

04,08

Роль акцепторной примеси в переносе протонов в протонпроводящих оксидах

© М.З. Урицкий, В.И. Цидильковский

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,
Екатеринбург, Россия
E-mail: umz@ihite.uran.ru

(Поступила в Редакцию 26 мая 2014 г.)

Теоретически исследовано влияние взаимодействия протонов с дефектами (акцепторными примесями, кислородными вакансиями) и между собой на перенос протонов в акцепторно-допированных протонпроводящих оксидах $A^{II}B^{IV}_{1-x}R^{III}_xO_{3-\delta}$ со структурой перовскита и оксидах $A^{III}_{2-x}R^{II}_xO_{3-\delta}$ со структурой искаженного флюорита (bixbyite). Методом Монте-Карло и аналитически рассчитаны коэффициент диффузии трейсера D^* и подвижность протонов. Показано, что взаимодействие с дефектами существенно влияет на величину и поведение коэффициентов переноса. Наиболее важную роль при этом играет взаимодействие с акцепторными примесями. Подвижность протонов значительно уменьшается уже при малом содержании допанга ($x \sim 1-3$ at.%). На зависимости протонной проводимости σ от содержания примеси могут появляться максимумы. Для оксидов с bixbyite-структурой, содержащей неэквивалентные позиции катионов, вид $\sigma(x)$ существенно зависит от распределения допанга по этим позициям. Полученные результаты позволяют интерпретировать экспериментальные данные по протонной проводимости для ряда оксидов.

Работа поддержана РФФИ (проект № 12-03-00457-а) и программой Президиума РАН № 3 (проект № 12-П-23-2006 „Изотопы водорода в оксидах“).

1. Введение

Протонпроводящие оксиды интенсивно исследуются в последнее время в связи с возможностью их использования в топливных элементах, сепараторах и сенсорах водорода и других приложениях, связанных с водородной энергетикой [1–3]. Наиболее высокой протонной проводимостью при средних и повышенных температурах обладают перовскиты семейства $A^{II}B^{IV}O_{3-\delta}$, легированные акцепторными примесями R^{III} , и родственные перовскитоподобные оксиды. Акцепторная примесь вводится в подобные соединения для создания кислородных вакансий, которые необходимы для обеспечения высокой растворимости водорода. В ряде акцепторно-допированных оксидов семейства $A^{III}_{2-x}R^{II}_xO_{3-\delta}$ (второй класс объектов, рассматриваемых в работе) также наблюдалась достаточно высокая растворимость водорода [4]. Протонная проводимость этих соединений не столь высока, как у протонпроводящих перовскитов, однако исследование этих материалов представляет значительный интерес с точки зрения изучения механизмов растворимости и миграции протонов в оксидах. В образующей их структуре имеются две неэквивалентные позиции катионных узлов, поэтому вид распределения примеси может существенно влиять на проводимость.

Протоны в рассматриваемых оксидах появляются в результате уравнивания образцов с газовой фазой, содержащей пары воды. При диссоциативном растворении молекулы воды кислород заполняет вакансии в кислородной подрешетке, а протоны локализуются в позиции вблизи ионов кислорода, образуя центры $(OH)^-$. Механизм миграции протонов достаточно сло-

жен, поскольку переход между узлами тесно связан с динамикой кристаллической матрицы, в первую очередь с динамикой ионов кислорода, между которыми происходит переход [2,5].

Отдельной проблемой при построении теории явления переноса в протонпроводящих оксидах является выяснение роли взаимодействия протонов с дефектами (примесями, вакансиями) и межпротонных корреляций. В ряде экспериментальных работ отмечалась зависимость эффективной энергии активации подвижности от содержания примеси, определяющей при заданных внешних условиях концентрации протонов и других дефектов (см. работу [2] и ссылки в ней). В некоторых протонных проводниках наблюдался максимум на зависимостях проводимости от концентрации примеси при значениях $x \sim 0.05-0.15$ (см., например, [6]). Заметим, что подобные максимумы нередко наблюдаются и в акцепторно-допированных кислородных проводниках [7].

Одной из очевидных причин зависимости коэффициентов переноса протонов от содержания допанга является возможность захвата ионов H^+ ионами акцепторной примеси, имеющими эффективный отрицательный заряд. Вывод о существовании таких ловушек в протонпроводящих оксидах был сделан на основании анализа данных различных экспериментальных методик (спиновой релаксации мюонов [8], квазиупругого рассеяния нейтронов [9] и др.). Расчеты, выполненные методами молекулярной статистики и из первых принципов, также приводят к выводу о наличии более глубоких ям для протонов на ионах кислорода вблизи примеси [10–12]. Экспериментальные и теоретические оценки в основном дают глубину ловушек $\Delta E \sim 0.2-0.4$ eV. В работе [10] для

допированного индием кубического перовскита BaZrO_3 была получена оценка $\Delta E \sim 0.2 \text{ eV}$ и с помощью метода Монте-Карло (МК) рассчитано влияние ловушек на коэффициент диффузии при одном значении содержания допанта $x = 0.05$ и температуре $T = 600 \text{ K}$. Даже при таком незначительном содержании примеси найденный коэффициент диффузии оказался почти на порядок меньше, чем в недопированном кристалле.

