

И. А. ВАСИЛЬЕВА, Ж. В. ГРАНОВСКАЯ,
член-корреспондент АН СССР Я. И. ГЕРАСИМОВ

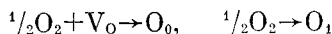
ДЕФЕКТНАЯ СТРУКТУРА НЕСТЕХИОМЕТРИЧЕСКОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ МОНОКЛИННОЙ МОДИФИКАЦИИ

Дефектная структура нестехиометрической двуокиси циркония моноклинной модификации, ZrO_{2-x}^M изучалась рядом исследователей (¹⁻⁵), однако однозначно до сих пор не определена.

В данной работе на основании полученных ранее (^{8, 9}) значений величин $\Delta\bar{G}_{O_2}^0$, $\Delta\bar{H}_{O_2}^0$, $\Delta\bar{S}_{O_2}^0$ окислов в области $ZrO_2-ZrO_{1,985}$ в интервале 1173—1373° К предложена

возможная дефектная структура ZrO_{2-x}^M , зависящая от x . На основании зависимостей $\Delta\bar{H}_{O_2}^0(x)$, $\Delta\bar{S}_{O_2}^0(x)$ и $\Delta\bar{S}_{O_2}^0(\Delta\bar{H}_{O_2}^0)$ для ZrO_{2-x}^M (рис. 1, 2), можно предполагать, что вблизи ZrO_3 ($0,000 < x \leq 0,002$) дефекты распределены статистически и не взаимодействуют друг с другом. С увеличением x ($x > 0,002$) имеет место смена типа дефектов (излом на зависимости $\Delta\bar{S}_{O_2}^0(\Delta\bar{H}_{O_2}^0)$, как это было показано в (¹²), указывает на смену типа дефектов). В области $0,003 \leq x < 0,007$ взаимодействие дефектов становится значительным. Из вида зависимости $\Delta\bar{S}_{O_2}^0(\Delta\bar{H}_{O_2}^0)$ можно ожидать, что дефектная структура окислов с $x > 0,006$ иная, чем окислов с $x \leq 0,006$; в области с $x > 0,006$ взаимодействие дефектов играет особенно важную роль.

Область составов с $0,000 < x \leq 0,002$. В соответствии с (^{1, 3, 5-7}) можно предполагать, что в этой области проходят следующие процессы, связанные с возникновением и исчезновением дефектов:



(V_O — кислородная вакансия, O_O — кислород на нормальном для него узле решетки, O_1 — атом кислорода в междоузлии). На основании теоретических представлений, развитых в (¹³), нами была построена статистико-термодинамическая модель дефектного строения ZrO_{2-x} в этой области. Использо-

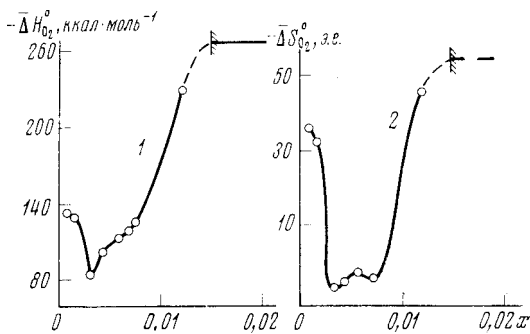


Рис. 1. Зависимость $\Delta\bar{H}_{O_2}^0$ (1) и $\Delta\bar{S}_{O_2}^0$ (2) от x в ZrO_{2-x}

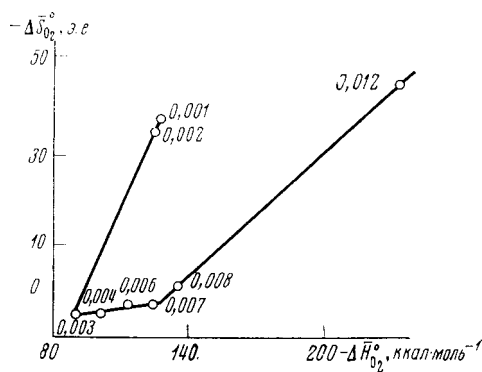


Рис. 2. Зависимость $\Delta\bar{S}_{O_2}^0$ от $\Delta\bar{H}_{O_2}^0$ в ZrO_{2-x} . Цифры у кривых — значения x

ванная модель предполагает, что кристаллическая решетка ZrO_{2-x} такая же, как решетка ZrO_2 , подрешетка Zr комплектна, т. е. число атомов Zr (N_{Zr}) равно числу узлов в подрешетке Zr (N), все дефекты находятся только в подрешетке кислорода (V_O и O_i), взаимодействие дефектов отсутствует. Данная модель не учитывает распределения электрического заряда, связанного с дефектами.

