

В. С. Вихренко

НЕСТЕХИОМЕТРИЯ И ПЛОТНОСТЬ ЭЛЕКТРОННЫХ СОСТОЯНИЙ В ОКСИДНЫХ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ

Выполнен анализ экспериментальных работ по определению параметров зонной модели электронных подсистем оксидных твердых электролитов. Рассмотрен метод определения плотности электронных состояний из анализа зависимости нестехиометрии оксидных образцов от парциального давления кислорода.

Поведение электронов в твердых электролитах, как и в других твердых телах, обладает рядом специфических особенностей, которые обычно описываются в рамках одноэлектронной зонной модели. Важнейшей характеристикой этой модели является плотность электронных состояний как функция энергии электрона. Однако определение плотности состояний сопряжено со значительными трудностями и к настоящему времени электронные подсистемы твердых электролитов изучены мало. Обычно ограничиваются сведениями об электронной проводимости и о ширине запрещенной щели между валентной зоной и зоной проводимости [1]. Между тем электронная подсистема в твердых электролитах играет важную роль во многих явлениях, таких как кислородпроницаемость [2, 3], реакции на поверхности [4] и др. Важное значение также имеет задача установления универсальной шкалы электродных потенциалов [5].

Оксидные твердые электролиты на основе четырехвалентных металлов (Zr, Hf, Ce, Th) при достаточно высоких температурах (~ 1000 K и выше) имеют высокую проводимость по ионам кислорода благодаря большой концентрации примесных катионов пониженной валентности ($\sim 10\text{--}20\%$) и вакансий в кислородной подрешетке ($\sim 4\text{--}6\%$) [6]. Достаточно сильная разупорядоченность кристаллической структуры в таких системах приводит к тому, что их электронные подсистемы по своим свойствам существенно отличаются от полупроводниковых. В частности, электронный перенос в рассматриваемых электролитах, по-видимому, осуществляется поляронами малого радиуса [7].

В пользу поляронного механизма говорит не только анализ электронной проводимости, но и ряд других экспериментальных результатов. Например, оптические измерения показывают, что ширина запрещенной щели в стабилизированном диоксиде циркония составляет 5 эВ [8, 9], тогда как из оценок зависимости концентрации электронов и дырок от температуры следует существенно меньшее значение 4,1 эВ [10]. Поскольку в соответствии с принципом Франка — Кондона при оптическом возбуждении электрона не происходит изменения в расположении ядер, а в равновесном состоянии взаимодействие электрона с решеткой приводит к ее перестройке, образованию полярона и понижению общей энергии системы, такое различие в оценках ширины запрещенной щели разными методами находит естественное объяснение.

Наличие кислородных вакансий, обладающих высокой подвижностью, придает процессу образования полярона определенное своеобразие. Помимо взаимодействия с фононами решетки электрон взаимодействует и с дефектами структуры. Ранее моделированием на ЭВМ по методу Монте-Карло было показано [11], что в стабилизированном диоксиде циркония взаимная экранировка заряженных дефектов достигается в пределах одной-двух координационных сфер. Ясно, что и вокруг электрона, возбужденного из валентной зоны, будет образовываться характерная сольватная оболочка, а искажения решетки будут происходить лишь в ближайшем его окружении. Малоподвижные примесные катионы пониженной валентности имеют в кристалле отрицательный эффективный заряд n , как показывают оценки [12], электронное средство таких элементов, как кальций или стронций, недостаточно для связывания валентного электрона. В отличие от

этого дырка, также образующая полярон малого радиуса, может быть связана малоподвижным примесным катионом. По-видимому, этим объясняется большая энергия активации подвижности дырок ($\sim 1,4$ эВ) по сравнению с электронами ($\sim 0,55$ эВ) [10].