В настоящей работе исследовано влияние случайного потенциала, создаваемого акцепторными примесями, а также взаимодействия протонов с кислородными вакансиями и между собой на перенос протонов в оксидах со структурой перовскита и искаженного флюорита. С помощью метода МК рассчитаны коэффициенты диффузии трейсера и подвижность протонов при различной температуре, содержании примеси и кислородных вакансий. Получены также аналитические выражения для коэффициентов переноса протонов. Исследована зависимость коэффициентов от величины энергии связи протона в ловушке около примеси и интенсивности взаимодействия протонов между собой и с кислородными вакансиями, имеющими положительный эффективный заряд. С найденными значениями подвижности рассчитана протонная проводимость для нескольких оксидов и проведено сопоставление с экспериментальными результатами.

2. Модель

В работе рассматривается прыжковый перенос протонов в оксидах семейства $A^{II}B_{1-x}^{IV}R_x^{III}O_{3-\delta}$ со структурой перовскита (рис. 1) и оксидах $A_{2-x}^{III}R_x^{II}O_{3-\delta}$ со структурой искаженного флюорита („bixbyite“, — рис. 2). Протоны в подобных оксидах локализуются в одном

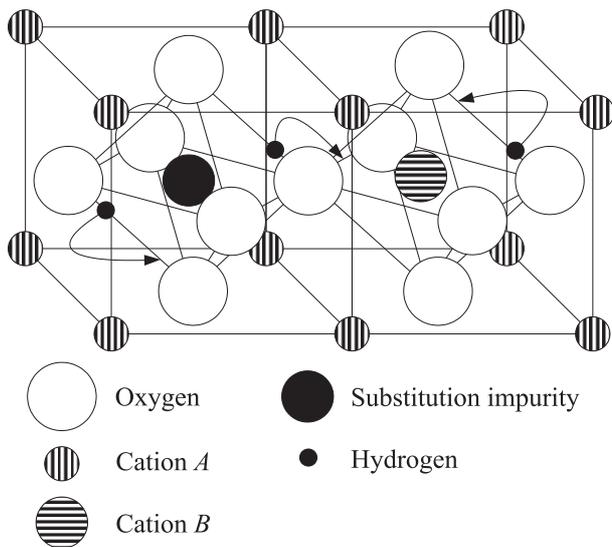


Рис. 1. Структура $AB_{1-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$ и схематическое изображение прыжков иона водорода вдали и около примесного R^{III} -иона, исполняющего роль „ловушки“.

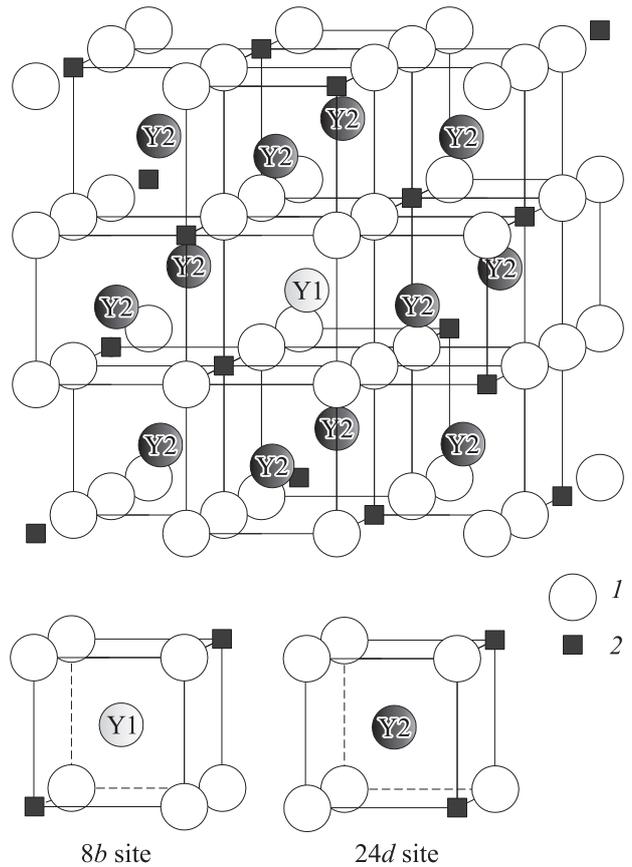


Рис. 2. Элементарная ячейка Y_2O_3 . 1 — ионы кислорода, 2 — незанятые позиции кислородной подрешетки. Y1 и Y2 — неэквивалентные узлы катионной подрешетки типа 8b и 24d соответственно.

из потенциальных минимумов вблизи ионов кислорода, отвечающих равновесным ориентациям диполей $(OH)^-$ (см., например, работы [10,11,13] и ссылки в них). Далее в соответствии с выводами большинства экспериментальных и теоретических исследований (см. работу [2] и ссылки в ней) мы полагаем, что время переориентации групп $(OH)^-$ значительно меньше характерного времени перехода протона между ионами кислорода. В этом случае для описания прыжкового переноса достаточно задать набор позиций $\{l\}$ (потенциальных минимумов) с координатами ионов кислорода в решетке и набор вероятностей прыжков W_{lm} между ближайшими соседними узлами l и m [14].

