УДК 541.135:539.219

СТРУКТУРНЫЕ СВОЙСТВА СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Вихренко В. С., Кулак М. И., Пахомов В. П.

Твердые электролиты, сочетающие в себе такие качества, как способность к избирательному массопереносу и механическую прочность, в последнее время стали объектами интепсивного экспериментального и теоретического изучения [1, 2]. Важная роль в обеспечении транспортных возможностей твердых электролитов принадлежит их структурным особенностям.

Оксидные твердые электролиты [3] характеризуются структурнов разупорядоченностью, обусловленной наличием в пих примесных катнонов пониженной валентности. Такие электролиты, обладающие селектив ной проводимостью по кислороду, используются в разнообразных устройствах для анализа на содержание малых количеств кислорода в чисты веществах, в частности в жидких металлах. Вместе с тем предъявляются высокие требования к чистоте и составу самих твердых электролитов по скольку они обнаруживают сильную зависимость филико унмических свойств от количества и вида примесей. Понимание причин такой конст мости важно в целях прогнозирования их свойств и усовершенствования устройств для анализа и разделения газовых смесей, содержаних кисло род. Настоящая работа посвящена моделированию по методу Монсе Карло [4] кристаллического дноксида циркония, стабилизированного в посиче скую фазу добавками кальция или иттрия.

Трудности полномасштабного моделировання свойсти периых тол с учетом миграции составляющих их частиц состоят в том, что периоды частиц из одного положения относительного равновесна в пругое прои ходят за времена, на 2—3 порядка и более превосхолнише характерные времена колебаний частиц вблизи положений равновесна. Все астиве отого и методе Монте-Карло необходимо генерпровать очена плонные марковские цени (или временные цени в методе молекулярной пломили), что в свою очередь приводит к большим затратам манииспого премено и спикению точности вычислений ввиду пакопления численных обносо. При налачии малонодвижных дефектов, таких как ионы иттрия или кальция в катионной подрешетке, эти трудности усугублюются перохо иностью набора достаточно представительной статистики по ваньшому расположению этих дефектов в системе. Поэтому прямое и полное моледирование таких систем оказывается недоступным даже для напослее монных вычислительных машин.

Одна из возможностей моделирования, используемая в настоящей работе, связана с отказом от рассмотрения движения частиц вблизи положений их локального равновесия. При таком полходе исключаются из рассмотрения большие потенциальные барьеры, ватрулинощие перемещение частиц в катионной подрешетке в реальном кристалле. Это позволяет при обычной длине марковской цени (примерно 10° перемещений на частицу) набрать представительную статистику по влаимному расположению дефектов в системе и тем самым инучить ближний порядок и связащные с ним структурные особенности в строении рассматриваемых систем. Малые колебания частиц в кристалае приводят к увеличению его потенциальной энергии в среднем примерно на 3 кТ/2 (в расчете па одну частицу) вие зависимости от конкретного распределения дефектов по узлам решетки. Поэтому пренебрежение учетом таких колебаний применительно к рассматриваемой задаче представляется оправданным. Решающее значение для надежности получаемых результатов имеет правильный выбор эффективных потенциалов взаимодействия между дефектами.

Рассмотрим твердый электролит как систему стехиометрического состава, включающую ионы основных компонентов (например, Zr^{+4} , O^{-2}) и примесных веществ (Ca^{+2} , Y^{+3} , и т. д.). Основным компонентам поставим в соответствие индексы α , β , примесным $-\gamma$, δ . Индексы ξ , ζ используем для обозначения частиц как основных, так и примесных компонентов. Потенциальную энергию U системы выразим через парные межчастичные потенциалы $\Phi_{ij}^{\xi\xi} = \Phi_{ij}^{\xi\xi}(|\mathbf{q}_i^{\xi} - \mathbf{q}_j^{\xi}|)$

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{s}, \mathbf{c}} \sum_{i,j}^{n_{\mathbf{c}}, n_{\mathbf{c}}} \Phi_{ij}^{\mathbf{s}\mathbf{c}}, \qquad (1)$$

где индексы ξ , ζ пробегают зпачения всех сортов частиц системы, а индексы i, j — всех частиц соответствующих сортов.

