаемых в настоящей работе поликристаллов на основе диоксида циркония механизм электрической проводимости и нестандартная схема механических испытаний. В опытах, связанных с изгибом образцов RbI , также было обнаружено индуцирование электрического заряда на изогнутых поверхностях образца [12].

В настоящее время помимо указанного выше бароэлектрического эффекта наиболее известным механо-электрическим эффектом в твердых телах является пьезоэлектрический эффект, который является следствием коллективизированного смещения атомов кристаллической решетки при воздействии механической нагрузки на образец, приводящего к возникновению зарядовой

анизотропии на уровне элементарной ячейки. Большое удельное сопротивление пьезоэлектриков, являющихся, как правило, диэлектриками, ограничивает сферу их применения в качестве генераторов электрического тока.

В настоящей работе изучается возможность индуцирования электрического заряда в твердых электролитах путем воздействия на диффузионное движение положительно заряженных вакансий неоднородного механического напряжения. В основе эксперимента используется известное физическое явление — восходящая диффузия точечных дефектов в неоднородном поле внешних напряжений.

2. Восходящая диффузия в твердых телах

Восходящая диффузия или эффект Горского [13] была предсказана еще в 1935 г. Суть ее заключается в том, что в неоднородном поле механического напряжения, например, при изгибе кристалла, представляющего собой твердых раствор замещения, на ионы примеси действует сила, пропорциональная разности объемов примесного атома и атома решетки. В этом случае имеющие больший ионный радиус атомы перемещаются в область растяжения кристалла, а атомы с меньшим радиусом — в область сжатия. Данный эффект является обратимым — при снятии внешней нагрузки происходит выравнивание концентрации точечных дефектов по образцу. В дальнейшем Косевичем [14] было показано, что в неоднородном поле внешнего напряжения могут участвовать и собственные дефекты кристалла — вакансии и межузельные атомы, а силы, действующие на них, соответственно равны

$$f_v = \Omega_0 \nabla P, \quad f_i = -\Omega_0 \nabla P, \quad (1)$$

где Ω_0 — объем точечного дефекта, ∇P — градиент давления.

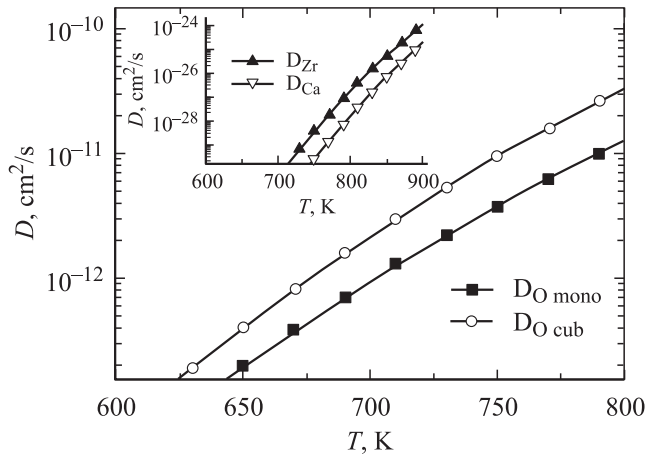


Рис. 1. Зависимость коэффициентов диффузии ионов кислорода, кальция и циркония от температуры в твердом растворе CaO-ZrO_2 .

В случае четырехпорного изгиба в области образца, расположенной между внутренними опорами, градиент давления $\nabla P = 2\sigma/h$ (σ — нормальное напряжение на поверхности образца, h — толщина образца). В результате воздействия внешней нагрузки на сжатой поверхности образца будет повышаться концентрация вакансий по сравнению с равновесной концентрацией c_v на величину

$$\delta c_v = \frac{\Omega_0 \sigma}{kT} c_v. \quad (2)$$

Соответственно на стороне растяжения будет происходить уменьшение концентрации вакансий на такую же величину. Для межузельных атомов знак эффекта будет противоположным по сравнению с вакансиями.

Представляется естественным сделать предположение, что, если указанные точечные дефекты являются электрически заряженными и в системе отсутствует механизм компенсации электрического заряда (например, электронами проводимости в металлах), на противоположных по знаку механического воздействия поверхностях твердого тела будет индуцироваться электрический заряд величиной

$$\delta q = ze \frac{\Omega_0 \sigma}{kT} c_v, \quad (3)$$

где z — валентность точечного дефекта.

Из приведенного выше соотношения следует, что величина эффекта будет пропорциональна механическому напряжению и общей концентрации вакансий и обратно пропорциональна температуре испытаний. Среди оксидных керамических материалов наиболее полно указанные выше условия выполняются для такого класса веществ как твердые электролиты на основе стабилизированного диоксида циркония. Особенность электрофизических свойств данного класса материалов наиболее отчетливо видна на примере стабилизированного диоксида циркония, находящегося в кубической фазе [15–17].

