

PACS numbers: 72.15.Eb, 72.15.Lh, 72.80.Tm, 73.63.Bd, 81.07.Wx, 81.40.Rs, 81.40.Vw

## **Электrofизические и релаксационные эффекты, возникающие при формировании новых фаз в нанокристаллическом диоксиде циркония при высоких давлениях**

А. Н. Трефилова, А. Н. Бабушкин

*Уральский государственный университет им. А. М. Горького  
просп. Ленина, 51,  
620083 Екатеринбург, Российская Федерация*

В работе исследовано электросопротивление образцов стабилизированного диоксида циркония различной дисперсности от 10 до 500 нм в условиях давлений 20–50 ГПа и диапазона температур 77–400 К. Установлено существование структурных изменений, реализуемых при обработке давлением в интервалах 30–37 ГПа и 40–44 ГПа. Обнаружена зависимость давления перехода в высокопроводящее состояние от размеров кристаллитов. Исследованы электрофизические и релаксационные эффекты, возникающие при формировании новых кристаллических фаз.

В роботі досліджено електроопір зразків стабілізованого діоксиду цирконію різної дисперсності від 10 до 500 нм в умовах тиску 20–50 ГПа та діапазону температур 77–400 К. Встановлено наявність структурних змін, що реалізуються при обробленні тиском в інтервалах 30–37 ГПа і 40–44 ГПа. Виявлено залежність тиску переходу у високопровідний стан від розміру кристалітів. Досліджено електрофізичні та релаксаційні ефекти, які виникають при формуванні нових кристалічних фаз.

Electrical resistance of stabilized zirconium dioxide with dispersity from 10 to 500 nm is investigated within the pressure and temperature ranges between 20 and 50 GPa and 77 and 400 K, respectively. Presence of structural changes under pressure treatment within the pressure ranges of 30–37 GPa and 40–44 GPa is revealed. Dependence of the pressure of transition into high-conductive state on crystallites size is discovered. Electrophysical and relaxation effects, which arise during formation of new crystalline phases, are studied.

**Ключевые слова:** диоксид циркония, релаксационные эффекты, фазовые переходы, нанокристаллические материалы.

*(Получено 18 ноября 2010 г.)*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Применение наноразмерных порошков как исходного сырья открывает перспективы для промышленного производства новых керамических материалов. Причиной ограниченного использования наноразмерных порошков, может служить недостаток научных представлений об их поведении в условиях высоких давлений и температурного воздействия.

Сведения о корреляции размеров частиц с величинами давлений структурных превращений, энергии активации проводимости имеют принципиальную важность для совершенствования технологических процессов компактирования наноструктурных порошков в условиях неоднородных механических напряжений.

В работе изучено влияние термобарических условий на формирование новых кристаллических фаз в наноразмерных порошках диоксида циркония с различными типами стабилизирующих добавок.

Установлению существования структурных изменений, реализуемых при обработке давлениями в диапазоне 20–50 ГПа.

## 2. МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Измерения выполнены на порошковых образцах  $ZrO_2$ . Поликристаллические образцы диоксида циркония, стабилизированные иттрием (5 мол.%  $Y_2O_3$ ). Нанокристаллические порошки, стабилизированные празеодимом (0,5 мол.% Pr).

Для создания высоких давлений использовали камеры с наковальнями из искусственных алмазов «карбонадо» типа «закругленный конус–плоскость», позволяющие измерять электросопротивление образцов, помещенных между ними, в диапазоне температур 77–450 К [1, 2, 3].

Для нагружения камеры высокого давления использовали низкотемпературный пресс, обеспечивающий возможность изменения давления при любой температуре образца в интервале 4,2–400 К.

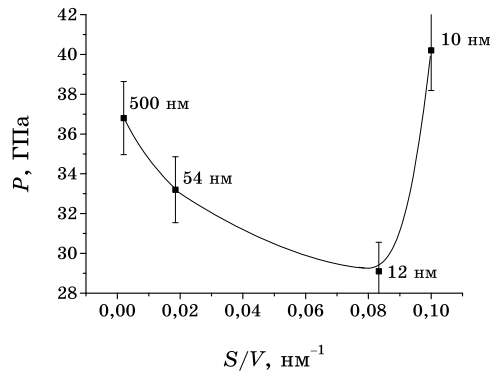
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

При повышении давления в интервале 30–37 ГПа сопротивление всех образцов уменьшается на 3–4 порядка [4]. Этот интервал давлений соответствует известному фазовому переходу в орторомбическую фазу *ort.III* [5]. Для нанокристаллических образцов на барических зависимостях сопротивления можно отметить максимумы при давлениях 40, 45 и 48 ГПа для 54, 12 и 10 нм соответственно.