Взаимодействие протонов с ионами акцепторной примеси, имеющими положительный эффективный заряд, в работе рассматривается в рамках двухуровневой модели [14]. Мы ограничимся рассмотрением обычной формы потенциального рельефа для двухуровневой модели (рельеф 1 в [14]). Этот рельеф характеризуется одинаковой энергией вершин потенциальных барьеров для прыжков и двумя уровнями энергии дна потенциальных ям для протонов: ямы на ионах кислорода вблизи

примеси глубже на величину энергии связи протон-примесь ΔE .

Экспериментальные и теоретические оценки для протонпроводящих перовскитов в основном дают глубину ловушек $\Delta E \sim 0.2-0.4$ eV (см. работы [5,14] и ссылки в них). Результаты моделирования методом молекулярной статистики для оксида $Y_{2-x}Ca_xO_{3-\delta}$ с малым содержанием кальция (структура искаженного флюорита) также дают величину $\Delta E \sim 0.4$ eV [12]. Расчеты в работе проводились при различных реалистичных значениях ΔE .

В решетке с bixbyite-структурой ионы допанта могут находиться в неэквивалентных узлах $8b$ и $24d$ (рис. 2), и вероятности обнаружения R^{2+} в этих узлах, вообще говоря, могут различаться. Так, согласно [12], энергия замещения иттрия ионом Ca^{2+} в Y_2O_3 для узлов $8b$ меньше, чем для узлов $24d$. В работе рассмотрено два варианта распределения примеси в bixbyite-структуре: равновероятное распределение по всем катионным узлам (распределение I) и равновероятное размещение только в узлах $8b$ (распределение II).

Взаимодействие протонов между собой и с положительно заряженными кислородными вакансиями рассматривается в рамках двух простых приближений. В основном приближении (A) протон не может попасть в узел, занятый другим протоном либо кислородной вакансией. В этом приближении вероятность прыжка W_{lm} из занятого протоном узла l в узел m есть

$$W_{lm} = W_0 p_m (1 - n_m) \exp\{-U_{lm}/(kT)\}. \quad (1)$$

Здесь W_0 — множитель, имеющий размерность частоты, U_{lm} — величина барьера для прыжка $l \rightarrow m$, p_m и n_m — числа заполнения узлов ионами кислорода и протонами соответственно ($p_m = 0$ или 1; $n_m = 0$ или 1). С целью анализа возможных следствий более сильного отталкивания рассмотрено приближение B, в котором блокируются также и узлы, ближайšie к занятому протоном либо вакансией.

Если пренебречь эффектами блокировки позиций, то, воспользовавшись методом усреднения по конфигурациям окружения прыгающей частицы [15], нетрудно получить аналитическое выражение для коэффициента диффузии

$$D^* = \chi D_{\text{cub}}^* \{x_f + x_t \exp[-\Delta E/(kT)]\}. \quad (2)$$

Здесь D_{cub}^* — коэффициент диффузии меченой частицы в кубической решетке без примесных ионов, x_t и x_f — относительные заселенности „связанных“ и „свободных“ состояний (в ловушках и вдали от них) соответственно, χ — корреляционный множитель, отличный от единицы при блужданиях частиц по неполной кубической решетке. В решетке ABO_3 множитель $\chi_{ABO_3} = 1$, а в A_2O_3 , как показывают МК-расчеты, $\chi_{A_2O_3} = 0.55$.

В отсутствие блокировки узлов (или в условиях их малой заселенности) отношение $x_f/x_t = (N_f/N_t) \times \exp(-\Delta E/kT) = f(x) \exp(-\Delta E/kT)$, где N_f и N_t — числа соответствующих узлов. Зависимость $f(x)$

может быть найдена в аналитическом виде. Нетрудно показать, что для оксидов со структурой перовскита $f(x) \equiv f_{ABO_3}(x) = 1/[x(2-x)] - 1$. Для оксидов с bixbyite-структурой вид $f(x)$ зависит от типа распределения примеси по неэквивалентным позициям. Для распределений примеси типа I и II зависимость $f(x)$ имеет следующий вид: $f_I(x) = 1/[(1-x)^{-4} - 1]$ и $f_{II}(x) = 1/4x - 1$.

Поведение найденного аналитически коэффициента $D^*(x, T)$ хорошо согласуется с соответствующими МК-результатами в рассматриваемой области параметров x и $\Delta E/kT$.

В заключение раздела подчеркнем, что под трейсерами мы подразумеваем меченые частицы с той же, что у протонов, вероятностью прыжка и концентрацией; изотопные эффекты $H/D/T$, которые могут существенно сказываться как на подвижности, так и на концентрации водородных носителей [16,17], в работе не рассматриваются.

