

На правах рукописи



**Путилов Лев Петрович**

**ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ И РАСТВОРЕНИЕ ВОДОРОДА В  
АКЦЕПТОРНО-ДОПИРОВАННЫХ ПРОТОНПРОВОДЯЩИХ ОКСИДАХ**

Специальность: 02.00.04 – Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН (ИВТЭ УрО РАН), г. Екатеринбург.

Научный руководитель: **Цидильковский Владислав Исаакович**,  
кандидат физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
ФГБУН Институт высокотемпературной  
электрохимии УрО РАН

Официальные оппоненты: **Патракеев Михаил Валентинович**,  
доктор химических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
ФГБУН Институт химии твердого тела УрО РАН

**Митрофанов Валентин Яковлевич**,  
доктор физико-математических наук,  
ведущий научный сотрудник,  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН

Ведущая организация: ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный  
университет имени первого Президента России  
Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «25» июня 2014 г. в 13.00 часов на заседании диссертационного совета Д 004.002.01 при ИВТЭ УрО РАН по адресу: г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, конференц-зал.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, подписанные и заверенные гербовой печатью, просим высылать по адресу: 620990, г. Екатеринбург, ул. Академическая, 20, ИВТЭ УрО РАН, ученому секретарю диссертационного совета Кулик Нине Павловне ([n.p.kulik@ihte.uran.ru](mailto:n.p.kulik@ihte.uran.ru), факс: (343) 374-59-92).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной библиотеке УрО РАН г. Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 20 и на сайте института по адресу [http://www.ihte.uran.ru/?page\\_id=2773](http://www.ihte.uran.ru/?page_id=2773).

Автореферат разослан \_\_\_\_\_ 2014 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук



Кулик Н.П.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** В последнее время протонпроводящие оксиды привлекают к себе повышенное внимание, что обусловлено перспективами их использования в различных высокотемпературных электрохимических устройствах: топливных элементах, электролизерах, сенсорах и сепараторах водорода [1]. В условиях равновесия с водородсодержащей газовой фазой протонпроводящие оксиды растворяют водород, и в них появляется протонная проводимость [1]. Механизмы переноса, дефектообразования и растворения водорода в протонпроводящих оксидах исследуются разнообразными экспериментальными и теоретическими методами. К числу наиболее изученных и перспективных для приложений высокотемпературных протонных проводников относятся акцепторно-допированные оксиды. Введение в оксид акцепторных примесей приводит к образованию кислородных вакансий, необходимых для растворения водорода из молекул воды газовой фазы. Взаимодействие электронных и ионных дефектов с акцепторными примесями может существенным образом влиять как на дефектообразование и растворимость водорода в оксидах, так и на явления переноса [2].

При теоретическом анализе дефектообразования и растворения водорода в протонпроводящих оксидах обычно пользуются либо стандартным феноменологическим квазихимическим подходом [3], либо рассчитывают энергии образования дефектов из первых принципов [4] или методом молекулярной статистики [5], которые далее используют в рамках того же стандартного описания равновесия оксид-газ. В рамках квазихимического подхода, как правило, рассматриваются и вклады различных типов носителей в перенос заряда и анализируются экспериментальные данные по проводимости. Роль акцепторной примеси обычно сводится к вкладу в уравнение электронейтральности и влиянию на рассчитываемые энергетические характеристики. Открытой остается проблема соотношения растворимости водорода и дефектообразования с электронной структурой протонпроводящих оксидов. В частности, не исследована роль акцепторных уровней в этих явлениях. Не решен и ряд других проблем, важных

для построения теории дефектообразования и переноса (в частности, не выяснены механизмы переноса электронных носителей и не изучена роль фононной подсистемы).

В диссертации на примере двух классов акцепторно-допированных оксидов – со структурой искаженного флюорита ( $Y_2O_3$ ) и перовскита ( $BaZrO_3$ ) – рассмотрен ряд задач, направленных на решение указанных проблем. Для оксида иттрия построена и верифицирована молекулярно-статическая модель кристалла, с помощью которой рассчитаны энергетика дефектообразования и определены преимущественные механизмы внедрения водорода. На основе метода прямого статистико-термодинамического анализа равновесия оксид-газ [6], позволяющего учесть специфику электронной структуры соединений, построено описание растворимости водорода и дефектообразования для выбранных семейств оксидов. С использованием предложенных моделей электронной и дефектной структуры, а также механизмов переноса электронных дырок интерпретирован широкий спектр экспериментальных данных по растворимости водорода и переносу заряда в рассматриваемых материалах.

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научных исследований Института высокотемпературной электрохимии УрО РАН. Работа поддерживалась Российским фондом фундаментальных исследований (гранты № 10-03-00707, 11-03-00842, 12-03-00457) и программой президиума РАН N3 (проект № 12-П-23-2006 «Изотопы водорода в оксидах»).

**Цель диссертации:** выявление роли акцепторных примесей и обусловленных ими изменений электронной и дефектной структуры в дефектообразовании и растворении водорода в протонпроводящих оксидах в условиях равновесия с водородсодержащей газовой фазой.

**В соответствии с целью работы ставились следующие задачи:**

1. Построить молекулярно-статическую модель оксида иттрия, позволяющую воспроизвести макроскопические свойства и структуру кристалла.

2. С помощью построенной модели исследовать энергетику образования собственных и примесных дефектов, а также связанных состояний протонов и кислородных вакансий с ионами акцепторной примеси в  $Y_2O_3$ . Определить энергию образования F-центров и исследовать их роль в растворимости водорода в оксиде иттрия.
3. Рассчитать энергетику внедрения водорода в акцепторно-допированный оксид иттрия по различным механизмам и определить преимущественные пути образования водородных дефектов.
4. Разработать модели электронной и дефектной структуры для акцепторно-допированных оксидов на основе  $Y_2O_3$  и  $BaZrO_3$ , учитывающие электронные и дефектные состояния, существенные для анализа растворения водорода и дефектообразования в условиях равновесия с газовой фазой.
5. С помощью метода прямого статистико-термодинамического моделирования равновесия оксид – газ и предложенных моделей электронной и дефектной структуры проанализировать дефектообразование и растворение водорода в оксиде иттрия и цирконате бария. На основе полученных результатов интерпретировать экспериментальные данные по растворению водорода в этих оксидах.
6. Проанализировать возможные механизмы переноса электронных дырок и интерпретировать экспериментальные данные по их транспорту в условиях равновесия оксид-газ. Предложить описание вкладов различных типов носителей тока (ионных и электронных) в проводимость в зависимости от внешних условий.

**При решении поставленных задач использовались следующие методы:**

– метод молекулярной статики, а также его комбинация с вариационным методом квантовой механики (для расчета энергии образования F-центров);

– метод прямого статистико-термодинамического моделирования равновесия оксид-газ.

