

О.С.Халенов<sup>1</sup>, В.М.Юров<sup>2</sup>, В.А.Колесников<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт высоких технологий, Алматы;

<sup>2</sup>Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова  
(E-mail: exciton@list.ru)

## Влияние оксидов металлов на электрические и оптические свойства диэлектриков

В статье проведено сравнение двух различных процессов, обусловленных влиянием одного и того же типа примесей. Отмечено, что первый процесс связан с резким увеличением ионной проводимости многих диэлектриков при введении оксидов металлов, второй — с возрастанием яркости люминофоров, также при введении оксидов металлов. Первый процесс обычно описывают на основе теории Майера сорбционных процессов в композитных электролитах. Предложена термодинамическая модель, которая связывает наблюдаемые явления с изменением энергии активации процесса. Предложенная модель позволяет целенаправленно проводить синтез твердых электролитов и люминофоров.

*Ключевые слова:* электролит, люминофор, проводимость, люминесценция, оксиды, энергия активации.

### Введение

В 1973 г. С.Лианг обнаружил увеличение ионной проводимости на несколько порядков в системе, состоящей из иодида лития, характеризующегося сравнительно низкой катионной подвижностью, и мелкодисперсного оксида алюминия, являющегося диэлектриком [1]. Смесь двух веществ, не склонных к химическому взаимодействию, приобрела вдруг новое свойство. Быстрое признание этого открытия и обширный поток работ, выполненных в последующие годы, были обусловлены перспективами использования подобных систем для конструирования конденсаторов и литиевых источников тока с высокой емкостью.

Обобщение работ по свойствам композитов на основе твердых электролитов с высокой ионной проводимостью недавно проведено в работах [2, 3]. Отмечается, что композиционные материалы с ионной проводимостью уже сейчас активно используются для конструирования различных электрохимических устройств, включая системы для очистки воды, разделения продуктов электрохимического синтеза, топливных элементов, электролизеров для разложения водяного пара, газовых сенсоров и многое другое.

В 1985 г. нами было обнаружено увеличение яркости галофосфатных люминофоров при введении различных оксидов металлов [4]. На этой основе был создан люминесцентный состав [5], внедренный в производство на Полтавском заводе газоразрядных ламп и давший существенный экономический эффект.

Однако в обоих случаях механизм увеличения ионной проводимости твердых электролитов и яркости люминофоров остается до сих пор дискуссионным.

В настоящей работе проведено сравнение двух различных процессов, обусловленных влиянием одного и того же типа примесей.

### *Современное состояние исследований ионного транспорта в композитных электролитах*

Явление быстрого ионного переноса в твердых телах представляет фундаментальный интерес. Это связано с необычностью самого явления и недостаточной разработанностью многих теоретических положений. Современное состояние исследований в этой области можно охарактеризовать как систематизацию имеющихся экспериментальных результатов и разработку различных модельных представлений быстрого ионного переноса в твердых телах. Изучение механизмов данного явления усложняется одновременным действием множества факторов. Установлено, что параметры быстрого ионного переноса определяются как размерами и зарядом подвижного иона, так и особенностями кристаллической структуры, наличием связанных пор, дефектов, посторонних фаз и т.д. [2, 3, 6–9].

Отличительной особенностью мелкодисперсных оксидов алюминия или кремния, использованных Лиангом [1] и другими исследователями, является высокая сорбционная активность их поверх-

ности. Однако условия для сорбции катионов лития или алюминия и анионов йода или кислорода на поверхности посторонней фазы неэквивалентны. За счет этого на границе раздела фаз происходит преимущественная сорбция ионов одного сорта. Например, в системе  $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  высокоподвижными являются только катионы лития, которые неспособны проникнуть внутрь частиц оксида алюминия, но могут адсорбироваться на их поверхности. Электронейтральность системы обеспечивается за счет формирования в иодиде лития катионных вакансий, которые сообщают ему отрицательный заряд (рис. 1).