3. Методика МК-моделирования

МК-моделирование проводилось для кубических ячеек узлов $28 \times 28 \times 28$ ($7 \times 7 \times 7$ элементарных ячеек $A_{2-x}R_x^{II}O_{3-\delta}$, рис. 2) при периодических граничных условиях. Температура изменялась от 600 до 1200 К с шагом 25 К. Процесс моделирования диффузии начинался с процедуры случайного заполнения решетки примесями (для $A_{2-x}R_x^{II}O_{3-\delta}$ в соответствии с распределением I или II), кислородными вакансиями и протонами. При заполнении учитывались сформулированные выше принципы блокировки позиций; кроме того, концентрации протонов c_H , кислородных вакансий c_V и допанта x связывались стандартным условием электронейтральности

$$c_H = x - 2c_V. \quad (3)$$

Миграция протонов анализировалась после релаксации ансамбля протонов к стационарному состоянию. Коэффициент диффузии трейсера D^* определялся в результате расчета среднеквадратического смещения для ансамбля меченых частиц, а подвижность протонов μ — в результате расчета стационарного тока в системе, возникающего при наложении слабого постоянного электрического поля E . Используемые схемы и алгоритмы расчетов переноса методом МК достаточно подробно изложены в [14,18].

4. Результаты и обсуждение

1. На рис. 3 представлены рассчитанные методом МК и найденные аналитически зависимости коэффициента диффузии D^* от содержания допанта x в разных решетках. Результаты приведены для двух значений энергии связи ΔE протон-примесь (0.2 и 0.4 eV) и температур 600 и 1200 К; для bixbyite-структуры зависимости $D^*(x)$ приведены для различных типов распределения

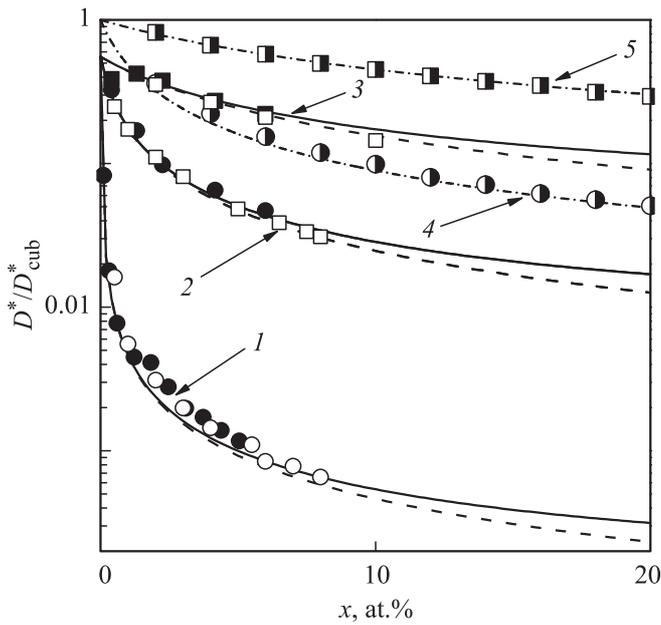


Рис. 3. Зависимости $D^*(x)$, рассчитанные методом МК в приближении А по взаимодействию (символы) и аналитически (линии) для оксидов $A_{2-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$ (1–3) и $AB_{1-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$ (4, 5). Величины $D^*(x)$ отнесены к значениям D_{cub}^* для невзаимодействующих частиц в недопированной кубической решетке при той же температуре. Зависимости $D^*(x)$ для $A_{2-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$ рассчитаны при следующих условиях: 1 — $T = 600$ К, $\Delta E = 0.4$ eV; 2 — $T = 600$ К, $\Delta E = 0.2$ eV и $T = 1200$ К, $\Delta E = 0.4$ eV; 3 — $T = 1200$ К и $\Delta E = 0.2$ eV. Темные символы и сплошные линии отвечают распределению примеси I, светлые символы и штриховые линии — распределению II в $A_{2-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$. Зависимости 4, 5 для $AB_{1-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$ рассчитаны при $\Delta E = 0.2$ eV и температурах 600 и 1200 К соответственно.

примеси. С ростом содержания примеси величина D^* уменьшается. Наиболее резко $D^*(x)$ убывает в области малых x , где примеси являются одиночными ловушками (естественно, уменьшение более выражено при более низких температурах и больших ΔE). При этом в области небольших значений $x < 0.1$ взаимодействие протонов между собой и с вакансиями, а также вид распределения примеси в оксидах с bixbyite-структурой не оказывают заметного влияния на результаты. При более высоких содержаниях допанта в $A_{2-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$ значения D^* для распределения примеси вида I несколько выше, так как при одинаковых x распределение II приводит к большему числу ловушек (в этом случае нет ионов кислорода, являющихся ближайшими соседями нескольких примесных ионов одновременно).

2. Типичное поведение эффективной энергии U_{eff} записанного в аррениусовском виде коэффициента диффузии $D^* = D_0^* \exp(-U_{eff}/kT)$ представлено на рис. 4, а, б. Энергия активации U_{eff} быстро увеличивается с ростом x в пределах, задаваемых величиной ΔE (более выражено при меньших температурах). В структуре A_2O_3 энергия активации с увеличением концентрации примеси растет быстрее, чем в ABO_3 , поскольку отношение числа ка-

тионных узлов, замещаемых примесью, к числу задействованных в диффузии протонов кислородных узлов в 2 раза больше, что увеличивает относительное число ловушек в кислородной подрешетке. Для распределения примеси II в bixbyite-решетке значения U_{eff} немного выше, чем для распределения I (зависимости 4, 5 рис. 4, а), вследствие большего эффективного числа ловушек. Этот эффект слабо заметен в области малых концентраций порядка нескольких процентов. Увеличение межпротонного отталкивания в приближениях А и В приводит к замедлению роста U_{eff} с увеличением концентрации допанта, что объясняется блокировкой ловушек носителями. Наблюдаемое в акцепторно-допированном церате бария приращение U_{eff} с ростом x [2] близко к рассчитанному для структуры перовскита при глубине ловушек $\Delta E \sim 0.2$ eV (рис. 4, б).