## **Научная новизна**

1. Впервые исследована энергетика дефектообразования и растворения водорода в акцепторно-допированном оксиде иттрия. Установлены преимущественные механизмы инкорпорирования водорода. Предсказана возможность существенного увеличения растворимости водорода в результате искусственного создания в кристалле долгоживущих антифренкелевских пар дефектов.
2. Впервые исследована роль F-центров в растворимости водорода в протонпроводящих оксидах. Рассчитана энергия образования F-центров в оксиде иттрия и показано, что они могут вносить заметный вклад в термодинамику равновесия оксид-газ и влиять на растворимость водорода лишь в сильно восстановительных атмосферах и при высоких температурах.
3. Для акцепторно-допированных оксида иттрия и цирконата бария построено теоретическое описание растворения водорода и дефектообразования в условиях равновесия оксид-газ с учетом специфики электронной структуры соединений. Ранее для протонпроводящих оксидов подобное описание не предлагалось.
4. Впервые показана важная роль акцепторных состояний в растворимости водорода и необходимость корректного учета их вклада при описании дефектообразования и переноса заряда в протонпроводящих оксидах.
5. На основе развитой теории и предложенных механизмов переноса дырок интерпретированы экспериментальные данные по растворимости водорода и зависимости вкладов различных носителей тока (протонов, кислородных вакансий и электронных дырок) в проводимость от внешних условий в цирконате бария и оксиде иттрия.

## **На защиту выносятся следующие результаты:**

1. Результаты расчета дефектообразования и растворения водорода в акцепторно-допированном оксиде иттрия  $Y_2O_3$ .

2. Механизмы растворения водорода в чистом и акцепторно-допированном оксиде иттрия.
3. Теоретическое описание растворения водорода и дефектообразования в акцепторно-допированных оксидах  $Y_2O_3$  и  $BaZrO_3$  на основе метода, позволяющего учесть специфику электронной структуры соединений, и предложенных моделей электронной и дефектной структуры.
4. Результаты расчетов и интерпретация экспериментальных данных по растворимости водорода, дырочной проводимости и вкладу протонов, кислородных вакансий и электронных дырок в общую проводимость рассматриваемых оксидов.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Полученные результаты по дефектообразованию и растворению водорода в  $Y_2O_3$  существенны для понимания природы образования водородных дефектов в оксидах с широкой запрещенной зоной со структурой флюорита. Эти результаты представляют значительный интерес и для приложений, поскольку водородные дефекты влияют на важные для микроэлектроники свойства оксидов.
2. Результаты расчетов для оксида иттрия и цирконата бария показали, что вносимые акцепторные примеси изменяют электронную и дефектную структуру, играющую определяющую роль в растворении водорода и переносе заряда в подобных протонпроводящих оксидах в условиях равновесия с газовой фазой.
3. Результаты анализа дефектообразования, растворения водорода и переноса заряда в  $BaZrO_3$  важны для понимания механизмов этих явлений в цирконате бария и материалах на его основе. Рассмотренные свойства играют одновременно и определяющую роль в возможности использования этих материалов в средне- и высокотемпературных приложениях (топливных элементах, сенсорах и сепараторах водорода, и др.).

## **Публикации**

По материалам диссертации опубликовано 2 статьи в журналах, рекомендованных ВАК, и 6 тезисов докладов на конференциях.

## **Апробация работы**

Основные результаты работы были доложены на XV и XVI российской конференциях «Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов» (г. Нальчик, 2010 и г. Екатеринбург, 2013); VII международной конференции «Диффузия в твердых телах и жидкостях», Алгарве, Португалия, 2011 (7<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids, Algarve, Portugal, 2011); международной конференции европейского общества по исследованию материалов, Страсбург, Франция, 2012 (International Conference «E-MRS Spring Meeting», Strasbourg, France, 2012); всероссийской конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы», г. Екатеринбург, 2012; VIII Российской конференции по физическим проблемам водородной энергетики, г. Санкт-Петербург, 2012.

## **Личный вклад автора**

Все расчеты, результаты которых представлены в работе, а также разработка алгоритма и программы для моделирования методом молекулярной статистики выполнены автором. Разработка теоретических моделей, анализ и обсуждение результатов, написание научных статей проведено автором совместно с научным руководителем, а также с соавторами работ.

## **Структура и объем работы**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 150 наименований. Материал изложен на 140 страницах, работа содержит 19 таблиц и 43 рисунка.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ

Во **введении** обоснована актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы; сформулированы цели и задачи исследования, а также основные результаты, выносимые на защиту.

В **главе 1** рассмотрены основные особенности дефектообразования и растворения водорода в протонпроводящих оксидах со структурой перовскита и флюорита. Приведены сведения о методах, использующихся для определения содержания водорода и исследования ионного и электронного переноса в оксидах. Описаны механизмы переноса водородных дефектов в кристаллах со структурой перовскита. Проанализированы экспериментальные данные по переносу и вкладам различных типов носителей заряда в общую проводимость в цирконате бария и оксиде иттрия. Рассмотрена стандартная модель растворения водорода в равновесной системе оксид – газовая фаза. Описан квазихимический формализм, использующийся для описания дефектообразования в оксидах и анализа экспериментальных данных по проводимости. Представлены экспериментальные и расчетные данные о влиянии акцепторной примеси на дефектообразование и перенос в протонпроводящих оксидах. В последнем разделе рассмотрены основные особенности кристаллического и электронного строения оксидов  $\text{BaZrO}_3$  и  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

В **главе 2** представлены результаты исследования энергетики дефектообразования и растворения водорода в оксиде иттрия методом молекулярной статики. Построенная молекулярно-статическая модель кристалла верифицирована путем сопоставления рассчитанных структурных и макроскопических характеристик с экспериментальными данными. Воспроизведена структура  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (включая сложный набор смещений ионов относительно позиций в структуре флюорита); рассчитанные значения энтальпии образования молекулы  $\text{Y}_2\text{O}_3$  ( $\Delta_f H = -17.05$  эВ) и объемного модуля упругости ( $B = 169$  ГПа) хорошо согласуются с экспериментальными данными. Рассчитаны энергии образования собственных и примесных дефектов в оксиде иттрия (см. табл. 1). Показано наличие двух энергетически неэквивалентных позиций

ионов иттрия Y1 и Y2 (хотя разница в энергиях связи ионов Y1 и Y2 и невелика ~ 0.1 эВ). Это приводит в частности к различным значениям энергий образования вакансий ионов иттрия и дефектов замещения в позициях Y1 и Y2.