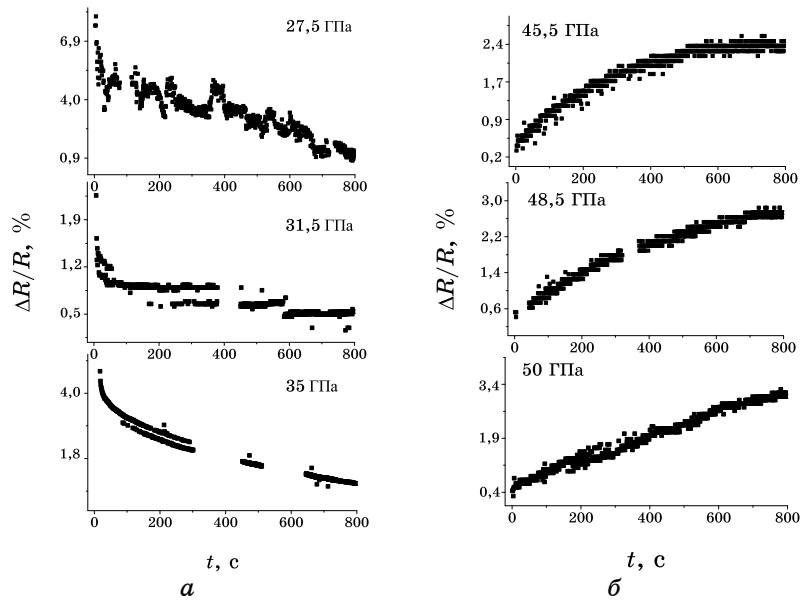
Кроме того, в данных образцах при 44–48 ГПа также имели место максимумы энергий активации проводимости, как при вводе, так и

при выводе давления.

При уменьшении размеров кристаллитов от 500 до 12 нм давление перехода в высокопроводящее состояние понижается, однако при уменьшении кристаллитов до 10 нм резко возрастает (рис. 1). Снижение давления перехода при уменьшении размеров кристаллита в



**Рис. 1.** Зависимость давлений переходов в высокопроводящее состояние от отношения площади поверхности к объему кристаллитов при температуре 290 К. Точки переходов взяты по давлениям, соответствующим половине высоты скачка сопротивления.



**Рис. 2.** Зависимости сопротивления от времени для образцов  $ZrO_2$  с размерами кристаллитов 12 нм при повышении давления.

диапазоне 500–12 нм можно объяснить ростом вклада поверхностного натяжения в эффективное давление в кристалле. Резкое изменение характера поведения при уменьшении размеров кристаллитов до 10 нм может быть связано с переходом отдельного кристаллита в новое неоднородное состояние [7].

Известно, что свойства материала при обработке давлением зависят от времени обработки. Поэтому нами исследовано влияние времени обработки давлением на изменения электрического сопротивления диоксида циркония. Показано, что время установления равновесных значений составляет сотни секунд.

Зависимости электрического сопротивления от времени наиболее точно описываются экспоненциальными функциями типа  $R(t) = (R_{\max} - R_{\min}) \exp(-t / \tau) + R_{\min}$  при давлениях до 42–45 ГПа и  $R(t) = (R_{\min} - R_{\max}) \exp(-t / \tau) + R_{\max}$  при давлениях выше 45 ГПа [7].

В области давлений 42–45 ГПа при комнатной температуре для всех образцов наблюдается изменение знака экспоненциального коэффициента аппроксимирующей функции (рис. 2, 3).

Для образца 12 нм при 37 ГПа при нагружении и 35 ГПа при сня-

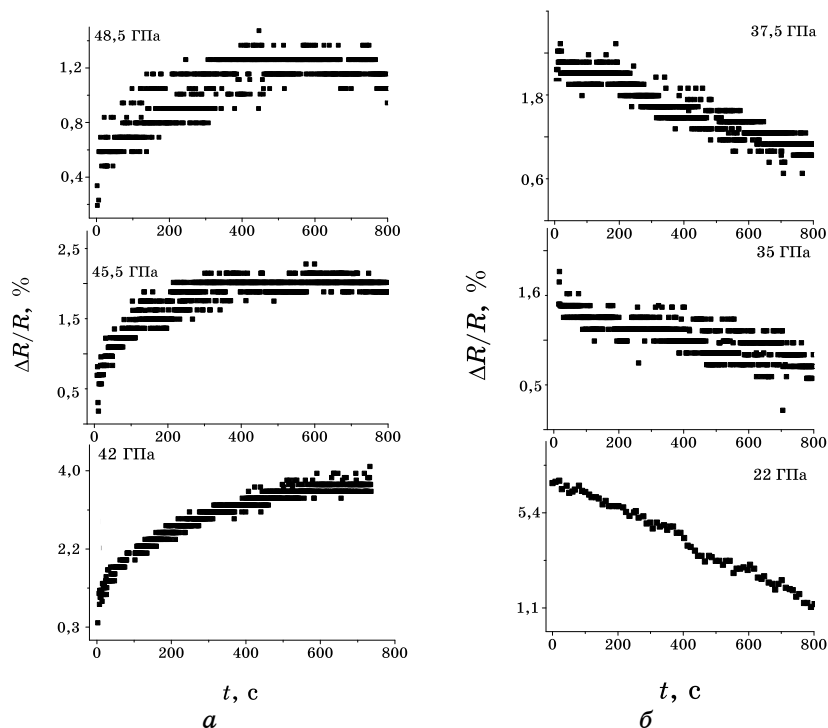
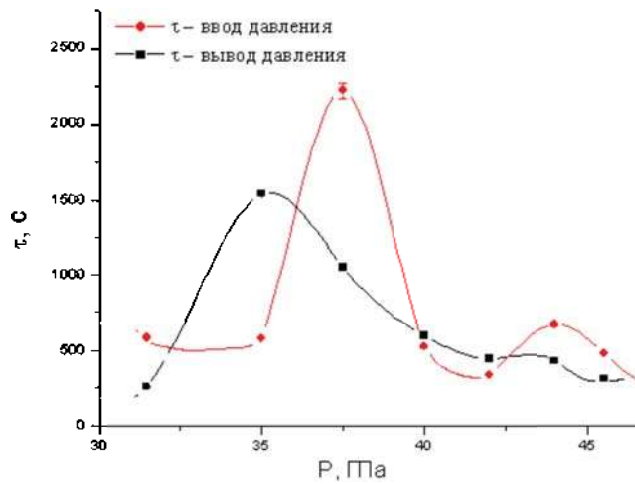


