

О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония

© В.Г. Заводинский

Институт материаловедения Хабаровского научного центра
Дальневосточного отделения Российской академии наук,
680042 Хабаровск, Россия

E-mail: vzavod@mail.ru

(Поступила в Редакцию 18 июля 2003 г.)

Метод функционала электронной плотности (в градиентном приближении) и метод псевдопотенциала использованы для изучения механизма ионной проводимости кубической фазы диоксида циркония, стабилизированного магнием и иттрием. Показано, что миграция ионов кислорода в стабилизированном диоксиде циркония представляет собой двухступенчатый процесс, выражающийся в формировании активных кислородных вакансий и перескоках ионов кислорода из одной активной вакансии в другую. Суммарная активационная энергия этих процессов равна 1.0–1.5 eV, что согласуется с экспериментом.

Введение

Диоксид циркония (ZrO_2) интересен как керамический материал, обладающий полезными оптическими, электрическими, термическими, прочностными и другими свойствами, а фазовые переходы в нем и примесная стабилизация являются предметом многих экспериментальных и теоретических исследований. При температурах ниже $1170^\circ C$ термодинамически устойчива моноклинная фаза (m) нелегированного ZrO_2 . Нелегированный ZrO_2 от 1170 до $2370^\circ C$ является тетрагональным (t), а выше $2370^\circ C$ до точки плавления ($2706^\circ C$) — кубическим (c) [1,2]. Кубическая фаза может быть стабилизирована (т.е. температура перехода $c \rightarrow -t$ может быть понижена) введением таких добавок, как MgO , CaO , Y_2O_3 и т.д. Электронная структура диоксида циркония имеет ярко выраженный диэлектрический характер. Экспериментальная величина ширины запрещенной зоны практически не зависит от типа фазы и равна примерно 6 eV [3].

Чистый диоксид циркония является хорошим изолятором, ионная проводимость в нем практически отсутствует, поскольку для формирования кислородных вакансий нужна высокая энергия. Стабилизация диоксида ZrO_2 примесями, имеющими степень ионизации ниже, чем у Zr , приводит к возникновению соответствующего количества кислородных вакансий. В результате стабилизированный диоксид циркония проводит электрический ток при температурах выше $1000^\circ C$ [4]. При этом зависимость проводимости от температуры имеет довольно сложный двухэкспонентный характер, и проводимость не является линейной функцией числа кислородных вакансий [5–7].

В работе [8] предложена модель, объясняющая особенности проводимости стабилизированного циркония тем, что при низких температурах кислородные вакансии образуют малоподвижные ассоциации (кластеры), для распада которых нужна определенная энергия. Таким образом, энергия активации ионной проводимости складывается из двух величин: энергии выхода вакансии из

кластера E_a и энергии миграции вакансии E_m . Анализ температурной зависимости энергии Гиббса и энтропии показал [9], что для диоксида циркония, стабилизированного 12 mol.% Y_2O_3 , $E_a = 0.52$ eV, а $E_m = 0.73$ eV. Несколько иной подход, основанный на учете релаксационных эффектов [10], дает $E_a = 0.5$ eV, а $E_m = 0.66$ eV.

Недавно в работе [11] была сделана попытка теоретического (из первых принципов) изучения механизма ионной проводимости стабилизированного диоксида циркония. В этой работе методом функционала электронной плотности изучено связывание одиночных кислородных вакансий атомами примеси и сделано предположение о том, что именно такое связывание (а не кластеризация) может быть причиной сложного характера ионной проводимости. Однако при моделировании использовались небольшие ячейки (содержащие от 11 до 23 атомов), поэтому результаты работы [11] требуют уточнения.

В [12] на основе неэмпирических расчетов изучена электронная структура диоксида циркония, стабилизированного добавками CaO и Y_2O . Показано (на ячейке Zr_3O_{16} , без учета релаксации решетки), что данные добавки не вносят существенных изменений в электронный спектр. На основании анализа взаимодействия примесных атомов с кислородными вакансиями сделан качественный вывод, что это взаимодействие ответственно за снижение ионной проводимости при высоких концентрациях добавок.

