

04,08

## Концентрационная и температурная зависимости энергии миграции кислорода в стабилизированном иттрием диоксиде циркония

© Н.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Д.Л. Савина, И.А. Даниленко

Донецкий физико-технический институт им. А.А. Галкина НАН Украины,  
Донецк, Украина

E-mail: nvt1976@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 марта 2011 г.)

Исследована ионная проводимость диоксида циркония с различным содержанием стабилизирующей примеси иттрия методом импедансной спектроскопии в температурном диапазоне 300–910°C. Обнаружено отклонение температурной зависимости проводимости в „объеме“ кристаллита от уравнения Аррениуса. Проведена квантово-механическая оценка влияния содержания иттрия на барьер миграции кислородной вакансии в зависимости от ее расстояния до иттрия. Предложен двухбарьерный механизм зависимости энергии миграции кислорода от содержания иттрия в диоксиде циркония, обусловленный захватом анионных вакансий иттрием. Получены аналитические зависимости концентрации свободных (активных) анионных вакансий и энергии активации ионной проводимости от температуры и содержания стабилизирующей примеси.

Как известно, ионная проводимость стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) связана с образованием пропорционального количества кислородных вакансий [1] в результате зарядовой компенсации примесных атомов. Проводимость имеет максимум при содержании примесных атомов около 8 mol.%  $Y_2O_3$ , а далее уменьшается, несмотря на увеличение количества примеси [2]. Природа уменьшения проводимости еще не ясна в деталях. Эту особенность объясняют влиянием межкристаллитных границ, захватом анионных вакансий катионной стабилизирующей примесью [3], повышением энергетического барьера для скачка вакансий при связывании их в кластеры и ассоциации [4]. Соответственно энергия активации вакансии складывается из энергии выхода вакансии из кластера и энергии миграции вакансии, которые имеют величины  $E_a \sim 0.52$  eV и  $E_m \sim 0.73$  eV [5], а по другим данным [6] приблизительно на 0.45 eV меньше. Значительное различие величин энергии активации, возможно, объясняется тем, что они приведены без привязки к конкретной температуре эксперимента.

Компьютерное моделирование окружения кислородной вакансии YSZ [7] показало, что вакансии предпочитают иттрий в качестве первого соседа или локализуются в позиции второго ближайшего соседа относительно иона  $Y^{3+}$ . По другим данным [8], вакансии кислорода в YSZ не делают предпочтения между цирконием и иттрием как первыми соседями. В работе [9] показана возможность объяснения особенностей ионной проводимости YSZ без введения предположения о кластеризации вакансий. Расчет энергетических характеристик одиночных кислородных вакансий вблизи ионов циркония и примеси показал, что миграция ионов кислорода представляет собой двухступенчатый процесс, состоящий из формирования „активных“ кислородных вакансий, образующихся при перемещении атома кислорода из окружения циркония в окружение атома примеси, и пе-

рескоков ионов кислорода из одной „активной“ вакансии в другую, с суммарной энергией активации 1.0–1.5 eV.

Анализ литературных данных показал, что в настоящее время недостаточно учитывается влияние внешней температуры на процессы ассоциации дефектов и распределения вакансий вблизи ионов иттрия и циркония. Эти процессы являются температурно-зависимыми и определяют поведение ионной проводимости в YSZ при вариациях внешней температуры и содержания примеси.