Ограничимся рассмотрением систем, в которых примеси замещают ноны основных компонентов. После преобразований, аналогичных выполненным в [5], выражение (1) представим в виде

$$U = U_p + U_d + U_{pd}, \tag{2}$$

где U_{p} , U_{d} и U_{pd} — энергии системы идеального состава, подсистемы дефектов и взаимодействия между дефектами и системой идеального состава соответственно:

non

na.na

$$U_{p} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \sum_{i,j}^{\alpha,\alpha,\beta} \Phi_{ij}^{\alpha\beta}; \qquad (3)$$

$$U_{d} = \frac{1}{2} \sum_{\gamma,\delta} \sum_{i,j} \Phi_{ij}^{\gamma\delta}, \quad \Phi_{ij}^{\gamma\delta} = \Phi_{ij}^{\alpha\beta} + \Phi_{ij}^{\gamma\delta} - \Phi_{ij}^{\alpha\delta} - \Phi_{ij}^{\gamma\beta}; \qquad (4)$$

$$U_{pd} = \sum_{\alpha,\delta} \sum_{i,j}^{\alpha} \Phi_{ij}^{\alpha\delta}, \quad \overline{\Phi}_{ij}^{\alpha\delta} = \Phi_{ij}^{\alpha\delta} - \Phi_{ij}^{\alpha\beta}.$$
(5)

В соотношениях (3)-(5) ионы сортов α и γ (β и δ) относятся к одной и той же подрешетке Бравэ и имеют одинаковые координаты $\mathbf{q}_i^{\alpha} = \mathbf{q}_i^{\gamma}(\mathbf{q}_{\beta}) = \mathbf{q}_{\beta}^{\delta}$). Например, в твердом электролите (1-x) ZrO₂-x CaO полагаем α , $\beta = Zr$, O; γ , $\delta = Ca$, V, где V – вакансии в подрешетке кислорода, благодаря которым достигается электронейтральность системы. Естественню, что $\Phi^{\alpha v} = \Phi^{\gamma v} = \Phi^{v v} = 0$, но эффективные потенциалы Φ п $\overline{\Phi}$ при тех же сочетаниях индексов отличны от нуля.

Представление (2) - (5) позволяет явным образом выделить вклад подсистемы дефектов в энергию взаимодействия всей системы. Переход к изучению подсистемы дефектов, концентрация которых составляет примерно 10%, позволяет значительно сократить число частиц при моделировании системы. Слагаемые U_p и U_{pd} при этом могут быть учтены эффективным образом (U_{pd} приобретает самостоятельное значение вблизи поверхности твердого электролита [6]).

В ноппых кристаллах наиболее существенный вклад слагаемых U_p и $U_{\rm M}$ связан с поляризацией, понижающей энергию взаимодействия заряженных дефектов в є раз, где є — диэлектрическая проницаемость системы. Учитывая, что кулоновское взаимодействие составляет до 90—95% всей энергии попного кристалла, рассмотрим в качестве модели подсистему дефектов (примесных катнопов и вакансий в аниопной подрешетке), расположенных в узлах решетки флюорита и взаимодействующих согласно кулоновскому потенциалу:

$$\mathfrak{P}_{i}^{\tau_{0}} = Z_{\tau} Z_{\delta} q^{2} / r_{i}, \qquad q^{2} = \alpha e / (4\pi \varepsilon_{0} \varepsilon), \qquad (6)$$

где c заряд электрона; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ – электрическая ностоянная; $v_0 = |\mathbf{q}_1 - \mathbf{q}_2|$ – расстояние между понами; α – степень иопности связей; Z_1, Z_6 – эффективные валентности ($Z_V = 2, Z_Y = -1, Z_{\text{ca}} = -2$).

В таком приближении отталкивание между нонами на малых расстояниях моделирустся потенциальной стенкой, поскольку межнопные расстояния не бывают меньше расстояния между узлами решетки. Более нолно отталкивание можно учесть на основе потенциала Борна-Майера и деформационного вклада в энергию взаимодействия дефектов, обусловленного различием ионных радиусов основных и примесных компонентов, однако такое рассмотрение выходит за рамки настоящей работы. Для диоксида циркония, стабилизированного в кубическую фазу добавками иттрия или кальция, взаимодействие дефектов удовлетворительно описывается потенциалом кулоповского типа (6) [7]. Применимость эффективных потенциалов взаимодействия вида (6) не вызывает возражений при расстояниях между ионами в 1-2 постоянных решетки и более. На малых расстояниях такие потенциалы могут быть получены методами статического моделирования [8, 9].