Главной задачей данной работы является детальное изучение энергетических характеристик одиночных кислородных вакансий вблизи ионов примеси и Zr (с использованием суперъячеек, содержащих до 96 атомов) с целью подтверждения возможности описания ионной проводимости ZrO_2 без введения предположений о кластеризации вакансий. Кроме того, в ней представлены результаты расчета электронной структуры стабилизированного диоксида циркония (с учетом релаксации решетки) и рассмотрено влияние диффузионного движения ионов кислорода на плотность электронных состояний.

Таблица 1. Расчетные и экспериментальные значения постоянных решетки и модулей упругости для оксидов Zr, Mg и Y

Параметр	ZrO ₂		MgO		Y ₂ O ₃	
	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент	Расчет	Эксперимент
<i>a</i> , nm	0.522	0.513 [20]	0.424	0.421 [21]	1.11	1.06 [24]
<i>B</i> , GPa	215	194 [22]	160	162 [23]	150	137 [25]

1. Метод и детали вычислений

Вычисления выполнялись с использованием программы FHI96MD [13], основанной на теории функционала электронной плотности [14,15], методе псевдопотенциала и базе плоских волн. Для вычисления обменной и корреляционной энергии использовалось градиентное приближение в форме, предложенной в [16]. Псевдопотенциалы конструировались по методике [17] с помощью программы FHI98PP [18]; они были испытаны на отсутствие ложных состояний (ghost states) и проверены на способность воспроизведения основных решеточных характеристик объемных материалов (постоянной решетки и модуля упругости).

Энергия обрезания набора плоских волн взята равной 44 Ry, в качестве основной рабочей ячейки кубического диоксида циркония использовалась суперъячейка Zr₃₂O₆₄, схема которой для случая добавки 3.125 mol.% MgO представлена на рис. 1. Столь большая суперъячейка в сочетании с большой энергией обрезания вынудила нас при вычислении полной энергии ограничиться одной *k*-точкой в зоне Бриллюэна (а именно

Г-точкой). Для построения плотности состояний полученные энергетические уровни уширялись гауссовыми кривыми с шириной 0.2 eV.

С использованием уравнения состояния [19] найдены равновесные постоянные решетки *a* и объемные модули упругости *B* для кубических фаз ZrO₂, MgO и Y₂O₃. Результаты приведены в табл. 1 в сравнении с экспериментальными данными [20–25]. Как видно из этой таблицы, расчетные величины вполне удовлетворительно согласуются с полученными экспериментально, т.е. сконструированные нами псевдопотенциалы достаточно адекватно описывают энергетику взаимодействия атомов Zr, Mg и Y с атомами кислорода и могут быть использованы для изучения систем ZrO₂–MgO и ZrO₂–Y₂O₃.

2. Результаты и обсуждение

Прежде чем приступить к изучению механизма миграции ионов кислорода в стабилизированном кубическом диоксиде циркония, мы рассмотрели поведение кислородных вакансий в чистом материале. Расчет показал, что в чистом (беспримесном) *c*-ZrO₂ энергия миграции кислородной вакансии равна 1.5 eV. Однако для образования кислородной вакансии необходима большая энергия (по нашим расчетам энергия удаления атома кислорода из кристалла равна примерно 7 eV, что является чрезвычайно большой величиной для термических процессов). Именно поэтому чистый диоксид циркония не является проводником.

Для изучения деталей поведения кислородных вакансий в стабилизированном диоксиде циркония была выбрана система ZrO₂–MgO, а для оценки сопоставимости теоретических величин энергий активации с экспериментальными данными мы провели дополнительные расчеты для системы ZrO₂–Y₂O₃. Такой подход связан с большей простотой моделирования, поскольку каждому иону Mg⁺² соответствует одна кислородная вакансия, в то время как в случае оксида иттрия одна кислородная вакансия приходится на два иона Y⁺³, и для описания системы ZrO₂–Y₂O₃ с той же концентрацией кислородных вакансий, что и в системе ZrO₂–MgO, необходимо использовать вдвое большую суперъячейку. Кроме того, при детальном анализе системы ZrO₂–Y₂O₃ возникла бы необходимость изучения влияния расположения кислородной вакансии относительно ионов примеси, что выходит за рамки задачи, поставленной в настоящей работе.