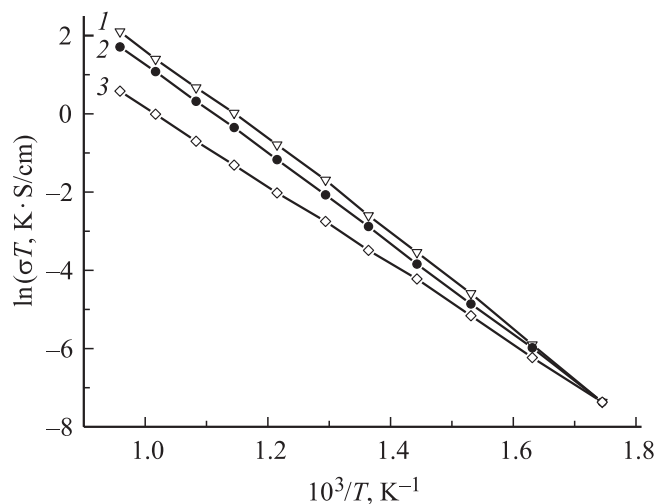
Настоящая работа выполнена с целью учета температурного вклада в энергию активации ионной проводимости и уточнения механизма миграции кислородных вакансий в YSZ. Для определения величины энергии активации проводимости использован метод импедансной спектроскопии, что позволило разделить вклады объема кристаллита и межкристаллитных границ в ионную проводимость, а также выполнено компьютерное моделирование влияния иона иттрия на энергию миграции иона кислорода. Квантово-механическая оценка с использованием полуэмпирических методов сильной связи позволила уточнить механизм захвата кислородных вакансий атомами примеси, описанный ранее в работе [3].

Керамические образцы для измерения импедансных спектров были изготовлены из нанодispersных порошков диоксида циркония с добавками  $Y_2O_3$  в количестве 4–16 mol.%. Порошки получены методом химического соосаждения с последующим воздействием физических факторов: термической, ультразвуковой и микроволновой обработки. Из порошка компактировались таблетки, которые спекались при температуре 1500°C в течение 2 h в воздушной среде. Подробные характеристики дефектов кристаллической структуры таких образцов приведены в работе [10].

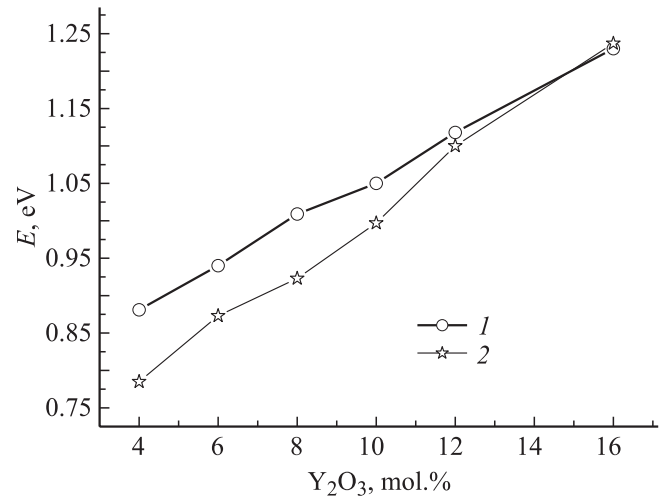
Частотные зависимости (в диапазоне 1 Hz–3 MHz) мнимой и действительной составляющих комплексного сопротивления образцов регистрировали с помощью

виртуального измерителя параметров импеданса [11] при фиксированных температурах эксперимента в интервале 300–910°C. При расшифровке спектров импеданса измерительную ячейку с образцом моделировали эквивалентной электрической схемой, состоящей из элементов постоянной фазы и элемента Варбурга, соединенных последовательно (модель Войта). Параметры импеданса находили путем подгонки модельного и экспериментального спектров импеданса с помощью компьютерной программы. Удовлетворительное совмещение спектров наблюдалось при некотором наборе значений параметров импеданса. Параметры, отображающие „объемную“ и „межкристаллитную“ проводимости образцов, были использованы для вычисления удельной проводимости  $\sigma_g$  по формуле  $\sigma_g = L/R_g S$ , где  $L$  — длина образца,  $S$  — площадь поперечного сечения образца,  $R_g$  — параметр импеданса.