Таблица 1. Энергии образования изолированных дефектов в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Дефект	E <sub>d</sub> , эВ
Вакансия иттрия 1 (V <sub>Y1</sub> <sup>'''</sup> )	47.37
Вакансия иттрия 2 (V <sub>Y2</sub> <sup>'''</sup> )	47.77
Кислородная вакансия (V <sub>O</sub> <sup>••</sup> )	20.31
Ион кислорода (O <sub>i</sub> <sup>''</sup> )	-15.49
Примесный атом кальция (Ca <sub>Y1</sub> <sup>'</sup> )	22.71

Отметим, что энергии образования ряда собственных дефектов в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> рассчитывались ранее *ab initio* в [4]. Найденные нами энергетические характеристики, которые могут быть сопоставлены с результатами [4], согласуются с ними. В частности, близки значения энергии образования антифренкелевской пары  $E_{Fr}=E(V_O^{••})+E(O_i^{''})=4.82$  эВ, разница между энергиями образования вакансий в позициях Y2 и Y1 (0.4 эВ) и энтальпия образования молекулы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Рассмотрены возможные ориентации (ОН)-группы в кристалле оксида иттрия. Рассчитанная энергия образования (ОН)-центра в энергетически наиболее выгодной конфигурации составила 16.06 эВ.

Установлено (см. рис. 1), что энергия связи протона с акцепторной примесью изменяется с расстоянием между дефектами согласно макроскопическому закону Кулона:  $E_{int}=Q_{di}Q_{dj}/(\epsilon_0 r_{ij})$ , где  $Q_{di}$ ,  $Q_{dj}$  – эффективные заряды дефектов;  $r_{ij}$  – расстояние между дефектами;  $\epsilon_0$  – статическая диэлектрическая проницаемость кристалла.

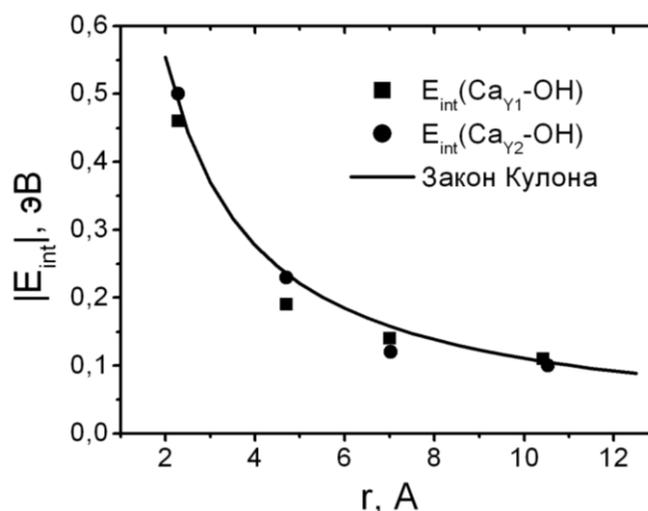


Рис. 1. Зависимость модуля энергии связи гидроксильной группы  $(OH)_o^*$  с акцепторной примесью замещения  $Ca'_Y$ , расположенной в позициях Y1 и Y2, от расстояния между дефектами.

В табл. 2 представлены результаты расчета энергий растворения молекулы воды из газовой фазы по различным механизмам (с учетом наличия структурных вакансий и междоузельных ионов кислорода в решетке оксида иттрия). В соответствии с полученными результатами растворение молекул воды в чистом  $Y_2O_3$  (реакции (d) и (f)) энергетически менее выгодно, чем в кристалле с кислородными вакансиями, созданными путем введения акцепторной примеси (реакция (a)). В кристалле также могут протекать две экзотермические реакции растворения молекулы воды (b) и (c), однако для них необходимы антифренкелевские пары дефектов, имеющие большую энергию образования ( $\sim 4.8$  эВ). Это означает, что если создать каким-либо искусственным способом (например, в результате облучения) долгоживущие антифренкелевские пары в решетке, то можно ожидать значительного повышения растворимости протонов в  $Y_2O_3$ .

В главе 3 представлено статистико-термодинамическое описание дефектообразования и растворения водорода в акцепторно-допированных оксидах со структурой перовскита ( $BaZrO_3$ ) и флюорита ( $Y_2O_3$ ) в условиях равновесия с водородсодержащей газовой фазой.

Таблица 2. Энергии растворения молекулы H<sub>2</sub>O из газовой фазы в Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для различных механизмов реакции

№	Механизм реакции	E <sub>H<sub>2</sub>O</sub> , эВ
(a)	$H_2O_{(g)} + V_O^{\bullet\bullet} + O_O^x \rightarrow 2(OH)_O^{\bullet}$	0.04
(b)	$H_2O_{(g)} + V_O^{\bullet\bullet} + 2O_i'' \rightarrow 2(OH)_i' + O_O^x$	-2.50
(c)	$H_2O_{(g)} + V_O^{\bullet\bullet} + O_i'' \rightarrow (OH)_O^{\bullet} + (OH)_i'$	-1.23
(d)	$H_2O_{(g)} + V_i^x + 2O_O^x \rightarrow 2(OH)_O^{\bullet} + O_i''$	4.86
(e)	$H_2O_{(g)} + V_i^x + O_i'' \rightarrow 2(OH)_i'$	2.32
(f)	$H_2O_{(g)} + V_i^x + O_O^x \rightarrow (OH)_O^{\bullet} + (OH)_i'$	3.59

В разделах 3.2 и 3.3 рассмотрен метод, на основе которого анализируется равновесие оксид-газ, и описаны модели электронной и дефектной структуры, предложенные для изучаемых оксидов. Для принятых моделей выводится система уравнений, с помощью которых исследуется термодинамика равновесия и рассчитываются концентрации дефектов.

Анализ дефектообразования и растворения водорода в работе базируется на методе статистико-термодинамического моделирования равновесия, разработанном для описания нестехиометрических оксидов со сложной электронной структурой и позволяющем в явном виде учесть особенности электронного строения соединений [6]. Метод [6] основан на прямом решении уравнений равновесия оксид-газ с использованием явного вида химических потенциалов, которые рассчитываются для принятых моделей электронной и дефектной структуры.

Предложенная модель электронной структуры для изучаемых оксидов с широкой запрещенной зоной помимо валентной зоны и зоны проводимости включает в себя акцепторные уровни и уровни F-центров (кислородных вакансий с захваченными электронами), см. рис. 2.

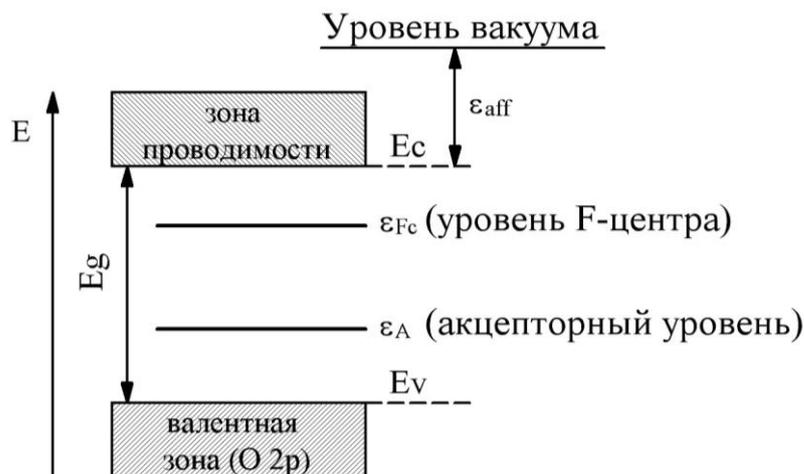
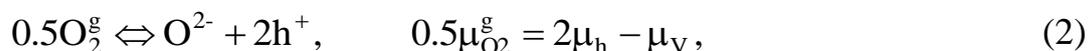
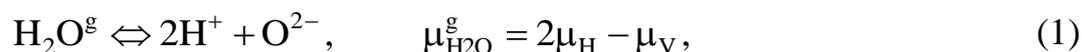


Рис. 2. Модель электронной структуры изучаемых оксидов.  
 Ширина запрещенной зоны  $E_g \sim 6$  эВ для  $Y_2O_3$ ,  $E_g \sim 4.8$  эВ для  $BaZrO_3$ .