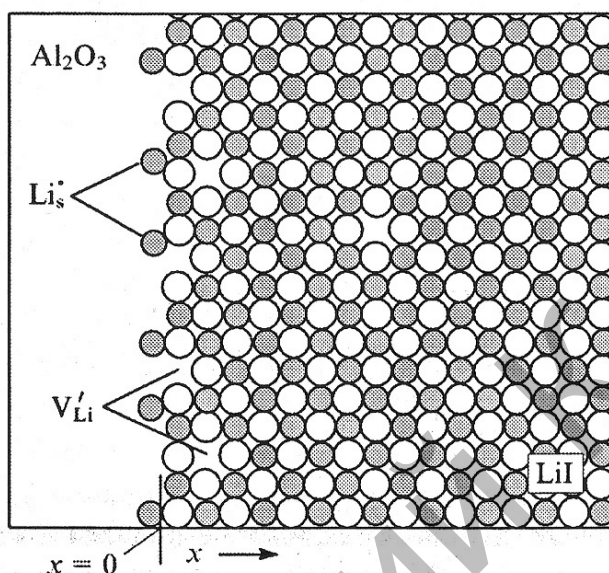


Рисунок 1. Схема формирования двойного электрического слоя в системе  $\text{LiI}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [3]

Однако в силу кулоновского взаимодействия с положительно заряженной поверхностью раздела они концентрируются в очень тонком ( $\sim 1-2$  нм) дебаевском слое у этой поверхности. Таким образом, на границе раздела  $\text{LiI}/\text{Al}_2\text{O}_3$  формируется двойной электрический слой.

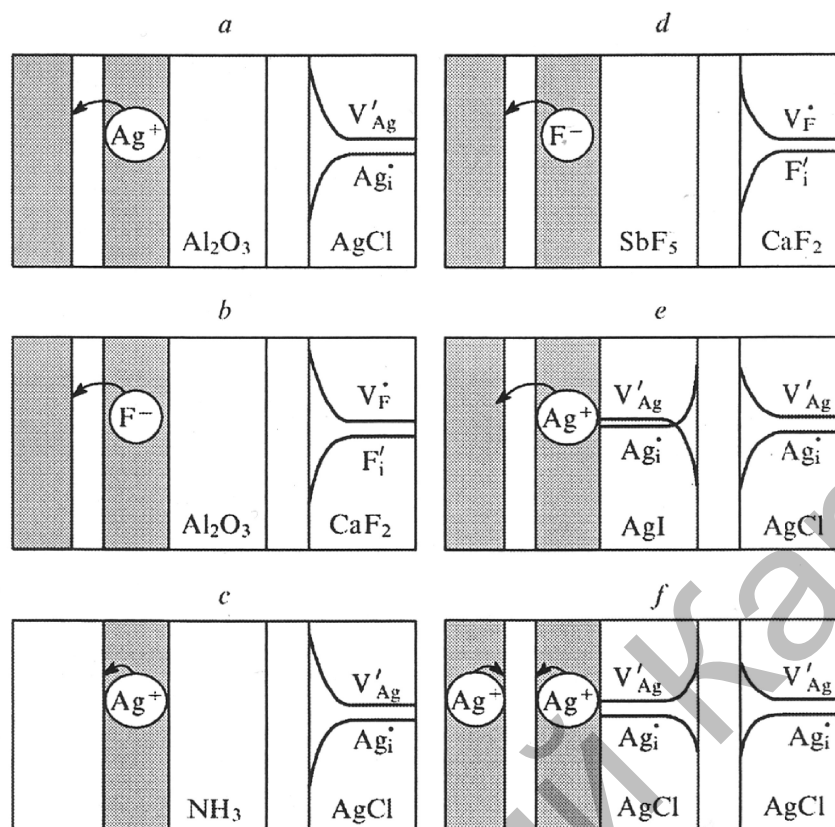
Прямых экспериментальных доказательств существования двойного электрического слоя, аналогичного хорошо известному для границ раздела металл/раствор электролита, для композитов практически нет.

Впервые теория сорбционных процессов в композитных электролитах была описана в работе Майера [10] и затем развита в работах [11,12]. Эти процессы рассматривались как обусловленные сорбцией катионных вакансий ( $V$ ) или междоузлий ( $i$ ). Возникающий за счет кулоновского притяжения избыток дефектов противоположного заряда формирует так называемый «поверхностный заряд», который быстро уменьшается при продвижении в объем кристалла.

В [13] описаны различные случаи взаимодействия на поверхности твердых тел (рис. 2).