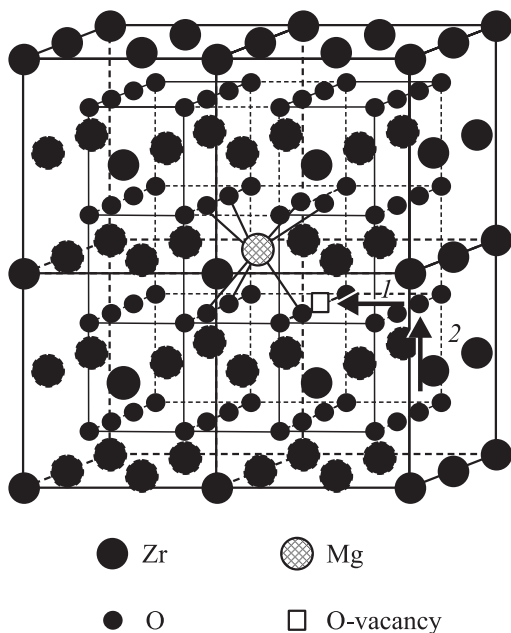


Рис. 1. Схема расположения атомов в кубическом диоксиде циркония при стабилизации его 3.125 mol.% MgO. Стрелками показаны процессы движения ионов кислорода при образовании активной вакансии (1) и миграции, ответственной за электрическую проводимость (2).

Таблица 2. Высота энергетического барьера, преодолеваемого атомом кислорода при его движении вблизи одного и того же атома магния

Концентрация MgO, mol.%	E_{bar} , eV
3.125	0.73
6.25	0.60
12.5	0.46

Таблица 3. Энергетические параметры, описывающие ионную проводимость стабилизированного диоксида циркония

Концентрация примеси, mol.%	E_a , eV	E_m , eV	$E_{\text{tot}} = E_a + E_m$, eV
Система ZrO ₂ -MgO			
3.125	0.6	1.0	1.6
6.25	0.5	0.5	1.0
12.5	0.8	0.5	1.3
Система ZrO ₂ -Y ₂ O ₃			
12.5	0.6	0.7	1.2

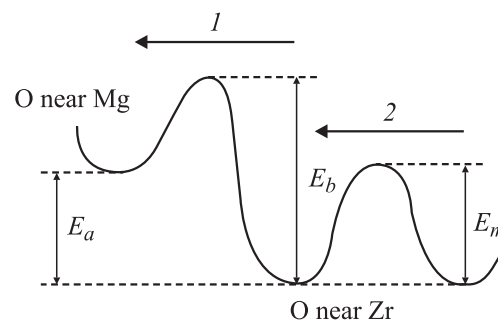
Примечание. E_a — энергия формирования активной кислородной вакансии, E_m — энергия миграции активной вакансии, E_{tot} — полная энергия активации ионной проводимости.

С целью изучения влияния концентрации стабилизирующей примеси на поведение кислородных вакансий были рассмотрены конфигурации Zr₃₁Mg₁O₆₃, Zr₃₀Mg₂O₆₂ и Zr₂₈Mg₄O₆₀, отвечающие молярным концентрациям MgO, равным 3.125, 6.25 и 12.5% соответственно. Атомы Mg распределялись в суперъячейке примерно равномерно, но неупорядоченно: один атом кислорода из ближайшего окружения каждого атома Mg удалялся таким образом, чтобы соседние атомы примеси не имели общих связующих атомов кислорода. Кроме того, атом примеси не должен был замещать атом циркония, находящийся на границе ячейки, поскольку граничные атомы фиксировались в процессе оптимизации геометрии, а фиксация примесных атомов в процессе моделирования физически не оправдана. Такое распределение примесных атомов и кислородных вакансий не может быть реализовано однозначно: существует несколько десятков способов создания примерно эквивалентных конфигураций. Трудоемкость расчетов не позволяла изучить их все, поэтому мы рассмотрели только по три варианта каждой конфигурации и убедились, что разброс расчетных энергетических параметров не превышает 0.1 eV. Далее будем приводить их усредненные значения.

Расчеты показали, что кислородная вакансия, соседствующая с атомом примеси, может двигаться вокруг этого атома с преодолением некоего миграционного барьера E_{bar} , высота которого зависит от концентрации примеси и изменяется в пределах 0.5–0.7 eV (табл. 2).