Большая сумма по состояниям для такого кристалла может быть представлена в виде:

$$\Xi = \sum_{N_O^h N_O^i} [\lambda_O q_O(T)]^{(2N+N_O^i-N_O^h)} \frac{(2N)!}{N_O^h! (2N-N_O^h)!} \times \\ \times \frac{(3\alpha N)!}{N_O^i! (3\alpha N - N_O^i)!} \exp \left\{ -\frac{E_O^h N_O^h + E_O^i N_O^i}{kT} \right\} [\lambda_{Zr} \cdot q_{Zr}(T)]^N, \quad (1)$$

где $2N$ — число кислородных узлов в решетке, N_O^h — число кислородных вакансий, N_O^i — число атомов кислорода в междоузлиях, E_O^h — энергия, необходимая для создания кислородной вакансии, E_O^i — энергия, необходимая для перевода кислорода из газовой фазы в междоузлие, α — число междоузлий, приходящееся на один узел решетки, $q_O(T)$ и $q_{Zr}(T)$ — суммы по состояниям одного атома кислорода и одного атома циркония соответственно (за стандартное состояние здесь и в дальнейшем принято состояние бездефектного кристалла ⁽¹³⁾), λ_O и λ_{Zr} — абсолютные активности O и Zr соответственно.

Логарифмируя (1), причем логарифм суммы заменяется логарифмом максимального члена ⁽¹³⁾, дифференцируя по N_O^h и N_O^i соответственно,

и используя условия равновесия $\frac{\partial \log \Xi}{\partial N_O^h} = 0$; $\frac{\partial \log \Xi}{\partial N_O^i} = 0$, получили вы-

ражения для равновесных концентраций дефектов. Выражая степень собственного беспорядка δ и x через N_O^h и N_O^i и используя связь между λ_O и p_{O_2} ,

$$\lambda_O = (p_{O_2}/kT)^{1/2} \left\{ \left[\frac{(2\pi 2m_0 kT)^{3/2}}{h^3} \frac{8\pi^2 A kT}{h^2} \right]^{-1/2} \exp[-D/2kT] \right\} = p_{O_2}^{1/2} F(T)$$

(D — энергия диссоциации O_2 , A — момент инерции O_2 , m_0 — масса атома O), получили соотношение, связывающее x с p_{O_2} ,

$$x = \frac{2}{G p_{O_2}^{1/2}} - 2\delta G p_{O_2}^{1/2}, \quad \text{где } G = F(T) \cdot q_O(T) \exp \left\{ -\frac{E_O^h}{kT} \right\}. \quad (2)$$

На основании экспериментальных значений p_{O_2} для $x=0,001$ и $0,002$ при трех температурах 1173, 1273 и 1373° К для ZrO_{2-x}^M и при 1373° К для ZrO_{2-x}^T тетрагональная модификация ⁽⁹⁾ решением системы двух уравнений (3) были определены $\delta(ZrO_2^M)$ и $\delta(ZrO_2^T)$:

$$\begin{aligned} x_1 G p_1^{1/2} &= 2 - 2\delta^2 G^2 p_1, \\ x_2 G p_2^{1/2} &= 2 - 2\delta^2 G^2 p_2. \end{aligned} \quad (3)$$

Оказалось, что $\delta(ZrO_2^M)$ в интервале 1173—1373° К постоянна и равна $1,2 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-3}$ *, а $\delta(ZrO_2^T)$ при 1373° К $7,0 \cdot 10^{-3} \pm 3,1 \cdot 10^{-3}$.

* Оценка погрешности δ производилась следующим образом: из системы (3) получили $G = \frac{2(p_1 - p_2)}{x_2 p_1 p_2^{1/2} - x_1 p_2 p_1^{1/2}}$, $\delta = \frac{2 - x_1 G p_1^{1/2}}{2 p_1 G^2}$. С точки зрения точности химического

анализа окислы с x_1 и x_2 неразличимы, с точки зрения определения p_{O_2} — это два различных окисла, поэтому логически правильным кажется заменять $x_2 = x_1 - b(p_1 - p_2)$, полученным из линейной зависимости $x(p_{O_2})$, где точность определения b составляет 20%. Тогда $G \cong 2/b p_1 p_2^{1/2}$ и точность определения G составляет 41%. Подставляя G в выражение для δ^2 , получаем $\delta^2 \cong 1/p_1 G^2$, точность определения $\delta \pm 45\%$.