В рассматриваемых твердых электролитах ширина запрещенной щели, измеряемая оптическими методами [13] или через характеристические потери энергии [14], составляет около 5 эВ или несколько больше. Учитывая, что рабочие температуры составляют 1000 К и выше, плотность возбужденных электронов будет такая же, как в полупроводниках с запрещенной щелью $\sim 1,5$ эВ при комнатной температуре (~ 300 К) при одинаковой эффективной плотности состояний в зоне проводимости. Однако используя экспериментальные данные [10] и полагая, что плотность состояний в валентной зоне (N_v) и зоне проводимости (N_c) одинакова, найдем $N_v \simeq N_c \simeq 10^{23}$ см $^{-3}$. Учитывая, что общее количество электронных уровней как в зоне проводимости, так и в валентной зоне стабилизированного диоксида циркония не превышает $1,2 \cdot 10^{23}$ см $^{-3}$, можно заключить, что плотности состояний N_v и N_c не могут существенно различаться. Столь высокие эффективные плотности состояний приводят к тому, что свойства электронных подсистем в оксидных твердых электролитах не столь чувствительны к примесям, как в обычных полупроводниках. Тем не менее оценка $N_v \simeq N_c \sim 10^{23}$ см $^{-3}$ представляется несколько завышенной, что может быть связано с завышенной оценкой плотности возбужденных электронов и дырок или ширины запрещенной зоны в [10].

Работ, посвященных исследованию распределения электронных состояний по энергиям, выполнено мало. В [15] было обнаружено, что монокристалл иттрий-стабилизированного диоксида циркония (YSZ) поглощает кванты света, начиная с энергий ~ 5 эВ, тогда как тот же кристалл после восстановления при высокой температуре в вакууме становится непрозрачным и поглощает свет, начиная с энергий $\sim 2,5$ эВ. На основании этого в [15] был сделан вывод, что на расстоянии 5 эВ от потолка валентной зоны находится подзона вакансий, а зона проводимости расположена еще на 2,5 эВ выше, так что полная ширина запрещенной зоны составляет 7,5 эВ. Однако если учитывать понижение энергии системы при образовании полярона, то даже предполагая существование подзоны вакансий, для ширины запрещенной зоны получим значение, много меньшее 7,5 эВ. Отметим также, что энергия оптического возбуждения полярона может значительно превосходить разность энергий системы между возбужденным и невозбужденным состояниями полярона с учетом перестройки окружения электрона.

Важнейшим свойством оксидных твердых электролитов является сильная зависимость их состава от активности кислорода в окружающей их атмосфере. Существует зависящее от температуры давление кислорода $P_{O_2}^{st}$ в газовой фазе, при котором твердый электролит имеет стехиометрический состав, а избыточный заряд, связанный с присутствием примесных катионов, компенсируется вакансиями в кислородной подрешетке. Так, для YSZ $\lg P_{O_2}^{st} = -14,5$ при $T=1173$ К и $\lg P_{O_2}^{st} = -20$ при $T=973$ К [10]. Концентрация электронов и дырок в этих условиях одинакова, и их электрический заряд взаимно скомпенсирован.

При понижении давления кислорода или повышении температуры происходит десорбция кислорода и компенсация заряда появляющихся дополнительно вакансий достигается за счет избыточных электронов на дефектах структуры или в зоне проводимости системы. В таких нестехиометрических условиях нарушается компенсация зарядов как в ионной, так и в электронной подсистемах и электронейтральность обеспечивается только для системы в целом. При повышении P_{O_2} или понижении температуры происходит противоположный процесс насыщения кислородной подрешетки сверхстехиометрическим кислородом и появление в электронной подсистеме избыточных дырок. Эта ситуация отличается от стандартной для полупроводников, когда избыточное количество электронов или дырок привносится в систему донорными или акцепторными примесями. В оксидных твердых электролитах появление избыточных электронных носителей

связано с изменением плотности состояний в валентной зоне. Тем не менее имеющиеся к настоящему времени экспериментальные данные находят объяснение в рамках широко распространенной одноэлектронной зонной модели с привлечением представлений о поляронах малого радиуса.

В соответствии с [10] уменьшение давления кислорода и увеличение температуры приводят к одинаковым следствиям — уровень Ферми сдвигается вверх в направлении зоны проводимости. Этот качественный факт следует и из общих соображений, поскольку повышение температуры, как и уменьшение давления кислорода, вызывает изменение состава твердого электролита в сторону дефицита кислорода и, следовательно, увеличение концентрации электронов в зоне проводимости или на акцепторах.