При этом величина полной энергии при каждом равновесном положении вакансии, естественно, одна и та же. Однако такие движения кислородных вакансий не могут быть ответственны за сквозную ионную проводимость, поскольку при этом не происходит перемещения ионов кислорода из одной части кристалла в другую. Они могут вносить вклад лишь в токи смещения, характерные для высокочастотных электрических цепей. Для осуществления сквозной проводимости необходимо наличие кислородных вакансий вблизи атомов циркония. Эти вакансии можно назвать активными, потому что именно они отвечают за направленный перенос ионов кислорода. Чтобы вблизи атома циркония образовалась кислородная вакансия, необходимо переместить один атом кислорода из окружения циркония в окружение магния (рис. 1 и 2, процесс 1). Расчет показывает, что при этом происходит повышение полной энергии на 0.5–0.8 eV (табл. 3). Эта добавка и есть энергия формирования активных кислородных вакансий E_a . Она на порядок ниже энергии формирования кислородной вакансии в чистом материале. Энергия же миграции вакансии E_m , т.е. величина барьера между двумя эквивалентными положениями атома кислорода вблизи соседних атомов циркония (рис. 2, процесс 2), равна 0.5–1.0 eV. Следовательно, полная энергия активации процесса ионной проводимости E_{tot} составляет 1.0–1.5 eV. Отметим, что высота энергетического барьера E_b , который должен преодолеть атом кислорода для формирования активной вакансии, также невелика. Его величина почти не зависит от концентрации примеси и составляет около 1.0 eV, т.е. формирование активных вакансий может происходить при тех же температурах, что и весь процесс ионной проводимости.

К сожалению, нам не удалось найти экспериментальные данные для энергии активации проводимости диоксида циркония, стабилизированного магнием. Поэтому для проверки достоверности полученных нами результатов мы провели аналогичные расчеты для диоксида циркония, стабилизированного иттрием (12.5 mol.%). Энергия формирования активной вакансии E_a оказалась равной 0.6 eV, а энергия миграции вакансии $E_m = 0.7$ eV, что хорошо согласуется с экспериментальными данными [4,26]. Сопоставление этих величин с

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

соответствующими значениями, полученными для системы ZrO_2-MgO , свидетельствует о том, что энергетика миграции ионов кислорода в стабилизированном диоксиде циркония слабо зависит от типа стабилизирующей примеси.

3. Электронная структура стабилизированного диоксида циркония

Известно, что диоксид циркония, стабилизированный магнием, является диэлектриком, однако его электронная структура недостаточно изучена. В литературе отсутствуют сведения даже о ширине запрещенной зоны этого материала. Особый интерес представляет изучение вклада в электронную структуру, вносимого кислородными вакансиями, особенно в процессе их миграции.

На рис. 3, *a* представлена плотность состояний, соответствующая чистому кубическому диоксиду циркония,

