

03

## Влияние примеси лантанидов на анионную проводимость кубического диоксида циркония

© Б.И. Перекрестов, В.В. Токий, Н.В. Токий, Г.К. Волкова

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

E-mail: nvt1976@mail.ru, borperек@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 17 сентября 2013 г.)

Методом импедансной спектроскопии исследована ионная проводимость керамики на основе кубического диоксида циркония с примесью лантанидов. Обнаружено неоднозначное поведение энергии активации миграции аниона в этом материале. При высокой температуре эксперимента ( $770^\circ\text{C}$ ) величина активационного барьера миграции уменьшается с увеличением размера ионного радиуса примесного катиона, тогда как при низкой температуре ( $380^\circ\text{C}$ ) наблюдается возрастание этой величины. Рассмотрена простая упругая модель миграционного барьера аниона в кристаллите, подтверждающая результаты эксперимента при высокой температуре.

### 1. Введение

Энергетический барьер миграции аниона в диоксиде циркония существенно зависит от уровня легирования примесными алиовалентными катионами [1,2]. При некотором уровне легирования при низких и промежуточных температурах [3] начинается образование кластеров катион-вакансия, которое сопровождается повышением энергетического барьера для скачка вакансий. Соответственно полная энергия активации вакансии  $E_{\text{tot}} = E_a + E_m$  складывается из энергии связи кластера  $E_a$  и энергии миграции вакансии  $E_m$ , что приводит к нелинейной зависимости анионной проводимости в этом материале.

В работе [4] показано, что объяснить поведение ионной проводимости легированного диоксида циркония можно без предположения о кластеризации вакансий. Расчет энергетических характеристик одиночных кислородных вакансий вблизи ионов циркония и примеси показал, что миграция анионов представляет собой двухступенчатый процесс, заключающийся в формировании „активных“ кислородных вакансий при перемещении аниона из окружения циркония в окружение катиона примеси и перескоках аниона из одной „активной“ вакансии в другую, с суммарной энергией активации, зависящей от возможных взаимодействий в катионной и анионной подрешетках. По литературным данным вакансии кислорода могут быть связаны как с катионами примеси ( $\text{Y}^{3+}$ ) [5,6], так и с катионами основы ( $\text{Zr}^{4+}$ ) [7,8] или не проявляют предпочтения между ними [9].

Выполненная в работе [10] оценка влияния температуры и содержания примеси на барьер миграции анионной вакансии в зависимости от расстояния до катиона примеси подтверждает двухбарьерный механизм миграции в диоксиде циркония. В отличие от [4] эти расчеты показывают, что величина барьера миграции вакансии больше вблизи катиона примеси, а не вблизи

циркония, имеет немонотонный характер и зависит от расстояния до катиона примеси.

Исследования с различными легирующими элементами обнаружили зависимость анионной проводимости диоксида циркония от размера катиона примеси. По данным работ [11,12] проводимость была наибольшей, когда различия в размерах катиона матрицы (циркония) и катиона примеси были наименьшими. Для объяснения этого явления было высказано предположение [13], что катионы большего размера в кристаллической решетке блокируют пути мигрирующих анионов, увеличивая энтропию миграции анионов, тогда как легирование катионами меньшего размера увеличивает энергии связи катион-вакансия [14]. Это увеличение энергии связи объясняют [15] понижением потенциальной энергии деформации кристаллической решетки при внедрении вакансии кислорода в соседний узел решетки.

Известно, что внедрение примесных катионов вызывает локальные растяжения и сжатия кристаллической решетки, которые можно рассматривать как области с „положительным“ или „отрицательным“ давлением в кристаллите [16]. В рамках этих представлений особенности проводимости стабилизированного иттрием диоксида циркония (YSZ) объясняют „внутренним“ давлением, возникающим при легировании его катионами большего размера, чем у катионов циркония [17].