Полагая в (2) $x=0$, получаем, что равновесное давление кислорода над стехиометрической ZrO_2 , $\bar{p}_{O_2}=1/\delta^2 G^2$, при 1173, 1273 и 1373° К получены соответственно следующие значения \bar{p}_{O_2} (атм.) для ZrO_2^M : $(1,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-16,5}$, $(1,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-14,6}$, $(1,0 \pm 0,8) \cdot 10^{-12,9}$.

Область составов с $0,003 \leq x < 0,007$. Для определения энергетических характеристик дефектов в этой области с помощью статистико-термодинамической модели необходимо иметь представление о возможной дефектной структуре. Для ее установления был использован подход, предложенный в (14), не учитывающий распределение электрического заряда, связанного с дефектами. Использование его не дало однозначного ответа на вопрос о преобладающем типе дефектов, V_O или Zr_i . Это можно рассматривать как косвенное доказательство либо наличия ионизированных дефектов, либо присутствия нескольких типов дефектов одновременно.

Использование квазихимического метода (14), который в случае взаимодействия дефектов дает только качественные результаты, показало, что экспериментальные данные $p_{O_2}(x)$ в пределах погрешности удовлетворительно описываются зависимостью (рис. 3):

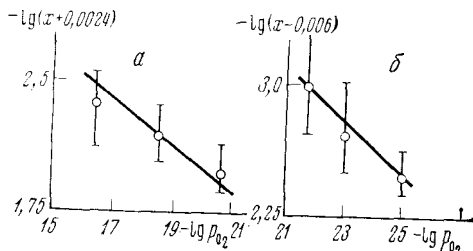
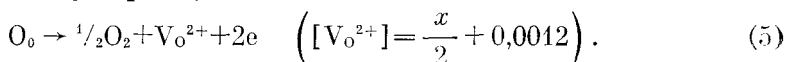


Рис. 3. Зависимость типа $\lg(x+a) = A + \frac{1}{B} \lg p_{O_2}$ для ZrO_{2-x} , $a - 0,003 \leq x \leq 0,006$; $b - 0,007 \leq x \leq 0,009$

$$\lg(x+0,0024) = -\frac{1}{6} \lg p_{O_2} + A, \quad \text{где } A = \frac{1}{3}(\lg K + \lg 2), \quad (4)$$

которая соответствует реакции



Описать экспериментальные данные зависимостями типа (4) с угловыми коэффициентами $-1/5$, $-1/4$, $-1/2$, соответствующими дефектам Zr_i , V_o^{+} , V_o , соответственно, не представляется возможным.

Использованная нами модель, предполагающая справедливость реакции (5), основана на следующих предположениях: свободные электроны (e), образующиеся по реакции (5), локализованы на соседних с кислородной вакансией ионах Zr^{4+} , в кристалле существуют заряженные дефекты, образующиеся по реакциям: $V_o \rightarrow V_o^{2+} + 2e$, $Zr^{4+} + 4e \rightarrow Zr^0$; имеет место взаимодействие как одноименных, так и разноименных дефектов; энергия парного взаимодействия дефектов не зависит от x , дефекты в кристалле распределены статистически.

Большая сумма по состояниям такого кристалла записывается в виде:

$$\Xi = \sum_{N_o^h N_{Zr^c}} [\lambda_o q_o(T)]^{2N - N_o^h} \frac{(2N)!}{N_o^h! (2N - N_o^h)!} \times \\ \times \frac{N!}{N_{Zr^0}! (N - N_{Zr^0})!} (\lambda_{Zr})^N [q'(T)]^{(N - N_{Zr^0})} [q''(T)]^{N_{Zr^0}} \times \\ \times \exp \left\{ - \left[E_o^h N_o^h + E_{Zr^0} N_{Zr^0} + Z_1 \frac{(N_o^h)^2}{2N} E_o^{hh} + \right. \right. \\ \left. \left. + Z_2 E^h Z_{r^0} \frac{N_o^h N_{Zr^0}}{N} Z_3 \frac{(N_{Zr^0})^2}{2N} E^{Zr^0 Zr^0} \right] / kT \right\}, \quad (6)$$

$q'(T)$ и $q''(T)$ — суммы по состояниям на оси Zr^{4+} и Zr^0 , соответственно, E_o^{hh} , E^{hzr^0} и $E^{zr^0zr^0}$ — соответствующие энергии парного взаимодействия, E_{zr^0} — энергия образования Zr^0 .