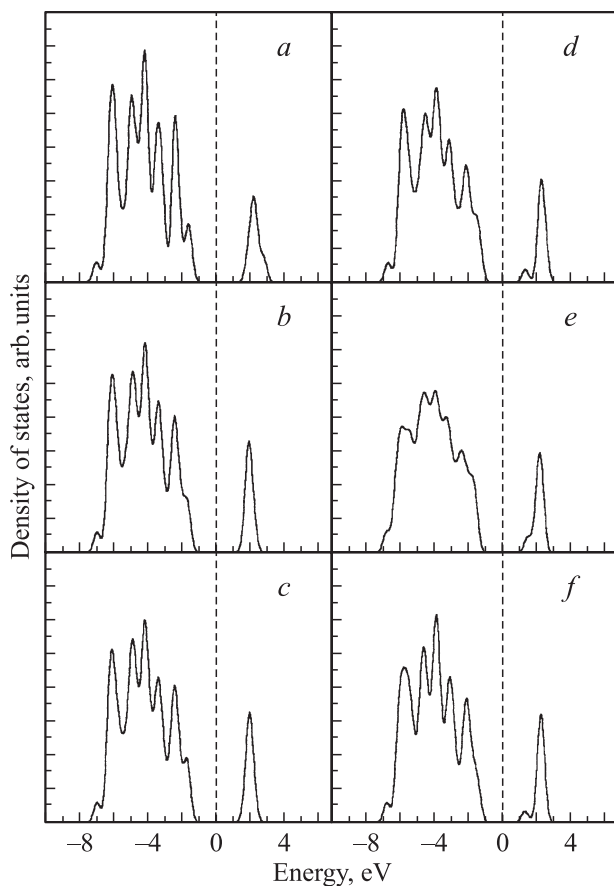


Рис. 3. Плотность состояний чистого и стабилизированного кубического диоксида циркония. *a* — чистый идеальный ZrO_2 ; *b* — с добавкой 3.125 mol.% MgO , равновесная конфигурация; *c* — содержание MgO равно 3.125 mol.%, ион кислорода находится между двумя активными вакансиями; *d* и *e* — содержание MgO равно 6.25 и 12.5 mol.% соответственно; *f* — ZrO_2 с добавкой 12.5 mol.% Y_2O_3 . Вертикальные штриховые линии — уровень Ферми.

а на рис. 3, *b-f* приведены аналогичные величины для стабилизированного $c-ZrO_2$.

Рассчитанная нами ширина запрещенной зоны для чистого кубического диоксида циркония составляет 3.5 eV, что существенно меньше экспериментальной величины, равной 6 eV, но хорошо согласуется с величинами 3.3–4.1 eV [27–31], полученными другими авторами в рамках теории функционала электронной плотности, которая всегда дает заниженные значения ширины запрещенной зоны. При этом сама кривая плотности состояний (рис. 3, *a*) подобна кривой, полученной в работе [31], где также использовалась 96-атомная суперъчейка с одной точкой (Γ) в зоне Бриллюэна.

Добавка 3.125 mol.% MgO (рис. 3, *b*) практически не изменяет ни форму кривой плотности состояний, ни ширину запрещенной зоны. При повышении концентрации MgO до 6.25 mol.% (рис. 3, *d*) распределение валентных состояний несколько изменяется, а вблизи дна зоны проводимости (ниже на 1 eV) появляется пик, связанный главным образом с наличием кислородных вакансий. Аналогичный пик наблюдался в работе [12] для системы 0.875 ZrO_2 –0.125 CaO . Дальнейшее повышение содержания MgO (12.5 mol.%, рис. 3, *e*) приводит к уширению этого пика и слиянию его с дном зоны проводимости. Полоса валентных состояний при этом становится более гладкой, ее максимумы и минимумы нивелируются. Плотность состояний диоксида циркония, стабилизированного 12.5 mol.% Y_2O_3 (рис. 3, *f*), практически не отличается от плотности состояний, соответствующей добавке 6.25 mol.% MgO , из чего можно сделать вывод, что в изменении электронной структуры главную роль играют кислородные вакансии, число которых в системах ZrO_2 –12.5 mol.% Y_2O_3 и ZrO_2 –6.25 mol.% MgO одинаково.

Мы вычислили также плотность электронных состояний, соответствующую ситуации, когда ион кислорода находится в процессе миграции (на середине расстояния между двумя активными кислородными вакансиями). На рис. 3, *c* приведен результат расчета для диоксида циркония, стабилизированного 3.125 mol.% MgO . Сравнение с рис. 3, *b* показывает, что в этом случае электронная структура материала не отличается от равновесной и, в частности, сохраняет диэлектрический характер с той же самой шириной запрещенной зоны, несмотря на то что движение ионов представляет собой сквозной перенос заряда, т. е. электрический ток.

Выводы

Расчеты из первых принципов показали, что кислородные вакансии, образовавшиеся вблизи примесных ионов в процессе легирования кубического диоксида циркония, не активны для диффузии кислорода, поскольку переход на них ионов кислорода, связанных с соседними ионами циркония, сопровождается повышением полной энергии кристалла. Однако при таких переходах возникают активные кислородные вакансии, окруженные

ионами циркония. Миграция этих активных вакансий и определяет ионную проводимость. Таким образом, диффузия ионов кислорода в стабилизированном диоксиде циркония представляет собой двухступенчатый процесс с суммарной активационной энергией 1.0–1.5 eV.