Если пренебречь изменениями в приповерхностной области твердого электролита, то изменение положения уровня Ферми E_F по отношению к уровню вакуума определяется простым соотношением [16–18]:

$$\Delta E_F = -2,303 \frac{k_B T}{4} \Delta (\ln P_{O_2}). \quad (1)$$

Существенная зависимость положения уровня Ферми от давления кислорода приводит к значительным затруднениям при выполнении экспериментальных работ по определению работы выхода электрода $\Phi = -E_F$ и интерпретации экспериментальных данных. Так, в работах [16, 19] использовался метод вибрирующего электрода, однако наблюдался дрейф контактной разности потенциалов между YSZ и платиновым электродом. При интерпретации данных в [17] использована достаточно искусственная модель донорных уровней в запрещенной щели, но полученные оценки сродства к электрону оказались разумными. Противоречивыми представляются результаты определения работы выхода электрона из YSZ с помощью фотоэлектронной спектроскопии [18]. Во-первых, расстояние от уровня Ферми до дна зоны проводимости оказалось возрастающей функцией не только давления кислорода, как и должно быть, но и температуры, что противоречит результатам [10]. Во-вторых, расстояние в 5 эВ от потолка валентной зоны до уровня Ферми при $T=875$ К и $P_{O_2}=10^{-6}$ Па представляется сильно завышенным, так как оценки, согласно [10], приводят к значению 1,6 эВ при том же давлении и более высокой температуре $T=973$ К, а при понижении температуры эта величина должна уменьшиться.

В ряде работ [20–22] нестехиометрия оксидных электролитов достигалась инжекцией в них электронов и экстракцией кислорода при пропускании через образец тока в восстановительной атмосфере, поддерживаемой прокачкой инертного газа. Степень нестехиометрии контролировалась количеством откачанного кислорода, которое определялось с помощью кислородного датчика. При этом достигалась нестехиометрия состава вплоть до $3 \cdot 10^{-2}$. Для сравнения отметим, что в [10] максимальная нестехиометрия составляла величину порядка 10^{-4} . Выводы работы [22] о наличии электронных ловушек с глубиной залегания примерно 2 эВ ниже дна зоны проводимости согласуются с предложенным в [15] распределением электронных состояний, но плотность электронных ловушек оказалась более чем на два порядка ниже эффективной плотности электронных состояний, следующей из данных работы [10].

Естественно, интерпретация экспериментальных данных по электронной проводимости с целью установления концентрации электронных ловушек и расположения их энергетических уровней по отношению к зоне проводимости не представляется достаточно убедительной. При столь высокой концентрации электронных носителей (сопоставимой с концентрацией вакансий в кислородной подрешетке) нельзя пренебрегать взаимодействием между ними, которое может существенно изменить их подвижность и характер процессов миграции [23] вне зависимости от концентрации электронных ловушек.

Более надежным представляется предложенный в [24] метод прямой оценки плотности электронных состояний оксидных материалов, основан-

ный на определении количества кислорода, экстрагированного из оксидного образца при понижении парциального давления кислорода. Предполагая, что смещение уровня Ферми относительно зон описывается выражением (1), и зная по количеству экстрагированного кислорода изменение плотности электронов вне валентной зоны, можно судить о распределении электронных состояний по энергиям. Так, при небольшом сдвиге уровня Ферми плотность электронных состояний пропорциональна количеству выделившегося из образца кислорода [24], если она является непрерывной функцией энергии и мало изменяется на интервалах порядка $k_B T$. В общем случае связь между плотностью состояний и количеством выделившегося кислорода является более сложной.

Рассмотрим оксид, плотность электронных состояний которого при стехиометрическом составе описывается неизвестной пока функцией $N(E)$, где E — энергия, отсчитываемая, например, от уровня вакуума. Используя функцию распределения Ферми

$$f(\mu_0, E) = \left[1 + \exp\left(\frac{E - \mu_0}{k_B T}\right) \right]^{-1} \quad (2)$$

($\mu_0 = E_F^0$ — электрохимический потенциал электрона, соответствующий стехиометрическому составу), для полного количества валентных электронов запишем

$$v \int_{-\infty}^{\infty} N(E) f(\mu_0, E) dE = v \int_{-\infty}^{E_v} N(E) dE. \quad (3)$$

Здесь v — объем образца, E_v — энергия потолка валентной зоны. Правая часть (3) выражает тот факт, что число электронов в системе в точности равно количеству энергетических уровней в валентной зоне.

В результате изменения содержания кислорода в образце плотность электронных уровней изменяется

$$N_\delta(E) = \begin{cases} N(E) & \text{при } E > E_v, \\ (1 - \delta) N(E) & \text{при } E \leq E_v, \end{cases} \quad (4)$$

где δ — отклонение от стехиометрии ($\delta > 0$ соответствует дефициту кислорода).