На ЭВМ ЕС-1060 моделировалась система дефектов, заключенных в куб со стороной 8a (a=0,256 нм — расстояние между узлами в подрешетке кислорода), содержащей 64 элементарные ячейки структуры флюорита (256 катионных и 512 анионных узлов), при периодических граничных условиях. Марковские цени метода Монте-Карло генерировались на основе апализа изменения энергии подсистемы дефектов при попытке перемещения одного из дефектов в соседний с ним узел решетки. Дальнодействующее кулоновское взаимодействие суммировалось по методу Эвальда. Процентная копцентрация примесных катионов C_d (или вакансий C_v) и безразмерная температура $\theta = ak_BT/q^2$ приняты в качестве термодинамических параметров, определяющих состояние системы. Для оценок можно принять, что значению $\theta=1$ соответствует температура $T\approx1500$ К [7]. Методика моделирования подробно изложена в [5].

Важнейшей характеристикой взаимного распределения дефектов является вероятность Р образования пар соседей различного порядка в анионной и катионной подрешетках, а также взаимного расположения анионных вакансий по отношению к примесным катионам. Эти вероятности отражают структуру ближнего порядка в системе и представляют собой аналог радиальной функции распределения, хорошо известной в теории жидкостей. Порядок соседства *n* пропорционален квадрату расстояния между дефектами и определяется номером взаимных координатных сфер, на которых расположены друг по отношению к другу дефекты в решетке флюорита.

Результаты моделирования, представленные на рис. 1, 2, указывают на качественные структурные различия во взаимном распределении дефектов в зависимости от того, стабилизировался ли диоксид циркония двухвалентным кальцием или трехвалентным пттрием.

В иттрий-стабилизированной системе (рис. 1) вакансии, имеющие эффективный заряд Z_v=+2, отталкиваются на малых расстояниях и вероятность обнаружить две вакансии на соседних узлах решетки значительно ниже вероятности образования пар более высокого порядка. Вероятность образования пар при увеличении расстояния между вакансиями быстро достигает значения, близкого к концентрации су вакансий в системе. С понижением в во взаимном распределении вакансий возникает характерная структура, соответствующая чередованию повышенной и пониженной вероятностей образования пар. Катионы иттрия, несмотря на взаимное отталкивание, описываемое парным потенциалом (6), в результате статистических эффектов испытывают слабое эффективное притяжение и поэтому вероятность обнаружения пар первых соседей несколько превосходит концентрацию су ионов иттрия в системе. Этот факт объясняется тем, что двухвалентные вакансии обеспечивают эффективное экранирование отталкивания между катионами иттрия ($Z_x = -1$). Лишь при наиболее высоких температурах (θ =1) эффективное притяжение между понами иттрия исчезает.

4 Высовочистые вещества, № 5

97



Рис. 1. Вероятности взаимного расположения вакансий (a) и примесных катионов (б) в системе ZrO₂ - Y₂O₃. c_Y=0,188; c_V=0,047



Рис. 2. Вероятности взанмного расположения вакансий *a* и примесных катионов (σ) в системе ZrO₂ - CaO. c_{Ca}=0,425; c_V=0,0625

В кальций-стабилизированной системе сильное эффективное притяженые наблюдается как между вакансиями (рис. 2, a), так и между ионами кальция (Z_{Ca} =-2). Вакансии и катионы кальция обеспечивают взаимное экранирование зарядов, что приводит к образованию кластеров дефектов в таких системах. Поскольку подвижность катионов в таких системах очень мала, вакансии, входящие в состав кластеров, также в значительной мере теряют свою подвижность. В иттрий-стабилизированных системах тенденция к кластерообразованию (вследствие малого эффективного заряда иттрия и его неспособности экранировать отталкивание между вакансиями) отсутствует, и это объясняет наблюдаемые [3] более высокие их транспортные характеристики по сравнению с кальций-стабилизированными системами.