Расчетная величина запрещенной зоны кубического диоксида циркония, стабилизированного магнием и иттрием, равна 3.3 eV. Электронная структура стабилизированного ZrO_2 практически не изменяется в процессе перемещения иона кислорода из одной активной вакансии в другую.

Автор благодарит руководство Института автоматики и процессов управления ДВО РАН (Владивосток) за предоставленную возможность проведения расчетов на компьютерном кластере „Алеф“ и суперкомпьютере MBC-1000.

Список литературы

- [1] R. Aldebert, J.P. Traverse. *J. Am. Cer. Soc.* **68**, 34 (1985).
- [2] R.J. Ackermann, S.P. Garg, E.G. Rauth. *J. Am. Cer. Soc.* **60**, 341 (1977).
- [3] R.H. French, S.J. Glass, F.S. Ohuchi, Y.-N. Xu, W.Y. Ching. *Phys. Rev. B* **49**, 5133 (1994).
- [4] T.H. Etsel, S.N. Flengas. *Chem. Rev.* **70**, 339 (1970).
- [5] Y. Suzuki, T. Takahashi, N. Nagae. *Solid State Ion.* **3–4**, 483 (1981).
- [6] P. Aberland, J.F. Baumard. *Phys. Rev. B* **26**, 1005 (1982).
- [7] J. Bauerle, J. Hrizo. *J. Phys. Chem. Sol.* **30**, 565 (1969).
- [8] J.D. Solier, I. Cachadiña, A. Dominquez-Rodriguez. *Phys. Rev. B* **48**, 3704 (1993).
- [9] I. Cachadiña, J.D. Solier, A. Dominquez-Rodriguez. *Phys. Rev. B* **52**, 10 872 (1995).
- [10] C. León, M.L. Licia, J. Santamaria. *Phys. Rev. B* **55**, 882 (1997).
- [11] A. Bogicevic, C. Wolverton, G.M. Crosbie, E.B. Stechel. *Phys. Rev. B* **64**, 014 106 (2001).
- [12] В.М. Зайнуллина, В.П. Жуков. *ФТТ* **43**, 9, 1619 (2001).
- [13] M. Bockstedte, A. Kley, J. Neugebauer, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **107**, 187 (1997).
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn. *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [15] W. Kohn, L.J. Sham. *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang. *Phys. Rev. B* **33**, 8800 (1986).
- [17] N. Troullier, J.L. Martins. *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [18] M. Fuchs, M. Scheffler. *Comp. Phys. Commun.* **119**, 67 (1999).
- [19] F.D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **30**, 244 (1944).
- [20] C.J. Howard, R.J. Hill, B.E. Reichert. *Acta Cryst. B* **44**, 116 (1988).
- [21] K.J. Chang, M.L. Cohen. *Phys. Rev. B* **30**, 4774 (1984).
- [22] J. Haines, J.M. Leger, S. Hull, J.P. Petitet, A.S. Pereira, C.A. Perottoni, J.A.H. da Jornada. *J. Am. Cer. Soc.* **80**, 1910 (1997).
- [23] O.L. Anderson, P. Andreatch. *J. Am. Cer. Soc.* **49**, 404 (1966).
- [24] C. Proust, Y. Vaills, Y. Luspín, E. Husson. *Solid State Commun.* **93**, 729 (1995).
- [25] W.R. Manning, O. Hunter, Jr., B.R. Powell, Jr. *J. Am. Cer. Soc.* **52**, 436 (1969).
- [26] V.V. Kharton, E.N. Namovich, A.A. Vecher. *J. Solid Electrochem.* **3**, 61 (1999).
- [27] S.E. Kul'kova, O.N. Muryzhnikova. *Physica B* **192**, 284 (1993).
- [28] H. Jansen. *Phys. Rev. B* **43**, 7267 (1991).
- [29] F. Zandichnadem, R.A. Murray, W.Y. Ching. *Physica B* **150**, 19 (1988).
- [30] L. Soriano, M. Abbate, J. Faber, C. Morant, W.T. Ching. *Solid State Commun.* **93**, 659 (1995).
- [31] G. Stapper, B. Bernasconi, N. Nicoloso, M. Parinello. *Phys. Rev. B* **59**, 797 (1999).