3. Включение в рассмотрение кислородных вакансий при соблюдении условия электронейтральности не приводит к заметному изменению величины D^* и подвижности протонов. Роль вакансий сводится к изменению числа заблокированных для протонов узлов [14]. В частности, в приближении А в соответствии с условием электронейтральности (3) концентрация заблокированных узлов $c_{block} = x - c_V = c_H + (x - c_H)/2$. Это приводит к незначительным эффектам вследствие отмеченного выше слабого влияния эффектов блокировки на величину D^* при не слишком высоком содержании допанта. Так, для структуры перовскита при температурах 1000 К в соответствии с расчетами влияние вакансий пренебрежимо мало вплоть до значений $x \sim 0.4$.

4. Рассматриваемые в работе эффекты приводят к существенно нелинейной зависимости протонной проводимости σ от концентрации акцепторных примесей. В частности, при реалистичных значениях энергетических параметров зависимость $\sigma(x)$ может иметь максимум в области небольших x . Подобные максимумы наблюдались экспериментально в ряде протонпроводящих оксидов (см., например, [2,6]).

На рис. 5 приведены зависимости $\sigma(x)$, рассчитанные для оксидов $A_{2-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$ при различной интенсивности взаимодействий и разных распределениях примеси, а также экспериментальные значения σ для твердого раствора Y_2O_3-CaO [19] (точки приведены в относительных единицах, отвечающих одному масштабу изменения теоретических и экспериментальных значений при малых x). Резкое падение проводимости $Y_{2-x}Ca_xO_{3-\delta}$ при $x > 0.015$ авторы [4] связывают с превышением границы растворимости кальция в условиях измерений. Рассчитанные значения σ относятся к переносу в объеме и соответственно в области $x > 0.015$ лежат заметно выше экспериментальных. На экспериментально наблюдаемом поведении σ в керамических образцах допированного оксида иттрия может сказываться ряд факторов, обсуждение которых выходит за рамки настоящей работы. Здесь мы хотим обратить внимание на то, что рассматриваемые эффекты обуславливают возможность нескольких типов зависимости объемной