В системах, состоящих из оксида алюминия и иодида лития, хлорида серебра или фторида двухвалентного металла, на поверхности раздела адсорбируются наиболее подвижные одновалентные ионы ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{F}^-$ ), а в дебаевском слое у границы раздела возрастает концентрация вакансий (см. рис. 2а, б). Сорбция аммиака на поверхности хлорида серебра с образованием прочных комплексов с ионами серебра приводит к росту концентрации катионных вакансий (см. рис. 2с). Взаимодействие хлорида серебра или фторида кальция с основаниями Льюиса ( $\text{BF}_3$  или  $\text{AsF}_5$ ) приводит к образованию на поверхности прочных анионных комплексов. При этом в дебаевском слое возрастает содержание катионов серебра или вакансий в позициях ионов фтора (см. рис. 2d).

В правой части каждого рисунка приведено изменение концентрации основных типов дефектов в слое электролита.



$a$  — AgCl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $b$  — CaF<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  $c$  — AgCl/NH<sub>3</sub>;  $d$  — CaF<sub>2</sub>/SbF<sub>5</sub>;  $e$  — AgI/AgCl;  $f$  — AgCl/AgCl

Рисунок 2. Схемы образования дефектов для различных поверхностей раздела [13]

В общем случае задача расчета электропроводности гетерогенных систем решается уже давно. Обычно она решается в рамках модельных приближений последовательного и параллельного соединения составляющих элементов этих систем с различным электрическим сопротивлением. Решение сводится к определению суммарной проводимости ( $\sigma_{\text{сум}}$ ) системы, состоящей из двух индивидуальных фаз, проводимость которых  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$ , а объемные доли  $(1-\eta_2)$  и  $\eta_2$ . Проводимости простейших моделей с последовательным и параллельным соединением проводящих участков задаются соотношениями

$$\sigma_{\text{сум}}^{-1} = (1-\eta_2)\sigma_1^{-1} + \eta_2\sigma_2^{-1}; \quad (1)$$

$$\sigma_{\text{сум}} = (1-\eta_2)\sigma_1 + \eta_2\sigma_2. \quad (2)$$

Реальные системы, конечно, намного сложнее, поэтому соотношения (1) и (2) могут определять, в лучшем случае, лишь нижний и верхний пределы проводимости композиционных материалов.

Однако подобные модели не позволяют объяснить резкое увеличение проводимости композиционных материалов. Процессы переноса в твердых телах протекают за счет миграции дефектов. Как отмечено выше, на границе раздела фаз концентрация дефектов может возрастать на несколько порядков.

Расчет проводимости реальных гетерогенных систем оказывается более сложной задачей. Основная причина этого — разнообразие топологии распределения двух, а включая дебаевский слой, и трех фаз.

В связи с этим начали развиваться различные перколяционные модели. Так, например, в работе [14] произведен расчет двухфазной системы LiI–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с использованием метода Монте-Карло. Результаты расчетов были проиллюстрированы на примере двумерной перколяционной модели (рис. 3). При низких концентрациях оксидной фазы проводимость системы возрастает за счет появления высокопроводящих контактов (рис. 3а). Выше некоторой концентрации инертной фазы (первый порог перколяции) обеспечивается непрерывный контакт между частицами оксида (рис. 3б) — формируются высокопроводящие цепочки.