На рис. 1 показаны результаты вычисления ионной проводимости в „объеме“ кристаллита  $\sigma_g$  для трех образцов YSZ с различным содержанием  $Y_2O_3$ . Для удобства сравнения графики функции  $\ln(\sigma T)$  от обратной абсолютной температуры эксперимента ( $1/T$ ) были нормированы при температуре 300°C. В этих координатах они имеют различный наклон и заметное нелинейное поведение, т.е. обнаруживают отклонение от феноменологического уравнения Арренуса, в соответствии с которым наклон графиков определяет энергию активации ионной проводимости. Вычисленные величины энергии активации ионной проводимости  $E$  в зависимости от процентного содержания  $Y_2O_3$  для двух температур показаны на рис. 2. При сравнительно низкой температуре эксперимента 380°C ее значение почти линейно увеличивает от 0.88 до 1.23 eV при изменении содержания  $Y_2O_3$  от 4 до 16 mol.%. Эти величины согласуются с данными [12], полученными при измерениях на постоянном токе, и данными Luo [13], полученными из импедансных измерений.



**Рис. 1.** Нормированные температурные зависимости проводимости в „объеме“ кристаллов образцов диоксида циркония, содержащего 10 (1), 8 (2) и 4 mol.% (3) оксида иттрия.



**Рис. 2.** Зависимость энергии активации ионной проводимости в „объеме“ кристаллитов YSZ от содержания  $Y_2O_3$  (4, 6, 8, 10, 12 и 16 mol.%) при температурах эксперимента 380 (1) и 770°C (2).

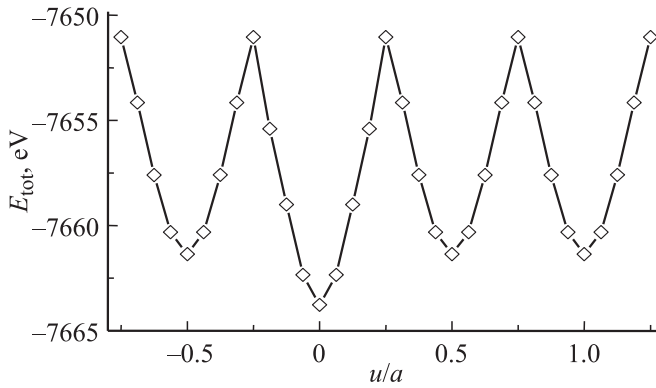
При более высокой температуре эксперимента (770°C) энергия активации ионной проводимости существенно меньше в диапазоне содержания  $Y_2O_3$  4–10 mol.% (0.78 eV при 4 mol.%  $Y_2O_3$ ) и мало меняется (находится в пределах погрешности измерений) при содержании примеси 12–16 mol.%. Наличие температурной зависимости энергии активации явно указывает на неоднозначный (состоящий из нескольких ступеней) механизм кислород-ионной проводимости в YSZ.

Квантово-механическое моделирование вакансионного механизма миграции иона кислорода в „объеме“ кристаллита YSZ проведено по методу, изложенному ранее в нашей работе [14] по моделированию электронной структуры 26  $d$ -элементов примеси и энергии активации диффузии кислорода в диоксиде циркония. Использована кристаллическая ячейка кубической фазы YSZ с анионной вакансией, соответствующей химической формуле  $Zr_7YO_{15}$ . Кристаллы  $Zr_7YO_{15}$ , конечно, гипотетические и, кроме того, обладают периодичностью расположения вакансий и примесных атомов (которые в действительности распределены в пределах подрешетки статистически).

В теории  $spd$ -связанных систем электронные собственные состояния записываются в виде слагаемых базисного набора, состоящего из одного  $s$ -состояния и пяти  $d$ -состояний на каждом атоме циркония и иттрия, а также трех  $p$ -состояний на каждом атоме кислорода. Для нахождения собственных функций и собственных значений электронной системы необходимо диагонализировать симметричную матрицу  $H_{\mu\nu}$ .

$$\sum_{\nu}^n (H_{\mu\nu} - \delta_{\mu\nu} E_{\alpha}) c_{\nu\alpha} = 0, \quad \alpha = 1, 2, \dots, n,$$

где  $c_{\nu\alpha}$  — одноэлектронные решения уравнения для ячейки,  $H_{\mu\nu}$  — матричные элементы между атомны-



**Рис. 3.** Изменение полной энергии системы при смещениях  $u$  атомов кислорода, обеспечивающих (слева направо) захват активной кислородной вакансии иттрием, ее освобождение и дальнейшую миграцию. За нуль смещения принято межузельное положение атома кислорода на ближайшем расстоянии от иттрия, равно  $\sqrt{2}a/4$ .

