

04,08

## Распределение кислородных вакансий во внешнем электрическом поле и кислородная проводимость в акцепторно допированных ионных проводниках флюоритной структуры

© М.З. Урицкий

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: umz@ihte.uran.ru

Поступила в Редакцию 10 февраля 2021 г

В окончательной редакции 17 февраля 2021 г.

Принята к публикации 19 февраля 2021 г.

Распределение носителей тока по узлам решетки флюоритной структуры оксидов  $(\text{AO}_2)_{1-x}(\text{BO}_{1.5})_x$  для области не слишком больших значений концентрации допанта во внешнем электрическом поле рассчитано путем решения основного кинетического уравнения в стационарных условиях. Исследовано влияние перераспределения носителей во внешнем поле на величину ионной проводимости и положение максимума ее зависимости от содержания примеси. Проводимость рассмотрена в рамках модели, в которой влияние примеси на перенос сводится к блокировке прыжков носителей тока вдоль ближайших к ионам допанта ребер кислородной решетки. Аналитические результаты подтверждены численными расчетами с помощью метода Монте-Карло и могут быть использованы для объяснения положения экспериментально наблюдаемых максимумов зависимости проводимости от концентрации допанта в подобных структурах.

**Ключевые слова:** ионный перенос, кислородная проводимость, структура флюорита, акцепторная примесь, метод Монте-Карло.

DOI: 10.21883/FTT.2021.06.50931.026

### 1. Введение

Твердые ионные растворы на основе оксидов, допированных акцепторной примесью, обнаруживают в некоторых составах сравнительно высокую ионную проводимость [1]. Поэтому изучение этих материалов вызывает интерес в перспективе использования их в качестве рабочего вещества в ячейках твердопливных элементов и других электрохимических устройствах. Перенос ионов в этих соединениях, несмотря на различие структур и носителей, протекает по вакансионному прыжковому механизму, поэтому некоторые свойства могут быть характерны для всего класса подобных веществ. Далее рассматривается кислородный перенос в твердых растворах четырехвалентных  $\text{AO}_2$  и трехвалентных оксидов  $\text{B}_2\text{O}_3$ , образующих флюоритную структуру. Соединения  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$  с оксидами редкоземельных элементов продолжают оставаться объектами пристального изучения, как перспективные кислород-ионпроводящие материалы.

Проводимость акцепторно-допированных оксидов существенно зависит от содержания примеси. Основными факторами, влияющими на перенос кислорода в этих соединениях, являются взаимодействие носителей с ионами допанта и между собой. В экспериментальных зависимостях проводимости оксидов флюоритной структуры  $(\text{AO}_2)_{1-x}(\text{BO}_{1.5})_x$  (эмпирическая формула  $\text{A}_{1-x}^{\text{IV}}\text{B}_x^{\text{III}}\text{O}_{2-x/2}$ ) от концентрации примеси наблюдается максимум при содержании допанта  $\sim 5\text{--}25\%$ . Подоб-

ные максимумы наблюдаются и в других акцепторно-допированных кислородных проводниках [2]. Роль взаимодействий в формировании максимума зависимости исследовалась во многих работах, [3] и ссылки в ней. Распределение кислородных вакансий по ячейкам решетки при построении аналитической модели кислородной проводимости в оксидах флюоритной структуры [3] рассчитывается из равновесных условий с заданными параметрами взаимодействия. В настоящей работе внимание акцентировано на влиянии перераспределения вакансий во внешнем поле на величину проводимости и положение максимума ее зависимости от  $x$ . В процессе численного моделирования переноса частиц методом Монте-Карло во внешнем поле распределение носителей получается естественным образом. Результаты стохастических расчетов приведены ниже в подтверждение аналитических оценок.