Обращает на себя внимание сильпо выраженная структура ближиего порядка и се сильная зависимость от температуры в системе с кальцием. При понижении температуры происходит значительная перестройка во взаимном расположении ионов Zr и Ca в катионной подрешетке (рис. 2, δ). Поскольку подвижность катионов мала, такая перестройка требует значительных промежутков времени и является одним из факторов, обусловливающих старение твердых электролитов. Различие в характере перестройки ближайшего порядка двух рассматриваемых систем хорошо коррелирует с экспериментально наблюдаемым более глубоким старением кальции стабилизированного диоксида циркония [10]. Подобная перестройка в катионной подрешетке при изменении температуры должна происходить в приноверхностных и зернограничных областях твердого электролита [6], что также влияет на процессы старения твердых электролитов. Перестройка структуры ближнего порядка при изменении темперитуры не приводит к образованию новой фазы и изменению типа решетби твердого электролита и не может наблюдаться при номощи обычных рентгеноструктурных методов.

В процессе моделирования анализировалась степень заполнения первых координационных сфер вокруг дефектов того или иного типа. В спстемах, стабилизированных иттрием, вакансии в своем ближайшем окружении допускают наличие других вакансий лишь в 5-8% случаев и практически не встречаются ситуации, когда в этом окружении находится более одной вакансии. Это означает, что каждая вакансия блокирует шесть ближайших к ней узлов в подрешетке кислорода и электропроводность твердого электролита, обеспечиваемая за счет подвижности вакансий, будет пропорциональна величине cy(1-7cy), максимум которой достигается при $c_{\rm V} = \frac{1}{44} \simeq 7\%$, что близко к наблюдаемым экспериментально значенням. Для более точного описания концентрационной зависимости необходимо учитывать влияние примесей на энергию активации миграции.

В системах с кальцием до 30% вакансий имеют в своем ближайшем окружении другие вакансии, причем удельный вес конфигураций с двумя и более вакансиями составляет несколько процентов. Велик удельный вес состояний, когда в ближайшем окружении понов кальция присутствуют две вакансии (35-45%), а 10-30% конфигураций включают по три и более вакансий. Это подтверждает сделанный выше вывод о выраженной тенденции к кластерообразованию в системах, стабилизированных кальшием.

Результаты моделирования подчеркивают существенное влияние валентности стабилизирующих добавок на свойства дноксидциркопневых твердых электролитов. Следующим по значению фактором является отличие ионных радиусов примесных катионов от радиуса нонов циркония, что приводит к появлению деформационной составляющей эффективных потенциалов взаимодействия между дефектами. Учет этого фактора на основе статических вычислений [8] с последующим моделированием по методу Монте-Карло позволит составить более полное представление о влиянии стабилизирующих добавок на свойства твердых электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

- 2. Физика суперионных проводников / Под ред. Саломона М. Б. Рига: Зипатие, 1982. 316 c.
- З. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химин, 1978. 312 c.
- 4. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. Биндера К. М.: Мир. 1982. 400 c.
- 5. Вихренко В. С., Кулак М. И., Карпенко Ю. В. Исслодование взаимного распроле ления дефектов в твердых электролитах с примесной разупорядоченностью. Деп. в ВИ́НИТИ 08.02.83 № 671-83.
- в Биниги 06.02.05 ж 071-65.
 Вихренко В. С., Наркевич И. И. Деп. в БелНИИНТИ 18.05.83 № 634 Бе-Д83. 31 с.
 Vikhrenko V. S., Kulak M. I., Pakhomov V. P., Zharskit I. M. // Extended Abstracts of the 37th Meeting of ISE. Vilnius, 1986. V. 3. P. 195.
 Butler V., Catlow C. R. A., Fender B. E. F. // Solid State Ionics. 1981. V. 5. P. 500.
 Murray A. D., Murch G. E., Catlow C. R. A. // Ibid. 1986. V. 18/19. P. 106.
 Пербильев М. В., Иноземцев М. В., Власов А. И. // Электрохимии, 1982. Т. 18. N. 0. С. 4220.

C. 1230.

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова, Минск

Институт атомной энергии имени И. В. Курчатова, Москва

Ноступная в редавнию 21.1 1987

1.

99

^{1.} Укше Е. А., Букун Н. Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977. 176 с.