Если пренебречь изменением концентрации катионов, то полное число валентных электронов в системе сохраняется при любых значениях δ . Поэтому

$$v \int_{-\infty}^{\infty} N_\delta(E) f(\mu, E) dE = v \int_{-\infty}^{\infty} N(E) f(\mu_0, E) dE.$$

Здесь $\mu = \mu(\delta)$ — электрохимический потенциал, соответствующий нестехиометрическому составу оксида. Используя (3) и (4), перепишем последнее соотношение в виде

$$\begin{aligned} & v \int_{-\infty}^{\infty} N(E) [f(\mu, E) - f(\mu_0, E)] dE = \\ & = v\delta \int_{-\infty}^{\infty} N(E) dE - v\delta \int_{-\infty}^{\infty} N(E) [1 - f(\mu, E)] dE. \end{aligned} \quad (5)$$

Первое слагаемое в правой части равно удвоенному числу атомов кислорода, выделившихся из образца, а вторым слагаемым можно пренебречь, если $\mu - E_v \gg 3k_B T$ (при этом $f(\mu, E) \simeq 1$).

Таким образом, плотность электронных состояний удовлетворяет ин-

интегральному соотношению:

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(E) [f(\mu, E) - f(\mu_0, E)] dE = 2n\delta, \quad (6)$$

где n — объемная плотность ионов кислорода в образце стехиометрического состава. Из (6) легко получить более общее выражение, содержащее химические потенциалы, соответствующие двум различным значениям коэффициента нестехиометрии:

$$\int_{-\infty}^{\infty} N(E) [f(\mu_2, E) - f(\mu_1, E)] dE = 2\Delta n, \quad (7)$$

где $\Delta n = (\delta_2 - \delta_1)n$ — количество атомов кислорода, выделившегося из единицы объема образца при изменении электрохимического потенциала от μ_1 до μ_2 .

Для дальнейшего удобно ввести безразмерные величины:

$$\begin{aligned} \bar{\mu} &= \mu/k_b T, \quad \bar{\mu} = (\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2)/2, \\ \Delta\mu &= (\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1)/2, \quad \bar{e} = E/k_b T, \\ N(\bar{e}) &= k_b T N(E). \end{aligned} \quad (8)$$

Используя распределение Ферми вида (2), представим (7) в форме

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{N(\bar{e}) \operatorname{sh}(\Delta\mu)}{\operatorname{ch}(\bar{e} - \bar{\mu}) + \operatorname{ch}(\Delta\mu)} d\bar{e} = 2\Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu). \quad (9)$$

Левая часть полученного соотношения представляет свертку двух функций: $N(\bar{e})$ и $g(\bar{e} - \bar{\mu}) = [\operatorname{ch}(\bar{e} - \bar{\mu}) + \operatorname{ch}(\Delta\mu)]^{-1}$. Выполняя преобразование Фурье [25]

$$\Delta n(\omega, \Delta\mu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu) e^{-i\omega\bar{\mu}} d\bar{\mu}, \quad (10)$$

из (9) получим

$$\bar{N}(\omega) = \frac{\Delta n(\omega, \Delta\mu)}{\bar{g}(\omega) \operatorname{sh}(\Delta\mu)},$$

где

$$\begin{aligned} \bar{g}(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} g(x) e^{-i\omega x} dx = \\ &= \frac{2}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} \frac{\cos(\omega x) dx}{\operatorname{ch} x + \operatorname{ch}(\Delta\mu)} = \frac{\sqrt{2\pi} \sin(\omega\Delta\mu)}{\operatorname{sh}(\pi\omega) \operatorname{sh}(\Delta\mu)}. \end{aligned}$$

Значение фигурирующего здесь интеграла приведено в книге [26], формула (3.983.1). В результате фурье-образ плотности электронных состояний выражается через фурье-образ количества кислорода, выделившегося из образца

$$\bar{N}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sin(\omega\Delta\mu)} \Delta n(\omega, \Delta\mu). \quad (11)$$

После выполнения обратного фурье-преобразования находим

$$N(\bar{e}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\operatorname{sh}(\pi\omega)}{\sin(\omega\Delta\mu)} \Delta n(\omega, \Delta\mu) e^{i\omega\bar{e}} d\bar{e}. \quad (12)$$

Несмотря на наличие в (12) экспоненты мнимого показателя, в результате с учетом (10) получается действительная величина:

$$N(\bar{e}) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{sh}(\pi\omega)}{\sin(\omega\Delta\mu)} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu) \cos[(\bar{e}-\bar{\mu})\omega] d\bar{\mu} d\omega. \quad (13)$$