Появившиеся в литературе данные об увеличении анионной проводимости нанофрагментированного диоксида циркония также объясняют влиянием поверхностной энергии, связанной с поверхностным натяжением [18]. Внешнее механическое напряжение (по оценке авторов  $10^9 < \epsilon < 10^{10} \text{ N/m}^2$  для частиц диаметром  $10 < D < 100 \text{ nm}$ ) создает внутренние деформации, которые уменьшают энергетические барьеры для диффузии ионов. Фактически эта модель предполагает увеличение коэффициента диффузии анионов с ростом давления внутри кристаллита, а также увеличение проводимости тонкого слоя межкристаллитных „границ“. Однако из-

вестно [19], что высокое давление замедляет диффузию точечных дефектов в ионных проводниках, вследствие чего анионная проводимость в YSZ должна уменьшаться как в „объеме“ кристаллита, так и в межкристаллитных „границах“.

Деформация кристаллической решетки YSZ путем внедрения примеси катионов различного размера может быть использована в качестве инструмента для выявления и оценки возможного влияния „внутреннего давления“ на величину миграционного барьера аниона в этом материале. В настоящей работе рассмотрена упругая модель миграционного барьера аниона в кристаллите и выполнены экспериментальные измерения этой характеристики.

## 2. Упругая модель примеси замещения катиона в кристаллите

Рассмотрим простейшую сферическую модель кристаллита YSZ. Полагаем, что миграционный энергетический барьер аниона при достаточно высокой температуре будет определяться только изменением упругой энергии при перемещении аниона с радиусом  $R_0$  в междоузельную полость с радиусом  $R_b$ , величина которого определяется геометрическими соотношениями

$$R_b = (a/2\sqrt{2}) - R_{Zr}, \quad (1)$$

где  $a$  — постоянная элементарной кубической ячейки диоксида циркония,  $R_{Zr}$  — ионный радиус катиона циркония.

Как известно, в равновесии силы внутренних напряжений взаимно компенсированы в каждом элементе объема тела, и уравнения равновесия деформированного тела могут быть записаны в виде [20]

$$\partial\sigma_{ik}/\partial x_k = 0, \quad (2)$$

где  $\sigma_{ik}$  — компоненты тензора напряжений (в рамках линейной теории упругости изотропного тела), которые выражаются через компоненты тензора деформации  $u_{ik}$  по закону Гука [20]

$$\sigma_{ik} = Ku_{il}\delta_{ik} + 2\mu(u_{ik} - (1/3)\delta_{ik}u_{ll}). \quad (3)$$

Здесь величины  $K$  и  $\mu$  обозначают соответственно модуль всестороннего сжатия и модуль сдвига, а тензор деформации (в случае малых деформаций) определяется выражением [20]

$$u_{ik} = 0.5(\partial u_i/\partial x_k + \partial u_k/\partial x_i). \quad (4)$$

Уравнение равновесия (для случая, когда деформация вызывается приложенными к поверхности силами) имеет вид [20]

$$2(1 - \sigma)\nabla \operatorname{div} u - (1 - 2\sigma)\operatorname{rot} \times \operatorname{rot} u = 0, \quad (5)$$

где  $\sigma$  — коэффициент Пуассона, связанный с модулем всестороннего сжатия  $K$  и модулем сдвига  $\mu$  равенством

$$\sigma = (3K - 2\mu)/2(3K + \mu). \quad (6)$$

Рассмотрим сферическую модель кристаллита, в центр которого помещен узел катиона. Определим деформацию полового шара (с наружным и внутренним радиусами, равными  $D/2$  и  $R_{Zr}$  соответственно), внутрь которого вставлен сферический примесный катион радиуса  $R_R$ , давлением снаружи пренебрегаем. В сферических координатах деформация  $\mathbf{u}$  направлена везде по радиусу и является функцией только радиуса-вектора  $r$ . Поэтому  $\operatorname{rot} u = 0$ , и уравнение равновесия приобретает вид

$$\nabla \operatorname{div} u = 0. \quad (7)$$

Решение этого уравнения дает выражение для вектора деформации  $\mathbf{u}$

$$u = Ar + B/r^2, \quad (8)$$

где  $A$  и  $B$  являются постоянными. Компоненты тензора деформации и радиальное напряжение могут быть представлены в виде

$$u_{rr} = A - 2B/r^3, \quad (9)$$

$$u_{\theta\theta} - u_{\phi\phi} = A + 2B/r^3, \quad (10)$$

$$\sigma_{rr} = 3KA - 4\mu B/r^3. \quad (11)$$

Постоянные  $A$  и  $B$  можно определить с учетом граничных условий для радиального напряжения  $\sigma_{rr} = 0$  при  $r = D/2$  и вектора деформации  $\mathbf{u} = R_R - R_{Zr}$  при  $r = R_{Zr}$