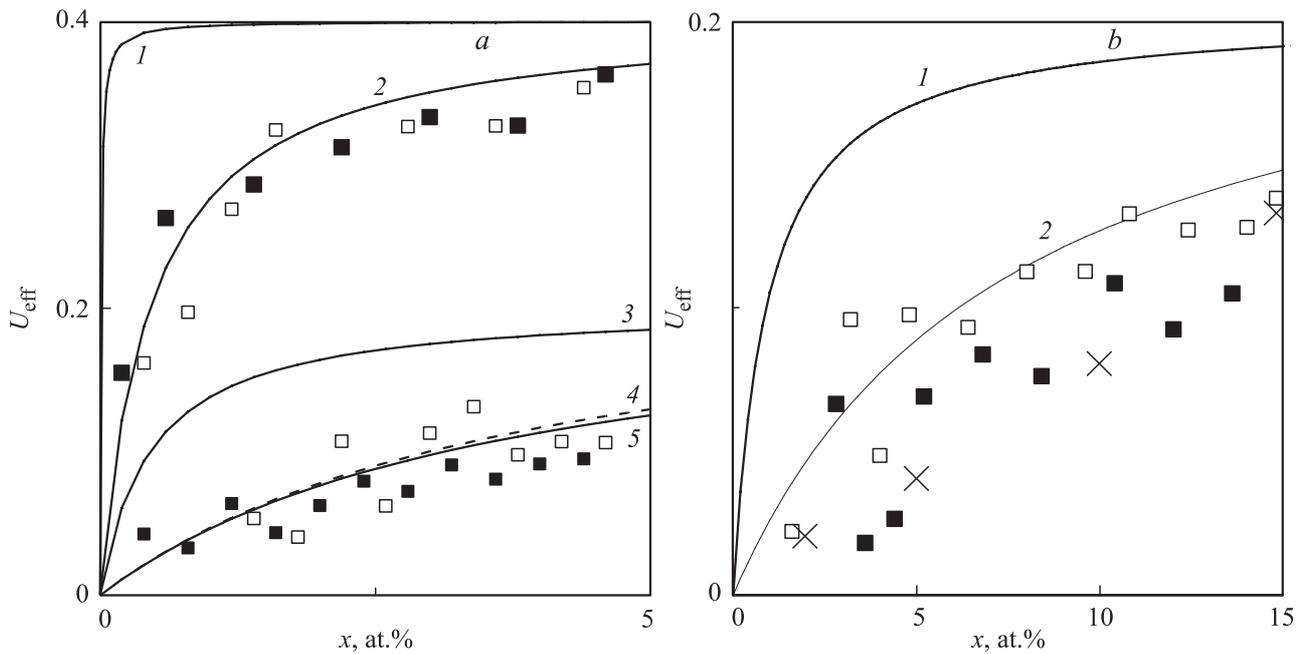


Рис. 4. *a)* Зависимости эффективной энергии активации $U_{\text{eff}}(x)$ коэффициента $D^*(x)$, отнесенного к D_{cub}^* , для оксидов $A_{2-x}R_x^{II}O_{3-\delta}$. Светлые и темные квадраты — результаты метода МК в приближениях *A* и *B* по взаимодействию соответственно. Линии 1–5 — аналитические зависимости $U_{\text{eff}}(x)$ для не взаимодействующих частиц, рассчитанные при следующих условиях: 1 — $T = 600$ К, $\Delta E = 0.4$ эВ, распределение примеси I; 2 — $T = 1200$ К, $\Delta E = 0.4$ эВ, распределение I; 3 — $T = 600$ К, $\Delta E = 0.2$ эВ, распределение I; 4 — $T = 1200$ К, $\Delta E = 0.2$ эВ, распределение II; 5 — $T = 1200$ К, $\Delta E = 0.2$ эВ, распределение I. *b)* Зависимости эффективной энергии активации $U_{\text{eff}}(x)$ коэффициента $D^*(x)$ для оксидов $AB_{1-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$. Теоретические значения отнесены к величине D_{cub}^* . Линии 1 и 2 — аналитические зависимости $U_{\text{eff}}(x)$ для не взаимодействующих частиц, рассчитанные при $\Delta E = 0.2$ эВ и температурах 600 и 1200 К соответственно. Светлые и темные квадраты — результаты метода МК в приближениях *A* и *B* по взаимодействию соответственно. Крестики — экспериментальные точки для $\text{BaCe}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ [2].

проводимости $\sigma(x)$ в оксидах с bixbyite-структурой, в том числе с максимумом в области небольших x (рис. 5). Поведение проводимости заметно зависит от распределения ионов допанта по неэквивалентным позициям. При распределении примеси типа II, для которого эффективное число ловушек больше и они распределены по кристаллу более однородно, зависимость $\sigma(x)$ может быть немонотонной. Для параметров, отвечающих рис. 5 ($T = 1075$ К и $\Delta E = 0.4$ эВ), в приближении *A* пологий максимум расположен при $x \sim 0.07$, а в приближении *B* максимум реализуется при $x \sim 0.03$. Отметим, что приведенные зависимости $\sigma(x)$ рассчитаны при максимальном содержании протонов $c_H = x$. В области повышенных температур c_H может быть заметно меньше x и зависимость $c_H(x)$ является более слабой, чем линейная [2]. Это обстоятельство в совокупности с отмеченной выше слабой зависимостью подвижности от содержания кислородных вакансий может приводить к появлению максимума на зависимости $\sigma(x)$ и для распределения I, а для распределения II сдвигать его в область меньших x и делать более выраженным.

На рис. 6 представлены зависимости $\sigma(x)$ для оксидов семейства $A^{II}B_{1-x}R_x^{III}O_{3-\delta}$, рассчитанные с использованием экспериментальных данных по растворимости водорода. В нижней части рисунка приведены экспери-

ментальные и теоретические зависимости $\sigma(x)$ для оксида $\text{SrZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$. Значения концентрации протонов, необходимые для расчетов, определялись с использованием константы растворимости водорода, найденной в [20] для $x = 0.05$. Зависимости $\sigma(x)$ приведены для значения энергии связи протон–примесь $\Delta E = 0.2$ эВ, найденного для $\text{SrZr}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{3-\delta}$ в работах [6,20]. Как и ранее для оксида иттрия, зависимости приведены в относительных единицах, отвечающих одному масштабу изменения теоретических и экспериментальных значений σ . Вид рассчитанных кривых и положение слабо-выраженного максимума $\sigma(x)$ неплохо согласуются с экспериментом.

В верхней части рис. 6 приведены рассчитанные методом МК и аналитически зависимости $\sigma(x)$ для $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. При расчетах использовались известная константа растворимости водорода для $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$ и значение энергии связи $\Delta E \sim 0.3$ эВ, характерное для этого соединения [2,5] (экспериментальные данные по зависимости объемной составляющей протонной проводимости от x для цирконата бария нам неизвестны). При температуре $T \sim 600$ К концентрация $c_H \approx x$, а с ростом температуры растворимость водорода в цирконате бария падает, и при $T \sim 1200$ К она близка к корневой: $c_H \sim \sqrt{x}$ (см., например, [2]). Это приводит к появлению максимума на зависимости $\sigma(x)$, естественно