ми орбиталями ближайших соседних атомов,  $E_\alpha$  — одноэлектронные собственные значения энергий ячейки. Полная энергия всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей вычислялась при различном смещении атома кислорода из идеальных положений в межузельные в направлении вакантного узла на различных расстояниях от примесного иттрия. Оценка энергии системы представлена как сумма энергий всех занятых одноэлектронных молекулярных орбиталей.

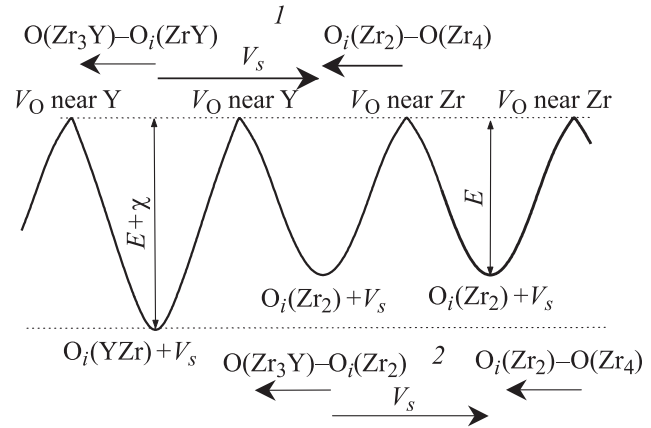
$$E_{\text{tot}} = \sum n_\alpha E_\alpha,$$

где  $E_\alpha$  — одноэлектронная энергия  $\alpha$ -орбитали,  $n_\alpha$  — число заполнения  $\alpha$ -орбиталей.

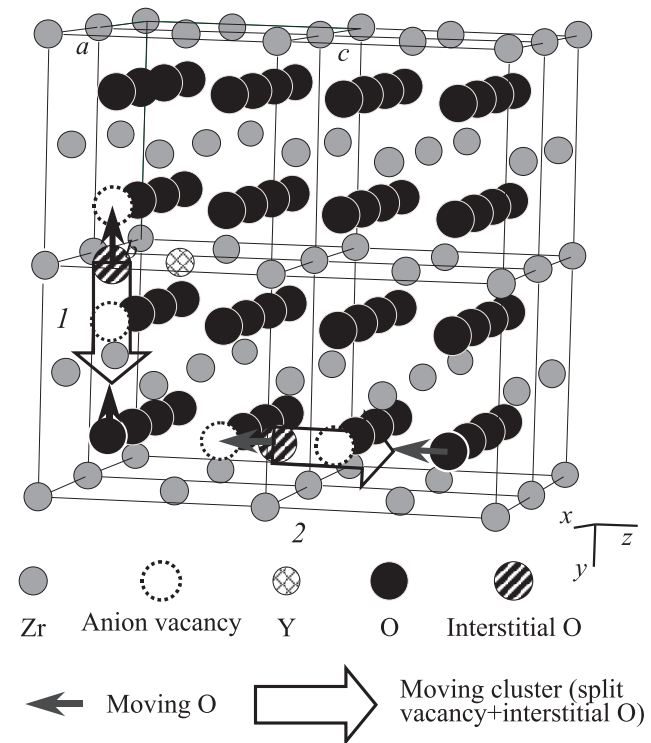
Мы установили, что зависимость полной энергии от смещения атомов кислорода носит немонотонный характер. Изменение полной энергии системы при смещении  $u$  представлено на рис. 3. Схемы формирования активной кислородной вакансии и расположения атомов в кубическом YSZ приведены на рис. 4 и 5. Минимум полной энергии кристалла с анионной вакансией достигается, когда она расщепляется на две с образованием межузельного кислорода в седловой точке между двумя соседними пустыми узлами кислородной подрешетки.