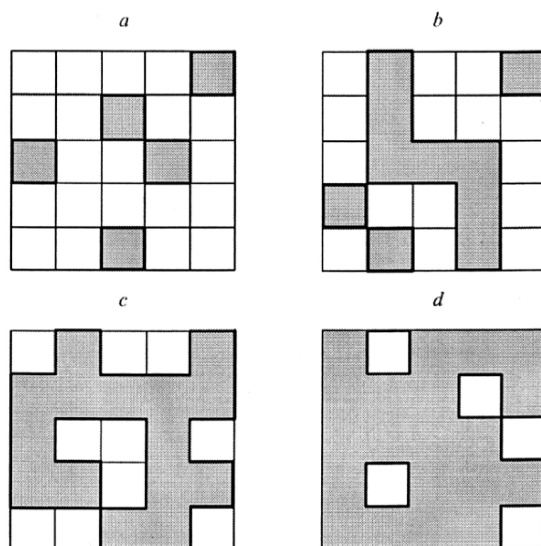
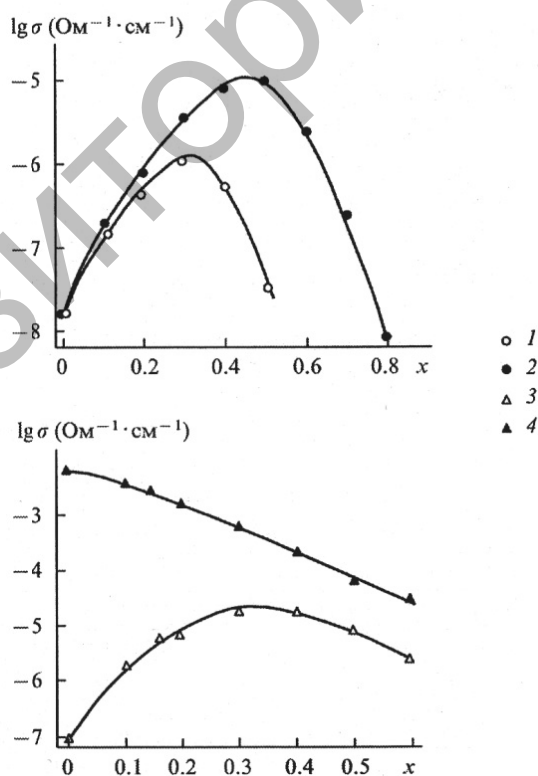


Рисунок 3. Схема формирования высокопроводящих цепочек в твердом электролите по мере увеличения инертной фазы [14]

Второй порог перколяции достигается при таком содержании инертной фазы (рис. 3с), выше которого высокопроводящие цепочки разрываются (рис. 3d). Согласно расчетам, между этими критическими точками проводимость системы приближается к максимальной и меняется сравнительно мало. После прохождения второй критической концентрации проводимость системы быстро снижается.

Экспериментально полученные зависимости проводимость–состав для системы  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--BaTiO}_3$  и  $\text{CsHSO}_4\text{--TiO}_2$  приведены на рисунке 4.



1 —  $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}x\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $(1-x)\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--}x\text{BaTiO}_3$  при 250 °С;  
3 —  $(1-x)\text{CsHSO}_4\text{--}x\text{TiO}_2$  при 80 °С; 4 —  $(1-x)\text{CsHSO}_4\text{--}x\text{TiO}_2$  при 170 °С

Рисунок 4. Зависимости проводимости систем от состава [3]

Видно, что графики этих зависимостей для композитных электролитов имеют максимумы при содержании высокодисперсной оксидной фазы от 20 до 40 %.

Из приведенных выше данных следует, что теоретические положения, позволяющие описать причины изменения ионной проводимости твердых композитных электролитов, к настоящему времени уже сформированы. В то же время точно предсказать, какова будет проводимость конкретного композита, практически очень сложно. В основном это объясняется тем, что пока слабо изучены сорбционные явления на границе раздела фаз.

#### *Термодинамическая модель электрической проводимости гетерогенных сред*

Рассмотрим сначала гомогенную изотропную среду, которая содержит  $N$  электронов проводимости и характеризуется термодинамическим потенциалом Гиббса  $G^0$ . Возникновение тока плотностью  $j$  в среде является откликом системы невзаимодействующих электронов на внешнее поле, и функция отклика  $\Phi$  имеет вид

$$\Phi = \frac{1}{1 + C \exp\left(-\frac{E - G^0/N}{kT}\right)}, \quad (1)$$

где  $E$  — напряженность электрического поля;  $C$  — постоянная;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура.

После линеаризации (1) при  $\Phi = j$  (в скалярном виде) получаем

$$j = \frac{kT}{C_1} \frac{eE}{G^0} \cdot \bar{N}. \quad (2)$$

Когда  $\bar{N} = \text{const}$ , мы из (2) имеем закон Ома в дифференциальной форме:

$$j = \sigma E, \text{ где } \sigma = \frac{kT}{C_1} \frac{e\bar{N}}{G^0}. \quad (3)$$

Проводимость  $\sigma$  связана с удельным сопротивлением  $\rho$  соотношением

$$\rho = 1/\sigma = C \cdot G^0 / e\bar{N}, \quad C = C_1 / kT. \quad (4)$$

Константа  $C_1$  характеризует процесс перехода системы электронов из возбужденного состояния в основное и примерно одинакова для многих веществ. Таким образом, гетерогенность твердых растворов будет сказываться на ее электропроводности через энергию Гиббса  $G^0$ .