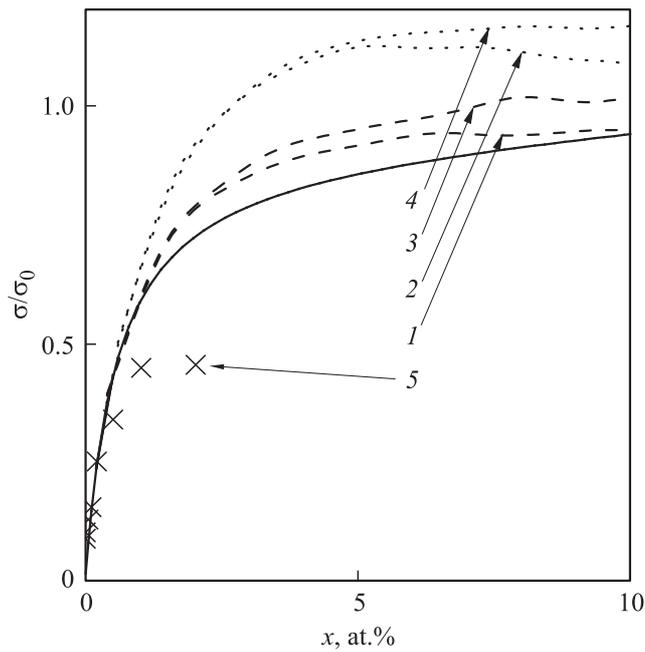


Рис. 5. Зависимость $\sigma(x)$ в оксидах $A_{2-x}R_xO_{3-\delta}$. Линии — зависимости, рассчитанные при $T = 1075$ К и $\Delta E = 0.4$ эВ. Значения $\sigma(x)$ отнесены к σ_0 — проводимости не взаимодействующих частиц при $T = 1075$ К и $x = 0.08$. Сплошная линия — аналитическая зависимость $\sigma(x)/\sigma_0$ в отсутствие межпротонных корреляций. Линии 1 и 3 рассчитаны в приближении А по взаимодействию для распределения примеси II и I соответственно, 2 и 4 — в приближении В для распределений II и I соответственно. 5 — экспериментальные точки для раствора $Y_{2-x}Ca_xO_{3-\delta}$ при $T = 1016^\circ\text{C}$ [19].

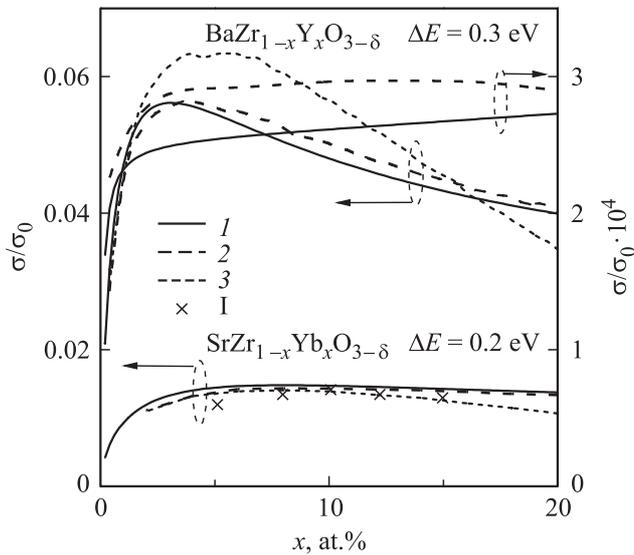


Рис. 6. Зависимость $\sigma(x)$ в перовскитах $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ и $SrZr_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$. Рассчитанные зависимости приведены для различных приближений по взаимодействию между носителями: 1 — без корреляций, 2 — в приближении А, 3 — в приближении В. Значения $\sigma(x)$ отнесены к σ_0 — проводимости не взаимодействующих частиц при $T = 1175$ К, $\Delta E = 0.2$ эВ и $c_H = 0.2$. Значения величин, рассчитанные при $T = 1175$ К, относятся к левой оси ординат, при $T = 600$ К — к правой. I — экспериментальные точки для $SrZr_{1-x}Yb_xO_{3-\delta}$ при 1173 К [6].

более выраженного при более сильных межчастичных корреляциях (рис. 6).

Таким образом, в обоих рассмотренных типах структур с ростом температуры вид $\sigma(x)$ может меняться: монотонно возрастающая зависимость $\sigma(x)$ может преобразовываться в зависимость с максимумом.

Отметим, что положения максимумов зависимости $\sigma(x)$, наблюдаемых в ряде акцепторно-допированных кислородпроводящих перовскитов [7], близки к найденным нами для протонпроводящих оксидов семейства $A^{II}B^{IV}_{1-x}R_xO_{3-\delta}$.