$$A = 32\mu R_{Zr}^2(R_R - R_{Zr})/C, \quad (12)$$

$$B = 3KD^3 R_{Zr}^2(R_R - R_{Zr})/C, \quad (13)$$

где через  $C$  обозначена постоянная величина ( $3KD^3 + 32\mu R_{Zr}^3$ ). Тогда выражение для распределения упругих напряжений по толщине шарового слоя вокруг катиона примеси можно записать в виде

$$\sigma_{rr}^R = 96K\mu R_{Zr}^2(R_R - R_{Zr})/C - 12K\mu D^3 R_{Zr}^2(R_R - R_{Zr})/Cr^3, \quad (14)$$

$$\sigma_{\theta\theta}^R = \sigma_{\phi\phi}^R = 96K\mu R_{Zr}^2(R_R - R_{Zr})/C + 6K\mu D^3 R_{Zr}^2(R_R - R_{Zr})/Cr^3. \quad (15)$$

Из уравнений (14), (15) следует, что катион замещения создает в кристаллите однородное растяжение  $p_1$ , величина которого определяется уравнением

$$p_1 = (\sigma_{rr} + \sigma_{\theta\theta} + \sigma_{\phi\phi})/3 = 96K\mu R_{Zr}^2(R_R - R_{Zr})/C. \quad (16)$$

Из уравнения (16) следует, что в случае примеси катиона замещения, радиус которого больше радиуса катиона матрицы, величина энергетического барьера

миграции кислорода в кристаллите должна уменьшиться на величину

$$E_{\text{int}} = - \int \sigma_{ik}^R u_{ik}^b dV, \quad (17)$$

где  $u_{ik}$  — тензор деформации, возникающей в беспримесном кристаллите оксида при миграции аниона.

Подставляя полученные решения, получим энергетический барьер миграции кислорода в присутствии замещенного катиона

$$E_1 = E_m^O + E_{\text{int}} \\ = E_m^O - (\pi D^3 u_{ii}^b / 6) [96K\mu R_{Zr}^2 (R_R - R_{Zr}) / C], \quad (18)$$

где  $E_m^O$  — барьер миграции аниона в беспримесном кристаллите,  $u_{ii}^b$  — дилатация, возникающая в беспримесном кристаллите оксида при миграции аниона (активационный объем миграции кислорода).

В рамках линейной теории упругости изотропного тела поля упругих напряжений, создаваемых разными источниками, можно рассматривать независимо, используя принцип суперпозиции. Следовательно,  $N$  катионов примеси в кристаллите двухкомпонентного оксида создадут поле растягивающих напряжений  $p_{2N}$  и энергетический барьер миграции кислорода  $E_{NY}$

$$p_{2N} = N_Y 96K\mu R_{Zr}^2 (R_Y - R_{Zr}) / C, \quad (19)$$

$$E_{NY} = E_m^O - p_{2N} (u_{ii}^b \pi D^3 / 6) \\ = E_m^O - (u_{ii}^b \pi D^3 / 6) [96K\mu R_{Zr}^2 N_Y (R_Y - R_{Zr}) / C]. \quad (20)$$

Для трех компонентной системы выражения (19) и (20) примут вид

$$p_{3N} = [96K\mu R_{Zr}^2 / C] [(R_Y - R_{Zr}) N_Y + (R_R - R_{Zr}) N_R], \quad (21)$$

$$E_{YR} = E_m^O - (u_{ii}^b \pi D^3 / 6) [96K\mu R_{Zr}^2 / C] \\ \times [(R_Y - R_{Zr}) N_Y + (R_R - R_{Zr}) N_R]. \quad (22)$$

Анализ выражения (22) показывает, что энергетический барьер миграции аниона  $E_{YR}$  в кристаллите трехкомпонентного состава пропорционален количеству примеси и уменьшается, если катионы матрицы замещаются катионами большего размера.