### 2. Теоретическая модель

В работе рассматривается прыжковый перенос ионов по кубической подрешетке кислородных узлов в оксиде со структурой флюорита, см. рис. 1. В качестве модели берется нейтральная базовая решетка  $\text{AO}_2$ , в которую помещаются заряженные дефекты: кислородные вакансии, ионы примеси  $\text{B}^{3+}$ . Из принципа суперпозиции можно ожидать, что единичный трехвалентный ион  $\text{B}^{3+}$  вблизи позиции замещаемого им экранированного четырехвалентного иона  $\text{A}^{4+}$  будет создавать поле от-

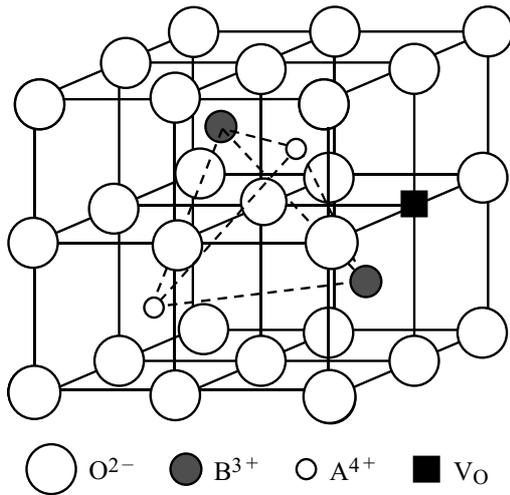


Рис. 1. Элементарная ячейка  $AO_2$  с двумя примесными ионами  $B^{3+}$  и одной стабилизирующей кислородной вакансией.

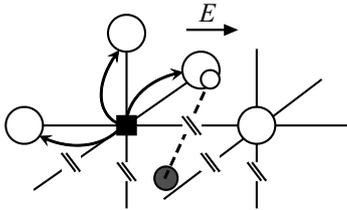


Рис. 2. Схема перемещений вакансий в конфигурации с заблокированной связью  $\langle VO \rangle_b^E$ .

рицательного единичного заряда, соответственно, заряд кислородной вакансии в базовой решетке  $+2$ . Расчеты, выполненные методами молекулярной статистики и теории функционала плотности для подобных структур, приводят к таким же результатам [4,5]. Перенос ионов кислорода осуществляется вдоль связей — ребер, соединяющих узлы кубической анионной подрешетки, в незанятые ячейки — вакансии. В ближайшем окружении каждой связи кислородной решетки находятся два катиона в сочетаниях AA, AB или BB, образующие ребро тетраэдра катионной подрешетки, пересекаемое кислородным ионом при прыжке в вакантный узел см. рис. 1, 2. По результатам, полученным методами теории функционала плотности и численного МК-моделирования см. [4,6], можно заключить, что формирование максимума зависимости проводимости от  $x$  происходит в основном вследствие увеличения барьеров в седловых точках для перемещения носителей вдоль ребер кислородной решетки, имеющих в ближайшем окружении примесные ионы. Далее ограничимся рассмотрением упрощенной модели перемещения частиц по однородной кубической решетке со связями, заблокированными примесными ионами в ближайшем окружении, см. рис. 2. Значения проводимости и положение максимума  $\sigma(x)$ , получаемые из численных расчетов для моделей с учетом реального роста барьера

вблизи примеси  $\sim 0.3-0.7$  eV, незначительно отличаются от аналогичных с блокировкой соответствующих связей при небольших значениях концентраций примеси, поскольку перенос осуществляется в основном вдоль свободных ребер базовой решетки.

### 3. Кислородная проводимость и распределение пар, образованных вакансиями и ионами кислорода, по связям решетки

Для вычисления кислородной проводимости рассмотрим перемещение вакансий. В отсутствие внешнего поля вакансии совершают случайные блуждания по кубической решетке вдоль свободных связей, соединяющих вакантный и занятый узлы, со средней частотой  $1/6 \Omega \exp(-U_0/kT)$  по всем направлениям. Здесь  $\Omega$  — размерный множитель типа дебаевской частоты;  $U_0$  — энергия, необходимая для перемещения вакансии в один из 6 соседних узлов вдоль ребра базовой решетки. В единицу времени  $[\Omega \exp(-U_0/kT)]^{-1} = 1$  каждая частица совершает в среднем один прыжок с вероятностью  $1/6$  вдоль одной из шести свободных связей базовой решетки. При включении внешнего электрического поля возникающий ток будет определяться градиентом потенциала и средним числом не заблокированных связей, соединяющих занятые и вакантные узлы в направлении поля и наоборот

$$j = 1/6(q/a^2)[(\langle VO \rangle_f^E - \langle OV \rangle_f^E) + (\langle VO \rangle_f^E + \langle OV \rangle_f^E)\Delta]. \quad (1)$$