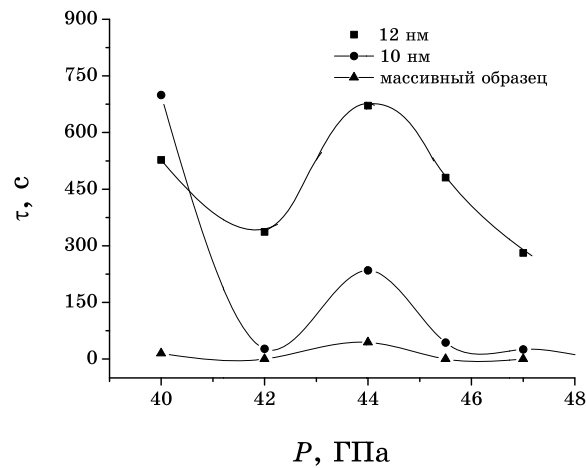
Рис. 3. Зависимости сопротивления от времени для образца  $ZrO_2$  с размерами кристаллитов 12 нм при снижении давления.

тии давления наблюдается значительное увеличение характерных времен релаксации электросопротивления (рис. 4), что соответствует известному фазовому переходу в орторомбическую фазу *ort.Ш*. При 45 ГПа при вводе и 44 ГПа при снятии давления так же наблюдаются максимумы характерных времен релаксации сопротивления.

Выполненные экспериментальные исследования выявили закономерности увеличения характерных времен релаксации сопро-



**Рис. 4.** Барические зависимости характерного времени релаксации для образца  $ZrO_2$  с размерами кристаллитов 12 нм при повышении и снижении давления.



**Рис. 5.** Барические зависимости характерного времени релаксации для образцов  $ZrO_2$  с размерами кристаллитов 10 и 12 нм и для массивного образца.

тивления при приближении к точке фазового перехода. Обнаружено, что для различных размеров образцов значения величины характерных времен релаксации значительно отличаются, чем меньше размер кристаллита, тем больше время релаксации (рис. 5).

Выполненные исследования электрофизических характеристик позволяют утверждать о наличии в диоксиде циркония фазовых переходов при давлениях 42–45 ГПа при комнатной температуре.

Работа выполнена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. L. F. Verechagin, E. N. Yakovlev, G. N. Stepanov et al., *JETF Lett.*, **16**: 3 (1972).
2. A. N. Babushkin, *High Pressure Research*, **6**: 349 (1992).
3. A. N. Babushkin, Y. A. Kandrina, O. L. Kobeleva, S. N. Schkerin, and Y. Y. Volkova, *Frontiers of High Pressure Research II: Application of High Pressure to Low-Dimensional Novel Electronic Materials* (Eds. H. D. Hochheimer, B. Kuchta, P. K. Dorhout, and J. L. Yarger) (Dordrecht–New York–London: Kluwer Academic Publ.: 2001).
4. A. N. Trefilova, I. V. Korionov, A. N. Babushkin, W. Lojkowski, and A. Opalinska, *Mater. Sci.*, **23**, No. 1: 247 (2005).
5. J. M. Leger, P. E. Tomaszewski, A. Atouf, and A. S. Pereira, *Phys. Rev. B*, **47**: 14075 (1993).
6. I. V. Korionov, A. N. Trefilova, A. N. Babushkin, W. Lojkowski, and A. Opalinska, *Materials Science-Poland*, **22**, No. 3: 241 (2004).
7. В. Е. Панин, В. Е. Егорушкин, *Физическая мезомеханика*, **12**: 7 (2009).