### 3. Результаты эксперимента и обсуждение

Измерения выполнены на образцах YSZ, изготовленных по керамической технологии. Химический состав образцов ( $M_{0.02}Y_{0.06}Zr_{0.92}O_{1.92}$ , где  $M = Lu, Dy, Gd, Eu, Nd, Pr, La$ ) обеспечивал одинаковую концентрацию кислородных вакансий при заданной температуре. Уровень легирования лантанидами выбран небольшим (2 mol.%), чтобы поля упругих напряжений, создаваемых в кристаллической решетке YSZ, можно было рассматривать в рамках линейной теории упругости изотропного тела.

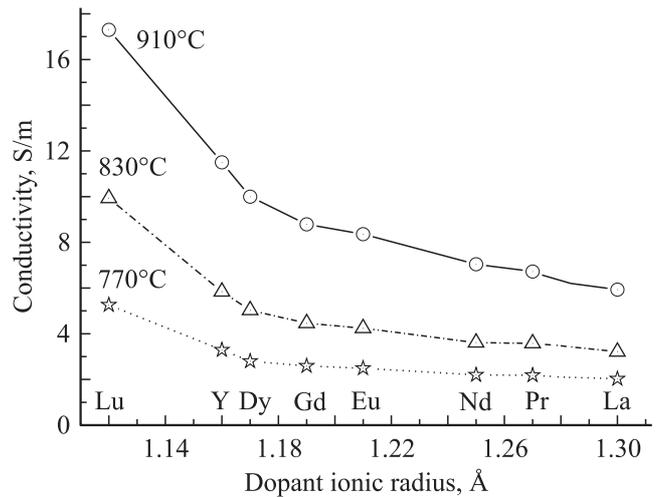
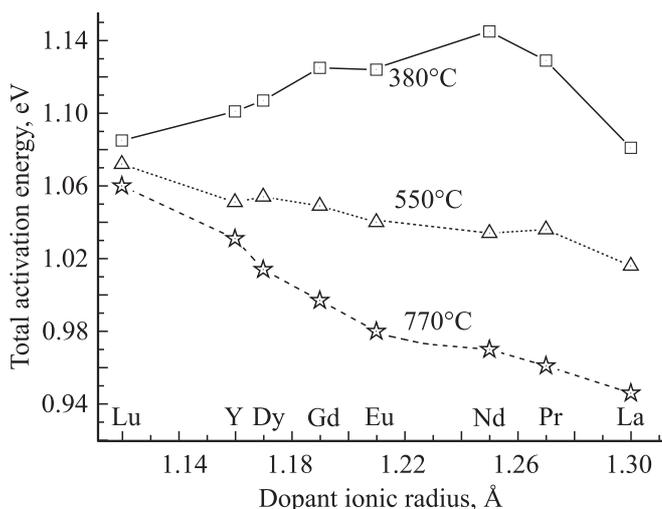


Рис. 1. Зависимость анионной проводимости от размера катиона примеси для оксидной керамики состава  $M_{0.02}Y_{0.06}Zr_{0.92}O_{1.92}$  ( $M = Lu, Y, Dy, Gd, Eu, Nd, Pr, La$ ) при температурах эксперимента 910, 830 и 770°C.

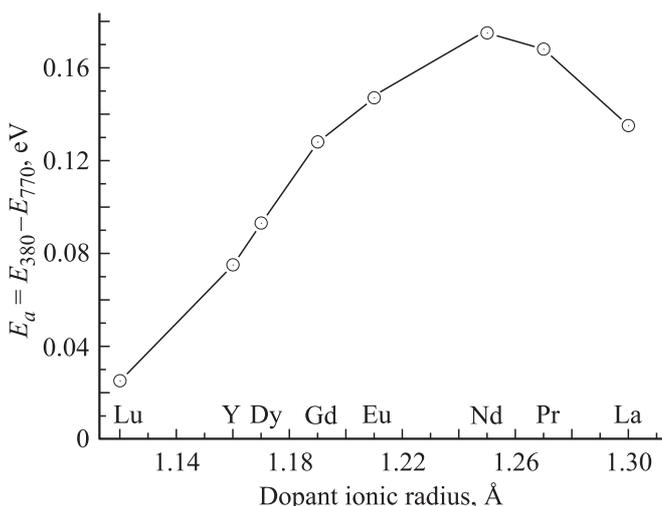
Измерения фазового состава образцов методом рентгеновской дифракции показали, что они содержат только кубическую фазу. Постоянная  $a$  элементарной ячейки кристаллической решетки почти линейно увеличивалась на 0.0162 Å (от 5.1334 до 5.1496 Å при температуре 25°C) при увеличении ионного радиуса примесного катиона на 0.18 Å в ряду от лютеция до лантана [21]. Этот факт согласуется с предсказанием теоретической модели о расширении кристаллической структуры в случае замещения катиона основы катионом с большим ионным радиусом (см. уравнения (14), (15)).