Уравнения равновесия и электронейтральности в рассматриваемой задаче имеют вид:



$$p + 2C_V + C_{Fc} + C_H = x - C_A. \quad (3)$$

Здесь  $\mu_{O_2}^g$  и  $\mu_{H_2O}^g$  – химические потенциалы молекул кислорода и воды в газе, а  $\mu_V$ ,  $\mu_H$ ,  $\mu_h$  – кислородных вакансий, протонов и дырок в оксиде;  $x$ ,  $C_H$ ,  $C_V$ ,  $C_{Fc}$ ,  $C_A$ ,  $p$  – концентрации допанта, протонов, кислородных вакансий, F-центров, дырок на акцепторных уровнях и дырок в валентной зоне.

Концентрация дырок в валентной зоне и на акцепторных уровнях определяется следующими выражениями:

$$p = (3 - 6x)r_p \frac{kT}{d_{VB}} \ln \left[ 1 + \exp \left( - \frac{\epsilon_F}{kT} \right) \right], \quad (4)$$

$$C_A = x \left( 1 + \frac{1}{r_A} \exp \left[ \frac{\epsilon_F - \epsilon_A}{kT} \right] \right)^{-1}. \quad (5)$$

Здесь  $\varepsilon_F$  – уровень Ферми (здесь и далее значения энергий отсчитываются от потолка валентной зоны);  $\varepsilon_A$  – энергия акцепторного уровня;  $d_{VB}$  – ширина валентной зоны;  $r_p$  – кратность вырождения  $2p$  состояния иона кислорода (равная произведению спинового и орбитального вырождения);  $r_A$  – кратность вырождения акцепторного уровня.

Протоны и кислородные вакансии описывались в модели точечных дефектов с учетом условия баланса узлов и вырождения уровней энергии (ОН)-центра, связанного с наличием эквивалентных позиций для протона возле иона кислорода [7]. При анализе равновесия учитывался вклад фононной подсистемы. Для описания колебательного вклада протонов использовался набор дискретных частот (валентных и либрационных колебаний), верифицированный при изучении изотопного эффекта в растворимости водорода [7]. Для описания вклада колебаний ионов кислорода использовалась аналогичная модель с экспериментальными значениями частот.

Химические потенциалы протонов и кислородных вакансий имеют вид

$$\mu_H = E_H + kT \ln \frac{C_H}{r_H(3 - C_V - C_H - C_{Fc})} + \mu_H^{\text{vib}}, \quad (6)$$

$$\mu_V = E_{VO} + kT \ln \frac{C_V}{(3 - C_V - C_H - C_{Fc})} + \mu_V^{\text{vib}}, \quad (7)$$

где  $E_H, E_{VO}$  – энергии образования, а  $\mu_H^{\text{vib}}, \mu_V^{\text{vib}}$  – колебательные составляющие химических потенциалов протонов и кислородной вакансий, соответственно;  $r_H$  – кратность вырождения уровня энергии протонов [7].

Для принятых моделей и приближений из уравнений равновесия и электронейтральности в работе получены аналитические выражения для концентраций дефектов и уровня Ферми в зависимости от температуры и парциальных давлений в газовой фазе.

В разделе 3.4 в рамках разработанной статистико-термодинамической модели исследуется растворение водорода и дефектообразование в  $Y_2O_3$  с малым содержанием двухвалентной акцепторной примеси.

Для определения энергии F-центров был проведен расчет с помощью комбинации метода молекулярной статики с вариационным методом квантовой механики. Гамильтониан кристалла с F-центром имеет вид

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta + q_e \sum_j \left[ q_j^s \frac{1}{|r' - r_j^s|} + q_j^c \frac{1}{|r' - r_j^c|} \right] + E_{pol}(\xi, r). \quad (8)$$

Первое слагаемое в (8) – кинетическая энергия электрона,  $E_{pol}$  – энергия поляризации кристалла ( $r$  – координаты ионов кристалла;  $\xi$  – смещения ионов). Второе слагаемое описывает взаимодействие F-центра с ионами решетки в рамках оболочечной модели ( $q_e$  – заряд электрона;  $r^c$ ,  $q^c$  и  $r^s$ ,  $q^s$  – координаты и заряды ядер и оболочек соответственно). Энергия образования F-центра определяется в результате минимизации полной энергии кристалла с дефектом, описываемой гамильтонианом (8), с использованием пробной волновой функции s-типа. Рассчитанная таким образом энергия F-центра равна  $\varepsilon_{Fc} \approx 3.6$  эВ.

Неизвестные параметры модели были определены по экспериментальным данным для энергии диссоциации молекулы воды в  $Y_2O_3$  и температурной зависимости дырочной проводимости слабо допированного оксида иттрия в сухой атмосфере (см. рис. 3). Значение определенной таким образом энергии акцепторного центра  $\varepsilon_A \approx 1.86$  эВ. С помощью найденных параметров были рассчитаны концентрации ионных и электронных дефектов (протонов, кислородных вакансий, F-центров, дырок в валентной зоне и на акцепторных уровнях) и положение уровня Ферми в зависимости от температуры и парциальных давлений кислорода и паров воды в газовой фазе (см. рис. 4-6).

Анализ полученных зависимостей позволяет прийти к следующим заключениям. 1. Акцепторные уровни существенно влияют на термодинамику дефектообразования. 2. Для реалистичных значений температур и давлений

кислорода и паров воды уровень Ферми лежит значительно выше потолка валентной зоны ( $\epsilon_F - E_V \gg kT$ , см. рис. 4. При этом уровень Ферми располагается значительно ниже уровня F-центра ( $\epsilon_{FC} - \epsilon_F \gg kT$ , что приводит к малости концентрации F-центров и позволяет в большинстве случаев исключить эти дефекты из рассмотрения. Однако в сильно восстановительных атмосферах ( $p_{O_2} \sim 10^{-15} - 10^{-20}$  Па) и при высоких температурах ( $T \sim 2000$  К) влияние F-центров на термодинамику дефектообразования может быть заметным. 3. Концентрация дырок в валентной зоне мала по сравнению с концентрацией кислородных вакансий и протонов (рис. 5 и 6). Тем не менее, вследствие большой подвижности дырок, дырочная проводимость  $\sigma_p$  может превышать протонную  $\sigma_H$  в значительной области внешних условий (рис. 3).