Отметим, что при получении (12) предполагалась независимость $\bar{\mu}$ и $\Delta\mu$. Половина расстояния $\Delta\mu$ между электрохимическими потенциалами μ_1 и μ_2 в выражениях (10)–(12) выступает в качестве параметра, который должен быть фиксирован при выполнении вычислений. Экспериментально строить непосредственно зависимость $\Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu)$ при фиксированном значении $\Delta\mu$ неудобно. Проще сперва найти зависимость $\Delta n(\bar{\mu}_1, \bar{\mu}_2)$ при фиксированном значении $\bar{\mu}_1$ и переменном $\bar{\mu}_2$, а затем перейти к зависимости $\Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu)$ при фиксированном $\Delta\mu$. Ясно, что после вычисления интеграла в (12) плотность состояний не должна зависеть от $\Delta\mu$. Наличие такой зависимости могло бы служить мерой неточности экспериментальных данных и ошибок при их обработке.

К сожалению, использование (12) ввиду бесконечных пределов интегрирования требует знания Δn в широком диапазоне изменения $\bar{\mu}$. Поскольку при приближении $\bar{\mu}$ к зоне проводимости или валентной зоне теряется устойчивость оксидных твердых электролитов, такую информацию получить невозможно в принципе. Но следует иметь в виду, что ширина запрещенной щели в рассматриваемых системах составляет (40–50) $k_B T$ и более при рабочих температурах $T \sim 1000$ К. Поэтому, если в запрещенной щели имеются примесные состояния, разделенные промежутками порядка нескольких $k_B T$, к каждому из этих состояний может быть применен анализ на основании соотношения (12).

Использование (12) предполагает выполнение двойного преобразования Фурье — прямого и обратного — экспериментально определяемого количества выделенного из образца кислорода. Требования к точности экспериментальных данных при этом могут оказаться очень высокими. В связи с этим представляется целесообразным рассмотреть различные частные случаи и получить зависимости, не требующие выполнения фурье-преобразований.

Предположим, что примесный уровень в запрещенной щели очень узкий и может быть аппроксимирован δ -функцией

$$N(E) = N_k \delta(\bar{e} - \bar{e}_k), \quad (14)$$

где N_k — число состояний в единице объема с энергией \bar{e}_k . Тогда

$$N_k \frac{\text{sh}(\Delta\mu)}{\text{ch}(\bar{e}_k - \bar{\mu}) + \text{ch}(\Delta\mu)} = 2\Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu)$$

или

$$N_k \frac{\text{sh}[(\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1)/2]}{\text{ch}[\bar{e}_k - (\bar{\mu}_1 + \bar{\mu}_2)/2] + \text{ch}[(\bar{\mu}_2 - \bar{\mu}_1)/2]} = 2\Delta n(\bar{\mu}_1, \bar{\mu}_2). \quad (15)$$

Выполняя измерения для двух разных значений $\bar{\mu}_2$ при фиксированном значении $\bar{\mu}_1$, можно определить N_k и \bar{e}_k .

Для полосы постоянной плотности шириной $d = d_2 - d_1$

$$N(E) = \begin{cases} N_k/d & \text{при } d_1 \leq E \leq d_2, \\ 0 & \text{при } E < d_1 \text{ или } E > d_2. \end{cases} \quad (16)$$

Из (9) получим

$$\frac{N_k}{d} \ln \left[\frac{1 + e^{-d_2}}{1 + e^{-d_1}} \frac{e^{-\bar{\mu}_2} + e^{-d_1}}{e^{-\bar{\mu}_2} + e^{-d_2}} \right] = 2\Delta n(\bar{\mu}_1 = 0, \bar{\mu}_2). \quad (17)$$

В последнем соотношении за начало отсчета энергии принято исходное значение химического потенциала $\bar{\mu}_1 = 0$. Измерения Δn при трех различных значениях $\bar{\mu}_2$ позволяют определить три параметра модели: N_k , d_1 и d_2 . Для определения N_k желательно $\bar{\mu}_1$ и $\bar{\mu}_2$ выбрать такими, чтобы $d_1, d_2 \gg 1$ и $\bar{\mu}_2 \gg d_2$. При этом $N_k \approx 2\Delta n$.