Измерения ионной проводимости образцов были выполнены методом импедансной спектроскопии, что позволило выделить из общей проводимости наиболее характерную величину — проводимость „объема“ кристаллита. С помощью измерителя параметров импеданса [22] регистрировались зависимости мнимой и действительной составляющих комплексного сопротивления образцов в диапазоне частот  $1-3 \cdot 10^6$  Hz при фиксированных температурах в интервале 260–910°C. При расшифровке спектров импеданса измерительная ячейка с образцом моделировалась эквивалентной электрической схемой, состоящей из элементов постоянной фазы и элемента Варбурга, соединенных последовательно. Путем совмещения модельного и экспериментального спектров импеданса с помощью компьютерной программы находили параметры импеданса. Параметр, отображающий резистивность „объема“ кристаллита  $R_g$ , использовался для вычисления удельной проводимости  $\sigma_g$  по формуле  $\sigma_g = L / R_g S$ , где  $L$  и  $S$  — длина и площадь поперечного сечения образца.

Результаты вычисления величины анионной проводимости „объема“ кристаллитов YSZ, легированных лантанидами, измеренные при температурах 770, 830 и 910°C, показаны на рис. 1, на котором наблюдаются участок



**Рис. 2.** Зависимость полной энергии активации миграции аниона от размера катиона примеси в керамике состава  $M_{0.02}Y_{0.06}Zr_{0.92}O_{1.92}$  ( $M = Lu, Y, Dy, Gd, Eu, Nd, Pr, La$ ) при температурах эксперимента 380, 550 и 770°C.



**Рис. 3.** Зависимость энергии связи кластера катион–вакансия от размера примесного катиона для оксидной керамики состава  $M_{0.02}Y_{0.06}Zr_{0.92}O_{1.92}$  ( $M = Lu, Y, Dy, Gd, Eu, Nd, Pr, La$ ).

существенного уменьшения проводимости (для малоразмерных катионов — лютеция и диспрозия) и участок более слабой зависимости (для больших катионов — неодима, празеодима и лантана). В отличие от литературных данных [11,12] наши результаты не показывают пропорциональной зависимости между проводимостью легированного YSZ и размером катиона примеси.

Полные энергии активации миграции аниона (кислорода)  $E_{tot}$  в легированном лантанидами образце YSZ для температур 380, 550 и 770°C были вычислены с помощью уравнения Аррениуса–Френкеля по наклону графической зависимости в координатах  $\ln(\sigma_g T)$  от  $(1/T)$ . Результаты вычисления величины  $E_{tot}$  показаны на рис. 2, на котором отчетливо видны различия в поведении  $E_{tot}$

в зависимости от размера катиона примеси и температуры эксперимента. При температуре 380°C наблюдается небольшое (от 1.085 до 1.153 eV) пропорциональное увеличение  $E_{tot}$  с ростом размера катиона примеси (от лютеция до неодима), что подтверждается литературными данными [11]. Однако повышение температуры эксперимента изменяет эту зависимость на обратную. При температуре 550°C энергия активации  $E_{tot}$  слабо зависит от размера катиона примеси, а при температуре 770°C наблюдается даже небольшое уменьшение  $E_{tot}$  с увеличением размера примесного катиона (от 1.062 eV для лютеция до 0.961 eV для празеодима). Если предположить, что при низких температурах (380°C) реализуется полная кластеризация вакансий, а при 770°C наступает полная диссоциация кластеров катион–вакансия, при которой  $E_{tot}$  представляет собой энергию миграции не связанного с катионом (свободного) аниона (при данной концентрации вакансий), то разности  $E_{380} - E_{770}$  представляют собой энергии связи кластера катион–вакансия для использованных лантанидов. Эти величины (рис. 3) пропорционально увеличиваются от 0.028 до 0.183 eV при увеличении размера катионов (от лютеция до неодима), а для катионов большего размера (празеодима, лантана) начинают уменьшаться.