Из уравнения (4) следует, что проводимость будет увеличиваться с уменьшением межфазной энергии Гиббса в гетерогенной среде.

#### *Ионная проводимость композитов на основе сульфата калия*

Ионная проводимость сульфата калия и керамик на его основе подробно описана нами в работе. Экспериментально установлено отсутствие вклада катионных вакансий в электропроводность кристаллов сульфата калия в структурно-чувствительной области. Показано, что в изучаемом температурном диапазоне транспорт ионов связан с миграцией катионов-гомологов малого радиуса.

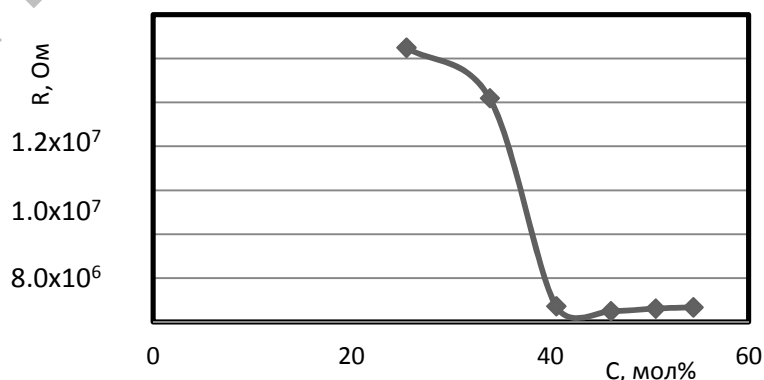


Рисунок 5. Зависимость сопротивления  $K_2SO_4$  от концентрации  $Al_2O_3$

На рисунке 5 показана зависимость сопротивления сульфата калия от содержания  $Al_2O_3$ . Из рисунка видно, что, как и в случае других систем с примесью оксида алюминия, сопротивление сульфата калия уменьшается с ростом концентрации оксида алюминия до 40 % его содержания.

На рисунке 6 показана температурная зависимость логарифма сопротивления сульфата калия при различном содержании оксида алюминия.

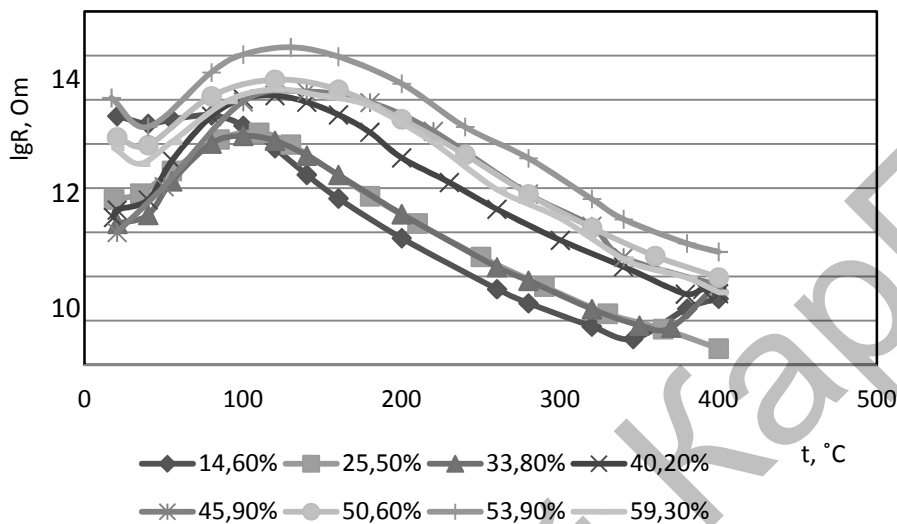


Рисунок 6. Зависимость сопротивления  $K_2SO_4$  от температуры при различной концентрации  $Al_2O_3$

По температурным зависимостям сопротивления были определены энергии активации ионного транспорта. Например, энергия активации для таблетки с содержанием  $Al_2O_3$  14,6 % равна 1,8 эВ (в интервале температур 100–346 °C) и 2,8 эВ (в интервале температур 346–400 °C). С ростом концентрации оксида алюминия энергия активации нелинейно увеличивается до 2,4 эВ (в интервале температур 100–346 °C) при содержании  $Al_2O_3$  54 %.