Рассмотрим также случай, когда уровень Ферми находится в достаточно широкой полосе разрешенных электронных состояний, не принадлежащих валентной зоне. Выбирая $\Delta\mu$ достаточно малым, чтобы можно было использовать первые члены разложения в ряд $\text{sh}(\Delta\mu) \approx \Delta\mu$, $\text{ch}(\Delta\mu) \approx 1$, перепишем интеграл из (9) в виде

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{N(\bar{e}) \Delta\mu}{1 + \text{ch}(\bar{e} - \bar{\mu})} d\bar{e} = \Delta\mu \int_{-\infty}^{\infty} \frac{N(\bar{e} + \bar{\mu})}{1 + \text{ch} \bar{e}} d\bar{e} \approx$$

$$\approx 2\Delta\mu \int_0^{\infty} \frac{\left[N(\bar{\mu}) + \frac{1}{2} N''(\bar{\mu}) \bar{e}^2 \right] d\bar{e}}{1 + \text{ch} \bar{e}}.$$

Здесь использована четность гиперболического косинуса, проведена замена переменной интегрирования и плотность состояний разложена в ряд относительно середины интервала $(\bar{\mu}_1, \bar{\mu}_2)$. Разложение имеет силу, если $N(\bar{e})$ достаточно плавная функция \bar{e} в окрестности $\bar{\mu}$. Наличие $\text{ch} \bar{e}$ в знаменателе обеспечивает быстрое убывание подынтегральной функции при возрастании \bar{e} . Значения интегралов, входящих в последнее соотношение, известны [26], и результат имеет вид

$$(2\Delta\mu) \left[N(\bar{\mu}) + \frac{\pi^2}{6} N''(\bar{\mu}) \right] = 2\Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu).$$

Отсюда следует, что для нахождения плотности состояний на уровне Ферми необходимо учитывать поправку на вторую производную по энергии от плотности состояний:

$$N(\bar{\mu}) = \frac{\Delta n(\bar{\mu}, \Delta\mu) / \Delta\mu}{1 + \frac{\pi^2}{6} \frac{N''(\bar{\mu})}{N(\bar{\mu})}} \quad (18)$$

Отношение $N''(\bar{e})/N(\bar{e})$ равно $2/\bar{e}^2$, $-1/4\bar{e}^2$ и ε^{-2} соответственно для типичных распределений $N_0 \bar{e}^2$, $N_0 \sqrt{\bar{e}}$ и $N_0 \exp(-\bar{e}/\varepsilon)$, так что поправка может быть значительной.

Рассмотренный способ прямого определения плотности электронных состояний в оксидных твердых электролитах примечателен тем, что в первых, дает информацию непосредственно при термодинамических условиях, в которых электролиты эксплуатируются и, во-вторых, не связан с необходимостью строить модели процессов, механизм которых не ясен именно ввиду отсутствия информации о плотности электронных состояний.

К настоящему времени предложены [10, 12, 15, 18, 22, 27] несколько схем распределения электроионной плотности в наиболее изученной системе (YSZ), в том числе и полученные квантово-механическими расчетами [28, 29], однако они плохо согласуются друг с другом. Достаточно сказать, что даже ширина запрещенной щели в этих схемах варьируется от 3.8 до 7.5 эВ. Прямые измерения могли бы прояснить ситуацию. Особый интерес представляют твердые электролиты, включающие примеси церия и празеодима. В таких системах отклонение от стехиометрии может достигать нескольких процентов, что приводит к выделению большого количества кислорода, а примесные уровни могли бы служить в качестве своеобразных меток, позволяющих изучать поверхностные явления. В выражении (1) этими явлениями пренебрегается, хотя четких указаний на оправданность такого приближения не существует.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gurevich Yu. Ya., Ivanov-Shits I. K. // Semiconductors and Semimetals. 1988. V. 26. P. 229.
2. Weininger J. L., Zemaný P. D. // J. Chem. Phys. 1954. V. 22. P. 1469.
3. Гильдерман В. И., Нейшман А. Я., Пальгуев С. Ф. // Докл. АН СССР. 1974. Т. 248. С. 133.