На рис. 1–3 также приведены соответствующие величины, полученные для состава керамики, содержащего 8% оксида иттрия. Они укладываются на графические зависимости (в пределах погрешности измерений), несмотря на то что катион иттрия сильно отличается от катионов лантанидов по массе и заряду ядра. Этот факт оправдывает применение простой упругой модели примеси замещения катиона, учитывающей размер и концентрацию, для вычисления энергии активации миграции аниона в кристаллите диоксида циркония.

## 4. Заключение

Наши экспериментальные данные, полученные при относительно высокой температуре 700–900°C, подтверждают предсказанное простой упругой моделью уменьшение величины энергии активации миграции аниона в кристаллите. Этот факт свидетельствует об отсутствии существенного влияния „внутреннего давления“ на ионную проводимость легированного диоксида циркония.

Расхождения экспериментальных данных с предсказаниями модели при низкой температуре обусловлены, как показано в работе [10], переходом от однобарьерного механизма миграции кислорода к двухбарьерному, при котором большую роль играет взаимодействие анионной вакансии с примесными ловушками.

## Список литературы

- [1] J. Luo, D.P. Almond, R. Stevens. *J. Am. Ceram. Soc.* **83**, 7, 1703 (2000).
- [2] F.C. Fonseca, P. Muccillo. *Solid State Ionics* **166**, 157 (2004).

- [3] M.S. Khan, M.S. Islam, D.R. Bates. *J. Mater. Chem.* **8**, 2299 (1998).
- [4] В.Г. Заводинский. *ФТТ* **46**, 3, 441 (2004).
- [5] X. Li, B. Hafskjold. *J. Phys.: Cond. Matter* **7**, 1255 (1995).
- [6] W.L. Roth, R. Wong, A.I. Goldman, E. Canova, Y.H. Kao, B. Dunn. *Solid State Ionics* **18–19**, 1115 (1986).
- [7] J.P. Goff, W. Hayes, S. Hull, M.T. Hutchings, K.N. Clausen. *Phys. Rev. B* **59**, 14 202, (1999).
- [8] M. Cole, C.R.A. Catlow, J.P. Dragun. *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 507 (1990).
- [9] M. Kilo, R.A. Jackson, G. Borchardt. *Phil. Mag.* **83**, 3309 (2003).
- [10] Н.В. Токий, Б.И. Перекрестов, Д.Л. Савина, И.А. Даниленко. *ФТТ* **53**, 9, 1732 (2011).
- [11] Y. Arachi, H. Sakai, O. Yamamoto, Y. Takeda, N. Imanishi. *Solid State Ionics* **121**, 133 (1999).
- [12] J. Kimpton, T.H. Randle, J. Drennan. *Solid State Ionics* **149**, 89, (2002).
- [13] R.J. Stafford, S.J. Rothman, J.L. Routbord. *Solid State Ionics* **37**, 67 (1989).
- [14] R. Gerhardt-Anderson, A.S. Novick. *Solid State Ionics* **5**, 547 (1981).
- [15] V. Butler, C.R.A. Catlow, B.E.F. Fender, J.H. Harding. *Solid State Ionics* **8**, 109 (1983).
- [16] R. Sobczak, H. Boller, R. Bittner. *Monatsh. Chem.* **99**, 2227 (1968).
- [17] В.И. Барбашов, Ю.А. Комыса, Е.В. Несова. *ФТВД* **18**, 3, 148 (2008).
- [18] М.Д. Глинчук, П.И. Быков, Б. Хилчер. *ФТТ* **48**, 11, 2079 (2006).
- [19] А.К. Иванов-Шиц, И.В. Мурин. *Ионика твердого тела*. Т. 1. Изд-во СПГУ, СПб. (2000). 616 с.
- [20] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теория упругости*. Наука, М. (1987). 248 с.
- [21] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. *Современная кристаллография*. Т. 2. Наука, М. (1979). С. 75.
- [22] Ю.З. Агамалов, Д.А. Бобылев, В.Ю. Кнеллер. *Датчики и системы* **5**, 14 (2004).