Наши расчеты показали, что величина миграционного барьера для анионной вакансии зависит от расстояния до примесного атома. Как и в [9], кислородная вакансия, соседствующая с атомом примеси, может двигаться вокруг этого атома с преодолением некоего миграционного барьера. При этом величина полной энергии при каждом равновесном положении вакансии, естественно, одна и та же. Однако такие движения кислородных вакансий вокруг примесного атома, как справедливо отмечалось в [9], не могут быть ответственны за сквозную ионную проводимость, поскольку при этом не происходит перемещения ионов кислорода из одной части кристалла в другую. Кроме того, следует отметить, что в отличие

от [9] наши расчеты показывают, что при движении вокруг примесного атома миграционный барьер выше, чем при движении сквозь циркониевое окружение. Для осуществления сквозной проводимости необходимо наличие анионных вакансий вблизи атомов циркония. Эти вакансии названы в [9] активными, потому что именно они отвечают за направленный перенос ионов кислорода. Как показали наши расчеты, перемещение анионной вакансии на место ближайшего соседа примесного ит-



**Рис. 4.** Схема формирования активной кислородной вакансии (процесс 1) и перескока атома кислорода между активными вакансиями (процесс 2).



**Рис. 5.** Схема расположения атомов в кубическом YSZ. Стрелками показаны процессы движения ионов кислорода при образовании активной вакансии (1) и миграции, ответственной за электрическую проводимость (2).

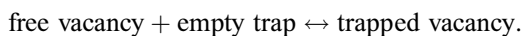
трия приводит к понижению полной энергии кристалла. Естественно, что обратное освобождение вакансии из примесной ямы приводит к повышению полной энергии кристалла. Это повышение полной энергии и составляет величину энергии освобождения анионной вакансии от иттрия и превращения ее в активную.

Следует отметить, что обсуждаемое в [9] различие механизмов ионной проводимости, учитывающих образование кластера в составе двух анионных вакансий и межузельного кислорода между ними и связывание одиночных расщепленных кислородных вакансий атомами стабилизирующей примеси, становится терминологическим.

Для уточнения влияния температуры и концентрации иттрия на энергию активации ионной проводимости по анионно-вакансионному механизму в приближении не взаимодействующих между собой анионных вакансий рассмотрим полученное в работе [3] выражение для удельного электрического сопротивления твердого тела  $\rho$

$$\rho/T = \{ak/8c_0e^2\nu \exp(S/k)\}(c_v/c_0)^{-1}\{\exp(E/kT)\}, \quad (1)$$

где  $T$  — абсолютная температура,  $a$  — постоянная кристаллической решетки,  $k$  — постоянная Больцмана,  $e$  — заряд электрона,  $\nu$  — частота колебаний иона кислорода ближайшего соседа анионной вакансии,  $S$  — энтропия активации движения анионной вакансии,  $E$  — энтальпия активации миграции анионной вакансии,  $c_0$  — концентрация вакансий,  $c_v$  — концентрация свободных (активных [9]) вакансий,  $c_t$  — концентрация вакансионных ловушек. Тогда концентрация захваченных вакансий равна  $c_0 - c_v$ , концентрация пустых ловушек составит  $c_t - (c_0 - c_v)$ , а доля свободных вакансий —  $c_v/c_0$ . Процесс захвата анионных вакансий ловушками опишем реакцией



Применяя закон действующих масс, авторы работы [3] получили соотношение

$$\frac{c_0 - c_v}{c_v(c_t - c_0 + c_v)} = K = z \exp(\xi/kT) \\ = z \exp(\eta/kT) \exp(\chi/kT) = K_0 \exp(\chi/kT), \quad (2)$$