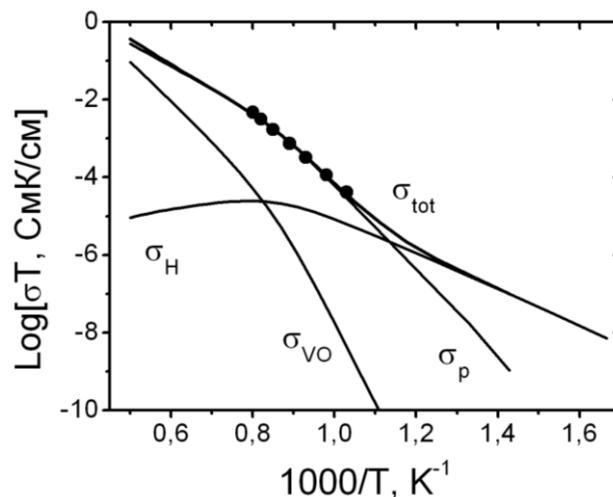


Рис. 3. Температурные зависимости дырочной, протонной и кислородной проводимостей в атмосфере сухого воздуха ( $p_{H_2O}=40$  Па,  $p_{O_2}=2.1 \cdot 10^4$  Па, содержание акцепторной примеси  $x=10^{-4}$ ). Точкам отвечают экспериментальные значения дырочной проводимости, полученной на монокристалле  $Y_2O_3$  [8].

Полученные результаты по протонной и дырочной проводимости при различных внешних условиях позволяют интерпретировать экспериментальные данные по переносу заряда в  $Y_2O_3$ . На рис. 7 приведено сопоставление теоретических результатов с экспериментальными данными [3] по полной проводимости слабо допированного кальцием ( $x \sim 10^{-4}$ ) оксида иттрия во влажной атмосфере.

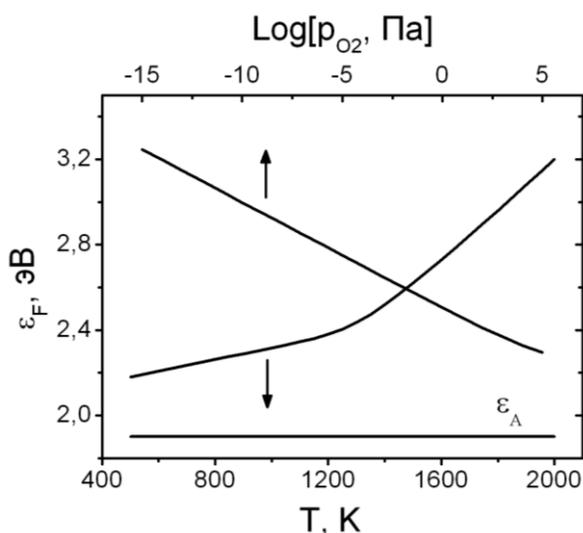


Рис. 4. Зависимость уровня Ферми, отсчитанного от потолка валентной зоны, в  $Y_2O_3$  от температуры ( $p_{O_2}=2.1 \cdot 10^4$  Па) и  $p_{O_2}$  ( $T=1000$  К) во влажной атмосфере ( $p_{H_2O}=2.3$  кПа,  $x=10^{-4}$ ).

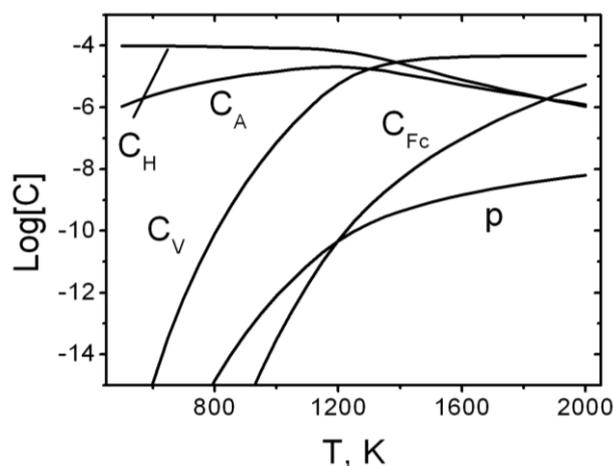


Рис. 5. Температурная зависимость концентраций дефектов во влажной атмосфере в  $Y_2O_3$  ( $p_{H_2O}=2.3$  кПа,  $p_{O_2}=2.1 \cdot 10^4$  Па,  $x=10^{-4}$ ).

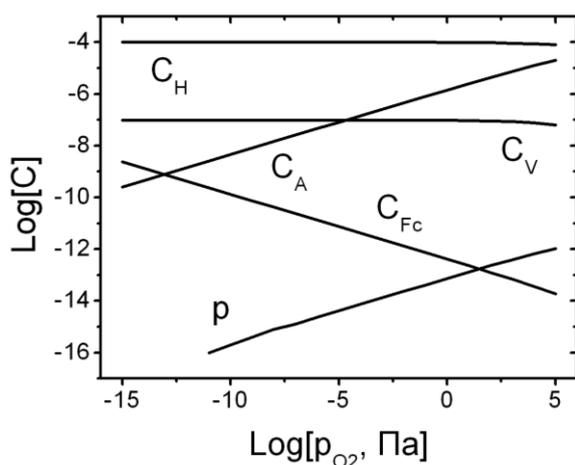


Рис. 6. Зависимость концентраций дефектов от давления кислорода во влажной атмосфере в оксиде иттрия ( $T=1000$  К,  $p_{H_2O}=2.3$  кПа,  $x=10^{-4}$ ).

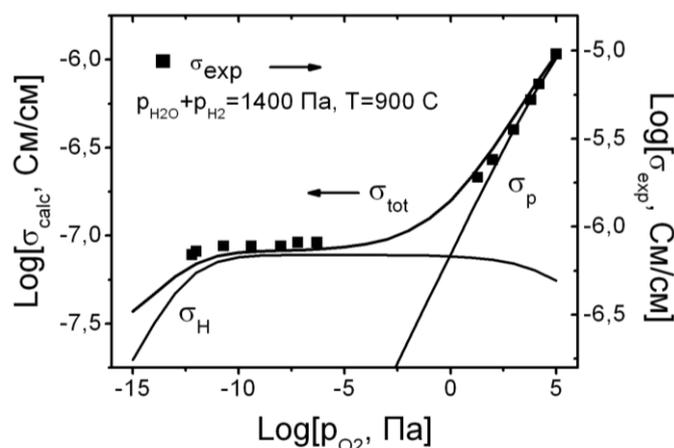


Рис. 7. Сравнение результатов расчетов (сплошные линии) для проводимости  $Y_{2-x}Ca_xO_{3-\delta}$  во влажной атмосфере с экспериментальными данными [3] ( $T=900^\circ C$ ,  $p_{H_2O}+p_{H_2}=1400$  Па,  $x=10^{-4}$ ).