Стабилизация кубической фазы, нестабильной при нормальных условиях, достигается легированием двух- или трехвалентной примесью металла, замещающей цирконий в элементарной ячейке. Многочисленными исследованиями установлено, что в стабилизированном диоксиде циркония (монокристалл или керамика) уже при 600°C реализуется практически 100% ионная проводимость (по кислороду), а при 1000°C достигается удельная проводимость, сравнимая с проводимостью полупроводников: $\eta = (0.1-0.01)\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. Следует подчеркнуть, что при этих температурах диоксид циркония сохраняет заметные прочностные свойства, что позволяет использовать его и как конструкционную керамику, и как функциональную керамику с широким спектром применения: в качестве топливных элементов, электролизеров, анализаторов и т.п.

Отмеченные высокие проводящие свойства диоксида циркония обязаны аномально высокой диффузионной подвижности ионов кислорода. На рис. 1 в качестве иллюстрации представлены температурные зависимости коэффициентов диффузии ионов кислорода в моноклинном и кубическом растворах CaO-ZrO_2 , а также зависимости коэффициентов самодиффузии катионов Ca и Zr, построенные по данным работы [17] (вставка на рис. 1).

Как следует из графика, в указанном интервале температур коэффициент диффузии ионов кислорода более чем на десять порядков превосходит коэффициенты диффузии ионов циркония и катиона легирующей примеси. Это утверждение справедливо и для систем $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$.

3. Материал и методика исследования

В экспериментах исследовались поликристаллы диоксида циркония ZrO_2 , легированного 8 mol.% окиси иттрия Y_2O_3 (стабилизированный диоксид циркония) и 8 mol.% окиси скандия Sc_2O_3 (частично стабилизированный диоксид циркония, находящийся преимущественно в кубической фазе). Выбор соединения $\text{ZrO}_2\text{-Sc}_2\text{O}_3$ обусловлен его экстремально высокой удельной проводимостью в ряду других соединений на основе диоксида цир-

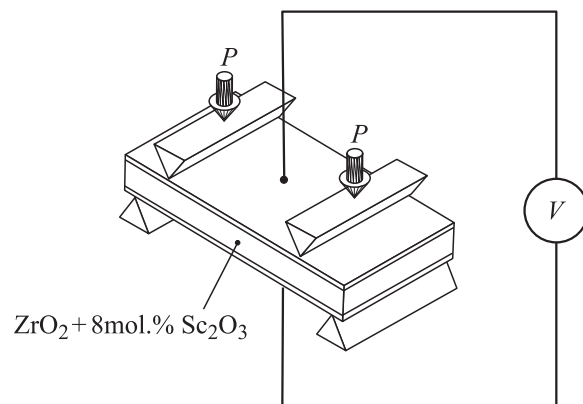


Рис. 2. Схема механо-электрических испытаний.

кония. Образцы размером $2 \times 15 \times 40$ mm получались спеканием порошка (размеры кристаллитов 10–30 nm) и имели характерный размер зерен 0.2–0.5 μm , плотность не ниже $5.7 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, прочность на изгиб не менее 300 МПа. После механической полировки в наибольшие противоположные грани вжигался серебряный контакт. Полученная таким образом электролитическая ячейка помещалась в устройство для четырехопорного изгиба, находящееся в компактной печи. Механическое усилие на образец в высокотемпературную зону передавалось с помощью специальной штанги, на которую подвешивался необходимый груз. Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары, расположенной непосредственно вблизи образца. Схема нагружения образца приведена на рис. 2. Потенциал на образце регистрировался на самописце, работающем в режиме временной развертки.

4. Результаты эксперимента

На рис. 3 представлена характерная поляризационная кривая, показывающая изменение потенциала на электродах электролитической ячейки при ее нагреве со скоростью около 10 K/min при отсутствии изгибного напряжения на образце. Приложение изгибного напряжения к образцу (вставка на рис. 3) на различных участках поляризационной кривой (при различных температурах) однозначно свидетельствует об увеличении скорости изменения заряда на электродах электролитической ячейки. Снятие нагрузки сопровождается возвращением кинетических характеристик исходного (ненагруженного) состояния. При температурах около 600°C и выше время изменения потенциала на электродах при приложении нагрузки было меньше постоянной RC цепи, что приводило к заметному демпфированию сигнала. Этот эффект является, по-видимому, следствием высокой диффузионной подвижности ионов кислорода