Здесь:  $a$  — параметр решетки;  $q$  — заряд носителя ( $+2e$ , если рассматривать перемещение кислородных вакансий);  $1/6$  — вероятность перемещения вакансии в соседний занятый узел вдоль свободной связи в отсутствие поля;  $\Delta = aqE/2kT \ll 1$ , где  $aqE/2$  — изменение потенциального барьера между узлами кислородной решетки во внешнем поле  $E$ ;  $\langle VO \rangle_f^E$  и  $\langle OV \rangle_f^E$  — усредненные в направлении поля доли не заблокированных связей, соединяющих вакансию с занятым узлом и наоборот, в отношении к общему числу ребер решетки вдоль оси, ориентированной по полю.

В условиях однородного распределения вакансий по решетке равновеликих ячеек, доли связей, соединяющих вакантные и занятые узлы в прямой и обратной последовательности в направлении любой из осей:  $\langle VO \rangle = \langle OV \rangle = c(1-c)$ , где  $c = x/4$  — концентрация вакансий — вероятность обнаружить вакантную ячейку,  $(1-c)$  — занятую. Доля ребер решетки, окруженных ближайшими катионами в составе AA, AB и BB составит, соответственно,  $(1-x)^2$ ,  $2x(1-x)$ ,  $x^2$ . В рассматриваемой модели не учитывается взаимодействие примесей и вакансий в ячейках, поэтому энергии вакансий во всех узлах решетки одинаковы, и, при условии теплового равновесия в отсутствие внешних полей, их

распределения по решетке независимы

$$\langle VO \rangle_f^0 = \langle OV \rangle_b^0 = c(1-c)(1-x)^2,$$

$$\begin{aligned} \langle VO \rangle_b^0 &= \langle OV \rangle_b^0 = c(1-c)[x^2 + 2x(1-x)] \\ &= c(1-c)x(2-x), \end{aligned}$$

где индексы  $f$  и  $b$  обозначают свободную и блокированную связи. Условие равновесия для ансамбля связей можно записать следующим образом:

$$\langle VO \rangle = \langle OV \rangle = c(1-c) = \langle OO \rangle c + \langle VV \rangle (1-c). \quad (2)$$

Если пренебречь влиянием поля на распределение носителей, выражение для проводимости (1) приобретает следующий вид:

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{1}{6} \frac{q}{a^2} \frac{x}{4} \left(1 - \frac{x}{4}\right) \frac{(1-x)^2}{kT}. \quad (3)$$

Однако в стационарных условиях равновесия с установившимся потоком, вакансии могут перераспределяться по блокированным и свободным связям, даже если энергии носителей в узлах одинаковы. Запишем условие для детального равновесия в ансамбле, состоящем из связей, входящих в уравнение (1):

$$\begin{aligned} \langle VO \rangle_f^E [W_f^E(VO \rightarrow OO) + W_f^E(VO \rightarrow VV) \\ + W_f^E(VO \rightarrow OV)] &= \langle OO \rangle_f^E W_f^E(OO \rightarrow VO) \\ + \langle VV \rangle_f^E W_f^E(VV \rightarrow VO) &+ \langle OV \rangle_f^E W_f^E(OV \rightarrow VO), \quad (4) \end{aligned}$$

здесь и далее  $W_f^E$ ,  $W_b^0$ ,  $W_b^E$ ,  $W_b^0$  — вероятности перехода между обозначенными в скобках состояниями блокированных (нижний индекс  $b$ ) и свободных ( $f$ ) связей во внешнем поле (верхний индекс  $E$ ) и его отсутствии (0).

Если рассматривать однородный потенциальный рельеф базовой решетки  $AO_2$  с одинаковыми ямами и барьерами, условие (4) не зависит от градиента потенциала и сводится к условию (2) для равновесного распределения  $\langle OO \rangle = (1-c)^2$ ,  $\langle VV \rangle = c^2$ ,  $\langle VO \rangle = \langle OV \rangle = c(1-c)$ .