В разделе 3.5 рассматривается дефектообразование и растворение водорода в допированном цирконате бария  $BaZr_{1-x}Y_xO_{3-\delta}$ . Для определения неизвестных параметров модели (энергий образования водородного дефекта, кислородной вакансии и положения акцепторного уровня) нами были использованы результаты гравиметрических измерений во влажной атмосфере [1] и данные по дырочной

проводимости в сухой атмосфере [9]. Для анализа экспериментальных данных по дырочной проводимости было рассмотрено несколько возможных механизмов транспорта: зонный перенос по валентной зоне и прыжковый перенос поляронов малого радиуса, образованных из валентных состояний. Показано, что имеющийся набор экспериментальных данных может быть описан в рамках обоих механизмов. При этом разным механизмам отвечает разная подвижность и несколько отличающиеся значения энергии акцепторных уровней. Для выбора между зонным и поляронным типами переноса нужны дополнительные экспериментальные исследования. Вместе с тем, выводы, касающиеся вкладов электронных носителей в термодинамику равновесия оксид-газ, а также вкладов различных типов носителей в проводимость при разных внешних условиях для обоих механизмов близки. Поэтому ниже расчетные зависимости приводятся для ситуации зонного переноса со степенной зависимостью подвижности дырок от температуры:  $u_p = u_p^0 / T^{3/2}$ . Для зонного механизма переноса найденное из сопоставления с экспериментальными данными значение энергии акцепторного уровня  $\varepsilon_A \approx 0.72$  эВ, а величина  $u_p^0 \approx 1.56 \cdot 10^6 \text{ см}^2 \text{ К}^{1.5} / (\text{В} \cdot \text{с})$ .

На рис. 8 представлены зависимости уровня Ферми от температуры и давления кислорода. Уровень Ферми во всем интервале температур и давлений кислорода лежит в нижней части широкой запрещенной зоны. Это подтверждает возможность исключения из рассмотрения электронов в зоне проводимости и F-центров при обычных внешних условиях.

Рассчитанные зависимости концентраций различных дефектов от температуры для  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  во влажной атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}} = 2.3 \text{ кПа}$ ,  $p_{\text{O}_2} = 2.1 \cdot 10^4 \text{ Па}$ ) приведены на рис. 9. Видно, что концентрация дырок на акцепторных уровнях ( $C_A$ ) при некоторых значениях температуры достаточно велика (сопоставима с концентрацией ионных дефектов), и вклад электронных дефектов необходимо учитывать при анализе данных по растворимости водорода. Пренебрежение электронными дефектами при анализе гравиметрических данных (обычно практикуемое, см., например, [1]) приводит к завышенным по сравнению с реальными значениям содержания водорода ( $C_{\text{H}}^{\text{fict}}$ ), см. рис. 9.

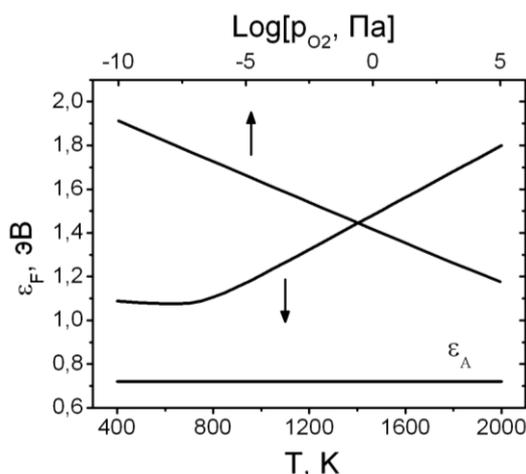


Рис. 8. Зависимость уровня Ферми в  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры ( $p_{\text{O}_2}=2.1 \cdot 10^4$  Па) и давления кислорода ( $T=1000$  К) во влажной атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2.3$  кПа).

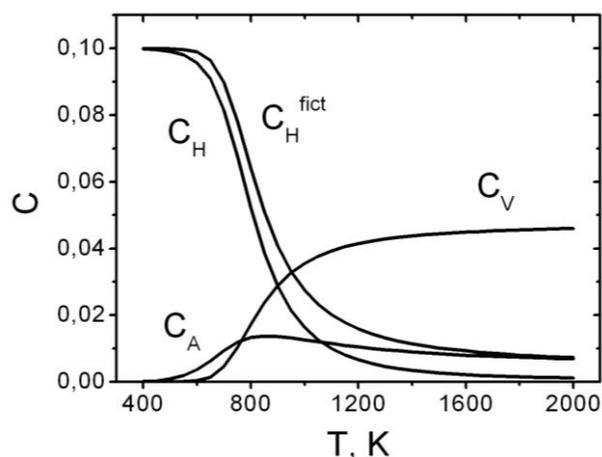


Рис. 9. Зависимость концентраций дефектов в  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от температуры во влажной атмосфере ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=2.3$  кПа,  $p_{\text{O}_2}=2.1 \cdot 10^4$  Па).

В предложенной модели находит объяснение наличие изгиба на аррениусовской зависимости константы равновесия  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  реакции растворения молекулы воды при пониженных температурах [10]. Изгиб является следствием расчета константы равновесия по гравиметрическим данным без учета вклада электронных дефектов –  $K_{\text{fict}}$  на рис. 10. Рассчитанная нами с учетом этого вклада в рамках принятых моделей зависимость  $\ln K_{\text{H}_2\text{O}}(T^{-1})$  ( $K_{\text{calc}}$  на рисунке) является прямой.

На рис. 11-13 представлено сопоставление рассчитанных дырочной ( $\sigma_p$ ) и протонной ( $\sigma_H$ ) проводимости с экспериментальными данными для  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  при разных  $x$  в сухой и влажной атмосферах. Значения концентраций носителей тока и подвижности дырок, требуемые для расчетов, определялись с использованием найденных ранее параметров модели. Для расчета  $\sigma_H$  и  $\sigma_{\text{VO}}$  использовались характерные значения подвижности протонов и кислородных вакансий в цирконате бария. Теоретические зависимости очень хорошо согласуются с экспериментальными данными для всех интервалов изменений внешних параметров. Видно, что во влажной атмосфере на воздухе при температурах выше  $\sim 900$  К преобладающей является дырочная проводимость. Из-за малой подвижности кислородных вакансий их вклад в общую проводимость

незначителен во всем диапазоне рассмотренных температур и давлений в газовой фазе.