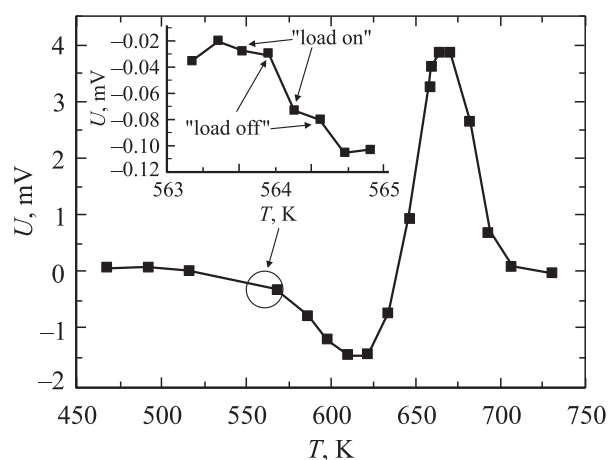


Рис. 3. Кривая поляризации ненагруженного образца. На врезке показан электрический отклик системы на приложение и снятие механической нагрузки.

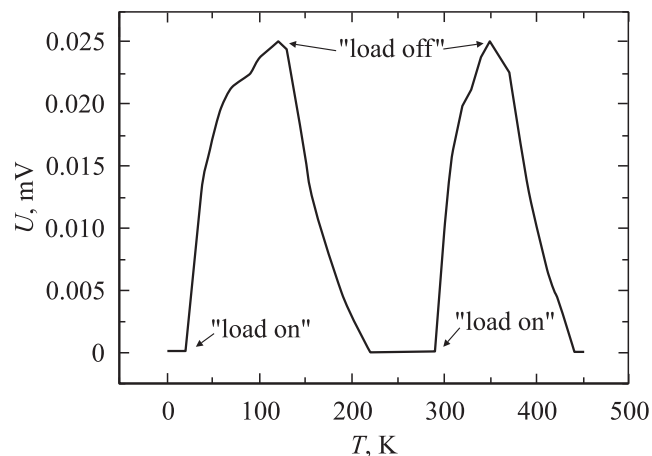


Рис. 4. Временная зависимость изменения потенциала поляризации образца при приложении („load on“) и снятии („load off“) нагрузки при температуре 400°C.

и кислородных вакансий. Более того, поскольку эксперименты выполнялись в воздушной среде, высокая подвижность ионов кислорода оказывала шунтирующее влияние на величину механо-электрического эффекта.

Помимо качественных опытов, свидетельствующих об электрическом отклике твердого электролита на действие неоднородного механического напряжения, были выполнены количественные измерения при фиксированной температуре. На рис. 4 представлены зависимости изменения потенциала на электродах электролитической ячейки при температуре 400°C со временем при приложении и снятии нагрузки величиной $\sigma = 50$ МПа. Изменение потенциала ΔU на электродах образца при этом составляло 0.025–0.030 mV. Знак эффекта („минус“ на растянутой стороне образца и „плюс“ на сжатой стороне) свидетельствует о движении отрицательных ионов (кислорода) в направлении растянутой поверхности образца, а положительно заряженных вакансий — в направлении стороны сжатия. Учитывая существование различных диффузионных механизмов пластической деформации, особенно следует подчеркнуть, что наблюдаемый эффект носит обратимый характер и ему не соответствует пластическая деформация образца. Отмеченные обстоятельства дают основание полагать, что наблюдаемый эффект является результатом восходящей диффузии вакансий в сторону сжатой поверхности образца, который сопровождается обратным потоком ионов кислорода, переносящим отрицательный заряд.

5. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, высокая проводимость по кислороду керамики из стабилизированного диоксида циркония в области температур 600–1200°C (рис. 1) обусловлена присутствием в решетке кислородных вакансий, концентрация которых существенно превышает равно-

весную величину для нелегированного материала (при 1200°C при атмосферном давлении равновесная концентрация равна 10^{-8} [17]). Высокая концентрация неравновесных вакансий является следствием выполнения условия сохранения электронейтральности при легировании диоксида циркония двух или трехвалентными катионами. При моделировании процессов переноса заряда в стабилизированном диоксиде циркония наибольшее развитие получили кластерная модель [18] и модель, рассматривающая комплекс „вакансия–примесный атом“ [19]. Механизм проводимости в обеих моделях рассматривается как „двухступенчатый“ процесс: образование активной вакансии (разрушение комплекса) и последующая ее миграция в объеме кристалла в градиентном поле механического или электрического напряжения (соответственно ионы кислорода будут перемещаться в противоположном направлении). По результатам работы [20] для $ZrO_2 - 12.5 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ соответствующие энергии активации равны $E_a \sim 0.6 \text{ eV}$ и $E_m \sim 0.7 \text{ eV}$.