Далее ограничимся областью небольших концентраций примеси, когда в составе тетраэдров, образующих катионную подрешетку, находится не более одного иона допанта (AAAA и AAAB). Каждый тетраэдр составляет ближайшее окружение кислородного узла. В этом случае для блокированных связей условие детального равновесия достаточно рассмотреть только для одной конфигурации ионов, окружающих  $VO_b$ , см. рис. 2.

Переходные вероятности выглядят следующим образом:

$$W_b^0(VO \rightarrow OO) = W_b^0(VV \rightarrow VO) = 1/2(1-c);$$

$$W_b^0(VO \rightarrow VV) = W_b^0(OO \rightarrow VO) = 1/2c;$$

$$W_b^E(VO \rightarrow OO) = (1/2 - \Delta/6)(1-c);$$

$$W_b^E(VV \rightarrow VO) = (1/2 + \Delta/6)(1-c);$$

$$W_b^E(VO \rightarrow VV) = (1/2 - \Delta/6)c;$$

$$W_b^E(OO \rightarrow VO) = (1/2 + \Delta/6)c;$$

$$\begin{aligned} W_b^0(VO \rightarrow OV) &= W_b^0(OV \rightarrow VO) = W_b^E(VO \rightarrow OV) \\ &= W_b^E(OV \rightarrow VO) = 0. \quad (5) \end{aligned}$$

В отсутствие поля подстановка (5) в условие детального равновесия (4) приводит к соотношениям (2) для равновесного распределения так же, как в случае однородного рельефа потенциала. Использовано очевидное соотношение для суммарного числа пар — количества пар, посчитанных по оси от начала отсчета и наоборот равны

$$\langle VO \rangle_f + \langle VO \rangle_b = \langle OV \rangle_f + \langle OV \rangle_b = c(1-c). \quad (6)$$

В присутствии поля пары кислородный ион–вакансия перераспределяются в направлении  $E$  следующим образом ( $\Delta \ll 1$ ):

$$\begin{aligned} \langle VO \rangle_b^E &= [\langle OO \rangle_b^E c + \langle VV \rangle_b^E (1-c)](1 + 2/3\Delta) \\ &= c(1-c)x(2-x)(1 + 2/3\Delta); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle OV \rangle_b^E &= [\langle OO \rangle_b^E c + \langle VV \rangle_b^E (1-c)](1 - 2/3\Delta) \\ &= c(1-c)x(2-x)(1 - 2/3\Delta); \end{aligned}$$

$$(\langle VO \rangle_b^E + \langle OV \rangle_b^E)/2 = \langle OO \rangle_b^E c + \langle VV \rangle_b^E (1-c). \quad (7)$$

Заметим, что условие (2) для равновесного распределения связей остается справедливым для среднего значения  $\langle VO \rangle$  при отличном от нуля внешнем поле; далее из (2), (6), (7):

$$\begin{aligned} \langle VO \rangle_f^E &= c(1-c)[(1-x)^2 - 2/3x(2-x)\Delta] \\ &= \langle VO \rangle_f^0 - 2/3\langle VO \rangle_b^0 \Delta; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle OV \rangle_f^E &= c(1-c)[(1-x)^2 + 2/3x(2-x)\Delta] \\ &= \langle OV \rangle_f^0 + 2/3\langle OV \rangle_b^0 \Delta; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \delta \langle VO \rangle_f^E &= \delta \langle VO \rangle_b^E = \langle OV \rangle_f^E - \langle VO \rangle_f^E \\ &= x^2(4-x)(2-x)\Delta/12. \quad (8) \end{aligned}$$

Выражение для проводимости, получающееся подстановкой (8) в (1) выглядит следующим образом:

$$\sigma = \frac{1}{6} \frac{q}{a^2} \frac{x}{4} \left(1 - \frac{x}{4}\right) \frac{5/3(1-x)^2 - 2/3}{kT}. \quad (9)$$