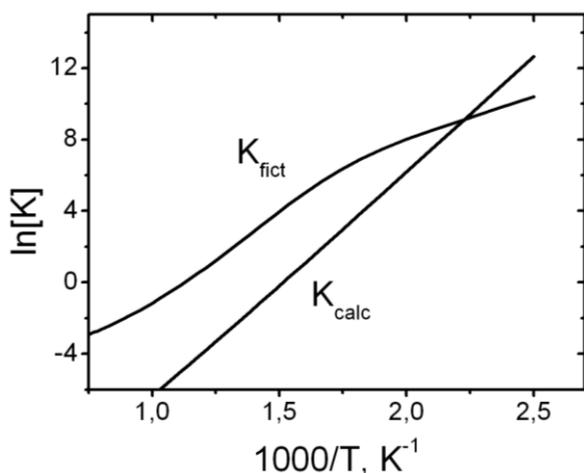


Рис. 10. Температурная зависимость константы равновесия реакции растворения молекулы воды, рассчитанной без учета и с учетом вклада электронных дефектов –  $K_{\text{fict}}$  и  $K_{\text{calc}}$ , соответственно.

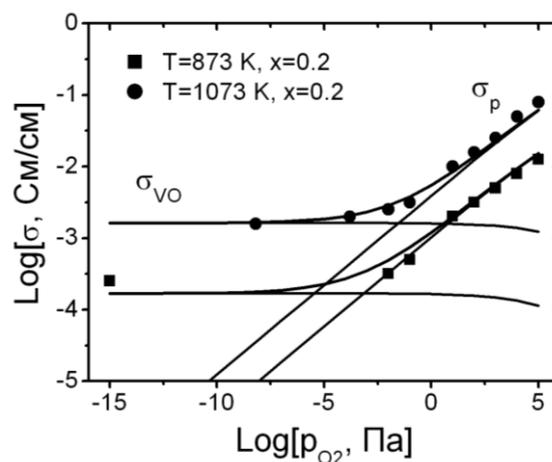


Рис. 11. Рассчитанные зависимости дырочной и кислородной проводимости  $\text{BaZr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  от  $p_{\text{O}_2}$  в сухой атмосфере. Экспериментальные точки – общая проводимость оксида [11].

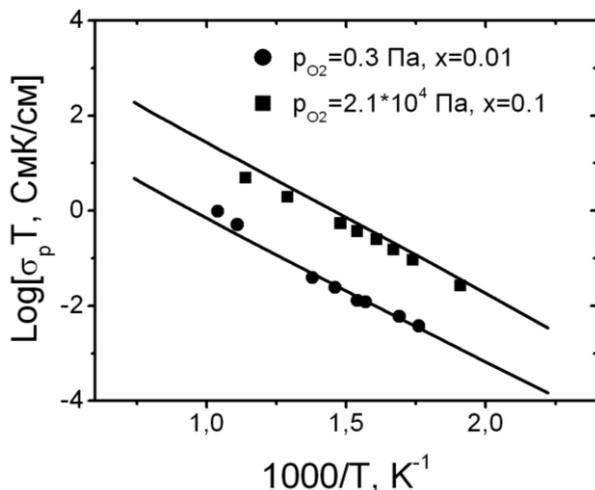


Рис. 12. Рассчитанные и экспериментальные зависимости дырочной проводимости  $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$  от температуры в сухой атмосфере. Кружки и квадраты – экспериментальные значения  $\sigma_p$  из [12] и дипломной работы Е.П. Антоновой (УрГУ, 2008), соответственно.

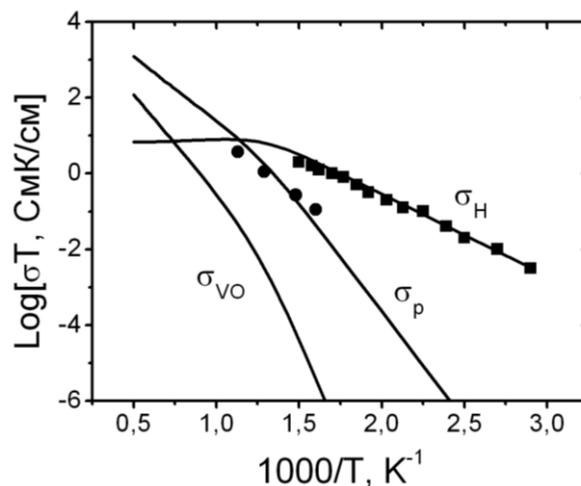


Рис. 13. Рассчитанные зависимости проводимости дырок, кислородных вакансий и протонов  $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  от  $T^{-1}$  во влажном воздухе ( $p_{\text{H}_2\text{O}}=3.17$  кПа,  $p_{\text{O}_2}=2.1 \cdot 10^4$  Па). Кружки и квадраты - экспериментальные значения дырочной [13] и протонной [9] проводимости, соответственно.

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Построена молекулярно-статическая модель оксида иттрия, позволившая воспроизвести сложную структуру и ряд макроскопических свойств кристалла. В рамках модели определены энергии образования собственных и примесных дефектов: вакансий иттрия и кислорода, примесей замещения иттрия, дефектов по Шоттки и Френкелю. Показано, что энергия связи протонов и кислородных вакансий с акцепторной примесью убывает с расстоянием согласно макроскопическому закону Кулона. С помощью комбинации метода молекулярной статики и вариационного метода квантовой механики определена энергия образования F-центров.
2. Рассчитана энергия образования водородных дефектов в регулярной и междоузельной позициях иона кислорода и определены энергетически наиболее выгодные ориентации (ОН)-группы в оксиде иттрия. Эти результаты важны как для интерпретации равновесных свойств, так и процессов переноса протонов.
3. Определены энергии растворения молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в оксиде иттрия по различным механизмам. Установлено, что растворение молекул воды в чистом  $\text{Y}_2\text{O}_3$  энергетически менее выгодно, чем в кристалле с кислородными вакансиями, созданными в результате введения акцепторной примеси.
4. Показано, что в оксиде иттрия возможно протекание двух экзотермических реакций растворения молекулы воды с участием структурных вакансий и междоузельных ионов кислорода. Это приводит к возможности значительного увеличения растворимости водорода, если искусственным образом (например, в результате облучения) создать в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  долгоживущие антифренкелевские пары дефектов.
5. На основе метода прямого статистико-термодинамического анализа равновесия оксид-газ, позволяющего учесть специфику электронной структуры соединений, построено описание растворимости водорода и дефектообразования в акцепторно-допированных оксидах  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaZrO}_3$ . Предложенная модель электронной структуры помимо валентной зоны и

зоны проводимости включает акцепторные состояния и уровни F-центров. При описании термодинамики равновесия с газовой фазой принимался во внимание и вклад фононной подсистемы оксида.