В случае обычных напряженностей электрического поля, когда  $qE \ll kT$ , ионный ток в кристалле определяется формулой

$$j = \frac{na^2q^2\omega E}{kT}, \tag{5}$$

где  $n$  — концентрация носителей заряда в единице объема кристалла;  $a$  — длина перескока иона между ближайшими равновесными положениями в решетке;  $q$  — заряд иона;  $E$  — напряженность электрического поля;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $\omega$  — вероятность перескока иона из одного равновесного положения в другое в единицу времени;  $\omega$  определяется следующим выражением [6]:

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{\Delta G}{kT}\right), \tag{6}$$

здесь  $\nu$  — частота колебаний ионов в равновесном положении;  $\Delta G$  — энергия Гиббса, необходимая иону для преодоления потенциального барьера при перескоке.

Перепишем теперь уравнение (1) из нашей модели в терминах уравнения (6):

$$\omega = \nu \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right) = \nu \exp\left(-\frac{E_m - G^0/n}{kT}\right). \tag{7}$$

Тогда энергия активации в нашей модели равна

$$Q = E_m - G^0/n. \tag{8}$$

Из этого выражения уже видно, что энергия активации будет слабо зависеть от температуры  $G^0/n \approx \text{const}$ , но значительно — от величины внешнего электрического поля  $E$ , пропорционального  $E_m$ . Из формулы (8) вытекает также, что энергия активации ионного транспорта будет увеличиваться с увеличением концентрации  $n$  примеси (в нашем случае оксида алюминия), что и наблюдается в наших экспериментах.

При малых электрических полях выражение (8) можно записать так:

$$Q \approx -\Delta G^0. \quad (9)$$

Уравнение (9) показывает, что энергия активации главным образом зависит от величины энергии Гиббса основного вещества (композиата). Сказанное иллюстрирует таблица.

Т а б л и ц а

**Энергия Гиббса и энергия активации ионного транспорта щелочных и щелочноземельных сульфатов в низкотемпературной области**

Химическая формула	Энергия Гиббса, $-G^0$ , кДж/моль	Энергия активации, эВ
$\text{Li}_2\text{SO}_4$	1321	0,56
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	1270	0,60
$\text{K}_2\text{SO}_4$	1320	0,80
$\text{Rb}_2\text{SO}_4$	1317	0,76
$\text{Cs}_2\text{SO}_4$	1324	0,82
$\text{BeSO}_4$	1074	0,48
$\text{MgSO}_4$	1166	0,52
$\text{CaSO}_4$	1332	0,48
$\text{SrSO}_4$	1039	1,11
$\text{BaSO}_4$	1347	0,84

Из таблицы видно, что вещества, имеющие примерно близкие значения энергии Гиббса, имеют и примерно одинаковые энергии активации ионного транспорта.

Поскольку для твердых растворов величина энергии Гиббса аддитивна:

$$G^0 = X_1 G_1^0 + \dots + X_n G_n^0, \quad (10)$$

где  $X_i$  —  $i$ -ая компонента раствора, то предложенная модель позволяет подбирать состав твердого раствора с малой энергией активации, т.е. высокой ионной проводимостью.

*Влияние оксидов металлов на яркость люминофоров*

Результаты проведенных нами экспериментов представлены на рисунке 7.