5. Независимый расчет величины D^* и подвижности μ позволяет найти характеризующее роль корреляций отношение Хэйвена $H = D^*/D_\sigma$, где $D_\sigma = \mu kT/q$, q — заряд протона (в отсутствие корреляций $H = 1$). Результаты показывают, что роль корреляционных эффектов для исследуемых структур в области содержания допанта в приближении А по взаимодействию (в случае *bi*byite-структуры для распределения примеси вида I) незначительна. В случае более сильных межпротонных корреляций (приближение В) отличие отношения Хэйвена от единицы более заметно: для перовскитов $H \sim 0.9$ при $x \sim 0.2$. Мы полагаем, что полученные в приближении В значения H могут использоваться для грубой оценки нижней границы величины отношения Хэйвена в рассматриваемых оксидах. Для распределения примеси II в $A_{2-x}R_xO_{3-\delta}$, когда примесные катионы размещаются по решетке более разреженно, роль корреляций более заметна: уже в приближении А величина $H \sim 0.95$ при $x = 0.03$, $T = 1200$ К. Несмотря на то что отличие H от единицы при рассмотренных условиях не слишком велико, совместное влияние эффектов межчастичного отталкивания и ловушек может проявляться в проводимости, способствуя появлению максимумов на зависимости $\sigma(x)$ (см. пункт 4). Установленное поведение отношения Хэйвена H важно для анализа экспериментальных данных по изотопным эффектам $H/D/T$ в процессах переноса в протонпроводящих оксидах (см., например, ссылки в [16,17]). В частности, результаты дают возможность анализировать собственно изотопные эффекты, отделив их от корреляционных эффектов, связанных с тем, что переносятся меченые частицы.

5. Заключение

Показано, что взаимодействие протонов с дефектами обуславливает существенную зависимость коэффициентов переноса протонов от содержания x акцепторной примеси в протонпроводящих оксидах. При характерных значениях глубины примесных ловушек коэффициент диффузии протонов значительно меньше, чем в недопированном кристалле уже при $x \sim 1-3$ at.%. Основное влияние на коэффициенты переноса оказывает взаимодействие протонов с ионами примеси, при этом существенную роль может играть характер распределения примеси. Так, в оксидах $A_{2-x}R_xO_{3-\delta}$ с двумя типами неэквивалентных узлов для катионов преимущественное

распределение примеси в позициях одного типа не только приводит к росту эффективного числа ловушек, но и увеличивает роль корреляций, связанных с блокировкой узлов. Корреляционные эффекты, обусловленные взаимодействием протонов между собой и с кислородными вакансиями, оказывают не столь существенное влияние на коэффициенты переноса протонов в области однофазности рассматриваемых твердых растворов. Вместе с тем эти эффекты в совокупности с влиянием ловушек и учетом зависимости концентрации протонов от содержания допанта могут приводить к немонотонной зависимости протонной проводимости от x . При изменении температуры характер зависимости $\sigma(x)$ может меняться. Рассчитанное поведение $\sigma(x)$ коррелирует с экспериментальными данными для рассмотренных протонпроводящих оксидов. Отношение Хэйвена H в допированных перовскитах близко к единице; в оксидах $A_{2-x}R_x^{II}O_{3-\delta}$ отличие H от единицы заметнее и более выражено при преимущественном размещении примеси в катионных узлах одного типа.

Список литературы

- [1] H. Iwahara. *Solid State Ionics* **125**, 271 (1999).
- [2] K.D. Kruer. *Ann. Rev. Mater. Res.* **33**, 333 (2003).
- [3] T. Schober. *Solid State Ionics* **162–163**, 277 (2003).
- [4] Y. Larring, T. Norby, P. Kofstad. *Solid State Ionics* **49**, 73 (1991).
- [5] M.E. Björketun, P.G. Sundell, G. Wahnström. *Phys. Rev. B* **76**, 094301 (2007).
- [6] T. Yajima, H. Suzuki, T. Yogo, H. Iwahara. *Solid State Ionics* **51**, 101 (1992).
- [7] J.A. Kilner. *Solid State Ionics* **129**, 13 (2000).
- [8] R. Hempelmann, M. Soetratmo, O. Hartmann, R. Wappling. *Solid State Ionics* **107**, 269 (1998).
- [9] C. Karmonik, T.J. Udovic, R.L. Paul, J.J. Rush, K. Lind, R. Hempelmann. *Solid State Ionics* **109**, 207 (1998).
- [10] M.E. Björketun, P.G. Sundell, G. Wahnstrom, D. Engberg. *Solid State Ionics* **176**, 3035 (2005).
- [11] M.S. Islam. *J. Mater. Chem.* **10**, 1027 (2000).
- [12] L.P. Putilov, A.N. Varaksin, V.I. Tsidilkovski. *J. Phys. Chem. Solids* **72**, 1090 (2011).
- [13] S. Matsuo, H. Yugami, M. Ishigame. *Phys. Rev. B* **64**, 024302 (2001).
- [14] V.I. Tsidilkovski, M.Z. Uritsky, A.N. Varaksin, A.Ya. Fishman. *Defect Diffusion Forum* **258–260**, 124 (2006).
- [15] А.А. Смирнов. Теория диффузии в сплавах внедрения. Наук. думка, Киев (1982). С. 92–141.
- [16] V.I. Tsidilkovski. *Solid State Ionics* **162–163**, 47 (2003).
- [17] В.И. Цидильковский, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.П. Горелов, В.Б. Балакирева. Письма в ЖЭТФ **92**, 855 (2010)
- [18] М.З. Урицкий, В.И. Цидильковский. ФТТ **45**, 961 (2003).
- [19] В.П. Горелов, В.Б. Балакирева, Ю.М. Байков, Е.К. Шалкова. *Электрохимия* **33**, 47 (1997).
- [20] T. Schober, F. Krug, W. Schilling. *Solid State Ionics* **97**, 369 (1997).