6. Показано, что акцепторные примеси играют существенную роль в термодинамике дефектообразования и растворения водорода в изучаемых оксидах. Концентрация дырок на акцепторных уровнях сопоставима с концентрацией ионных дефектов.
7. Для изучаемых оксидов рассчитаны концентрации дефектов, положение уровня Ферми и вклады в проводимость различных носителей тока как функции температуры и параметров газовой фазы. Определены константы равновесия реакций растворения молекулы воды  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  и кислорода  $K_{\text{O}_2}$ .
8. Установлено, что в исследуемом диапазоне температур и давлений уровень Ферми лежит значительно ниже дна зоны проводимости и уровня F-центров изучаемых оксидов с широкой запрещенной зоной. Вклад F-центров и электронов зоны проводимости может сказываться на термодинамике равновесия оксид – газ только в области сильно восстановительных условий и высоких температур.
9. Полученные результаты позволили интерпретировать данные по растворимости водорода в изучаемых оксидах. Для допированного цирконата бария, в частности, впервые объяснено наличие изгиба на аррениусовской зависимости константы равновесия  $K_{\text{H}_2\text{O}}$  в области невысоких температур.
10. На основе предложенных механизмов дырочного переноса и полученных теоретических результатов интерпретирован широкий спектр экспериментальных данных по протонной, кислородной и дырочной проводимости в цирконате бария и оксиде иттрия в условиях равновесия с газовой фазой при различных внешних условиях.

### **СПИСОК ЦИТИРУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Kreuer K.D. Proton-conducting oxides / K.D. Kreuer // Annual Review of Materials Research. — 2003. — V. 33. — P. 333-359.

2. Tsidilkovski V.I. The Influence of defects on proton diffusion in perovskites  $A^{II}B^{IV}_{1-x}R^{III}_xO_{3-\delta}$ : Monte Carlo study / V.I. Tsidilkovski, M.Z. Uritsky, A.N. Varaksin, A.Ya. Fishman // Defect and Diffusion Forum. — 2006. — V. 258-260. — P. 124-129.
3. Norby T. Electrical conductivity of  $Y_2O_3$  as a function of oxygen partial pressure in wet and dry atmospheres / T. Norby, P. Kofstad // Journal of the American Ceramic Society. — 1986. — V. 69. — P. 784-789.
4. Zheng J.X. Native point defects in yttria and relevance to its use as a high-dielectric-constant gate oxide material: First-principles study / J.X. Zheng, G. Ceder, T. Maxisch, W.K. Chim, W.K. Choi // Physical Review B. — 2006. — V. 73. — P. 104101-104107.
5. Cherry M. Computational studies of protons on perovskite-structures oxides / M. Cherry, M.S. Islam, J.D. Gale, C.R.A. Catlow // The Journal of Physical Chemistry. — 1995. — V. 99. — P. 14614-14618.
6. Tsidilkovski V.I. The role of the electron-hole system in the thermodynamics of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -gas equilibrium / V.I. Tsidilkovski, I.A. Leonidov, A.A. Lakhtin, V.A. Mezrin // Physica Status Solidi B. — 1991. — V. 168. — P. 233-244.
7. Цидильковский В.И. Изотопный эффект H/D в растворимости водорода в допированных перовскитах / В.И. Цидильковский, В.Б. Выходец, Т.Е. Куренных, В.П. Горелов, В.Б. Балакирева // Письма в ЖЭТФ. — 2010. — Т. 92. — С. 855-859.
8. Вшивкова А.И. Электропроводность поли- и монокристалла оксида иттрия в сухой и влажной атмосферах / А.И. Вшивкова, В.П. Горелов, Б.А.-Т. Мелех // Тезисы докладов XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. — г. Екатеринбург. — 2013. — С. 36-38.
9. Bohn H.S. Electrical conductivity of the high-temperature proton conductor  $BaZr_{0.9}Y_{0.1}O_{2.95}$  / H.S. Bohn, T. Schober // Journal of the American Ceramic Society. — 2000. — V. 83. — P. 768-772.

10. Yamazaki Y. Defect chemistry of yttrium-doped barium zirconate: A thermodynamic analysis of water uptake / Y. Yamazaki, P. Babilo, S.M. Haile // Chemistry of Materials. — 2008. — V. 20. — P. 6352-6357.
11. Nomura K. Transport properties of Ba(Zr<sub>0.8</sub>Y<sub>0.2</sub>)O<sub>3-δ</sub> perovskite / K. Nomura, H. Kageyama // Solid State Ionics. — 2007. — V. 178. — P. 661-665.
12. Park H.J. Electrical properties of the protonic conductor 1 mol% Y-doped BaZrO<sub>3-δ</sub> / H.J. Park // Journal of Solid State Electrochemistry. — 2011. — V. 15. — P. 2205-2211.
13. Антонова Е.П. Особенности электропереноса и изотопные эффекты H/D в протонпроводящем оксиде BaZr<sub>0.9</sub>Y<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> / Е.П. Антонова, И.Ю. Ярославцев, Д.И. Бронин, В.Б. Балакирева, В.П. Горелов, В.И. Цидильковский // Электрохимия. — 2010. — Т. 46. — С. 792-799.

## **ОСНОВНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

### **Статьи:**

1. Putilov L.P. Defect formation and water incorporation in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / L.P. Putilov, A.N. Varaksin, V.I. Tsidilkovski // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 2011. — V. 72. — P. 1090-1095.
2. Putilov L.P. Thermodynamics of Defect Formation and Hydration of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / L.P. Putilov, V.I. Tsidilkovski, A.N. Varaksin, A.Ya. Fishman // Defect and Diffusion Forum. — 2012. — V. 326-328. — P. 126-131.

### **Тезисы докладов:**

1. Путилов Л.П. Дефектообразование и растворение водорода в оксиде Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> / Л.П. Путилов, А.Н. Вараксин, В.И. Цидильковский // Сборник тезисов XV Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. — г. Нальчик. — 2010. — С. 61-62.
2. Putilov L.P. Hydrogen in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Incorporation Mechanisms and Hydration Thermodynamics / L.P. Putilov, V.I. Tsidilkovski, A.N. Varaksin, A.Ya. Fishman

- // Book of abstracts of the 7<sup>th</sup> International Conference on Diffusion in Solids and Liquids. — Algarve, Portugal — 2011. — P. 95.
3. Путилов Л.П. Дефектообразование и растворение водорода в  $Y_2O_3$  / Л.П. Путилов, В.И. Цидильковский // Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции по химии твердого тела и функциональным материалам. — г. Екатеринбург. — 2012. — С. 148.
  4. Putilov L.P. Isotopic exchange of hydrogen in proton-conducting oxides / L.P. Putilov, V.I. Tsidilkovski // Book of abstracts of the International conference “E-MRS Spring Meeting” (European Materials Research Society). — Strasbourg, France. — 2012. — P. 7.
  5. Путилов Л.П. Статистико-термодинамический анализ растворения водорода в акцепторно-допированном цирконате бария / Л.П. Путилов, В.И. Цидильковский // Труды VIII Российской конференции по физическим проблемам водородной энергетики. — г. Санкт-Петербург. — 2012. — С. 63.
  6. Путилов Л.П. Дефектообразование, растворение водорода и процессы переноса в акцепторно-допированном  $BaZrO_3$  / Л.П. Путилов, В.И. Цидильковский // Тезисы докладов XVI Российской конференции по физической химии и электрохимии расплавленных и твердых электролитов. — г. Екатеринбург. — 2013. — С. 198-199.