Выполнив все необходимые математические операции, получили зависимость, связывающую p_o с x :

$$\ln \left[\frac{p_o \cdot x^{3/2}}{(2-x)^2} \right] = A - \frac{x}{kT} [6E_o^{hh} + 4E^{hzr^0} + 2E^{zr^0zr^0}] = A - \frac{x}{kT} E^*, \quad (7)$$

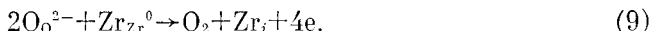
где E^* — суммарная энергия парного взаимодействия одноименных и разноименных дефектов, $A = -\ln q_o(T) - \frac{1}{2} \ln q'(T) + \frac{1}{2} \ln q''(T) - \frac{E_o^{h+1/2} E_{zr^0}}{kT}$. Подставляя в (7) экспериментальные данные (8) для

$x=0,003, 0,004$ и $0,006$, определили $E^*=2630$ ккал. при 1273° К. Принимая грубо, что энергия, приходящаяся на пару дефектов, не зависит от типа дефектов, оценили значение усредненной энергии взаимодействия пары дефектов $\bar{E}=220$ ккал. Большое положительное значение \bar{E} указывает на значительное отталкивание дефектов. Вероятно, это отталкивание может привести к смещению Zr^0 со своего нормального узла в междоузлие. Скорее всего этот процесс будет иметь место для окислов ZrO_{2-x} , где $x>0,006$.

Область составов с $0,007 \leq x < 0,015$. Предполагаем, что преобладающим типом дефектов для этих окислов становятся атомы Zr в междоузлиях. Использование квазихимического метода показывает качественно, что экспериментальные данные $p_{O_2}(x)$ для окислов с $0,007 \leq x \leq 0,009$ в пределах погрешности удовлетворительно описываются зависимостью (рис. 3)

$$\lg(\bar{x} - 0,006) = -1/5 \lg p_{O_2} + A', \quad \text{где } A' = 9/5 \lg 2 + 1/2 \lg K, \quad (8)$$

соответствующей следующей реакции образования дефектов:



Построение статистико-термодинамической модели на основании реакции (9) дает $E_{zr^0}^i \approx 1600$ ккал. Большая величина энергии отталкивания Zr_i^0 указывает на большое кооперативное взаимодействие Zr_i^0 , $Zr_{zr^0}^{4+}$ и O_o^{2-} , приводящее, вероятно, к появлению микронеоднородностей в структуре ZrO_{2-x} , а в дальнейшем и к образованию структуры Zr_2O_{1+y} .

В заключение приносим глубокую благодарность А. Н. Корнилову за оказанную помощь в обработке экспериментальных данных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
29 VII 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Kofstad, D. J. Ruzicka, J. Electrochem. Soc., v. 110, 181 (1963). ² R. W. Vest, N. M. Tallan, W. C. Tripp, J. Am. Ceram. Soc., v. 47, 635 (1964). ³ Arun Kumar, Dilip Rajdev, D. L. Douglass, J. Am. Ceram. Soc., v. 55, 439 (1972). ⁴ F. A. Kröger, J. Am. Ceram. Soc., v. 49, 215 (1966). ⁵ D. J. Poulton, W. W. Smeltzer, J. Electrochem. Soc., v. 117, 378 (1970). ⁶ F. J. Keneshea, D. L. Douglass, Oxid. Metals, v. 3, 1 (1971). ⁷ J. P. Loup, A. M. Anthony, J. Phys. Chem. Solids, v. 33, 1273 (1972). ⁸ Я. И. Герасимов, И. А. Васильева и др., ДАН, т. 210, 1347 (1973). ⁹ И. А. Васильева, Ж. В. Грановская, ЖФХ, т. 38, 755 (1974). ¹⁰ И. А. Васильева, Ж. В. Грановская, ЖФХ, т. 38, 1536 (1974). ¹¹ P. Kofstad, Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, N. Y., 1972. ¹² R. J. Thorn, J. Chem. Phys., v. 51, 3582 (1969). ¹³ R. Fowler, E. H. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, 1949. ¹⁴ J. B. Lightstone, G. G. Libowitz, J. Phys. Chem. Solids, v. 30, 1025 (1969).