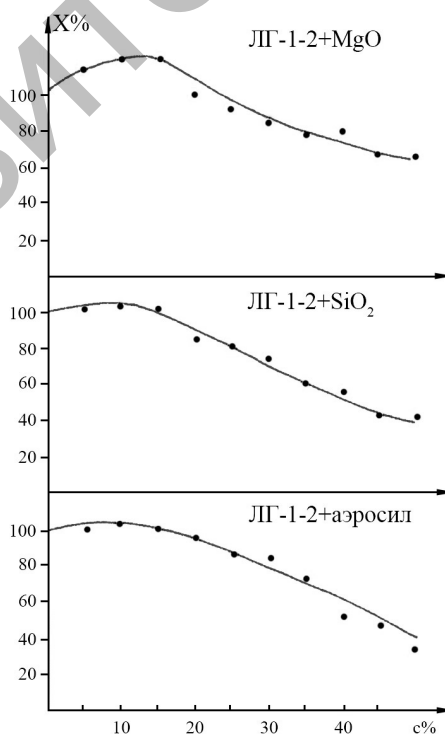


Рисунок 7. Зависимость яркости люминофора ЛГ-1–2 от концентрации оксида

Из рисунка 7 видно, что яркость люминофора возрастает при введении неактивных добавок MgO и SiO<sub>2</sub>. Затем начинается спад, что связано с уменьшением числа центров люминесценции в единице объема. Такой прием позволяет экономить дорогостоящий люминофор до 10–20 %, не снижая его светотехнических характеристик.

На рисунке 8 показана зависимость энергии активации безызлучательного перехода в центрах люминесценции от концентрации активатора в классическом люминофоре KCl-Tl.

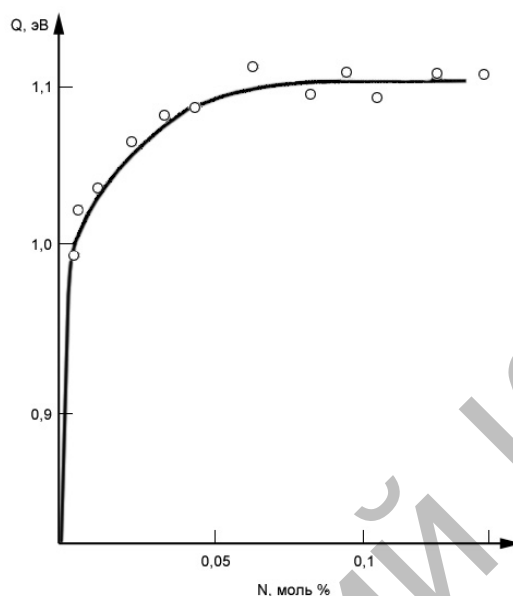


Рисунок 8. Зависимость энергии активации  $Q$  от концентрации центров люминесценции для KCl-Tl

### Заключение

Из приведенных выше результатов следует, что увеличение ионной проводимости диэлектриков и увеличение яркости свечения люминофоров связаны в основном с изменением энергии активации соответствующего процесса. Введение оксидов металлов приводит к изменению проводимости твердых электролитов и к изменению яркости свечения люминофоров. Предложенная термодинамическая модель позволяет направленно синтезировать как твердые электролиты, так и люминофоры.

*Работа выполнена по программе МОН РК 055 «Научная и/или научно-техническая деятельность», подпрограмма 101 «Грантовое финансирование научных исследований».*

### Список литературы

- 1 Liang C.C. Conduction characteristics of the lithium iodide – aluminium oxide solid electrolytes // J. Electrochem. Soc. — 1973. — Vol. 120. — P. 1289–1292.
- 2 Уваров Н.Ф. Композиционные твердые электролиты. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2008. — 258 с.
- 3 Ярославцев А.Б. Композиционные материалы с ионной проводимостью — от неорганических композитов до гибридных мембран // Успехи химии. — 2009. — Т. 78, № 11. — С. 1094–1112.
- 4 Юров В.М., Кукетаев Т.А., Литвин А.П., Сахно Т.В. Влияние неорганических добавок на свойства люминофорных покрытий: Тр. V Всесоюз. совещ. по люминесценции. — Ставрополь, 1985. — С. 75–79.
- 5 Юров В.М., Кукетаев Т.А., Литвин А.П., Сахно Т.В. Люминесцентный состав // А.с. СССР. № 4131130/26 от 08.10.86.
- 6 Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. — Т. 1. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. — 616 с.
- 7 Иванов-Шниц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела. — Т. 2. — СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2010. — 998 с.
- 8 Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. Размерные эффекты в химии гетерогенных систем // Успехи химии. — 2001. — Т. 70(4). — С. 307–329.
- 9 Альмухаметов Р.Ф. Структурные и кристаллохимические аспекты быстрого ионного переноса в твердых электролитах: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Уфа, 2006. — 214 с.
- 10 Maier J. Surface induced effects in the Space charge region and the enhancement of ionic conductivity of two-phase systems // Phys. Status Solidi. — 1984. — Vol. 123, № 1. — P. K89–K91.