4. Gerisher H. // Surface Sci. 1969. V. 18. P. 97.
5. Укше Е. А. // Электрохимия. 1989. Т. 25. С. 98.
6. Чеботин В. Н., Перфильев М. В. Электрохимия твердых электролитов. М.: Химия, 1978. 312 с.
7. Tuller H. L. // Nonstoichiometric Oxides./Ed. Sorensen O. T. N. Y.: AP, 1981. P. 271.
8. Clechet P., Martin J. R., Olier R., Vallang C. // C. R. Acad. Sci. (Paris), Ser. C. 1987. T. 282. P. 887.
9. Дога Н. Д. // Физическая электроника. Львов: 1984. Вып. 29. С. 107.
10. Weppner W. // Z. Naturforsch. 1976. V. 31A. P. 1336.
11. Выхренко В. С., Кулак М. И., Пахомов В. П. // Высокочистые вещества. 1987. Вып. 5. С. 95.
12. Бокун Г. С., Выхренко В. С., Жарский И. М., Пахомов В. П. // Вопр. атом. науки и техники. Сер. Ядерная техника и технология. 1989. Вып. 1. С. 28.
13. Strehlow W. H., Cook E. L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1973. V. 2. P. 163.
14. Frandon J., Brousseau B., Pradal F. // Phys. Stat. Solidi (b). 1980. V. 98. P. 379.
15. Александров В. И. и др. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. С. 799.
16. Nowotny J. // Transport in Nonstoichiometric Solids./Ed. Nowotny J. Warszawa: 1982. P. 358.
17. Odier P., Loup J. P. // Transport in Nonstoichiometric Solids./Ed. Nowotny J. Warszawa: 1982. P. 393.
18. Schinder K. et al. // Sensors and actuators. 1989. V. 17. P. 555.
19. Nowotny J., Sloma M. // Bullet. Polish Acad. Sci. Chemistry. 1985. V. 33. P. 337.
20. Foultier J., Kleitz M. // J. Electrochem. Soc. 1978. V. 125. P. 751.
21. Levy M., Foultier J. // Solid State Ionics. 1984. V. 12. P. 467.
22. Levy M., Foultier J., Kleitz M. // J. Electrochem. Soc. 1988. V. 135. P. 1584.
23. Шкловский Б. И., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979.
24. Герштейн Ю. М. и др. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. С. 625.
25. Снеддон И. Преобразование Фурье. М.: Изд-во иностр. лит., 1956.
26. Градштейн И. С., Рыжик И. М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и производений. Изд. 4-е. М.: ГИФМЛ, 1963. 1100 с.
27. Paiverneker V. R., Petelin A. V., Crowne F. J., Nagle D. C. // Phys. Rev. B. 1989. V. 40. P. 855.
28. Morinaga M., Adachi H., Tsukuda M. // J. Chem. Phys. Solids. 1983. V. 44. P. 301.
29. Zandiehnaem F., Murray R. A. // Physica B+C. 1988. V. 150. P. 19.

Белорусский технологический институт имени С. М. Кирова, Минск

Поступила в редакцию
24.05.90

УДК 541.13

© 1990 г.

С. М. Береснев

ДЫРОЧНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОЛИТА 0,90 ZrO₂ + 0,10 Y₂O₃ И ЕГО МЕЖФАЗНЫЕ СОПРОТИВЛЕНИЯ С БЛОКИРУЮЩИМ ПЛАТИНОВЫМ ЭЛЕКТРОДОМ И АТМОСФЕРОЙ ВОЗДУХА

Исследованы дырочная проводимость монокристаллического электролита 0,90ZrO₂+0,10Y₂O₃ и сопротивление постоянному току поверхностей электролит-платиновая фольга и электролит-инертный газ+O₂ в диапазоне температур 1173–1373 К и давлений кислорода 2,1·10⁴–2,0 Па путем измерения *I*, *U*-зависимостей ячеек типа Pt|O²⁻|O₂(Pt) с разной толщиной электролита, с одним блокирующим и вторым точечным обратимым электродами.

Дырочная составляющая проводимости электролита описывается выражением (*p*_{O₂} нормировано на 1 атм):

$$\sigma_h = 5,38 \cdot 10^3 p_{O_2}^{0,25} \exp\left(-\frac{1,85}{kT}\right) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Межфазное сопротивление ячеек в области повышенных температур обусловлено несовершенством контакта платина – электролит, в области пониженных температур дополнительно выявляется сопротивление границы электролит/воздух, равное при 1173–1223 К порядка 1–5 кОм·см.

Поляризационные характеристики твердоэлектролитных ячеек в общем случае определяются свойствами электрода и электролита. В случае идеального плотного электрода ячейка представляет собой вагнеровскую, используемую обычно для определения электронной составляющей про-