#### 4. Методика моделирования Монте-Карло

Монте-Карло моделирование проводилось для кубических ячеек узлов  $30 \times 30 \times 30$  при периодических граничных условиях. Процесс начинался с процедуры случайного заполнения ионами примеси катионной подрешетки; потом, с учетом сохранения заряда  $c = x/4$  в кубическую решетку помещались кислородные вакансии. После, при заданных значениях поля и температуры (в работе приведены результаты для  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $aqE/2 = 0.1 \text{ eV}$ ), для приведения в режим стационарного равновесия система подвергалась термализации в течение 1000 шагов МК; о результатах процедуры можно судить по релаксации любого среднего значения, например  $\langle VO \rangle_b^E$ . Далее для получения средних интересующих величин их значения фиксировались по всему ансамблю через каждые 1000 шагов процедуры за 10000 циклов. Проводимость определялась по суммарному смещению вакансий в направлении приложенного поля. Процесс повторялся для значений  $x$  от 0.02 до 0.4 с шагом 0.02. Используемые схемы и алгоритмы расчетов переноса методом Монте-Карло достаточно подробно изложены в [7,8].

#### 5. Результаты и обсуждение

Пространственное распределение подвижных частиц в однородной структуре в условиях стационарного равновесия с потоком, установившимся в результате внешнего воздействия, может отличаться от исходного равновесия. Наглядно картину можно представить в виде шариков, скатывающихся по наклонной плоскости, состоящей из одинаковых ячеек, разделенных разными по высоте барьерами: очевидно, на больших препятствиях шарики будут задерживаться дольше, тем самым, их концентрация в эффективной части потока, и, соответственно, величина тока уменьшатся по сравнению со случаем равновеликих барьеров и ячеек. Для решетки оксида  $A_{1-x}B_xO_{2-x/2}$  нарушение симметрии в количестве связей  $\delta \langle VO \rangle_f^E = \delta \langle VO \rangle_b^E \neq 0$ , соединяющих вакантную и занятую ячейки в прямом и противоположном к внешнему полю направлении, возникает при блокировке связей для перемещения носителей ближайшим окружением допирующих катионов, см. (8), рис. 3. Это отличает динамическое распределение частиц в стационарном потоке от равновесного  $\delta \langle VO \rangle = 0$ , устанавливающегося в отсутствие поля или в однородной структуре потенциального рельефа базовой решетки  $AO_2$ . Изменяется положение максимума аналитической зависимости проводимости, откорректированной с учетом перехода из равновесного режима в стационарный, см. (3) и (9). Аналитические зависимости проводимости приведены на рис. 4, для сравнения также показаны результаты расчетов методом МК и экспериментальные точки [9]. Расчетные и аналитические значения совпадают до  $x \sim 20 \text{ at\%}$ ; при больших значениях концентрации в

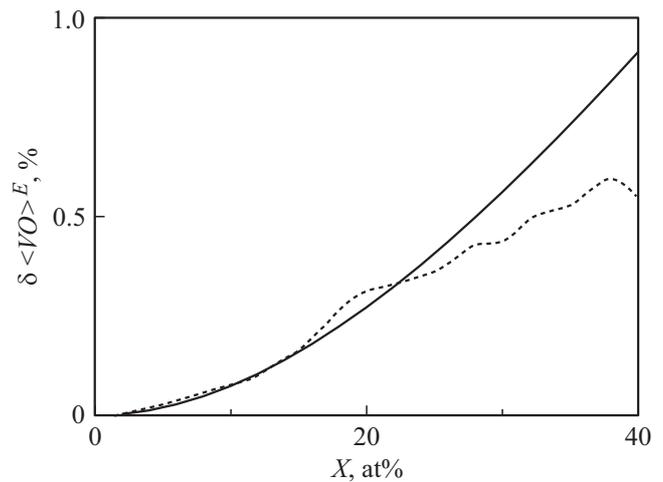


Рис. 3. Разность между числом неблокированных ионами примеси связей решетки, соединяющих вакансию и ион кислорода, ориентированных в прямом и противоположном к внешнему полю направлении, в процентном отношении к общему числу связей вдоль выбранной кристаллографической оси при  $T = 700^\circ\text{C}$  и  $aqE/2 = 0.1 \text{ eV}$ . Сплошная линия — аналитическая зависимость, пунктирная — результаты МК-моделирования.