где  $K$  — константа равновесия,  $z$  — число различных ориентаций комплекса ловушка–вакансия,  $\xi$  — свободная энергия Гиббса процесса захвата,  $\eta$  — энтропия захвата,  $\chi$  — энтальпия захвата. Из этого соотношения, не делая приближений, используемых в [3], получаем для концентрации свободных вакансий  $c_v$  следующее выражение:

$$c_v = \frac{\sqrt{1 + 2K(c_t + c_0) + K^2(c_t - c_0)^2} - 1 - K(c_t - c_0)}{2K}. \quad (3)$$

Для упрощения этого выражения нам необходимо оценить относительную концентрацию ловушек  $c_t$  и вакансий  $c_0$ . Как показывают наши квантово-механические оценки и экспериментальные данные [1] о зависимости концентрации анионных вакансий от концентрации стабилизирующей примеси, наиболее подходящим кандидатом для центра захвата является ион  $Y^{3+}$ . Его электрический заряд и размеры относительно иона  $Zr^{4+}$  создают электростатическое и упругое поля, способные притянуть анионную вакансию [3]. В настоящей работе будем считать количество анионных вакансий равным числу стабилизирующих примесных атомов, играющих еще и роль вакансионных ловушек. Тогда долю свободных вакансий  $c_v/c_0$  можно описать выражением

$$(c_v/c_0) = \{(1 + 4Kc_t)^{0.5} - 1\}(2Kc_t)^{-1}. \quad (4)$$

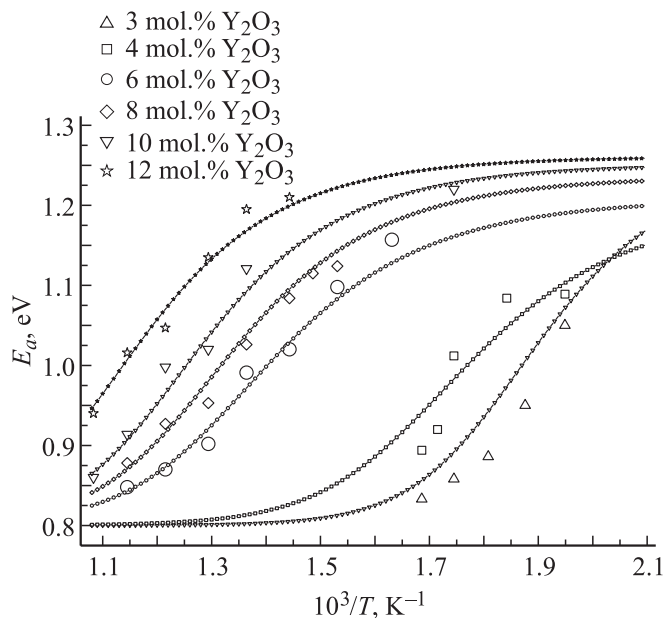
Подставляя (4) в (1), можно получить зависимость ионной проводимости от температуры

$$\sigma T = \frac{1}{Ac_tK_0} \exp\left(-\frac{E + \chi}{kT}\right) \left[\sqrt{1 + 4c_tK_0 \exp\left(\frac{\chi}{kT}\right)} - 1\right]. \quad (5)$$

Полученное выражение отличается от уравнения Аррениуса сложно зависящим от температуры множителем в квадратных скобках. Отличается оно и от суммы двух уравнений Аррениуса для удельного сопротивления из работы [3]. Для сравнения наблюдаемых температурных зависимостей энергии активации ионной проводимости „объема“ кристаллитов для образцов с различным содержанием примеси  $Y_2O_3$  возьмем первую производную от натурального логарифма выражения (5) по обратной температуре. Эта производная, взятая с обратным знаком и умноженная на константу Больцмана, будет представлять эффективную энергию активации ионной проводимости при данной температуре

$$E_a(T, c_t) = E + \chi - \chi \\ \times \frac{2K_0c_t \exp\left(\frac{\chi}{kT}\right)}{\sqrt{1 + 4c_tK_0 \exp\left(\frac{\chi}{kT}\right)} \left[\sqrt{1 + 4c_tK_0 \exp\left(\frac{\chi}{kT}\right)} - 1\right]}. \quad (6)$$