В одну из задач данного исследования входило выявление различий в величине механо-электрического эффекта для поликристаллов $ZrO_2 - 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$ и $ZrO_2 - 8 \text{ mol.}\% Sc_2O_3$. Основанием для данного предположения является механизм стабилизации высокотемпературной кубической фазы диоксида циркония: стабилизация происходит за счет замещения атомов циркония атомами примеси, имеющей больший ионный радиус ($r_{Zr^{4+}} = 0.82 \text{ \AA}$, $r_{Y^{3+}} = 0.97 \text{ \AA}$, $r_{Sc^{3+}} = 0.83 \text{ \AA}$ [21]), что является аналогом создания высокого давления или температуры. Как следствие энергия решетки в области иона примеси должна увеличиться за счет возникновения локальных напряжений. Для стабилизации кубической фазы при прочих равных условиях требуется меньшее количество легирующей примеси, ионы которой имеют больший объем (Y^{3+}). Другим важным свойством данных материалов должна быть более высокая чувствительность к внешним воздействиям кубического диоксида циркония, стабилизированного примесью с меньшим ионным радиусом (Sc^{3+}). Последнее предполагало большую величину механо-электрического эффекта в поликристаллах $ZrO_2 - 8 \text{ mol.}\% Sc_2O_3$ по сравнению с $ZrO_2 - 8 \text{ mol.}\% Y_2O_3$. Однако, измеренная величина механо-электрического эффекта для обоих материалов в рамках погрешности эксперимента оказалась практически одинаковой, что, по-видимому, является следствием малости обнаруженного эффекта.

Количественную оценку эффекта восходящей диффузии можно выполнить с помощью выражения (1) в предположении равенства сил упругого и электрического характера, действующих в состоянии равновесия на вакансию ($2eU/h = 2\Omega_0\sigma/h$). Вычисленное значение упругой силы примерно в 5 раз превышает силу кулоновского взаимодействия, что, по-видимому, обусловлено шунтирующим действием ионов кислорода, проникающих в область из атмосферы, и наличием токов утечки в измерительных цепях. Следует ожидать, что выполнение

экспериментов в вакууме или безкислородной среде повысит степень согласия модели с экспериментальными данными. В заключение отметим, что использование эффекта восходящей диффузии может найти применение при изучении кинетических свойств ионов в поле градиента механического напряжения.

Авторы выражают благодарность Г.Я. Акимову, В.М. Тимченко, Э.В. Чайке за предоставленные образцы и полезное обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] M. Feng, J.B. Goodenow, J. Solid State Inorg. Chem. **31**, 663 (1994).
- [2] T. Ishihara. Solid State Ionics. **86–88**, 197 (1996).
- [3] J.A. Kilner. Solid State Ionics. **129**, 1–4, 13 (2000).
- [4] W.G. Coors, D.W. Ready. J. Am. Ceram. Soc. **85**, 2637 (2002).
- [5] S.M. Haile. Materials Today, **6**, 3, 24 (2003).
- [6] В.П. Обросов, В.Д. Кокшаров. Электрохимия **ХП**, 5, 673 (1976).
- [7] Ю.М. Гербштейн, Е.И. Никулин, Ф.А. Чудновский. ФТТ **25**, 4, 1148 (1983).
- [8] Ю.М. Гербштейн, С.Е. Никитин. ФТТ **30**, 1, 210 (1988).
- [9] M.P. Brennan. J. Electrochimica Acta **25**, 4, 621 (1980).
- [10] A.V. Virkar, G.R. Miller, R.S. Gardon. J. Electrochimica Acta **26**, 6, 1023 (1981).
- [11] М.Е. Компан, В.П. Кузнецов, В.В. Розанов, А.В. Якубович. ФТТ **46**, 2, 1078 (2004).
- [12] M.N. Hull. Energy Conservation **10**, 2, 215 (1970).
- [13] W.S. Gorsky. Phys. Zeitschrift Sowjet **8**, 443 (1935).
- [14] А.М. Косевич. УФН **114**, 3, 507 (1974).
- [15] В.Н. Чеботин, М.В. Перфильев. Электрохимия твердых электролитов. Химия, М. (1978). 345 с.
- [16] Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер, Ю.М. Нейумин. Высокоогнеупорные материалы из диоксида циркония. Металлургия, М. (1985). 137 с.
- [17] П. Кофстад. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность. Мир, М. (1975). 396 с.
- [18] J.D. Solier, I. Cachadina, A. Dominquez-Rodriguez. Phys. Rev. B **48**, 3704 (1993).
- [19] A. Bogicevic, C. Wolverton, G.M. Crosbie, F.B. Stechel. Phys. Rev. B **64**, 14 106 (2001).
- [20] В.Г. Заводинский. ФТТ **46**, 3, 441 (2004).
- [21] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография. Т. 2. Структура кристаллов. Наука, М. (1979). 360 с.