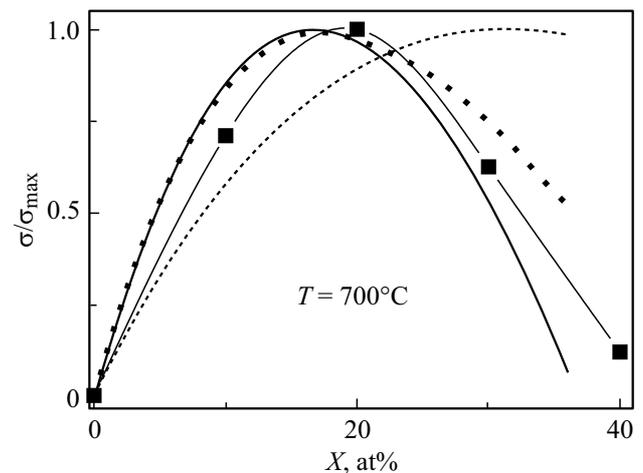


Рис. 4. Аналитические зависимости проводимости, полученные для равновесного ( $\delta \langle VO \rangle^E = 0$ ) — черный пунктир — и стационарного ( $\delta \langle VO \rangle^E$  см. (8), рис. 3) — сплошная черная линия — распределений носителей по решетке. Точечная кривая — результаты МК-моделирования, маркированные точки — экспериментальные значения для  $(\text{CeO}_2)_{1-x}(\text{SmO}_{1.5})_x$  [9].

кинетическом уравнении необходимо учитывать вклад следующих конфигураций катионных тетраэдров, окружающих кислородные узлы, — ААВВ, АВВВ, ВВВВ — которым пренебрегли в настоящей работе.

#### 6. Заключение

Уравнение детального баланса (4) связывает парные корреляционные функции, средние значения которых

входят в выражения для кинетических коэффициентов, см. (1). В процессе решения уравнения в рамках сформулированных приближений — в области небольшой концентрации допанта и малого внешнего воздействия — удалось получить простое выражение для перераспределения носителей по кубической решетке в присутствии электрического поля (7,8). Вместе с тем, решение уравнения (4) в предельных случаях: для однородной базовой структуры и в отсутствие поля, приводит к равновесному распределению частиц (2). Полученные аналитические зависимости также находятся в согласии с результатами численных расчетов методом Монте-Карло, см. рис. 3,4. По результатам работы можно сделать вывод о необходимости учета изменений в распределении носителей в условиях стационарного равновесия при выводе аналитических зависимостей для кинетических коэффициентов. Расчет распределений подвижных частиц из условий квазихимического равновесия, как, например, в [3], дает картину равновесного распределения.

#### Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него отсутствует конфликт интересов.

#### Список литературы

- [1] V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques. *J. Solid State Electrochem.* **4**, 243 (2000).
- [2] J.A. Kilner. *Solid State Ionics* **129**, 13 (2000).
- [3] M. Martin. *J. Electroceram.* **17**, 765 (2006).
- [4] Zhang Wei, Chen Wen-Zhou, Sun Jiu-Yu, Jiang Zhen-Yi. *Chin. Phys. B* **22**, 1, 016601-1 (2013).
- [5] L.P. Putilov, A.N. Varaksin, V.I. Tsidilkovski. *J. Phys.Chem. Solids* **72**, 1090 (2011).
- [6] M. Meyer, N. Nicoloso. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **101**, 1393 (1997).
- [7] V.I. Tsidilkovski, M.Z. Uritsky, A.N. Varaksin, A.Ya. Fishman. *Diffus. Defect Data A* **258–260**, 124 (2006).
- [8] М.З. Урицкий, В.И. Цидильковский. *ФТТ.* **45**, 6, 1005 (2003).
- [9] H. Yahiro, Y. Eguchi, K. Eguchi, H. Arai. *J. Appl. Electrochem.* **18**, 527 (1988).

Редактор Т.Н. Василевская