Анализ выражения (6) показывает, что температурная зависимость энергии активации носит ступенчатый характер, имеет участки слабой зависимости от температуры при относительно низких (200–300°C) и высоких (500–700°C) температурах. При высоких температурах влияние примеси менее существенно и энергия  $E_a \approx E$ . При низких температурах энергия активации возрастает до  $E_a \approx E + \chi/2$  и остается зависимой от содержания стабилизирующей примеси. Переходная область, в которой энергия активации сильнее зависит от температуры, смещается в зону высоких температур с увеличением содержания примеси. Эти выводы качественно подтверждаются нашими экспериментальными данными. На рис. 6 линиями показаны рассчитанные по формуле (6) величины энергии активации проводимости



**Рис. 6.** Температурная зависимость энергии миграции кислорода в образцах YSZ с различным содержанием примеси  $Y_2O_3$ , вычисленная по формуле (6) (линии) и на основе импедансных данных (точки).

при изменении температуры эксперимента и содержания  $Y_2O_3$ . Точками представлены экспериментальные данные для переходной области, в которой эти параметры существенно влияют на величину энергии активации ионной проводимости. Наблюдается удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных данных для образцов кубической фазы — как монокристаллического с 12 mol.%, так и поликристаллических, содержащих 8–10 mol.% стабилизирующей примеси. Несколько худшее совпадение теоретических и экспериментальных точек для образцов, содержащих 3 и 4 mol.%  $Y_2O_3$ , возможно, объясняется полифазностью этих образцов — наличием в них преимущественно тетрагональной фазы.

## Список литературы

- [1] В.И. Александров, Г.Е. Вальяно, Б.В. Лукин. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **12**, 273 (1967).
- [2] P. Aberland, J.F. Baumard. Phys. Rev. B **26**, 1005 (1982).
- [3] J.E. Bauerle, J.J. Hrizo. Phys. Chem. Solids **30**, 565 (1969).
- [4] J.D. Solier, I. Cachadina, A. Dominques-Rodrigues. Phys. Rev. B **48**, 3704 (1993).
- [5] I. Cachadina, J.D. Solier, A. Dominques-Rodrigues. Phys. Rev. B **52**, 10 872 (1995).
- [6] Y. Oishi, K. Ando. NATO ASI. Ser. B **129**, 189 (1985).
- [7] X. Li, B. Hafskjold. J. Phys.: Cond. Matter **7**, 1255 (1995).
- [8] M. Kilo, R.A. Jackson, G. Borchardt. Phil. Mag. **11**, 3309 (2003).
- [9] В.Г. Заводинский. ФТТ **46**, 441 (2004).
- [10] J. Cizek, O. Melikhova, I. Prochazka, J. Kuriplach, R. Kuzel, G. Brauer, W. Anwand, T. Konstantinova, I. Danilenko. Phys. Rev. B **81**, 024 116 (2010).

- [11] Ю.З. Агамалов, Д.Ф. Бобылев, В.Ю. Кнеллер. Датчики и системы **5**, 14 (2004).
- [12] R.E.W. Casselton. Phys. Status Solidi A **2**, 571 (1970).
- [13] J. Luo, D.P. Almond, R. Stevens. J. Am. Ceram. Soc. **83**, 1703 (2000).
- [14] V. Tokiy, T. Konstantinova, D. Savina, N. Tokiy. Computational modeling and simulation of materials II. Advances in Science and Technology. V. 36 / Eds P. Vincenzini, A. Lami. Techna Srl, Italy (2003). P. 121.