- 11 Maier J. *Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids*. — Wiley, 2004. — 538 p.
- 12 Nastasi M., Maier J.W., Hirvonen J.K. *Ion-solid interactions: fundamentals and applications*. — Cambridge University Press, 2004. — 540 p.
- 13 Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твердых телах. — М.: МИСИС, 2005. — 362 с.
- 14 Dieterich W., Durr O., Pendzig P. et al. Percolation concepts in solid state ionics // *Physica*. — 1999. — A266. — P. 229–237.

О.С.Халенов, В.М.Юров, В.А.Колесников

### Диэлектриктердің электрлік және оптикалық қасиеттеріне металдар оксидтерінің әсері

Мақалада бір және сондай қоспаның кесімді әсерімен екі түрлі үдерістің салыстыруы өткізілген. Бірінші үдеріс металдар оксидтарын енгізу кезінде көптеген диэлектриктер иондық өткізгіштерінің жылдам көбеюімен, ал екіншісі люминофорлар жарықтануының ұлғаюымен байланысты. Бірінші үдерісті негізінен композитті электролиттағы сорбициялық үдерістердің Майер теориясының негізінде суреттейді. Энергиялар үдерісінің белсенділігінің өзгеруімен байқалатын термодинамикалық үлгі ұсынылған. Ол қатты электролиттің және люминофордың синтезін мақсатты бағытта өткізуге мүмкіндік береді.

O.S.Halenov, V.M.Yurov, V.A.Kolesnikov

### Influence metal oxide on the electrical and optical properties of the dielectric

In this paper a comparison of two different processes, due to the influence of one and the same type of impurities. The first process is associated with a sharp increase in the ionic conductivity of dielectrics with the introduction of many metal oxides. The second process involves increasing the brightness of phosphors as the introduction of metal oxides. The first process is usually described by the theory of Mayer sorption processes in composite electrolytes. A thermodynamic model that relates the observed phenomena with changes in the activation energy of the process. The proposed model allows us to consistently pursue the synthesis of solid electrolytes and phosph.

#### References

- 1 Liang C.C. *J. Electrochem. Soc.*, 1973, 120, p. 1289–1292.
- 2 Uvarov N.F. *Composite solid electrolytes*, Novosibirsk: Publishing House of SB RAS, 2008, 258 p.
- 3 Yaroslavtsev A.B. *Successes Chemistry*, 2009, 78, 11, p. 1094–1112.
- 4 Yurov V.M., Kuketaev T.A., Litvin A.P., Sahno T.V. *Proceedings of V All-Union Meeting on luminescence*, Stavropol, 1985, p. 75–79.
- 5 Yurov V.M., Kuketaev T.A., Litvin A.P., Sahno T.V. *Luminescent composition*, AS USSR, № 4131130/26 from 08/10/86.
- 6 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, vol. 1, St. Petersburg: St. Petersburg University Press, 2000, 616 p.
- 7 Ivanov-Shits A.K., Murin I.V. *Ionic solids*, vol. 2, St. Petersburg: St. Petersburg University Press, 2010, 998 p.
- 8 Uvarov N.F., Boldyrev V.V. *Successes Chemistry*, 2001, 70(4), p. 307–329.
- 9 Al'mukhametov R.F. *Structural and crystal chemical aspects of fast ion transport in solid electrolytes*, Dis. of the dr. of physical and mathematical sci., Ufa, 2006, 214 p.
- 10 Maier J. *Phys. Status Solidi*, 1984, 123, 1, p. 89–91.
- 11 Maier J. *Physical Chemistry of Ionic Materials: Ions and Electrons in Solids*, Wiley, 2004, 538 p.
- 12 Nastasi M., Maier J.W., Hirvonen J.K. *Ion-solid interactions: fundamentals and applications*, Cambridge University Press, 2004, 540 p.
- 13 Bokshstein B.S., Yaroslavtsev A.B. *The diffusion of atoms and ions in solids*, Moscow: MISA, 2005, 362 p.
- 14 Dieterich W., Durr O., Pendzig P. et al. *Physica*, 1999, A266, p. 229–237.